✓
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE NITRETAÇÃO POR PLASMA NA RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE UM AÇO "MARAGING"

ENG^a. ROSAMEL MELITA MUÑOZ RIOFANO

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.

ORIENTADOR: Prof. Assoc. Dr. Luiz Carlos Casteletti

DEDALUS - Acervo - EESC

31100017158

São Carlos
1997

Class. TESE 0285-1150-1800
Cutt. 3780
Tombo 2.10171

st 0934306

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

M966e

Muñoz Riofano, Rosamel Melita

Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço "MARAGING" / Rosamel Melita Muñoz Riofano. -- São Carlos, 1997.

Dissertação (Mestrado). -- Área Interunidades: Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1997.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

1. Nitretação iônica. 2. Aço Maraging.
3. Desgaste abrasivo. I. Título.

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ROSAMEL MELITA MUÑOZ RIOFANO APRESENTADA A ÁREA
INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-
IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12/09/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luis Carlos Casteletti (SMT-EESC/USP)

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues (DEMa/UFSCar)

Profa. Dra. Cecília Amélia C. Zavaglia (FEM/UNICAMP)

Dedico este trabalho aos meus queridos Pais Jacinto Muñoz J., Julia Riofano G. e aos meus irmãos pelo amor e incentivo.

***“Rir muito e com frequência;
ganhar o respeito das pessoas inteligentes
e o afeto das crianças;
merecer a consideração de críticos honestos;
suportar a traição de falsos amigos;
apreciar a beleza;
encontrar o melhor nos outros,
seja por uma saudável criança,
seja por um canteiro de jardim,
ou uma redimida condição social,
saber que ao menos uma vida
respirou mais fácil porque você viveu
- isto é ter tido sucesso”***

Ralph Waldo Emerson

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho. Em particular, agradeço:

Ao Professor Associado Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela sua valiosa orientação, apoio e confiança na realização da pesquisa.

Ao Professor Clodomiro Alves Júnior, pela contribuição de seus conhecimentos.

Aos professores do Departamento de Materiais que colaboraram em inúmeros momentos da evolução do trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da USP, Ivani e Vladerez.

Aos funcionários do Departamento de materiais pelo apoio e colaboração: Regina, Eliete, Elza, Alexandre.

A todos os colegas do corpo técnico do Departamento de Materiais, que colaboraram nas realizações experimentais: Eliezer, João, Pedro, Silvano e Alberto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, pelo concessão da bolsa de estudo de mestrado.

Ao FAPESP, pelo financiamento de projetos que possibilitaram a realização de partes importantes deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram para a concretização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.	i
LISTA DE TABELAS.	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
 I- INTRODUÇÃO	 1
 II- REVISÃO BIBLIOGRAFICA	 5
II.1- PLASMA	5
II.1.1- Definição de Plasma	6
II.1.2- Terminologia de plasma	7
II.2- COMPORTAMENTO DE PARTÍCULAS NUM CAMPO ELÉTRICO	9
II.2.1- Características da descarga luminescente	11
II.2.2- Reações produzidas durante a descarga luminescente	14
II.3- REGIÃO DO CATODO	16
II.3.1- Emissão de elétrons secundários	18
II.3.2- Sputtering	19
II.3.3- Deposição da camada	21
II.3.4- Dissipação de calor	22
 III- NITRETAÇÃO POR PLASMA	 24
III.1- EQUIPAMENTO	25
III.1.1- Projeto da câmara	27
III.1.2- Fonte de energia e controle	28
III.1.3- Controle de atmosfera e pressão	33
III.2- DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO	34
III.3- FORMAÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA CAMADA	44
III.4- APLICAÇÕES DE AÇOS NITRETADOS POR PLASMA.	48
III.5- DESGASTE	52
III.5.1- Tipos de desgaste	53
III.5.2- Classificação de desgaste por abrasão	55
III.5.3- Mecanismo de desgaste por abrasão	58

III.5.4- Ensaio de desgaste abrasivo	60
III.5.5- Fatores que afetam o desgaste abrasivo	64
IV- MATERIAIS E MÉTODOS	68
IV.1- EQUIPAMENTO	68
IV.1.1- Operação do equipamento	71
IV.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	72
IV.2.1- Material	73
IV.2.2- Preparação das amostras	74
IV.2.2.1- Seccionamento ou corte	74
IV.2.2.2- Montagem - embutimento	74
IV.2.2.3- Lixamento e polimento	75
IV.2.3- Endurecimento por precipitação	75
IV.2.4- Nitretação por plasma	76
IV.2.5- Caracterização das amostras	77
V- RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
V.1- CURVAS DE ENVELHECIMENTO	80
V.2- NITRETAÇÃO POR PLASMA	83
V.2.1- Grupo A: uso de corrente contínua	83
V.2.1.1- Perfis de dureza	83
V.2.1.2- Metalografia	85
V.2.1.3- Ensaio de desgaste	95
V.2.2- Grupo B: uso de corrente pulsada	100
V.2.2.1- Perfis de dureza	100
V.2.2.2- Metalografia	102
V.2.2.3- desgaste abrasivo	114
V.3- DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	118
VI- CONCLUSÕES	123
VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Curva característica de tensão-corrente, para diferentes tipos de descarga.	10
Figura 02- Distribuições das regiões luminescentes vs. posição, numa descarga incandescente. a) Intensidade luminescente, b) Potencial, c) Campo longitudinal, d) Densidade espaço-carga, e) Densidade de corrente.	13
Figura 03- Interações que acontecem num sólido exposto à descarga anômala.	17
Figura 04- Etapas de formação de filmes finos em processo de deposição por plasma.	22
Figura 05- Equipamento de nitretação por plasma.	26
Figura 06- Variação de densidade de potência em diferentes volumes e temperaturas da parede do forno, carga constante em cada forno.	28
Figura 07- Relação voltagem e corrente vs. tempo, com uma fonte de energia DC.	29
Figura 08- Relação voltagem e corrente vs. tempo, a) com 50% de ciclo de trabalho, b) com 5% de ciclo de trabalho.	31
Figura 09- Densidade de corrente = f (voltagem do plasma e ciclo de trabalho), para uma pressão gasosa, temperatura superficial e composição de gás fixo.	32
Figura 10- Resultado de dureza depois de ser nitretados por plasma, com diferentes tipos de fonte de energia como uma função de densidade de potência.	32
Figura 11- Número de moléculas gasosas vs. possibilidade de ionização.	34
Figura 12- Influência da forma geométrica da peça no aquecimento por plasma.	39
Figura 13a- Processo de cobertura da descarga luminescente na peça de trabalho, baixa pressão de gás.	40

Figura 13b- Processo de cobertura da descarga luminescente na peça de trabalho, alta pressão de gás.	41
Figura 14- Reações da superfície durante a nitretação por plasma.	44
Figura 15- Diagrama de estado do sistema Fe - N.	45
Figura 16- Configuração metalúrgica durante a ionitretação de acordo a composição gasosa.	46
Figura 17- Variáveis no processo de desgaste.	52
Figura 18- Descrição esquemática dos quatros principais mecanismos de desgaste.	53
Figura 19- Tipos de desgaste abrasivo.	57
Figura 20- Distinção esquemática entre abrasão a dois corpos e a três corpos.	58
Figura 21- Micromecanismos de desgaste abrasivo.	60
Figura 22- Representação esquemática de um Britador de Mandíbulas para ensaio abrasivo por goivagem.	61
Figura 23- Representação gráfica do equipamento para ensaio de desgaste abrasivo a baixa tensão	62
Figura 24- Esquema simplificado de uma máquina de ensaio de desgaste abrasivo do tipo “pino-sobre-disco”	63
Figura 25- Velocidade de desgaste relativo em função da razão entre dureza do abrasivo e dureza do metal	65
Figura 26- Influência da geometria da partícula abrasiva no desgaste abrasivo	65
Figura 27- Velocidade de desgaste em função do tamanho do abrasivo	66
Figura 28- Esquema do equipamento de nitretação por plasma	68
Figura 29- Fluxograma geral do programa de aquisição de dados, durante o tratamento de nitretação por plasma	70
Figura 30- Foto do equipamento de nitretação por plasma ligado ao microcomputador para aquisição de dados	71

Figura 31- Fluxograma de procedimento experimental para nitretação ...	73
Figura 32- Disposição de pontos na medição de microdureza do aço "maraging" nitretado em corrente contínua a 450°C durante 5h (peça envelhecida).	78
Figura 33- Dureza Rockwell "C" em função do tempo	80
Figura 34- Micrografia ótica do aço "maraging" no estado envelhecido, 500°C – 2 horas. Ripas e pacotes de martensita	82
Figura 35- Relação de microdureza vs. profundidade, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C	84
Figura 36- Relação de microdureza vs. profundidade, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 500°C	84
Figura 37- Relação de profundidade da camada vs. tempo para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C e 500°C	87
Figura 38- Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 3h	87
Figura 39- Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 5h	88
Figura 40- Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 10h	88
Figura 41- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 3h	89
Figura 42- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 5h	89
Figura 43- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 10h	90

Figura 44-	Profundidade da camada branca em função do tempo, nas amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450 e 500°C	92
Figura 45-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 3h	93
Figura 46-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 10h	93
Figura 47-	Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 3h	94
Figura 48-	Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 5h	94
Figura 49-	Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 10h	95
Figura 50-	Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C...	98
Figura 51-	Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 500°C...	98
Figura 52-	Variação da perda de massa total em função do tempo, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450 e 500°C	99
Figura 53-	Variação da perda de massa total com espessura da camada branca, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450 e 500°C	100
Figura 54-	Relação de microdureza vs. profundidade da camada, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C	101
Figura 55-	Relação de microdureza vs. profundidade da camada, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 500°C	102

Figura 56-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 2kHz	103
Figura 57-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 4khz	103
Figura 58-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 6khz	104
Figura 59-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 10khz	104
Figura 60-	Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 2kHz	105
Figura 61-	Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 4kHz	105
Figura 62-	Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 6kHz	106
Figura 63-	Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 10kHz	106
Figura 64-	Relação de profundidade vs. frequência das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450 e 500°C .	108
Figura 65-	Profundidade da camada branca em função de frequência, nas amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450 e 500°C	108
Figura 66-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz	110
Figura 67-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 4khz	110
Figura 68-	Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 6khz	111

Figura 69- Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10khz	111
Figura 70- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz	112
Figura 71- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 4kHz	112
Figura 72- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 6kHz	113
Figura 73- Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10kHz	113
Figura 74- Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras nitretadas plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3 h	115
Figura 75- Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras nitretadas plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3 h	116
Figura 76- Variação da perda de massa total em função da frequência a 450 e 500°C durante 3h	117
Figura 77- Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 450°C durante 3 horas com corrente contínua	119
Figura 78- Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 500°C durante 5 horas com corrente contínua	120
Figura 79- Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 450°C durante 3 horas com plasma pulsado de 2kHz	121
Figura 80- Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 500°C durante 3 horas com plasma pulsado de 2kHz	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Fenômenos que acontecem numa interação plasma - superfície	17
Tabela 02- Nitretação por plasma na indústria.....	48
Tabela 03- Dados de nitretação por plasma para aços e ferros fundidos.	51
Tabela 04- Exemplos típicos de parâmetros fixados em ensaio de abrasão do tipo "pino-sobre-lixo".....	64
Tabela 05- Composição química do aço "maraging"	73
Tabela 06- Parâmetros dos tratamentos térmicos do aço "maraging"	73
Tabela 07- Denominação do aço segundo várias normas	74
Tabela 08- Condições de tratamento para nitretação por plasma em corrente contínua	76
Tabela 09- Condições de tratamento para nitretação por plasma em corrente pulsada	77
Tabela 10- Condições de tratamento e resultados finais - corrente contínua.	99
Tabela 11- Condições de tratamento e resultados finais – corrente pulsada.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	alumínio
Al.	outros
ASTM	Americam Society of Testing Materials
C	carbono
Cr	cromo
CVD	deposição química a vapor
DC	corrente contínua
EUA	Estados Unidos
eV	eletrovolt.
Fe	ferro
H ₂	hidrogênio
Kw	kilo-watt
Mo	molibdênio
N ₂	nitrogênio
Nb	nióbio
Pol.	polegada
PVD	deposição física a vapor
Ti	titânio
V	vanádio
V1	válvula agulha
E	amostra envelhecida
NE	amostra não envelhecida

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_D	comprimento de Debye
γ_i	taxa de emissão de elétrons secundários por elétrons
δ	taxa de emissão de elétrons secundários por íons positivos.
λ	coeficiente de transferência de energia
ε	fase épsilon
γ^I	fase gama linha
ξ	espessura absoluta de cada fase
β	ângulo de ataque
β_c	ângulo de ataque crítico
$\Delta T/\Delta t$	taxa do aumento de temperatura
C_ε e C_γ^I	função de distribuição de concentração de nitrogênio em ε e γ^I
$C_{\min}^\varepsilon$ e $C_{\min}^\gamma$	concentração de nitrogênio mínimo nas fases ε e γ^I
t	tempo de oscilação
A/V	área/volume
c	calor específico do material
dc	distância do catodo a borda da luminosidade negativa
E'	energia de ío incidente
E_o	coeficiente de emissibilidade
f	função de distribuição
f_g	fator de potência
g	parâmetro de plasma
G^+	gás iônico
G°	átomo ou molécula do gás em estado padrão
$Há/Hm$	dureza abrasivo/dureza do material
HRc	dureza Rockwell
HV	dureza Vickers
J^+ e J^-	densidade de corrente
m	massa

m_i	massa inicial
m_o	massa da amostra para o número de giros específicos
p	pressão,
Q	quantidade de calor perdido para o aquecimento do catodo
Q_c	calor por condução
Q_{cv}	calor por convecção
Q_r	calor por radiação
Q_t	calor total liberado
S	taxa de "sputtering"
U_o	energia de ligação dos átomos da superfície
V	potencial
W	potência fornecida pela descarga
W_p	frequência de plasma

RESUMO

ROSAMEL, M. R. (1997). *Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço "maraging"*. São Carlos, 1997. 131p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Visando-se a avaliação do desempenho de um sistema de nitretação por plasma que construiu-se bem como a determinação da influência das variáveis do processo sobre o desempenho das camadas nitretadas iônicamente, foram nitretadas amostras do aço "maraging" com a seguinte composição: Fe - 18Ni - 4.2Mo - 12.3Co - 1.7Ti - 0.15Al - 0.03C.

Foram variadas as seguintes condições de processo: tempo, temperatura, frequência do pulso e condição de tratamento térmico prévio. Foram realizadas análises metalográficas, difração de raios - X, microdureza e ensaios de abrasão do tipo "pino-sobre-disco" para caracterização das camadas obtidas. O equipamento de nitretação apresentou excelente desempenho no tratamento das amostras utilizadas e o aço "maraging", excelente resposta ao tratamento de nitretação.

O tempo de tratamento de 3 horas produziu as camadas mais resistentes à abrasão. Os tratamentos com corrente contínua produziram resistências à abrasão superiores às obtidas com corrente pulsada. As amostras nitretadas após o envelhecimento apresentaram resistências superiores às envelhecidas simultaneamente com a nitretação.

Palavras-chave: nitretação iônica; aço maraging; desgaste abrasivo.

ABSTRACT

ROSAMEL, M. R. *Effect of the plasma nitriding variables in the abrasion resistance of the maraging steel.* São Carlos, 1997. 131p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São paulo.

Pursuing the evaluation and performance of a nitration sistem via plasma for us constructed, as well as the determination of the influence of variables of the process on the performance of ionically nitrated layers, it was nitrated maraging steel samples with the next compositions: Fe –18Ni – 4,2Mo – 12,3Co – 1,7Ti – 0,15Al – 0,03C.

The following processing conditions were modified: time, temperature, pulse frequency end previous thermal treatment condition. Metallographic analyses, X-ray diffraction, microhardness and pin-on-dick type abrasion test were practised on samples for characterization of their layers. The nitration equipment had excellent performance in the treatment of samples used while the “maraging” steel showed excellent answer to the nitration treatment.

A treatment time of three hours produced the more resistant layers to abrasion. The treatments with continuous current produced abrasion resistance higher than in treatment with pulsed current post-aged nitrated samples showed higher resistances than those aged during the nitration.

Keywords: ion nitriding; maraging steel; abrasive wear.

I - INTRODUÇÃO

Desgaste é um dos três principais problemas industriais comumente encontrados, que levam à substituição de componentes e equipamentos em engenharia; os outros dois são fadiga e corrosão. O desgaste é raramente catastrófico, porém reduz a eficiência de operação pelas perdas crescentes de potência, aumento de consumo de óleos lubrificantes, e também a taxa de substituição de componentes. A área de manutenção das indústrias luta constantemente contra o desgaste de componentes de forma a aumentar o tempo entre as paradas de manutenção e redução das substituições. A possibilidade de se recuperar estes componentes ou prepará-los para suportar melhor as condições de trabalho, em aplicações que exijam grandes solicitações de desgaste, é constantemente estudada e novas técnicas são propostas sempre no sentido de aumentar a vida útil e reduzir custos operacionais. O desgaste apresenta portanto considerável significado econômico.

Existem muitas técnicas de tratamentos de superfície visando-se a alteração das propriedades superficiais do metal base (WELLS, 1978), proporcionando uma camada de proteção de modo a se aumentar a vida útil do componente. Nas duas últimas décadas, tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação, nitretação por plasma, implantação iônica, deposição por processos CVD e PVD ou modificação composicional da superfície por laser, entre outros, estão se tornando cada vez mais importantes na engenharia de superfície, DENTON (1990). As disponibilidades desses tratamentos superficiais abrem novas possibilidades na melhoria das propriedades dos componentes para uma dada aplicação.

A nitretação por plasma, também conhecida como nitretação iônica (ion nitriding, ionic nitriding, ionitriding) ou nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding), é um dos processos termoquímicos que alcançou um alto nível de aceitação industrial nos últimos anos, em detrimento da nitretação líquida ou gasosa, principalmente nos países industrializados, devido às grandes vantagens deste processo sobre seus concorrentes.

Essa técnica foi patenteada por J. J. Egan nos E. U. A., em 1931 e por Bernhard Berghaus em 1932 na Suíça, KURNEY et al. (1986). O uso industrial deste tratamento só veio a ser efetivamente utilizado nos anos sessenta. Em 1976 existiam no mercado 65 unidades de produção, EDENHOFER (1976), desde então muitas unidades entraram em operação; atualmente estima-se que mais de 1500 unidades se encontram instaladas no mundo, KOVACS (1990). No Brasil, o processo ainda está restrito à pesquisa científica nas universidades, tendo sido iniciado seu estudo por volta de 1985, ALVES & RODRIGUES (1991).

No passado a Nitretação por Plasma em uso industrial, teve pouca aceitação no mercado, devido a seu alto custo e a complexidade existente no controle dos principais parâmetros do processo. Essas dificuldades consistiam basicamente em aquecimento localizado e formação de arco, efeito de "catodo oco", dano superficial, incapacidade para assegurar aquecimento uniforme e distribuição homogênea de temperatura através da peça de trabalho. Com o avanço tecnológico, com o advento da automatização industrial e a utilização da fonte de plasma pulsado esses problemas foram quase completamente resolvidos.

O tratamento superficial de nitretação por plasma difere dos outros tratamentos superficiais por usar o fenômeno de descarga luminescente. Esta descarga luminescente se forma quando um potencial elétrico é aplicado entre a câmara, como anodo, e a peça de trabalho, como catodo, permitindo que a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio injetada na câmara do reator inicie um processo de ionização, formando um plasma. Os ions de nitrogênio são acelerados em direção ao substrato, onde a peça a

ser tratada é aquecida por bombardeamento dos mesmos na sua superfície. Devido ao bombardeamento dos ions N^+ , os átomos desta superfície são arrancados e lançados para a atmosfera do plasma formando com o nitrogênio um composto instável (FeN), o qual é condensado na superfície da peça. Este composto transforma-se em outros mais estáveis, do tipo $Fe_{2-3}N$ ou Fe_4N , e libera o nitrogênio de excesso, o qual difunde para o interior do material ou retorna ao plasma. São formadas, então, duas camadas distintas: camada de compostos e camada de difusão, EDENHOFER (1974a).

Uma zona de ionização é visível ao redor da peça durante a ionitretação. A camada visível de nitrogênio ionizado, cobre uniformemente cada parte da peça envolvendo-a como uma "luva", atingindo da mesma forma superfícies planas, ranhuras estreitas e furos profundos, de uma forma homogênea, o que não se consegue nos processos convencionais. Esta homogeneidade garante a obtenção de uma zona nitretada com as mesmas características metalúrgicas em qualquer parte da peça independentemente de sua geometria. Por estas características, um grande número de peças, podem ser corretamente nitretadas para as necessidades esperadas de desempenho.

A nitretação por plasma diferencia-se dos outros processos convencionais de nitretação, por permitir flexibilidade no controle de seus parâmetros. Este controle de variáveis permite alcançar resultados sobre as características metalúrgicas da zona nitretada, permitindo variar o tipo dos nitretos que compõe a camada composta, γ^I ou ϵ , a profundidade da camada de difusão e de compostos, de maneira a melhorar as propriedades superficiais do material tais como aumento de dureza, resistências ao desgaste, à fadiga e corrosão, assim como também para melhora das propriedades eletrônicas e decorativos, GREENE (1994). Além disso, o processo assegura melhor estabilidade dimensional, elimina operações secundárias, oferece capacidade de operação em baixas temperaturas, e produz peças que conservam o acabamento superficial, BOYER (1987). A flexibilidade do processo, sua adaptabilidade através do controle dos

parâmetros, a não emissão de resíduos poluentes, a economia de energia, dado que o aporte é feito exclusivamente ao material a nitretar (DENTON 1988), tornam a nitretação por plasma um processo que apresenta grandes perspectivas para a indústria do futuro.

A ampla faixa de aços ionitretáveis, a qual inclui todos os metais ferrosos, torna este novo tratamento muito versátil. Novas aplicações do processo estão atualmente sendo examinadas, entretanto já existem numerosos exemplos de aplicações bem estabelecidas, principalmente na produção de componentes mecânicos para indústria automotiva, REMBGES & BUSTER (1991). Atualmente, o mercado mundial dispõe de aços de elevado desempenho, destacando-se entre eles os aços “maraging”, devido às suas elevadas relações resistência/peso combinadas com alta tenacidade. A resposta do aço “maraging” à nitretação por plasma é excelente, devido a sua composição química, já que estes favorecem a formação de nitretos mistos com o ferro e a suas combinações de propriedades mecânicas de tração e de impacto. A nitretação por plasma, conferindo a esses aços maiores durezas superficiais, aumenta suas resistências ao desgaste e à fadiga, ampliando a sua faixa de utilização bem como a vida dos componentes fabricados com os mesmos. A escassez da literatura técnica relacionada a nitretação iônica de aços “maraging” torna necessário o estudo da influência das variáveis do processo sobre as características da camada obtida, decorrendo daí a realização do presente trabalho.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consiste na avaliação do desempenho do equipamento de nitretação por plasma construído no laboratório, no tratamento de um aço de ultra-alta-resistência tipo “maraging”, visando-se um aumento de desempenho e da faixa de utilização do mesmo. Foram variadas as condições de processo tais como: tempo, temperatura e frequência de pulso, sendo que o desempenho das camadas obtidas foi avaliado por meio de ensaios de abrasão do tipo “pino-sobre-disco”.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - PLASMA

O plasma constitui-se num dos quatro estados da matéria, e apesar de representar o estado menos familiar da mesma é a forma mais comum de matéria no universo, constituindo-se em torno de 99% de sua massa visível.

Embora a existência natural do plasma seja rara na terra, existem muitos exemplos de plasmas produzidos pelo homem, tais como nas lâmpadas fluorescentes, sinais luminosos de néon e câmaras especiais para experiências com plasma no laboratório, (PLASMA 1996).

Plasmas diferem grandemente em muitos aspectos, de acordo com os quais eles serão classificados. Esses aspectos incluem a pressão, densidade de partículas carregadas e temperatura. Também deve ser considerada a presença de campos externos elétricos e/ou magnéticos, para produzir diferentes formas de plasma, NASSER (1971).

Devido ao grande número de parâmetros envolvidos, plasmas são muito complexos e têm sido o assunto de uma grande quantidade de estudos teóricos e experimentais nos últimos vinte anos.

II.1.1 - Definição de Plasma

De um aspecto puramente físico não existe uma divisão definida entre um plasma e um gás. Um plasma conserva muitas das propriedades gasosas, e comporta-se em harmonia com as leis físicas válidas para gases. As propriedades específicas de um plasma que o distinguem de um gás tornam-se aparentes na presença de campos elétricos e magnéticos.

Para obter o estado de plasma é necessário o seguinte:

- a concentração das partículas carregadas seja suficientemente alta, a uma dada temperatura, tal que a força coulombiana de longo-alcance seja um fator determinante das propriedades estatísticas;
- a concentração das partículas carregadas seja suficientemente baixa para que o efeito total das forças, devido a partículas vizinhas, seja pequeno em relação ao efeito total das forças coulombianas exercidas por muitas partículas distantes;
- a concentração de partículas neutras seja suficientemente baixa, tal que o tempo médio de colisão entre partículas carregadas e neutras seja grande em relação a um tempo característico de um fenômeno coletivo. A primeira condição garante a quase neutralidade das cargas, a segunda e a última garantem a realização de efeitos coletivos, SAKANAKA (1979).

Deste modo, o estado **plasma** é definido como um gás parcialmente ionizado, constituído de partículas carregadas positivas e negativas, em tal proporção que a carga total é igual a zero (estado quase-neutro), e que exhibe um comportamento coletivo devido a interação eletromagnética entre as partículas carregadas.

Para melhor entendimento do que acontece no plasma torna-se necessário introduzir alguns conceitos.

II.1.2 - Terminologia de Plasma

Uma descrição completa de um plasma torna-se possível quando a posição e a velocidade de cada partícula forem conhecidas, o que não é possível, pois o número de partículas envolvidas é enorme. Um modo de descrevê-lo é através de estatística, pela função de distribuição. A função de distribuição, f , é a densidade de partículas no espaço. Um gás em equilíbrio térmico apresenta partículas com várias velocidades, e a maioria dessas distribuições prováveis de velocidade é conhecida como a distribuição maxweliana. As partículas estão em constante movimento e suas direções podem mudar por colisão umas com as outras, ou com as paredes do sistema. Uma importante consequência desses movimentos por colisão é que as moléculas podem exercer pressão, ou transportar energia, massa ou velocidade. Para se alcançar a neutralidade segundo NASSER (1971), o potencial de cada partícula será "blindado" por partículas circundantes, denominado de **blindagem de Debye**, e é responsável pela formação da bainha catódica, CHAPMAN (1980). Isto significa que os ions positivos criam uma separação (espaço) de carga conhecido como o comprimento de Debye λ_D . O comprimento de Debye é uma medida de distância da blindagem ou espessura (chamada bainha), a qual depende da temperatura. Para os plasmas de interesse na nitreção por plasma, λ_D é da ordem de 0.1mm, ALVES (1995).

Devido ao efeito de blindagem, um plasma tentará ficar neutro, mesmo quando uma carga externa é introduzida. Considerando-se um plasma em equilíbrio, ao deslocar-se um elemento de carga negativa de sua posição de equilíbrio, devido a interação coletiva de cargas da vizinhança aparece uma força restauradora proporcional ao deslocamento. Conforme KRALL & TRIVELPIECE (1973) o resultado é uma oscilação cuja frequência é chamada de **frequência de plasma** ω_p , sendo geralmente utilizada como um meio de medir a densidade de um plasma, e é também uma medida de tempo requerido para um elétron ou íon em movimento com velocidade térmica passar ao comprimento de Debye.

CHEN (1974) indicou que estas oscilações podem deixar de existir se a densidade de partículas neutras no plasma for aumentada de modo que o tempo de oscilação t , entre as partículas carregadas e neutras seja inferior ao período de oscilação do plasma. Então requer-se que; $W_p t > 1$ para a existência dessas oscilação. Desta maneira o gás comporta-se como um plasma, ao invés que um gás neutro.

Cada um desses parâmetros representa uma quantidade relacionada à natureza das partículas individuais, constituindo o plasma. KRALL & TRIVELPIECE (1973) definiram outro parâmetro importante associado ao plasma, denominado de **parâmetro de plasma** g , que pode ser interpretado como uma medida de grau para dominar os efeitos coletivos sobre o comportamento de partículas individuais.

Com a formalização de conceitos de comprimento de Debye, frequência de plasma e parâmetro de plasma, segundo CHEN (1974), o plasma é uma coleção de partículas carregadas e neutras que satisfaz as condições:

- a) $\lambda_D \ll L$ (quase-neutralidade; L é um comprimento característico)
- b) $g \ll 1$ (comportamento coletivo)
- c) $W_p t > 1$ (colisões não-freqüentes)

Estudos relacionados com o plasma são normalmente complicados pelo fato de ser necessário primeiro criar o plasma, porque ele não existe como um estado normal de matéria na Terra. Os métodos para criação do plasma no laboratório são muito variados, e dependendo do método, o plasma pode ser de densidade alta ou baixa, temperatura alta ou baixa, estado constante ou transitório, estável, ou instável.

Para se produzir qualquer tipo de plasma, é importante que exista uma descarga ou fluxo de corrente elétrica, através de um meio gasoso, de modo que algumas partículas estejam ionizadas, e que exista um campo elétrico para direcionar as partículas carregadas de forma a se obter a corrente.

II.2 - COMPORTAMENTO DE PARTÍCULAS NUM CAMPO ELÉTRICO

Se uma diferença de potencial for aplicada entre dois eletrodos contidos num sistema fechado em pressão parcial, o gás apresentará boas propriedades de condutividade elétrica e poderá transportar corrente substancialmente. A condutividade do gás é uma função complexa que depende do número de íons e elétrons e suas respectivas velocidades ou mobilidades. Quando elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidem com outras partículas produzindo assim mais íons e elétrons através da seguinte combinação:

onde: G° = átomo ou molécula do gás no estado padrão, G^{+} = gás iônico.

Uma curva típica da relação voltagem-corrente é mostrada na figura 1. Em correntes muito baixas poucas partículas são ionizadas e o gás comporta-se como um mau condutor. No entanto, quando elétrons livres suficientes estão presentes, como uma consequência de agentes externos de ionização, uma corrente constante será observada. Com o aumento de voltagem, alguns elétrons livres presentes na mistura gasosa podem ser acelerados em direção às paredes da câmara e obterão suficiente energia para causar ionização quando colidirem com uma molécula de gás, e então a corrente começará a aumentar linearmente com a voltagem, até alcançar um ponto, a partir do qual sofre um desvio. A região a partir desse ponto é denominada de **corrente de saturação**, NASSER (1971).

FIGURA 1 - Curva característica da tensão-corrente para diferentes tipos de descarga, NASSER (1971).

Um aumento de voltagem não afetará a corrente para um tempo curto, mas depois de um certo ponto ela aumentará. Esse aumento é exponencial e essa área é chamada a **descarga Townsend**, NASSER (1971). Neste momento os íons positivos se moverão em direção ao catodo, liberando elétrons secundários por meio de bombardeamento iônico, produzindo desta maneira uma avalanche de elétrons que promoverá um aumento na corrente e uma queda de voltagem. Esta região é conhecida como **luminescência subnormal**, e é de baixa intensidade. Os elétrons secundários serão novamente acelerados pelo grande potencial positivo em frente ao catodo, e interagirão com átomos ou moléculas do gás. Desta forma, os elétrons ficarão longe do catodo e os íons serão acelerados contra o catodo, onde eles liberam mais elétrons secundários, HIRSH & OSKAM (1978). Este processo continua até a descarga auto sustentar-se, e quando

isso acontece a luminescência se tornará mais brilhante; nesta condição aparece a **luminescência normal**. Este tipo de descarga é usado na indústria de lâmpadas luminosas, tubos fluorescentes, etc., e são mantidas com voltagem e corrente mais ou menos constantes. Uma vez emitida a luminescência, o aumento de potencial resultará em aumento simultâneo de voltagem e corrente. Esta região é chamada de **luminescência anômala** e aqui são realizados todos os processos termoquímicos, incluindo os tratamentos de superfície, tais como: deposição de filmes finos, ataque por plasma, modificação da superfície por oxidação, carbonetação, nitretação, etc.. Nesta região o catodo, ou material a ser tratado, é recoberto completa e uniformemente pela camada luminescente visível. Segundo DRESSLER (1990), a densidade de corrente, que é importante para promover as reações químicas e físicas desejadas pela nitretação por plasma, situa-se entre 0.1 à 5.0 mA/cm² aproximadamente, para quedas de voltagem na faixa de 300 à 800V.

O aumento de potencial para valores muito mais altos provocará aquecimento excessivo local no catodo, resultando um aumento na emissão de elétrons e, por conseguinte, um aumento na densidade de corrente. A descarga luminescente concentra-se nessa área superaquecida formando o **arco-elétrico**, em condição de baixa voltagem e alta corrente e se persistir pode danificar o catodo. Esta área de operação é usada amplamente em soldagem.

II.2.1 - Características da Descarga Luminescente

A luminescência emitida pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos em baixas pressões é denominada **descarga luminescente**, sendo devida a relaxação de átomos excitados por impacto eletrônico. A característica principal desta descarga é que elétrons são criados por ionização e, os elétrons secundários são produzidos pelo impacto do íon na superfície do catodo. Na **descarga luminescente**

anômala, região de nosso interesse, as características elétricas e luminescentes do plasma no espaço entre o catodo e o ânodo são observadas mais claramente através da figura 2, e explicados qualitativamente.

Um elétron normalmente começa no catodo com uma energia inicial muito pequena da ordem de 1eV. Esta energia não é capaz de excitar moléculas do gás a menos que sua energia alcance o potencial de excitação, o qual acontece inicialmente na faixa de V(5-10eV) correspondendo ao espaço escuro de Aston ou bainha formada em frente ao catodo. Próximo a este existe uma camada catódica, onde o elétron adquire uma energia correspondente ao máximo da função de excitação. Em distâncias mais longas do catodo, as velocidades dos elétrons estão acima do máximo da função de excitação e assim uma luz pouco visível é emitida do espaço escuro catódico ou Crooke, onde um grande número de ions e elétrons são produzidos, ENGEL (1965). Os ions positivos atingindo o catodo, não somente iniciam a reação química para o processo de tratamento por plasma mas, também provocam a produção de elétrons secundários que são essenciais à manutenção da descarga luminescente anômala. Os elétrons que entram à luminescência consistem de pelo menos dois grupos: os que foram produzidos em/ou próximo ao cátodo, são rápidos e não sofreram perdas por colisão no espaço escuro, e os elétrons originados no espaço escuro, e produziram muitas colisões inelásticas e são portanto lentos. Já que os elétrons lentos tem energia abaixo do máximo de ionização mas acima do máximo de excitação, quando colidem ficam excitados e produzem a incandescência negativa. Esta região é um plasma caracterizado por quase igual densidade de elétrons e íons, tipicamente na faixa de $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, CECCHI (1990), sendo esta a parte luminescente da descarga e sua cor é característica do tipo de gás. Como elétrons dissipam facilmente sua energia, a ação de excitação diminui porque elétrons não ganham energia em campos elétricos fracos e quando isso acontece começará a recombinação com os ions positivos e a emissão de luz devido a essa recombinação é pequena, ENGEL (1965). O campo aumenta

lentamente e a probabilidade de recombinação diminui, desenvolvendo o espaço escuro de Faraday. Ao longo do espaço de Faraday o campo aumenta gradualmente a um valor que caracteriza a coluna positiva, sendo a energia média dos elétrons aqui em torno de 1-2eV, porém existem alguns com maiores energias que excitam átomos e garantem a luminescência desta coluna, CECCHI (1990). Próximo a coluna positiva se encontra a zona anódica. No anodo os elétrons são atraídos da coluna e os íons repelidos, formando-se um espaço de carga negativo onde maiores campos aceleram esses elétrons. Elétrons que por sua vez excitam átomos, resultam na formação da luminescência do anodo.

FIGURA 2 - Distribuição das regiões luminescentes vs. posição numa descarga incandescente. a) Intensidade luminosa. b) potencial. c) Campo longitudinal. d) Densidade espaço-carga. e) Densidade de corrente, NASSER (1971).

A variação da intensidade de luz emitida do catodo para o anodo está mostrada na figura 2a. Observa-se que nas regiões escuras ela não é zero, e varia em cada zona, sendo a luminescência negativa a mais clara da descarga, especialmente próximo a seu contorno em direção ao catodo. A figura 2b ilustra o potencial V , o qual não varia linearmente com a distância

do catodo, devido à presença de espaços carregados de ambas polaridades, mas um aumento brusco atingirá o valor V_c . Assim a distância d_c do catodo, a borda principal da luminescência negativa transporta a maior parte da voltagem. Depois de d_c , o potencial aumenta ligeiramente até ficar constante ou sofrer uma queda na região de transição entre a luminescência negativa e o espaço escuro de Faraday. V_c é característica da mistura de gás, do material catódico, e varia muito pouco com a pressão, distância entre os eletrodos e descarga de corrente. Na coluna positiva, V aumenta lentamente e uniformemente até a região anódica, onde seu aumento é mais pronunciado. Este perfil de potencial leva a uma curva axial tal como mostrado na figura 2c. Um campo elevado existe somente próximo ao catodo, e a distribuição de campos escuros positivos e negativos é mostrada na figura 2d. As densidades de corrente J^+ e J^- são vistas na figura 2e. Como pode-se esperar, da distribuição espaço de carga, a corrente do íon positivo impera somente na região catódica, uma vez que a corrente de elétrons é muito mais elevada em todas as outras regiões, NASSER (1971).

II.2.2 - Reações produzidas durante a descarga luminescente

Como vimos nas seções anteriores a conversão de um plasma está associada a vários processos, onde as partículas individuais interagem através de colisões entre si com as outras ou com a superfície de um sólido (catodo), seja em forma elástica ou inelástica, ou pela emissão e absorção de radiação. Em um impacto elástico tudo o que acontece é um intercâmbio de energia cinética entre as partículas, mas em um impacto inelástico parte da energia cinética é transformada em outra forma de energia. Esta conversão de energia segundo BELL (1979) pode resultar nas seguintes reações:

Ionização - este processo é um dos mais importantes para a formação do plasma. Um átomo ou molécula pode ser ionizado por colisão

com um elétron primário, produzindo um íon positivo e dois elétrons. Este processo é multiplicado até a descarga luminescente auto sustentar-se;

Excitação - a energia absorvida pelo átomo ou molécula transfere um elétron para uma órbita mais distante do núcleo do átomo, aumentando deste modo a energia interna desse átomo, tornando-o excitado. Quando a molécula é excitada, a troca pode afetar não somente os estados de energias de seus elétrons, mas também as energias de rotação e vibração da mesma molécula. Se a energia de excitação for menor do que o potencial de ionização, ocorrerá a reação:

onde: * = estados excitados

Relaxação ou emissão.- a luminescência é devida a relaxação, que é o inverso de excitação, onde os íons e moléculas são excitados eletricamente. Estes estados excitados são um tanto instáveis e a configuração eletrônica logo volta a seu estado original em uma ou várias transições. Cada transição é acompanhada por emissão de fótons;

Recombinação.- é o inverso de ionização, onde um elétron associa-se com um íon positivo para formar um átomo neutro ou molécula;

Dissociação.- este processo é a ruptura de uma molécula. Uma molécula pode ser dissociada em dois átomos pela colisão de um elétron energético;

II.3 - REGIÃO DO CATODO

O eletrodo do lado negativo é chamado de catodo, que constitui-se na parte mais importante do sistema porque transporta a voltagem entre os eletrodos, e também porque nele ocorrem todos os fenômenos termo-físico-químicos do processo de deposição por plasma. A figura 3 mostra esses fenômenos, onde a parte próxima à superfície indica os eventos gerais que acontecem, a linha horizontal representa a superfície, e o lado superior à esta designa o plasma constituído de ions, elétrons, fótons e espécies neutros. As setas retas emanadas das partículas ou da superfície, interpretam a natureza direcional de movimento das partículas próximo à superfície, e as setas onduladas associam as partículas com o fenômeno de difusão, HESS (1989).

Uma descrição individual é dada na Tabela 1, na qual os números estão associados com os fenômenos esquematizados da figura 3.

FIGURA 3 - Interações que acontecem num sólido exposto à descarga anômala. O lado esquerdo mostra a situação de deposição e o direito indica os eventos que acontecem, HESS (1989).

TABELA 1 - Fenômenos que acontecem numa interação plasma-superfície, HESS (1989).

Num.	Resultado da interação	Efeito sobre a deposição
1	difusão superficial	transferência de partículas, altera orientação
2, 3	nucleação e crescimento	promove adsorção, densificação do filme, e a mudança na composição.
4	Adsorção, desorsão, reflexão	cria sítios de adsorção, promove novas reações para formar novas espécies, altera a morfologia do filme.
5	sputtering	reduz a taxa de deposição, remoção preferencial de componentes do filme, suaviza a rugosidade da superfície.
6	implantação, difusão	aumenta a incorporação de espécies do gás, aumenta a adesão do filme.
7	emissão de elétrons secundários	mantém a descarga do gás
8	danos superficiais	Cria defeitos, altera a morfologia do filme.
9	dissipação de calor	mantém a estabilidade dimensional e a geometria da superfície.

Os fenômenos mostrados na figura 3 são de grande importância durante o tratamento de nitretação por plasma, referente a deposição de filmes finos ou formação da camada no substrato.

As propriedades da camada nitretada dependerão dos mecanismos acima citados, e entre eles destacam-se os seguintes:

II.3.1 - Emissão de Elétrons Secundários

Uma das funções do catodo é proporcionar elétrons para manter a descarga, durante a deposição na superfície do substrato, que é constantemente bombardeado por partículas energéticas; íons, elétrons, fótons, e espécies neutros, expulsando elétrons secundários. Os elétrons secundários são acelerados em direção ao plasma, devido ao potencial catódico (bainha). A alta energia possibilita que esses elétrons alterem os processos de dissociação e ionização perto a superfície do sólido. Além disso, o uso de diferentes gases e eletrodos ou material do filme, afetará a produção de elétrons secundários, HESS (1989).

Emissão de elétrons secundários por elétrons - um elétron primário que atinge a superfície de um sólido, regressa ao gás ou penetra no mesmo liberando elétrons secundários, isto é difícil de acontecer mas, segundo ENGEL (1965) para que um elétron secundário seja liberado, a energia de um elétron primário deverá ser maior do que a função de trabalho do sólido.

Um elétron secundário quando salta da primeira banda de condução pode ficar preso em um de seus níveis. No entanto o potencial deste nível, pode estar em ou acima do potencial de barreira superficial, e daí a oportunidade de escape do elétron é maior, contribuindo desta forma à liberação de mais elétrons. A quantidade de elétrons secundários liberados por elétrons é designado por (δ).

Emissão de elétrons secundários por íons positivos - os elétrons secundários podem somente ser expulsos da superfície por um íon positivo, se a soma de sua energia cinética e potencial exceder duas vezes à função de trabalho do metal. Isto resulta da conservação de energia e pelo fato de que para cada elétron expulsado, outro elétron escapará para neutralizar o íon positivo, ENGEL (1965). A energia dos elétrons secundários pode alcançar vários milhares de eV, se a superfície do substrato (metal) for bombardeada. Existe evidência de que a produção de elétrons secundários aumenta com o aumento de energia de ionização dos átomos de gás, formando um íon.

A quantidade de elétrons secundários a serem liberados por íons positivos é designada como γ_i , isto dependerá do material e da energia do íon, e também da condição da superfície, incluindo a orientação cristalina e o grau de contaminação superficial.

Emissão de elétrons secundários por espécies neutras.- se uma partícula neutra possui energia suficientemente alta, devido a choques com íons energéticos, ela pode provocar a emissão de elétrons secundários durante o bombardeamento da superfície. CHAPMAN (1980) mostrou que a taxa de emissão de elétrons secundários devida a átomos neutros de argônio é significativa apenas para valores de energias superiores a 700eV.

Segundo ENGEL (1965) a ejeção de elétrons devida ao bombardeamento com fótons é conhecida como fotoemissão. Para metais puros, a taxa de emissão depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal. Essa taxa é da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} elétrons por fóton para frequências do visível até o ultravioleta, CHAPMAN (1980).

II.3.2 - Sputtering

“Sputtering” é um processo no qual átomos (metal) da superfície do substrato são removidos devido a troca de momentum associado com o

bombardeamento de partículas energéticas. Para haver “sputtering” na superfície de um material, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual a energia de ligação do átomo na superfície (energia de sublimação). HASS & THUN (1966) mostraram que o bombardeamento iônico pode também afetar a orientação superficial. Isto pode acontecer quando um íon incidente atinge a superfície do substrato, penetrando alguma distância. Durante sua passagem através do substrato, o íon desloca um número de átomos na rede, levando à desintegração contínua do catodo devido a perdas de partículas, o qual normalmente estão em estado neutro.

Para o “sputtering” ocorrer eficientemente, o número de átomos expulsados por bombardeamento iônico necessita ser o mais alto possível; esta quantidade é conhecida como taxa de “sputtering” (S). Segundo WEHNER & ANDERSON (1970) dos estudos teóricos realizados por ANDERSON e SIGMUND concluiu-se que a taxa de “sputtering” para íons com energias inferiores a 1keV é dada por:

$$S = \frac{3 \alpha \lambda E}{4 \pi^2 U_0} \quad (1)$$

onde: λ = coeficiente de transferência de energia; U_0 = energia de ligação dos átomos da superfície; e E = energia do íon incidente.

Se consideramos um íon energético de massa M_1 , bombardeando a superfície, constituído de átomos de massa M_2 , então o coeficiente de transferencia de energia é:

$$\lambda = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

A expressão para S prediz que a taxa de “sputtering” aumenta linearmente com a energia do íon incidente. Em termos gerais, a taxa de “sputtering” depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo (catodo), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação

cristalográfica do alvo, do material do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás, CHAPMAN (1980).

II.3.3 - Deposição da Camada

As propriedades de camadas depositadas por plasma dependem do mecanismo de deposição. A transferência de átomos de gás do plasma à superfície do substrato (catodo) é provocada pela absorção direta de íons na rede, através de bombardeamento iônico. O fator mais importante dominando a absorção do gás está associado com o processo de espalhamento. Átomos do catodo, os quais são separados da superfície, podem combinar com os átomos de gás, altamente reativos no plasma e voltar à superfície do catodo, formando as ilhas que crescerão para formar a camada contínua. Este efeito de deposição é amplamente usado para obter camadas de filmes finos metálicos cuja espessura é facilmente controlada. A figura 4 mostra este mecanismo.

FIGURA 4 - Etapas da formação de filmes finos em processo de deposição por plasma, CHAPMAN (1980).

II.3.4 - Dissipação de calor

Da energia que entra na descarga, uma grande parte é cedida ao substrato em forma de calor, pelo bombardeamento iônico e neutro, de modo a esquentar o catodo e manter a temperatura de tratamento enquanto outra parte será dissipado por condução, convecção, e principalmente por radiação, durante as colisões inelásticas. O calor total liberado, Q_t , pelas espécies neutras ou ionizadas, para a superfície do catodo (RUSET 1991) é dado por:

$$Q_t = mc \frac{\Delta T}{\Delta t} + Q_c + Q_{cv} + Q_r \quad (2)$$

Onde a primeira parcela do lado direito da equação é o calor necessário para aquecer o catodo. As demais são devido a dissipação de calor para as paredes da câmara e o meio de reação, por condução, convecção e radiação, respectivamente.

Quando a temperatura de tratamento é alcançada ($\Delta T = 0$), a energia total é dissipada na parede da câmara. Esta energia é uma parte da energia total da descarga. A eficiência do aquecimento do catodo (RUSET 1990) é dada por:

$$\eta = \frac{Q}{W} \quad (3)$$

onde: Q = quantidade de calor perdida para o aquecimento do catodo.
W = potência fornecida pela descarga.

A potência fornecida é dada pelo produto da voltagem aplicada entre os eletrodos e a corrente que passa através dos mesmos. Ela dependerá da pressão total dos gases, da pressão parcial, do tipo de gás e do catodo.

Apesar da grande quantidade de energia fornecida à peça ser dissipada por radiação, uma parte significativa é perdida por condução e convecção. O coeficiente de emissividade da superfície (E) pode variar de 0.2-0.4, para superfícies polidas e, de 0.8-0.95 para superfícies oxidadas. As diferentes condições de rugosidade e acabamento superficial conduzem a diferenças significativas na distribuição de temperatura sobre a peça, RUSET (1991). O fator geométrico (f_g) reduzirá o fluxo térmico que sai da peça, essencialmente quando esta apresenta zonas face a face ou superfícies de geometria complexa.

III - NITRETAÇÃO POR PLASMA

O uso de diversos processos para endurecimento superficial de aços foi estabelecido há muito tempo, sendo um deles o processo termoquímico conhecido inicialmente como descarga luminescente (**glow discharge**), e posteriormente como **nitretação iônica** ou **nitretação por plasma**, que foi reconhecido e registrado em 1932, na patente requerida por Bernhard Berghaus, EDENHOFER (1976). O método é uma extensão do processo de nitretação convencional gasosa ou líquida, usando-se uma descarga luminosa obtida pela introdução de gás nitrogênio numa câmara de vácuo em baixas pressões, induzindo energia elétrica de alta voltagem.

Segundo DENTON (1988), o primeiro uso prático deste tratamento foi em componentes para fins militares nos anos 40, sendo mantido em segredo por muito tempo, até que em meados de 1960 na Alemanha, o processo tornou-se efetivo na aplicação industrial em peças automotivas, equipamentos têxteis e outras aplicações de desgaste. Em 1967 formou-se a Companhia Klocker Ionon, que criou a base de comercialização desta técnica no mundo inteiro, HOMBECK (1991). Desde então, muitas unidades estão disponíveis no mercado. Em 1973 já existiam 37 unidades na Alemanha Ocidental, 10 no Japão, 6 na Alemanha Oriental, 5 na Suíça, 2 na Polônia, 2 na Espanha, 1 na Romênia e 1 na França, EDENHOFER (1976). A aceitação pela indústria fez com que o método melhorasse progressivamente através do uso de tecnologia do vácuo e processamento controlado por computador. O número de unidades passou por grande crescimento e em 1992 existiam mais de 1500 unidades (KOVACS 1990), das quais somente 100 estão nos EUA. Atualmente muitos países estão preocupando-se em adquirir este sistema.

No Brasil o processo começou a ser desenvolvido em 1985, através de trabalhos de pesquisa nas Universidades Federais do Rio Grande do Sul e do Rio Grande do Norte, dedicando-se ao estudo das camadas nitretadas, uma vez que, a Universidade de Santa Catarina preocupou-se com o estudo da influência da natureza do plasma sobre o mecanismo de nitretação, ALVES & RODRIGUES (1991). Em 1995 foi construído na Universidade Federal em São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais um sistema de “glow-discharge” com plasma pulsado. Neste mesmo ano, as exigências do mercado e os bons resultados obtidos por este tratamento levaram uma empresa brasileira a adquirir a primeira unidade de nitretação iônica com plasma pulsado com uma potência de 150 Kw, já em operação.

Objetivando mais pesquisas neste processo, em 1996 construiu-se outra unidade de nitretação iônica com plasma contínuo e pulsado totalmente automatizada na Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais (EESC-USP). O interesse atualmente sobre o principal processo de nitretação por plasma, cresce rapidamente e pode ser a resposta da tecnologia do futuro em tratamento de superfície.

III.1 - EQUIPAMENTO

Para entender melhor a técnica de descarga luminescente usada em nitretação iônica, consideremos o equipamento básico, ilustrado na figura 5. A unidade consiste de: um forno ou câmara de vácuo, sistema de vácuo, um sistema de distribuição de gás, uma fonte de energia elétrica, e outros controles de fluxo de massa. Os problemas observados nos primeiros equipamentos, em concordância com GRÜN (1990) e VERMA & PODOB (1985), foram: superaquecimento localizado e formação de arco, efeito do “catodo oco”, dano superficial, incapacidade para assegurar aquecimento uniforme e distribuição de temperatura através da peça de trabalho, e falta de automatização.

Os avanços em projetos de equipamento eliminaram estes problemas. As modernas unidades consistem de: fornos equipados com tamanhos apropriados de bomba de vácuo, que garantem um curto tempo de evacuação e um consumo insignificante de gás durante o processo; um sistema de aquecimento indireto ou elementos aquecedores por resistência, os quais reduzem o tempo de limpeza e aquecimento da carga pela descarga luminescente, (WOLFGANG 1990); microprocessadores, que ajudam a controlar ou monitorar os parâmetros temperatura, pressão, voltagem e corrente, e a composição da mistura gasosa, mantendo também sobre controle as entradas e saídas necessárias para acionar/parar a seqüência de válvulas e motor; um software é incorporado com uma série de alarmes para auto diagnosticar o comportamento anormal de quaisquer dos parâmetros (CREAL 1983), garantindo que qualquer problema seja rapidamente identificado. Desta maneira, opera-se com segurança, economia, e proporciona-se uma correta microestrutura e propriedades mecânicas nos componentes tratados.

FIGURA 5 - Equipamento de nitretação por plasma, WOLFGANG (1990).

III.1.1 - Projeto da Câmara

O recipiente usado para este tipo de processo é uma câmara de vácuo construída de aço inoxidável de forma cilíndrica, que pode ser carregada horizontal ou verticalmente com um projeto de parede dupla (fria ou quente), isolado e refrigerado a água. A perda de calor em um forno de vácuo, segundo WOLFGANG (1990) é influenciada somente pela radiação da temperatura da peça de trabalho para as paredes do forno. Devido à baixa pressão aplicada, menor que 10mbar, a convecção não influenciará na perda de calor. Assim a energia consumida é uma questão do projeto da parede do forno, principalmente da temperatura da parede.

Pesquisa realizada por WOLFGANG (1990), sobre a influência de diferentes temperaturas da parede na densidade de energia são mostrados na figura 6, para 5 fornos com volumes diferentes (até 6m³), e carregados com peças para uma densidade de carga constante. Através da figura pode ser observado que os fornos de volumes menores possuem densidades de energia mais altas do que os maiores. Portanto fornos de volumes maiores com isolamento de suas paredes, proporcionaram baixa densidade de potência. No entanto, pequenos fornos podem ser isolados de uma maneira eficiente. Deste modo, um forno pode ser adaptado de acordo com a situação de tratamento que se apresente.

Resumindo ambos os efeitos, verifica-se que com o aumento da temperatura da parede do forno e do volume útil, a densidade de energia efetiva será reduzida.

FIGURA 6 - Variação de densidade de potência em diferentes volumes e temperaturas da parede do forno, carga constante em cada forno, WOLFGANG (1990).

Segundo O'BRIEM (1991) um forno isolado consiste de uma boa vedação a vácuo; distribuição de alimentação de alta voltagem, a qual é transportada através da parede da câmara; e um suporte fixo no qual serão colocadas as peças de trabalho. BOYER (1987) contribui com outro comentário: os isoladores de suporte de carga, os quais sustentam o peso da carga, são projetados para evitarem o curto circuito causado pelo material depositado como uma camada e ao mesmo tempo proporcionarem boas propriedades elétricas.

No projeto da câmara deve-se incluir uma janela, que proporcione uma visão do processo, ajudando a controlar a carga e assegurando que os parâmetros selecionados estejam corretos.

III.1.2 - Fonte de energia e controle

A fonte de energia é o componente mais importante do sistema de nitretação por plasma apresentando características especiais. Esse sistema usa como fonte de energia corrente contínua (DC) e corrente pulsada, que

são fornecidas para estabelecer a ligação entre a peça de trabalho e as paredes da câmara, assim como para estabilizar os parâmetros do plasma.

Uma fonte de energia deve proporcionar uma voltagem de saída de 0 a 1000V. e uma corrente de saída que corresponda ao tamanho da câmara e à carga de trabalho, O'BRIEN (1991). Com uma fonte de energia DC, uma voltagem contínua é aplicada no sistema e, portanto, a densidade de corrente do plasma também é contínua. A densidade de energia na superfície da peça, determinará a quantidade de energia térmica ou de aquecimento transferido por meio do plasma, e a temperatura da peça será proporcional a área, de acordo com a curva voltagem-corrente vs. tempo, mostrada na figura 7, DRESSLER (1990). Neste caso, um aumento ou diminuição na voltagem do plasma, produzirá uma variação na densidade do íon nitrogênio positivo, que será acompanhada por um aumento ou diminuição na transferência de energia térmica do plasma.

FIGURA 7 - Relação voltagem e corrente vs. tempo, com uma fonte de energia DC, DRESSLER (1990).

Este tipo de plasma contínuo tem uma desvantagem, quando operando na faixa mais baixa da descarga luminescente, sendo difícil sua penetração em furos e tratamento de peças com geometrias complexas. Portanto, será necessário usar uma faixa de energia mais alta e quando isso acontece a probabilidade de formação de arco e superaquecimento localizado é maior (VERMA & PODOB 1985), promovendo a remoção de impurezas e causando danos à superfície do material. Desta maneira as impurezas são retiradas, em forma de um arco, podendo-se observar uma

súbita diminuição de voltagem e aumento de corrente. Devido a este fenômeno a relação voltagem-corrente deverá ser constantemente monitorada, O'BRIEN (1971). Um importante propósito considerado no projeto da fonte de energia é o controle de detecção ou eliminação do arco. Quando o arco é detectado, o rendimento de força será momentaneamente interrompido e a energia existente se desviará da carga de trabalho, para evitar qualquer possível dano.

As novas fontes de energia incorporam corrente pulsada, podendo minimizar a formação de arco e o efeito do catodo oco, permitindo o tratamento de peças com geometrias complexas e a penetração em furos cegos, sem o risco de superaquecimentos localizados.

Estudos realizados por DRESSLER (1990) explicam que o efeito de aquecimento do plasma pode ser limitado num sistema que permite o ajuste do tempo de plasma ligado, e o tempo de plasma desligado. A fonte de energia de plasma pulsado, com uma variável tempo de separação entre pulsos, permitirá a escolha de outra variável denominada ciclo de trabalho, que pode ser definida como:

$$\text{POTENCIA - CICLO DE TRABALHO} = \frac{(\text{Tempo ligado})}{(\text{Tempo ligado} + \text{Tempo desligado})}$$

Com uma fonte de energia pulsada, a voltagem do plasma pode ser aplicada continuamente para uma potência de ciclo de trabalho de 100%, ou para 50% de ciclo de trabalho com tempos iguais de pulso ligado/desligado. A figura 8 mostra a relação de voltagem e corrente em função do tempo, com uma frequência de pulso de 10kHz produzindo uma potência de ciclo de trabalho de 50% (fig. 8a). Este ciclo de trabalho pode ser reduzido para 5% (fig. 8b), estendendo o intervalo de tempo desligado, sem causar efeito indesejável na densidade do íon nitrogênio positivo na superfície da peça, também mostrado na figura 8. Neste caso, a energia entrando através do plasma será pequena, e a peça não será significativamente aquecida. Quando isso acontece, muitos sistemas empregam aquecedor por

resistência, para produzirem a temperatura apropriada no tratamento superficial. Em operação normal, (DRESSLER 1990), com prática de programação padrão, a densidade de corrente e, por conseguinte, a densidade de energia não serão uma função de ciclo de trabalho. A densidade de corrente pode permanecer independente do ciclo de trabalho, contanto que a energia do plasma não permita o aquecimento do gás, mas sim que a peça permaneça completamente recoberta pela descarga luminescente. Por meio da figura 9, pode-se observar que a relação da densidade de corrente e voltagem permanecem quase independentes da potência do ciclo de trabalho, para variações no ciclo de trabalho entre 5% e 50%, com uma descarga luminescente anômala.

FIGURA 8 - Voltagem e corrente vs. tempo, a) com 50% de ciclo de trabalho. b)- com 5% de ciclo de trabalho, DRESSLER (1990).

FIGURA 9 - Densidade de corrente = f(voltagem do plasma &ciclo de trabalho), para uma pressão gasosa, temperatura superficial e composição de gás fixo, DRESSLER (1990).

FIGURA 10 - Resultados de durezas após nitretação por plasma, com diferentes tipos de fonte de energia, como uma função de densidade de potência, WOLFGANG (1990).

WOLFGANG (1990), descreve através da figura 10, a dureza superficial como uma função de densidade de energia, de um determinado aço depois de ser nitretado em fontes de energia com corrente contínua e pulsada. Os dois tipos de fontes, não mostraram influência significativa na dureza do material durante toda a extensão e da mesma forma não influenciaram nas diferentes proporções usadas da duração do pulso ou pausa entre pulso. A dureza será influenciada em densidades que não sejam suficientemente altas. A figura 10 também mostra que uma densidade de energia mínima é necessária para alcançar uma dureza superficial constante.

III.1.3 - Controle de atmosfera e pressão

Na maioria dos equipamento de nitretação por plasma, está incluído o painel de mistura gasosa que é usado para homogeneizar gases (nitrogênio, hidrogênio, metano etc.). A mistura pode ser feita com um sistema de controle de fluxo de massa e a porcentagem dessa mistura pode influenciar na composição da camada. Portanto a escolha do gás deve ser feita de acordo com os requisitos metalúrgicos.

É necessário um controle do nível de pressão, uma vez que a evacuação da câmara normalmente atinge o nível de pressão de 0.01mbar. Aqui a distância que o elétron viaja antes de colidir com uma molécula de gás (trajetória livre média) será grande e portanto a probabilidade duma colisão elétron-molécula de gás será menor. Se a pressão parcial for aumentada entre 0.01-10mbar, a trajetória livre média será reduzida, e existirá um número adequado de moléculas de gás para garantir o nível de ionização do gás que pode sustentar a descarga luminescente, com um nível de corrente apropriada para o tratamento por plasma. Se a pressão é aumentada ainda mais, existirão moléculas gasosas suficientes para assegurar as colisões com os elétrons. No entanto, os elétrons terão trajetórias livres médias curtas entre colisões e provavelmente não

adquirirão suficiente energia para causar ionização, a menos que a voltagem seja mais alta do que os valores considerados para práticas de tratamento por plasma, DRESSLER (1989). A figura 11 mostra como a pressão parcial da mistura gasosa afeta a possibilidade de ionização.

FIGURA 11 - Número de moléculas gasosas vs. possibilidade de ionização, DRESSLER (1989).

III.2 - DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO

A nitretação por plasma é um processo termoquímico, que modifica a composição química superficial, adicionando elementos químicos, tal como nitrogênio ou carbono como intersticiais na rede cristalina do substrato. Esses elementos combinam quimicamente com o ferro e outros elementos ligantes na superfície do aço, formando uma camada externa que possibilita a melhoria de propriedades dos materiais, tais como resistência ao desgaste à fadiga e à corrosão.

O ciclo de tratamento de nitretação por plasma é dividido em várias etapas:

- a) limpeza preliminar das peças
- b) carregamento das peças
- c) evacuação da câmara
- d) aquecimento para a temperatura de nitretação
- e) tratamento de nitretação
- f) resfriamento.

a) Limpeza preliminar - quando a peça de trabalho (catodo) é introduzida na câmara de vácuo, existem quantidades consideráveis de gases, umidade, óxido, óleo e outros contaminantes presos a sua superfície, razão pela qual a peça a ser tratada deverá ser completamente limpa. Caso contrário, as pequenas quantidades de óleo, ferrugem ou outros materiais estranhos, podem estender o tempo de aquecimento facilitando à formação de arcos. Vapor desengraxante, geralmente é usado para remover o óleo (BOYER 1987), assim como, o hidrogênio pode ser usado como um pre-tratamento para remover o óxido (BRADING et al. 1992). As pequenas quantidades de ferrugem ou escamas podem ser retiradas por bombardeamento iônico, mas o tempo requerido é muito longo. Limpeza química ou abrasiva usualmente é preferida.

b) Carregamento das peças - a operação de carregamento das peças é realizada de acordo com os requisitos da peça de trabalho. O posicionamento fixo para controlar as peças pode ser feito mecanicamente, de modo à otimizar a posição da carga que influenciará na distribuição de temperatura. O revestimento luminescente das seções transversais também será controlado para permitir melhor uniformidade de temperatura. Além disso, é necessário cuidado na disposição do suporte da peça, sendo suas áreas de contato minimizadas para reduzir os efeitos de blindagem e máscara. BOYER (1987), revelou que o projeto do suporte é influenciado pelos requisitos da conexão elétrica para cada peça a ser trabalhada e a característica da camada luminescente. A espessura da luminescência durante o tratamento determinará o espaçamento mínimo entre as peças.

Para evitar a nitretação de algumas partes de peças, durante o tratamento, estas serão protegidas com tampão condutivo que normalmente é fabricado de aço de baixo carbono. Isto impede a nitretação das superfícies cobertas e o aparecimento de catodo oco.

A temperatura da carga é medida com ajuda do termopar e regulada por meio de um controlador, variando-se o rendimento de força da unidade elétrica.

c) Evacuação da câmara - bombas comumente usadas para este tipo de tratamento são: a bomba-mecânica, capaz de produzir um vácuo de (0.008mbar) e a bomba-difusora, que produz um vácuo inicial de (10^{-5} mbar), e serve para vaporizar óleo da superfície de trabalho. Este passo anterior à descarga luminescente, é necessário para remover a maior parte do ar inicial e qualquer contaminante.

Depois de um bombeamento para um vácuo inicial de 0.04mbar, o gás é admitido, aumentando a pressão para aproximadamente 0.2mbar; então um potencial elétrico é aplicado para iniciar um período de limpeza por bombardeamento iônico, BOYER (1987). Ao ser aplicada a corrente, pequenas chispas ou faíscas concentram-se nos lugares de contaminação as quais são removidas por "sputtering". Níveis mais altos de vácuo podem ser alcançados, porém não são necessários à maioria dos trabalhos.

d) Aquecimento para a temperatura de nitretação - posteriormente ao bombeamento inicial é realizado o aquecimento da carga até se alcançar a temperatura desejada. O aquecimento segundo WOLFGANG (1990), pode ser feito usando-se três tipos de aquecimentos ou uma mistura de cada:

O **aquecimento por convecção** se realiza em um forno à vácuo em pressão ligeiramente baixa, com uma atmosfera de nitrogênio puro. Elementos aquecedores de resistência são usados para aquecer o gás, circulado por meio de um ventilador através do forno. Os fatores mais importantes para a transferência da calor dos elementos de aquecimento

para a peça de trabalho são o coeficiente de transmissão de calor do gás, a capacidade calorífica do gás, a velocidade das moléculas do gás ao longo do aquecedor e a superfície da peça de trabalho, WOLFGANG (1990).

Para prevenir as grandes perdas de calor para as paredes do forno, a câmara é totalmente isolada. Caso contrário, o gás liberará mais calor para as paredes do forno, não sendo capaz de aquecer a carga eficientemente. A eficiência também é reduzida com a diminuição da diferença de temperatura entre o gás e a peça de trabalho. A uniformidade dentro da carga é muito mais influenciada pela homogeneidade da corrente de gás através da carga, WOLFGANG (1990).

O **aquecimento por radiação** é realizado em um forno de vácuo em baixas pressões ($\leq 100\text{mbar}$), onde não existe significativa convecção. A peça de trabalho a ser aquecida será circundada por superfícies aquecidas. Estas superfícies são aquecidas eletricamente ou podem possuir uma blindagem interna (aquecedor catódico), sendo aquecidas pela descarga luminescente. WOLFGANG (1990) dá a conhecer três pontos importantes para a transferência de calor do elemento aquecedor para a peça de trabalho, que são: a diferença de temperatura entre a carga e o aquecedor, a proporção da área superficial da carga para o aquecedor e seus coeficientes de emissão.

A principal função do catodo aquecedor (envolvendo a carga) está em produzir uma área superficial muito maior, enquanto que a área efetiva dos aquecedores por resistência é comparativamente baixa ($\leq 50\%$). Portanto, o catodo aquecedor terá uma transferência de calor mais eficiente para a carga, comparado com os aquecedores por resistência.

O **aquecimento direto por plasma** também é levado a cabo em um forno de vácuo em baixas pressões ($\leq 10\text{mbar}$), com a diferença que o calor produzido na superfície da peça de trabalho é transmitido diretamente pela descarga luminescente.

A peça de trabalho será conectada ao polo negativo (catodo) de uma fonte de energia e a queda de voltagem de vários centenas de V produz elétrons que se movimentarão em direção ao anodo. As moléculas de gás

são ionizadas, como resultado das colisões com os elétrons. Os íons carregados positivamente de alta energia cinética se dirigirão ao catodo, e sua energia é convertida em calor na superfície (EDENHOFER 1974a) aquecendo diretamente a peça. Para controlar a corrente de uma fonte de energia do plasma, a energia entrando na superfície da peça será regulada. Isto significa que a velocidade de aquecimento pode ser diretamente controlada. Portanto, a transferência de calor do plasma para a superfície da peça é uma função de densidade de energia e da condutividade térmica do material de trabalho.

Em geral, durante o aquecimento, cada peça estará recoberta por completo pela descarga luminescente, dependendo do tamanho e a geometria. Quando a peça é compacta, com uma proporção menor de superfície e volume, o aquecimento da massa pelo plasma através da superfície (mostrada pelas setas pequenas na figura 12a), é suposto ser 100%. Em peças diferentes, com a mesma massa total da (fig. 12a) porém com maiores áreas superficiais, a superfície total dessas peças frente ao plasma, será muito maior. Portanto, neste modelo a energia entrando pode ser aproximadamente 300% em relação a peça compacta, em vista disso o aquecimento será muito mais rápido, (figura 12b). Mas o que acontece na maioria das oficinas de tratamento térmico, é que o forno é carregado com peças com razões de área/volume (A/V) diferentes, conforme a figura 12c. Neste caso, a parte inferior possui um volume maior do que a parte superior. Entretanto, a área superficial da parte inferior é apenas ligeiramente maior que a área da parte superior, assim, tem-se que a potência fornecida para as duas partes é aproximadamente a mesma, entretanto, a potência dissipada, principalmente por condução através da peça, são bem diferentes. Neste caso, o aquecimento por plasma será problema em qualquer momento, porque o risco de superaquecimento da parte superior fina é maior. Devido a isto, o revenido com a perda de dureza da camada, profundidade de camada não uniforme e distorções, pode acontecer muito facilmente, GRÜN (1990).

Em todos os casos acima citados, o mais factível será usar uma fonte de energia de plasma pulsado, podendo minimizar ou eliminar o superaquecimento.

FIGURA 12 – Influência da forma geométrica da peça no aquecimento por plasma. (a) e (b) peças com geometrias diferentes e mesmo volume. (c) peça com razão A/V diferente, em diferentes partes, GRÜN (1990).

d) Tratamento de nitretação - Uma vez que a carga de trabalho tenha atingido a temperatura desejada, o sistema gasoso escolhido é admitido em uma velocidade de fluxo determinada pela área superficial da carga, regulando-se a pressão entre 1-10 mbar.

Na presença deste sistema gasoso a carga é mantida num potencial negativo (500-1000V) com relação à câmara, que é ligado a terra. Influenciado por esta voltagem, o gás nitrogênio é dissociado, ionizado e acelerado em direção a peça de trabalho (catodo). Em uma curta distância da peça, o íon nitrogênio carregado positivamente, adquire então um elétron do cátodo e assim emite um fóton. Esta emissão de fótons durante a volta de ions nitrogênio para seu estado atômico, resulta na descarga luminescente visível (O'BRIEM 1991), que é característica da técnica por plasma.

Em relação à espessura da luminescência envolvendo a peça de trabalho, ilustrada na figura 13, esta poderá ser alterada por pressão,

temperatura, composição de mistura gasosa, e voltagem-corrente. Uma luminescência espessa será criada com temperatura alta, baixa pressão, e voltagem-corrente mais elevadas (fig. 13a). Para se obter uma camada luminescente muito fina, especialmente em partes com furos ou fendas requer-se trabalhar em altas pressões (fig. 13b). A espessura da luminescência apropriada durante o tratamento proposto por O'BRIEM (1991), é $\leq 6\text{mm}$ (0.25pol).

FIGURA 13a – Processo de cobertura da descarga luminescente na peça de trabalho. Baixa pressão de gás.

FIGURA 13b – Processo de cobertura da descarga luminiscente na peça de trabalho. Alta pressão de gás.

Quando a camada luminescente torna-se suficientemente espessa, nos furos e fendas, a densidade de corrente aumenta marcadamente. Essa condição, citada por GRÜN (1990) é conhecida como o efeito de “**catodo oco**” e as principais influências sobre este efeito são o tamanho de furo, a pressão de gás, e a densidade de corrente. STRÄMKE & DRESSLER (1995) manifestaram que o efeito ocorre, quando a entrada de calor, que é

proporcional à área de superfície cilíndrica do furo, que recebe a energia do plasma, excede em muito a saída de calor que é proporcional somente à menor área da abertura circular na entrada do furo. Este desequilíbrio de calor, produz gases quentes dentro da cavidade. Isto diminui a resistência elétrica do gás e permite um aumento na densidade de corrente dentro da cavidade que, em muitas situações, inicia uma abertura de arco. Se a energia total entrando por área puder ser reduzida, a influência do catodo oco será menor.

A temperatura do tratamento por plasma, situa-se entre 300-650°C, dependendo da composição, estrutura e tipo de material a ser tratado. Uma vantagem da nitretação por plasma é o fato que mesmo em baixas temperaturas (300-450°C) a saturação de nitrogênio na superfície torna-se possível. Os tempos de tratamento variam de 10 minutos para um máximo de 20 horas, dependendo do tipo de aço, dureza requerida e profundidade da camada, EDENHOFER (1974a).

A nitretação iônica é flexível em controlar seus parâmetros, permitindo uma repetibilidade segura do tratamento e otimização das características de resistência ao desgaste, resistência a fadiga, dureza, e profundidade da camada, mediante o conhecimento dos parâmetros e como controlá-los. DENTON (1990) indica alguns desses controles:

A **voltagem e corrente** mantém a temperatura da peça de trabalho que, por sua vez, controla a dureza da camada e da matriz.

A **pressão** controla a espessura e uniformidade da camada luminescente.

A **composição de gás** determina a condição do tipo de camada de compostos, épsilon (ϵ - Fe_{2-3}N) ou gama linha (γ^I - Fe_4N).

O **tempo** determina a profundidade da camada.

Vários modelos foram propostos no passado para explicar a transferência de massa e a formação da camada na superfície da peça. O mais aceito foi o modelo sugerido por KÖLBEL, baseado no “sputtering” por bombardeamento iônico, RIE (1990). De acordo com este modelo, a

nitretação apresenta quatro importantes reações, quando o plasma é utilizado como fonte de nitrogênio atômico, como mostrado na figura 14.

A tensão aplicada entre o catodo/anodo, com a mistura de gases sob baixa pressão, produz nitrogênio neutro e ionizado pela aceleração de elétrons através do campo elétrico (1). Átomos de ferro são arrancados da superfície ("sputtering") pelo choque de íons positivos de nitrogênio que adquiriram energia cinética proporcionada pelo próprio campo elétrico, essa também é uma etapa de "limpeza", removendo impurezas para eficiente difusão de nitrogênio (2). Os átomos de Fe gerados pelo "sputtering" misturam-se com átomos de nitrogênio altamente reativos no plasma próximo à superfície da peça, sendo depositados por adsorção como nitretos de ferro (FeN) na superfície (3). O nitreto de ferro (FeN) que é condensado na superfície da peça é instável, e sobre constante bombardeamento de íons provenientes do plasma, decompõe-se progressivamente nas fases épsilon (ϵ - Fe₂N e Fe₃N), e gama linha (γ^I - Fe₄N), formando uma camada de compostos (branca) e uma camada de difusão. Em cada etapa do processo de condensação, nitrogênio atômico é liberado, tanto para o plasma, como também para a superfície da peça, EDENHOFER (1974a). Os dois processos, "sputtering" e condensação, são influenciados pelo tipo de gás usado e pela variação de pressão e voltagem aplicados ao mesmo. A corrente de nitretação (proporcional ao fluxo de nitrogênio), temperatura, e tempo de tratamento determinam a profundidade da camada nitretada alcançada, O'BRIEN (1991).

f) Resfriamento - no fim do tratamento, a incandescência é extinguida e começa o resfriamento. O resfriamento ocorre lentamente, mesmo com preenchimento de hidrogênio ou outros gases inertes circulando da carga para a superfície fria da parede do forno. Deste ponto, o calor pode ser transferido e removido através da camisa de refrigeração e posteriormente o sistema é aberto para a atmosfera, descarregando e preparado para a próxima carga.

FIGURA 14 - Reações da superfície durante a nitretação por plasma, DRESSLER (1990).

III.3 - FORMAÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA CAMADA

A formação da camada nitretada é atribuída aos elementos ligantes presentes no aço (Al, Cr, Mo, V, W, Ti, Nb), INAL et al. (1990). A concentração dos precipitados de nitretos metálicos será limitada pela quantidade de nitrogênio difundido na camada, DEUTCHMAN et al. (1990). As mudanças que ocorrem na superfície do substrato, peça a ser nitretada, pode ser entendida utilizando o diagrama de fases Fe-N (METALS HANDBOOK 1969), mostrada na figura 15. Nas temperaturas usuais de nitretação, a máxima solubilidade em estado sólido de nitrogênio na ferrita é de 0,1%. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados "nitretos". O nitrogênio

(N₂), será dissociado para formar nitrogênio nascente sob a influência da descarga luminescente, de tal maneira que o potencial de nitretação pode ser controlado pela regulagem do teor de N₂ no sistema gasoso. Este controle permite a determinação precisa da composição de toda a camada nitretada, O'BRIEN (1991).

FIGURA 15 - Diagrama de estado do sistema Fe-N, METALS HANDBOOK (1969).

A estrutura da camada de um aço nitretado por plasma, está constituída por uma camada de composto na superfície, um gradiente zonal de nitretos finos, que constitui a maior parte de espessura da camada, e um gradiente zonal de nitrogênio intersticial, que estende-se ao material de base (matriz), BOYER (1987). Por sua vez, a camada de compostos, conhecida como "camada branca" pode estar formada por uma camada monofásica, gama linha (γ' -Fe₄N) ou épsilon (ϵ -Fe_{2,3}N), ou ambas, ou pode-se prevenir sua formação regulando o N₂, tal como ilustra a figura 16. Outra forma de eliminar a camada branca é aquecendo a peça em uma atmosfera de H₂ (luminescência), que tenderá a reduzir a dureza superficial, devido a isso a amostra será novamente nitretada por um curto tempo, voltando a dureza ao seu valor máximo novamente, JONES et al. (1973). É importante destacar que, dependendo da aplicação da peça, pode-se escolher a configuração da camada nitretada, sendo essa versatilidade uma das mais importantes características de nitretação por plasma.

FIGURA 16 - Configuração metalúrgica durante a ionitretação de acordo a composição gasosa, O'BRIEN (1991).

A **zona de compostos** é a região onde as fases intermetálicas γ' (Fe_4N) e ϵ ($Fe_{2-3}N$) são formadas. Esta zona também é conhecida como "camada branca", porque apresenta uma coloração branca depois do ataque com nital, na seção transversal. DENTON S. (1990) e EDENHOFER (1976) indicam que para se obter uma fase gama linha (γ') será necessário uma atmosfera livre de carbono acoplado, com um nível baixo de nitrogênio. Esta fase é um microconstituente tenaz e com características anti-aderentes, possuindo uma boa resistência aos desgastes abrasivo e adesivo. A fase ϵ se forma usando-se uma atmosfera rica em carbono (metano ou propano) mais um nível alto de nitrogênio. Esta fase possui baixo coeficiente de atrito, é passível de oxidação, excelente para resistência à tração, impacto e desgaste, mas menos dúctil do que a fase γ' .

Além das propriedades mecânicas acima mencionadas, a camada branca, proporciona incremento na resistência à corrosão em meio a ambientes diferentes e proporciona aumento de lubrificação. A profundidade e composição da camada branca pode ser selecionada pelas antecipadas condições de operação do componente nitretado.

A **zona de difusão** de uma camada nitretada pode ser melhor descrita como a microestrutura da matriz original, com alguma solução sólida, com reforços por precipitação de nitretos. Esta zona tem elevada resistência e tensão residual de compressão e melhora a estabilidade dimensional, reduz o desgaste a quente e incrementa a resistência às fadigas de contato e térmica. Em materiais a base de ferro, o nitrogênio

existe como átomos simples em solução sólida, nos sítios da rede ou posições intersticiais até que o limite de solubilidade (≈ 0.4 % peso N) de nitrogênio seja excedido. Esta área de reforço de solução sólida é mais dura do que a matriz. A profundidade da zona de difusão e dureza dependem do gradiente de concentração de nitrogênio, tempo numa dada temperatura e a química da peça de trabalho O'BRIEN (1991).

Em geral o processo de nitretação por plasma, ao contrário do processo de nitretação convencional, oferece a possibilidade de produzir camadas com diferentes estruturas e com propriedades muito específicas. Esta habilidade é devido ao grande número de variáveis ajustáveis.

Visando um melhor controle do perfil de concentração das camadas nitretadas e tentando estabelecer o relacionamento quantitativo do perfil de concentração de nitrogênio com os parâmetros de ionitretação, tal como tempo, temperatura, e pressão gasosa, YAN MUFU (1988), desenvolveu modelos matemáticos para calcular a concentração de nitrogênio distribuída na camada nitretada, sendo expressas pelas seguintes fórmulas:

$$C_{\varepsilon} = C_{\min}^{\varepsilon} + \frac{P_4}{\xi_1}(\xi_1 - x) + \frac{P_5}{\xi_1^2}(\xi_1 - x)^2 \quad (4)$$

$$C_{\gamma^1} = C_{\min}^{\gamma^1} + \frac{P_1}{\xi_2}(\xi_2 - x) + \frac{P_2}{\xi_2^2}(\xi_2 - x)^2 \quad (5)$$

onde: C_{ε} e C_{γ^1} = função de distribuição de concentração de nitrogênio nas fases ε e γ^1 ; $C_{\min}^{\varepsilon}$ e $C_{\min}^{\gamma^1}$ = concentração de nitrogênio mínimo nas fases ε e γ^1 ; ξ_1 = espessura absoluta da fase ε ; ξ_2 = espessura absoluta da fase γ^1 .

Existem outros modelos matemáticos relacionados com estes, que são usados para calcular a espessura da camada composta e o perfil de concentração de nitrogênio na camada de difusão (YAN MUFU 1988).

III.4 - APLICAÇÕES DE AÇOS NITRETADOS POR PLASMA

A ionitretação por plasma, comparada com os processos convencionais, oferece muitas vantagens, como por exemplo: controle mais preciso dos parâmetros durante o tratamento; habilidade para selecionar a composição da camada de compostos entre ϵ ou γ^I ou prever a formação desta; controle da espessura da camada; tempos curtos de tratamento; execução do processo a baixas temperaturas; manutenção da dureza do núcleo, evita distorções/deformações; proteção de determinada região da peça contra nitretação; processo não agressivo ao meio ambiente; redução de consumo de energia etc. Estas e outras vantagens tornaram possível a aceitação do processo de ionitretação como uma alternativa na aplicação industrial. A tabela 2 mostra alguns exemplos de indústrias que têm se beneficiado com a introdução de ionitretação, LIDSTER & PIGOTT (1990).

TABELA 2 - Nitretação por plasma na indústria, LIDSTER & PIGOTT (1990).

INDÚSTRIA	COMPONENTE	AÇO
1. máquina de fundir por injeção	distribuidor	4140
2. moldes de plástico	molde de compressão molde por injeção	P20 P20
3 indústria de estampagem	matriz para estampar punção de estampagem	D2 M2
4. forjamento	matriz para trabalho a quente	H13
5. extrusão de alumínio	matriz de extrusão válvulas e buchas	H13 6B
6. automotiva e caminhão		
- motor (gasolina e diesel)	válvulas, cilindros, bombas, etc	-
- transmissão	engrenagem de coroa	-
- carroçaria e montagem	caixa de moldar, chapas para embreagem, etc.	-
7 armamento e aeroespacial	componente para míssil, etc.	-
8 têxtil	guias, rolos, placa para desgaste, etc.	-
9- corte e revestimento	instrumentos de medicina	-

De acordo com as propriedades mecânicas requeridas para sua aplicação, a escolha do tipo de aço para nitretar por plasma será um fator muito importante. A seguir alguns exemplos de utilização da técnica para diferentes tipos de aços, são apresentadas:

Ferro fundido e aço carbono - Quando elementos de liga substitucionais não estão presente no material, somente uma camada de compostos com uma fase ϵ Fe_{2-3} (CN) seguida de uma zona de difusão consistindo de uma solução sólida de nitrogênio e carbono em Fe ou uma ou uma matriz perlítica (para maiores teores de carbono) com carbonitretos é obtida. A camada ϵ é muito densa e compacta, sua espessura proporciona boa resistência à corrosão e possui boas propriedades de desgaste, VERMA & PODOB (1985).

Aços de baixa liga - São aços contendo alguns elementos ligantes, e formam uma mistura de camada composta e zona de difusão, após serem nitretados. A zona composta pode estar constituída de uma fase épsilon (ϵ - Fe_{2-3}N) ou uma fase gama linha (γ^I - Fe_4N), dependendo de sua aplicação. A espessura da camada de difusão é dependente dos elementos ligantes no aço.

Aço ferramenta - Os aços rápido só podem ser nitretados como o uso da nitretação por plasma. A nitretação convencional pode modificar as propriedades do núcleo destes aços. Uma camada de difusão até $300\mu\text{m}$ com uma dureza máxima de 1200 HV é geralmente obtida. Uma combinação de fase γ^I e uma camada de difusão darão aos aços ferramenta um aumento em resistência à abrasão e corrosão, VERMA & PODOB (1985).

Aço inoxidável - aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos podem ser nitretados por plasma, para produzirem um aumento de dureza superficial do componente, embora ocorra perda na resistência à corrosão. Estes aços contem elementos estabilizadores de nitrogênio, como o cromo, podendo ser tratados por plasma para a obtenção de uma camada de difusão. A formação de uma camada de compostos é normalmente impossível devido a baixa temperatura de

tratamento e alto teor de cromo (VERMA & PODOB 1985), que se precipita como CrN, evitando a saturação da matriz.

Aços maraging - cujo nome deriva de duas palavras clássicas de tratamentos térmicos utilizados industrialmente **Martensite-Aging** que significa endurecimento por envelhecimento ou precipitação de uma matriz martensítica de baixo carbono, inferior a 0.03%, FLOREEN (1988). Os elementos que constituem o aço maraging incluem Ni = 17% a 19%; Co = 9% a 12%; Mo = 4,5% a 5,1%; Ti = 0,2% a 1,5%. Existem vários níveis de aços “maraging”, mas os níveis de 250, 300 e 350 , têm sido utilizados em grande escala.

Os aços “maraging” compreendem uma classe especial de aços de ultra-alta-resistência, diferentes dos tipos convencionais na medida em que são endurecidos por uma reação metalúrgica que não envolve carbono. Em vez disso, estes aços são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos durante o envelhecimento, DECKER et al. (1962) e (1967). Em contraste com os aços convencionais de alta resistência, os aços “maraging” possuem características diferentes, como boa soldabilidade, alta resistência à tração e ao impacto, e boas combinações de resistência e tenacidade, responsáveis por tornarem os aços “maraging” mais atraentes para muitas aplicações, especialmente para usinagem, ferramentaria e aplicações aeroespaciais (FLOREEN 1968), fato este que determinou a sua escolha para o presente trabalho.

Os limites de resistência desses aços alcançam valores entre 1860-3000N/mm², mantendo ainda elevada ductilidade. Na condição solubilizada, apresentam níveis de dureza de 25 a 35HRC e após serem endurecidos por precipitação apresentam uma dureza de 50-56HRC. A resposta destes aços à nitretação por plasma é elevada, podendo alcançar níveis de dureza superficial de até 1000HV e boa resistência à fricção, desgaste e fadiga.

A tabela 3 mostra durezas superficiais características, recomendação de espessura de camada e o tipo de camada composta formada pelos diversos tipos de aços nitretados por plasma mencionados anteriormente, VERMA & PODOB (1985).

TABELA 3 - Dados de nitretação por plasma para aços e ferros fundidos, VERMA & PODOB (1985).

Tipos de material	Dureza do núcleo (HV)	Dureza da superfície (HV)	Espessura de camada nitretada (μm)	Espessura da camada composta (μm)	Fase-camada branca
Aço de construção					
1020	-	150 - 350	300 - 800	4 - 10	-
Aço carbono					
1010	180	250 - 400	375 - 750	10 - 15	ε
1038	200	250 - 400	375 - 750	10 - 15	ε
1060	190	250 - 400	375 - 750	10 - 15	ε
Aço de corte fácil					
1212	-	200 - 250	300 - 800	6 - 10	-
Aço p/nitretação					
A255	-	900 - 1100	200 - 500	2 - 10	-
Ferro fundido					
cinzento	260	350 - 400	125	10 - 15	ε
nodular	260	400 - 600	125 - 250	10 - 15	ε
Aço - liga					
3310	210	500 - 700	300 - 375	7,5 - 10	γ^I
4140	300	550 - 650	375 - 625	5,0 - 7,5	γ^I
5132	300	500 - 600	375 - 625	5,0 - 7,5	γ^I
Aço trab. a quente					
H13	407	900 - 1150	250 - 375	2,5 - 5,0	γ^I
H21	450	900 - 1150	250 - 500	5,0 - 7,5	γ^I
Aço trab. a frio					
D2	650	950 - 1200	125 - 250	-	-
D3	500	850 - 1100	75 - 175	-	-
Aços rápido					
M - 2	820	900 - 1200	25 - 100	-	γ^I
Aços maraging					
200	600	800 - 900	125	2,5 - 5,0	γ^I
300	700	800 - 1000	125	2,5 - 5,0	γ^I
Aços inoxidáveis					
304	180	950 - 1200	75 - 125	-	-
420	290	900 - 1100	125 - 250	-	-
Aço resistente a corrosão					
321	-	950 - 1250	50 - 100	-	-

III.5 - DESGASTE

O **desgaste** pode ser definido como a deterioração de uma superfície sólida, geralmente envolvendo perda progressiva de material, devido ao movimento relativo desta superfície em contato com outra ou com outra substância ou substâncias, ASTM G40-90 (1990); LUDEMA (1981) e NOBLE (1985). Dependendo dos parâmetros de um tribosistema, diferentes mecanismos de desgaste podem ocorrer. Na prática, segundo ROBERTS (1988) as variáveis no processo de desgaste são muitas. Elas incluem (fig. 17) não somente o lubrificante, mas também temperatura, carga, movimento, velocidade relativa, e o mais importante o meio ambiente, sendo que cada uma delas tem um efeito significativo no tipo de desgaste e a taxa de desgaste de um componente.

FIGURA 17 - Variáveis no processo de desgaste, ROBERTS (1988).

EYRE (1978) confirmou que a abrasão é o tipo de desgaste mais freqüentemente encontrado na indústria, contribuindo com 50% em relação ao desgaste total existente. O desgaste adesivo é visto como o segundo predominante, mas representando somente 15% do problema de desgaste industrial. O restante 35%, é constituído de uma combinação de erosão, atrito, e corrosão.

III.5.1 - Tipos de desgaste

Devido a complexidade dos fatores envolvidos no desgaste, procura-se estabelecer classificações que facilitem o estudo do fenômeno e sua prevenção. Muitos pesquisadores classificam o desgaste de acordo com a aparência da superfície desgastada e na base do mecanismo fundamental que está operando. Infelizmente, este último enfoque é complicado, pelo fato que mais do que um mecanismo pode estar operando ao mesmo tempo.

RABINOWICZ (1965) e ZUM GAHR (1987) dão a conhecer os quatro mecanismos básicos de desgaste, esquematizados na figura 18, e que são amplamente aceitos:

- adesão;
- abrasão;
- fadiga de superfície.
- Reação triboquímica.

FIGURA 18 - Descrição esquemática dos quatro principais mecanismos de desgaste, ZUM GAHR (1987).

O **desgaste por adesão ou fricção**. este tipo de desgaste é também identificado pelos termos: riscos de atrito, descamação e emperramento, DAVIES & BOLTON (1980) e TUCKER (1986). Desgaste por adesão ou

fricção ocorre quando superfícies deslizam uma contra outra e a pressão entre as asperezas em contato é bastante alta para causar deformação plástica local e adesão. Para explicar o processo de desgaste por adesão é necessário ter um entendimento do real contato que ocorre entre duas superfícies. Qualquer superfície polida é, em escala microscópica, áspera e consiste de uma série de picos denteados e vales. Se duas superfícies aparentemente polidas são colocadas em contato e um esforço é feito para deslizar uma sobre a outra, uma força contrária tenta impedir o movimento. Esta força de atrito ou de fricção é provocada pela deformação plástica que ocorre quando os picos ou asperezas aderem-se. A alta força de contato resultante causa adesão local entre as asperezas, que tornam-se altamente tensionadas se as superfícies são forçadas a deslizar. A continuidade do movimento resulta na fratura desses picos nos pontos mais fracos permitindo a continuação do deslizamento. A quantidade de desgaste adesivo que ocorre durante este deslocamento, depende de inúmeros fatores incluindo a carga aplicada, velocidade, temperatura, área real de contato e limpeza da superfície em atrito, DAVIES & BOLTOM (1980).

O **desgaste por abrasão**, que representa mais do que 50% dos problemas de desgaste industrial, é um fenômeno causado pelo deslocamento ou amassamento de material de uma superfície sólida ou duas superfícies em movimento relativo, devido a partículas duras ou protuberâncias deslizando ao longo da superfície, PETERSON (1980). A ação abrasiva pode ser direta quando a remoção de partículas da superfície metálica é por cisalhamento, ou indireta, por fadiga superficial. Nestes casos é indiferente se o abrasivo se desloca em relação à peça ou a peça (superfície metálica que esta sendo desgastada) desloca-se em relação à partícula abrasiva. As partículas são na grande maioria dos casos de origem mineral. Tem-se ainda que a taxa de desgaste depende do grau de penetração da partícula abrasiva na superfície metálica, e está relacionada com a dureza superficial do material, DAVIES & BOLTON (1980).

O **desgaste por fadiga superficial** pode ser caracterizado pela formação de trincas e esfoliação de material, causados por carregamentos alternados repetidos. Os movimentos de rolamento, deslizamento ou impacto que atuam na superfície podem resultar em tensões cíclicas alternadas. Fadiga localizada pode ocorrer em uma escala microscópica, devido a choques repetidos por deslizamento de asperidades na superfícies de sólidos em movimento relativo. Em conexão com o mecanismo de adesão ou abrasão, repetidos escorregamentos de asperezas duras através da superfície sólida podem causar a formação ou a propagação de trincas em/ou abaixo da superfície solicitada, ZUM GAHR (1987). Este tipo de desgaste é particularmente importante em mancais de rolamento e é conhecido como “fadiga de contato por rolamento”.

O **desgaste por reação triboquímica** é a formação de produtos de reação química como um resultado das interações químicas entre os elementos de um tribosistema iniciado por ação tribológica, ZUM GAHR (1987). Quando o atrito entre duas superfícies ocorre em presença de substâncias líquidas ou mesmo gasosas, podem ocorrer reações químicas, e os produtos formados desprendem-se. A nova superfície formada é exposta novamente às substâncias e o processo se repete. O grau de desgaste corrosivo é dependente do potencial elétrico entre os materiais envolvidos.

III.5.2 – Classificação de desgaste por abrasão

Segundo DAVIES & BOLTON (1980); OECD (1969); TUCKER (1986), na prática industrial tem-se adotado uma classificação para o desgaste abrasivo, de acordo com a severidade das tensões envolvidas. A figura 19 ilustra estas três categorias de desgaste.

- abrasão por goivagem ou sulcamento;
- abrasão por riscamento ou baixas tensões;
- abrasão por moagem ou altas tensões.

Abrasão por Goivagem: (fig. 19a) envolve a remoção da superfície pela ação de materiais abrasivos geralmente com dimensões grosseiras, sob condições de altas tensões e envolvendo impacto. Estes fatores propiciam a penetração mais profunda do abrasivo na superfície desgastada, com a formação de sulcos e/ou pites profundos, visíveis a olho nu, DAVIES & BOLTON (1980). Este tipo de abrasão ocorre, por exemplo em moinhos de mandíbulas, em esteiras transportadoras de minério bruto quando há transferência de material por queda, bem como em pulverizadores usando martelos.

Abrasão a Baixas Tensões: (fig. 19b) resulta do deslizamento de partículas livres sobre a superfície do componente. Na abrasão por riscamento ou baixas tensões a superfície desgastada é riscada pelo material abrasivo que, ao penetrar na superfície, promove a remoção de material. Neste caso as tensões impostas sobre as partículas abrasivas são inferiores à tensão necessária para a fragmentação extensiva do abrasivo, DAVIES & BOLTON (1980). Usando uma terminologia, isto pode ser classificado como polimento, no qual a superfície desgastada normalmente exibe riscos finos, TUCKER (1986). Tipicamente, a abrasão a baixa tensão ocorre na superfície dos componentes de equipamentos que direta ou indiretamente manuseiam terras, areias ou minérios.

Abrasão a Altas Tensões: (fig. 19c) ocorre em equipamentos onde o material abrasivo é forçado a passar entre duas superfícies tensionadas. Esta condição ocorre por exemplo em cilindros de laminação onde as superfícies ficam sujeitas a altas tensões. A superfície desgastada pode exibir uma variação de grau de riscamento com deformação plástica das fases suficientemente dúcteis ou fratura das fases frágeis presentes no material. Detritos podem ser formados depois de repetidos escoamentos plásticos por um mecanismo de fadiga ou por lascamento, TUCKER (1986). Tipicamente esta forma de abrasão ocorre em equipamentos de moagem de minérios, nas bolas, barras e revestimentos de moinhos.

FIGURA 19 - Tipos de desgaste abrasivo: a) abrasão por goivagem; b) abrasão a baixa tensão; c) abrasão a alta tensão, DAVIES & BOLTON (1980).

Outro sistema de classificação implementado por MISRA & FINNIE (1980); MOORE (1979) e TYLCZAK & ALBANY (1992) relaciona-se com o tipo de contato, assim como o contato com o meio ambiente, estando descrito abaixo. A figura 20 mostra o esquema simplificado desta distinção.

Abrasão a dois corpos: (fig. 20a) ocorre quando uma superfície áspera ou partículas abrasivas fixas deslizam sobre a superfície sendo desgastado MISRA & FINNIE (1980). As superfícies mantêm uma orientação constante entre si durante o período de contato, MOORE (1974). Pode-se considerar como desgaste abrasivo a dois corpos, operações de usinagem (lixamento, retifica etc.), embora nestes casos a remoção seja intencional MISRA & FINNIE (1980).

Abrasão a três corpos: (fig. 20b) por sua vez, ocorre quando existem abrasivos livres, interpostos entre duas superfícies em movimento e as partículas soltas podem ter movimento relativo entre si, além de sofrerem rotação durante o deslizamento sobre a superfície desgastada, MISRA & FINNIE (1980).

A abrasão a três corpos engloba a grande maioria dos problemas de desgaste de equipamentos industriais e agrícolas, embora a maior parte dos estudos existentes tenham sido efetuados com procedimentos de ensaio a dois corpos, EYRE (1978) e MOORE (1974).

FIGURA 20 - Distinção esquemática entre abrasão a dois corpos e a três corpos, ZUM GAHR (1987).

III.5.3 - Mecanismo de desgaste por abrasão

Mecanismos de desgaste descrevem as interações energéticas e materiais entre os elementos de um tribosistema. Vários mecanismos foram propostos para explicar como o material é removido de uma superfície durante a abrasão, mas o principal foi proposto por KHRUSHCHOV e BABICHEV, citados por WAINER et al. (1992). Os autores citam dois processos agindo quando o abrasivo entra em contato com a superfície: o primeiro, seria a formação de um sulco devido a deformação plástica, porém sem remoção do material, o segundo, a remoção do material da superfície na forma de pequenos cavacos.

MOORE (1974), denominou de micromecanismos as formas de remoção de material e degradação microestrutural da superfície desgastada. A figura 21 mostra os principais micromecanismos que têm sido observados e identificados, que são:

mecanismo dúcteis: - microcorte;
- sulcamento.

mecanismos frágeis: - microtrincamento ou lascamento.

O **microcorte** consiste na formação de pequenos cavacos, quando as tensões de cisalhamento impostas pelo deslocamento da partícula abrasiva sobre a superfície são suficientemente elevadas para a ruptura do material (ou fase) dúctil, mostrada na figura 21a.

O **sulcamento** resulta da ação das partículas abrasivas deformando plasticamente a superfície de um material (ou fase) dúctil, formando um sulco em seu trajeto, conforme ilustra a figura 21b. O material acumulado à frente da partícula escoar para as duas bordas laterais do sulco e não há propriamente perda de massa durante essa formação de sulco. Entretanto, a interação de diversas partículas abrasivas com a superfície provoca um resultado global de remoção do material.

O **microtrincamento ou lascamento** é um processo de fragmentação da superfície frágil, pela formação e crescimento de trincas, devida à ação da partícula abrasiva, conforme a figura 21c, ZUM GAHR (1987).

A severidade de desgaste por estes mecanismos para um dado material abrasivo, dependerá grandemente da magnitude das forças atuantes. O fenômeno interfacial envolvido é complexo e os vários mecanismos de desgaste podem ocorrer de forma combinada, somando-se a dependência de diferentes fatores que podem favorecer maior ou menor severidade no desgaste.

FIGURA 21 - Micromecanismos de desgaste abrasivo, MOORE (1974).

III.5.4 - Ensaios de desgaste abrasivo

Diversos autores indicam a impossibilidade de se encontrar um ensaio universal para o desgaste abrasivo, dada a grande complexidade do fenômeno e as variações de comportamento em diferentes situações. Ressalta-se ainda que o desgaste não é uma propriedade intrínseca do

material desgastado, mas depende da combinação de todos os materiais presentes e dos fatores envolvidos no processo de desgaste como um todo, CZICHOS (1977). Portanto o ensaio de desgaste é a ferramenta que é usada para enfocar o custo e consequências de desgaste. Na continuação apresentamos os três métodos de desgaste abrasivo que foram desenvolvidos pela Wear and Erosion Committee of the American Society for Testing Materials (ASTM).

Ensaio de abrasão por goivagem ou por sulcamento - é a forma de desgaste mais difícil de se avaliar. O equipamento mais usado para simular este tipo de abrasão é o britador de mandíbulas, conforme esquematizado na figura 22, BUDINSKI (1994) e DIESBURG & BORIK (1978). Os britadores são amplamente usados em mineração, onde transformam grandes rochas em pequenas.

FIGURA 22 - Representação esquemática de um britador de mandíbulas para ensaio abrasivo por goivagem, ZUM GAHR (1987).

O ensaio abrasivo a baixa tensão - este método descreve uma das práticas mais amplamente usadas para se medir a resistência à abrasão de sólidos e, mais recentemente de camadas. Um esquema do ensaio é mostrado na figura 23. A amostra a testar é um bloco retangular que é

pesado e carregado oposto ao disco giratório, que é recoberto com borracha; um tipo específico de areia flui entre a amostra e o rotatório para um tempo definido, e o volume de material gasto da superfície do bloco é determinado por pesagem, BUDINSKI (1994).

FIGURA 23 - Representação gráfica do equipamento para ensaio de desgaste abrasivo a baixa tensão, ASTM G65-91 (1991).

O **ensaio abrasivo a alta tensão** - é o mais utilizado internacionalmente e tem o seu procedimento estabelecido pela norma ASTM G99-90 (1990). O desgaste por abrasão a alta tensão é o tipo de desgaste que mais ocorre nos equipamentos e peças das indústrias, sendo responsável por mais de 50% dos fenômenos de desgaste ocasionados. Em muitos componentes este tipo de desgaste é o que mais propicia a deterioração das peças e equipamentos, fato este que motivo sua escolha para o presente trabalho na parte experimental. A figura 24 mostra uma representação esquemática do equipamento de desgaste tipo “pino-sobre-disco” usado para este ensaio.

O equipamento utiliza um eixo acionado acoplado a um disco girante. A amostra pino a ser ensaiada é pressionada sobre o disco que está girando, por meio de uma carga específica, normalmente por meio de um braço de alavanca com contra-peso para a aplicação da carga diretamente acima do pino (fig. 24). Os corpos de provas são pesados antes e após do

ensaio e a perda de massa é determinada. Para possibilitar a comparação entre vários metais, torna-se necessário converter a perda de massa para perda de volume em milímetros cúbicos, devido a grande diferença nas densidades dos materiais, ASTM G99-90 (1990). As seguintes equações são usadas para a determinação da perda por desgaste do pino.

$$\text{PERDA DE MASSA. g} = \frac{m_i - m_o}{m_i} \quad (6)$$

$$\text{PERDA DE VOLUME. mm}^3 = \frac{\text{Perda de Massa. g}}{\text{Densidade. g/cm}^3} \times 1000 \quad (7)$$

FIGURA 24 - Esquema simplificado de uma máquina de ensaio de desgaste abrasivo do tipo "pino-sobre-disco", ASTM G99-90 (1990).

A quantidade de desgaste, em geral, depende de vários fatores do sistema, tal como a carga aplicada, característica da máquina, velocidade de deslizamento, distância de deslizamento, o meio ambiente e as propriedades do material, ASTM G99-90 (1990). A ampla disseminação deste método está associada a um baixo custo de ensaio, facilidade de operação e reprodutibilidade de resultados, flexibilidade e facilidade de instrumentação (WEAR: Testing Machine 1988), o que permitiu o desenvolvimento de muitos trabalhos fundamentais sobre o fenômeno de desgaste, EYRE (1978); DIESBURG & BORIK (1978) e GOHR (1985). A tabela 4 apresenta condições típicas de ensaios abrasivos a altas tensões.

TABELA 4 - Exemplos típicos de parâmetros fixados em ensaio de abrasão do tipo "pino sobre lixa".

ENSAIOS DE PINO SOBRE LIXA			
Corpo de prova - diâmetro (mm)	2	6	6,3
- comprimento (mm)	15-20	-	25
Rotação do disco abrasivo (rpm)	60	106	(*)
Tempo de ensaio (s)	-	166	420
Distância de abrasão (m)	15	104,6	12,8
Carga aplicada (N)	2,9	0,98-9,81	66,7

(*) Suporte fixo do abrasivo e corpo de prova girando a 20rpm.

III.5.5 - Fatores que afetam o desgaste abrasivo

Segundo TYLCZAK & ALBANY (1992) os fatores que afetam a perda por desgaste abrasivo incluem: o tipo de abrasivo e suas características, velocidade de deslizamento, temperatura, carga, lubrificação, umidade e efeitos corrosivos.

Abrasivo.- as características do abrasivo, tais como dureza, tenacidade, tamanho e geometria do abrasivo contribuirão com o desgaste.

Dureza do abrasivo - a taxa de desgaste depende do grau de penetração da superfície pelo abrasivo e está portanto relacionada à dureza superficial do material., NATHAN & JONES (1967). Quando a dureza abrasiva excede a dureza do material, ela é capaz de penetrar à superfície e cortar ou remover o material. A relação entre dureza do abrasivo e dureza do material (H_a/H_m) indica três comportamentos distintos com relação à velocidade de desgaste (fig. 25). Para H_a/H_m entre 0,7 a 1,1 o desgaste é pequeno; para H_a/H_m entre 1,3 a 1,7 o desgaste é elevado, havendo indícios que esta independe da dureza do abrasivo. Na faixa intermediária há uma região de transição, com o desgaste aumentando com a relação H_a/H_m , WAINER et al. (1992).

FIGURA 25 - Velocidade de desgaste relativo em função da razão entre dureza do abrasivo e dureza do metal, WAINER et al. (1992).

Geometria das partículas abrasivas - o formato da partícula abrasiva influencia nos sulcos produzidos no material. Ele também influencia no contato da carga e a transição do contato elástico para plástico. Experimentos tem confirmado que menos desgaste ocorre quando os materiais são desgastados por partículas arredondadas, em comparação com as pontiagudas. Quanto mais agudas forem as arestas das partículas abrasivas maior será sua ação abrasiva, e quando aliado ao impacto ou fortes pressões, estas partículas podem penetrar na superfície mais profundamente e, dependendo do ângulo de ataque (β) pode provocar a formação de cavacos, conforme mostra a figura 26 (β_c = ângulo de ataque crítico), TYLCZAK & ALBANY (1992).

FIGURA 26 - Influência da geometria da partícula abrasiva no desgaste abrasivo, TYLCZAK & ALBANY (1992).

Tamanho do abrasivo - o volume do material removido aumenta com o tamanho da partícula abrasiva. NATHAN e JONES citados em NOBLE (1984) mostraram que o volume removido no desgaste de vários materiais metálicos, aumenta linearmente com o tamanho da partícula abrasiva, sendo que esta variação é bastante acentuada até um tamanho crítico de partícula e a partir dele, a variação é menos sensível, conforme mostrado na figura 27. A tenacidade das partículas abrasivas é um importante fator durante a abrasão. A perda do material pode aumentar quando a tenacidade do abrasivo aumenta, TYLCZAK & ALBANY (1992).

Velocidade de Deslizamento - o volume de material removido por abrasão aumenta ligeiramente com a velocidade de deslizamento até 2.5m/seg. Este aumento de desgaste pode ser atribuído ao aquecimento da superfície provocada pelo atrito das partículas abrasivas, o que provoca uma diminuição das propriedades mecânicas do material, TYLCZAK & ALBANY (1992).

Temperatura - a influência de temperaturas elevadas em peças metálicas sujeitas à abrasão por partículas metálicas ou não metálicas, manifesta-se mesmo sob fraca pressão. Com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de desgaste, devido à diminuição da dureza e do limite convencional de elasticidade.

FIGURA 27 - Velocidade de desgaste em função do tamanho do abrasivo, WAINER et al. (1992).

Carga - aumentando a carga aumenta-se a taxa de desgaste. Há também um ponto crítico de carga em que ocorre primeiramente o emperramento antes do que aumente a taxa de desgaste.

Dureza do material - tem sido indicado como uma das principais propriedades associadas ao desempenho contra o desgaste. As maiores durezas correspondem a resistências maiores. Logicamente, os abrasivos menos duros terão ação menos violenta.

Umidade - a umidade tem forte influência nas taxas do desgaste abrasivo. Usualmente as taxas de desgaste aumentam com o teor de umidade na atmosfera mas há ocasiões em que o efeito é o contrário. A predição do efeito da umidade para qualquer caso particular é difícil. Estudos realizados por RABINOWICZ (1965) mostraram que, quando a umidade é controlada, dados de desgaste abrasivo devem ser reprodutíveis (dentro $\pm 2\%$). Quando a umidade não é controlada, a variação na taxa de desgaste de 10 para 20% torna-se possível.

Efeito corrosivo - o desgaste abrasivo é aumentado por condições corrosivas, particularmente um baixo pH.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 - EQUIPAMENTO

O sistema de nitretação por plasma utilizado neste trabalho foi construído no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, (EESC) Universidade de São Paulo (USP). A figura 28 mostra os principais componentes de instalação do sistema de nitretação por plasma.

FIGURA 28 - Esquema do equipamento de nitretação por plasma.

Câmara de nitretação - o reator de plasma consiste de uma câmara de forma cilíndrica fabricado em aço inoxidável de diâmetro interno de 300mm e altura de 300mm, resultando num volume de 0.021m^3 . O catodo (porta-amostra) consta de uma chapa de 90mm de diâmetro e altura de 4mm, com blindagem elétrica permitindo uma maior eficiência no tratamento. Duas flanges de aço inoxidáveis são usadas para fechar a câmara. Na flange superior (móvel) é conectado o terminal positivo da fonte de potência. A flange inferior possui 7 orifícios, dos quais um central por onde passa o termopar de cromel-alumel eletricamente isolado. Os 6 orifícios periféricos são ocupados por conexões necessárias de instrumentação, evacuação da câmara (1), entrada de gases (2), etc.. As vedações das partes superior e inferior foram feitas com gaxeta "L" de viton. Uma janela posicionada na parte dianteira da câmara serve para visualizar o tratamento.

Sistema de vácuo - a câmara é evacuada por uma bomba mecânica rotativa, modelo E2M8 da Edwards, seguida por uma válvula de isolamento solenóide (PV25EK-Edwards), montada na linha de entrada. A válvula de isolamento é eletricamente ligada em paralelo com o motor. Uma válvula diafragma está situada na entrada da câmara. Em todas as interligações bomba/câmara e válvulas usou-se mangueiras de borracha adequadas para sistemas de vácuo.

Fonte de Tensão - esta fonte consiste de um sistema de retificação que recebe tensão da rede (220V-ac). Possui uma tensão máxima de saída de 800V, dc, ajustável continuamente, com uma potência máxima de 2KVA. Além da tensão dc, uma tensão pulsada (onda quadrada), também pode ser obtida, com frequência variável de 1-10kHz, e ciclo de trabalho de 30-90%.

Sistema de processamento de dados - este sistema dispõe de uma placa conversora com 8 canais a/d e 2 canais d/a, permitindo saída para o microcomputador da linha Pentium. O software utilizado no processamento de dados foi desenvolvido pela Indústria de Aparelhos Médicos - Científicos

Fac. Ltda., utilizando a linguagem LabView e placas a/d da National Instruments. Esta linguagem de programação por objeto orientado é composta de aquisição de dados, controle das variáveis e armazenamento da informação. A figura 29 mostra o fluxograma utilizado na leitura dos dados.

FIGURA 29 - Fluxograma geral do programa de aquisição de dados, durante o tratamento de nitretação por plasma.

A câmara, a fonte de tensão e a bomba de vácuo foram montadas formando um sistema compacto único, dotado de mostradores digitais que permitem o monitoramento de todas as variáveis requeridas para o tratamento. A figura 30 mostra a foto do sistema de ionitretação usado para este trabalho.

Nesta figura, no lado direito da câmara, na parte superior, há um painel de controle composto, da esquerda para a direita, de uma chave liga/desliga do pulsado; liga/desliga da fonte; liga/desliga do painel de leitura; ajuste grosso e fino da corrente e tensão; ajuste de frequência e ciclo de trabalho. Na parte inferior do lado esquerdo da câmara há outro painel de controle formado, da esquerda para a direita, de duas válvulas agulha; válvula diafragma; chave liga/desliga da bomba de vácuo; liga/desliga do solenóide. Ao lado direito há um painel de leitura para a pressão

(2 mostradores), leitura de temperatura (1 mostrador), leitura da frequência (1mostrador), leitura do ciclo de trabalho (1 mostrados), leitura de tensão na câmara (1 mostrador) e leitura da corrente (1 mostrador).

FIGURA 30 - Foto do equipamento de nitretação por plasma ligado ao microcomputador para aquisição de dados.

IV.1.1 - Operação do equipamento

Para iniciar a operação, primeiramente a amostra é minuciosamente limpa e colocada no catodo (porta-amostra), em seguida a câmara e fechada, e o anodo e catodo são ligados à fonte de energia. Então o sistema é evacuado abrindo-se as válvulas solenóide e diafragma para a produção de vácuo na câmara, até à pressão de aproximadamente 4×10^{-2} mbar. Abre-se a válvula de agulha (V1) para evacuação das mangueiras até 10^{-1} mbar, fechando V1 nesta pressão, e deixa-se novamente a pressão atingir 4×10^{-2} mbar. Na continuação, abre-se o regulador de gás até 3 kgf/cm^2

(a mistura gasosa usada para nosso experimento é de 20%N₂ - 80%H₂). Em seguida, abre-se V1 para se purgar a câmara até 2 mbar., e fecha-se logo após V1 e válvula diafragma. Imediatamente liga-se a fonte de tensão na pressão de 10⁻¹ mbar, e aumenta-se a voltagem lentamente, até a luminescência característica do processo surgir. Uma vez que a luminescência está acesa, a corrente e voltagem são lentamente aumentadas e começa o bombardeamento iônico aquecendo a peça. Se durante o aquecimento se produzirem faíscas na luminescência, é sinal que existem ainda algumas impurezas na superfície, e que estão sendo limpas. Depois de limpa a amostra aumenta-se a temperatura, até atingir o valor desejado. Nesta fase ajusta-se a pressão e corrente para a condição de trabalho. Neste ponto o operador iniciará o controle do tempo de tratamento. Depois que o tratamento é completado, desliga-se o equipamento e a amostra poderá resfriar dentro da câmara. Quando a temperatura da amostra atingir um valor próximo à temperatura ambiente, a pressão da câmara é aumentada por admissão de ar. Em seguida, se abre a câmara e a amostra é retirada.

IV.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seqüência do experimento foi dividida de acordo com o fluxograma mostrado na figura 31.

FIGURA 31 – Fluxograma de procedimento experimental para nitretação.

IV.2.1 - Material

O material usado para a confecção das amostras foi o aço “maraging” cuja composição química, parâmetros de tratamento térmico e denominação das várias normas são apresentadas nas tabelas 5, 6 e 7. A martensita de baixo carbono formada depois do tratamento de solubilização é relativamente mole, apresentando uma dureza de 33 a 34HRC.

TABELA 5 - Composição química do aço “maraging”.

ELEMENTO QUÍMICO (% em peso)								
C	Si	Mn	C	Ni	Mo	V	Co	Outros
0.03 max.	0.10 max.	0.10 max.	-	18.0	4.20	-	12.3	Ti=1.60 Al=0.15

TABELA 6 - Parâmetros dos tratamentos térmicos do aço “maraging”.

Austenitização	Meio de tempera	Revenido	Envelhecimento
Sol. 820°C	ar	-	480°C, 3h

TABELA 7 - Denominação do aço segundo várias normas.

Fabricante	Denominação Fabricante	Denominação DIN	Tipo aço
Aços Bhoeler	W725	X 3Ni Co Mo 18 8 5	Aço Maraging

IV.2.2 - Preparação das amostras

IV.2.2.1 - Seccionamento ou corte

Os cortes das amostras foram executados numa máquina de corte de tipo CUT-OFF, com refrigeração de óleo solúvel em água, tendo como ferramenta o disco abrasivo de alta rotação. Em seguida, as amostras foram usinadas no formato cilíndrico, com dimensões de 10mm de diâmetro e 10mm de altura, conforme estabelecido pela norma ASTM G99-90 "Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-On-Disk Apparatus". As faces foram retificadas garantindo o paralelismo entre elas, característica fundamental para o tratamento de nitretação por plasma, e os ensaios de dureza e abrasão.

IV.2.2.2 - Montagem - embutimento

As amostras após serem retificadas foram montadas num pequeno tubo de metal (no centro), de aproximadamente 30mm de diâmetro e 15mm de espessura, com a superfície da amostra a ser lixada e polida, exposta num dos lados do tubo.

Em seguida foi preparada a resina a ser despejada no tubo até preenche-lo. A resina endurece em algumas horas, produzindo um material resistente, e conveniente para o manuseio e sustentação das amostras durante as etapas seguintes de preparação da superfície. A montagem e embutimento das amostras é de grande importância, pois além de facilitar o manuseio da peça, evita seu abaulamento durante o lixamento e polimento, o qual influenciará nos tratamentos subseqüentes.

IV.2.2.3 - Lixamento e polimento

Estas etapas envolvem as seguintes operações básicas:

Lixamento - neste estágio, a superfície de cada amostra foi lixada manualmente com lixas com as seguintes grãos → 80, 150, 240, 320, 400, 500 e 600. Em cada um desses estágios de lixamento, o corpo de prova é movimentado sobre a superfície de tal maneira que os riscos sejam formados apenas numa direção. O lixamento com cada lixa foi efetuado até o ponto em que os riscos produzidos no estágio anterior desaparecessem totalmente.

Polimento - após o lixamento as amostras foram polidas inicialmente com óxido de cromo ($10\mu\text{m}$) e posteriormente com alumina (Al_2O_3) em solução aquosa com tamanhos de partículas de $0.3\mu\text{m}$ e $0.05\mu\text{m}$.

Limpeza - um dos estágios importantes da sequência de preparação de uma amostra, tanto para o tratamento de nitretação iônica, assim como para a análise metalográfica, é a limpeza. A amostra geralmente está impregnada com resíduos oriundos dos processos de corte, embutimento, lixamento e polimento. Devido a isso as amostras foram limpas com água e álcool após cada estágio de preparação, e posteriormente foram secas rapidamente através de um jato de ar quente. Antes da nitretação foram também limpas com acetona em um vibrador ultra-sônico.

IV.2.3 - Endurecimento por envelhecimento

Nas amostras preparadas, antes de serem endurecidas por envelhecimento (precipitação), foram realizadas as medidas de dureza HRC. Para efetuar estas medidas utilizou-se uma máquina de tipo Dia Testor2 RC, com uma carga de 150Kg e um penetrador de diamante.

O tratamento de envelhecimento foi efetuado em temperaturas de 480 e 500°C para tempos de 1/2, 1, 2, 4 e 8h, depois mediu-se novamente as durezas usando a técnica anterior, visando-se a determinação dos picos de dureza. As amostras tiveram que ser novamente polidas e limpas, devido ao fato de que durante o tratamento de envelhecimento, as mesmas ficaram impregnadas de sujeira ou poeira.

IV.2.4 - Nitretação por plasma

As amostras preparadas envelhecidas e não envelhecidas, antes de serem colocadas no reator foram limpas com álcool (mergulhadas durante 10min.) e secas. Após a introdução das mesmas no reator foi feito um vácuo ($\sim 6 \times 10^{-2}$ mbar). Para todos os experimentos usou-se uma mistura gasosa de 20%N₂ - 80%H₂. O tratamento de nitretação por plasma foi realizado em corrente contínua (grupo A) e corrente pulsada (grupo B). No caso de corrente contínua usou-se as temperaturas de 450 e 500°C para tempos de 3, 5 e 10 horas respectivamente. Para o tratamento em corrente pulsada usou-se freqüências de 2, 4, 6 e 10kHz para as mesmas temperaturas, com tempo de 3h. As tabela 8 e 9 indicam as condições de tratamento para corrente contínua, e corrente pulsada respectivamente.

Grupo A:

TABELA 8 - Condições de tratamento para nitretação por plasma em corrente contínua.

NITRETAÇÃO EM CORRENTE CONTÍNUA				
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h.)	Tensão (V)	Corrente (mA)
450 (± 5)	6	3	462	332 (± 5)
450 (± 5)	6	5	458	336 (± 5)
450 (± 5)	6	10	463	394 (± 5)
500 (± 5)	6	3	545	385 (± 5)
500 (± 5)	6	5	515	447 (± 5)
500 (± 5)	6	10	531	393 (± 5)

Grupo B:

TABELA 9 - Condições de tratamento para nitretação por plasma em corrente pulsada.

NITRETAÇÃO EM CORRENTE PULSADA						
Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência (kHz)
450 (± 5)	6	3	516	430 (± 5)	75	2
450 (± 5)	6	3	530	414 (± 5)	75	4
450 (± 5)	6	3	534	415 (± 5)	75	6
450 (± 5)	6	3	519	403 (± 5)	75	10
500 (± 5)	6	3	629	564 (± 5)	75	2
500 (± 5)	6	3	586	544 (± 5)	75	4
500 (± 5)	6	3	589	497 (± 5)	75	6
500 (± 5)	6	3	579	509 (± 5)	75	10

IV.2.5 - Caracterização das amostras

Após os tratamentos de nitretação as amostras foram cortadas transversalmente para observações metalográficas e ensaios de microdureza.

Metalografia - na preparação metalográfica das amostras usou-se o mesmo procedimento dos itens (IV.2.2.2 e IV.2.2.3). Mas neste caso exigiu-se maior cuidado por se tratar da observação de um filme duro, sobre um substrato relativamente mole. Nas etapas de lixamento e polimento, evitou-se o abaulamento das bordas colocando-se em volta das mesmas, anéis de aço para auxiliar na retenção das bordas. Para o ataque metalográfico, foi usado o reagente Nital 5%, e as fotomicrografias realizadas em microscópio Carl-Zeiss modelo Axiotech, com a técnica de contraste de interferência diferencial.

Microdureza e espessura da camada - os valores de microdurezas e espessuras das camadas foram obtidos, utilizando-se uma bancada metalográfica Zeiss Neophot 32, com microdurômetro Vickers modelo Zeiss mhp 100 Microhardness Tester, acoplada a um microcomputador. As durezas foram obtidas com carga de 100 gramas. Para as correlações de microdureza-profundidade várias indentações foram feitas em cada profundidade, de acordo com a norma JIS G0562 "Standards update - Method of Measuring Nitrided Case Depth for Iron and Steel", conforme mostra a figura 32. Esta norma também foi utilizada como guia nas medidas das profundidades das camadas de difusão e composta. Para medir as indentações de microdureza e a espessura da camada usou-se um sistema de análise e processamento de imagem através do programa Qwin (Leica Q500mc).

FIGURA 32 - Disposição de pontos na medição de microdureza do aço "maraging" nitretado em corrente contínua a 450°C durante 5h. (peça não envelhecida)

Ensaio de desgaste - os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados num abrasômetro a dois corpos tipo pino-sobre-disco, com lixa de SiC de 500 μ m (mesh). A lixa foi fixada em disco giratório. Após 200 giros a amostra era limpa e pesada. Uma carga constante de 154gm. foi aplicada sobre a amostra. Assim a superfície plana da amostra, era friccionada contra a superfície da lixa (rotação de 53rpm). O desgaste foi investigado em condições não lubrificadas e em temperatura ambiente. Cada amostra foi ensaiada com 2000 voltas, com pausa a cada 200 voltas, para pesagem da amostra. O desgaste das amostras foi quantificado pela perda de peso percentual com relação à massa inicial (Eq. 6), isto é:

$$\% \text{ PERDA DE MASSA} = \frac{m_i - m_p}{m_i}$$

onde:

m_i = massa inicial;

m_p = massa da amostra para o número de giros específico.

Em cada pausa a amostra foi limpa e pesada numa balança com 0,0001g de precisão da marca Mettler. Uma nova lixa foi usada em cada ensaio. Os procedimentos de ensaio foram realizados de acordo com a norma ASTM G99-90.

Difratometria de raios-X - o emprego desta análise permitiu determinar as fases presentes na superfície das amostras nitretadas. O equipamento usado foi um difratômetro de marca Rigaku Rotaflex, utilizando-se um tubo de radiação de Cu. As amostras foram analisadas por meio da técnica de varredura contínua, com uma constante de tempo 2s e uma velocidade de varredura de 1°/min, com 2θ variando de 3° a 120°.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - CURVAS DE ENVELHECIMENTO

Com o intuito de se determinar os picos de dureza, amostras do aço “maraging” foram endurecidas por precipitação em temperaturas de 480° e 500°C com diferentes tempos de tratamento. Os resultados dos valores de dureza Rockwell “C” em função do tempo para cada temperatura de tratamento, estão mostrados na figura 33, onde também se comparam os resultados deste trabalho com os resultados obtidos por CEREZO & SMITH (1993), usando aço “maraging” de grau 300, tratado a 510°C. A dureza do material antes de ser envelhecido era de 33-34HRC. Verifica-se a efetividade do tratamento de endurecimento, bem como a estreita concordância entre os dados.

FIGURA 33 - Dureza Rockwell “C” em função do tempo.

Observa-se, nestas duas curvas, que o aumento de dureza é significativo no começo do envelhecimento, e o pico de dureza é alcançado depois de 30 minutos. As amostras envelhecidas a 500°C apresentaram os valores mais altos de durezas. Este pico de dureza possivelmente está associado a uma fina dispersão de precipitados dos compostos intermetálicos Ni_3Mo e Ni_3Ti , nos contornos das ripas martensíticas e nas discordâncias. Observa-se que ocorre uma queda ligeira na dureza após 4 horas de tratamento, indicando o início do superenvelhecimento, no qual ocorre a reversão de martensita para austenita, e o coalescimento dos precipitados endurecedores, diminuindo a dureza do material. CEREZO & SMITH (1993) encontraram resultados semelhantes durante o tratamento de envelhecimento, usando aço “maraging” de grau 300 a 510°C. Os autores definem três principais etapas na seqüência de envelhecimento: a primeira, é a etapa de precipitação em tempos < 30min.; a segunda, reações de envelhecimento próximas ao pico de dureza em tempos de 30min. para 8horas, em nosso caso esse intervalo de tempo situa-se entre 30min a 4horas; e por último o superenvelhecimento em tempos > 8horas. Tendo em vista, que as durezas mais altas foram obtidas a 500°C em tempos de 2 a 4 horas, foi usado o tempo base de 2 horas, para os tratamentos de envelhecimento das amostras.

A figura 34 mostra a microestrutura de uma amostra envelhecida a 500°C por 2 horas, com ataque de reagente Nital 5%. Nesta amostra ficam evidenciadas as presenças dos pacotes e ripas de martensita.

FIGURA 34 - Micrografia ótica do aço "maraging" no estado envelhecido, 500°C - 2 horas. Ripas e pacotes de martensita. Aumento: 230 X.

V.2 - NITRETAÇÃO POR PLASMA

Visando-se o melhor entendimento dos resultados, os mesmos são apresentados separadamente, para os casos de corrente contínua e pulsada.

V.2.1 - GRUPO A: USO DE CORRENTE CONTÍNUA

V.2.1.1 - Perfis de dureza

Os perfis de dureza das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação a 450° e 500°C para 3, 5 e 10h, são mostrados na figura 35 e 36. Pode-se observar que a camada superficial apresenta um pico de dureza entre 871 - 770HV, e a dureza da camada de difusão gradualmente diminui com um aumento em distância da superfície. Além disso, não existe muita diferença nos valores de dureza entre as amostras envelhecidas (E) e com envelhecimento simultâneo com a nitretação (NE). Nota-se também que as durezas superficiais mais altas são obtidas em temperaturas de 450° para 3h, isto é 871HV na amostra envelhecida (E) e 857HV na amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação (NE). Com o aumento do tempo de nitretação as durezas tendem a diminuir, chegando a medir 858HV na amostra envelhecida e 829HV na amostra (NE) para 10h de tratamento. Situações semelhantes foram observadas para tratamentos em temperatura de 500°C; a nitretação nesta temperatura produz a dureza mais alta em 3h, isto é 858HV na amostra envelhecida e 830HV na amostra (NE), enquanto que para 10h de tratamento caiu a dureza para 773HV na amostra (E) e 770HV na amostra (NE). Segundo KUPPUSAMI et al. (1993) isto pode ser devido ao fato de que, quanto mais alta a temperatura e tempos longos de tratamento, as amostras estarão mais expostas ao plasma e à produção de precipitados de nitretos grossos dentro da camada é maior, portanto diminuindo sua dureza superficial.

FIGURA 35 - Relação de microdureza vs. profundidade, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C.

FIGURA 36 - Relação de microdureza vs. profundidade, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 500°C.

OZBAYSAL e INAL (1986) estudaram a possibilidade de se combinar o tratamento de envelhecimento com a nitretação por plasma em aço “maraging” de grau 300, confirmando que é possível endurecer simultaneamente a matriz e a superfície, evitando ao mesmo tempo a reversão de austenita.

A obtenção de valores elevados de dureza na superfície da camada nitretada pode ser explicada através dos estudos realizados por O'BRIEM (1991); EDENHOFER (1974b) e INAL et al. (1990), na qual observaram que quando a concentração de nitrogênio aumenta na superfície, precipitados coerentes, muito finos são formados, quando o limite de solubilidade de nitrogênio é excedido. Os precipitados podem existir nos contornos e interior dos grãos. Estes precipitados de nitretos de ferro ou outros elementos formadores de nitretos, deformam a rede, e por conseguinte aumentam substancialmente a dureza do material. Com o aumento do tempo de tratamento pode ocorrer um decréscimo nos níveis de dureza devido provavelmente ao crescimento dos nitretos, KUPPUSAMI et al. (1993).

V.2.1.2 - Metalografia

A microestrutura das amostras, após ataques com Nital 5%, reagente adequado para este tipo de aço, consiste de uma camada composta (branca) e uma zona de difusão ou somente de uma zona de difusão.

Sabe-se através da literatura que, com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento, paralelamente aumenta a espessura total da camada nitretada. Isto foi comprovado através dos resultados obtidos neste experimento, trabalhando nas temperaturas de 450° e 500°C para tempos de 3, 5 e 10h respectivamente, mostrando que o crescimento da camada é governado pelas leis de difusão. Isto pode ser melhor observado através da figura 37, na qual as amostras nitretadas a 450°C apresentam menor espessura das camadas do que as amostras nitretadas a 500°C, tanto para

as amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação.

Em temperaturas de 450°C durante 3h, a espessura da camada nitretada foi de aproximadamente 38.91µm na amostra previamente envelhecida, e de 52.5µm na amostra não envelhecida, aumentando a espessura para 78.75µm na amostra (E) e 85.31µm na amostra (NE) para 10h de tratamento. As amostras nitretadas a 500°C nos mesmos tempos, sofreram um incremento na espessura das camadas, ficando em torno de 84µm na amostra (E) e 91µm na amostra (NE) para 3h de nitretação, e de 160µm na amostra (E) e 167µm na amostra (NE) para 10 h de tratamento.

O crescimento da camada nitretada, para elevadas temperaturas e em tempos longos de tratamento (fig. 40 e 43) é decorrente do fato de que o nitrogênio apresentou maior potencial de difusão na matriz, aumentando conseqüentemente a espessura da camada. De acordo com a lei de difusão, a zona de difusão produzida em tempos de tratamentos curtos e baixa temperatura será relativamente fina. Tal como ocorreu na amostra envelhecida nitretada a 450°C durante 3h (fig. 38).

As fotomicrografias das amostras nitretadas a 450°C podem ser observadas nas figuras 38 a 43. As matrizes constituem-se de martensita substitucional, em todas as fotomicrografias presentes neste trabalho.

FIGURA 37 - Relação de profundidade da camada vs. tempo para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450° e 500°C.

FIGURA 38 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 3h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 39 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 5h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 40 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 450°C durante 10h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 41 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 3h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 42 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 5h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 43 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C durante 10h.- Aumento: 230 X.

WOLFGANG (1990) realizou estudos mostrando dois fatores importantes concernentes à homogeneidade da estrutura nitretada e a espessura da camada. As propriedades mecânicas mostraram ser consideravelmente melhores, em relação as características de tenacidade e antifadiga, se a camada de composto consistisse somente de fase γ' , enquanto que, com uma camada composta polifásica ($\gamma' + \epsilon$), existirão altas tensões internas inerentes à região de transição, entre as diferentes estruturas do reticulado (cúbico de face centrada e hexagonal), as quais podem dar origem a microfendas, mesmo quando uma ligeira tensão externa é sobreposta. Esta camada composta de duas fases é muito mais frágil.

Ótimas propriedades podem ser obtidos com uma camada composta monofásica de espessura mínima necessária aos requisitos mínimos de propriedades específicas de desgaste e resistência à corrosão. De acordo

com EDENHOFER (1974b) e WOLFGANG (1990) um controle cuidadoso do processo por meio da taxa de “sputtering”, permite encontrar essas condições; outros fatores como temperatura e tempo também podem influenciar no crescimento da camada composta.

A camada composta (branca) é constituída de γ^I - Fe₄N ou ϵ - Fe₂₋₃N, podendo ainda ser formada pela mistura destas fases. A evolução da espessura da camada branca em função do tempo de nitretação, está representada na figura 44. A amostra envelhecida nitretada durante 3h não apresenta camada composta (no ensaio de microscopia ótica), mas sim uma camada de difusão de aproximadamente 38,91 μ m (fig. 38). O mesmo ocorreu no caso da amostra nitretada durante 5 horas (fig. 39). Com o aumento do tempo de nitretação para 10 horas, aparece a camada branca de forma descontínua, chegando a medir 3,24 μ m de espessura (fig. 40). No caso das amostras não envelhecidas nitretadas, nos mesmos tempos 3, 5 e 10h a camada branca já é visível nas primeiras 3h de tratamento, com aproximadamente 5 μ m de espessura (fig.41). As amostras nitretadas a 500°C apresentam o aparecimento de uma frente de transformação que avança com o aumento do tempo de tratamento (figuras 45 a 49). No caso do tratamento durante 10 horas (fig. 46 e 49), essa frente de transformação tomou quase completamente a camada de difusão. A camada branca tornou-se bem distinta apenas no caso da amostra tratada durante 10 horas (fig. 49).

A zona de difusão é decorrente segundo o modelo de Kolbe, da deposição de precipitados instáveis FeN, que são posteriormente estabilizados para Fe₄N e Fe₂₋₃N. Dessa desestabilização libera-se o nitrogênio que se difunde-se para o interior do material (frente de difusão) formando inicialmente uma solução sólida de nitrogênio na matriz, com pequenos nitretos precipitados homogêneos e dispersos. Com a saturação da matriz os precipitados tornam-se grosseiros.

RIE & SCHNATBAUM (1991) em trabalho com aços sinterizados nitretados observaram que em tempos curtos de tratamento a camada branca foi muito fina e composta de fase γ^I , uma vez que, para tempos

longos de tratamento a camada composta foi mais grossa com surgimento da fase ϵ .

As fotomicrografias das amostras nitretadas a 500°C podem ser observadas por meio das figuras 45 a 49.

FIGURA 44 - Profundidade da camada branca em função do tempo, nas amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450° e 500°C.

FIGURA 45 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente contínua a 500°C durante 3h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 46 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma a 500°C durante 10h. - Aumento: 230 X.

FIGURA 47 - Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma a 500°C durante 3h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 48 - Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma 500°C durante 5h.- Aumento: 230 X.

FIGURA 49 - Micrografia da amostra não envelhecida nitretada por plasma a 500°C durante 10h. - Aumento: 230 X.

V.2.1.3 - ENSAIOS DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste abrasivo utilizados neste trabalho indicam que a nitretação por plasma melhora a resistência ao desgaste do material. Os resultados destes ensaios para as amostras envelhecidas (E) e com envelhecimento simultâneo com a nitretação (NE), a temperaturas de 450° e 500°C em função do número de giros, são mostrados nas figuras 50 e 51. Na figura 50, pode ser visto que a perda de massa aumenta com o incremento do número de giros (tempo), para amostras envelhecidas e não envelhecidas. As amostras envelhecidas antes do tratamento de nitretação apresentaram resistências ao desgaste superiores às obtidos com envelhecimento simultâneo com a nitretação (450°C). A mesma tendência pode ser verificada para o caso das amostras (E) e (NE) nitretadas a 500°C (fig. 51).

Analisando-se as micrografias dessas amostras (figuras 38 a 49), verifica-se claramente que quanto maior o tempo de tratamento, aumenta-se a espessura da camada branca nas amostras envelhecidas e não envelhecidas (figura 40 e 43) contribuindo para o aparecimento da fase ϵ . Examinando a figura 77, verifica-se um pico intenso da fase Fe- α e outros com menor intensidade correspondente a fase Fe₄N, significando que a camada de compostos possui melhor resistência ao desgaste. Na figura 78, os picos correspondentes as fases γ^I - Fe₄N e ϵ - Fe_{2,3}N ficam bem maiores que àquele correspondente ao Fe - α , significando assim uma camada mais espessa, diminuição da dureza superficial e maior perda de massa no ensaio de desgaste (figuras 50 e 51).

A dureza superficial é na maioria dos casos um fator efetivo com respeito a taxa de desgaste, desde que não ocorra a fragilização da camada, isto é evidenciado pelas menores perdas de massa das amostras envelhecidas e nitretadas a 450 e 500°C durante 3h, cujas durezas superficiais são superiores às apresentadas pelas amostras nitretadas nos tempos de 5 e 10h (tabela 10). Outro fator importante está relacionado com a composição da camada branca, sendo que as amostras constituídas de nitretos de ferro (γ^I - Fe₄N) (figuras 38 e 45), proporcionaram melhor resistência ao desgaste abrasivo, uma vez que ela possui melhor ductilidade. Este tipo de camada é citado como responsável para tempos longos de serviço de peças usadas em conformação de plásticos, máquinas e engrenagens, KARAMIS (1993a). As amostras que apresentaram camada branca composta de uma mistura de fases ($\gamma^I + \epsilon$), resultaram maior perda de massa, devido à sua fragilidade inerente.

A aparente ductilidade apresentada pela fase γ^I , segundo KELLER (1972), pode ser explicada pelo fato que o reticulado cúbico de corpo centrado destes nitretos pode oferecer melhores sistemas de planos de escorregamento do que o reticulado hexagonal de nitreto ϵ . Por outro lado LI FENGZHAO et al. (1990) encontrou que a camada branca constituída somente da fase γ^I apresenta grão equiaxial, e que na camada das duas fases ($\epsilon + \gamma^I$), a fase ϵ surge na forma de ripas paralelas, as quais são

distribuídas entre os cristais equiaxial de γ^l . Desse modo uma estrutura predominantemente da fase γ^l , apresenta boa resistência e tenacidade, enquanto que uma estrutura com distribuição irregular das duas fases ($\epsilon + \gamma^l$), será muito frágil.

Os mesmos resultados foram obtidos por GOMES et al. (1992) em aços AISI 4340 e 52100, mostrando através de análise de difração de raios - X, que a camada branca contendo a fase γ^l pura, apresentou uma resistência ao desgaste superior à da camada branca contendo a mistura das duas fases ($\epsilon + \gamma^l$), como confirmou anteriormente Edenhofer B. Por outro lado KARAMIS (1993b) em trabalho com o aço AISI 722M24, observou que a perda de massa total aumentava com o aumento da espessura da camada branca, uma vez que a camada branca muito grossa apresenta uma estrutura porosa e frágil. O autor também observou que uma combinação de alta dureza e camada nitretada pouco profunda é melhor para reduzir a perda de material. Este resultado é coerente com o comportamento de desgaste abrasivo no presente trabalho.

A tabela 10 mostra os resultados dos ensaios de dureza, espessura total da camada e camada branca e perda de massa total das amostras nitretadas por plasma em corrente contínua. A perda total de massa para cada amostra individual em função do tempo de tratamento pode ser vista na figura 52, a qual mostra que existe uma condição de nitretação, que pode minimizar o desgaste em cada temperatura de nitretação. As ótimas resistências ao desgaste nestes ensaios são alcançadas pela nitretação durante 3 horas a 450° e 500°C. Os resultados ilustrados na figura 53 mostram que a composição e a espessura da camada branca, são fatores muito efetivos para reduzir a quantidade de desgaste. Também pode ser visto que a perda total de massa é aumentada com uma camada branca mais grossa.

FIGURA 50 - Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450°C.

FIGURA 51 - Perda de massa em função do número de ciclos, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 500°C.

TABELA 10 - Condições de tratamentos e resultados finais - corrente contínua.

Tempo de Trat. (h)	Temp. de Trat. (°C)	Profundidade da Camada Total (μ m)		Espessura da Camada Composta (μ m)		Máxima Dureza Superficial (HV)		Perda de Massa (%)	
		E	NE	E	NE	E	NE	E	NE
3	450	38.91	52.5	-	5.15	871	857	0.35	0.57
5	450	60.38	66.09	2.34	5.55	863	840	0.39	0.59
10	450	78.75	85.31	3.24	5.77	858	829	0.44	0.69
3	500	84.38	90.96	2.35	10.78	858	830	0.29	0.42
5	500	90.00	100.12	3.04	14.06	836	790	0.40	0.44
10	500	160.27	166.89	9.38	17,81	773	770	0.43	0.45

FIGURA 52 - Variação de perda de massa total em função do tempo, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente contínua a 450° e 500°C.

FIGURA 53- - Variação em perda de massa total com espessura da camada branca, para amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente contínua a 450° e 500°C.

V.2.2 - GRUPO B: USO DE CORRENTE PULSADA

V.2.2.1 - Perfis de Dureza

Existe pouca diferença entre as durezas superficiais das amostras nitretadas em corrente pulsada e em corrente contínua, com a dureza superficial diminuindo progressivamente com o aumento do tempo, temperatura e frequência. As figuras 54 e 55 mostram os perfis de dureza das amostras nitretadas a 450° e 500°C para 3h de tratamento em diferentes frequências. Na figura 54 observa-se que o valor mais alto de dureza correspondeu as amostras tratadas em frequência de 10khz, isto é 875HV nas amostras envelhecidas e 861HV nas amostras não envelhecidas, enquanto que a dureza mais baixa foi obtida nas amostras nitretadas em frequência de 4kHz com valores de 753HV nas amostras (E) e 750HV nas amostras (NE) respectivamente, e sofrendo um pequeno aumento na frequência de 2kHz. A figura 55 mostra os perfis das durezas das amostras nitretadas a 500°C, nas mesmas condições de tempo e frequência, onde

observa-se que à medida que vai aprofundando na camada nitretada, os valores de dureza vão decrescendo pela diminuição de concentração de nitrogênio em solução sólida. Verificou-se que as durezas superficiais tendem a diminuir e que há um aumento apenas ligeiro na espessura das camadas nitretadas, à medida que se aumenta a frequência.

FIGURA 54 - Relação de microdureza vs. profundidade da camada, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450°C.

FIGURA 55 - Relação de microdureza vs. profundidade da camada, das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 500°C.

V.2.2.2 - Metalografia

As fotomicrografias das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo nitretadas nas frequências de 2, 4, 6 e 10kHz respectivamente, são apresentadas nas figuras 56 a 63.

FIGURA 56 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 2kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 57 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 4kHz.- Aumento 230 X.

FIGURA 58 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 6kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 59 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 10kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 60 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 2kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 61 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 4kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 62 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 6kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 63 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 450°C durante 3h em 10kHz. - Aumento: 230 X.

Nas amostras nitretadas a 450°C, não notou-se mudanças significativas nas espessuras das camadas em função da frequência, sendo que em frequência de 2kHz a espessura da camada total foi de 58.13µm nas amostras (E) e 60µm nas amostras (NE) respectivamente, com aumento de frequência para 4kHz observou-se um pequeno aumento na espessura chegando a 59µm na amostra envelhecida e 62.25µm na amostra (NE), mas com o aumento da frequência para 6kHz e 10kHz a espessura da camada sofreu uma ligeira diminuição apresentando 52.23µm na amostra (E) e 59.11µm na amostra (NE), e frequência de 10kHz espessuras de 51.56µm na amostra (E) e 58.13µm na amostra (NE). Nas amostras nitretadas a 500°C, nas mesmas condições de tempo e frequência observou-se que, com incremento da frequência, paralelamente aumenta a espessura da camada. A menor espessura foi de 71.88µm na amostra (E) e 82.03µm na amostra (NE), com frequência de 2kHz, e a maior espessura da camada encontrou-se nas amostras nitretadas em 10kHz, com 77.09µm na amostra (E) e 85.01µm na amostra (NE). Estes resultados estão relacionados com os resultados de dureza, pois a dureza mais alta foi obtida nas amostras tratadas a 2kHz, enquanto que a menor dureza foi na amostra nitretada a 10kHz (figuras 54 e 55). Esta relação de espessura da camada total em função de frequência é mostrada na figura 64, para as temperaturas de 450° e 500°C respectivamente.

FIGURA 64 - Relação de profundidade vs. frequência das amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação por plasma em corrente pulsada a 450° e 500°C para 3h.

FIGURA 65 - Profundidade da camada branca em função da frequência, nas amostras envelhecidas e com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 450° e 500°C.

A figura 65 mostra a espessura da camada branca das amostras nitretadas em 450°C e 500°C em corrente pulsada. Verifica-se que as camadas de compostos das amostras envelhecidas e nitretadas a 450°C foram formadas muito mais acentuadamente (figuras 57 a 59) do que o caso das amostras (E) tratadas a 500°C com 4, 6 e 10khz (figuras 67 a 69). Nota-se também que as amostras (E) tratadas em corrente contínua apresentam camadas de compostos menos profundas, do que as tratadas a 450°C em corrente pulsada, com exceção da tratada a 500°C durante 10 horas (tabela 10 e 11). No caso das amostras (E) e (NE) nitretadas a 500°C com frequência de pulso de 10khz (fig. 69 e 73) ocorreu também o aparecimento de frente de transformação, porém em menor escala que no caso das camadas obtidas com corrente contínua (figuras 46 e 49). Isto pode ser devido à hipótese de que as transformações são induzidas por deformações devido ao bombardeamento da superfície. Como no plasma em corrente contínua a taxa de bombardeamento é maior do que no caso de corrente pulsada, as regiões transformadas nestas condições podem ter suas áreas modificadas.

As fotomicrografias das amostras nitretadas a 500°C para 3h em diferentes frequências são mostradas nas figuras 66 a 73. Observa-se nas figuras 66 a 68 e 70 a 72 a presença de uma camada branca, descontínua em alguns casos, devido a sua fragilidade, que produz avarias nas mesmas durante o processo de preparação metalográfica.

FIGURA 66 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 67 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 4kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 68 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 6kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 69 - Micrografia da amostra envelhecida nitretada por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10kHz.- Aumento: 230 X.

FIGURA 70 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 2kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 71 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 4kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 72 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 6kHz. - Aumento: 230 X.

FIGURA 73 - Micrografia da amostra com envelhecimento simultâneo com a nitretação em corrente pulsada a 500°C durante 3h em 10kHz. - Aumento: 230 X.

V.2.2.3 - Desgaste Abrasivo

Durante o desgaste abrasivo as amostras envelhecidas e não envelhecidas nitretadas em corrente pulsada a 450°C para 3h, apresentaram pouca variação na taxa de desgaste. Uma vez que aquelas nitretadas a 500°C, nas mesmas condições de tempo e frequência, as não envelhecidas tiveram maior perda de massa do que as envelhecidas, conforme mostra a figura 74 e 75. Fazendo uma comparação entre as figuras 74 e 75, nota-se que as nitretadas a 450°C oferecem melhor resistência ao desgaste que as nitretadas a 500°C, para ambas amostras envelhecidas e não envelhecidas, resultando assim a menor perda de massa nas amostras envelhecidas nitretadas em ambas temperaturas em frequência de 2kHz, possuindo uma espessura de camada branca muito fina. Com aumento de frequência para 10kHz, a camada branca tornou-se mais grossa, portanto observando-se maior perda de massa. Aumento de frequência significa, o menor tempo de pulso para um mesmo ciclo de trabalho.

Considerando que com aumento de frequência dos pulsos paralelamente aumenta a taxa de desgaste, se supor que com aumento de frequência também aumenta a espessura da camada branca e que talvez sua composição possa mudar. Para frequência de pulso de 2kHz, o desempenho quanto à abrasão foi semelhante ao obtido em corrente contínua, em conformidade com as análises de raios-X, que mostraram a presença de fases semelhantes (γ') nas camadas (figuras 77 e 79). Para frequências superiores a 2kHz, os desempenhos foram inferiores em comparação com a corrente contínua. O envelhecimento simultâneo com a nitretação produziu camadas brancas mais espessas que no caso das previamente envelhecidas (tabela 11), o que pode ter contribuído para seu desempenho inferior quanto à abrasão.

RIE & SCHNATBAUM (1991) investigaram em nitrocarbonetação por plasma em aços sinterizados, a influência de duração de pulso e o tempo de repetição de pulso na constituição da camada branca. Os resultados através do microscópio de emissão ótica mostraram que a quantidade de N_2^+ e N_2^{++} excitados diminui com o aumento do tempo de repetição de pulso. Durante o

tratamento observou-se que, com duração de tempo de pulso de $50\mu\text{s}$ e tempo de repetição de pulso entre 100 e $1000\mu\text{s}$ a formação de Fe_3C diminui. Ao mesmo tempo a quantidade de γ^I e ε aumentou devido a facilidade de difusão intersticial. Em repetição de pulsos entre 1000 e $2000\mu\text{s}$, a quantidade de fase ε decresceu devido a redução de fornecimento de carbono, ao mesmo tempo que a quantidade γ^I aumentou. Isto auxilia no esclarecimento de nossos resultados, obtidos no ensaio de desgaste.

FIGURA 74 - Perda de massa em função do número de giros, para amostras nitretadas por plasma em corrente pulsada a 450°C durante 3h.

FIGURA 75 - Perda de massa em função do número de giros, para amostras nitretadas por plasma em corrente pulsada a 500°C durante 3h.

Os resultados obtidos de dureza, profundidade de camada nitretada e desgaste abrasivo, das amostras nitretadas em corrente pulsada são apresentados na tabela 11. A figura 76 mostra as perdas de massa totais das amostras nitretadas em corrente pulsada a 450° e 500°C durante 3h, para cada amostra em função da frequência. Observa-se que a perda de massa total aumenta com o incremento da frequência. Essa perda de massa está relacionada com a dureza superficial, espessura e tipo de fase da camada branca. Na figura 79 verifica-se a maior quantidade de picos da fase Fe_4N do que a fase Fe_{2-3}N , significando que a camada de compostos apresentou melhor resistência à abrasão (fig. 56). O contrário disso foi observado na figura 80, resultando maior perda de massa devido a sua fragilização (fig. 66). As amostras nitretadas a 450°C apresentaram melhores resistências ao desgaste abrasivo do que as tratadas a 500°C, tanto nas amostras envelhecidas e não envelhecidas (figura 74 e 75)).

Os resultados dos ensaios de abrasão das amostras nitretadas tanto em corrente contínua como também em corrente pulsada mostraram que a

combinação da dureza superficial e profundidade da camada é um fator importante, e que o desgaste abrasivo não é simplesmente relacionado à dureza do material, mas é determinado também pela microestrutura. A melhor resistência ao desgaste foi obtida nas amostras, cujas camadas de compostos eram constituída da fase γ^I (figura 56 e 57).

TABELA 11 - Condições de tratamento e resultados finais – corrente pulsada.

Tempo de Trat. (h)	Temp. de Trat. (°C)	Freq. (kHz)	Profundidade e da Camada Total (μ m)		Espessura da Camada Composta (μ m)		Máxima Dureza Superficial (HV)		Perda de Massa (%)	
			E	NE	E	NE	E	NE	E	NE
3	450	2	58.13	60.0	1.88	5.25	820	819	0.32	0.42
3	450	4	59.0	62.25	3.28	6.56	753	750	0.37	0.46
3	450	6	52.23	59.11	3.48	7.13	855	853	0.39	0.47
3	450	10	51.56	58.13	3.71	7.81	875	861	0.40	0.49
3	500	2	71.82	82.03	2.11	9.38	855	854	0.45	0.50
3	500	4	74.46	84.1	2.78	9.84	843	830	0.48	0.56
3	500	6	76.89	84.49	3.37	10.3	833	822	0.52	0.61
3	500	10	77.09	85.01	3.63	10.7	819	810	0.54	0.68

FIGURA 76 - Variação de perda de massa total em função da frequência a 450 e 500°C durante 3h.

V.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X

Por meio do análise de raios-X, foi possível comprovar o tipo de fase ou fases presentes nas camadas nitretadas. Os resultados mostram predominantemente a presença da fase γ^I -Fe₄N e Fe- α , nas amostras nitretadas a 450° e 500°C para 3h em corrente contínua (figuras 38 e 45), como também nas nitretadas em corrente pulsada em frequência de 2kHz a 450°C no mesmo tempo (figura 56). Nestas amostras a camada branca, era constituída de fase γ^I , seguida de uma zona de difusão de uma fase ferrítica, demonstrado pelo pico do ferro. Esta condição é boa porque a zona de compostos é monofásica, significando que existem tensões internas mais baixos entre a camada de difusão e a fase γ^I , comprovando assim que estas amostras tiveram melhor desempenho referente ao desgaste. As amostras nitretadas em temperaturas de 450° e 500°C em corrente contínua durante 5 e 10 horas de tratamento e as amostras tratadas em frequência de 4, 6 e 10kHz nas mesmas temperaturas durante 3 horas, a camada de compostos era constituída pela mistura das duas fases Fe₂₋₃N e Fe₄N (ϵ + γ^I). Esta situação não é muito boa, em termos de propriedades mecânicas, pois estas camadas são frágeis devido as tensões internas do sistema bifásico prejudicando o desempenho, tal como ocorreu no ensaio de desgaste das amostras que apresentaram esta composição (figuras 46 a 49 e 66 a 73).

A seguir as figuras 77, 78, 79 e 80 mostram as tabelas com os resultados obtidos por difração de raios – X e seus respectivos difratogramas, das amostras nitretadas a: 450°C a 3h em corrente contínua, 500°C a 5h em corrente contínua, 450°C a 3h em frequência de 2kHz e 500°C a 3h em frequência de 2kHz respectivamente, previamente envelhecidas (E).

TABELA: Amostra nitretada: $T = 450^{\circ}\text{C}/3\text{h}/\text{cc}/\text{E}$

N°	2 θ	INT.	LARGURA	d	I/10
1	43.160	227	0.240	2.094	11
2	44.480	2076	1.020	2.035	100
3	46.900	186	0.120	1.936	9
4	47.860	304	0.540	1.899	15
5	81.340	150	0.120	1.182	7
6	81.740	233	0.200	1.177	11
7	81.800	161	0.270	1.165	8
8	84.760	110	0.360	1.143	5
9	97.840	84	0.120	1.022	4
10	98.260	118	0.390	1.019	6
11	98.640	125	0.270	1.016	6
12	99.100	112	0.300	1.012	5

Figura 77 - Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 450°C durante 3 horas com corrente contínua.

TABELA: Amostra nitretada: T = 500°C/5h/cc/E

Nº	2θ	INT.	LARGURA	d	I/I0
1	41.260	285	0.660	2.186	18
2	43.260	182	0.210	2.090	11
3	44.640	1625	0.990	2.028	100
4	48.060	722	1.170	1.892	44
5	65.020	96	0.450	1.433	6
6	70.360	223	0.960	1.337	14
7	71.180	90	0.150	1.324	6
8	81.880	184	0.270	1.176	11
9	82.260	252	0.480	1.171	16
10	82.580	225	0.480	1.167	14
11	84.580	182	0.300	1.145	11
12	84.960	234	0.600	1.141	14
13	85.340	184	0.210	1.137	11
14	85.900	101	0.090	1.131	6
15	98.280	74	0.240	1.080	5
16	98.960	103	0.390	1.013	6
17	99.340	80	0.090	1.010	5

Figura 78 - Difratograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 500°C durante 5 horas em corrente contínua.

TABELA: Amostra nitretada: $T = 450^{\circ}\text{C}/3\text{h}/2\text{kHz}/\text{E}$

N°	2θ	INT.	LARGURA	d	I/10
1	44.540	1666	1.140	2.033	100
2	47.500	233	0.090	1.913	14
3	47.940	313	0.600	1.896	19
4	81.220	106	0.210	1.183	6
5	81.700	186	0.510	1.178	11
6	82.140	212	0.480	1.172	13
7	82.540	189	0.360	1.168	11
8	84.960	104	0.240	1.141	6
9	85.340	105	0.330	1.137	6
10	98.020	84	0.330	1.021	5
11	98.460	99	0.180	1.017	6
12	98.800	106	0.300	1.015	6
13	99.180	94	0.240	1.012	6

Figura 79 - Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 450°C durante 3 horas com plasma pulsado de 2kHz.

TABELA: Amostra nitretada: $T = 500^{\circ}\text{C}/3\text{h}/2\text{kHz}/\text{E}$

Nº	2 θ	INT.	LARGURA	d	I/10
1	41.200	238	0.630	2.189	12
2	43.220	214	0.180	2.092	11
3	44.520	1964	1.050	2.033	100
4	47.880	670	1.020	1.898	34
5	64.980	99	0.540	1.434	5
6	70.220	193	0.630	1.339	10
7	70.720	137	0.330	1.331	7
8	81.900	229	1.050	1.175	12
9	82.380	234	0.090	1.170	12
10	82.600	198	0.360	1.167	10
11	84.020	104	0.120	1.151	5
12	84.460	159	0.300	1.146	8
13	85.000	200	0.660	1.140	10
14	85.500	137	0.240	1.135	7
15	98.420	100	0.270	1.017	5
16	98.780	112	0.270	1.015	6
17	99.100	99	0.240	1.012	5

Figura 80 - Difratoograma de raios-X da camada da amostra envelhecida e nitretada a 500°C durante 3 horas com plasma pulsado de 2kHz.

VI - CONCLUSÕES

1. O equipamento construído de nitretação por plasma apresentou excelente desempenho no tratamento das amostras utilizadas.
2. O aço “maraging” utilizado apresentou excelente resposta ao tratamento de nitretação por plasma.
3. O pico máximo de dureza do substrato é atingido em temperaturas de 500°C para tempos de 2 e 4 horas.
4. A nitretação por plasma é um método efetivo para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo, do aço “maraging”.
5. As amostras com envelhecimento simultâneo com a nitretação, produziram resultados inferiores, em termos de resistência ao desgaste abrasivo, aos apresentados pelas amostras previamente endurecidas e posteriormente nitretadas.
6. Com o aumento do tempo de tratamento e temperatura de tratamento, aumentou-se a espessura da camada e diminuiu-se a dureza superficial, nas ligas nitretadas em corrente contínua. Com aumento de frequência, aumentou-se a espessura das camadas brancas das amostras nitretadas em corrente pulsada.

7. A dureza superficial é um fator importante na perda de massa no ensaio de abrasão, que por sua vez está intimamente ligado com a microestrutura e profundidade da camada endurecida.
8. Uma camada branca fina constituída somente de fase γ' , melhora a resistência ao desgaste abrasivo. Uma camada branca mais espessa, composta por uma mistura de fases ($\epsilon + \gamma'$), é mais facilmente desprendida da superfície, devido provavelmente a tensões internas do sistema bifásico.
9. As análises de raios - X mostraram, que as fases presentes nas camadas após nitretação a 450° e 500°C para 3 horas, constituíam-se de fase γ' no caso das amostras nitretadas em corrente contínua e pulsada em 450°C com 2kHz.
10. O tempo de tratamento de 3 horas produziu os melhores desempenhos das camadas quanto ao desgaste. Na temperatura de 500°C o tratamento com corrente contínua apresentou resultados superiores quanto à abrasão aos conseguidos com corrente pulsada, No caso dos tratamentos à temperatura de 450°C os melhores desempenhos ocorreram com plasma pulsado com frequência de 2khz.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Identificação quantitativa dos nitretos presentes na camada nitretada e seus efeitos nela.
2. Verificação do efeito do plasma pulsado sobre os elementos, como o ferro, acompanhado do diagnóstico das espécies presentes durante a nitretação, variando a frequência de pulso e a composição da mistura gasosa.
3. Estudo com maior detalhamento do efeito da frequência do pulso na formação das fases γ' e ϵ .
4. Análise das amostras por MEV após o ensaio de desgaste abrasivo, para a avaliação do mecanismo de desgaste da camada nitretada.
5. Realização de dupla nitretação por plasma para avaliação de seu efeito sobre as camadas nitretadas.

VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, outubro, p. 354-355.
- ALVES JUNIOR CLODOMIRO (1995) *Nitretação por plasma pulsado: Equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas*. São Carlos 176p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1990). ASTM G40-90a - Standard terminology Relating to Wear and Erosion. In: *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia. p. 150-155.
- 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.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1991). ASTM G65-91 - Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. In: *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia. p 231-243.
- BELL, ALEXIS T. (1979). Fundamentals of plasma chemistry. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(2), Mar./Apr., p. 418-419.
- BOYER, HOWARD E. (1987). *Case hardening of steel*. ASM International. Cap.3: Other gaseous case-hardening methods, cap.6: Heat treatment considerations.
- BRADING, H. J.; MORTON, P. H.; BELL T.; EARWAKER, L. G. (1992). Plasma nitriding with nitrogen, hydrogen, and argon gas mixtures: structure and composition of coatings on titanium. *Surface Engineering*, v.8, Nº 3, p. 205-212.
- BUDINSKI, KENNETH G. (1994). Wear testing. In: BELYI, V. A.; LUDEMA, K. C.; e MYSHKIN, N. K., coords. *Tribology en the USA and the former Soviet Union: Studies and appication*. New York. Allerton Press, Inc.
- CECCHI, JOSEPH L. (1990). Introducion to plasma concepts and discharge configurations. In: ROSSNAGEL, STEPHEN M.; CUOMO, JEROME J.; WETWOOD, WILLIAM D., coords. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. Np, New Jersey. Cap.2, p. 14-67.

- CEREZO, W. SHA A. & SMITH, G. D. W. (1993). Phase Chemistry and Precipitation Reactions in Maraging Steels: Part I. Introduction and Study of Co-Containing C-300 Steel. *Metallurgical Transactions*, v. 24 A, p. 1221-1232.
- CHAPMAN, B., (1980). *Glow discharge process - sputtering and plasma etching*. Cap. 4: DC glow discharge. New York, John Wiley & Sons.
- CHEN, FRANCIS F. (1974). *Introduction to plasma physics*. Plenum Press, New York. Cap.1: Introduction.
- CREAL RICHARD. (1983). Microprocessor-based control + ion nitriding = high quality. *Heat treating*, novembro 26-28, p. 429-431.
- CZICHOS, H. (1977). A systems analysis data sheet for friction and wear test and an outline for simulate testing. *Wear*, v. 41, p. 45-55.
- DAVIES, V. H. & BOLTON, L. A. (1980). The mechanics of wear. *Weld surfacing and hardfacing*. The Welding Institute, p. 88.
- DECKER, R. F.; YEO, R. B. G.; EASH, J. T.; BIEBER, C. G. (1962). The maraging steels. *Materials in Design Engineering*, v. 55 (5), p. 106-111.
- DECKER, R. F.; NOVAC, C. J. and LANDING, T. W. (1967). Maraging steels. *Journal of Metals*, p. 60-66.
- DENTON, R. O. (1988). Wear enhancement of large automotive stamping dies by ion nitriding. *Heat treatment and surface engineering: new technology and practical applications*, pp 361-368. Apresentado ao 6th. International Congress on Heat treatment of Materials. McCormick place, Chicago, Illinois, sep. 1988.
- DENTON, ROD S. (1990). Ion nitriding vs chrome plating for automotive fender dies. *Heat treating*, v.22, N° 8, p. 20-23.
- DEUTCHMAN, ARNOLD H.; PARTYKA, ROBERT J.; LEWIS CLIFFORD. (1990). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais*. Proceeding Materials Park, ASM International, 1989, p.29-35.
- DIESBURG, D. E. & BORIK, F. (1978). Optimizing abrasion resistance and toughness in steels and irons for the mining industry. In: *Source book on wear control technology*. ASM, Ohio, p.94-120.
- DRESSLER, SIDNEY (1989). Plasma Treatments. IN: *Surface Modification Technologies* (Sudarchan, T. S.) Cap: 5. Marcel Dekker, INC. New York and Basel.
- DRESSLER, SIDNEY. (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 metalurgical aspects of ionitriding. *Heat treatment of metals*. part.1, v.1, p. 23-28.
- EDENHOFER B. (1974b). Physical and metalurgical aspects of ionitriding. *Heat treatment of metals*. part.2, v.2, p. 59-67.
- EDENHOFER BERND. (1976) Production ionitriding. *Metal Progress*, mar., v.109, N° 3, p. 38-42.

- ENGEL, VON A. (1965). *Ionized gases*. 2ed. Oxford at the Clarendon PRESS.
- EYRE, T. S. (1978). Wear characteristics of metals. In: *Source book or wear control technology*. Metals Park. Ohio, American Society for Metals. p. 1-10.
- FLOREEN S. (1968). The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*. 13(126), p. 115-128.
- FLOREEN S. (1988). Maraging steels: *ASM - Metals Handbook 9 ed., Properties and selections: irons and steels.* ASM Metals Park Ohio v.1 p. 445-452.
- GOHR, K. H. Z. (1985). Abrasive wear of two phase metallic materials with a coarse microstructure. In: *Proc. Int. Conf. In Wear of materials*, ASME, Vancouver, p. 45-58.
- GOMES, R. M.; BINDER, R.; SNOEIJER, B. (1992). Estudo da resistência ao desgaste de camadas nitretadas obtidas por plasma. *Anais do 10^o CBECIMAT*, Águas de Lindóia, SP (dezembro de 1992), p.576-578.
- GREENE, JOSEPH M., (1994). Introduction to glow discharge plasma processes. *Metal Heat Treating*, v. , n. 4, p. 23-24.
- GRÜN REINAR. (1990). Industrial advances for plasma nitriding. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING*, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.1157-163.
- HASS GEORGE & THUN, RUDOLF E. (1966). The depositions of thin films by cathode sputtering. In: MAISSEL LEON., coord. *Physics of thin films*. Academic Press, INC. v.3, cap2.
- HESS, DENNIS W. (1989). Plasma-material interactions. *J. Vac. Sci. Technol.*, A8(3), May/Jun, p. 1677-1682.
- HIRSH, MERIE N. & OSKAN, H. J. (1978) *Gaseous electronics*. Academic Press, INC. v.1, cap.2: Glow discharges at dc and low frequencies.
- HOMBECK F. & BELL T. (1991). The environmentally harmless plasma thermochemical processes. *Surface Engineering*, v.7, n. 1 p. 45-51.
- INAL, O. T.; OZBAYSAL, K.; METIN, E. S.; PEHLINVANTURK, N. Y. (1990). A review of plasma surface modification: process, parameters, and microstructural characterization. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING*, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.57-66.
- 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, dezembro 1973.
- KAMARIS, MEHMET BAKI (1993a). Wear properties of steels plasma nitrided at high temperatures. *Materials Science and Engineering*, A168, p.49-53.
- KAMARIS, M. B. (1993b). Experimental study of the abrasive wear behaviour of plasma nitrided gearing steel. *Wear*, v.161, p.199-206.
- KELLER K. (1972). The ionitriding of screws made of rust-and acid-resistant steels for extrudes and injection-moulding machines. (In German) *Plastverarbeitungs*, v.23, N° 1, p.1-6.

- KOVACS, WILLIAM L. (1990). 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.
- KRALL, NICHOLAS A. & TRIVELPIECE, ALVIN W. (1973). *Principles of plasma physics*. McGraw-Hill, INC.
- KUPPUSAMI, P.; TERRANCE, A. L. E.; SUNDARARAMAN, D.; RAGHUNATHAN, V. S. (1993). Kinetics of growth of plasma nitrided layers on a titanium modified stainless steel. *Surfeca Engineering*, v. 9, n. 2, p.142-147.
- KURNEY, A. S. W.; MOHAN, R. M.; MALLYA, R. M., (1986). Nitriding of steel - an overview. In: *Gupton, P. S., ed. The heat treating source book*, Metals Park, ASM, p. 127-133
- LI FENGZHAO; SUN DONGSHENG; ZHANG BAORONG. (1990). On micro-structure of ion-nitrided layer. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.75-80.
- LIDSTER, P. C. & PIGOTT, G. (1990). Ion nitriding of cold forging die alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais. Proceeding Materials Park*, ASM International, 1989, p.177-181.
- LUDEMA, K. C. (1981). Selecting material for wear resistance. In: RHEE, S. K. et al., coords. *Wear of materials*. ASME, New York., p.1-6.
- METALS HANDBOOK (1969). "Phase diagrams of binary systems", in *Metallography structures and phase diagrams*, 8th Ed., V. 08, p.303-360.
- MISRA, A. & FINNIE, J. (1980). A classification of three-body abrasive wear and design of a new tester. *Wear*, v.60, p. 111-121.
- MOORE, M A. (1974). A review of two-bady abrasive wear. *Wear*, v. 27, p. 77-93.
- MOORE, M. A. (1979) Abrasive wear. In: *TREATISE on Materials Science and Technology*, v. 13, Academic press, p. 217-257.
- NASSER, ESSAM. (1971). *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics*. John Wiley & Sons, INC.
- NATHAN, G. K. & JONES, W. J. D. (1967). Influence of the hardness of abrasives on the abrasive wear of metals. *Procedência: Institution of Mechanical Engineers*, v. 181 n. 30, p. 215-221.
- NOBLE, D. N. (1984). Factors which affect abrasive wear resistance of hardfacing weld deposits. *A Review of the Literatura*. The welding institute, p. 26.
- NOBLE, D. N. (1985). Abrasive wear resistance of hardfacing weld deposits. *Metal construction*. v.17, n.9, p.605-611.
- O'BRIEM, JAMES M. (1991) Plasma (ion)nitriding. *Metals Handbook ASM*. v.4, p. 420-424.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, (OECD). (1969). *Friction, wear and lubrication*. Paris. p. 13.

- OZBAYSALI, K. & INAL, O. T. (1986). "Surface hardening of marage steels by ion nitriding without reduction in core hardness", Proceeding of an INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING. Anais. Cleveland, Ohio, p.97-115.
- PETERSON, M. B. (1980). Classification of wear processes. In: PETERSON, M. B. & WINER, W. O., coords. *Wear control Handbook*. ASME, New York., p. 9-15.
- PLASMA (1996). (<http://colorado/edu/ExploringSpace/PlasmaStateOfMatter/1.html>).
- RABINOWICZ, ERNEST. (1965). *Friction and wear of materials*. New John Wiley & Sons, INC. Cap: 5 e 7.
- REMBGES, W. & BUSTER, R. G., (1991). Ion nitriding application growth for automotive components. *Metallurgia*, v. 58, n. 5, p. 177-180.
- RIE, KYONG-TSCHONG. (1990). Currents status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais*. Proceeding Materials Park, ASM International, 1989, p.45-54.
- RIE, K. T. & SCHANATBAUM, F. (1991). Influence of pulsed dc. Glow-discharge on the phase constitution of nitride layers during plasma nitrocarburizing of sintered materials. *Materials Science and Engineering*, A140, p.448-453.
- ROBERTS, W. H. (1988). Tribology of materials. *Heat treatment '87*, pp. 1-10. /Apresentado ao Internationa Conference included in Materials '87, London, maio 1987.
- RUCET C. (1990). Energy efficiency of plasma thermochemical processing. *Heat treatment of metals*. v.2, p. 51-53.
- RUCET C. (1991). The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. *Heat treatment of metals*. v.3, p. 81-84
- SAKANAKA, PAULO HIROSHI. (1979). Introdução a física de plasma. *Física de plasma*, RJ, Niterdi, v. I.
- STRÄMKE, SIEGFRIED & DRESSLER SIDNEY. (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.
- TUCKER JR., R. C. (1986). Wear failures. In: *Metals Handbook Ninth Edition: failure analysis and prevention*, v. 11, ASM, USA.
- TYLCZAK, JOSEPH H. & ALBANY OREGON. (1992). Abrasive Wear. In: *ASM Handbook; Friction Lubrication and Wear Technology*. ASM International, v. 18 p. 184-190.
- VERMA RAYAT & PODOB MARK. (1985). Plasma nitriding: state of the art. *Industrial heating*. Set, p. 14-17.
- WAINER, E.; BRANDI, D. S.; e HOMEN, F. D. (1992). *Soldagem Processos e Metalurgia*. Ed. Edgard Blucher, SP, Brasil.
- WEAR: Testing Machine. (1988). *The Welding Institute Research Bolletin*, v. 29(1), p. 24.

- WEHNER, GOTTFRIED K. & ANDERSON, GERALD S., (1970). The nature of physical sputtering. In: MAISSEL, LEON I.; GLANG, REINHARD. *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw - Hill, Inc. Cap. 3, p. 3-35.
- WELLS, T. C. (1978). A review of surface treatments and coatings. *Surfacing Journal*, (The Welding Institute) p. 2-9.
- WOLFGANG REMBGES, JENS LÜHR. (1990). Plasma (ion)nitriding and plasma (ion)nitrocarburizing units, applications and experiences. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais*. Proceeding Materials Park, ASM International, 1989, p.147-156.
- YAN MUFU, XIA LIFANG. (1988). Computer simulation and mathematical models of nitrogen concentration distribution in ion-nitrided layers. *Heat treatment and surface engineering: new technology and practical applications*, pp 103-106. Apresentado ao 6th. International Congress on Heat treatment of Materials. McCormick place, Chicago, Illinois, sep. 1988.
- ZUM GAHR, KARL-HEINZ. (1987). *Microstructure and wear of materials*. New York, Elsevier Science publishers, INC. Cap.4: classification of wear processes.