



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CAMPUS II**  
**PPGEM - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. MECÂNICA**



# **PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**EFEITOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA EM PEÇAS DE AÇO  
SAE 1020 COM ALTA RAZÃO ARESTA/SUPERFÍCIE.**

**ANA RAQUEL PEREIRA DE ATAÍDE**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**JANEIRO - 2002**

**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**  
**Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica**

**EFEITOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA  
EM PEÇAS DE AÇO SAE 1020 COM  
ALTA RAZÃO ARESTA/SUPERFÍCIE.**

**Autora: Ana Raquel Pereira de Ataíde**  
**Orientadores : Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite**  
**Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior**

Campina Grande, Janeiro de 2002

---

**Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica**

# **EFEITOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA EM PEÇAS DE AÇO SAE 1020 COM ALTA RAZÃO ARESTA/SUPERFÍCIE.**

**Autora: Ana Raquel Pereira de Ataíde**

**Orientadores : Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite**

**Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior**

**Curso : Engenharia Mecânica**

**Área de Concentração : Materiais e Processos de Fabricação**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Campina Grande, janeiro de 2002

PB - Brasil



A862e Ataíde, Ana Raquel Pereira de.  
Efeitos da nitretação iônica em peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta/superfície / Ana Raquel Pereira de Ataíde. - Campina Grande, 2002.  
77 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2002.  
"Orientação : Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite, Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior".  
Referências.

1. Nitretação Iônica. 2. Metais Nitritados - Endurecimento - Calor. 3. Nitretação à Plasma - Peças de Aço. 4. Dissertação - Engenharia Mecânica. I. Leite, Josinaldo Pereira. II. Alves Júnior, Clodomiro Alves. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 621.785.53(043)

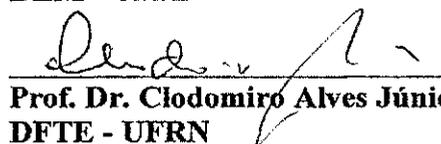
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

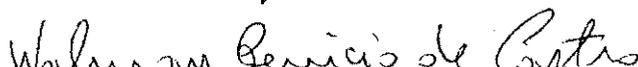
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

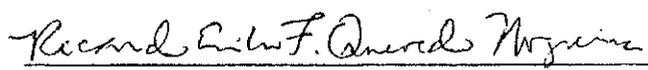
**EFEITOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA  
EM PEÇAS DE AÇO SAE 1020 COM  
ALTA RAZÃO  
ARESTA/SUPERFÍCIE.**

Dissertação aprovada em 25 de janeiro de 2002

  
Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite, orientador  
DEM - UFPB

  
Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior, orientador  
DFTE - UFRN

  
Prof. Dr. Walman Benício de Castro  
DEM - UFPB

  
Prof. Dr. Ricardo Emilio F. Quevedo Nogueira  
DEM - UFC

Campina Grande, janeiro de 2002

PB - Brasil

...

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, pelo incentivo e colaboração na minha formação.

## AGRADECIMENTOS

- À Deus por permitir a realização e conclusão deste trabalho.
- Ao professor Clodomiro Alves Júnior, pela orientação, incentivo e interesse demonstrados durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor Josinaldo Pereira Leite, pela orientação e contribuição dada a minha formação na área de materiais.
- Aos amigos do LABPLASMA, mestrados e doutorandos pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Aos alunos de iniciação científica, Eduardo, Cláudio, Josimar e especialmente à Kleber, Roseane e Michelle pela contribuição e ajuda durante o desenvolvimento das análises metalográficas e ensaios de microdureza.
- Ao DTM – UFPB – Campus I ( João Pessoa ), pela concessão do uso do difratômetro de raio-x.
- Ao CCET – UFRN e ao LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA – UFRN, pela concessão do uso do MEV e ao operador Artejose pela presteza na realização das análises.
- À Márcia, secretária do PPGEM – UFPB ( Campina Grande ), pela atenção e presteza com que sempre me atendeu.
- Ao colega de mestrado Alessandro Frederico, pelo incentivo e apoio.

- A todos aqueles que contribuíram com a minha formação, especialmente aos meus professores de todas as épocas, que dispuseram de seu tempo e conhecimentos os quais foram fundamentais na minha formação acadêmica.
- Aos meus familiares e amigos pelo apoio, compreensão e incentivo durante os momentos mais difíceis.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

“ ... nada é fixo para aquele  
que alternadamente pensa e  
sonha ...”

Bachelard, O direito de sonhar

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Geração de Plasma DC.</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Região do Catodo</b>	<b>10</b>
<b>2.1.1.1</b>	<b>Emissão de Elétrons Secundários</b>	<b>10</b>
<b>2.1.1.2</b>	<b>Sputtering da Superfície</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1.3</b>	<b>Deposição Superficial</b>	<b>12</b>
<b>2.1.1.4</b>	<b>Dissipação de Calor</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Campo Elétrico , Potenciais e Densidades de Carga em Cantos e Arestas</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Razão Entre a Área Superficial e o Volume de Peças ( razão A / V )</b>	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Nitretação Iônica de Aços</b>	<b>21</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Modelagem de Nitretação Iônica</b>	<b>23</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Espécies do Plasma Nitretante</b>	<b>25</b>
<b>2.4.3</b>	<b>A Camada Nitretada</b>	<b>29</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Sistema Fe – N</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Dispositivo Experimental</b>	<b>35</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Câmara de Nitretação Iônica</b>	<b>36</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Fonte de Tensão</b>	<b>38</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Sistema de Vácuo</b>	<b>38</b>
<b>3.1.4</b>	<b>A Monitoração da Pressão</b>	<b>38</b>

3.1.5 Sistema de Alimentação de Gases	39
3.2 Nitretação do Aço AISI 1020	39
3.2.1 Preparação das Amostras	39
3.2.2 Nitretação	39
3.2.3 Preparação Metalográfica	43
3.2.4 Ensaios de Microdureza	44
3.2.5 Microscopia Ótica	44
3.2.6 Difratoograma de Raio – X ( DRX )	45
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Caracterização das Amostras Nitretadas	46
4.1.1 Introdução	46
4.1.2 Análise da Superfície	46
4.1.2.1 Aspecto Superficial da Amostra	46
4.1.2.2 Microdureza superficial	50
4.1.2.3 Superfície Nitretada	55
4.1.2.4 Fases Superficiais	57
4.1.3 A Camada Nitretada	61
4.1.3.1 Espessura de Camada	61
4.1.3.2 Perfis de Microdureza na Camada Nitretada	66
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

## RESUMO

ATAÍDE, Ana Raquel Pereira de, *Efeitos da Nitretação Iônica de peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta superfície*, Campina Grande: Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, 2002. p. Dissertação (Mestrado).

A técnica de nitretação por plasma é utilizada para o endurecimento de superfícies metálicas. O processo dá – se pela aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos , numa atmosfera de nitrogênio ou mistura , à baixa pressão. A colisão entre elétrons e partículas neutras, sob a influência deste campo elétrico, dá origem a íons que são acelerados para o catodo. A interação destes íons com a superfície metálica ( catodo ), origina então uma camada de nitretos, os quais possuem boas propriedades mecânicas. Certamente a presença de bordas na superfície da peça influirá sobre a uniformidade da camada nitretada, uma vez que o campo elétrico nesta região não é uniforme. Desta forma, é útil entender como o campo elétrico e a densidade superficial de carga comportam-se sobre a superfície, principalmente em contornos como bordas, pontas e cantos e como este efeito afeta a camada nitretada. Nesse sentido observou-se que amostras cilíndricas de diferentes alturas, dependendo da condição de tratamento, apresentam anéis de erosão provocados por efeitos de bordas, e que o filme depositado na superfície destas amostras tem direção de crescimento que varia ao longo da superfície. Além disso diferenças de espessura e dureza da camada nitretada para amostras de diferentes alturas, foram estudadas, sendo explicadas, tomando como base a taxa de aquecimento destas amostras.

## **ABSTRACT**

Ion nitriding is used for the hardening of metallic surfaces. In this process, a field is applied between two electrodes in environment with nitrogen or mixture under low pressure. Collisions of electrons with neutral particles produce ions that, influenced by the electric field, are accelerated to the cathode. Interaction between these ions and the metallic surface (cathode) creates a nitrided layer which has good mechanical properties. Certainly, the presence of surface edges will influence the uniformity of the nitrided layer since the electric field is not uniform at this region. Therefore it is useful to understand how the electric field and the superficial charge density behave over the surface, mainly at the edges, corners and points, and how this effects the nitreded layer. In this sense, it was observed that cylindrical samples of different lengths, depending on the treatment conditions, presented erosion rings produced by the edge effects. Films deposited on the surface of these samples have a growth direction that changes along the surface. Furthermore, in this study, differences of thickness and hardness of the nitrided layer samples of different lengths were explained taking into account the heating rate of these samples.

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Característica tensão – corrente de diferentes tipos de descarga em Argônio.	5
2.2	Descarga Glow. Regiões diferenciadas pelo brilho da luz emitida.	6
2.3	Filmes depositados com diferentes ângulos de bombardeamento.	13
2.4	Interseção de dois planos condutores que definem um canto em duas dimensões com ângulo de abertura $\beta$ .	15
2.5	Variação da densidade superficial de carga (e do campo elétrico) com a distância medida a partir do canto ou aresta, com ângulos de abertura $\beta = \pi / 4, \pi / 2, \pi, 3\pi / 2$ e $2\pi$ .	17
2.6	Curvas equipotenciais no regime de descarga anormal.	18
2.7	Aquecimento diferenciado numa peça com razão $A / V$ diferente, em diferentes partes.	20
2.8	Aquecimento diferenciado em peças com geometrias diferentes. A peça da figura (a) possui o mesmo volume que a peça da figura (b).	21
2.9	Mecanismo de nitretação iônica, segundo Kölbl.	24
2.10	Evolução da intensidade de algumas linhas espectrais com o teor de hidrogênio.	27
2.11	Distribuição axial das intensidades de diferentes linhas espectrais para um plasma de $N_2 - 10\% H_2$ , pressão de 346,6 Torr, voltagem de descarga de 500V e temperatura de 800 K.	27

2.12	Variação das intensidades espectrais de $N_2^+$ e $N_2$ com a pressão do gás ( DC, 666,6 Torr, 823 K , $N_2 / H_2 = 4 : 1$ , - 460V).	28
2.13	Efeito da temperatura de tratamento na relação de intensidade ( $N_2^+ / N_2$ ).	29
2.14	Camada nitretada de aço (0,2% C),sob fluxo de $N_2 - 20\% H_2$ , revelada por Nital.	30
2.15	Diagrama de equilíbrio Fe - N.	34
3.1	Desenho esquemático do equipamento de nitretação iônica.	36
3.2	Câmara de nitretação iônica (vista externa).	37
3.3	Corte transversal da câmara de nitretação iônica, mostrando a disposição dos orifícios do flange inferior.	37
3.4	Disposição das amostras no catodo.	40
3.5	Identificação das amostras quanto a altura, posição da amostra no catodo, pressão e temperatura utilizada no processo.	41
3.6	Amostras durante o processo de nitretação.	41
3.7	Procedimento experimental utilizado no processo de nitretação do aço SAE 1020.	42
3.8	Modelo de embutimento das amostras.	44
4.1	Aspecto visual da superfície das amostras, destacando-se a formação de anéis de erosão. Amostras de 10mm nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperaturas de 843 K ( a ) e 773 K ( b ).	48
4.2	Aspecto visual da superfície da amostra de 5 mm de altura, nitretada sob pressão de 500 Pa à temperatura de 773 K, destacando-se a formação de vários anéis.	49
4.3	Gráfico da distância do anel até a borda da amostra em função da altura da mesma.	49
4.4	Regiões superficiais utilizadas para as identificações.	51
4.5	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 843 K.	52
4.6	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 773 K.	52
4.7	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 673 K.	53
4.8	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.	53

4.9	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K.	54
4.10	Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K.	54
4.11	Regiões superficiais utilizadas para observação da superfície nitretada.	55
4.12	Superfície nitretada. (a) borda da amostra, (b) região do anel, (c) centro da amostra.	56
4.13	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa à temperatura De 843 K.	58
4.14	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa à temperatura De 773 K.	58
4.15	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa à temperatura De 673 K.	59
4.16	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa à temperatura De 843 K.	59
4.17	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa à temperatura De 773 K.	60
4.18	Difratogramas de raio $-x$ da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa à temperatura De 673 K.	60
4.19	Camadas nitretadas das amostras de mesma altura, tratadas à temperaturas de 843 K (a) e 773 K (b).	63
4.20	Camada nitretada da amostra de 8 mm à temperatura de 843 K sob pressão de 200 Pa.	65
4.21	Diminuição da camada de compostos na região dos anéis.	65
4.22	Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 500 Pa e temperatura de 843 K.	67
4.23	Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 500 Pa e temperatura de 773 K.	67
4.24	Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 500 Pa e temperatura de 673 K.	68
4.25	Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.	68

- 4.26 Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K. 69
- 4.27 Perfil de dureza para as amostras nitretadas, sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K. 69

## LISTA DE TABELAS

2.1	Distribuição da corrente catódica relativa às diferentes espécies ionizadas presentes no plasma	26
2.2	Resumo das fases presentes no sistema Fe – N.	34
3.1	Condições de realização dos ensaios.	43
4.1	Identificação das amostras analisadas metalograficamente.	61
4.2 (a)	Relação de $\delta_C / \delta_D$ para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 843 K.	64
4.2 (b)	Relação de $\delta_C / \delta_D$ para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 773 K.	64
4.2 (c)	Relação de $\delta_C / \delta_D$ para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 673 K.	64
4.3 (a)	Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.	64
4.3 (b)	Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K.	65
4.3 (c)	Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K.	65

## NOMENCLATURA

**E** - Campo elétrico.

**DC** - Descarga contínua.

**Y** - Taxa de "sputtering" da superfície.

**R** - Taxa de erosão do alvo.

**J** - Densidade de corrente.

**M** - Peso atômico do alvo em kg.

**m** - Massa do catodo.

**Q** - Quantidade de calor perdida para aquecimento do catodo.

**W** - Potência fornecida pela descarga.

**e<sup>-</sup>** - Carga do elétron.

**G<sup>0</sup>** - Átomo do gás no estado neutro.

**G<sup>+</sup>** - Átomo do gás no estado ionizado.

**M<sub>i</sub>** - Massa do ion incidente sobre um alvo.

**M<sub>t</sub>** - Massa do átomo do alvo.

**U<sub>0</sub>** - Energia de ligação dos átomos de uma superfície metálica.

**Q<sub>t</sub>** - Quantidade de calor total para aquecimento do catodo.

**c<sub>p</sub>** - Calor específico do material que constitui o catodo.

**Q<sub>v</sub>** - Quantidade de calor perdida por condução.

**Q<sub>ev</sub>** - Quantidade de calor perdida por convecção.

**Q<sub>r</sub>** - Quantidade de calor perdida por radiação.

**V<sub>d</sub>** - Potencial da descarga sobre a peça.

**A / V** - Razão entre área e volume.  
 **$\Delta T$**  - Diferença de temperatura entre a peça e paredes do forno  
 **$\rho$**  - Densidade do alvo.  
 **$\eta$**  - Eficiência do aquecimento do catodo.  
 **$\gamma'$**  - Nitreto da fase Fe N.  
 **$\varepsilon$**  - Nitreto de fase Fe N.  
 **$\alpha$**  - Ferrita Fe (ccc).  
 **$\gamma$**  - Austenita Fe (cfc).  
 **$\zeta$**  - Nitreto de fase Fe N.  
 **$\theta$**  - Constante de Stefan – Boltzmann.  
 **$\varepsilon$**  - Coeficiente de emissividade da superfície  
 **$\sigma$**  - Densidade superficial de carga.  
 **$\phi$**  -Potencial elétrico.  
 **$\beta$**  - Ângulo entre duas superfícies condutoras.  
**CCC** - Cúbica de corpo centrado.  
**CFC** - Cúbica de face centrada.  
**HC** - Hexagonal compacta.

# **CAPÍTULO 1**

## **Introdução**

A nitretação iônica é uma técnica de endurecimento de superfícies metálicas. O seu princípio de funcionamento baseia-se na interação de um plasma de atmosfera nitretante com a superfície a ser tratada.

Apesar de apresentar inúmeras vantagens sobre os processos convencionais (nitretação gasosa e em banho de sais), a nitretação iônica apresenta algumas limitações que precisam ser avaliadas.

Ao inserir uma peça numa descarga elétrica gasosa passa a existir uma interação íon-superfície, produzida pela ação de um campo elétrico. O campo elétrico atuante não é uniforme em regiões não planas. Trabalhos mostram que na nitretação de peças com alta razão aresta/superfície foram observadas heterogeneidades na espessura da camada nitretada, a qual diminui próximo às regiões de formação de anéis (borda das amostras); (Alves Jr.et al, 2001) e (Alves Jr.et al , 2000).

Estas irregularidades na camada diminuem drasticamente o tempo de vida destas peças. Efeitos como estes ocorrem principalmente em peças com geometria complexa com elevada razão aresta/ superfície.

Neste trabalho, peças cilíndricas de aço SAE 1020 de diferentes alturas foram nitretadas sistematicamente, com o intuito de avaliar este aspecto. Observou-se que para determinadas condições de tratamento, surgem irregularidades em forma de anéis, que denominamos anéis de erosão. Na região de formação destes anéis observa-se que a espessura de camada diminui. Na literatura são apresentados vários modelos que tentam explicar o mecanismo e alguns efeitos da nitretação, Tibbetts (1974); Edenhofer (1974) e Bougdira et al (1991) e algumas tentativas realizadas de simular estas condições, Bouef (1987) e Apelian e Szekely (1987). As simulações prevêem confluências ou movimentos de recirculação nas linhas de campo, causadas por efeito das arestas do catodo ou das amostras. No entanto, nenhum deles explica os efeitos deste comportamento sobre a camada nitretada.

## **1.1. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência do efeito de bordas no aspecto superficial das amostras, formação de anéis de erosão, direção de crescimento do filme depositado e na camada nitretada.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Geração de Plasma DC

Uma descarga DC é iniciada pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, contidos em um recipiente hermeticamente fechado, contendo um gás à baixa pressão. A partir da aplicação da diferença de potencial, a colisão entre elétrons energizados e átomos do gás resulta na produção de mais íons e elétrons através da seguinte combinação (Hamed, 1987):



onde  $G^{0}$  é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e  $G^{+}$  representa um íon deste gás.

Esta produção de cargas gera uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos. A característica tensão-corrente em uma descarga DC é apresentada na figura ( 2.1 ).

A curva característica tensão-corrente possui três regiões distintas. Na primeira região, o gás comporta-se inicialmente como um mau condutor devido à baixa tensão aplicada, que origina uma pequena corrente, pois poucas partículas estão ionizadas. Com o aumento da voltagem aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos, o que ocasiona o aumento do coeficiente de recombinação e conseqüentemente, decresce a taxa de aumento da corrente com a voltagem. Se o ritmo de produção dos íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a voltagem, chega-se a uma condição limite na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando assim uma corrente de saturação. Se após alcançada a saturação, continua-se aumentando a voltagem entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar porque os elétrons possuem energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais, o que ocasiona uma avalanche de cargas e uma tensão de ruptura  $V_b$  surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é denominada de descarga de "Townsend". Neste instante, o catodo começa a sofrer o bombardeamento de íons, fótons e partículas neutras, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto sustentada, este é o estágio de transição da descarga gasosa. O fluxo de elétrons secundários emitidos depende dos diferentes coeficientes de emissão devido a essas espécies incidentes. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons – elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o catodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que a descarga se torne auto sustentada. Quando isto acontece, surge uma incandescência luminosa, haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo e a corrente aumenta abruptamente, Hamed (1987). Esta região é chamada de descarga Normal.

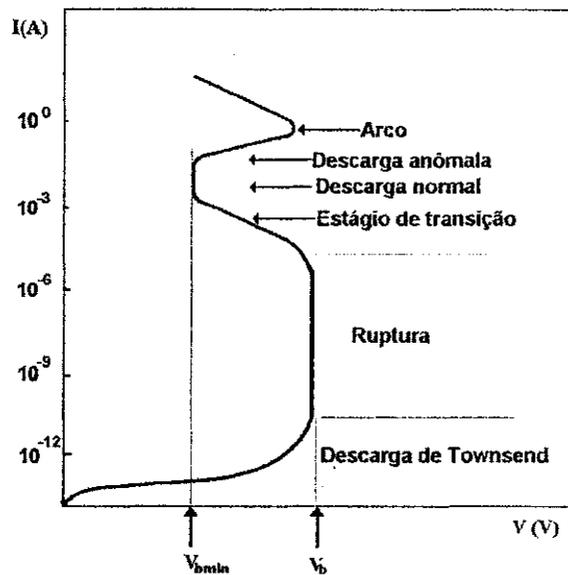


Figura 2.1 – Característica tensão-corrente de diferentes tipos de descarga em argônio (Hamed 1987).

Ao se aumentar ainda mais a voltagem, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante. Esta região, chamada de região anômala, é onde todas as tecnologias de processamentos de superfícies acontecem, Chapman (1980). É usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme, Edenhofer (1974). Esta descarga é auto sustentada porque o íon gerado é acelerado para o catodo, produzindo novos elétrons secundários, que por sua vez produzirão novos íons.

Valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, provocam o substancial aquecimento do catodo e a emissão termoiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente originando o arco elétrico.

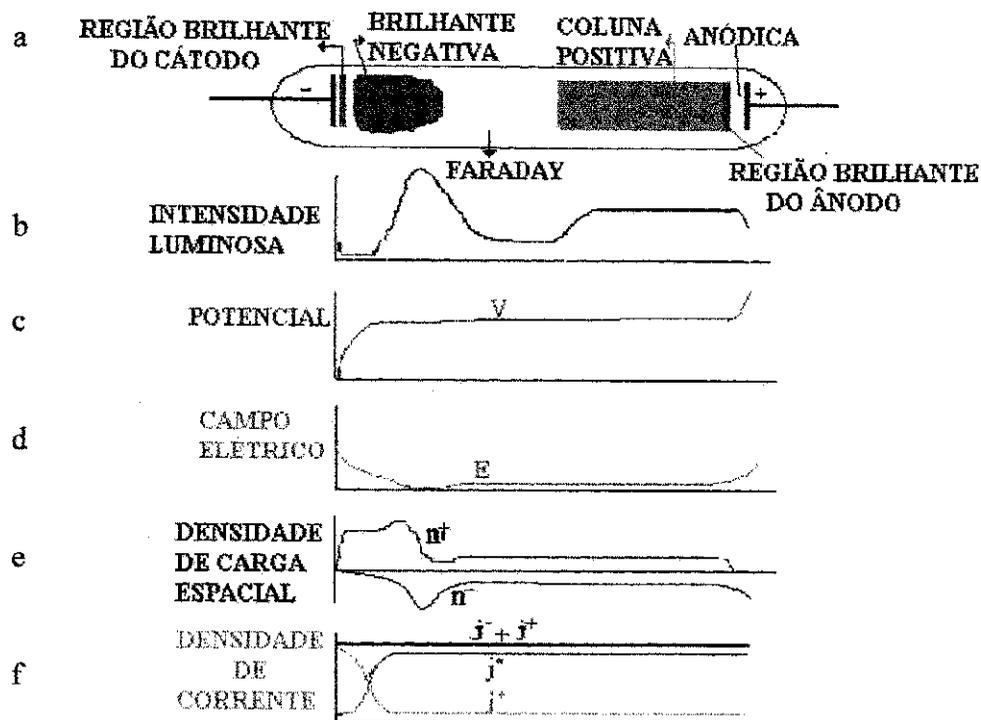


Figura 2.2 - Descarga Glow. Regiões diferenciadas pelo brilho da luz emitida (Howatson, 1965).

A região de descarga luminescente anômala será tratada mais detalhadamente devido as inúmeras aplicações deste regime. Nesta região existe uma série de espaços escuros e luminosos caracterizados por parâmetros elétricos distintos. Na figura 2.2 (a) são ilustradas as várias regiões entre o catodo do lado esquerdo, e o anodo do lado direito, ao longo do tubo de descarga a pressão constante, Howatson (1965). As regiões são caracterizadas visualmente pelo seu brilho de luz. A cor da luz emitida depende do tipo do gás e das pressões de trabalho.

A região luminosa próxima ao catodo é chamada de luminescência catódica. Ela surge devido à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o catodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. Em seguida, encontra-se o espaço escuro de Faraday. Ao longo

deste espaço o campo aumenta gradualmente a um valor que caracteriza a coluna positiva. A energia média dos elétrons, neste caso está em torno de 1 – 2 eV. Entretanto existem alguns com maiores energias que excitam átomos e garantem a luminosidade da coluna positiva. Logo após, forma-se o espaço de carga negativa devido a atração de elétrons da coluna pelo anodo. Quando estes elétrons excitam átomos forma-se o brilho do anodo.

A figura 2.2 (b) mostra as intensidades luminosas relativas. É importante mostrar que as regiões escuras não são totalmente não luminosas. Estas regiões são consideradas como escuras devido à intensidade de radiação nelas serem menores que nas regiões brilhosas.

O potencial ao longo do eixo da descarga é mostrado na figura 2.2 (c). Observa-se que, devido à presença de cargas espaciais de ambas as polaridades, esta variação é totalmente não-linear. Porém a variação é bastante abrupta entre o catodo e o início da região brilhante negativa, onde alcança o potencial  $V_c$ . Após uma distância  $d_c$  do catodo, a variação de potencial é suave. Na coluna positiva  $V$  aumenta uniforme e vagarosamente. Na figura 2.2 (d) pode ser visto o perfil do campo elétrico, observa-se que a região de maior campo elétrico está próximo ao catodo.

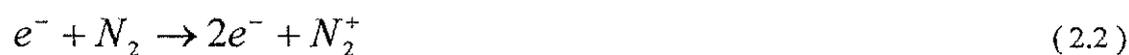
A distribuição espacial de cargas positivas e negativas ao longo do tubo é mostrada na figura 2.2 (e). Observa-se que na coluna positiva  $n^+ = n^-$ , constituindo desta forma um plasma.

Por fim, a figura 2.2 (f), mostra as densidades de corrente de elétrons ( $j^-$ ) e de íons ( $j^+$ ), vemos que a corrente de íons positivos prevalece somente na região do catodo, enquanto a corrente de elétrons é maior nas demais regiões.

Nos processos por descarga luminescente anômala, inclusive na nitretação por plasma, a estrutura da descarga é composta somente pela região de luminescência negativa e a região catódica, as quais são responsáveis pela quase totalidade da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, sendo aí onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários. Num meio nitretante

( mistura  $N_2/H_2$  ), as reações mais freqüentes na luminescência negativa são aquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, podendo ser assim classificados (Petitjean e Ricard, 1984):

**Ionização** – Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



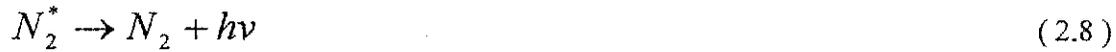
Para essas espécies, tem-se que o potencial de ionização é aproximadamente de 10 eV. Os dois elétrons formados no processo podem ser acelerados, adquirindo energia suficiente para causarem novas ionizações ( multiplicação de elétrons ), ajudando na manutenção da descarga.

**Excitação** – Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderão haver as seguintes excitações.



onde \* representa estados excitados.

**Relaxação ou emissão** – Após a excitação das espécies, haverá o decaimento das espécies excitadas para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons:



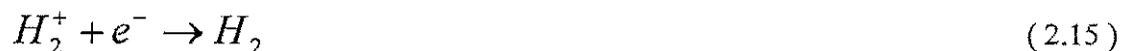
A análise da luz emitida pela descarga permite que seja feito o diagnóstico do plasma.

**Dissociação** – Outra importante reação que ocorre no plasma devido à colisão de moléculas com elétrons energéticos é a dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, tem-se:



**Recombinação** – Quando espécies ionizadas chocam-se com uma superfície, elétrons desta superfície são liberados, neutralizando as espécies pelos seguintes processos de recombinação:





### 2.1.1 – Região do Catodo

A região do catodo é a mais importante no estudo da nitretação iônica porque é nela que ocorrem todos os fenômenos termo – físico – químicos do processo de deposição por plasma, que são responsáveis pelas características da camada nitretada. Dentre estes fenômenos, destacam-se a Emissão de Elétrons Secundários, Sputtering de Superfície, Deposição Superficial e Dissipação de Calor.

#### 2.1.1.1 – Emissão de Elétrons Secundários

Elétrons são emitidos quando partículas incidem sobre superfícies sólidas. O número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de taxa de emissão de elétrons secundários e sua emissão dá-se por bombardeamento de íons, elétrons, partículas neutras e fótons (Chapman, 1980).

O bombardeio por elétrons dá-se no anodo e nas paredes da câmara, pois não existe bombardeio de elétrons no catodo. A taxa de emissão de elétrons secundários neste caso é fortemente dependente da presença de contaminantes sobre a superfície. Quando ocorre o bombardeamento por elétrons, além dos elétrons secundários emitidos, os elétrons primários são muitas vezes espalhados elástica ou inelasticamente (Chapman, 1980).

Os íons quando incidem na superfície do catodo são neutralizados em decorrência do processo de emissão Auger, relacionado com o alto campo elétrico presente, Hess (1990). Para o bombardeio de íons, a taxa de emissão de elétrons secundários é muito influenciada

pelas condições da superfície, fatores como orientação cristalográfica, camadas adsorvidas na superfície e contaminantes são os que mais contribuem para esse efeito.

Uma partícula neutra possuindo energia suficientemente alta, devido a choques com íons energéticos, pode causar a emissão de elétrons secundários durante bombardeamento da superfície. No entanto, o bombardeio dessas espécies em processos de deposição por plasma são ineficientes na produção de elétrons secundários.

A fotoemissão, ejeção de elétrons devido ao bombardeamento com fótons é bem conhecida. A taxa de foto-eletricidade para metais limpos é de apenas  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  elétrons por fóton, na frequência do visível até próximo do ultravioleta (Chapman, 1980).

Vê-se que, elétrons secundários podem ser emitidos de superfícies sólidas devido ao bombardeamento de elétrons primários, íons partículas neutras e fótons. O somatório das diferentes taxas de emissão das partículas incidentes dará a taxa total de emissão de elétrons secundários.

#### **2.1.1.2 – Sputtering da Superfície**

O sputtering é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido a troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas, Hudis (1973). É também o principal fenômeno que ocorre em processamento de superfícies em descargas elétricas gasosas, Hess (1990). Quando íons energizados colidem com uma superfície sólida transferem sua energia para os átomos da rede situados na superfície. Átomos que adquirem energia suficientemente capaz de vencer a energia de ligação da rede e têm uma trajetória adequada serão ejetados da superfície por sputtering.

A taxa de sputtering ( $Y$ ), é definida como o número de átomos ejetados da superfície por íon incidente. O modelo de Sigmund é o mais apropriado para os processos de

deposição em descargas gasosas, Chapman (1980). De acordo com ele, a taxa de sputtering com energias inferiores a 1KeV é dada por:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t E}{(M_i + M_t) U_0} \quad (2.17)$$

onde  $M_i$  é a massa do íon incidente;  $M_t$  é a massa do átomo do alvo;  $E$ , a energia do íon incidente,  $U_0$  a energia de ligação dos átomos da superfície e  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade.

A taxa de erosão do alvo ( $R$ ), é outro importante fator que depende da taxa de sputtering, Hamed (1987). Esta grandeza é usada para estimar a quantidade de material removido do alvo no processo de descarga gasosa. A taxa de erosão é dada por:

$$R = 0,62 \frac{J.Y.M}{\rho} \quad [\text{\AA} \text{ min}^{-1}] \quad (2.18)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente em mA/m<sup>2</sup>,  $Y$  é a taxa de sputtering em átomos por íon,  $M$  é o peso atômico do alvo em, kg e  $\rho$  é a densidade em kg/m<sup>3</sup> do material alvo.

### 2.1.1.3 – Deposição superficial

Os átomos são atraídos para a superfície por momentos de dipolos e quadripolos de átomos superficiais e perdem sua energia em pouco tempo, se sua energia cinética não for muito alta, Hamed (1987). Estes átomos ao chegarem à superfície cedem energia para átomos da rede cristalina e ficam fracamente ligados à mesma. A adsorção de átomos sobre o substrato favorece a posterior difusão superficial destes átomos, trocando energia e reagindo com outras espécies adsorvidas. Neste estágio da deposição, os átomos podem voltar ao plasma por sputtering ou serem aprisionados em sítios de baixa energia. Este processo ocasiona a formação de “ilhas” de deposição, que crescem para formar um filme

contínuo. Durante todos os estágios de deposição, o filme em formação sofre o bombardeio de espécies energéticas do plasma que transferem energia, momento e carga para a superfície, Hamed (1987). Estas espécies sofrem forte influência do campo elétrico, pois a direção de bombardeio das espécies tem relação direta com a direção do campo. A figura 2.3 mostra vários filmes depositados, com estruturas diferentes, as quais modificam-se de acordo com o ângulo com que as espécies bombardeiam a peça (Robbie et al, 1998 e Malac et al,1999).

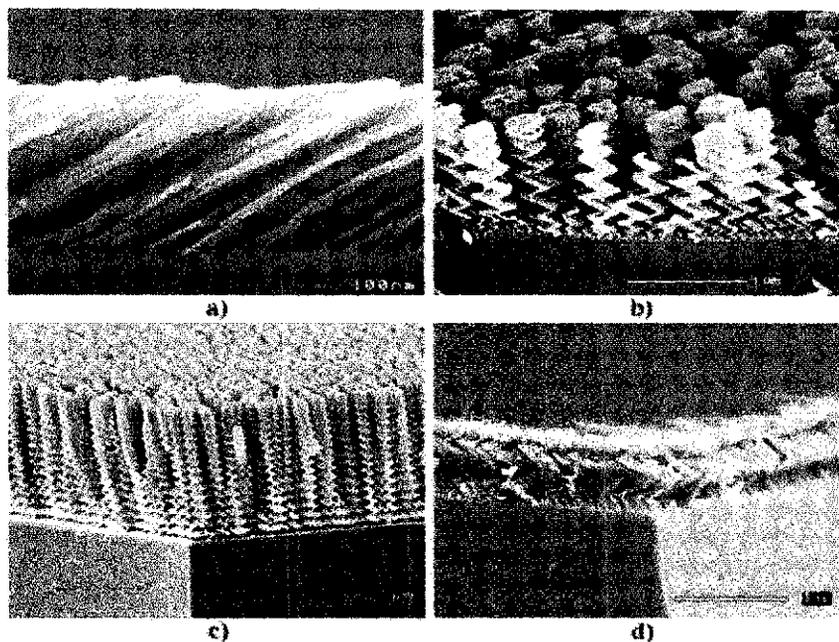


Figura 2.3 - Filmes depositados com diferentes ângulos de bombardeamento ( Malac et al, 1999).

#### 2.1.1.4 – Dissipação de Calor

Partículas ao bombardearem uma superfície, transferem grande parte de sua energia em forma de calor. Parte dessa energia é absorvida para aquecer o catodo, enquanto outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação.

O calor total liberado pelas espécies neutras ou ionizadas, para a superfície do catodo  $Q_t$ , é dado por (Ruset, 1991):

$$Q_t = mc\Delta T + Q_c + Q_{cv} + Q_r \quad (2.19)$$

onde a primeira parcela da equação é o calor necessário para aquecer o catodo, as demais parcelas são devidas à dissipação de calor, por condução, convecção e radiação, respectivamente. A eficiência do aquecimento do catodo é dada por (Petitjean, 1982):

$$\eta = \frac{Q}{W} \quad (2.20)$$

onde  $Q$  é a quantidade de calor perdida para o aquecimento do catodo e  $W$  é a 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, esta dependerá da pressão total dos gases, da pressão parcial, do tipo de gás e do alvo (catodo).

## 2.2 – Campos Elétrico, Potenciais e Densidades de Carga em Cantos, Arestas e Bordas.

O processo de nitretação por plasma apresenta limitações quando este é utilizado para o tratamento de peças que possuam cantos vivos, pequenos furos e arestas. Nestas situações ocorre a formação de camadas heterogêneas o que diminui a eficiência das peças. Deste modo, é útil ter uma visão geral de como comportam-se o potencial  $\phi$ , o campo  $E$  e a densidade superficial de carga  $\sigma$  ( $\rho$ ) nas vizinhanças destes cantos agudos ou arestas. A situação geral em duas dimensões é mostrada na figura 2.4, dois planos condutores interceptam-se com um ângulo  $\beta$ , e são mantidos, por hipótese, em um potencial  $V$ .

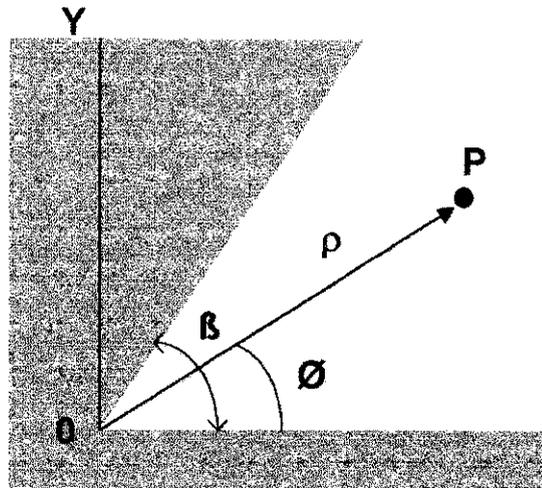


Figura 2.4 – Interseção de dois planos condutores que definem um canto em duas dimensões com o ângulo de abertura  $\beta$  (Jackson, 1997).

Em termos das coordenadas polares  $(\rho, \Phi)$ , a equação de Laplace em duas dimensões é:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0 \quad (2.21)$$

cuja solução geral é da forma:

$$\Phi(\rho, \phi) = V + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \rho^{m\pi/\beta} \text{sen}(m\pi\phi/\beta) \quad (2.22)$$

onde os coeficientes  $a_m$  dependem do potencial afastado do canto em  $\rho = 0$ .

Uma vez que a série envolve potências positivas de  $\rho^{\pi/\beta}$ , para valores pequenos de  $\rho$  apenas os primeiros termos são importantes. Portanto, para valores próximos a  $\rho = 0$ , o potencial é dado por:

$$\Phi(\rho, \phi) \cong V + a_1 \rho^{\pi/\beta} \text{sen}(\pi\phi/\beta) \quad (2.23)$$

As componentes do campo elétrico são:

$$E_\rho(\rho, \phi) = -\frac{\partial\Phi}{\partial\rho} \cong -\frac{\pi a_1}{\beta} \rho^{(\pi/\beta)-1} \text{sen}(\pi\phi/\beta) \quad (2.24)$$

$$E_\phi(\rho, \phi) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial\Phi}{\partial\phi} \cong -\frac{\pi a_1}{\beta} \rho^{(\pi/\beta)-1} \cos(\pi\phi/\beta) \quad (2.25)$$

As densidades superficiais de carga em  $\phi=0$  e  $\phi=\beta$  são iguais, e valem, aproximadamente:

$$\sigma(\rho) = \frac{E_\phi(\rho, 0)}{4\pi} \cong -\frac{a_1}{4\beta} \rho^{(\pi/\beta)-1} \quad (2.26)$$

As componentes do campo e a densidade superficial de carga próximos a  $\rho = 0$ , variam com a distância, proporcionalmente a  $\rho^{(\pi/\beta)-1}$ . A dependência da densidade superficial de carga com  $\rho$  é mostrada para alguns casos especiais na figura 2.5.

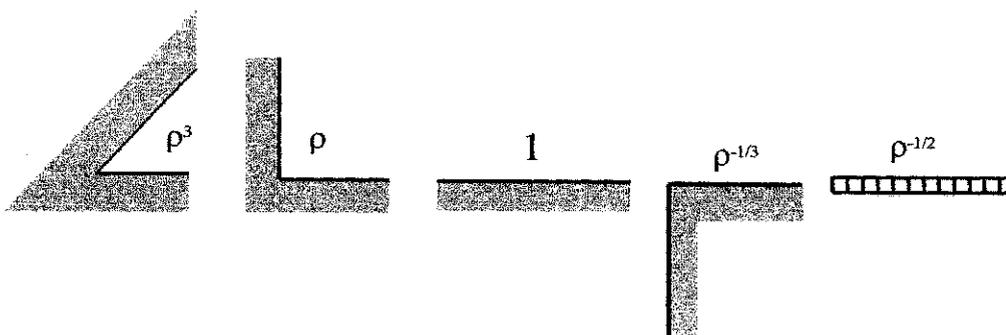


Figura 2.5 – Variação da densidade superficial de carga ( e do campo elétrico ) com a distância  $\rho$  medida a partir do canto ou aresta , com ângulos de abertura  $\beta = \pi / 4, \pi / 2, \pi, 3\pi / 2$  e  $2\pi$  ( Jackson, 1997).

Com base na figura ( anterior ) , tem-se que para um canto muito agudo (  $\beta$  pequeno ) a potencia de  $\rho$  fica muito grande. Essencialmente não há acúmulo de partículas carregadas neste canto. Para  $\beta = \pi$  ( superfície plana ), as quantidades do campo se tomam independentes de  $\rho$ , o que é intuitivamente óbvio. Quando  $\beta > \pi$ , o canto bidimensional se transforma numa aresta, o campo e a densidade superficial de carga tornam-se singulares quando  $\rho$  tende para zero. Para  $\beta = 2\pi$  ( a borda de uma folha fina ), a singularidade varia com  $\rho^{-1/2}$ . O campo, porém, torna-se muito grande nas bordas das folhas condutoras.

As conclusões sobre a distribuição de parâmetros elétricos ( potencial, campo e densidade superficial de carga ) em contornos de peças são de extrema importância para o processo de nitretação por plasma, pois a partir delas podemos entender problemas relacionados com aspectos metalúrgicos, tais como espessura, dureza e uniformidade da camada formada especialmente nas proximidades de cantos e extremidades vivas.

A figura 2.6 mostra as curvas equipotenciais no regime de descarga anormal. Nela aparecem claramente a bainha catódica e a luminescência negativa. As linhas de campo são perpendiculares às curvas equipotenciais, Boeuf, (1987), apresentando-se paralelas ao eixo da descarga (OX) na região mais central do catodo e praticamente perpendiculares a OX na

região de borda do catodo. O campo elétrico é uniforme na direção perpendicular ao eixo OX, aumentando na região da borda do catodo devido a efeitos de borda ( Boeuf, 1987).

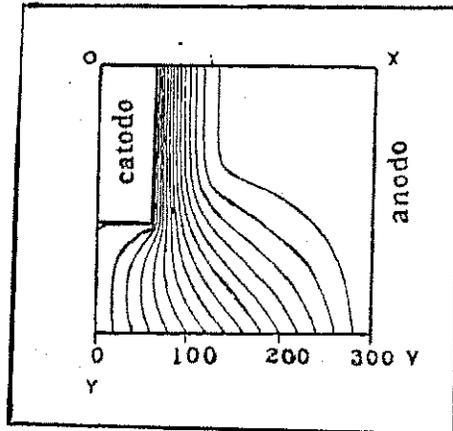


Figura 2.6 – Curvas equipotenciais no regime de descarga anormal (Boeuf, 1987).

A importância do campo elétrico radial na transição da descarga normal para anormal também é destacada em Boeuf (1987) . Devido a curvatura das linhas de campo nas proximidades de bordas ou pontas pode ocorrer uma reversão do campo elétrico, ou seja ele muda de sinal, o que para acontecer o campo deve sofrer uma diminuição, pois para reverter ele deve passar por um mínimo, conseqüentemente o potencial da bainha diminuirá e poderá atingir um valor crítico mínimo para estabilizar a descarga normal. Neste regime a descarga experimentalará forte mudança nas suas propriedades transversais.

Através das análises dos resultados das equações diferenciais da conservação da energia e de continuidade para o gás e as equações da conservação de massa e de Poisson para as espécies  $N_2$  ( $x, v = 1, 2, 3, 4$ ), resolvidas numericamente por, Marchand (1989), foi possível prever a distribuição do campo elétrico reduzido ( $E/n$ ) em um reator de plasma dc, mostrando claramente que o campo elétrico pode atingir valores locais muito elevados. De acordo com a equação de Poisson:

$$\left( \frac{dE}{dx} = \frac{\theta}{\epsilon_0} \right) \tag{2.27}$$

Um maior gradiente de campo proporciona maior acúmulo de cargas, esse efeito se dá mais fortemente nas proximidades de contornos de superfícies, por exemplo, bordas, pontas e extremidades de chapas finas. O bombardeamento iônico nestes locais será mais intenso, aumentando também a densidade local de corrente ( Marchand, et al , 1989).

### 2.3 – Razão Entre a Área Superficial e o Volume de peças ( razão A / V )

Na nitretação iônica a energia para o aquecimento da peça é cedida através do bombardeamento de íons e espécies neutras energéticas na superfície da peça. A eficácia deste mecanismo pode chegar até 90% e depende da pressão e composição do gás (Ruset 1991).

Durante o processo de nitretação por plasma cada ponto da peça comporta-se como um elemento de aquecimento cuja potência é dada por  $V_d \cdot j_d$ , onde  $V_d$  é o potencial da descarga sobre a peça e  $j_d$  é a densidade de corrente da descarga. A densidade de potência sobre a superfície de peças não é constante, e esta depende principalmente da densidade de corrente que por sua vez está relacionada com a geometria da peça. Como a temperatura de uma área específica da peça é determinada pelo equilíbrio entre a potência fornecida pelo plasma e a potência dissipada por condução, convecção e principalmente por radiação, haverá um superaquecimento naquelas áreas de peças com maiores razões A / V.

Para o melhor entendimento do efeito de A / V no superaquecimento de peças em plasmas é feito o seguinte balanço energético:

Potência de Entrada = Potência Armazenada na Peça + Potência Perdida por Radiação

$$V_d \cdot J_d = \rho \frac{V}{A} C_p \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} + \sigma \epsilon \cdot \Delta T^4, \text{ ou melhor} \quad (2.28)$$

$$V_d \cdot J_d = \frac{\rho C_p \Delta T / \Delta t}{A/V} + \sigma \epsilon \Delta T^4 \quad (2.29)$$

onde:

$\rho$  = densidade do material da peça, em Kg / m<sup>3</sup>,

$C_p$  = calor específico do material, em Kcal / Kg °C,

$\sigma$  = constante de Stefan-Boltzmann

$\epsilon$  = coeficiente de emissividade da superfície,

$\Delta T$  = diferença de temperatura entre a peça e paredes do forno, em °C.

As figuras 2.7 e 2.8 ilustram este caso. A figura 2.7 mostra uma única peça com razões  $A / V$  diferentes. A parte inferior desta peça possui um volume bem maior que a parte superior. No entanto, a área superficial da parte inferior é ligeiramente maior que a área da parte superior. A potência fornecida é a mesma para as duas partes, mas a potência dissipada é diferente. Assim, haverá um superaquecimento da parte superior da peça, como previsto na equação (2.28). Na figura 2.8 o efeito acontece ao colocar-se cargas de geometrias diferentes para serem nitretadas simultaneamente. O raciocínio é o mesmo seguido na análise da figura 2.7. As duas peças possuem a mesma massa, no entanto a potência de entrada da peça da figura 2.8 (a) é aproximadamente três vezes maior do que a da peça mostrada na figura 2.8 (b) (Grün e Günther, 1989).

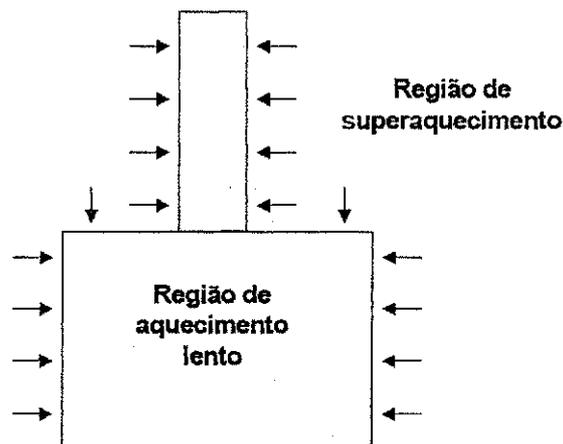


Figura 2.7 – Aquecimento diferenciado numa peça com razão  $A/V$  diferente, em diferentes partes.

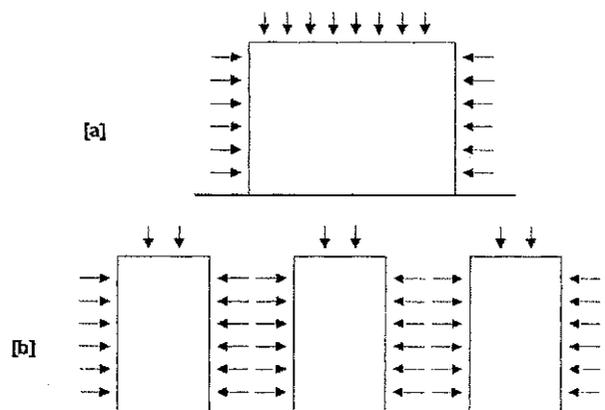


Figura 2.8 – Aquecimento diferenciado em peças com geometrias diferentes. A peça da figura (a) possui o mesmo volume que a peça da figura (b).

## 2.4 – Nitretação Iônica de Aços

A nitretação constitui um processo de tratamento de peças metálicas que visa uma melhoria na superfície da mesma. Para a realização da nitretação a peça é colocada a uma determinada temperatura em um meio contendo nitrogênio, onde mecanismos de reação produzem camadas de nitretos na superfície. Desta forma, obtém-se uma melhoria, em diversos aspectos nas propriedades superficiais da peça (Egert, 1995).

O processo de nitretação pode ser obtido por diferentes técnicas, tais como nitretação gasosa, nitretação líquida, implantação iônica, etc. No entanto a nitretação iônica apresenta-se como a técnica mais adequada para o tratamento de superfícies metálicas.

A nitretação iônica apresenta inúmeras vantagens em relação a outras técnicas utilizadas em processos convencionais de nitretação. Estas vantagens são mostradas resumidamente nos seguintes tópicos:

**a – Baixa temperatura de tratamento** - É possível realizar a nitretação utilizando temperaturas baixas na faixa de 573 K, o que evita distorções dimensionais que comumente ocorrem em tratamentos a altas temperaturas. A nitretação em baixa temperatura é

particularmente importante em peças que já tiveram um tratamento térmico anterior para endurecimento do núcleo, pois a dureza do mesmo não será reduzida em baixa temperatura de tratamento (Alves Jr e Rodrigues, 1991 e Alves Jr et al, 1994).

**b – Controle da camada** - Através das variáveis do processo pode-se controlar completamente a estrutura da camada podendo-se produzir facilmente camadas finas e tenazes ou então espessas, as quais serão escolhidas dependendo da aplicação.

**c – Tempo de tratamento inferior** – O tempo efetivo de tratamento é inferior aos dos processos convencionais. Esta aceleração do processo de nitretação é atribuída à transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do metal e à presença de outras espécies ativas no plasma.

**d – Uniformidade da espessura da camada** – O plasma é uniforme por toda a superfície da peça, assim a espessura da camada é extremamente uniforme independente da distância dos eletrodos.

**e – Nitretação de partes da peça** – Ao invés da utilização de um revestimento de estanho ou cobre como na nitretação convencional pode-se proteger áreas que não se deseja nitretar usando materiais isolantes sem grandes ajustes entre a peça e a máscara de proteção. Normalmente é utilizado como máscara contra a nitretação, aço carbono comum cuja folga entre a máscara e a peça deve ser em torno de 1mm (Jones, et al, 1986).

**f – Possibilidade de desnitretação** – Conseguem-se facilmente a desnitretação utilizando no tratamento um plasma com atmosfera de hidrogênio em fluxo contínuo. Através da formação de amônia, o nitrogênio vai sendo retirado da peça e sendo levado para fora do sistema.

**g – Maior economia** – O custo da energia e do gás são bem menores que nos processos convencionais, pois trabalha-se à baixa pressão e fluxo muito baixo, diminuindo o consumo de gás. Como o aquecimento é realizado diretamente sobre a peça o consumo de energia

também é reduzido. De modo geral a manutenção do equipamento de nitretação possui um custo inferior ao custo da nitretação convencional (Lima, 1999).

#### 2.4.1 – Modelagem da Nitretação Iônica

A complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre as espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, torna impossível, até o presente, um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Por esse motivo, vários modelos já foram propostos, até o momento, para descrever o mecanismo de nitretação (Rie, 1989).

Um destes modelos, o de Lakhtin et al, (1970), considera que o mecanismo predominante no processo é a transferência de massa das espécies  $\text{NH}^+$  e  $\text{NH}_2^+$ , o que é ratificado por Jones, et al (1975). Outro modelo é o proposto por Tibbetts (1974), que contraria completamente o modelo anterior. Este baseia-se na transferência de átomos neutros para a superfície da peça. Ele afirma que as espécies ionizadas não são importantes para o processo da nitretação iônica, e concluiu que esta é controlada principalmente por espécies neutras.

No entanto, um dos primeiros modelos, o desenvolvido pelo alemão Kölbl entre 1965 e 1968, Edenhofer (1974), é o mais aceito pela maioria dos pesquisadores da área. Neste modelo ele não levou em consideração o tipo de espécie que interage com a superfície da amostra e sim, investigou os produtos arrancados por sputtering do ferro em uma atmosfera de nitrogênio puro. A figura 2.9 apresenta este mecanismo.

Íons acelerados para a superfície da peça bombardeiam-na produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da sua superfície ( sputtering ). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através dos seguintes passos:

1. Ionização da mistura gasosa;

2. Sputtering do ferro pelas espécies ionizadas;
3. Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
4. Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

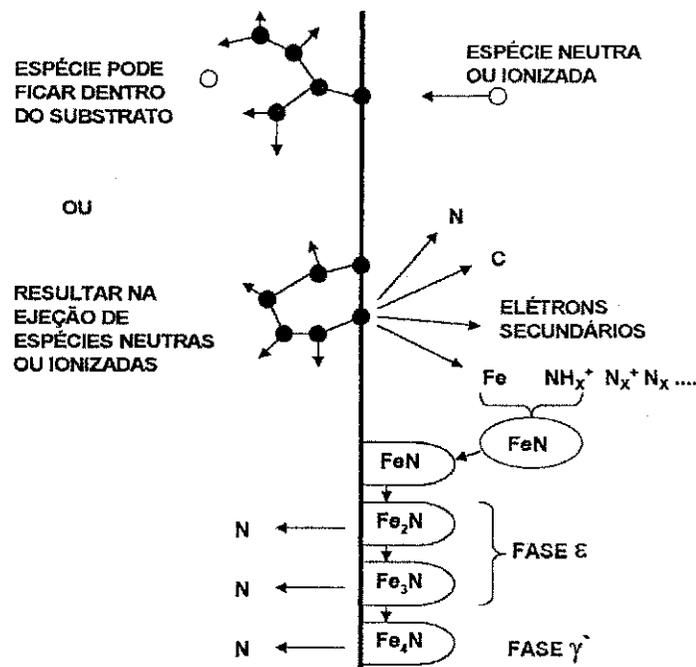


Figura 2.9 – Mecanismo de nitretação iônica, segundo Kölbel (O'Brien, 1991).

Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da peça ou voltará para o plasma. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão e a zona mais superficial é a zona de ligação ou de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço. A zona de compostos é formada das fases  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N para uma matriz de ferro.

## 2.4.2 – Espécies do plasma Nitretante

A falta do total conhecimento das espécies do plasma, responsáveis pela nitretação, limita a aplicação de modelamentos matemáticos para a nitretação iônica, Marchand (1989). As espécies do plasma são responsáveis pelo aumento da taxa de nitretação em mais de 4 vezes, quando comparada a nitretação gasosa, por isso nos últimos anos, diagnósticos de plasmas estão sendo efetuados para determinar as espécies presentes em diferentes condições de tratamento e sua importância sobre a nitretação. Pesquisas como a influência do hidrogênio na mistura gasosa, distribuição espacial e temporal das espécies do plasma durante a nitretação, são realizadas com este objetivo. Jones et al (1975), determinaram, para uma descarga DC a uma pressão total de 600 Pa e temperatura de tratamento de 773 K, a distribuição das espécies ionizadas, presentes no plasma de uma mistura de nitrogênio com argônio e / ou hidrogênio, e esta é mostrada na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Distribuição da corrente catódica relativa às diferentes espécies ionizadas presentes no plasma.

Espécies	Pressão ( Torr )		
	p N <sub>2</sub>	p Ar	p H <sub>2</sub>
	1,2	1,2	1,2
	0	4,0	4,8
	4,8	0,8	0
H <sub>2</sub>	86,6	78,6	0
ΣN <sub>x</sub> <sup>+</sup>	0,07	1,92	67,1
ΣNH <sub>x</sub> <sup>+</sup>	12,9	18,3	0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,04	0,64	0
Ar <sup>+</sup>	0	1,2	32,7

Fonte : Jones (1975)

Observa-se a diminuição da porcentagem dos íons de nitrogênio quando o hidrogênio é adicionado a mistura gasosa. Esta diminuição é atribuída à formação de radicais do tipo NH<sub>x</sub>. Alguns autores, Bougdira et al (1991) e Rusnák e Vicer (1993), estudando o efeito da concentração de hidrogênio na mistura nitretante, observaram que este possui um grande efeito na nitretação. Concentrações em torno de 10% de H<sub>2</sub> provocam um grande acréscimo

na corrente da descarga e na temperatura da amostra. Vários tratamentos realizados, nesta concentração, mostraram que a taxa de nitretação e a dureza superficial também são maiores, Petitjean e Ricard (1984). O diagnóstico do plasma para regiões próximas ao catodo revelam que o radical NH juntamente com o Fe possui um máximo nesta concentração, decrescendo rapidamente para outras concentrações. Para regiões mais distantes do catodo observa-se que tanto a intensidade da linha espectral correspondente ao NH como aquela correspondente ao Fe decaem bruscamente. Uma possível interpretação para isto é que, como as linhas espectrais NH possuem um comportamento semelhante às do Fe e que este é produzido pelo sputtering catódico, os radicais NH também não são produzidos no volume do plasma, mas na bainha catódica. Além disso, a presença de pequenas quantidades de hidrogênio leva a produção de estados metaestáveis do hidrogênio cujas energias são 11,75 eV e 5,13 eV, muito próximas das energias de excitação do  $N_2$ ,  $N_2^+$  e Fe ( $Z^7F$ ;  $Z^5F$ ) ( 11,04 eV ; 18,7 eV e 2,42 eV ; 3,33 eV respectivamente ). Esses estados metaestáveis transferem facilmente suas energias para o nitrogênio e o ferro. O decréscimo de intensidades da linha de nitrogênio quando mais que 10% de  $H_2$  é adicionado à mistura, é devido ao decréscimo da concentração de nitrogênio, Bougdira et al (1991). As figuras 2.10 e 2.11 dão as intensidades das linhas espectrais das principais espécies do plasma em função da concentração de hidrogênio e da distância do catodo, respectivamente.

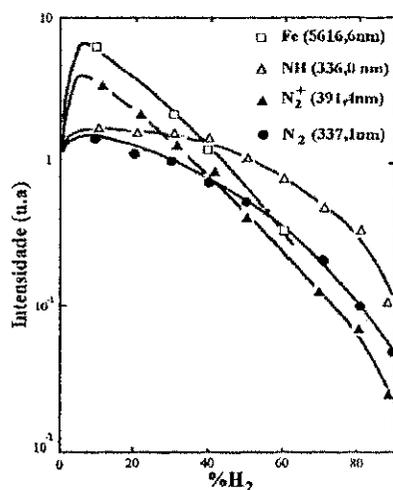


Figura 2.10 – Evolução da intensidade de algumas linhas espectrais com o teor de hidrogênio (Petitjean e Ricard, 1984).

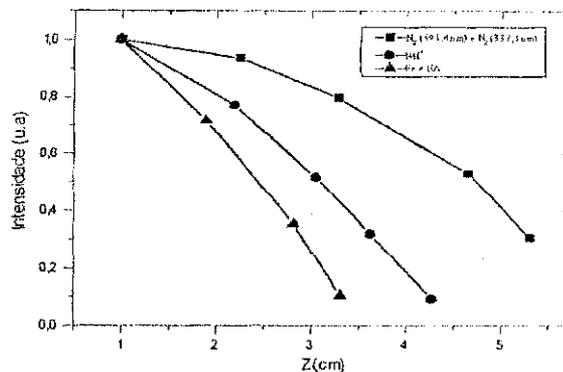


Figura 2.11 – Distribuição axial das intensidades de diferentes linhas espectrais para um plasma de  $N_2 - 10\%H_2$ , pressão de 346,6 Pa, voltagem de descarga de 500 V e temperatura de 850 K (Petitjean e Ricard, 1984).

Embora as intensidades das linhas espectrais das espécies em função da distância do catodo, tenham divergências nos diversos artigos publicados, Bougdira et al (1991); Rusnák e Vicer (1993) e Petitjean e Ricard (1984), existem alguns pontos comuns, tais como:

i – Uma maior taxa de decaimento de espécies NH e Fe, comparada com as demais espécies, em função da distância do catodo.

ii – As espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NH, N,  $N^+$  e Fe apresentam um máximo de intensidade da linha espectral para mistura com aproximadamente 10% de  $H_2$ .

iii – A linha correspondente à espécie  $N_2^+$  é a mais intensa de todas as espécies, mesmo quando a porcentagem de  $H_2$  é maior que 90%.

As intensidades de emissão de  $N_2^+$  e  $N_2$  aumenta com o acréscimo da pressão do gás, igualando-se se a densidade de corrente for constante. Sendo o aumento da intensidade de emissão do  $N_2^+$  bem maior que a do  $N_2$ . A figura 2.12 mostra os espectros de intensidade das espécies excitadas  $N_2^+$  e  $N_2$  com a pressão do gás obtida durante o processo de

nitretação. Concluiu-se que a espécie ativa  $N_2^+$  é mais decisiva que a espécie  $N_2$  na formação e comportamento da camada nitretada (Joeng e Kim, 2001).

A relação entre  $N_2^+$  e  $N_2$  aumentando com o aumento da temperatura é mostrada na figura 2.13. A formação de  $N_2^+$  é relativamente mais alta do que a de  $N_2$  para altas temperaturas. Conseqüentemente a camada nitretada pode ser aumentada com altas temperaturas de tratamento (Joeng e Kim, 2001).

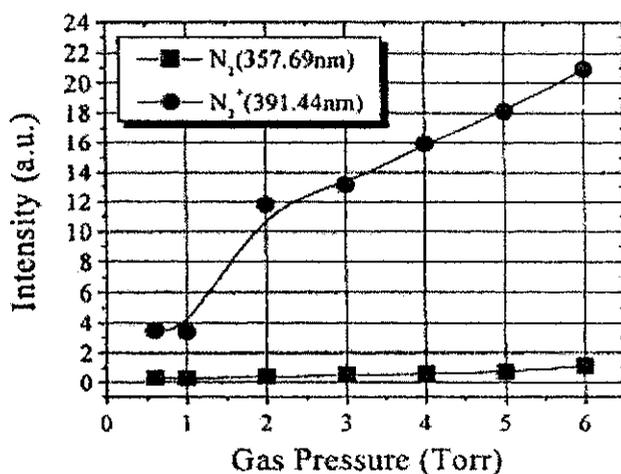


Figura 2.12 – Variação das intensidades espectrais de  $N_2^+$  e  $N_2$  com a pressão do gás (DC, 666,6 Pa, 823 K,  $N_2/H_2 = 4 : 1$ , -460 V) (Joeng e Kim, 2001).

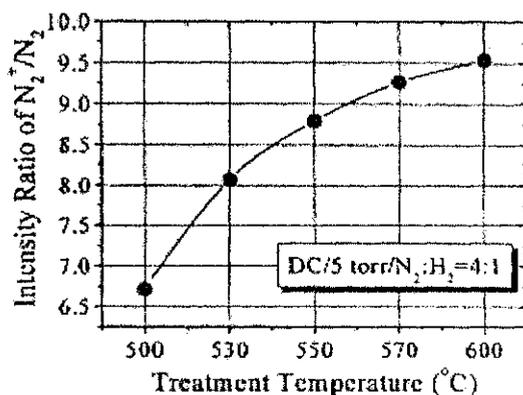


Figura 2.13 – Efeito da temperatura de tratamento na relação de intensidade ( $N_2^+/N_2$ ) (Joeng e Kim, 2001).

### 2.4.3 – A camada nitretada

Na nitretação por plasma um número considerável de parâmetros podem ser adequadamente selecionados, como pressão, voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, taxa de sputtering, variação da frequência do pulso e composição do gás. Isto torna possível a produção de estruturas específicas com propriedades únicas se comparadas aos aços nitretados convencionalmente.

Após a nitretação a superfície possui, macroscopicamente, o mesmo aspecto que aquelas nitretadas convencionalmente. Entretanto existem consideráveis diferenças quando esta camada é observada através de um microscópio.

A estrutura da camada de um aço nitretado por plasma, semelhante a nitretação convencional, pode incluir uma zona de difusão acompanhada ou não de uma zona de compostos. Mas contrariamente à nitretação convencional onde praticamente somente as espessuras dessas duas regiões podem ser variadas dentro de um limite muito estreito, a nitretação por plasma oferece uma larga possibilidade de efetuar modificações, precisamente controláveis, sobre essas regiões.

A figura 2.14, mostra um corte em uma amostra de aço com baixo teor de carbono (0,2% de C), nitretada em descarga pulsada, sob fluxo de  $N_2 / 20\%H_2$ , pressão de 100 Pa, temperatura de 798 K, por um tempo de 15 h e a camada revelada por ataque químico feito com nital 2%. Observa-se uma zona de compostos com espessura não uniforme variando de 2 a 5  $\mu m$ , seguida de uma zona de difusão mais espessa (Berg et al, 2000).

De acordo com o que foi proposto por Kölbel, Edenhofer (1974), o fator dominante na adsorção de nitrogênio está associado com o processo de sputtering. Os átomos de ferro arrancados da superfície combinam-se com átomos de nitrogênio, produzindo nitretos instáveis ( $FeN$ ). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo  $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$  e  $Fe_4N$ . O nitrogênio que é liberado neste processo pode difundir para o interior da peça, formando a zona de difusão. A zona de

compostos é a região onde são formados os intermetálicos  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Observa-se que a camada de compostos é formada antes da que a zona de difusão, contrariamente à nitretação convencional em que a camada de compostos (branca) surge após a saturação da matriz.

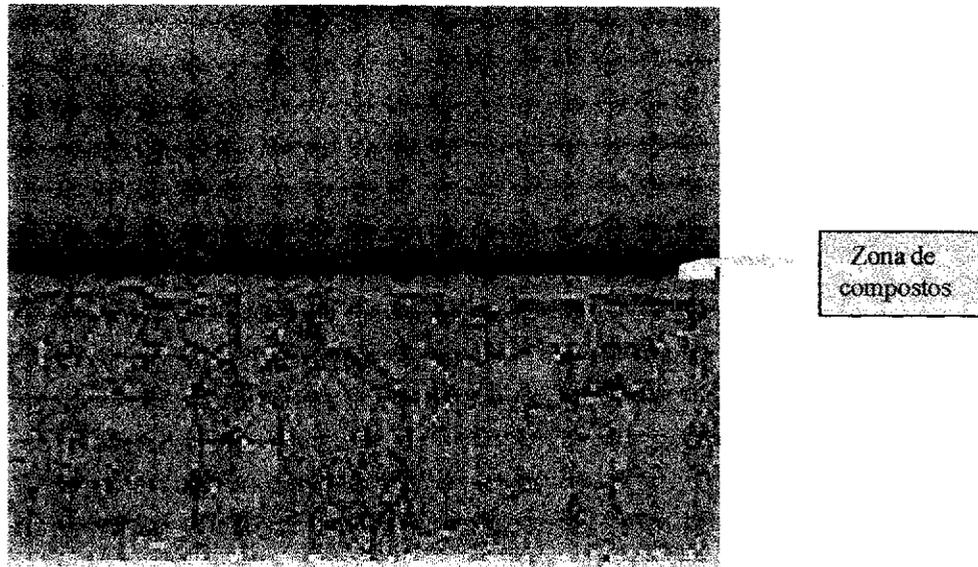


Figura 2.14 – Camada nitretada de aço (0,2% C), sob fluxo de  $\text{N}_2 - 20\% \text{H}_2$ , revelada por Nital (Berg et al, 2000)

O surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação observado em, Rie (1989) e Inal et al (1989), sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico.

A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente comparada com aquela nitretada convencionalmente, explica-se pela formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através desta dinâmica pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão, e obter diferentes estruturas de camadas nitretadas por plasma.

O crescimento da camada nitretada é determinado pelo tempo, temperatura e potencial de nitretação. Modificando-se estas variáveis é possível obter-se estruturas diferentes de camadas nitretadas. Assim tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos e da zona de difusão  $\delta_c / \delta_d$ , como a relação de fases presentes na camada de compostos,  $\epsilon - \text{Fe}_{2,3}\text{N} / \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas (Sun e Bell, 1990).

Para condições fixas do processo ( material, tempo e temperatura ) existe um potencial de nitretação ( razão  $\text{N}_2 / \text{H}_2$  ), chamado potencial crítico, abaixo do qual a zona de compostos não formará, Sun e Bell (1990). Uma camada de compostos constituída de  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  e / ou  $\epsilon - \text{Fe}_{2,3}\text{N}$  é formada na superfície metálica, quando o potencial de nitretação está acima do valor crítico. Em plasmas livres de carbono, a bifase ( $\gamma' + \epsilon$ ) geralmente é produzida na superfície do aço. A monofase  $\gamma$  somente poderia ser produzida se a temperatura de nitretação for muito alta ou o potencial de nitretação for suficientemente baixo, Sun e Bell (1990).

Camadas de compostos monofásicos ( $\epsilon - \text{Fe}_{2,3}\text{N}$  ou  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ ) possuem propriedades mecânicas superiores em relação às bifásicas. As camadas bifásicas apresentam elevada fragilidade, pois nestas há o aparecimento de tensões residuais na região de transição entre as duas estruturas de fase, uma CFC e a outra HC, quando da aplicação de solicitações mecânicas, Brunato (1993). É possível evitar a formação da camada de compostos por aumento da taxa de sputtering ou diminuição da concentração de nitrogênio ( abaixo de 10% ). Uma boa camada de difusão, apresenta boa adesão e oferece elevada resistência ao desgaste, normalmente associada com o fato que a mesma não desprende em serviço.

Dependendo do tipo de aço, a nitretação por plasma pode ocorrer entre 573 K e 853 K, desta forma não ocorre a transformação da fase  $\text{Fe} - \alpha$  ( ferrita ) em  $\text{Fe} - \gamma$  ( austenita ) o que reduz a possibilidade de empenamento nas peças ( Grill, 1994).

Quando a temperatura de tratamento é superior à temperatura de transformação  $\alpha - \gamma$  do aço tratado ( $T > 843 \text{ K}$ ) a nitretação ocorre no campo austenítico. Neste caso surge uma

camada intermediária entre as camadas branca e de difusão, de aspecto escuro quando revelada metalograficamente por nital. A camada escura ( braunita ) é resultante da decomposição eutetóide da austenita nas fases Fe -  $\alpha$  e Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma$  durante o resfriamento desta logo após o término do tratamento ( Grill, 1994).

Baixas temperaturas de nitretação iônica do aço SAE 1020 ( $T < 673$  K) favorecem a formação de uma camada branca. Temperaturas intermediárias ( $673 \text{ K} \leq T \leq 843 \text{ K}$ ) formam uma camada branca na superfície e uma zona de difusão logo abaixo (Sun e Bell, 1991).

As características da camada nitretada são fortemente influenciadas pela composição química do material a ser nitretado. O aumento do teor de C do aço facilita a formação da fase  $\epsilon$ , aumentando a espessura da camada de compostos e diminuindo a zona de difusão (Sun e Bell, 1991).

Elementos de ligas formadores de nitretos como Ti , V, Cr e Mo entre outros, influenciam tanto nas propriedades mecânicas obtidas como na espessura da camada dos aços nitretados por plasma. A influência desses elementos deve-se principalmente ao seu poder de consumir nitrogênio para formar nitretos de ligas. Logo, a maior quantidade de ligas faz com que o nitrogênio passe a ser mais solúvel na estrutura do aço. Este efeito tem a tendência de fazer com que a saturação de nitrogênio na superfície, que possibilitaria a formação de uma zona de compostos, não ocorra.

#### 2.4.4 – Sistema Fe – N

A figura 2.15 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-N, Hansen . Este assemelha-se ao sistema Fe-C, há formação de um ponto eutetóide à 863 K e 2,35% de N em peso. A porcentagem de soluto no ponto eutetóide é maior que no sistema Fe-C ( 0,8% de C ). Isto é devido a maior solubilidade do N na estrutura cristalina do Fe. Esta maior solubilidade de N em relação ao C está diretamente ligada ao fato do N ser um átomo menor que o C ( $r_N = 0,07\text{nm}$ ,  $r_C = 0,08 \text{ nm}$  ), (Leslie, 1981).

A solução sólida de N no  $\alpha$  - Fe (CCC) é denominada nitroferrita está representada no pequeno campo à esquerda no diagrama de equilíbrio, Figura 2.15. O teor máximo de N na nitroferrita é 0,1% em peso, a 863 K.

A nitroaustenita ( campo  $\gamma$  no diagrama de equilíbrio Fe-N ) é uma solução sólida de nitrogênio no  $\gamma$  - Fe (CFC). No sistema Fe-N, a solubilidade máxima de nitrogênio na austenita é 2,8% em peso a 923 K.

A reação eutetóide do sistema Fe-N (863 K) envolve a formação simultânea de nitroferrita e nitretos  $\gamma'$  (  $Fe_4N$  ), a partir do resfriamento da nitroaustenita com composição eutetóide, ocorrendo a formação de um composto com cerca de 60% de nitroferrita e 40% de nitretos  $\gamma'$ . Esta reação dá origem à braunita, com 2,35% de N, que é análoga à perlita no sistema Fe-C.

A fase  $\epsilon$  -  $Fe_{2,3}N$  ( Hc ) pode conter quantidade de nitrogênio largamente variável. Quando o nitrogênio alcança a concentração de cerca de 11,1% se transforma na fase  $\zeta$ .

Quando o resfriamento abaixo de 863 K é muito rápido, não há tempo para nucleação de nitretos, formando nitromartensita que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no ferro alfa. Assim como a martensita a nitromartensita é dura e frágil.



## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo divide-se em duas partes. A primeira parte descreve as características do aparato experimental utilizado para o desenvolvimento deste trabalho. Na segunda parte são apresentados os materiais e métodos relacionados com o processo de nitretação iônica do aço SAE 1020.

#### **3.1 – Dispositivo Experimental**

O equipamento experimental utilizado neste trabalho é composto de uma câmara de nitretação iônica, uma fonte de tensão dc, um sistema de vácuo e alimentação de gases. As variáveis de processamento são controladas e monitoradas por instrumentos de medidas como medidores de pressão, termopar e multímetros. A figura 3.1 mostra um desenho esquemático deste equipamento.

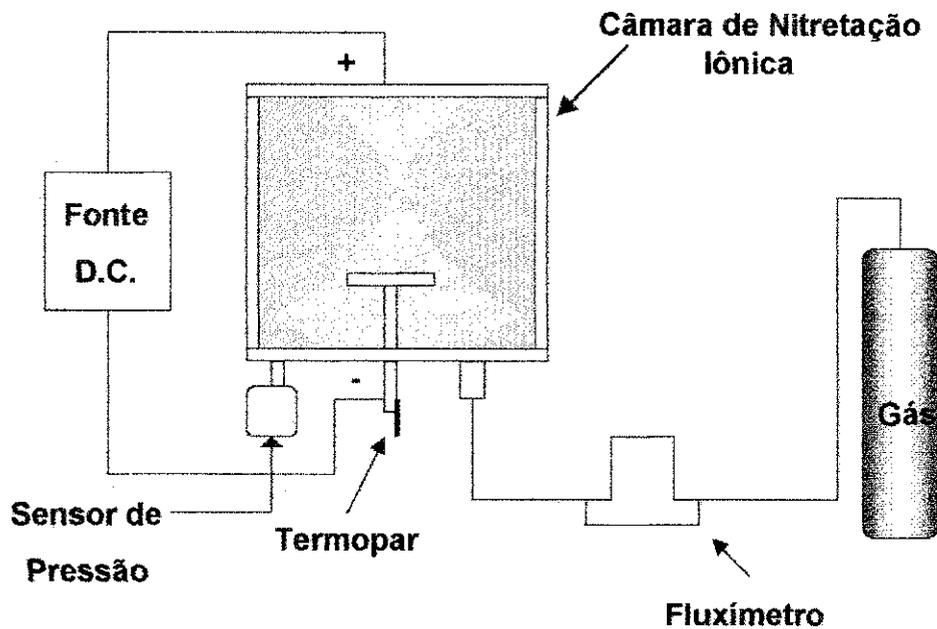


Figura 3.1 – Desenho esquemático do equipamento de nitretação iônica

### 3.1.1 – Câmara de Nitretação Iônica

A câmara de nitretação, confeccionada em aço inox, tem diâmetro de 305 mm e altura de 310 mm, figura 3.2. Dois flanges em aço inox são utilizados para fechar a câmara, sendo que o flange superior é móvel e está conectado ao terminal positivo da fonte.

O flange localizado na parte inferior da câmara possui sete orifícios, como mostrado na figura 3.3. O que está localizado na parte central suporta um disco, na posição horizontal. Este disco é confeccionado em aço inox e tem 88 mm de diâmetro. Sobre ele é colocada a amostra a ser nitretada, e constitui-se no catodo de sistema. Os outros orifícios do flange são utilizados para instalação dos sensores de pressão, das entradas e exaustão do gases e da sonda eletrostática, quando necessária no processo. A vedação das partes superior e inferior do reator é feita com gaxetas “L” de viton.



Figura 3.2 – Câmara de Nitretação Iônica ( vista externa )

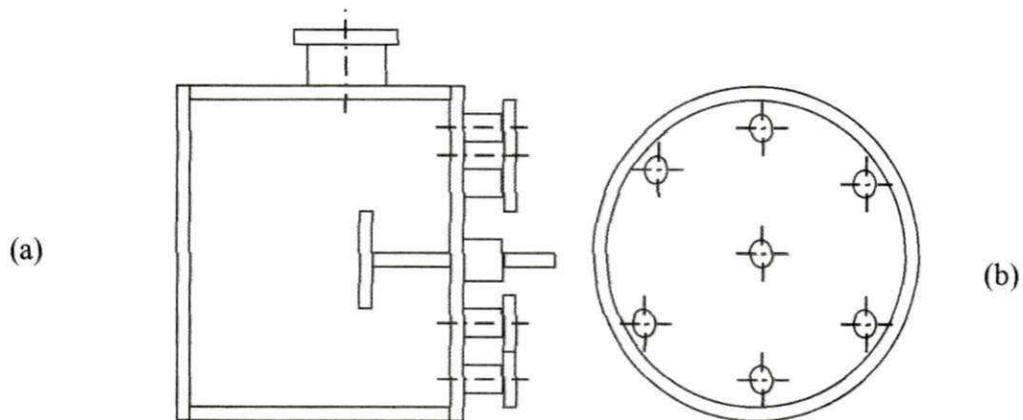


Figura 3.3 – Corte transversal da câmara de nitretação iônica, mostrando a disposição dos orifícios do flange inferior (a). Vista inferior da câmara de nitretação (b).

### **3.1.2 – Fonte de Alta Tensão**

A tensão de entrada do sistema , fornecida pela rede elétrica ( 220 V ) , é controlada por um variac que ajusta o funcionamento da fonte de alta tensão DC. O sistema de retificação é alimentado pelo secundário do transformador principal e é composto por quatro etapas de retificação ligadas em série. A corrente de saída é limitada por um resistor externo ligado em série com a câmara.

A fonte de alta tensão tem as seguintes especificações:

- Tensão de entrada : 220V / 60Hz ,  $\pm 10 \%$
- Corrente de entrada máxima : 5,5 A
- Tensão de saída máxima ( sem carga ) : 1000 V
- Corrente de saída máxima : 1 A
- Fonte de ondulação (“ rippler ”) :  $< 1 \%$

### **3.1.3 – Sistema de Vácuo**

Uma bomba de vácuo mecânica rotativa, marca EDWARDS, modelo E2M5, produz no reator um vácuo primário. O isolamento da ligação entre a câmara e a bomba de vácuo é feita por uma “válvula de diafragma” de acionamento manual, modelo SP10K da EDWARDS.

### **3.1.4 – A Monitoração da Pressão**

A pressão é medida com o auxílio de um sensor de membrana capacitiva modelo barocel ( EDWARDS), cuja leitura é feita através de um medidor de seis canais, tipo T (EDWARDS).

### **3.1.5 – Sistema de Alimentação de Gases**

O fornecimento de gases para a câmara é feito por um cilindro contendo uma mistura de  $N_2 - 80\%H_2$ , o qual está ligado à câmara através de mangueiras de borracha. O controle de fluxo do gás de entrada para câmara se dá por um fluxímetro digital MKS, modelo 247. Usando o fluxímetro tem-se uma vazão de gás constante durante todo o processo e esta é dada em sccm “Standard Centimeter Cubic per Minute”.

## **3.2 – Nitretação do Aço AISI 1020**

### **3.2.1 – Preparação das Amostras**

O material usado neste trabalho foi um tarugo de aço SAE 1020, comercial e com diâmetro de 8 mm. As amostras foram cortadas em diferentes alturas ( 10, 8, 5, 3 e 1 mm ), e passaram por um tratamento térmico à 1073 K durante 1h para sofrerem uma normalização já que os grãos de sua estrutura apresentavam uma direção preferencial. Após o tratamento as amostras foram lixadas com lixas grana 220, 360, 400 e 600, em seguida polidas em alumina 1 $\mu$ m.

### **3.2.2 – Nitretação**

Após o polimento, as amostras foram nitretadas seguindo o procedimento abaixo:

1. Limpeza das amostras no ultra- som imersas em acetona durante 20 min.
2. Limpeza do interior da câmara utilizando álcool e algodão.
3. Colocação das amostras no porta amostra (catodo), de acordo com a configuração ilustrada na figura 3.4 , na quantidade de 15 amostras por processo, sendo três de cada altura.
4. Injeção da mistura de gás nitretante para fazer uma breve limpeza nas mangueiras e na câmara arrastando ar e outros contaminantes.

5. Ligação da bomba rotativa para produzir vácuo na câmara de aproximadamente  $10^3$  Pa.
6. Acionamento da fonte de tensão, aumento da tensão até a obtenção da luminescência característica do processo.
7. Readmissão da mistura do gás ( $N_2 - 80\%H_2$ ), com a vazão previamente estabelecida no fluxímetro.
8. Monitoração e controle do processo ( corrente, tensão, temperatura e pressão ) durante o tempo de tratamento.
9. Após terminar o processo, desligamento da fonte de tensão.
10. Fechamento do dispositivo de entrada de gás.
11. Desligamento da bomba de vácuo.
12. Fechamento da válvula de controle de pressão.

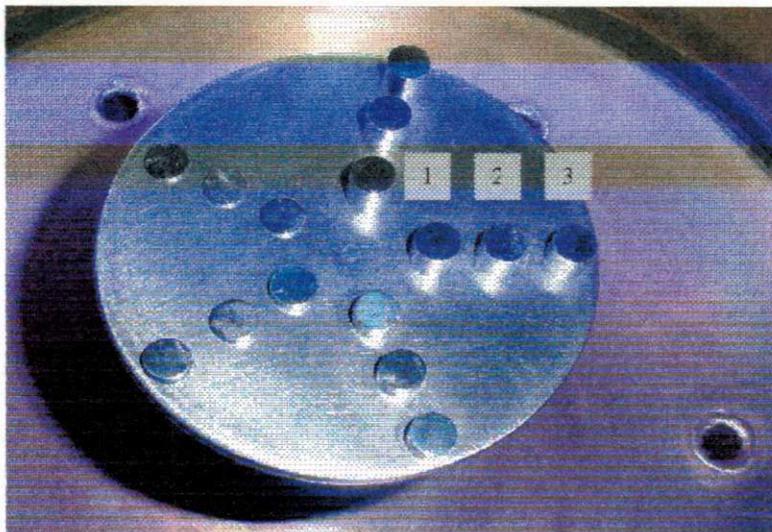


Figura 3.4 – Disposição das amostras no catodo.

No início do processo, controla-se manualmente a tensão e a pressão para atingir a temperatura determinada para o tratamento. De modo geral consegue-se atingir esta temperatura em um tempo de 20 minutos, passando-se então a contar o tempo de

tratamento. Terminado o processo, o resfriamento ocorre lenta e naturalmente. Após isto, quebra-se o vácuo e retiram-se as amostras.

A identificação das amostras obedece a códigos como indicados na figura 3.5.

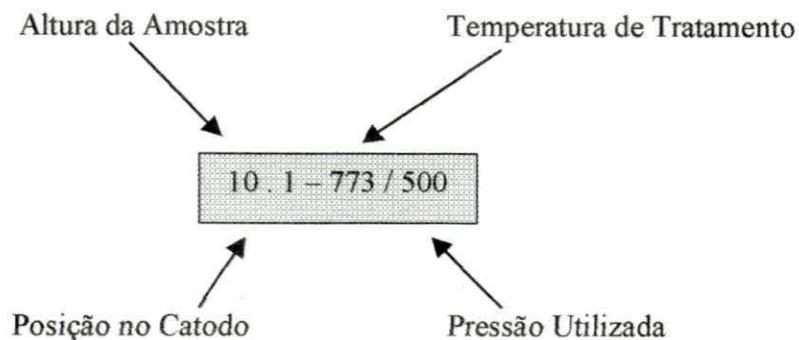


Figura 3.5 – Identificação das amostras quanto à altura, posição da amostra no catodo, pressão e temperatura utilizada no processo.

Todas as amostras foram nitretadas numa atmosfera de  $N_2 - 80\%H_2$ . O processo se deu utilizando um fluxo constante de 10 sccm durante todo tempo de tratamento. A figura 3.6 mostra as amostras durante o processo de nitretação.

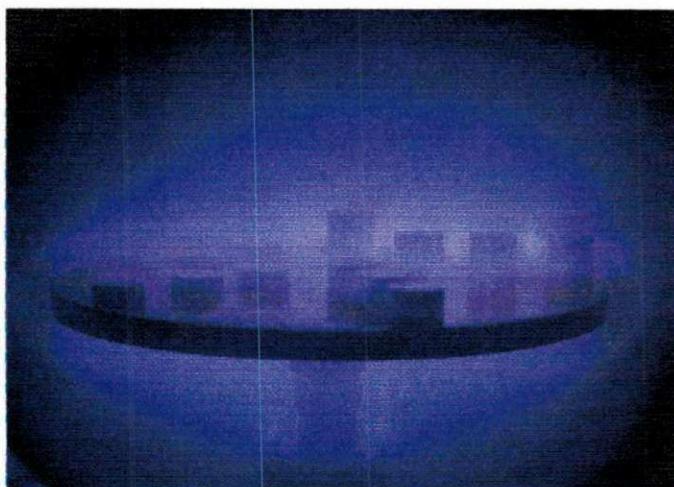


Figura 3.6 – Amostras durante o processo de nitretação.

A figura 3.7, mostra um fluxograma do procedimento utilizado para o processo de nitretação do aço SAE 1020.

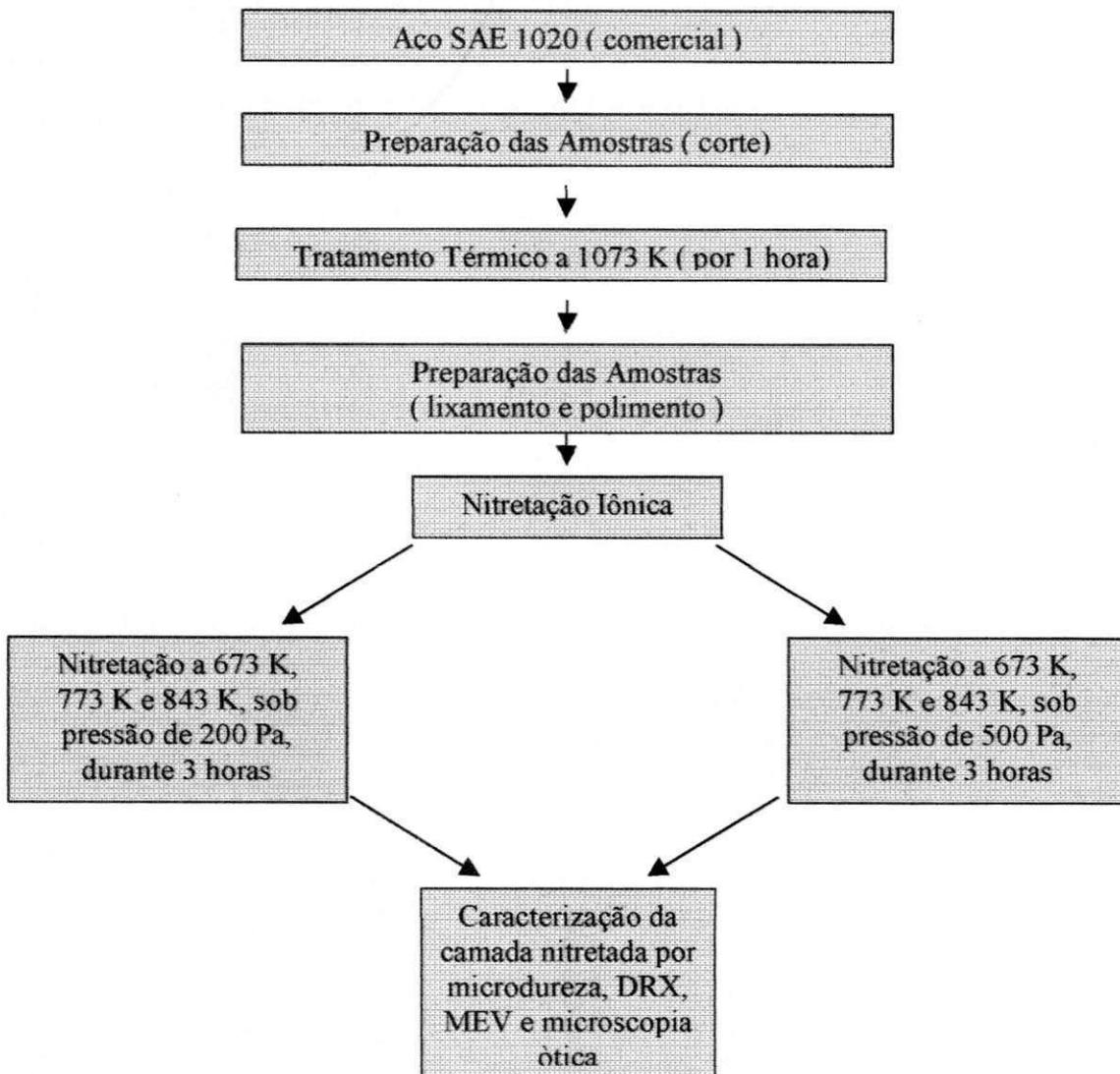


Figura 3.7 – Procedimento experimental utilizado no processo.

Variou-se a temperatura e pressão, mantendo-se o tempo de tratamento fixo e igual a 3 horas. A tabela 3.1 fornece todas as condições usadas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Condições de realização dos ensaio.

Ensaio	Pressão	Temperatura
1	500 Pa	673 K
2	500 Pa	773 K
3	500 Pa	843 K
4	200 Pa	673 K
5	2 00 Pa	773 K
6	200 Pa	843 K

### 3.2.3 – Preparação Metalográfica

Foram analisadas 30 amostras em seis diferentes condições de tempo e temperatura de nitretação.

A preparação metalográfica de amostras nitretadas exige muito cuidado por se tratar da observação de uma camada de alta dureza sobre um substrato relativamente macio o que possibilita o desprendimento de partículas duras que, além de dificultarem ou impedirem a observação das bordas tendem a riscar a superfície em preparação. O abaulamento das bordas das amostras é um fenômeno de ocorrência comum na interface amostra / resina em processos de lixamento e polimento. Para diminuir este fenômeno utilizaram-se duas formas para o embutimento das amostras. As amostras de 10mm de altura foram embutidas com um anel metálico envolvendo-as, enquanto que as amostras de 8, 5, 3 e 1 mm de altura foram embutidas aos pares e com as superfícies nitretadas coladas uma sobre a outra, figura 3.8.

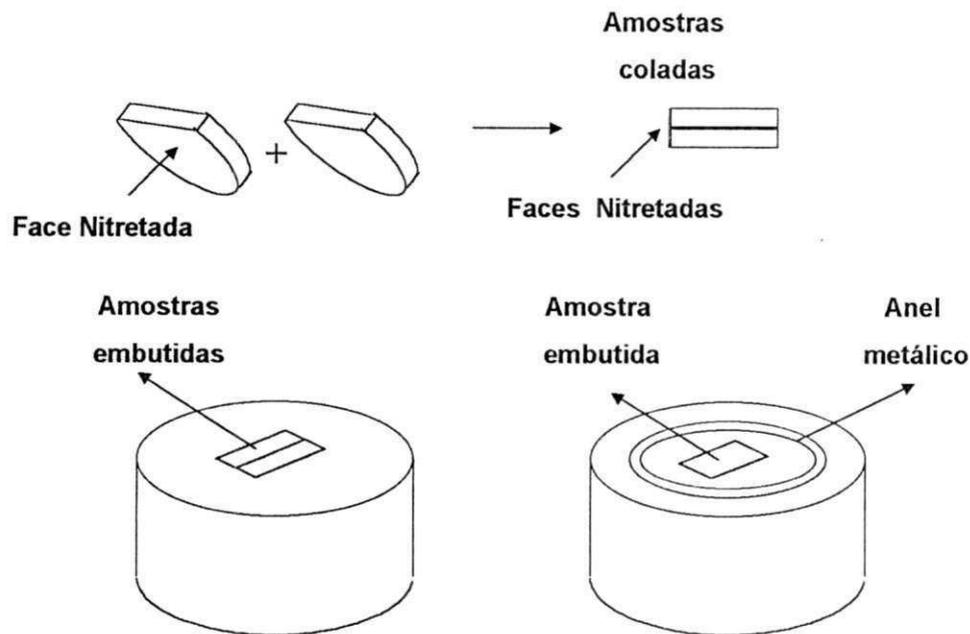


Figura 3.8 - Modelo de embutimento das amostras

O embutimento foi realizado com resina de poliéster. No lixamento, utilizaram-se em seqüência as lixas com grana 220, 360, 400, 600 e 1200. Foi realizado o polimento utilizando alumina de  $1\mu\text{m}$  e  $0,25\mu\text{m}$ . Após o polimento fez-se o ataque químico com o reagente Nital 2%.

### 3.2.4 – Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados em duas etapas, na superfície das amostras, logo após a nitretação e na camada nitretada, depois da preparação metalográfica das amostras, utilizando um microdurômetro digital da marca SHIMADZU, modelo HMV – 2. Para as indentações utilizou-se uma carga de 0,1 Kg.

### 3.2.5 – Microscopia Ótica

O microscópio ótico da marca OLYMPUS, modelo BX60-M foi utilizado para obtenção de imagens e conseqüente caracterização superficial das amostras, medição da

posição dos anéis em relação à borda da amostra e medições de espessura de camada nitretada.

### **3.2.6 – Difratomia de Raio – X ( DRX )**

A utilização da difratometria de raio X teve como objetivo identificar as fases presentes nas camadas superficiais das amostras. Para isto utilizou-se um difratômetro D5000, da marca SIEMENS, sob as seguintes condições:

Radiação : Cu – K $\alpha$

Ângulo de varredura (  $2\theta$  ) : de 30<sup>0</sup> à 50<sup>0</sup>

Ângulo de avanço : 0,02<sup>0</sup>

Intervalo de tempo por avanço : 1,5 s

### **3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura ( MEV )**

O microscópio eletrônico de varredura, da marca PHILIPS, modelo XL-30 ESEM e um micro-pentium 3, 1,16 Hz e 128 MB - Ram foram utilizados para caracterização superficial das amostras nitretadas, no que diz respeito a estrutura e direção de crescimento do filme depositado.

## **CAPÍTULO 4**

### **Resultados e Discussões**

#### **4.1 – Caracterização das Amostras Nitretadas**

##### **4.1.1 – Introdução**

Para estudar a influência dos efeitos de borda sobre o aspecto superficial e as características da camada nitretada, um estudo sistemático foi realizado para o aço SAE 1020.

As peças nitretadas sob as condições já mencionadas ( capítulo 3 ), foram analisadas quanto aos aspectos superficiais, de homogeneidade, das fases superficiais, da dureza superficial da amostra nitretada, do perfil de microdureza na camada e de sua espessura.

##### **4.1.2 – Análise da Superfície**

###### **4.1.2.1 – Aspecto Superficial da Amostra**

As amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa diferenciam-se das amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa, pelo aparecimento de anéis, os quais podem ser facilmente visualizados devido ao aspecto bem delineado que se forma em suas superfícies. Estes anéis, aqui denominados de anéis de erosão, foram observados, em todas as amostras nitretadas à pressão maior (500 Pa). A sua posição e aspecto dependendo fortemente da altura e temperatura das amostras. A figura 4.1 mostra anéis obtidos em amostras com mesma altura, nitretadas a temperaturas diferentes. Verifica-se que amostras nitretadas à maior temperatura (843 K) apresentam um único anel, que aparece escuro quando observado no microscópio ótico, figura 4.1 (a). Para amostras nitretadas à temperatura de 773 K, os anéis apresentaram uma coloração clara central com duas zonas escuras adjacentes, como ilustrada na figura 4.1 (b).

Variando-se a altura das amostras, verificou-se que a posição dos anéis em relação à borda também variava. A figura 4.2 ilustra o caso da amostra de 5 mm, nitretada a 773 K. Observa-se aí um aumento na distância do anel à borda, quando comparada as distâncias das amostras de 8 e 10 mm, assim como mudança em seu aspecto superficial mostrando o surgimento de anéis múltiplos. Mediu-se a distância destes anéis até a borda da amostra. Para anéis múltiplos, tomava-se a distância até o anel intermediário. A figura 4.3 apresenta um gráfico com estes resultados.

Verificou-se que há uma tendência à estabilidade para amostras com alturas superiores a 8 mm. Para as amostras de menores alturas ( 1 e 3 mm ) o campo e a densidade superficial de carga não as reconhecem como algo além do catodo, diminuindo os efeitos sobre estas peças. Nas amostras de 5mm estes parâmetros passam por uma região de transição, alcançando a estabilidade para alturas iguais ou maiores a 8mm, ou seja, os efeitos sobre a superfície das amostras com altura e/ou superiores a 8mm apresentam características idênticas, dentro de cada condição de tratamento.

O que é previsto no estudo realizado por, De Araújo (2001), que mostra as curvas de potencial para diferentes distâncias do catodo e estas comportam-se com maior estabilidade para distâncias superiores a 5mm.

(a)



(b)



Figuras (4.1) – Aspecto visual da superfície das amostras, destacando-se a formação de anéis de erosão. Amostras de 10mm nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperaturas de 843 K (a) e 773 K (b).

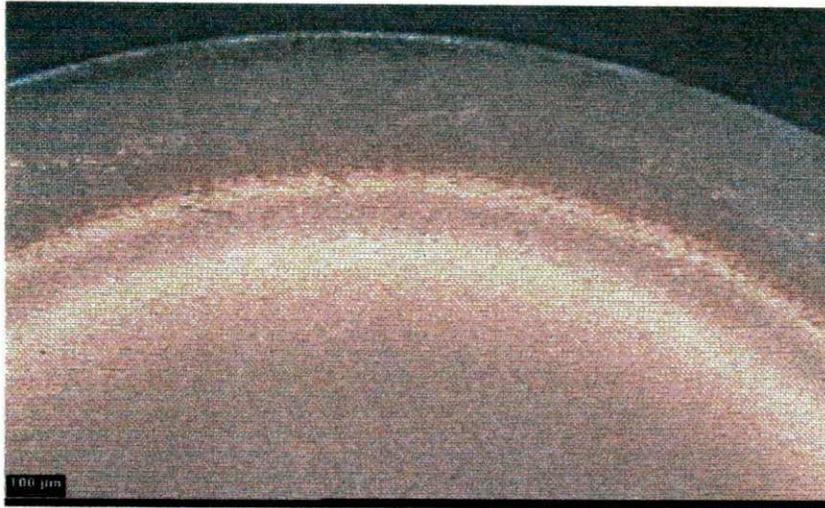


Figura 4.2 – Aspecto visual da superfície da amostra de 5 mm de altura , nitretada sob pressão de 500 Pa à temperatura de 773 K, destacando-se a formação de vários anéis.

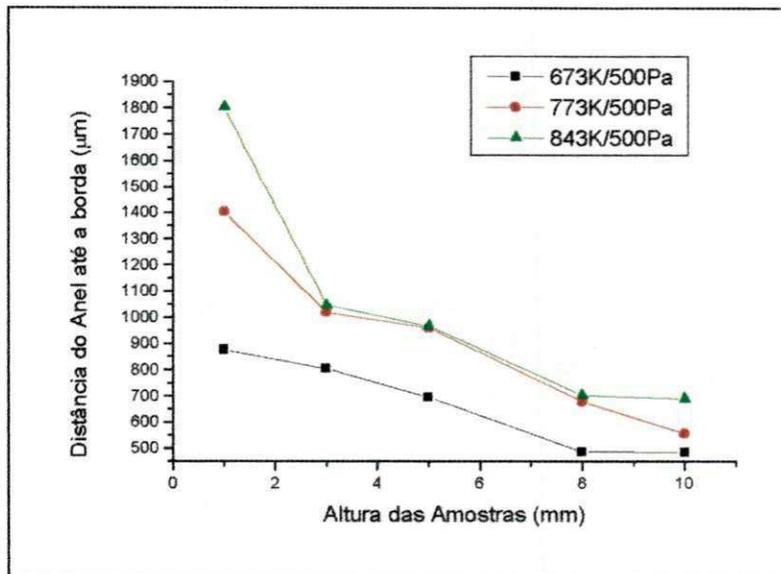


Figura 4.3 – Gráfico da distância do anel até a borda da amostra em função da altura da mesma.

O surgimento dos anéis de erosão, localizados na região da borda da peça, mostra a influência da densidade superficial de carga (campo elétrico) no processo de nitretação. Este efeito é melhor entendido pela análise da equação 2.26, mostrada no capítulo 2.

$$\text{A equação é dada por: } \sigma(\rho) = \frac{E_{\phi}(\rho, 0)}{4\pi} \cong -\frac{a_1}{4\beta} \rho^{\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{-1}}, \text{ onde } \beta \text{ é um ângulo}$$

entre as superfícies que formam a borda e  $\rho$  é a distância da extremidade ao ponto onde quer se determinar a densidade de carga elétrica. Esta equação dá a dependência da densidade de carga elétrica em relação à distância  $\rho$ . O sinal negativo da equação indica, fisicamente, que a densidade de carga na borda é máxima e diminui com o aumento da distância. No caso de extremidades retas  $\beta = 3\pi/2$ , a densidade superficial é proporcional a  $\rho^{-1/3}$  (Jackson, 1974).

Este fenômeno explica os resultados obtidos na análise superficial, pois uma maior densidade superficial de carga ocasionará uma maior densidade de corrente que por sua vez influencia diretamente na taxa de erosão, como é mostrado na equação 2.18 (Hamed, 1987).

#### 4.1.2.2 – Microdureza Superficial

A presença dos anéis de erosão afeta a dureza superficial das amostras. Para analisar este efeito foram realizados ensaios de microdureza na superfície das amostras, nitretadas sob pressão de 500 Pa, tomando-se cinco pontos para as impressões, em amostras de diferentes alturas, como mostra a Figura 4.4.

Observa-se uma redução da dureza na região de formação do anel, tendo um valor mínimo na região central do anel, figuras 4.5, 4.6 e 4.7. De um modo geral há uma tendência de decréscimo de dureza da borda para o centro da amostra, com uma queda acentuada na região do anel. Para amostras com altura de 1 mm, observa-se que a dureza nos anéis teve uma queda menos pronunciada, comparada com as demais amostras.

Este efeito na dureza superficial também foi observado por Alves Jr et al (2000), trabalhando com aço inox SAE 316.

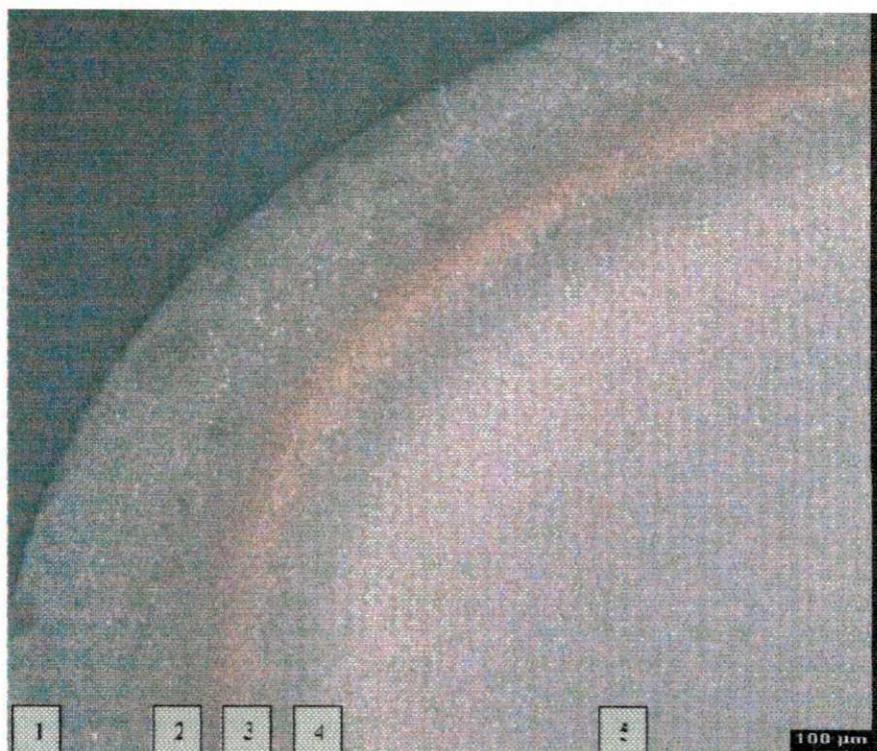


Figura 4.4 – Regiões superficiais utilizadas para as identações.

As amostras que não apresentaram a formação de anéis ( nitretadas à 200 Pa ), foram analisadas também por ensaios de microdureza, onde as identações foram feitas varrendo toda a superfície das amostras, figuras 4.8 , 4.9 e 4.10.

Nota-se uma redução gradual da dureza em direção ao centro das amostras, e que esta tem valores maiores nas amostras de maiores alturas, diminuindo sistematicamente, com a diminuição da altura das amostras. O que pode ser justificado com base nos estudos de , Grün e Günther (1989), que mostra o superaquecimento em amostras que tenham uma menor razão V/A, ou seja, amostras com maiores alturas estarão submetidas a temperaturas mais elevadas que as de menores tamanhos, o que favorece a difusão de N na superfície das amostras, aumentando assim a dureza superficial destas amostras.

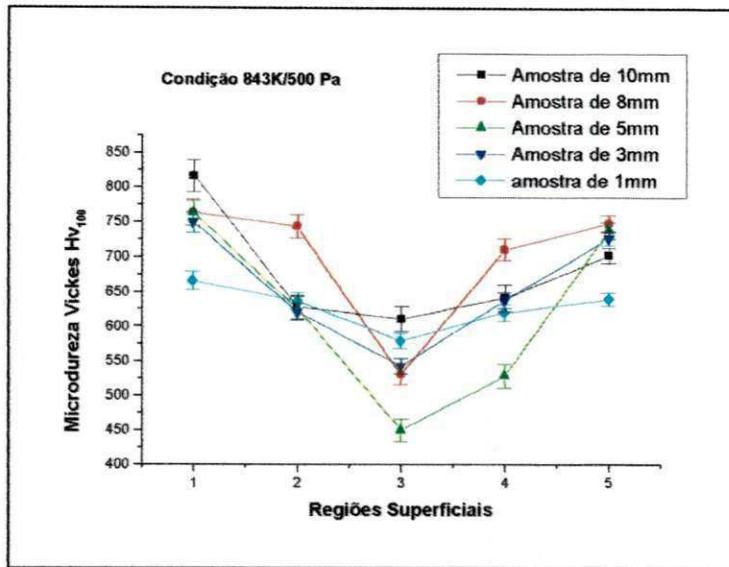


Figura 4.5 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 843 K.

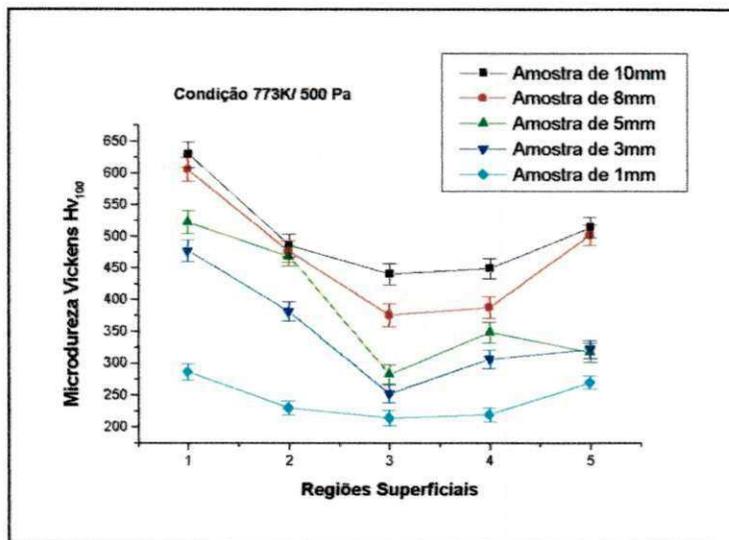


Figura 4.6 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 773 K.

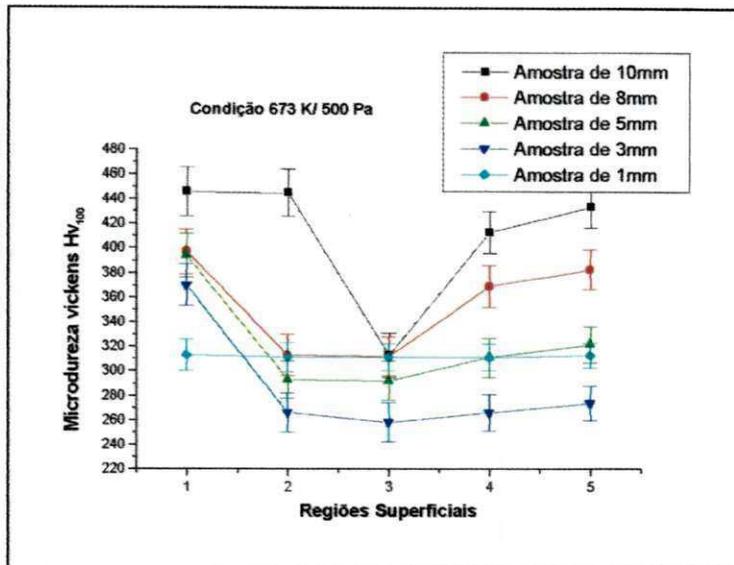


Figura 4.7 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 500 Pa e temperatura de 673 K.

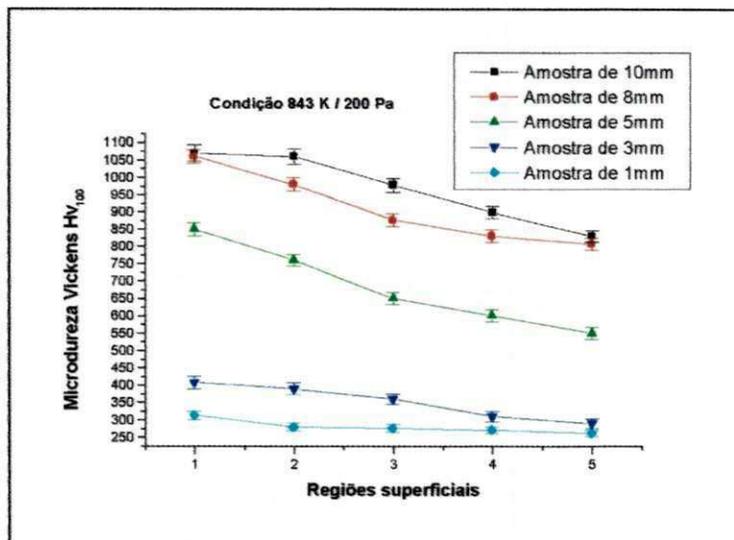


Figura 4.8 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.

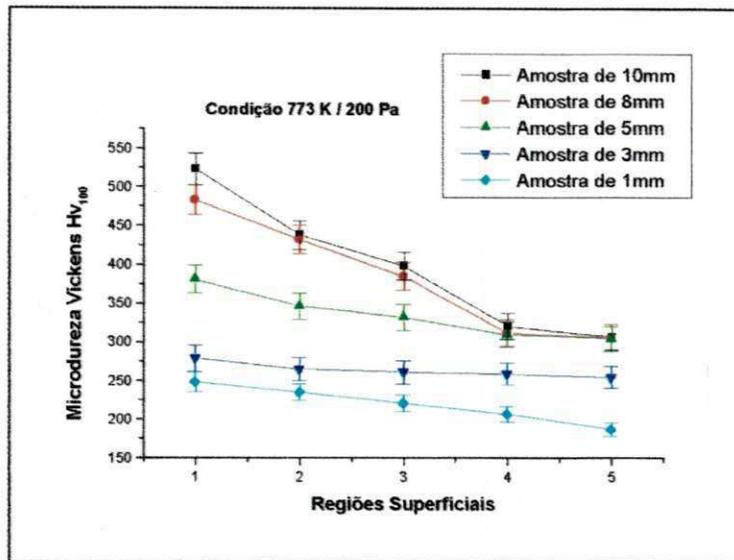


Figura 4.9 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K.

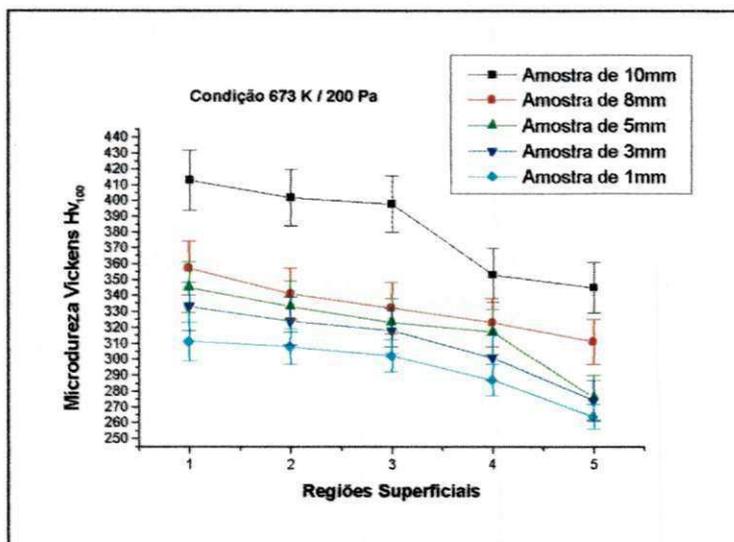


Figura 4.10 – Gráfico da microdureza nas regiões superficiais da amostra nitretada sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K.

#### 4.1.2.3 – Superfície Nitretada

Observa-se, com auxílio das imagens obtidas através do MEV que a direção da deposição varia ao longo da superfície da amostra, sendo a direção de crescimento do filme inclinada e direcionada para fora, na borda da amostra aproximando-se de perpendicular à medida que se aproxima do centro desta. A figura 4.11 mostra as regiões superficiais observadas.

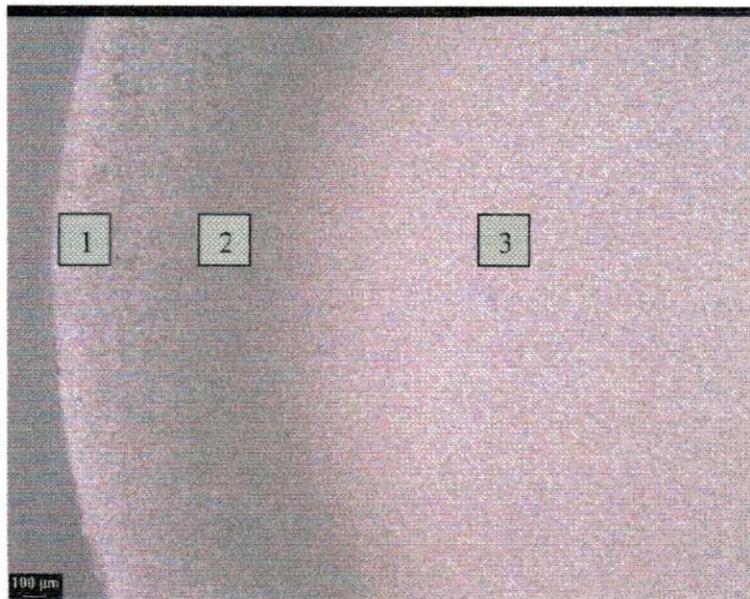
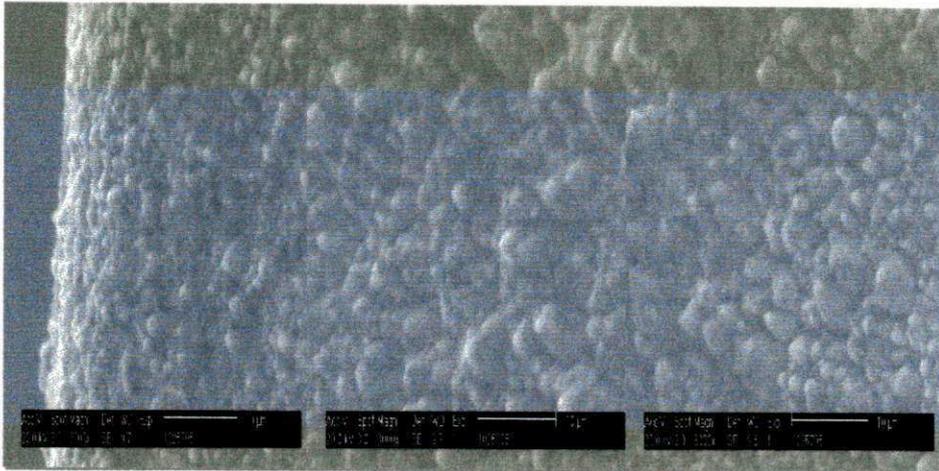


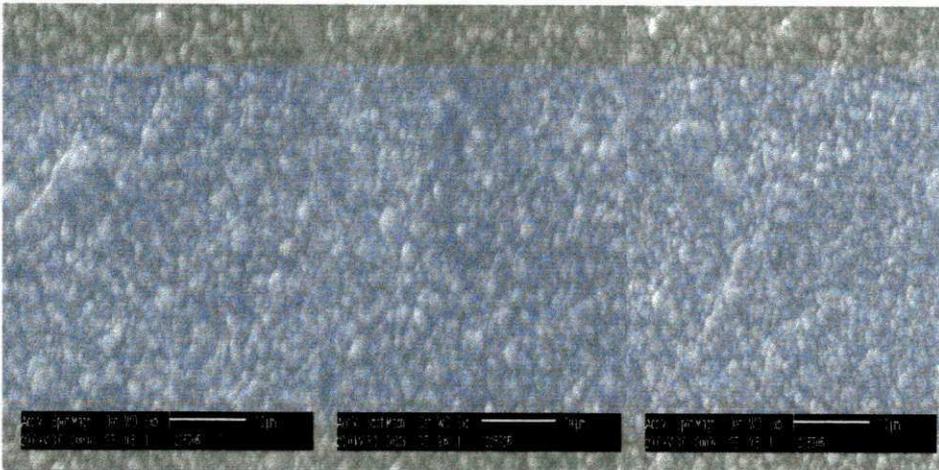
Figura 4.11 – Regiões superficiais utilizadas para observação da superfície nitretada.

Na região 1, destacada na figura 4.11, correspondente à borda da amostra, observa-se um crescimento direcionado para fora o que é previsto, tomando como base a direção das linhas de campo nesta região que são modificadas tornando-se quase paralelas à superfície, figura 4.12 (a). Na região 2 (figura 4.11), correspondente à região de formação dos anéis, observam-se partículas pequenas (1 a 2 $\mu$ m), evidenciando que nestas regiões não houve tempo para o crescimento, tornando-se assim uma zona erodida, certamente causada pelo acúmulo de cargas e conseqüente aumento da taxa de bombardeamento nesta região, figura 4.12 (b).

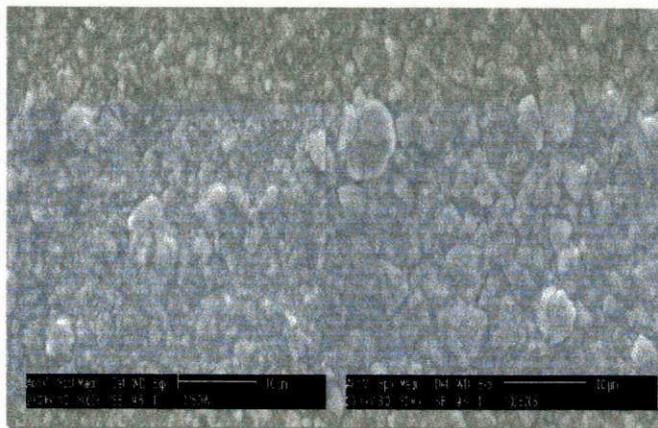
(a)



(b)



(c)



Figuras 4.12 - Superfície Nitretada. ( a ) borda da amostra, ( b ) região do anel, ( c ) centro da amostra.

Na região 3, região mais central das amostras observam-se partículas grandes e com crescimento perpendicular à superfície, evidenciando uma região com maior estabilidade de campo, o que ocasiona a direção de crescimento e um tamanho de partícula mais estáveis, figura 4.12 (c).

A mudança de direção das linhas de campo na borda do catodo é mostrada por Boeuf (1987), o que reforça a influência do campo elétrico na direção de bombardeamento e consequentemente na direção de crescimento do filme depositado na superfície tratada.

#### 4.1.2.4 – Fases superficiais

A composição das fases superficiais foi analisada através dos difratogramas de raio-x. As figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os difratogramas das amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa a 843 K, 773 K e 673 K respectivamente.

Nas amostras nitretadas a 843 K, 773 K e 673 K sob pressão de 500 Pa nota-se a formação das fases  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N e  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N. À medida que a temperatura aumenta a fase  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N é substituída pela fase  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N. Isto também é observado em relação à altura da amostra, pois à medida que esta aumenta a fase  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N, torna-se mais estável. As maiores durezas superficiais observadas nestas amostras devem-se à presença da fase  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N, que apresenta maior dureza que a fase  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N, Edenhofer (1974). Por ser mais dura apresenta também maior fragilidade que a fase  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N.

Para as amostras nitretadas sob pressão de 2mbar à 843 K, 773 K e 673 K, observa-se apenas a formação da fase  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N, figuras 4.16, 4.17 e 4.18, a qual torna-se mais estável à medida que se aumentam a temperatura e altura das amostras. A presença desta fase nas amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa justifica os baixos valores de dureza superficial apresentados por estas, em relação às amostras nitretadas com pressão de 500 Pa, pois a fase  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N caracteriza-se por uma menor dureza comparada com a fase  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N, Edenhofer (1974), apresentando portanto, melhores características mecânicas.

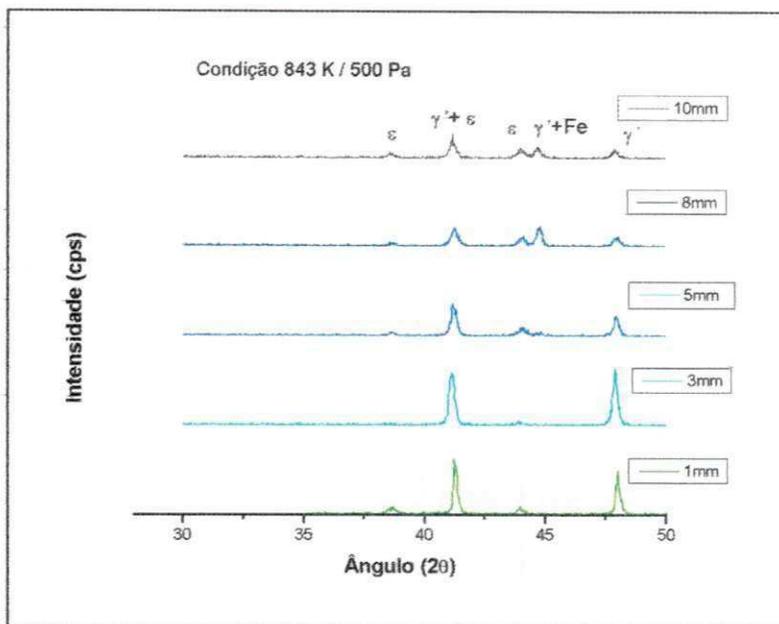


Figura 4.13 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 843 K.

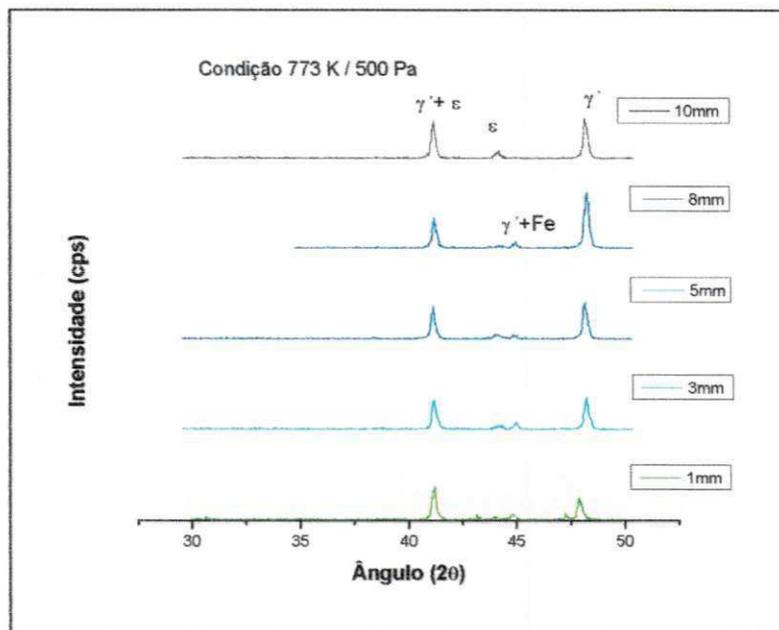


Figura 4.14 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 773 K.

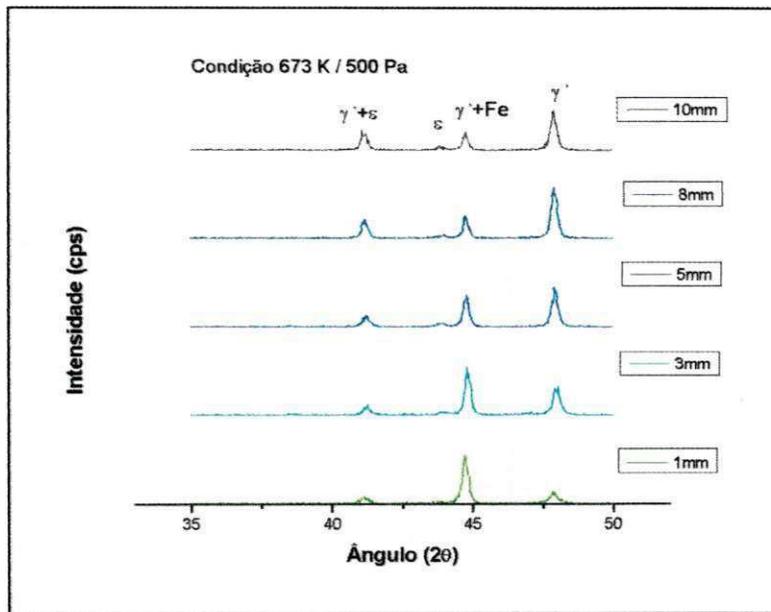


Figura 4.15 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 673 K.

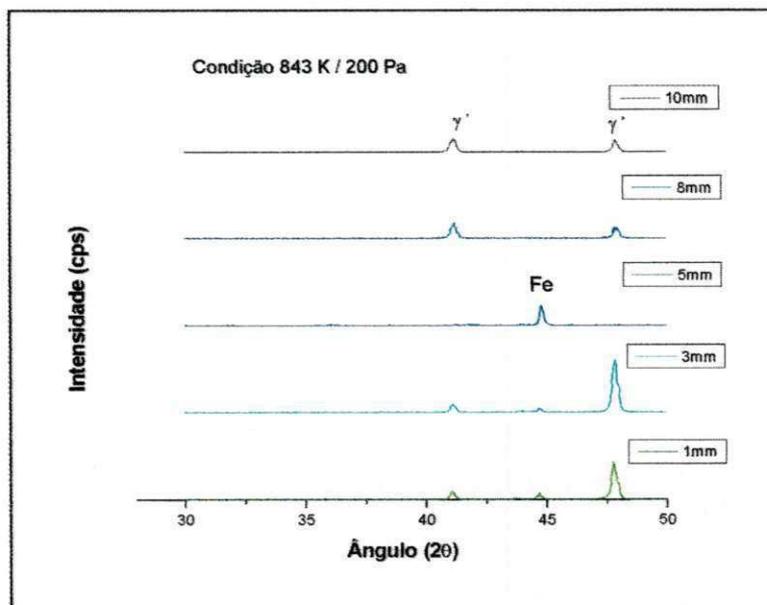


Figura 4.16 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa à temperatura de 843 K.

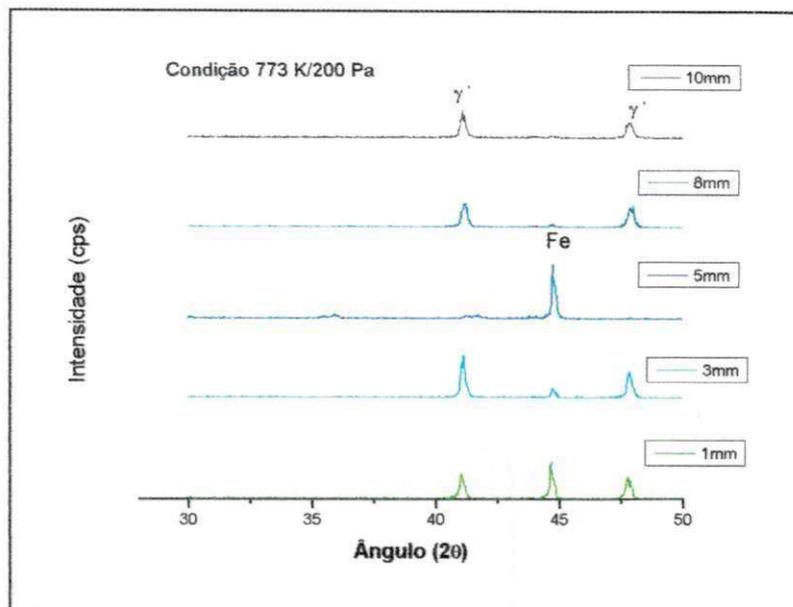


Figura 4.17 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa à temperaturas de 773 K.

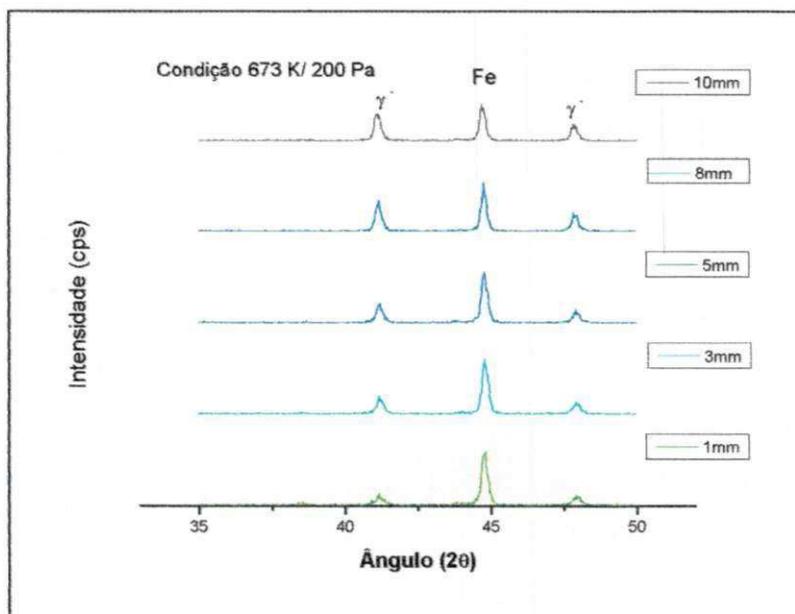


Figura 4.18 – Difratoograma de raio-x das amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa à temperaturas de 673 K.

### 4.1.3 – A Camada Nitretada

Os parâmetros temperatura, tempo, potencial de nitretação (  $N_2 : H_2$  ) e substrato são os que determinam basicamente o desenvolvimento da camada nitretada (Sun e Bell, 1991).

Para analisar a influência da pressão e da temperatura na espessura da camada nitretada, fez-se ensaios metalográficos em trinta amostras para seis condições diferentes de tratamento, ( veja tabela 4.1 )

Tabela 4.1 – Identificação das amostras analisadas metalograficamente

10.2/843/500	8.2/843/500	5.2/843/500	3.2/843/500	1.2/843/500
10.2/843/200	8.2/843/200	5.2/843/200	3.2/843/200	1.2/843/200
10.2/773/500	8.2/773/500	5.2/773/500	3.2/773/500	1.2/773/500
10.2/773/200	8.2/773/200	5.2/773/200	3.2/773/200	1.2/773/200
10.2/673/500	8.2/673/500	5.2/673/500	3.2/673/500	1.2/673/500
10.2/673/200	8.2/673/200	5.2/673/200	3.2/673/200	1.2/673/200

#### 4.1.3.1 – Espessura de Camada

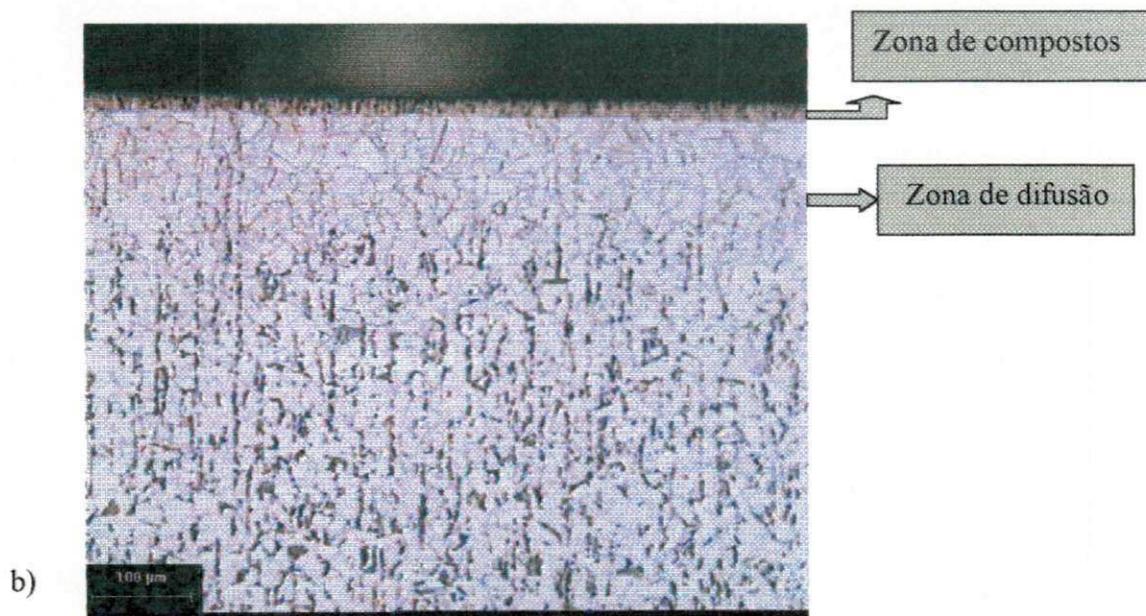
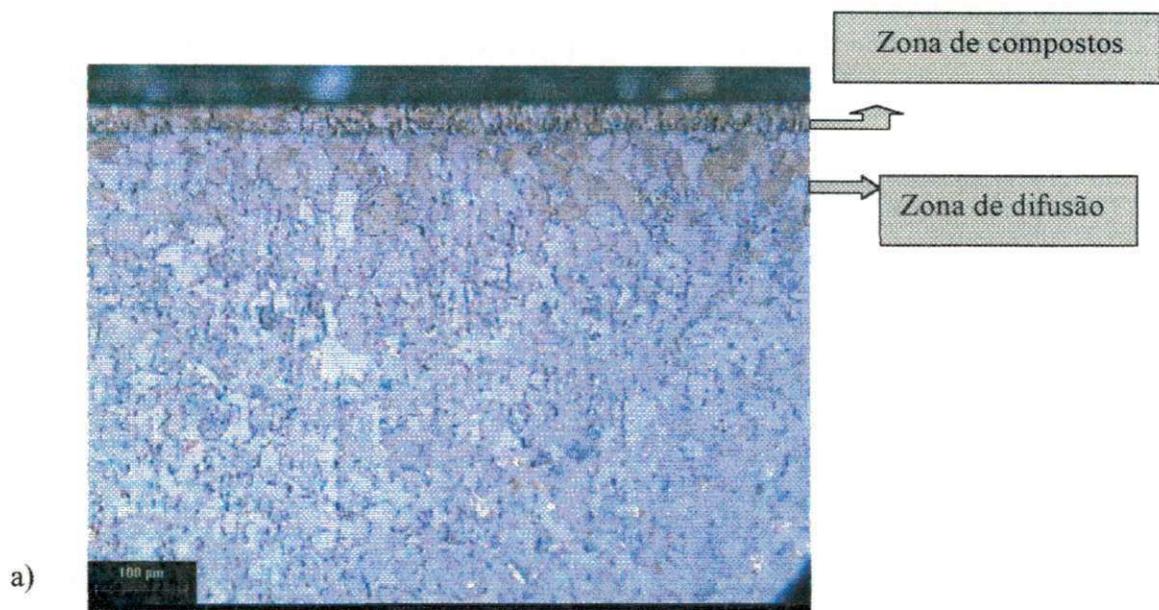
Observa-se que a espessura da camada ( zona de compostos e/ou zona de difusão ) aumenta com o aumento da temperatura, figuras 4.19 (a) e (b).

Outro fato observado é que a espessura da camada aumenta com o aumento da altura das amostras. Estes resultados de espessura de camada são coerentes com o que é mostrado nos difratogramas de raio-x, pois para amostras de maiores alturas, assim como, as tratadas à temperaturas mais elevadas observa-se a presença e uma maior estabilidade da fase  $\epsilon - Fe_4 N$ , que é uma fase que apresenta grande faixa de solubilidade no diagrama Fe-N, ocasionando assim uma camada nitretada mais espessa.

A relação entre a zona de compostos e a zona de difusão ( $\delta_C / \delta_D$ ) pode ser modificada ao alterarmos variáveis como pressão e temperatura, Sun e Bell (1991). As tabelas 4.2 (a), (b) e (c), mostram a relação  $\delta_C / \delta_D$  para as amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperaturas de 843 K, 773 K e 673 K. Nota-se que esta relação apresenta valores mais elevados para maiores temperaturas de tratamento e que também aumenta de acordo com o aumento da altura da peça.

As amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa não apresentaram a formação da zona de compostos, apenas uma zona de difusão com a presença da fase  $\gamma' - Fe_4N$ , difundida nos contornos de grão em forma de agulhas, Figura 4.20. As tabelas 4.3 (a), (b) e (c) apresentam a espessura desta zona de difusão para todas as alturas de amostras, nas três temperaturas utilizadas para o tratamento, observa-se que a zona de difusão também diminui com a diminuição da altura da peça e da temperatura utilizada no processo.

Nas amostras nitretadas nas temperaturas de 773 K e 843 K, sob pressão de 500 Pa, onde os anéis de erosão são mais evidentes, observa-se uma pequena diminuição na espessura de camada na região de formação destes anéis, figura 4.21. Este fato pode ser explicado pela equação 2.27 (capítulo 2) que mostra que o campo elétrico pode alcançar valores locais altíssimos, Marchand (1989), aumentando também a taxa de bombardeamento, principalmente nas bordas das amostras o que pode ocasionar essa erosão evidente.



Figuras 4.19 (a) e (b) – Camadas nitretadas das amostras de mesma altura, tratadas às temperaturas de 843 K (a) e 773 K (b), sob pressão de 500 Pa.

Tabela 4.2 (a) – Relação  $\delta_C / \delta_D$  para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 843 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zc	32,956	28,067	17,150	14,129	12,331
Zd	117,835	111,413	108,100	96,645	91,492
total	150,791	139,480	125,250	110,774	103,823
$\delta_C / \delta_D$	0,28	0,25	0,16	0,15	0,13

Tabela 4.2 (b) – Relação  $\delta_C / \delta_D$  para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 773 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zc	28,531	24,131	17,231	13,821	7,831
Zd	101,151	100,947	105,150	95,599	52,550
total	129,682	125,078	112,381	108,310	60,381
$\delta_C / \delta_D$	0,28	0,23	0,16	0,15	0,14

Tabela 4.2 (c) – Relação  $\delta_C / \delta_D$  para amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa à temperatura de 673 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zc	12,372	10,328	8,734	6,381	4,221
Zd	110,009	104,904	93,098	89,057	53,920
total	122,381	115,232	101,832	95,438	58,141
$\delta_C / \delta_D$	0,11	0,10	0,09	0,07	0,07

Tabela 4.3 (a) – Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zd	143,587	120,480	110,718	106,417	82,642
total	143,587	120,480	110,718	106,417	82,642

Tabela 4.3 (b) – Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zd	126,162	116,156	109,950	98,747	79,850
total	126,162	116,156	109,950	98,747	79,850

Tabela 4.3 (c) – Medidas da zona de difusão para as amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K.

Amostras	10	8	5	3	1
Zd	118,485	111,841	98,754	84,321	50,438
total	118,485	111,841	98,754	84,321	50,438

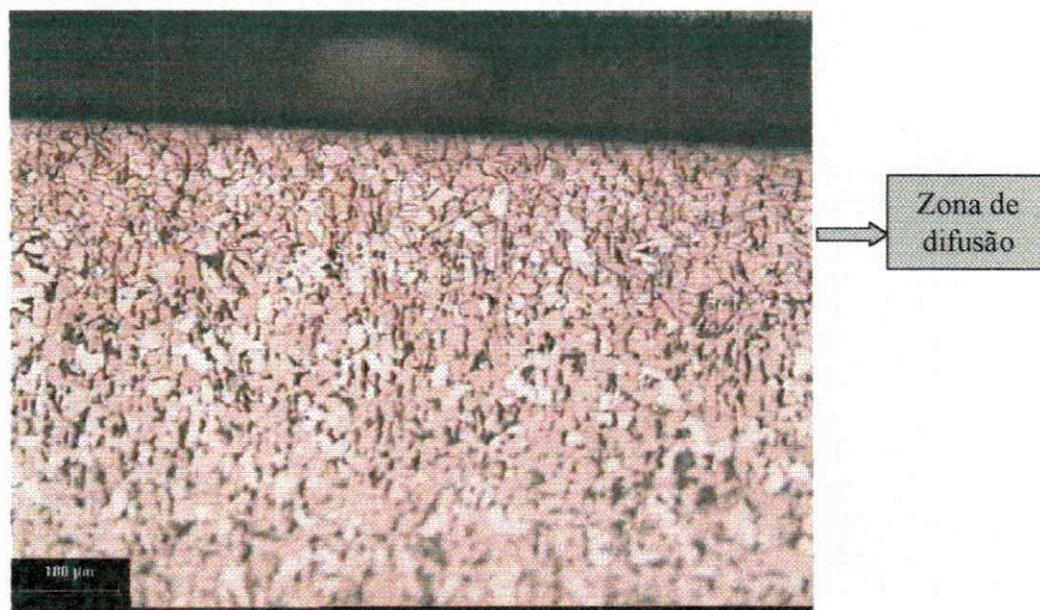


Figura 4.20 – Camada nitretada da amostra de 8 mm à temperatura de 843 K, sob pressão de 200 Pa.

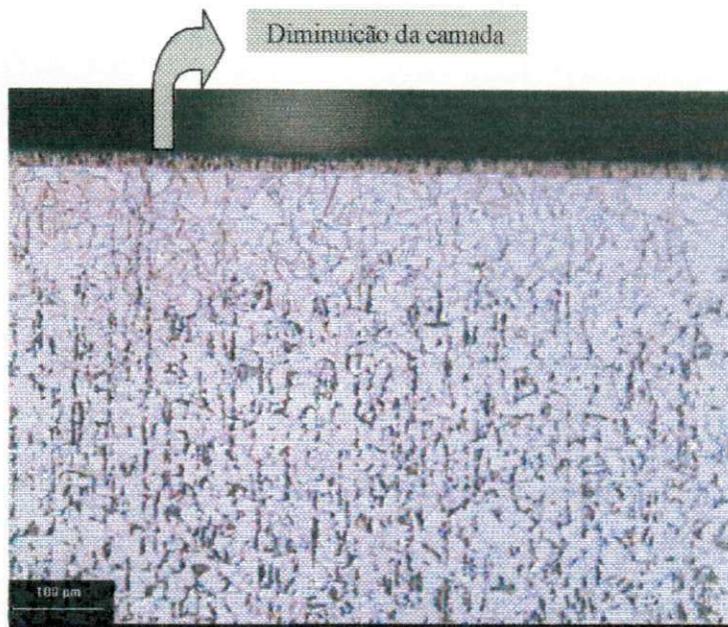


Figura 4.21 – Diminuição da camada de compostos na região dos ânodos.

#### 4.1.3.2 – Perfil de Microdureza na camada nitrada

As amostras nitradas sob pressão de 200 Pa, não apresentam uma camada de compostos, apenas uma zona de difusão, que ficou mal definida quando revelada por ataque químico com Nital.

Para constatar a transição existente a zona de difusão e o substrato, realizou-se o perfil de dureza para todas as amostras nitradas, figuras 4.22 a 4.27.

Observa-se em todas as amostras uma suave diminuição da dureza entre a região superficial e a zona de difusão e que é definida por um perfil de microdureza decrescente. Esta suavização favorece o não destacamento da camada branca o que é uma grande vantagem mecânica apresentada por essas amostras.

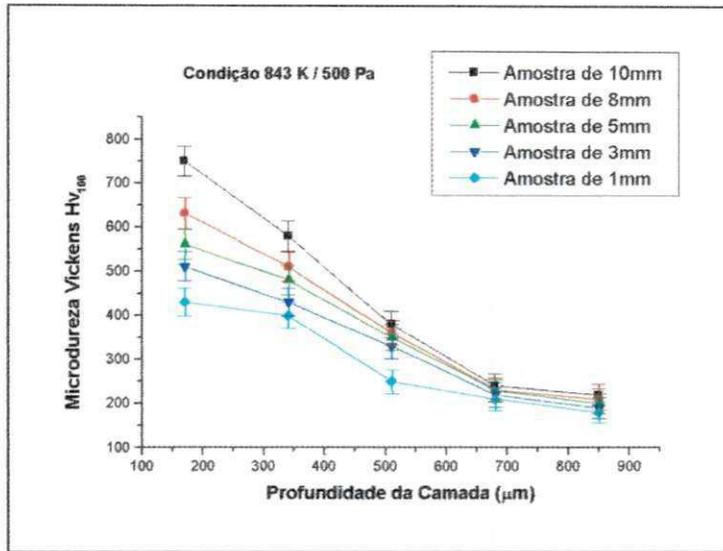


Figura 4.22 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 500 Pa e temperatura de 843 K.

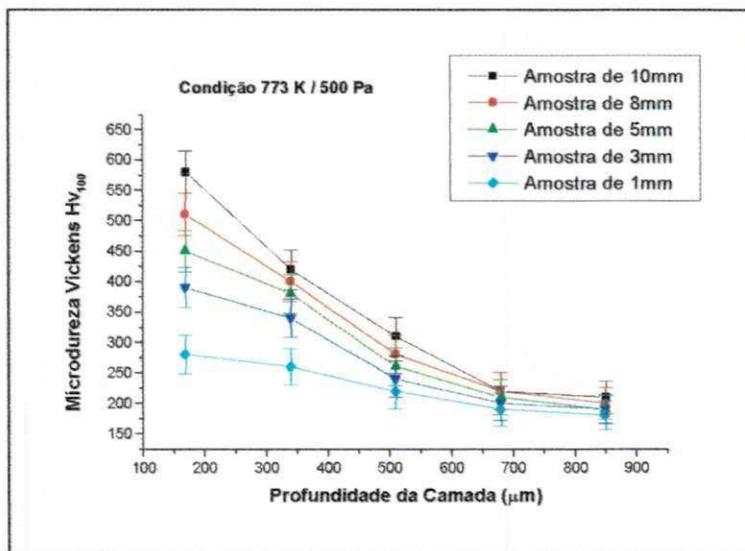


Figura 4.23 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 500 Pa e temperatura de 773 K.

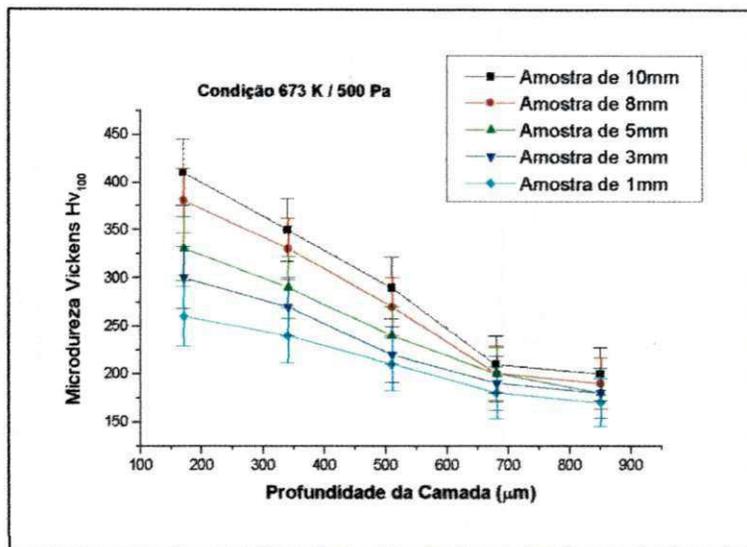


Figura 4.24 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 500 Pa e temperatura de 673 K.

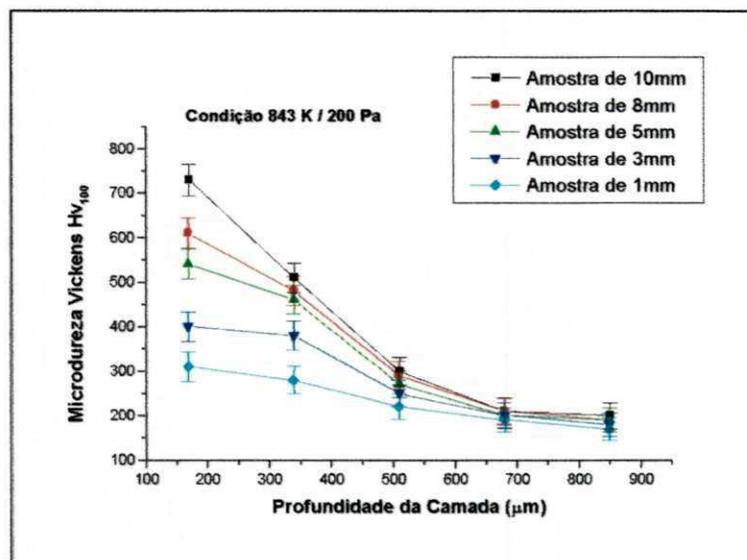


Figura 4.25 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 200 Pa e temperatura de 843 K.

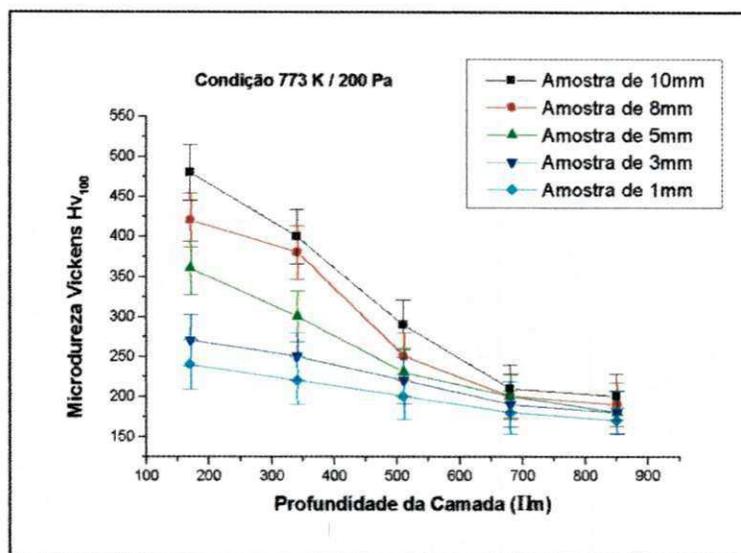


Figura 4.26 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 200 Pa e temperatura de 773 K.

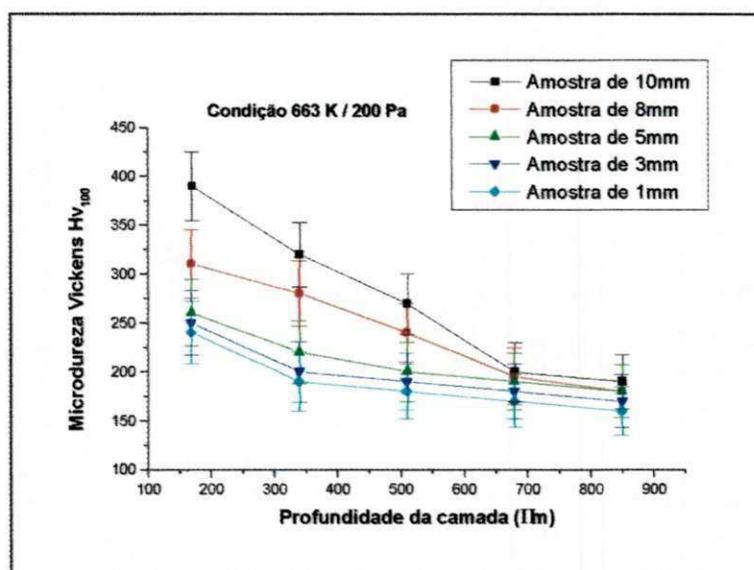


Figura 4.27 – Perfis de dureza para as amostras nitretadas , sob pressão de 200 Pa e temperatura de 673 K.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

#### **5.1 - Conclusões**

- As amostras nitretadas sob pressão de 200 Pa não apresentaram a formação de anéis na superfície.
- As amostras nitretadas sob pressão de 500 Pa apresentam uma erosão localizada, e estas aproximam-se sistematicamente da borda à medida que se aumenta a altura da amostra.
- A dureza superficial decresce na região correspondente aos anéis . Este efeito é mais significativo nas amostras de maiores alturas ( 5, 8, 10 mm).
- A direção do campo elétrico influencia diretamente na direção de bombardeamento iônico e conseqüentemente na direção de crescimento do filme.

- As amostras tratadas sob pressão de 500 Pa apresentam a formação de uma zona de compostos que aumenta com a temperatura.
- A camada nitretada apresenta leve diminuição na região de formação dos anéis. Este efeito é mais percebido nas amostras nitretadas a 773 K sob pressão de 500 K.
- As amostras tratadas à pressão de 200 Pa apresentam apenas zona de difusão e esta também aumenta com a temperatura.

## 5.2 - Sugestões

- Estudar a formação das zonas de erosão (anéis) utilizando plasma pulsado;
- Analisar os efeitos da nitretação para diferentes tipos de aço;
- Avaliar o processo para diferentes ângulos de bordas e/ou cantos;
- Fazer um estudo quantitativo na superfície das amostras para relacionar a quantidade de nitrogênio com a dureza ao longo de toda a superfície.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, N. A. G.; **Ion plating technology**. New York, Wiley, 1987. 171 p.
- ALVES Jr., C.; **Nitreção em Plasma Pulsado**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos,DEMA,1995.
- ALVES Jr. C., CASTELETTI, L. C., RODRIGUES J. A., **Aumento da durabilidade de fases de aço AISI H13, nitretadas ionicamente**. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, São Paulo, **Guia do Congresso**, ABM, P. 162, 1994.
- ALVES Jr., C. et al; **Influence of parameters on layer nitrided characteristics**; XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE VACUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, Julho, 2001, **Resumo** , Guaratinguetá, SBV.
- ALVES Jr. C., RODRIGUES, J. A.; **Nitreção de aços por plasma – variabilidade de uso para as indústrias nacionais**. Metalurgia – ABM, v. 47, n.398, p. 354 –5,1991.

- ALVES Jr., C.; SILVA, E. F.; MARTINELLI, A. E.; Effect of Workpieces Geometry on the Uniformity of Nitrided Layers. **Surface and Coatings Technology**, Estados Unidos, 2000.
- APELIAN, D.; SZEKELY, J.; Plasma Processing and synthesis of Materials. **Materials Research Society Symposia Proceeding**, vol. 98, Estados Unidos, 1987.
- BERG, M., et al; On plasma nitriding of steels. **Surface and Coatings Technology**, n. 124, p. 25 – 31, 2000.
- BOEUF, J. P.; A Two – Dimensional model of glow discharges. **Journals Appl. Physics**, França, 1987.
- BOUGDIRA, J.; HENRION, G.; FABRY, M., Effects of hidrogen on iron nitriding in a pulsed plasma, *Journal of Physics D : Applied Physics*, v. 24, p. 1076 – 80, 1991.
- BRUNATO, S. F.; **Nitreção por plasma de ferro sinterizado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina; 1993.
- CHAPMAN, B.; **Glow discharge proceses – sputtecing and plasma etching**. New York, Wiley Internatiional, 1980. 406 p.
- CHEN, Y. M., Role of process parameters in the texture evolution of TiN films deposited by hollow cathode discharge ion plating. **Surface and Coatings Techonology**, Taiwan, 2001.
- DE ARAÚJO, F. O.; **Efeito do potencial flutuante sobre as características da camada nitretada em um plasma DC.**; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, DFTE, 2001.

- DE SOUSA, R. S.; **Nitreção por plasma de peças com furos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. CT, 1995.
- DE SOUSA, R. S.; ALVES Jr., C.; **Overheating of Plasma nitrided Workpieces with Cylindrical Blind Hales. Journal of Materials Engineering and Performance**, 6(3), 300 – 302, Estados Unidos, 1997.
- EDENHOFER, B.; **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. Heat Treatment of Metals**, v. 1, part. 1, p. 23-8, 1974.
- EGERT, P.; **Estudo de descargas elétricas para tratamento de superfícies metálicas por técnicas de espectrometria de massas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federa; de Santa Catarina, CCFM, 1995.
- FIGUEIREDO, R. S.; **Análise de superfícies em aços nitretados por Espectroscopia Mossbauer** ; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Catarina, 1991.
- GRILL, A.; **Cold Plasma in Materials Fabrication**. (From Fundamentals to Applications), IEEE PRESS, New York, 1994.
- GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. **Plasma nitring in industry – problems, new sohitions and limits. Materials Science and Engineering**, v. A140, p. 435 – 41, 1989.
- HANSEN; **Metallurgy and Metallurgical engineering Series**; Second Edition, McGraw Hill Book Company; New York, Toronto, London.
- HESS, D. W.; **Plasma materials – interactions. J. Vac. Sci. Techonol. A.**, v. 8., n. 3, pp.1677 – 1684, 1990.

- HOWATSON, A. M. ;**Descargas electricas in gases.** Madrid, Ummmo, 198 p. 1965.
- HUDIS, M.; Study of ion – nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 4. p. 1489-96, 1973.
- INAL, O. T. et al. A review of plasma surface modification: process, **parameters**, and microstructural characterization. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING / CARBURIZING, 2, Cincimoti, 1989. **Proceeding Materials Park**, ASM International, p. 57 – 66, 1989.
- JACK, D. H.; JACK, K.H.; Invited review: carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, p. 1 – 27, 1973.
- JACKSON, J. D.; **Eletrodinâmica Clássica.** Guanabara Dois, 1997.
- JOENG, B. Y.; KIM, M. H.; Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels. **Surface and Coatings Technology**, South Korea, 2001.
- JONES, C. K. et al. **Ion Nitriding.** In: CONFERENCE ON HEAT TREATMENT'73, London, The Metals Society, p. 71 –7, 1975.
- JONES, C. K., et al. **Glow discharge nitriding in production.** In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. Source boob on nitriding, Metals Park, p. 186-7, 1986.
- LAKHTIN, M. YU, KRYNSKII, M. YU. Physical processes in ionic nitrting. **Proctive Cooting on Metals**, v.2, p. 179 – 81, 1970.

- LESLIE, W. C.; **The physical Metallurgy of Steels**; McGraw – Hill Book Company; p. 104; 1981.
- LIMA, J. A., **Estudo da nitretação iônica aplicada em viajantes**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CT, 1999.
- MALAC, M. ; et al; Fabrication of Submicrometer Regular Arrays of Pillars and Helices. **J. Vac. Science and Technology**; 17; 2671 – 2674; 1999.
- MARCHAND, J. L., et al.; Plasma nitriding: an analysis of physico – chemical mechanisms at the plasma / solid interface. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING / CARBURING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, p.67-74, 1989.
- NAYAL, G. et al; Influence of Simple Geometry on the Effect of Pulse Plasma Nitriding of M2 Steel. **Surface and Coatings Technology**, UK, 1999.
- O'BRIEN, J. M.; **Plasma nitriding**. Metal's Handbook, ASM, v. 4, p. 420 – 4. 1991.
- PETITJEAN, L.; **Etude d'une décharge électrique dans un mélange azote – hydrogène pour la nitruration de surfaces métalliques**. Orsay, Université Paris Soud, p. 153, 1982.
- PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> glow discharge for metal surface nitriding. **Journal of Physics D ; Applied Physics**, v.17, p. 919 – 29, 1984.

- RIE, K – T. **Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application.** In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. Proceedings. Materials Park, ASM International, p. 45 – 54, 1989.
- ROBBIE, K. ; SIT, J. C.; BRETT, M. J.; Advanced Techniques for Glancing Angle Deposition ; **J. Vac. Science and Technology**; B16 ; 1115 – 1122 ; 1998.
- ROSSNAGEL, S. M. ; CUOMO, J. J. ; WESTWOOD, W.D.; **Handbook of plasma processing technology – fundamentals, etching, deposition and surface interactions.** New Jersey, Noyes, 1989. 523 p.
- RUSSET, C.; The influence of pressures on temperature uniformity on the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 81 – 4, 1991.
- RUSNÁK, K.; VICER, J. Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> abnormal glow discharges for steel surface nitriding. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, v. 26, p. 585-9, 1993.
- SUN, Y.; BELL, T.; Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, A140, pp. 419-434, 1991.
- TIBBETTS, G. G., Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 11, p. 5072 – 3, 1974.