

Keli Vanessa Salvador Damin

**TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS SEQUENCIAIS POR  
PLASMA DO AÇO AISI 1005**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Ana Maria Maliska,  
Dr.<sup>a</sup> Eng.

Coorientador: Cristiano Binder, Dr.  
Eng.

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Damin, Keli Vanessa Salvador

Tratamentos termoquímicos sequenciais por plasma do aço  
AISI 1005 / Keli Vanessa Salvador Damin ; orientadora,  
Ana Maria Maliska ; coorientador, Cristiano Binder. -  
Florianópolis, SC, 2015.  
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Tratamentos  
termoquímicos sequenciais. 3. Plasma. 4. Caracterização  
microestrutural. I. Maliska, Ana Maria. II. Binder,  
Cristiano . III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais. IV. Título.

Keli Vanessa Salvador Damin

**TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS SEQUENCIAIS POR  
PLASMA DO AÇO AISI 1005**

Esta Dissertação foi julgada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 13 de março de 2015.

---

Prof.<sup>a</sup> Ana Maria Maliska, Dr.<sup>a</sup> Eng.  
Orientadora  
(EMC/UFSC)

---

Cristiano Binder, Dr. Eng.  
Coorientador  
(EMC/UFSC)

---

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.  
Coordenador PGMAT/UFSC

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Dr.  
(UFPR)

---

Prof. Paulo César Borges, Dr.  
(UTFPR)

---

Prof. Carlos Enrique Niño Bohórquez, Dr.  
(UFSC)



Dedico este trabalho à minha mãe, por todo amor e esforço realizado para que meus objetivos sempre fossem alcançados.



## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Aparecida Salvador Damin, e ao meu padrasto, Vinício Dal Pont pelo apoio incondicional e incentivo para a realização desse trabalho.

Ao meu pai, Miguel Damin, que sempre me incentivou a estudar e que apesar de estar em outro plano tenho certeza que ele ajudou-me a cruzar este caminho até aqui.

À minha orientadora, Professora Ana Maria Maliska, pela atenção e por suas fundamentais contribuições, que muito ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu orientador, Cristiano Binder, por sua dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À João Miguel, por todo o carinho, paciência e ajuda ao longo desse período.

Aos amigos que fiz ao longo desse caminho, companheiros de discussões e entretenimento: Greice Scarduelli, Tatiana Bendo, Bruno Borges, Daniel Generoso e Halley Dias.

Ao Francisco Cavilha, Thiago Lamim, José Alvez, Patrícia Bodanese, Keila Christina e a Janaina Geisler pela amizade e pelo fundamental apoio aos experimentos realizados.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Às pessoas que, de alguma forma, me ajudaram e que, por um lapso de memória, cometi a injustiça de não agradecer nominalmente aqui.

A Deus e a todos, muito obrigado.



Sorte é a união entre competência e oportunidade.  
(Halley Dias, 2014)



## RESUMO

Este trabalho apresenta uma nova abordagem sobre o emprego sequencial dos tratamentos termoquímicos de superfície utilizando a tecnologia de plasma. No trabalho são avaliados tratamentos de superfície sequenciais de nitretação/cementação e de nitrocementação/cementação. Os tratamentos foram realizados no campo ferrítico com o objetivo de manter as tolerâncias dimensionais. Amostras de aços AISI 1005 foram tratadas em descarga luminescente anormal sendo realizados ciclos únicos de cementação, nitretação, nitrocementação ferrítica e também ciclos conjuntos de nitretação + cementação e nitrocementação ferrítica + cementação. Todos os tratamentos foram realizados a 500°C com um tempo de patamar de 3 horas para cada tratamento. A composição da mistura gasosa variou de acordo com o tratamento: nitretação - 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> ou 3%N<sub>2</sub> + 97%H<sub>2</sub>; cementação - 5%CH<sub>4</sub> + 95%H<sub>2</sub>; e nitrocementação ferrítica - 5%N<sub>2</sub> + 1,5%CH<sub>4</sub> + 93,5%H<sub>2</sub>. A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia óptica e MEV além de difração de raios-X. Análises de microdureza também foram realizadas. As análises de raios-X mostraram que ocorre a estabilização de uma camada de cementita em todos os tratamentos de cementação. Nas amostras nitretadas em atmosfera contendo 5% de N<sub>2</sub> foi observada a presença de camada de compostos. Já em atmosferas contendo 3% de N<sub>2</sub> não houve a formação da camada de compostos. O tratamento de nitretação foi o que apresentou maior microdureza de topo e também maior regularidade de espessura da camada de compostos. Já a maior profundidade de endurecimento foi obtida para as amostras nitrocementada + cementada e para a amostra nitretada + cementada, ambas com 800 µm de profundidade.

**Palavras-chave:** Tratamentos termoquímicos sequenciais, plasma, caracterização microestrutural.



## ABSTRACT

This paper presents a new approach on the sequential use of surface thermochemical treatments by plasma technology. Single and sequential treatments of nitriding, carburizing and nitrocarburizing are evaluated in this work. The treatments were performed in the ferritic field with the objective of maintaining the dimensional tolerances. AISI 1005 steel samples were treated in an abnormal glow discharge being carried out only carburizing, nitriding, ferritic nitrocarburizing cycles and also sequential cycles of nitriding + carburizing and ferritic nitrocarburizing + carburizing. All treatments were conducted at 500 ° C with a hold time of 3 hours for each treatment. The composition of the gas mixture varied with the treatment: nitriding - 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> or 3%N<sub>2</sub> + 97%H<sub>2</sub>; carburizing - 5%CH<sub>4</sub> + 95%H<sub>2</sub>; and ferritic nitrocarburizing - 5%N<sub>2</sub> + 1,5%CH<sub>4</sub> + 93,5%H<sub>2</sub>. The microstructural characterization of the samples was carried out by optical and scanning electron microscopy in addition to X-ray diffraction. Microhardness tests were also performed. The X-ray analysis showed the stabilization of a cementite layer in all carburizing treatment. In the nitrided samples in atmosphere containing 5% N<sub>2</sub>, it was observed the presence of a compound layer. Already in atmosphere containing 3% N<sub>2</sub> was no formation of a compound layer. The results show that the higher hardness increase was achieved in nitriding treatment as well thicker regularity of the compound layer. However the greater depth of hardening was obtained in samples that were nitrocarburized + carburizing and nitrided + carburized, both with 800µm deep.

**Keywords:** Sequential thermochemical treatments. Plasma. Microstructural characterization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura de uma amostra cementada. ....	29
Figura 2 - Diagrama Fe-N. ....	31
Figura 3 - Região nitretada de um aço carbono obtida por nitretação a plasma (2h a 550 °C).....	32
Figura 4 - Microdureza em função da profundidade da camada nitretada. ....	34
Figura 5 - Microscopia ótica de uma amostra nitrocementada a plasma. ....	35
Figura 6 - Esquema das reações próximas ao cátodo. ....	37
Figura 7 - Comparação dos perfis de carbonos obtidos por cementação a plasma e a gás.....	39
Figura 8 - Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma. ....	43
Figura 9 - Secção transversal de uma amostra que passou pelo tratamento sequencial de nitretação seguido por carbonitretação: a e b referem-se à camada carbonitretada e nitretada, respectivamente.....	45
Figura 10- Rota de processamento e caracterização das amostras. ....	47
Figura 11 - Reator de plasma .....	49
Figura 12 - Esquema interno do reator utilizado nos tratamentos termoquímicos.....	49
Figura 13 - Posicionamento das amostras e suporte utilizado.....	50
Figura 14 - Diagrama esquemático dos ciclos N5%, N3% e NC. ....	52
Figura 15 - Diagrama esquemático do ciclo CE.....	52
Figura 16 - Diagrama esquemático dos ciclos N5%+CE, N3%+CE e NC+CE.....	53
Figura 17 - Amostras obtidas nos ciclos: (a) amostra base, (b) CE, (c) N5% (d) N3%, (e) NC, (f) N5%+CE, (g) N3% + CE, (h) NC + CE.....	55
Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra base.....	56
Figura 19 - Detalhe da análise de DRX da amostra base. ....	57
Figura 20 - Micrografia da amostra base obtida por microscopia ótica. ....	58
Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra CE.....	59
Figura 22 - Micrografia da amostra CE obtida por MEV.....	60
Figura 23 - Difratoograma de raios X da amostra N5%.....	61
Figura 24 - Micrografia da amostra N5% obtida por MEV. ....	62
Figura 25 - Micrografia ótica da amostra N5%.....	62
Figura 26 - Difratoograma de raios X da amostra N3%.....	63
Figura 27 - Micrografia ótica da amostra N3%.....	64
Figura 28 - Micrografia da amostra N3% obtida por MEV. ....	65
Figura 29 - Difratoograma de raios X da amostra NC. ....	66
Figura 30 - Micrografia da amostra NC obtida por MEV. ....	67

Figura 31 - Micrografia ótica da amostra NC. ....	67
Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra N5%+CE. ....	68
Figura 33 - Micrografia da amostra N5%+CE obtida por MEV. ....	69
Figura 34 - Micrografia ótica da amostra N5%+CE. ....	70
Figura 35 - Difratoograma de raios X da amostra N3%+CE. ....	71
Figura 36 - Micrografia da amostra N3%+CE obtida por MEV. Amostra lixada mas não polida. ....	71
Figura 37 - Micrografia ótica da amostra N3%+CE. ....	72
Figura 38 - Difratoograma de raios X da amostra NC+CE. ....	73
Figura 39 - Micrografia da amostra NC+CE obtida por MEV. Amostra lixada, mas não polida. ....	74
Figura 40 - Micrografia ótica da amostra NC+CE. ....	75
Figura 41 - Perfil de microdureza (HV) das amostras N5%, NC e N5%+CE. ....	76
Figura 42 - Perfil de microdureza (HV) das amostras CE, NC+CE, N3% e N3%+CE. ....	77
Figura 43 - Imagens da superfície das amostras estudadas: (a) Amostra base (b) CE (c) N5% (d)N3% (e)NC (f) N5%+CE (g) N3%+CE (h) NC+CE. ....	82

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição química das amostras. ....	48
Tabela 2 - Ciclos e parâmetros de tratamentos utilizados. ....	51
Tabela 3 - Microdureza de topo e profundidade de endurecimento das amostras estudadas. ....	78
Tabela 4 - Espessura das camadas obtidas nos tratamentos realizados. ....	79



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AISI – *American Iron and Steel Institut*  
CE – Amostra cementada  
DDP – Diferença de potencial  
DRX – Difractometria de Raios-X  
MEV – Microscópio eletrônico de varredura  
N3% – Amostra nitretada com 3% de nitrogênio  
N5% – Amostra nitretada com 5% de nitrogênio  
NC – Amostra nitrocementada  
N3%+CE – Amostra nitretada com 3% de nitrogênio e cementada em seguida  
N5%+CE – Amostra nitretada com 5% de nitrogênio e cementada em seguida  
NC+CE – Amostra nitrocementada e cementada em seguida  
NCF – Nitrocementação ferrítica  
 $t_{on}$  – Tempo de pulso ligado



## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	45
1 INTRODUÇÃO .....	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1 Tratamentos termoquímicos .....	27
2.2 Cementação.....	28
2.2.1 Introdução.....	28
2.2.2 Formação da camada cementada.....	28
2.3 Nitretação.....	29
2.3.1 Introdução.....	29
2.3.3 Formação e morfologia da camada nitretada .....	30
2.4 Nitrocementação.....	34
2.4.1 Nitrocementação ferrítica.....	34
2.4.1.1 Introdução.....	34
2.4.1.2 Formação e morfologia da camada nitrocementada .....	35
2.5 Tratamentos termoquímicos por plasma .....	36
2.6 Cementação por plasma.....	37
2.6.1 Introdução.....	37
2.6.3 Cementação por plasma em baixas temperaturas.....	40
2.7 Nitretação por plasma.....	41
2.7.1 Introdução.....	41
2.7.2 Propriedades da camada nitretada a plasma.....	42
2.8 Nitrocementação ferrítica por plasma.....	44
2.8.1 Introdução.....	44
2.8.2 Propriedades da camada formada na nitrocementação ferrítica por plasma.....	44
2.9 Tratamentos sequencias.....	44

<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Amostras .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2 Reator de plasma.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Procedimento experimental .....</b>	<b>50</b>
<b>3.4 Caracterização estrutural.....</b>	<b>53</b>
<b>3.5 Caracterização microestrutural.....</b>	<b>54</b>
<b>3.6 Microdureza .....</b>	<b>54</b>
<b>3.7 Caracterização morfológica .....</b>	<b>54</b>
<b>3.8 Análises Estatísticas dos dados .....</b>	<b>54</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Análise estrutural e microestrutural.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Microdureza .....</b>	<b>75</b>
<b>4.5 Análise morfológica.....</b>	<b>81</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se observado um constante avanço nas técnicas de modificação de superfícies. O interesse por essas técnicas ocorre pois modificações nas propriedades superficiais possibilitam novas aplicações dos materiais devido às mudanças nas propriedades químicas, físicas, mecânicas, metalúrgicas e tribológicas (ÇAVUŞLU; USTA, 2011; ÇETIN et al., 2007).

Tratamentos termoquímicos de superfícies são processos que visam a adição, por difusão, de elementos químicos na superfície do material com o objetivo de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste. Dentre as técnicas de modificação de superfícies encontram-se os tratamentos termoquímicos de superfícies por plasma. O uso de descargas elétricas para o tratamento superficial apresenta vantagens em relação aos métodos convencionais como a redução do consumo de gás e energia, maior uniformidade da camada depositada e a redução do tempo de tratamento.

Dentre os tratamentos superficiais por plasma a nitretação, carbonitretação e a cementação são processos já bastante conhecidos de endurecimento de superfície de materiais metálicos. Estes tratamentos permitem obter elevada dureza na superfície, mantendo uma boa ductibilidade no centro das peças. Normalmente estes tratamentos são aplicados de forma individual. No entanto, devido a facilidade de controle dos parâmetros nos tratamentos por plasma, a combinação de tratamentos termoquímicos de forma sequencial está sendo também adotada.

O Labmat iniciou o estudo de viabilidade da realização de tratamentos termoquímicos sequenciais via plasma em ferro puro sinterizado. Neste caso, visando aplicações onde perdas dimensionais devem ser evitadas, todos os tratamentos superficiais foram realizados a 500 °C, inclusive a cementação (Doré, 2013; Lamin, 2013).

Foram estudados a combinação dos tratamentos de nitretação seguida de cementação e nitrocementação seguida de cementação em ferro puro sinterizado.

Os primeiros trabalhos utilizando tratamentos sequenciais foram realizados em aços inoxidáveis. El-Hossary et al., (2009) avaliou o emprego do tratamento sequenciais no aço inoxidável AISI 304, já Boromei et al., (2013) utilizou o aço inoxidável AISI 316L como substrato.

Neste trabalho pretende-se avaliar as camadas obtidas no aço AISI 1005 submetido a diferentes tratamentos de superfícies. Foram realizados tratamentos individuais de nitretação, cementação e nitrocementação e tratamentos sequenciais de nitretação seguida de cementação e nitrocementação seguida de cementação. Tratamentos individuais foram realizados para obter resultados sem a interferência de tratamentos posteriores a fim de que se pudesse verificar as modificações microestruturais existentes, ou não, quando se fosse analisar as amostras tratadas sequencialmente.

A avaliação dos tratamentos se dará com o estudo das características estruturais (DRX) e microestruturais (microscopia ótica e eletrônica) dos constituintes formados com o intuito de correlacioná-las com os valores de microdurezas obtidos.

Com base nestes fatos o trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar as modificações estruturais e microestruturais das camadas obtidas nos tratamentos termoquímicos de superfícies por plasma de: nitretação; cementação; nitrocementação; nitretação seguida de cementação e nitrocementação seguida de cementação;
- Avaliar a homogeneidade e continuidade das camadas formadas nos diferentes tratamentos realizados;
- Avaliar o endurecimento superficial dos tratamentos realizados através do perfil de microdureza das camadas obtidas.

O próximo tópico abordará a fundamentação teórica a respeito de tratamentos termoquímicos. Inicialmente serão abordados os tratamentos de nitretação, cementação e nitrocementação ferrítica obtidos de forma convencional bem como suas características microestruturais, em seguida serão abordados os mesmos tratamentos termoquímicos mas com o enfoque pelo processo a plasma. Por fim será discutido sobre os tratamentos termoquímicos sequenciais a plasma.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Tratamentos termoquímicos são processos que visam o endurecimento superficial dos aços, ao mesmo tempo em que o núcleo do material permanece dúctil e tenaz. Esta combinação de superfície dura e interior dúctil é útil para peças como engrenagens, que devem ter uma superfície dura para resistir ao desgaste, juntamente com um interior dúctil para suportar o impacto que acontece durante operação (BAEK et al., 2000).

O endurecimento ocorre devido à adição, por difusão, de elementos químicos (carbono, nitrogênio, entre outros) na superfície do aço (SILVA; MEI, 2006). A difusão desses elementos ocorre devido ao aquecimento do material num meio rico do elemento químico em questão. Os processos de enriquecimento de uma peça com elementos de liga ocorrem por meio de três etapas simultâneas, são elas:

- A formação do elemento químico no estado atômico ativo, devido às reações químicas ou de vaporização;
- A adsorção dos átomos na superfície da peça. Essa adsorção pode incluir a adsorção química, com o surgimento de fortes ligações químicas entre esses átomos e/ou a simples adsorção física, com fraca interação entre os átomos adsorvidos e os da superfície metálica; e,
- A difusão dos átomos adsorvidos da superfície para o interior da peça.

Já a profundidade da camada endurecida depende dos seguintes fatores:

- Temperatura e tempo de tratamento;
- Potencial do meio de fornecer o elemento químico; e,
- Habilidade do material em absorver o elemento químico.

Além do endurecimento, os tratamentos termoquímicos podem promover o aumento da resistência à fadiga, devido a tensões compressivas que são geradas, o aumento da resistência ao desgaste e em na maioria dos casos aumento da resistência à corrosão também (SILVA; MEI, 2006; VANLANDEGHEM; GOUNE; REDJAMIA, 2012). Dentre os tratamentos termoquímicos existentes, encontram-se:

- Cementação;
- Nitretação;

- Nitrocementação.

Neste trabalho foram estudados diferentes tratamentos termoquímicos aplicados de forma individual e também sequencial num aço AISI 1005. Os tratamentos realizados são descritos nos próximos tópicos.

## 2.2 CEMENTAÇÃO

### 2.2.1 Introdução

A cementação é a técnica de endurecimento superficial mais amplamente utilizada, ela consiste no enriquecimento superficial de uma peça metálica com carbono para que após o tratamento de têmpera a peça apresente uma superfície mais dura e resistente.

Os aços normalmente utilizados para esta finalidade têm teores de carbono variando entre 0,1 e 0,25%, porém, não é incomum a utilização de aços com teores de carbono mais elevados para a obtenção de um núcleo com propriedades mais elevadas de dureza e resistência.

O enriquecimento com carbono, nos aços baixo carbono, ocorre quando os mesmos são submetidos a um meio contendo este elemento, numa temperaturas onde a fase austenita é estável a fim de aumentar a solubilidade do carbono no ferro (ASM HANDBOOK, 2006; ÇAVUŞLU; USTA, 2011). Os processos de cementação são classificados de acordo com o meio empregado para a difusão, os quais podem ser:

- Cementação em caixa ou sólida;
- Cementação líquida ou em banho de sais;
- Cementação gasosa; e,
- Cementação a plasma.

As aplicações deste tratamento destinam-se a peças como engrenagens, buchas guias, pinhões, entre outras peças que necessitem de elevada resistência ao desgaste e tenacidade (BAEK et al., 2000).

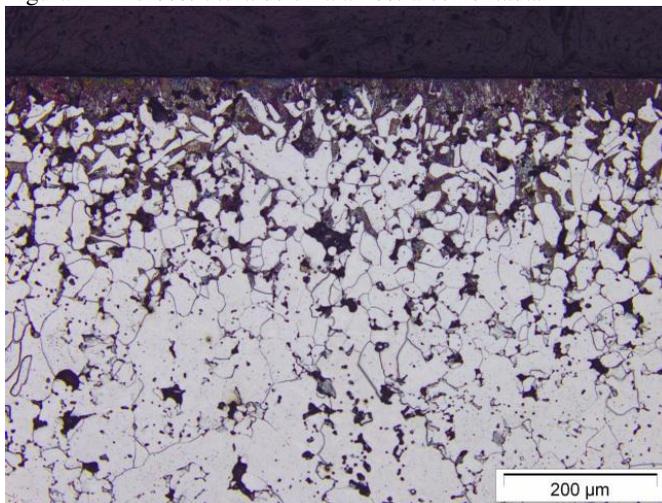
### 2.2.2 Formação da camada cementada

A camada cementada apresenta uma concentração variável de carbono ao longo da profundidade, decrescendo a partir da superfície em direção ao núcleo. A camada é constituída de austenita saturada em carbono que se transforma em martensita por meio do tratamento de

têmpera. Na têmpera a taxa de resfriamento deve ser suficiente rápida para assegurar a completa transformação de austenita em martensita. As principais características da martensita são alta dureza e baixa ductilidade. A martensita transformada a partir da austenita é acompanhada por um acréscimo de volume da ordem de 3% (LAKHTHIN, Y., 1998). Este acréscimo de volume é a principal razão das altas tensões residuais nas peças cementadas, que podem causar deformações e trincas nas mesmas. Após o tratamento de têmpera as peças seguem para o tratamento de revenido que alivia as tensões internas e promove a formação de martensita revenida.

A Figura 1 mostra a região cementada de uma peça. Para o processo convencional de cementação a gás a profundidade da camada cementada varia de 0,5 a 2,0 mm dependendo das condições de tempo e temperatura empregadas (THELNING, 2000).

Figura 1- Microestrutura de uma amostra cementada.



Fonte: Lamim, (2013).

## 2.3 NITRETAÇÃO

### 2.3.1 Introdução

A nitretação é um tratamento termoquímico, que visa o endurecimento superficial baseado na introdução de nitrogênio por meio

da exposição em uma atmosfera nitretante, proporcionando a formação de nitretos (BENDO, 2011; HOSSEINI; ASHRAFIZADEH, 2009). A nitretação é realizada em temperaturas dentro do campo ferrítico (500 – 570 °C), não sendo possível desta forma, um tratamento subsequente de têmpera para aumento de dureza (MALISKA, 1995).

A nitretação é realizada com os seguintes objetivos:

- Obtenção de elevada dureza superficial e resistência ao desgaste (SCHAAF, 2002);
- Melhora da resistência à corrosão e à fadiga (VANLANDEGHEM; GOUNE; REDJAMIA, 2012); e,

Adicionalmente, por empregar temperaturas mais baixas, ou seja, sem a transformação de fase no resfriamento, a nitretação gera menores deformações e distorções que outros tratamentos de superfícies.

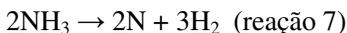
O aumento da resistência à fadiga se deve a formação de tensões compressivas residuais, ocasionadas pelas distorções da rede cristalina na zona de difusão, a qual tende a se expandir, sendo contrabalançada pela parte mais interna que é menos nitretada. São vários os processo de nitretação (SHEN; OH; LEE, 2005; ZHAO et al., 2012), entre eles:

- Nitretação a gás;
- Nitretação líquida; e,
- Nitretação a plasma.

A nitretação líquida pode ser empregada em uma variedade de aços, entre eles: aços ao carbono, aços baixa liga, aços inoxidáveis, aços ferramenta e aços resistentes ao calor (ADACHI, UEDA, 2014; HAFTLANG, HABIBOLAHZADEH, SOHI, 2014; MOHAMMADZADEH, AKBARI, DROUET, 2014). O processo é empregado para peças que necessitam de elevada resistência ao desgaste, como moldes para a injeção e extrusão de termoplásticos, além de braços de direção, virabrequins, anéis e engrenagens da indústria automobilística. Neste tratamento, há um crescimento dimensional na superfície tratada, que pode variar a 0,1 a 0,5 µm.

### 2.3.3 Formação e morfologia da camada nitretada

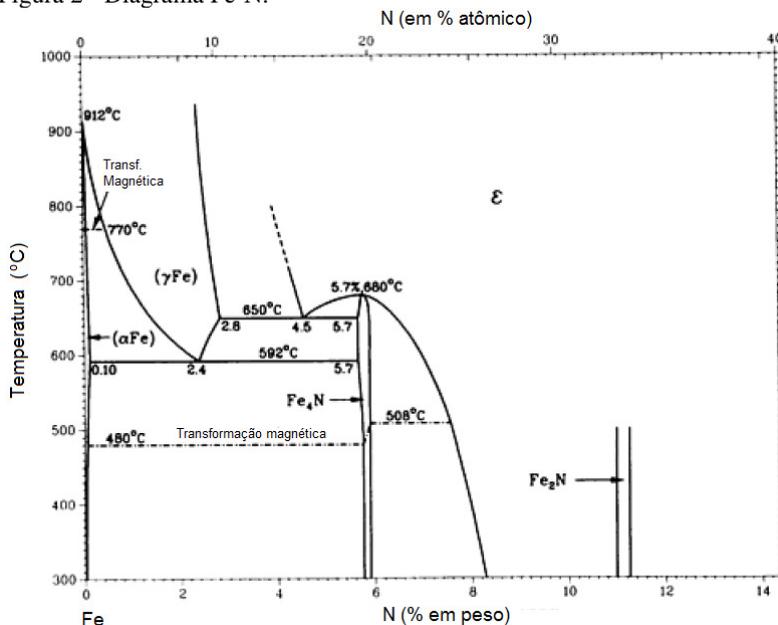
Na nitretação gasosa, a adição de nitrogênio livre na superfície do aço é obtida pela dissociação térmica da amônia, de acordo com a reação 7 (SCHAAF, 2002; SILVA; MEI, 2006):



Já a nitretação líquida ocorre utilizando-se um banho à base de cianeto ou cianato, o que promove também a adição de um pequeno percentual de carbono (SILVA; MEI, 2006).

Para o entendimento dos constituintes da camada nitretada faz-se necessário à análise do diagrama Fe-N (Figura 2). Dentre os constituintes presentes, pode-se destacar:

Figura 2 - Diagrama Fe-N.



Fonte: adaptado de ASM Handbook (1992).

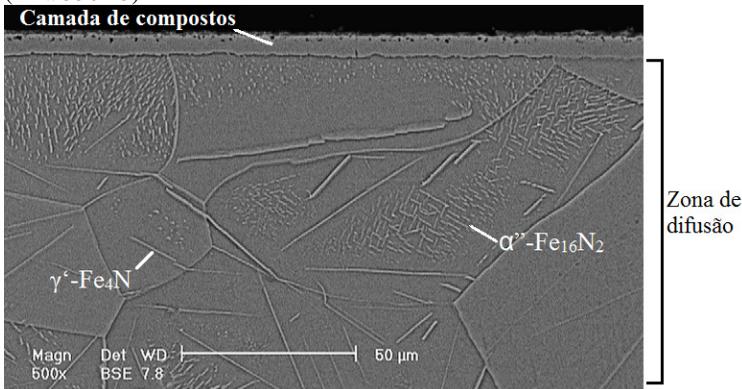
- Ferrita ( $\alpha$ -Fe) - É formada por uma solução sólida de nitrogênio no ferro  $\alpha$  (CCC), com um limite de solubilidade de 0,1% em peso (ASM HANDBOOK, 1992).
- Austenita ( $\gamma$ -Fe) - Também é chamada de austenita transformada. É uma solução sólida de nitrogênio na austenita com solubilidade de até 2,8 % em peso. Possui estrutura CFC e é estável acima de 592 °C.
- $\epsilon$  ( $Fe_{2,3}N$ ) - Este nitreto pode apresentar-se com um teor de nitrogênio variando entre 4 a 11% em peso (ASM HANDBOOK,

1992). Possui estrutura HC e é mais frágil que o nitreto  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$  sendo, por este motivo, desejável para aplicações que requeiram resistência ao desgaste e à fadiga sem choque. Segundo INOKUTI, NISHUDA e OHASHI (1975) a formação do  $\text{Fe}_3\text{N}$  no ferro puro ocorre somente na região mais superficial da amostra. A solubilidade do carbono neste nitreto aumenta com a redução da temperatura (3% em peso a 700 °C e 5 % em peso a 450 °C, (JACK; JACK, 1973)), formando carbonitretos do tipo  $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})_{1-x}$  o qual se acredita ter maior resistência ao desgaste e a corrosão (LI; MANORY; HENSLER, 1995).

- $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) – Nitreto com teor de nitrogênio entre 5,7 a 5,9% em peso. Possui estabilidade térmica até 680 °C e apresenta estrutura CFC (ASM HANDBOOK, 1992). Neste nitreto o carbono tem solubilidade de somente 0,2% em peso. Possui maior tenacidade, menor dureza e menor resistência ao desgaste em relação ao nitreto  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , tendo desta forma aplicações em trabalhos com choques ou cargas severas. Precipitados são mostrados na Figura 3.
- $\alpha''$  ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) – Este nitreto precede a formação do nitreto  $\gamma'$ , sua precipitação ocorre entre 100-220 °C. Possui estrutura cristalina tetragonal de face centrada (JACK; JACK, 1973). A imagem deste nitreto é ilustrado na Figura 3.

A região nitretada (Figura 3) geralmente é formada por duas camadas: camada de compostos e zona de difusão:

Figura 3 - Região nitretada de um aço carbono obtida por nitretação a plasma (2h a 550 °C)

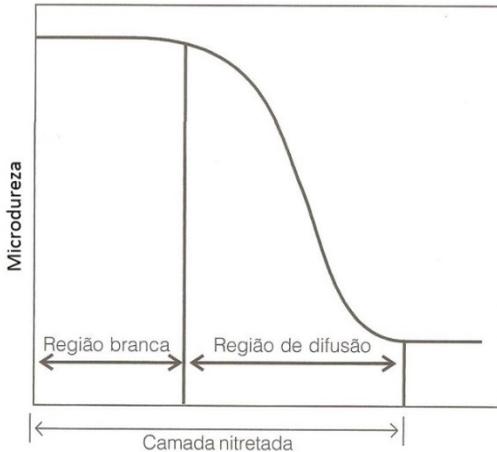


Fonte: adaptado de Hosseini e Ashrafizadeh (2011).

- **Camada de compostos:** também é conhecida como camada branca e se forma na superfície do material. Esta camada é extremamente dura e frágil, sendo a sua espessura determinada pelo tempo, temperatura, composição química do aço e da mistura gasosa do processo. Segundo Cavaliere, Zavarize e Perillo (2009) a camada branca possui geralmente espessura de 5 a 30  $\mu\text{m}$  e uma boa resistência ao desgaste. A camada de compostos é formada, geralmente, por diferentes fases estáveis sendo as mais comuns os nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , que podem estar presentes de forma isolada ou combinada (DIMITROV et al., 1999).
- **Zona de difusão:** se situa abaixo da camada de compostos e corresponde à profundidade de penetração do nitrogênio para o interior do material. A zona de difusão pode ser subdividida em regiões endurecidas apenas por solução sólida intersticial com o nitrogênio (região logo acima do substrato), e regiões onde o fenômeno de endurecimento ocorreu por solução sólida e pela precipitação de nitretos, presentes na forma de agulhas alongadas de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  ou por agulhas curtas de  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (CAVALIERE; ZAVARISE; PERILLO, 2009; GONTIJO, et al., 2004; HASSANI-GANGARAJ; GUAGLIANO, 2013; METIN; INAL, 1987). A formação de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  é favorável para altas temperaturas e tempos de nitretação mais longos, enquanto a formação de  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  é facilitada para baixas temperaturas e taxas de resfriamento mais rápidas (INOKUTI, NISHIDA; OHASHI, 1975). A zona de difusão apresenta menor dureza do que a camada de compostos, a Figura 4 ilustra a diferença de dureza entre as duas regiões.

Para peças sujeitas a serviços severos, a camada branca promove uma redução nas propriedades de fadiga da peça, sendo geralmente prevenida ou removida.

Figura 4 - Microdureza em função da profundidade da camada nitretada.



Fonte: adaptado de ASM Handbook (2006).

## 2.4 NITROCEMENTAÇÃO

A nitro cementação é um processo termoquímico que difunde nitrogênio e carbono na superfície do metal sob determinadas temperaturas.

Uma das diferenças deste tratamento para a carbonitretação consiste no fato da nitro cementação difundir uma quantidade bem maior de nitrogênio enquanto que a quantidade de carbonetante é reduzida. Desta forma, pode-se concluir que na nitro cementação difunde-se muito mais nitrogênio do que carbono, obtendo-se assim uma camada branca como na nitretação. Dentro das subdivisões da nitro cementação encontra-se a nitro cementação ferrítica (ÇELIK et al., 2005; LI; MANORY; HENSLER, 1995).

### 2.4.1 Nitro cementação ferrítica

#### 2.4.1.1 Introdução

Na nitro cementação ferrítica (NCF) o nitrogênio e o carbono são adicionados no aço em temperaturas em torno de 570 °C, ou seja, dentro do campo ferrítico. O tratamento tem duração de uma a três horas e após o tratamento o aço é resfriado normalmente em óleo ou em água para manter o nitrogênio em solução sólida e assim, aumentar a

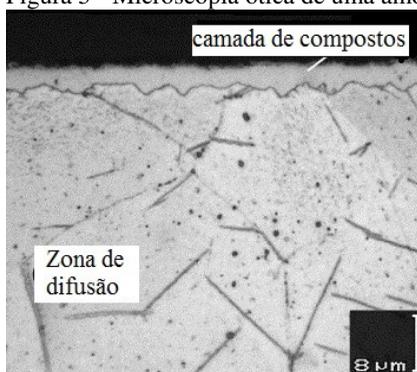
resistência à fadiga (ASM HANDBOOK, 2006). Essencialmente existem três métodos para NCF:

- NCF por banho de sais;
- NCF gasosa; e,
- NCF por plasma.

#### 2.4.1.2 Formação e morfologia da camada nitrocementada

Para aços carbono, a camada formada na nitrocementação ferrítica é similar à formada no processo de nitretação, ou seja, permite a formação de duas regiões distintas: a camada de compostos e a zona de difusão. Na zona de difusão o endurecimento é obtido pela precipitação dos nitretos e/ou carbonitretos e também pela difusão intersticial de nitrogênio e/ou carbono na matriz ferrítica (DU; AGREN, 1996). Já na camada de compostos o endurecimento é devido a presença dos carbonitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(C,N) que são responsáveis pelas boas propriedades tribológicas e de resistência à corrosão (ÇELIK; et al., 2005; KARAKAN; ALSARAN; ÇELIK, 2004; KARAMBOIKI; et al., 2013). Segundo Karamboiki, et al., (2013) os carbonitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C)<sub>1-x</sub> possuem maior tenacidade, quando comparados com os nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, o que proporciona excelentes propriedades de anti-desgaste sob condições de atrito seco e lubrificado. A Figura 5 mostra a microestrutura da camada formada na NCF.

Figura 5 - Microscopia ótica de uma amostra nitrocementada a plasma.



Fonte: adaptado de Jaoul et al., (2006).

## 2.5 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS POR PLASMA

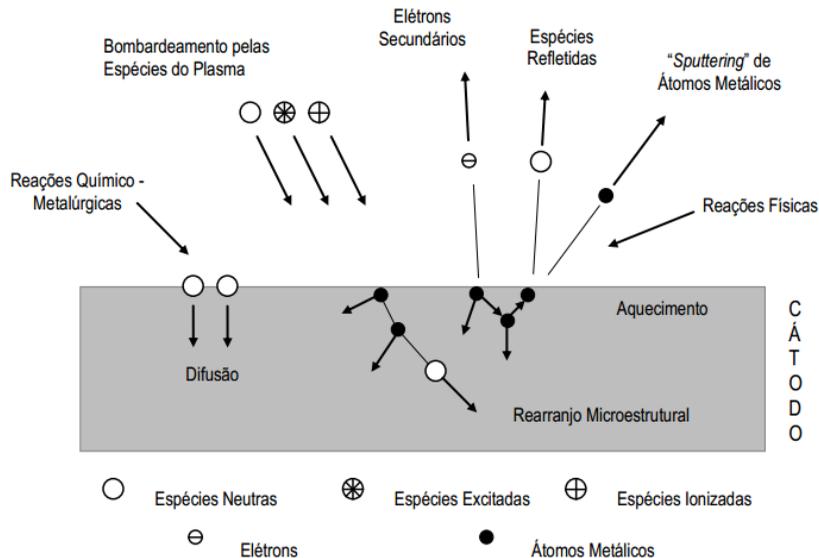
O plasma é considerado um gás ionizado formado por espécies em tal proporção que o plasma permanece eletricamente neutro.

O plasma, utilizado nos processos termoquímicos, surge ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) presentes em um meio gasoso, hermeticamente fechado, e a baixas pressões. Quando uma diferença de potencial (DDP) é aplicada entre estes dois eletrodos, os elétrons presentes são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras espécies e promovendo a ionização destas, que por sua vez, repetirão o processo gerando um efeito cascata que possibilita a ionização do sistema. Por causa dessa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica, que varia de acordo com a DDP, ocasionando a formação de vários tipos de descargas, entre elas, a descarga luminescente anormal que é a mais indicada para tratamentos termoquímicos. As três regiões distintas que formam a descarga são: bainha catódica, região luminescente e bainha anódica.

A bainha catódica é caracterizada pelo forte campo elétrico formado pela diferença entre o potencial do plasma e daquele aplicado ao cátodo. Este forte campo elétrico permite às espécies formadas na região luminescente serem aceleradas durante sua trajetória para o cátodo e, dessa forma, colidirem-se contra ele (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Essas colisões com a superfície podem causar vários efeitos, como pode ser observado no esquema da Figura 6 entre eles (MALISKA, 1995):

- Aquecimento da amostra;
- Emissão de elétrons secundários;
- Implantação de íons na estrutura cristalina;
- Pulverização (*sputtering*), ou seja, a ejeção de átomos da amostra devido às repetitivas colisões entre átomos provocadas pelo impacto iônico;
- Proporcionar reações químicas com o substrato;
- Reflexão e neutralização dos íons no processo;
- Promover rearranjo atômico e/ou microestrutural no interior do material, devido ao impacto dos íons, aumentando a densidade de defeitos superficiais.

Figura 6 - Esquema das reações próximas ao cátodo.



Fonte: adaptado de Scheuer et al., (2012).

Os tratamentos termoquímicos via plasma tornaram-se objeto de extensas pesquisas devido à sua gama de vantagens sobre os métodos convencionais, dentre elas temos (ASM HANDBOOK, 2006; JACOBS; METALSKY, 1983; LI et al., 2004; MALISKA, 1995; MOHAMMADZADEH; AKBARI; DROUET, 2014):

- Ausência de oxidação interna (devido ao vácuo);
- O processo pode ser realizado a altas temperaturas, pois ocorre em vácuo;
- Maior uniformidade da camada formada;
- Redução do consumo de gás e energia;
- Baixa taxa de emissão de produtos poluentes; e,
- Ambiente não insalubre para o operador.

## 2.6 CEMENTAÇÃO POR PLASMA

### 2.6.1 Introdução

O fundamento da cementação a plasma é o mesmo existente nos outros processos de cementação convencional, ou seja: introdução de

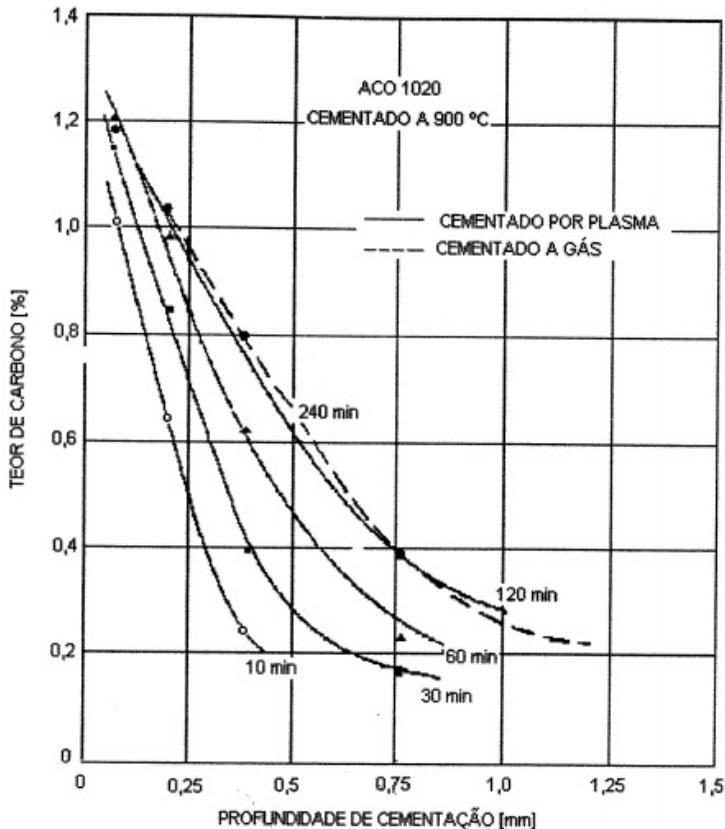
carbono na superfície da peça a fim de aumentar a dureza superficial. Porém, o mecanismo detalhado deste transporte de carbono não é bem entendido. ASM Handbook (2006) comenta que o processo de cementação inicializaria com a formação de cementita dentro do plasma, que então condensaria na superfície das amostras. Onde a subsequente decomposição deste depósito é que proveria os átomos de carbono.

O processo de cementação a plasma é mais rápido do que a cementação convencional. Isto está atrelado ao fato do metano, ao contrário do que ocorre nos processos convencionais de cementação, pode se dissociar diretamente em carbono ativo no processo a plasma, o que permite a saturação da peça de forma mais rápida e promove um elevado gradiente de composição química (ASM HANDBOOK, 2006). Isto pode ser observado na Figura 7 onde se observa que, para as mesmas condições, uma camada cementada a plasma foi obtida num tempo bem inferior ao do processo convencional a gás.

Os principais parâmetros que afetam o processo de cementação a plasma são:

- Temperatura e tempo de tratamento;
- Composição da mistura gasosa;
- Pressão da mistura gasosa;
- Diferença de potencial e corrente;
- Vazão do gás; e,
- Presença ou não de uma fonte de aquecimento auxiliar.

Figura 7 - Comparação dos perfis de carbonos obtidos por cementação a plasma e a gás.



Fonte: adaptado de ASM Handbook, (2006).

A composição química da mistura, a vazão do gás e a pressão afetam na formação e na oferta do carbono livre para a cementação. O mesmo ocorre com a corrente e a diferença de potencial, que influenciam na energia das espécies e nos processos colisionais produzidos no plasma, implicando desta forma na oferta de carbono. Por fim, a presença de uma fonte de aquecimento permite trabalhar com plasmas de menores densidades de potências, evitando assim, a formação de fuligem no processo.

Uma desvantagem do processo de cementação por plasma é o custo de operação do sistema, que chega ser 20% maior do que o custo

de operação para o processo de cementação a gás (ASM HANDBOOK, 2006).

Em comparação com os processos convencionais de cementação, no processo por plasma, a camada formada apresenta-se mais uniforme, especialmente em regiões de mais difícil acesso. Contudo a fase presente é a mesma, ou seja, cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), sendo esta transformada em martensita revenida após o tratamento de têmpera e revenido.

A cementita é um composto químico de fórmula química  $\text{Fe}_3\text{C}$  e estrutura em forma de cristal ortorrômbico. Contém 6,67% de carbono e 93,33% de ferro. É muito frágil e duro, apresentando mais de 840 Vickers, e é muito resistente ao cisalhamento.

### **2.6.3 Cementação por plasma em baixas temperaturas**

Nos processos convencionais de cementação o tratamento para aços carbono ocorre em temperaturas elevadas, geralmente entre 900 a 1000 °C, o que facilita o processo difusivo do carbono no material devido a sua maior solubilidade na austenita. Contudo a aplicação de temperaturas elevadas pode acarretar deformações nas peças tratadas, levando a necessidade da recuperação dimensional das mesmas. Uma forma de evitar estas distorções é realizar a cementação em baixas temperaturas via plasma (GRÁFEN; EDENHOFER, 2005).

Atualmente os estudos sobre a cementação a plasma em baixas temperaturas estão focados no endurecimento superficial dos aços inoxidáveis, contudo nada impede o uso desta técnica para aços comuns, quando se necessita de alta precisão dimensional (ADACHI; UEDA, 2014; BOROMEI et al., 2013; CESCHINI et al., 2013; FERNANDES; CASTELETTI; GALLEGU, 2013).

O uso da cementação a baixas temperaturas para os aços inoxidáveis é preferível porque evita a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão o que promoveria a corrosão intergranular (sensitização) (SUN, 2005). De acordo com Sun (2013) durante este processo, os átomos de carbono se difundem na superfície do aço onde são dissolvidos na austenita, formando uma camada de 40  $\mu\text{m}$  com até 3% em peso de carbono. Esta camada, de austenita expandida com carbono, assegura que o cromo permaneça em solução sólida mantendo desta forma as características de resistência à corrosão do material.

Scheuer et al., (2012) estudou a cementação por plasma em baixas temperaturas no aço inoxidável AISI 420 e chegou a algumas conclusões, entre elas:

- A cementação em baixas temperaturas aumentou a dureza das amostras de AISI 420.
- O aumento da dureza superficial ocorreu por causa da formação de cementita e da expansão da martensita devido o carbono nas camadas cementadas.

A cementação por plasma a baixas temperaturas também foi objeto de estudo para Sun (2005, 2013) e Souza et al., (2009) que avaliaram o tratamento sobre o aço inoxidável AISI 316L e chegaram a algumas conclusões, entre elas:

- Há a formação de uma camada livre de precipitados que se acredita ser austenita supersaturada em carbono;
- A camada formada é dura, resistente ao desgaste e a corrosão;
- A cinética de crescimento da camada depende da temperatura e do tempo de tratamento, como também do substrato;
- A difusão é o mecanismo dominante pelo qual ocorre o desenvolvimento da camada livre de precipitados;
- Com o aumento da temperatura e do tempo há um aumento da densidade da camada cementada, mas também tende a induzir a precipitação de carbonetos, o que deteriora a resistência à corrosão do material.

## 2.7 NITRETAÇÃO POR PLASMA

### 2.7.1 Introdução

A nitretação por plasma teve seu uso comercial iniciado nos anos 60. Este processo se diferencia dos outros processos de nitretação convencionais com relação à incorporação do nitrogênio. No processo a gás, uma pressão parcial de amônia se decompõe na superfície do material, resultando numa concentração de nitrogênio atômico determinada pela termodinâmica do processo. Já no processo por plasma utiliza-se gás nitrogênio para formar espécies altamente reativas de nitrogênio.

Devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, não há ainda, um modelo único para explicar a formação e a cinética de crescimento da camada nitretada via plasma.

Segundo Silva e Mei (2006), a nitretação a plasma possui algumas vantagens em relação à nitretação gasosa, são elas:

- Melhor controle da uniformidade e da composição química da camada, e;
- Melhor estabilidade dimensional por trabalhar com menores temperaturas.

### **2.7.2 Propriedades da camada nitretada a plasma**

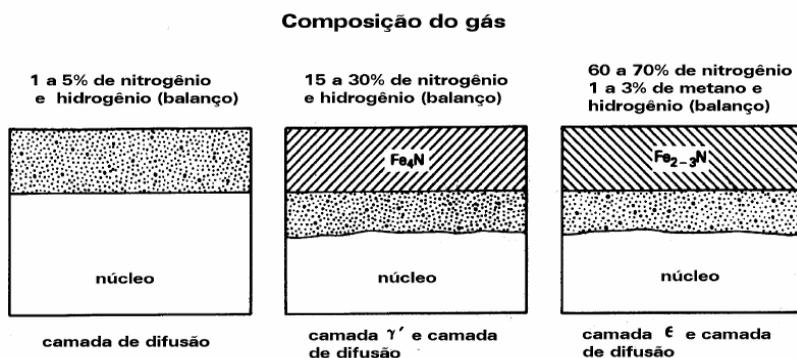
Da mesma forma que no processo de nitretação convencional, na nitretação por plasma, a camada endurecida pode ser formada por duas regiões: camada de compostos e zona de difusão (MOHAMMADZADEH; AKBARI; DROUET, 2014).

O endurecimento superficial por nitretação a plasma é o resultado da interação de elementos de liga substitucionais no ferro com o nitrogênio em solução sólida intersticial e da formação de nitretos finamente dispersos que distorcem a rede cristalina. Como a quantidade de nitrogênio disponível no processo a plasma é maior do que no processo via gás, tem-se uma maior quantidade de nitretos. Por consequência, os materiais nitretados por plasma apresentam maiores valores de dureza do que as obtidas pelo processo convencional. Além disso, a camada de compostos formada pelo processo via plasma é menos porosa e mais compacta (MALISKA, 1995).

Metin e Inal (1987) observaram, na nitretação a plasma, que a camada de compostos é formada numa etapa anterior a zona de difusão, contrariamente aos processos convencionais, onde a camada surge após a saturação da matriz. No início da nitretação a plasma o crescimento da camada de compostos é muito mais rápido o que evidencia um processo não difusivo, contrariando a teoria que a camada de compostos teria um crescimento parabólico com o tempo. A explicação para o crescimento acelerado, segundo os autores, é que no início do processo a quantidade de átomos de ferro pulverizadas da superfície do cátodo é muito grande e o nitrogênio facilmente se combina com o ferro na bainha catódica, condensando-se no cátodo. Com o transcorrer do processo de nitretação, a concentração de ferro da superfície diminui, pois esta está cada vez mais recoberta de nitretos. Com isso, tem-se uma diminuição de átomos de ferro pulverizados da superfície com o tempo, reduzindo a quantidade de átomos de ferro disponíveis no espaço catódico. Desta forma, o crescimento da camada se torna um processo predominantemente difusional, resultando na desaceleração da formação de nitretos na superfície.

O processo de nitretação por plasma apresenta um controle preciso do potencial de nitrogênio na superfície do metal. Desta maneira as espessuras da camada de compostos e da zona de difusão podem variar dentro de um limite estreito. Desta forma é possível efetuar modificações precisas na oferta e na composição do gás injetado, que promoverão modificações, nessas duas regiões, podendo até mesmo evitar completamente a formação de camada de compostos (Figura 8) (MALACZYNSKI et al., 1999).

Figura 8 - Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma.



Fonte: Silva e Mei, (2006).

Para Edenhofer (1974), a fragilidade da camada branca depende principalmente de dois fatores:

- Espessura da camada: quanto maior a espessura da camada de compostos, maior a fragilidade. A camada deve ter somente a espessura mínima para obter-se as resistências ao desgaste e à corrosão necessárias.
- Homogeneidade da camada: a camada deve ser constituída por somente um tipo de nitreto. Se a mesma for polifásica ( $\epsilon + \gamma'$ ) irão se formar altas tensões na região de transição entre as estruturas, o que poderá originar microtrincas se tensões externas forem aplicadas.

## 2.8 NITROCEMENTAÇÃO FERRÍTICA POR PLASMA

### 2.8.1 Introdução

A fundamentação da NCF a plasma é a mesma do processo convencional de NCF, ou seja, a difusão de C e N no metal a temperaturas onde a fase ferrítica se encontra estável (FATTAH; MAHBOUBI, 2010). A nitrocementação ferrítica por plasma apresenta todas as vantagens já discutidas anteriormente pelo uso do plasma e da mesma forma que ocorre para os outros tratamentos, os parâmetros do plasma são de grande influência nas características da camada formada (MALISKA, 2011; SILVA; MEI, 2006). Neste processo a camada de compostos é geralmente da ordem de 5  $\mu\text{m}$  com dureza superficial em torno de 350 Vickers. Depois de nitrocementadas, as peças são resfriadas a vácuo, dentro do forno (SILVA; MEI, 2006).

### 2.8.2 Propriedades da camada formada na nitrocementação ferrítica por plasma

A camada formada no processo a plasma é similar à formada no processo convencional: camada de compostos e zona de difusão (FATTAH; MAHBOUBI, 2010).

Na camada de compostos é desejável somente a presença da fase  $\epsilon$  por possuir propriedades tribológicas superiores, como maior resistência ao risco, e ao desgaste (SILVA; MEI, 2006). Entretanto, uma das dificuldades deste processo é justamente o controle da composição química nesta região, pois além do carbonitreto  $\epsilon$ , é comum produzir a fase  $\gamma'$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (SILVA; MEI, 2006). Uma forma de evitar o surgimento da fase  $\gamma'$  é o resfriamento rápido por meio de têmpera, para evitar a decomposição da fase  $\epsilon$  em  $\gamma'$  e cementita.

A zona de difusão é formada abaixo da camada de compostos. O elemento predominante nessa região é o nitrogênio, o qual promove o endurecimento por formar solução sólida e nitretos.

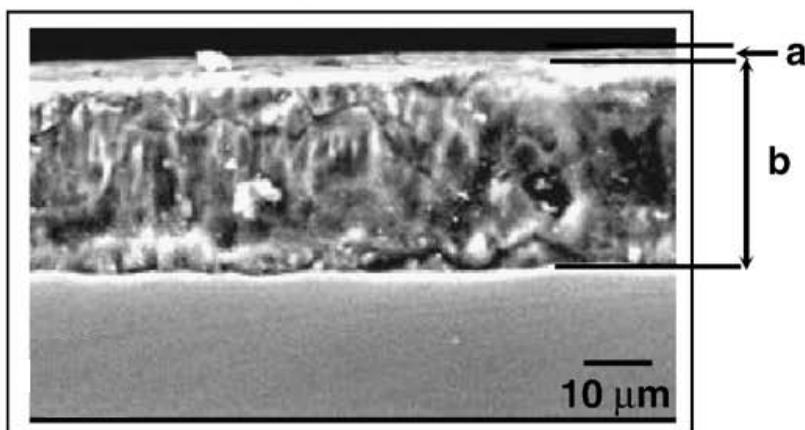
## 2.9 TRATAMENTOS SEQUENCIAS

O emprego de tratamentos sequenciais é um método que está cada vez mais sendo desenvolvido para melhorar as propriedades de superfície dos materiais (PODGORNIK et al., 2001; TSOTSOS et al., 2002; DE LAS HERAS et al., 2008). O procedimento consiste na

combinação de duas técnicas de tratamentos de superfícies uma em sequência da outra.

Diversos autores estão estudando tratamentos duplex e uma grande parte emprega como substrato os aços inoxidáveis. El-Hossary et al., (2009) avaliou o emprego do tratamento sequencial de nitretação a plasma seguida por carbonitretação no aço inoxidável AISI 304 e verificou que os valores de microdureza aumentaram 1,29 vezes em comparação à amostra somente nitretada. A Figura 9 mostra a microestrutura da secção transversal obtida da amostra nitretada com nitrogênio puro (10 minutos à 450 °C) e carbonitretada em seguida com 60% de pressão parcial de acetileno e 40% de nitrogênio (10 minutos à 520 °C).

Figura 9 - Secção transversal de uma amostra que passou pelo tratamento sequencial de nitretação seguido por carbonitretação: a e b referem-se à camada carbonitretada e nitretada, respectivamente.



Fonte: adaptado de El-Hossary et al., (2009).

Boromei et al., (2013) estudou a aplicação de um tratamento de cementação a baixa temperatura seguido pela aplicação do revestimento de DLC num aço inoxidável AISI 316L com o intuito de melhorar o comportamento tribológico do material e verificou um aumento na capacidade de carga do substrato. Outros trabalhos também mostraram que os tratamentos sequenciais apresentaram melhores propriedades tribológicas superficiais, maior capacidade de carga e maior resistência à corrosão em comparação com os substratos que foram submetidos a

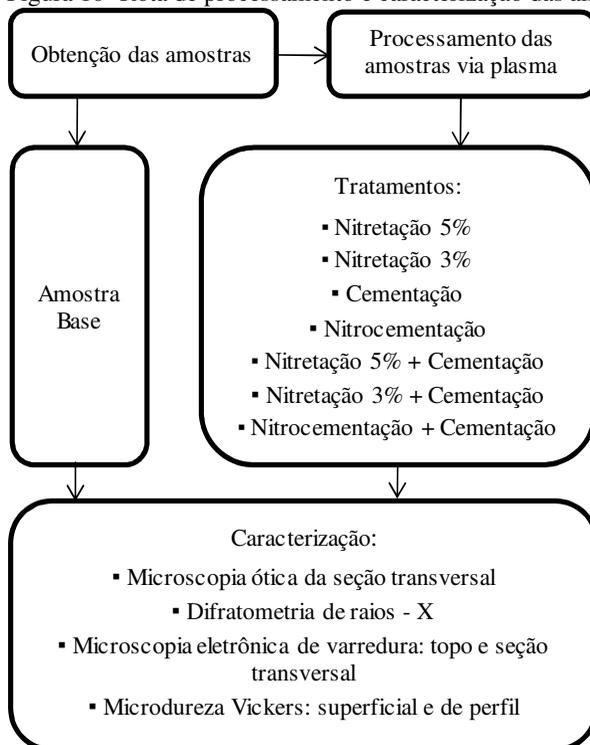
tratamentos únicos de nitretação (WILSON et al., 1993; HOCK et al., 1995; MOURI et al., 2001).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico abordará todo o procedimento experimental realizado no trabalho bem como os materiais e técnicas utilizadas. O trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) e no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). No LabMat foram realizados os tratamentos de superfícies e os ensaio de microdureza. A caracterização estrutural, microestrutural e morfológica foi realizada no LCM.

O procedimento experimental adotado neste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 10 onde a rota de processamento e caracterização das amostras é apresentada.

Figura 10- Rota de processamento e caracterização das amostras.



Fonte: desenvolvido pelo do autor.

### 3.1 AMOSTRAS

Neste trabalho amostras de aço AISI 1005 foram submetidas a diferentes ciclos de tratamentos termoquímicos de superfícies por plasma. Foram realizados sete ciclos diferentes num reator em escala laboratorial. Para isso utilizou-se uma placa de aço baixo carbono AISI 1005 para fazer as amostras.

As amostras foram confeccionadas pelo processo de usinagem de modo a obter discos com 25 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. A composição química do aço foi analisada por meio de um espectrômetro de emissão ótica da marca Spectro modelo SpectroMaxx e segue na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das amostras.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0,036	<0,002	0,173	0,036	0,014	0,010	balanço

Fonte: dados do autor.

Para obter superfícies com topografia similar todas as amostras foram lixadas e polidas, conforme procedimento de preparação metalográfica antes da realização dos tratamentos.

### 3.2 REATOR DE PLASMA

O sistema experimental utilizado na realização dos ensaios é mostrado na Figura 11. Este sistema basicamente é composto das seguintes unidades:

- Câmara de plasma;
- Fonte de plasma;
- Fonte de aquecimento resistivo auxiliar;
- Suporte de aço carbono para disposição das amostras;
- Bomba de vácuo;
- Controlador de pressão interna da câmara;
- Sistema de elevação para movimentação da câmara;
- Linhas de fornecimento dos gases; e,
- Controladores de fluxo para o ajuste da proporção da mistura de gases;

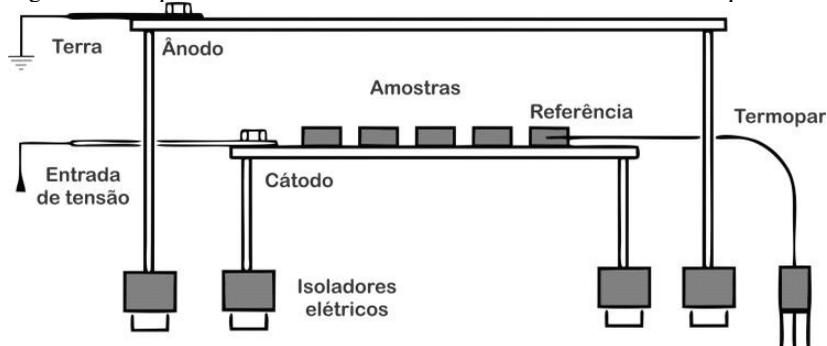
Figura 11 - Reator de plasma



Fonte: autor.

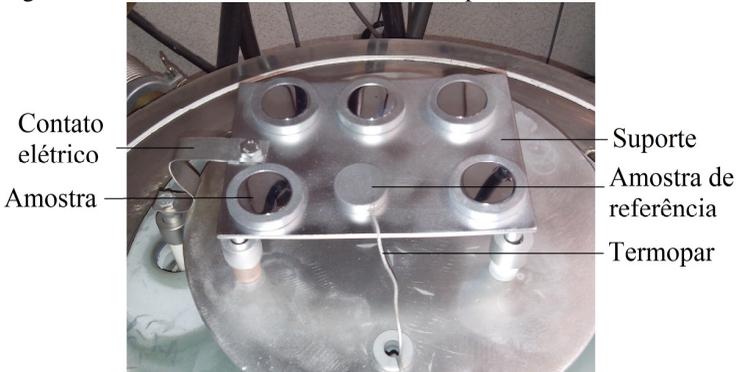
A configuração interna do reator adotada nos tratamentos é apresentada na Figura 12 e o posicionamento das amostras exibido na Figura 13. As amostras foram colocadas sobre o cátodo e em uma delas foi inserido um termopar do tipo K para o controle de temperatura.

Figura 12 - Esquema interno do reator utilizado nos tratamentos termoquímicos.



Fonte: Shioga, (2013).

Figura 13 - Posicionamento das amostras e suporte utilizado.



Fonte: autor.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram realizados sete diferentes ciclos em descarga luminescente anormal sendo realizados ciclos únicos de cementação, nitretação, nitrocementação ferrítica e também ciclos conjuntos de nitretação seguida por cementação e nitrocementação ferrítica seguida por cementação.

Para cada tratamento permaneceram constantes a temperatura de patamar (500 °C); tempo de patamar (3 h); diferença de potencial (500 V);  $t_{on}$  de 100  $\mu$ s e fluxo de gases igual a 240  $cm^3/min$ . Os parâmetros mistura gasosa e pressão sofreram variações e estão descritos na Tabela 2. A escolha destes parâmetros foi feita de modo a dar continuidade a estudos iniciados em trabalhos anteriores realizados por Doré (2013) e Lamim (2013).

Tabela 2 - Ciclos e parâmetros de tratamentos utilizados.

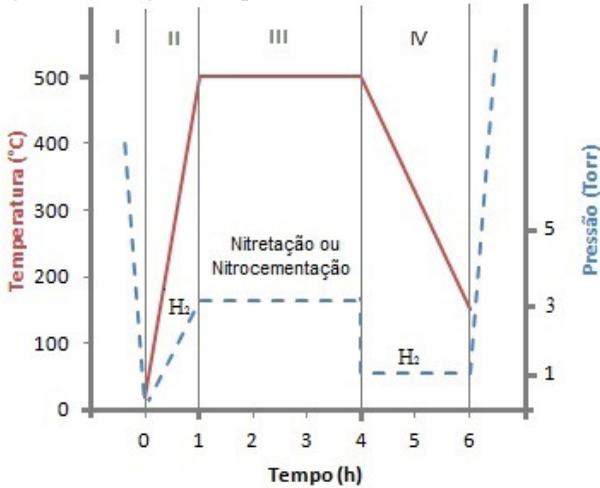
Nomenclatura	Tratamento	Mistura gasosa	Pressão (Torr)
N5%	Nitretação 5	5%N <sub>2</sub> / 95%H <sub>2</sub>	3
N3%	Nitretação 3	3%N <sub>2</sub> / 97%H <sub>2</sub>	3
NC	Nitrocementação	5%N <sub>2</sub> / 1,5%CH <sub>4</sub> / 93,5%H <sub>2</sub>	3
CE	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5
N5% + CE	Nitretação 5	5%N <sub>2</sub> / 95%H <sub>2</sub>	3
	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5
N3% + CE	Nitretação 3	3%N <sub>2</sub> / 97%H <sub>2</sub>	3
	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5
NC + CE	Nitrocementação	5%N <sub>2</sub> / 1,5%CH <sub>4</sub> / 93,5%H <sub>2</sub>	3
	Cementação	5%CH <sub>4</sub> / 95%H <sub>2</sub>	5

Fonte: autor.

Como pode ser observado na Tabela 2, todos os tratamentos foram realizados em atmosferas pobres em nitrogênio, visando evitar a formação da camada de compostos e obter somente a camada de difusão. Isto foi realizado, pois se acredita que a presença da camada de compostos irá dificultar o desempenho dos tratamentos sequenciais de cementação. Inicialmente utilizou-se nos tratamentos uma atmosfera com 5% de nitrogênio, pois acreditava-se que 5% de nitrogênio não promoveria a formação de uma camada de compostos mas isto não ocorreu, desta forma realizados tratamentos em atmosferas contendo menos nitrogênio, no caso 3% de nitrogênio.

A visão operacional dos ciclos únicos é mostrada nas Figura 14 e Figura 15. Após a formação do vácuo e limpeza das linhas de gases o material foi submetido a aquecimento em atmosfera de hidrogênio até chegar ao patamar de 500 °C. Finalizado o patamar a pressão na câmara foi reduzida para 1 Torr sendo resfriado em atmosfera de hidrogênio sob plasma até a temperatura de 200 °C. Já a visão operacional dos ciclos duplex é ilustrada na Figura 16, a única diferença consiste na realização de dois patamares, um para cada tratamento, totalizando 6 horas a 500°C.

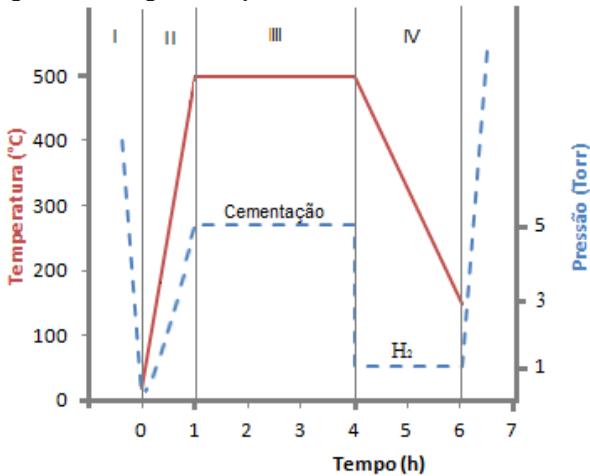
Figura 14 - Diagrama esquemático dos ciclos N5%, N3% e NC.



I - Vácuo II - Aquecimento III - Tratamento IV - Resfriamento

Fonte: autor.

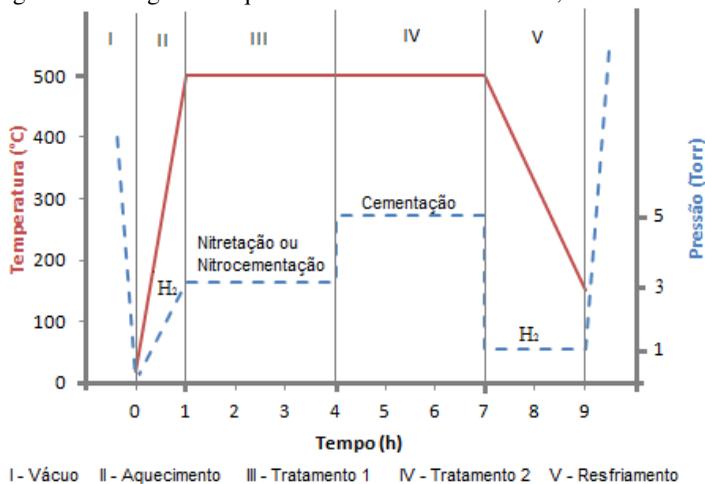
Figura 15 - Diagrama esquemático do ciclo CE.



I - Vácuo II - Aquecimento III - Tratamento IV - Resfriamento

Fonte: autor.

Figura 16 - Diagrama esquemático dos ciclos N5%+CE, N3%+CE e NC+CE.



Fonte: autor.

Depois de processadas, as amostras foram caracterizadas estruturalmente e microestruturalmente além de medições de microdureza. A mesma caracterização também foi realizada na amostra base de aço AISI 1005 sem nenhum tratamento para fins comparativos. A descrição detalhada de cada uma das etapas está exposta nos tópicos abaixo.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para realizar a caracterização as fases presentes foi empregada a técnica de difratometria de raios-X, utilizando o difratômetro de raios-X PHILIPS X'PERT, na configuração  $\theta$ - $2\theta$ , com anodo de cobre e radiação  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). A identificação das fases presentes nos espectros de raios-X foi feita com o auxílio do programa High Score Plus Panalytical. Cartas cristalográficas utilizadas na identificação dos picos estão nos apêndices A a D e foram as de códigos de referência: JCPDS 03-065-2412 (cementita), JCPDS 03-065-4899 (Ferro alfa), JCPDS 01-077-2006 (Fe<sub>4</sub>N) e JCPDS 01-083-0879 (Fe<sub>3</sub>N).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das camadas obtidas foi realizada através do corte da seção transversal das amostras seguida de metalografia convencional que abrange as etapas de embutimento, lixamento, polimento (1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ ) e ataque (nital 2%).

A análise microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura. O microscópio ótico utilizado foi o Olympus BX60M com câmera digital acoplada (Olympus DP25). As imagens foram obtidas com resolução de 2560 e 1920 pixels na vertical e horizontal, respectivamente. Já o microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado para a análise microestrutural foi o Hitachi modelo TM 3030.

### 3.6 MICRODUREZA

As medidas de microdureza foram realizadas por meio de um indentador *Vickers* com carga de 0,01 kg em um microdurômetro Leco LM100AT. Para cada um dos tratamentos foi retirada uma amostra e realizado um corte transversal onde foram realizadas medidas de microdureza em diferentes profundidades até encontrar valores de microdureza iguais ao do substrato sem nenhum tratamento. Também foram realizadas medidas de microdureza na superfície das amostras.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia das superfícies das amostras foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise foi utilizado o microscópio da marca JEOL modelo JSM-6390LV em modo SE (Elétrons Secundários).

### 3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS

As comparações dos resultados das médias de espessura e microdureza de camada foram realizadas por meio de teste de medias de tal forma a garantir um erro relativo máximo de 10% e com uma confiabilidade de 95% com o objetivo de apoiar as discussões dos resultados em um critério de cunho estatístico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

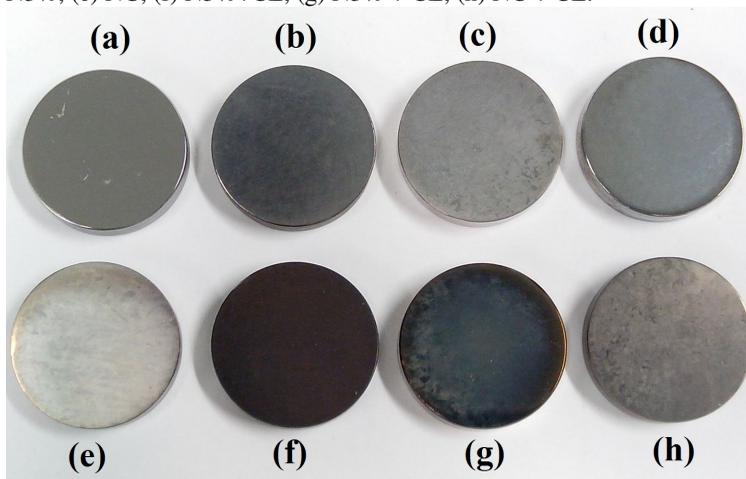
Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente no estudo sobre as características estruturais, microestrutural e mecânicas de diferentes tratamentos de superfícies por plasma, comparando e relacionando-os com trabalhos semelhantes encontrados na literatura.

Para facilitar a leitura dos tratamentos realizados neste trabalho será adotada a nomenclatura apresentada na Tabela 2.

Numa análise visual das amostras após os tratamentos de superfícies, Figura 17, é possível perceber que todas as amostras que passaram pelo processo de cementação apresentaram-se mais escuras na região superficial.

Este mesmo resultado foi observado por Lamim (2013), que atribuiu essa camada a atmosfera carbonetante presente durante a cementação a plasma, levando em consideração a baixa solubilidade do carbono na temperatura utilizada.

Figura 17 - Amostras obtidas nos ciclos: (a) amostra base, (b) CE, (c) N5% (d) N3%, (e) NC, (f) N5%+CE, (g) N3% + CE, (h) NC + CE.



Fonte: autor.

#### 4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROSTRUTURAL

##### Amostra base

O difratograma da amostra base é ilustrado na Figura 18. Ele indica a presença de ferrita ( $\alpha$ -Fe) e apresenta pequenos picos da fase cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) os quais são possíveis de visualizar quando a região dos picos é ampliada como pode ser verificado na Figura 19 onde os picos localizados em  $42,8$ ,  $43,7$  e  $45,8^\circ$  já são suficientes para caracterizar a presença da fase cementita.

Figura 18 - Difratograma de raios X da amostra base.

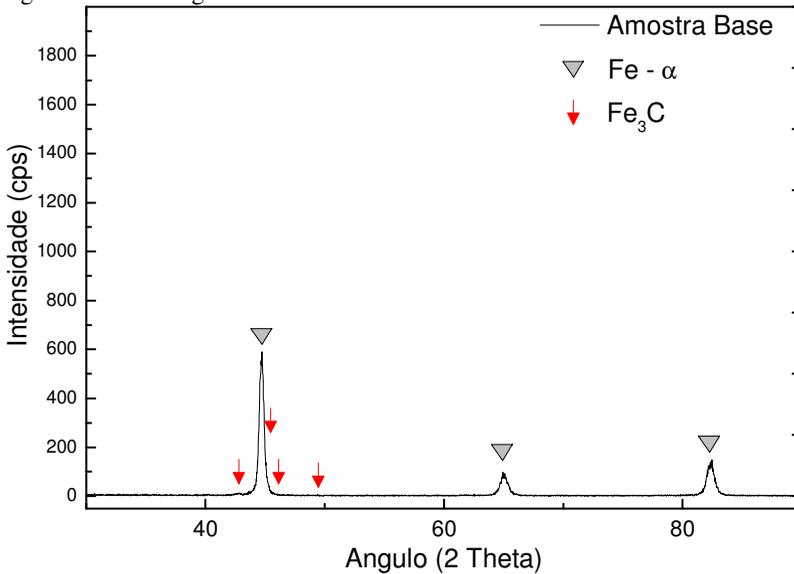
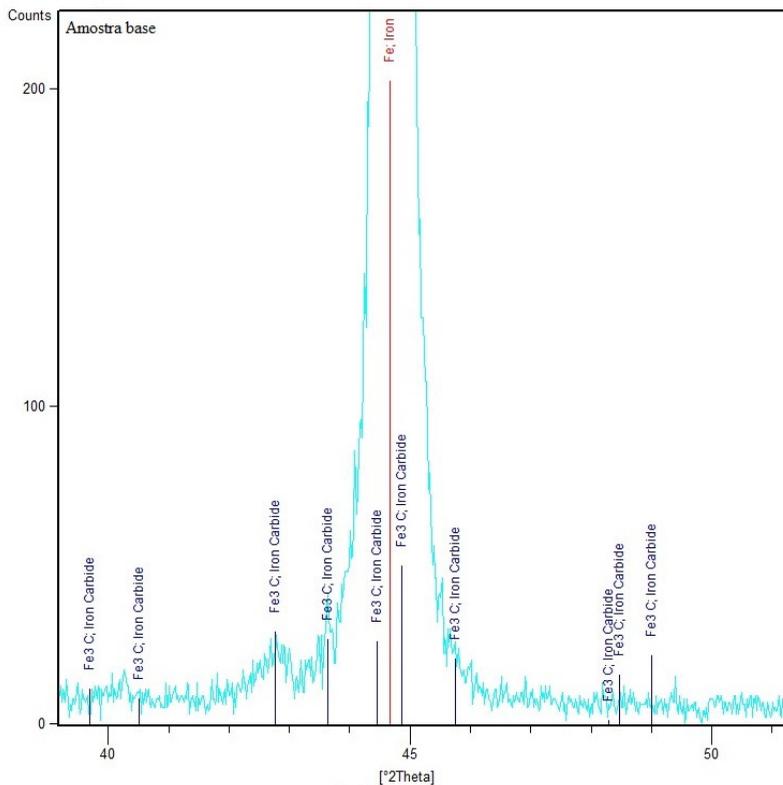
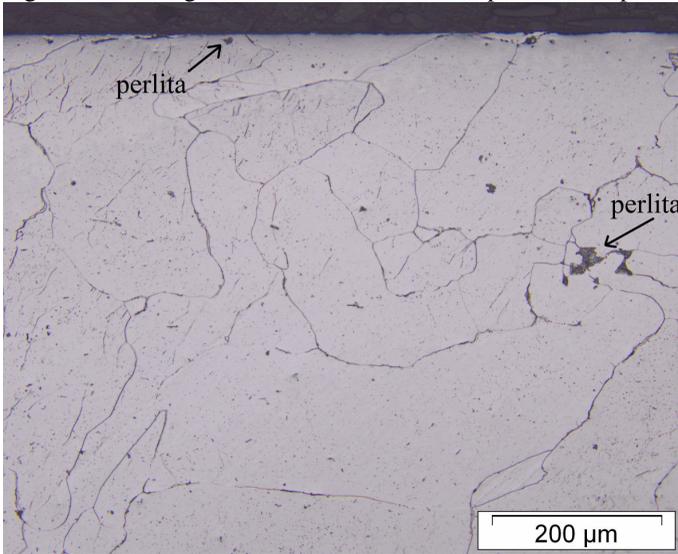


Figura 19 - Detalhe da análise de DRX da amostra base.



A micrografia da mesma amostra é exibida na Figura 20. A imagem apresenta além da ferrita, a presença de pequenas frações de perlita o que justificam os picos de cementita presentes no DRX.

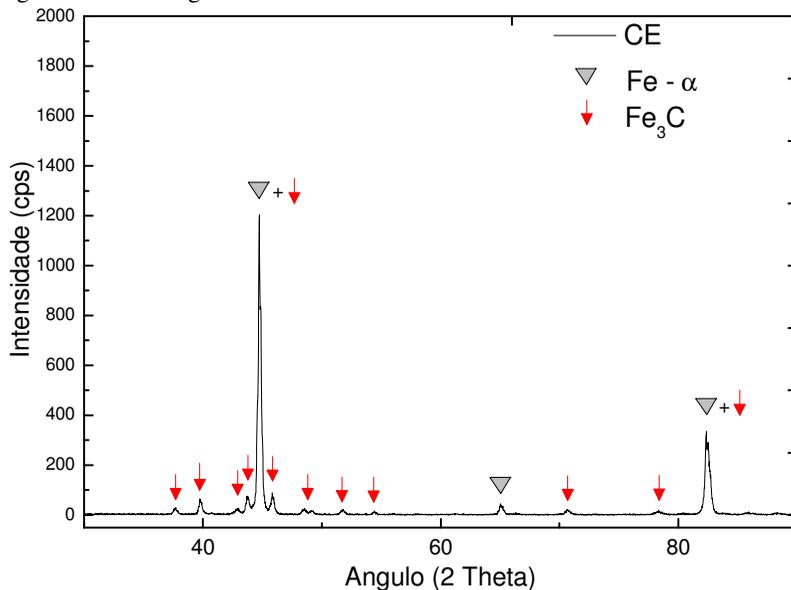
Figura 20 - Micrografia da amostra base obtida por microscopia ótica.



### **Amostra cementada (CE)**

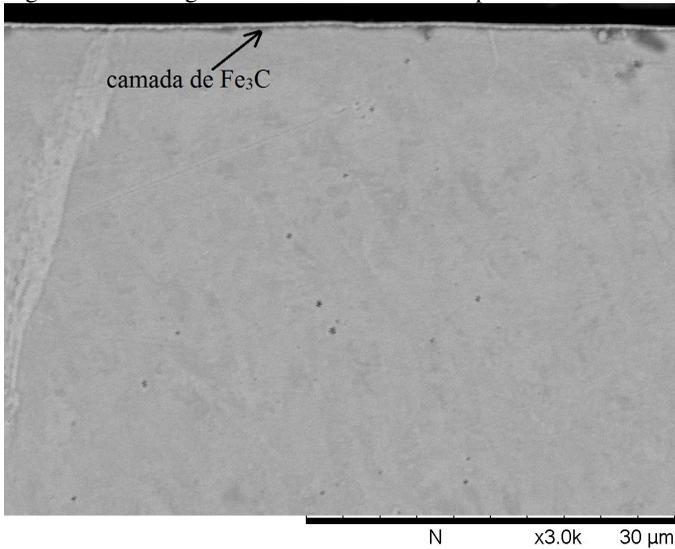
O difratograma da amostra CE é mostrado na Figura 21. Além dos picos referentes à ferrita, o difratograma apresenta diversos picos referentes à presença de cementita.

Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra CE.



A micrografia seção transversal da amostra CE é exibida na Figura 22. Nela observa-se que houve a formação de uma camada muito fina e homogênea ao longo da superfície da amostra. Essa camada pode ser relacionada com o incremento dos picos referentes à fase cementita nas análises de DRX, o que leva a acreditar que a cementação nessa temperatura promoveu a formação de uma fina camada de  $\text{Fe}_3\text{C}$  sobre o substrato. Esse resultado também foi observado por Lamim (2013) em seus estudos sobre a cementação de amostras de ferro puro sinterizadas sob as mesmas condições.

Figura 22 - Micrografia da amostra CE obtida por MEV.

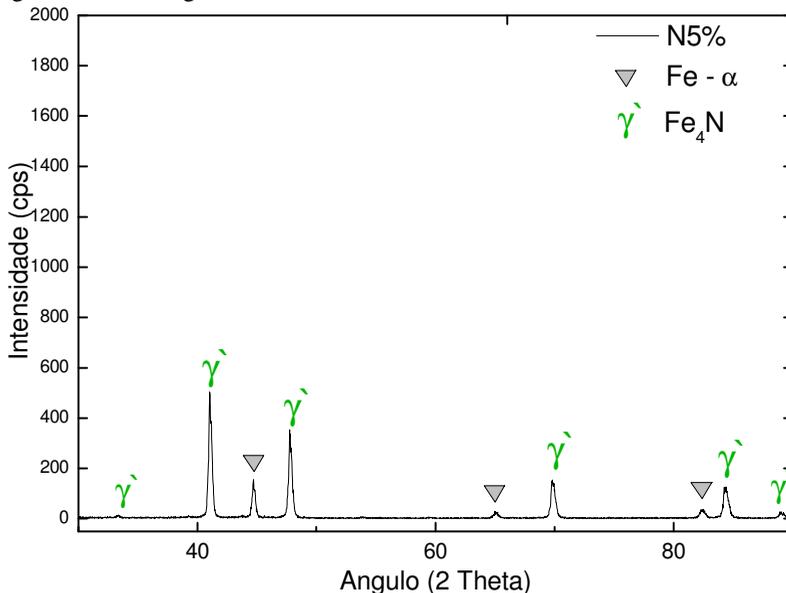


A formação dessa fina camada de cementita deve estar relacionada a baixa solubilidade do carbono no ferro alfa que é cerca de 0,0025% em peso a 500 °C. Dessa forma, o carbono adsorvido na superfície durante a cementação não tem mobilidade suficiente para se difundir ao longo do substrato. Essa alta concentração superficial de carbono deve causar a saturação desse elemento no ferro, e, portanto, a consequente precipitação e formação da cementita.

#### **Amostra nitretada 5% (N5%)**

A Figura 23 mostra o difratograma da amostra N5%, o qual aponta a presença de picos referentes ao nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e a fase ferrita.

Figura 23 - Difratoograma de raios X da amostra N5%.



A análise microestrutural da amostra N5% mostra que houve a formação de duas regiões: a camada de compostos, que está melhor ilustrada na Figura 24 (região mais externa), e a zona de difusão, melhor visualizada na Figura 25 (região acima do substrato).

A camada de compostos foi a que se apresentou espessura mais regular dentre os tratamentos estudados e é formada somente pelo nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N como indicado no difratograma de raios X.

Já a zona de difusão é formada predominantemente pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na forma de agulhas alongadas (que estão homogêaneamente distribuídos) e também pelos nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na forma de agulhas curtas (Figura 25) como sugerido por Metin e Inal (1987). Este mesmo resultado foi observado por Gontijo et al., (2004) o qual para nitreções a plasma a 580 °C em ferro eletrolítico também obteve os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na zona de difusão.

Figura 24 - Micrografia da amostra N5% obtida por MEV.

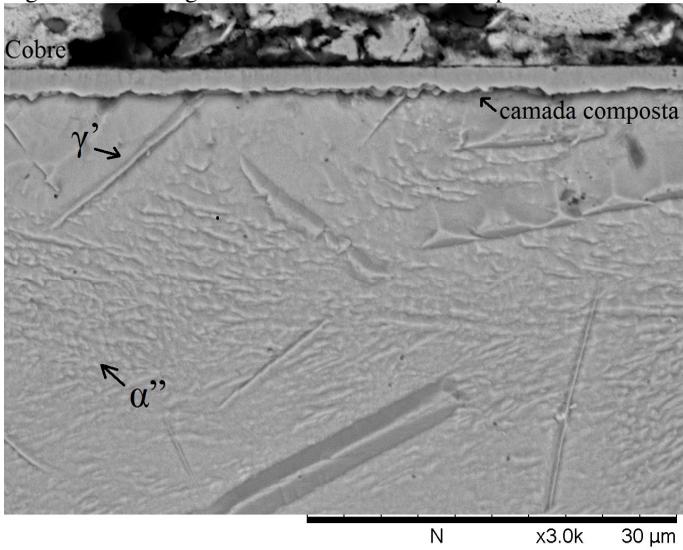
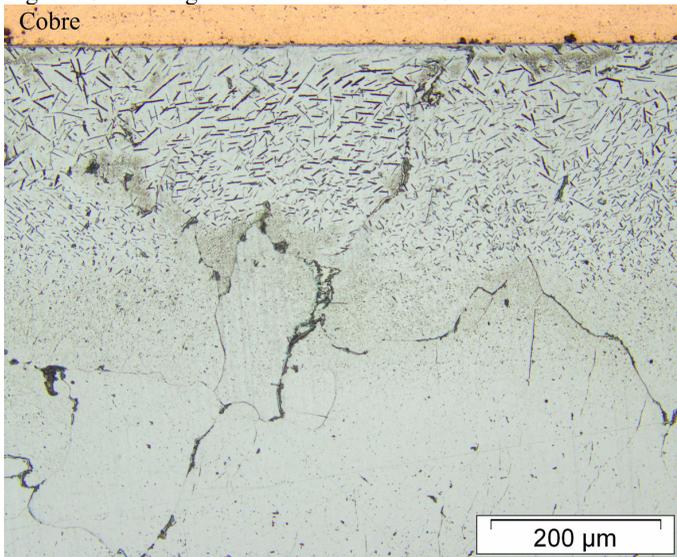


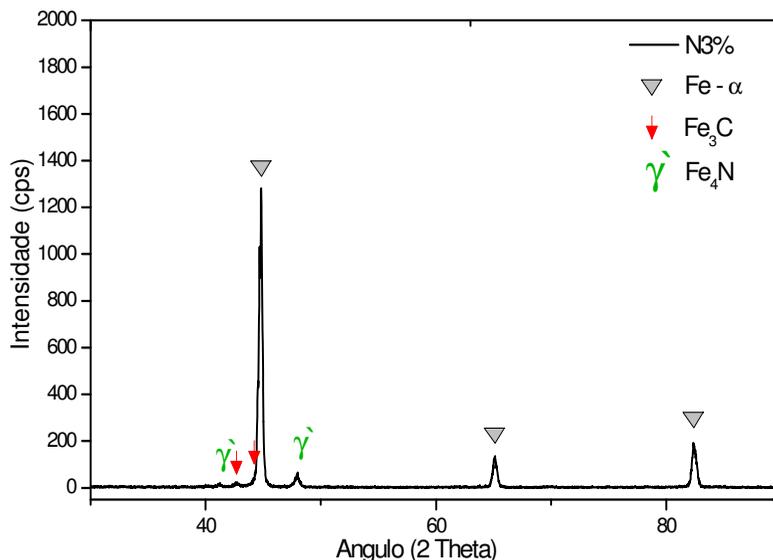
Figura 25 - Micrografia ótica da amostra N5%.



### Amostra nitretada 3% (N3%)

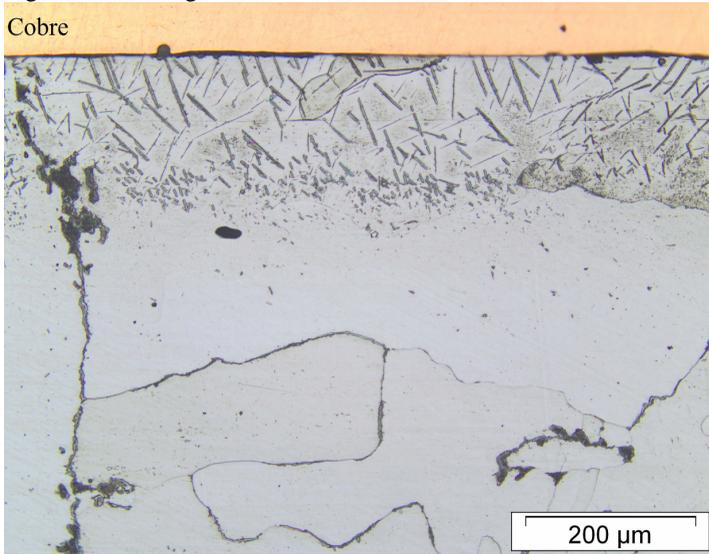
A análise de DRX da amostra N3% é ilustrada na Figura 26. O difratograma aponta a presença do Fe- $\alpha$  e picos discretos do nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e de cementita.

Figura 26 - Difratograma de raios X da amostra N3%.



A microestrutura da amostra N3% é exibida na Figura 27 e Figura 28. A Figura 27 mostra a micrografia ótica da amostra com 200 vezes de ampliação. Observa-se que houve na zona de difusão uma menor penetração de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> do que nas outras amostras estudadas. Isso se deve a menor oferta de nitrogênio para este tratamento (somente 3%) o que reduziu a quantidade de nitrogênio disponível para a formação dos mesmos.

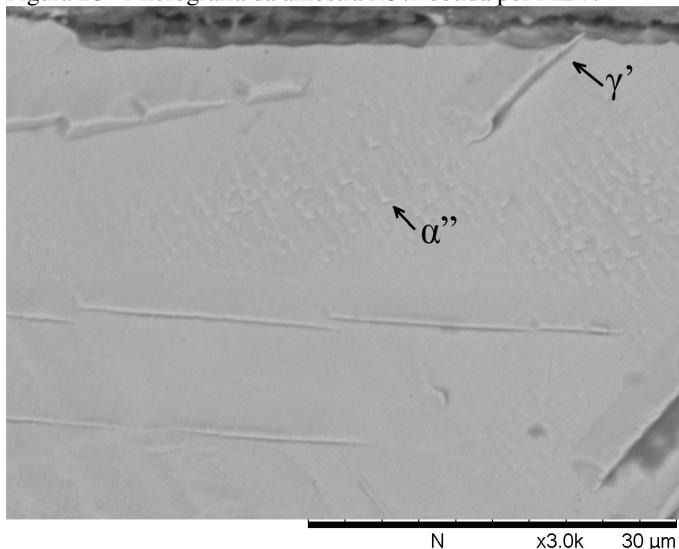
Figura 27 - Micrografia ótica da amostra N3%.



A Figura 28 exibe a região mais externa da seção transversal da amostra N3%. Nota-se que nesta amostra não houve a formação de uma camada de compostos, o que já era esperado de acordo com alguns autores os quais afirmam que nitretações com baixa atividade de nitrogênio evita a formação da camada de compostos (MITTEMEIJER; SLYCKE, 1996; MITTEMEIJER; SOMERS, 1997). Jack D. e Jack K. (1973) também abordam esta questão afirmando que na nitretação a camada de compostos pode ser evitada reduzindo a quantidade de amônia para concentrações adequadas.

A não formação da camada de compostos também está de acordo com a análise de DRX onde os discretos picos de  $\gamma'$  são devido à presença destes nitretos na zona de difusão e não da formação de uma camada de compostos. O pico de cementita é relacionado ao substrato como já comentado na análise estrutural da amostra base.

Figura 28 - Micrografia da amostra N3% obtida por MEV.



### Amostra nitrocementada (NC)

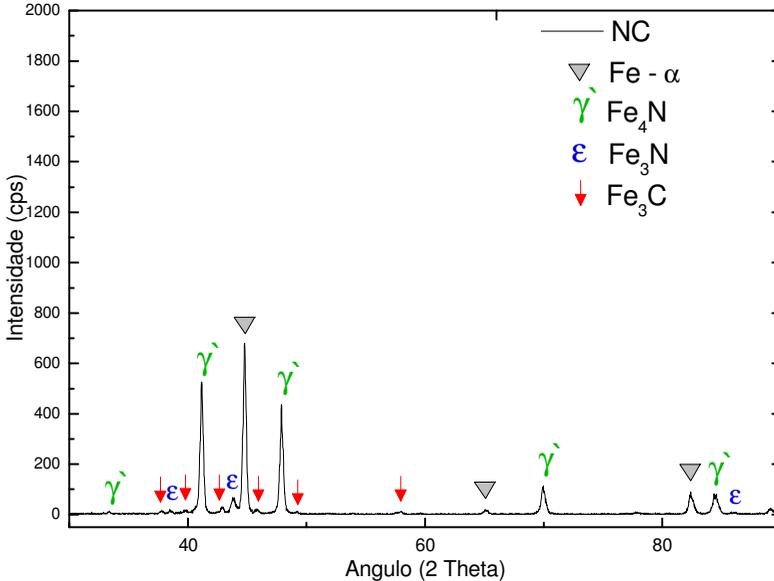
A análise de DRX da amostra NC é ilustrada na Figura 29. O difratograma indica que na amostra há a presença dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, de ferrita e cementita (Fe<sub>3</sub>C).

As micrografias da seção transversal da amostra NC são mostradas nas Figura 30 e Figura 31. Da mesma forma que na amostra N5% houve a formação de uma camada de compostos e uma zona de difusão. A Figura 30 mostra a camada de compostos em detalhes, já a Figura 31 exhibe de forma mais ampla a zona de difusão.

Deve-se notar que no DRX da amostra N5% (Figura 23), o pico principal do nitreto  $\gamma'$  é mais intenso do que o pico principal do Fe- $\alpha$ , o que já não ocorre para a amostra NC. Essa observação indica que a amostra N5% possui uma camada de compostos com espessura média superior a da amostra NC, já que para o DRX, quanto mais espessa a camada formada, maior será a intensidade de seus picos. Esta comparação também condiz com as micrografias óticas apresentadas para as amostras N5% e NC (Figura 24 e Figura 30), que revelam uma camada de compostos com uma maior espessura média para amostra N5%.

Na Figura 30 é exibida a camada de compostos que é, como evidenciado pela análise de DRX, formada pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e pela cementita.

Figura 29 - Difratograma de raios X da amostra NC.



Nota-se que os picos referentes ao nitreto  $\epsilon$  não estavam presentes nas amostras N5% e N3%. Isto é devido à presença do carbono na atmosfera (1,5% de CH<sub>4</sub>) que é responsável pela estabilização e aumento do campo da fase  $\epsilon$  no diagrama Fe-C-N. Além disso carbono pode substituir o nitrogênio neste nitreto formando carbonitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C). Para o DRX é difícil determinar se a camada de compostos é formada somente por nitretos ou também por carbonitretos, pois o espaçamento de rede dos nitretos de ferro e dos carbonitretos de ferro é quase o mesmo (JACK, 1948). Desta forma, pode-se supor que houve a formação de nitretos e também de carbonitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(C,N) e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(C,N) uma vez que a atmosfera de tratamento de plasma continha 1,5% de metano. A presença de metano também foi responsável pelos picos de cementita no DRX.

A zona de difusão da amostra NC é formada predominantemente pelo nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Frações muito pequenas de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> foram observadas.

Figura 30 - Micrografia da amostra NC obtida por MEV.

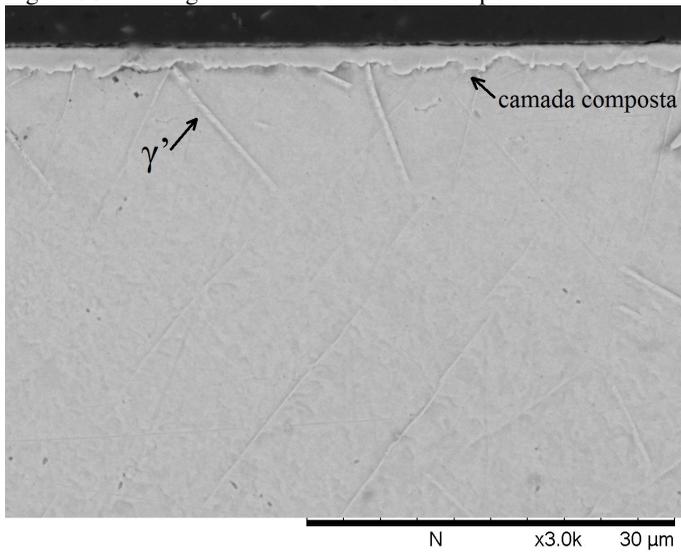
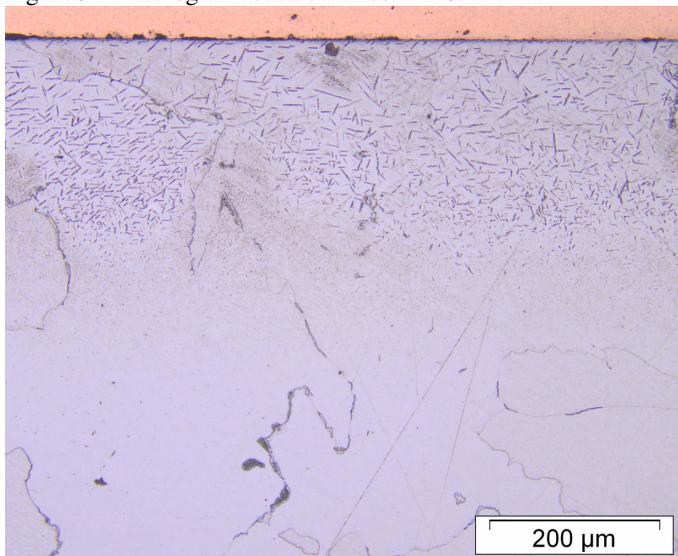


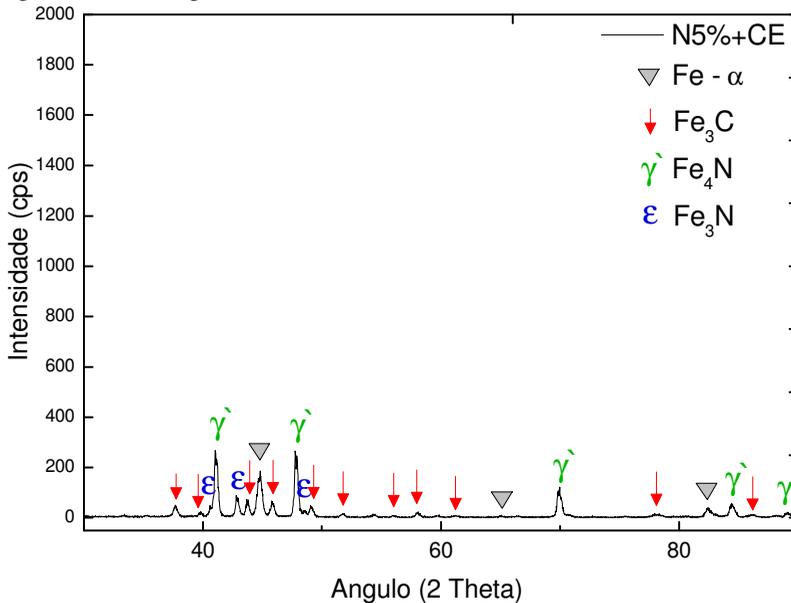
Figura 31 - Micrografia ótica da amostra NC.



### Amostra nitretada 5% + cementada (N5%+CE)

O difratograma da amostra N5%+CE é apresentado na Figura 32. A análise de DRX indica a presença de ferrita, cementita e dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

Figura 32 - Difratograma de raios X da amostra N5%+CE.



A seção transversal da amostra N5%+CE é exibida na Figura 33. Da superfície para o núcleo três regiões podem ser observadas na Figura 33: uma camada externa muito fina, a camada de compostos, e a zona de difusão.

De acordo com os resultados de DRX supõe-se que a camada externa seja uma camada de cementita proveniente do tratamento de cementação, pois se observa que no DRX da amostra N5%+CE os picos referentes à cementita estão em maior número e são muito mais intensos do que aqueles presentes na amostra base (Figura 18). A camada cementada seria a mais externa justamente pelo fato da cementação ter sido realizada após o tratamento de nitretação.

A camada de compostos, como evidenciado no espectro de DRX, é formada pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N ela apresenta-se de forma contínua, ou seja, não está fragmentada.

A zona de difusão (Figura 34) é composta pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Alguns destes nitretos estão dispersos em regiões mais profundas da seção transversal da amostra como pode ser visto na Figura 34.

Figura 33 - Micrografia da amostra N5%+CE obtida por MEV.

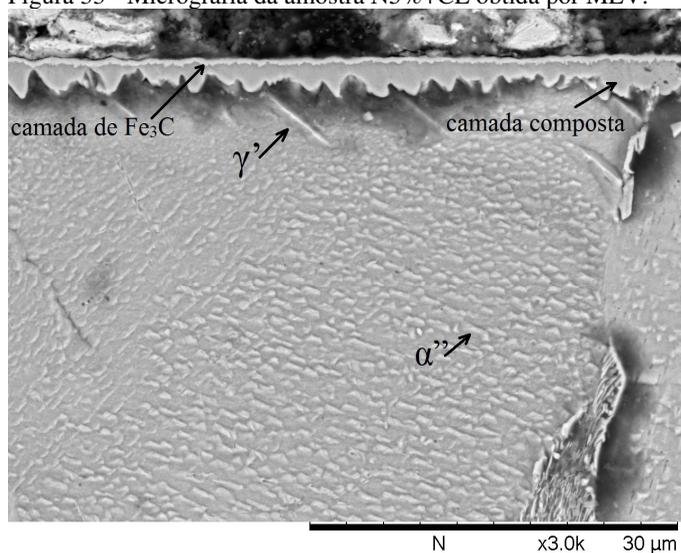
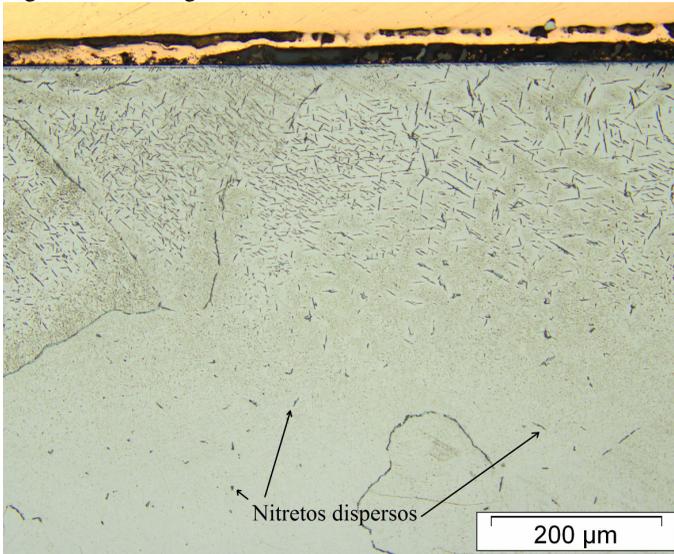


Figura 34 - Micrografia ótica da amostra N5%+CE.



### Amostra nitretada 3% + cementada (N3%+CE)

A análise de DRX da amostra N3%+CE mostra a presença de ferrita, cementita. A localização do pico principal da ferrita e cementita são muito próximos (44,663 para o Fe- $\alpha$  (JCPDS 03-065-4899) e 44,999 para o Fe<sub>3</sub>C (JCPDS 03-065-2412)), o que faz ocorrer a sobreposição de picos, como é observado no DRX da amostra CE (Figura 21) e da amostra N3%+CE (Figura 35). Contudo observa-se que a intensidade dessa sobreposição de picos foi muito maior na amostra N3%+CE do que para a amostra CE. Isto indica que houve a formação de uma quantidade maior de Fe<sub>3</sub>C na amostra com tratamento duplo (N3%+CE) do que na amostra somente cementada (CE) o que é confirmado na micrografia da amostra N3%+CE (Figura 36).

A análise micrográfica da seção transversal revelou a formação de duas regiões: uma camada mais externa (Figura 36) e a zona de difusão (Figura 37).

A Figura 36 mostra a camada obtida para a amostra N3%+CE. A camada formada apresenta microtrincas e pode-se afirmar que a mesma é formada por cementita já que, como observado anteriormente, o tratamento N3% não promove a formação da camada de compostos e, além disso, a análise de DRX não indicou a presença de nitretos.

Figura 35 - Difratoograma de raios X da amostra N3%+CE.

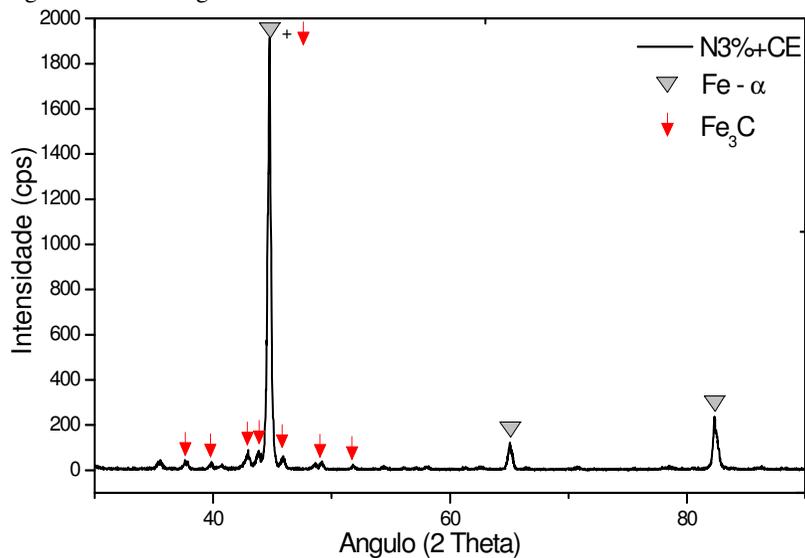
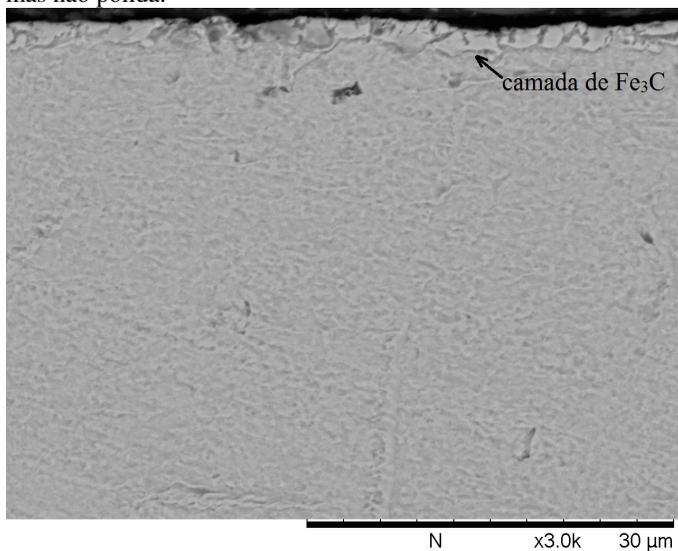
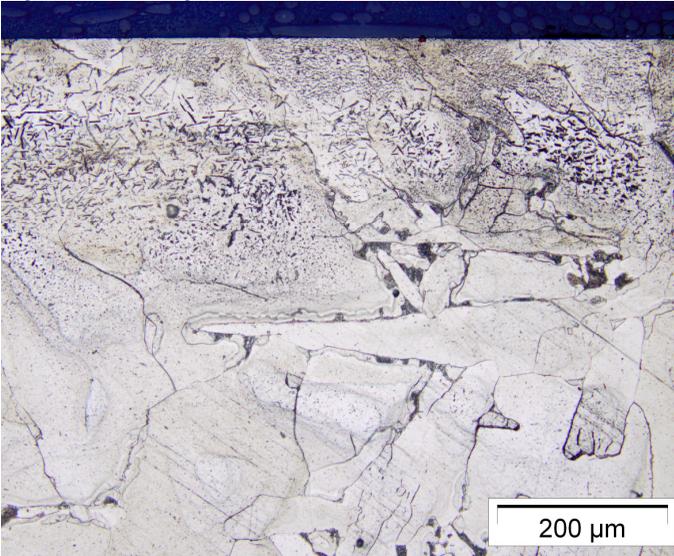


Figura 36 - Micrografia da amostra N3%+CE obtida por MEV. Amostra lixada, mas não polida.



A zona de difusão da amostra N3%+CE é similar à formada para a amostra N3%, ou seja, é constituída pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

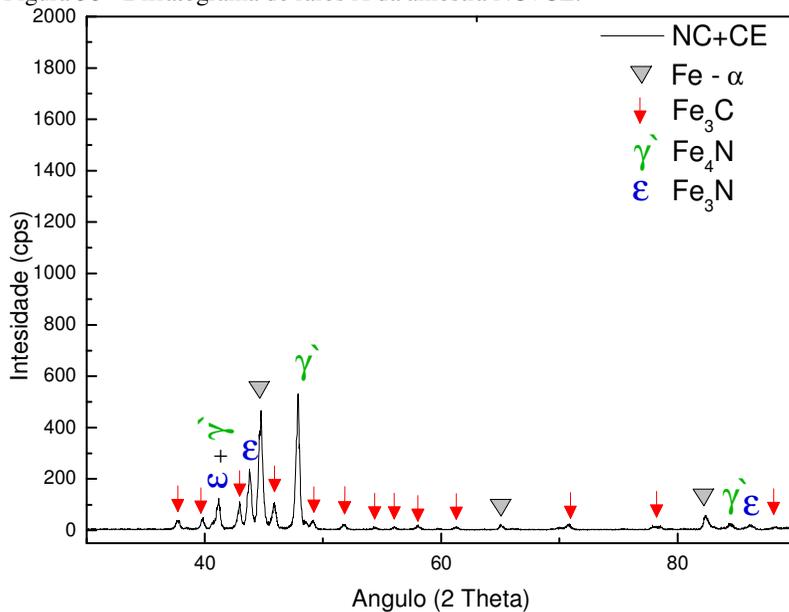
Figura 37 - Micrografia ótica da amostra N3%+CE.



### **Amostra nitrocementada + cementada (NC+CE)**

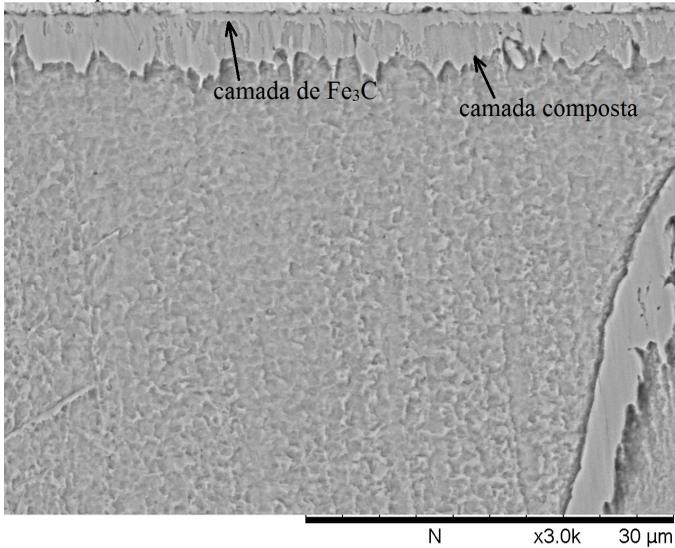
A Figura 38 apresenta o espectro de raios X encontrado para a amostra NC+CE. A análise mostra presença de ferrita, cementita e dos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

Figura 38 - Difratoograma de raios X da amostra NC+CE.



A micrografia da amostra (Figura 39) NC+CE também exibe a formação de 3 regiões: uma camada externa muito fina, a camada de compostos, e abaixo dela, a zona de difusão.

Figura 39 - Micrografia da amostra NC+CE obtida por MEV. Amostra lixada, mas não polida.

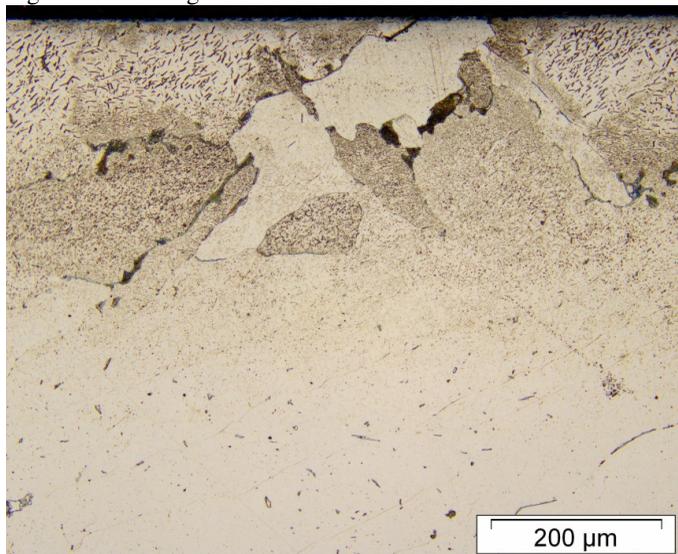


A região mais externa, da mesma forma que na amostra N5%+CE, é formada por cementita como comprovado pelo incremento do número de picos e intensidade dessa fase no DRX da amostra NC+CE (Figura 38).

Observa-se que à medida que foi introduzido carbono nas atmosferas dos tratamentos (tratamentos NC (1,5%CH<sub>4</sub>), N5%+CE (5%CH<sub>4</sub>) e NC(1,5%CH<sub>4</sub>)+CE(5%CH<sub>4</sub>)) os picos referentes a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N aumentaram de intensidade. Isso, como já mencionado anteriormente, é devido ao fato do carbono aumentar a estabilidade da fase  $\epsilon$ , formando assim o carbonitreto  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C), sendo possível desta forma, a formação de mais nitretos e/ou carbonitreto  $\epsilon$  nos tratamentos com carbono em sua atmosfera. A camada de compostos é formada pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

A zona de difusão (Figura 40) é composta pelos nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Nesta amostra os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N estão distribuídos de forma irregular, apresentando-se ainda em menor quantidade e tamanho do que nas amostras N5%, NC e N5%+CE. Já os nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> estavam em maior quantidade e bem distribuídos.

Figura 40 - Micrografia ótica da amostra NC+CE.



É importante deixar claro que houve algumas dificuldades na preparação metalográfica das amostras N3%+CE, N5%+CE e NC+CE, pois a camada de cimentita se descolava da amostra durante a etapa de polimento da amostra, permanecendo somente a camada de compostos. Por este motivo as Figura 39 apresentam as micrografias das amostras N3%+CE e NC+CE com a lixa 2000 mesh sem as mesmas terem passado pelo processo de polimento, com isso as imagens das camadas das amostras N3%+CE e NC+CE são mais espessas do que se elas fossem obtidas com as amostras polidas.

#### 4.2 MICRოდUREZA

As Figura 41 e Figura 42 mostram os perfis de microdureza das amostras estudadas. As medidas de microdureza ao longo da profundidade foram realizadas até que os valores alcançassem o mesmo valor de microdureza da amostra base ( $132,7 \text{ HV} \pm 2,0 \text{ HV}$ ). A Figura 41 exibe os perfis das amostras que apresentaram os maiores valores de microdureza (N5%, N5%+CE e NC), observa-se que o perfil cai de forma abrupta para essas amostras. O mesmo não ocorre para os perfis da Figura 42 pois os valores de microdureza de topo das amostras CE, NC+CE, N3% e N3%+CE não foram muito elevados.

Figura 41 - Perfil de microdureza (HV) das amostras N5%, NC e N5%+CE.

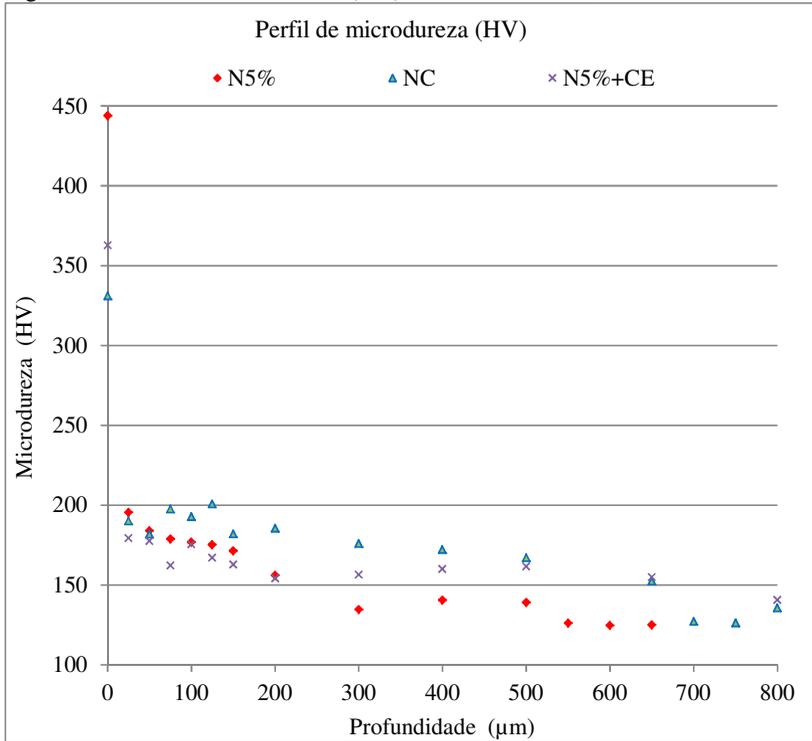
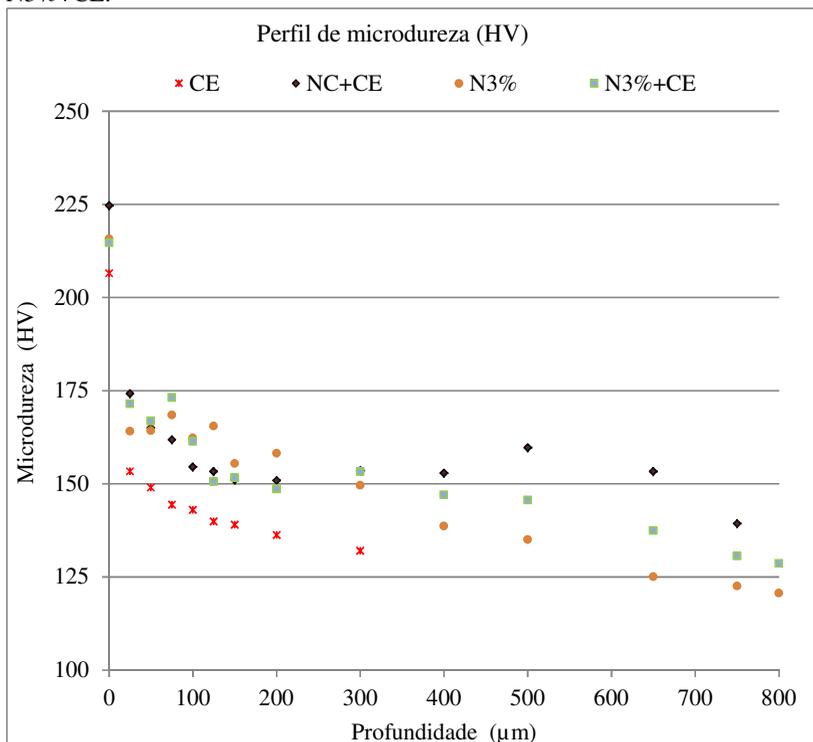


Figura 42 - Perfil de microdureza (HV) das amostras CE, NC+CE, N3% e N3%+CE.



De forma resumida a Tabela 3 exibe a microdureza superficial e a profundidade de endurecimento atingida para cada perfil.

A amostra base, apesar de não ter recebido nenhum tratamento, apresenta um maior valor de dureza na região de topo ( $192,4 \text{ HV} \pm 5,5 \text{ HV}$ ) do que o valor de dureza apresentado ao longo de sua profundidade que foi de  $132,7 \text{ HV} \pm 2,0 \text{ HV}$ . Isso pode ser atribuído ao encruamento ocorrido na superfície durante os processos de usinagem, lixamento e/ou polimento.

Tabela 3 - Microdureza de topo e profundidade de endurecimento das amostras estudadas.

<b>Tratamento</b>	<b>Microdureza superficial (HV)</b>	<b>Profundidade endurecida (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Base	192,4 $\pm$ 5,5	—
CE	206,5 $\pm$ 14,9	100
N3%+CE	214,6 $\pm$ 12,9	500
N3%	215,7 $\pm$ 10,0	500
NC+CE	224,6 $\pm$ 20,6	800
NC	331,1 $\pm$ 22,5	650
N5%+CE	362,7 $\pm$ 59,7	800
N5%	443,9 $\pm$ 20,9	500

A Tabela 4 exibe os resultados de espessura de camada obtidos com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura. Para o tratamento N3% não foi realizada nenhuma medida de espessura de camada pois o mesmo não apresentou camada de compostos como já discutido anteriormente. É importante deixar claro que houve algumas dificuldades na preparação metalográfica das amostras N3%+CE, N5%+CE e NC+CE, pois a camada de cementita se descolava da amostra durante a etapa de polimento da amostra, permanecendo somente a camada de compostos. Por este motivo a Tabela 4 apresenta os resultados de espessuras de camadas para os tratamentos NC+CE e N3%+CE com a lixa 2000 mesh sem as amostras terem passado pelo processo de polimento. Desta forma evita-se fazer um comparativo entre as espessuras de camadas obtidas em amostras somente lixadas com as amostras lixadas e polidas, pois a imagem da camada de uma amostra somente lixada será maior do que a imagem de uma camada que passou pelo processo de polimento.

Tabela 4 - Espessura das camadas obtidas nos tratamentos realizados.

<b>Tratamento</b>	<b>Camada</b>	<b>Espessura da camada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>
CE	Cementita	0,45	0,02
N5%	Camada de compostos	2,81	0,26
NC	Camada de compostos	1,92	0,43
N5%+CE	Cementita	0,58	0,10
	Camada de compostos	1,73	1,03
NC+CE	Cementita*	0,95	0,10
	Camada de compostos*	3,13	0,48
N3% +CE	Cementita*	1,73	0,41

\*Espessura realizada com a camada somente lixada, sem polimento.

A análise de prova de hipótese e estimativa de variâncias entre as durezas de topo da amostra base e da amostra CE nos faz aceitar que ambas são estatisticamente idênticas com 95% de probabilidade. Este resultado já foi observado por Lamim (2013) e segundo Jönsson e Hogmark (1984) acredita-se que isto seja proveniente do fato de se tratar de uma camada muito fina de cementita (0,45  $\mu\text{m}$ ), que é um composto muito duro, sobre um substrato dúctil, o que levaria à quebra da camada cementada e à ocultação da sua dureza pela dureza do substrato. Para eliminar os efeitos do substrato na medição de dureza, determinou-se que a razão entre a profundidade de indentação e a espessura da camada da amostra deve estar dentro de uma faixa de valor crítico que varia de 0,07 a 0,2 (JÖNSSON; HOGMARK 1984). Para a amostra cementada estudada a relação encontrada é superior ao valor crítico, confirmando, portanto, a influência do substrato nos valores de dureza encontrados. Dessa forma, a nanoindentação seria mais apropriada para a caracterização da camada obtida nesse tratamento para as condições estudadas.

O resultado de microdureza de topo da amostra N5%+CE (362,7 HV  $\pm$  59,7 HV) ficou similar ao observado por Doré (2013) no qual, para as mesmas condições utilizadas neste trabalho, obteve 360,7 HV  $\pm$  43,3HV. Nesta amostra houve a formação de uma camada muito escura e fosca na superfície (Figura 17), de modo a impossibilitar a visualização da indentação. Desta forma, foi realizado um leve polimento por 10 segundos, no qual deixou a camada escura menos fosca possibilitando a análise real da microdureza superficial.

Já o valor de microdureza encontrado neste trabalho para a amostra NC+CE diferiu daquele encontrado por Doré (2013). A autora encontrou valores de microdureza na ordem de  $149,0 \text{ HV} \pm 28,6 \text{ HV}$ , diferindo significativamente do valor encontrado neste trabalho:  $224,6 \text{ HV} \pm 20,6 \text{ HV}$ .

A amostra N5% apresentou o maior valor de microdureza dentre os tratamentos utilizados ( $443,9 \text{ HV} \pm 20,9 \text{ HV}$ ). Isto pode estar atrelado à maior espessura ( $2,81 \mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$ ) e uniformidade da camada de compostos formada.

A amostra N3% apresentou microdureza de  $215,7 \text{ HV} \pm 10,0 \text{ HV}$ . Esta dureza é maior do que a do substrato ( $132,7 \text{ HV} \pm 2,0 \text{ HV}$ ) e bem inferior à da amostra nitretada com 5% de  $\text{N}_2$  ( $443,9 \text{ HV} \pm 20,9 \text{ HV}$ ), mas é condizente com a microestrutura da amostra que apresenta apenas a zona de difusão.

A amostra N3%+CE apresentou microdureza de  $214,6 \text{ HV} \pm 12,9 \text{ HV}$  que é estatisticamente idêntica à da amostra N3% ( $215,7 \text{ HV} \pm 10,0 \text{ HV}$ ) apesar de a primeira amostra ter passado pelo processo de cementação, o que promoveria maior dureza. Este resultado é devido à camada de cementita formada no tratamento N3%+CE ser muito fina ( $1,73 \mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$ ) e estar sobre um substrato dúctil, o que levaria à quebra da camada cementada e à ocultação da sua dureza pela dureza do substrato conforme já comentado anteriormente para a amostra CE.

A micrografia da amostra NC mostra que a mesma possui nitretos até uma profundidade de  $250 \mu\text{m}$ , contudo de acordo com os resultados de microdureza a zona de difusão se estende até  $650 \mu\text{m}$ . Este resultado foi observado também por Jeong e Kim (2001) e Pimentel (2007) no qual atribuíram o endurecimento à formação de solução sólida que teria ocorrido na região abaixo dos nitretos visíveis. Mas também é possível que haja nitretos nessa região que não se apresentaram visíveis pela técnica de análise empregada.

Apesar da microscopia ótica da seção transversal da amostra CE não evidenciar a presença de carbonetos precipitados na zona de difusão, o perfil de microdureza aponta valores de microdureza superiores aos do substrato até uma profundidade de  $100 \mu\text{m}$  com 95% de confiabilidade. Desta forma, admite-se, para a amostra CE, que nessa região houve o endurecimento do substrato por solução sólida.

Verifica-se que a amostra N5% quando comparada com as amostras NC, N5%+CE e NC+CE, é a que apresenta a menor profundidade de endurecimento ( $500 \mu\text{m}$ ) e maior dureza de topo. Isto é atribuído a maior espessura da camada de compostos formada para este

tratamento em relação aos outros, confirmando o pressuposto de que quanto maior a espessura da camada de compostos, menor é a velocidade de crescimento da zona de difusão (EDENHOFER, 1974).

Apesar das imagens de microscopia ótica das amostras NC+CE e N5%+CE (Figura 40) apontarem uma zona de difusão na ordem de 400  $\mu\text{m}$ , os resultados do ensaio de microdureza apontaram uma profundidade de endurecimento de 800  $\mu\text{m}$ . Isto pode ser atribuído à formação de solução sólida na região abaixo dos nitretos visíveis na zona de difusão, a qual seria responsável pelo aumento de microdureza até a profundidade de 800  $\mu\text{m}$  e também pela presença de nitretos não visíveis pela técnica de análise empregada. Esses tratamentos foram também os que apresentaram a maior profundidade de endurecimento. Esta maior profundidade de endurecimento pode ser atribuída ao maior tempo de patamar que a as amostras ficaram submetidas devido à realização de dois tratamentos seguidos, o que proporcionaria um maior tempo para o nitrogênio difundir-se ao longo da amostra formando nitretos em regiões mais profundas como pode ser visto nas Figura 34Figura 40. O mesmo resultado não ocorreu para a amostra N3%+CE que, apesar de ter ficado 6 horas em patamar, apresentou a mesma profundidade de endurecimento da amostra N3% que teve um patamar de 3 horas. Acredita-se que isso se deve ao fato do tratamento N3% não proporcionar a formação de uma camada de compostos na amostra o que poderia proporcionar nitrogênio para se difundir ao longo da amostra durante as 3 horas seguintes do tratamento de cementação.

A Tabela 4 mostra a espessura de camada de cementita formada na amostra N3%+CE. Nota-se que a espessura da camada na amostra N3%+CE ( $1,73 \mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}$ ) é bem superior à daquela obtida na amostra CE ( $0,45 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ ). Desta forma, pode-se supor que o tratamento de nitretação N3% favoreceu o aumento da espessura da camada cementada.

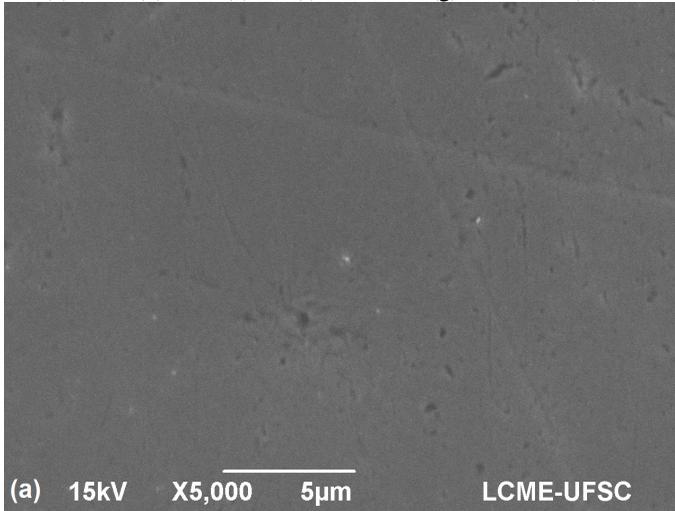
#### 4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

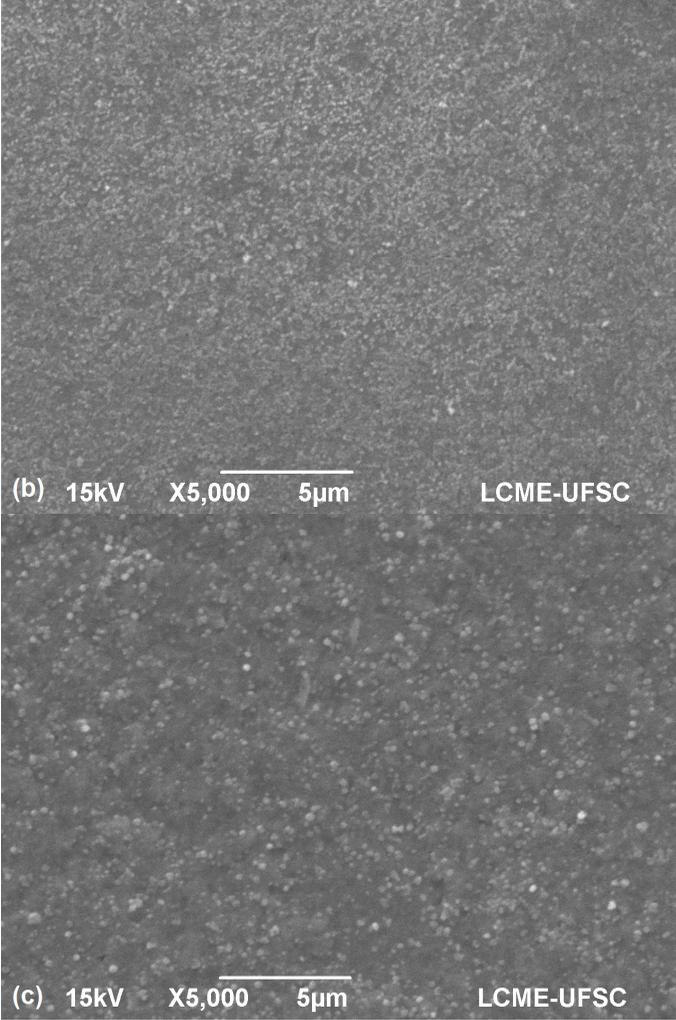
A Figura 43 mostra a morfologia das superfícies das amostras tratadas, obtidas por MEV. É possível observar nas imagens que os tratamentos CE, N5%, NC, N5%+CE e NC+CE promoveram alterações na morfologia das amostras, com uma intensa formação de precipitados na superfície. Já as amostras referentes aos tratamentos N3% e N3%+CE praticamente não apresentaram alterações na superfície em relação à amostra base.

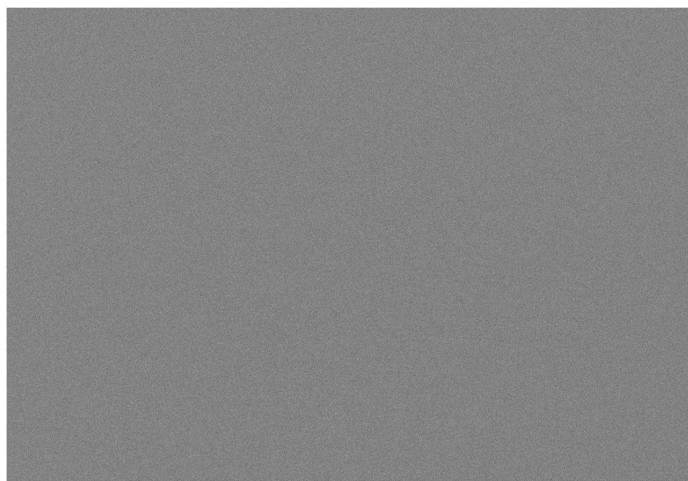
A formação granulosa na superfície das amostras está relacionada com a presença da camada de compostos. No caso das amostras tratadas em atmosferas com 5% de nitrogênio, tem-se a formação da camada de compostos (que é externa) o que dificulta a difusão do N e C, causando a formação destes precipitados na superfície.

O tratamento que promoveu maior precipitação superficial foi o N5%+CE. Isto dá um indicativo que o tratamento sequencial N5%+CE originou uma maior rugosidade superficial nas amostras.

Figura 43 - Imagens da superfície das amostras estudadas: (a) Amostra base (b) CE (c) N5% (d)N3% (e)NC (f) N5%+CE (g) N3%+CE (h) NC+CE.

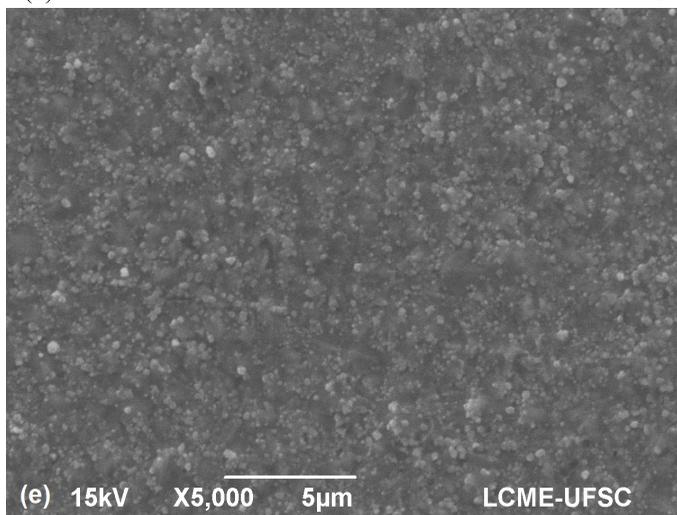






(d)

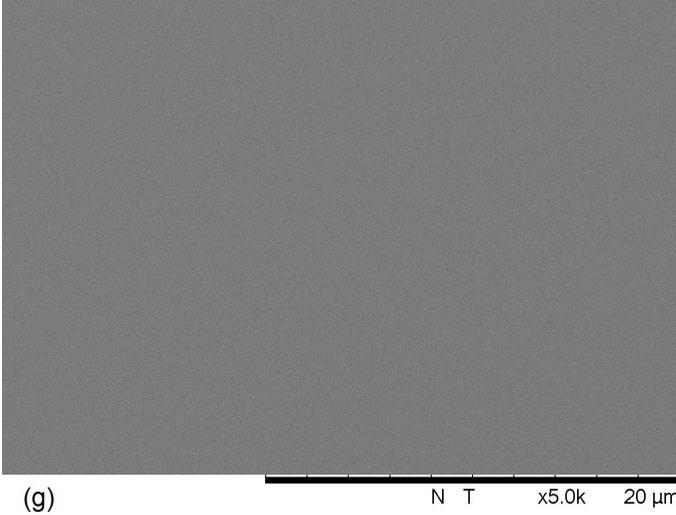
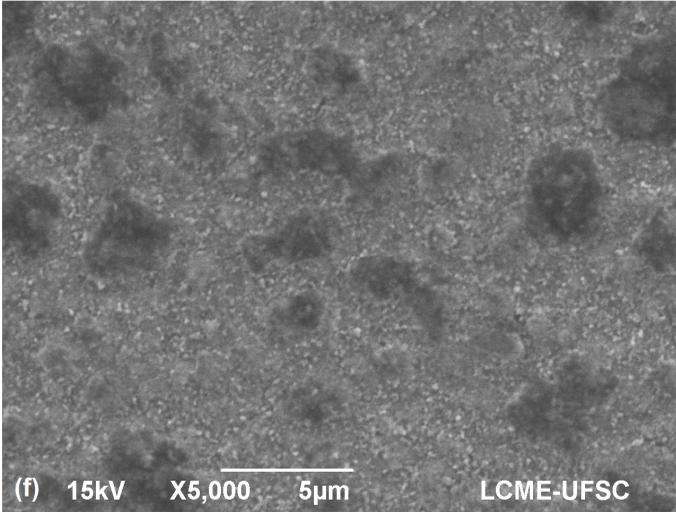
N T x5.0k 20 μm

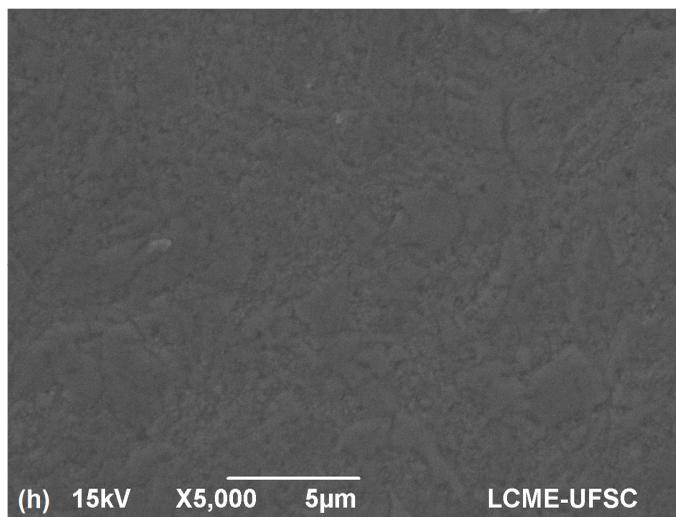


(e)

15kV X5,000 5μm

LCME-UFSC





## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na caracterização estrutural, microestrutural e mecânica do aço AISI 1005 submetido aos tratamentos de nitretação, nitrocementação, cementação, nitretação seguido de cementação e nitrocementação seguido de cementação, conclui-se que:

- ✓ A realização do tratamento de cementação a baixas temperaturas, isto é, no campo ferrítico, causa a formação de uma camada muito fina de cementita na superfície.
- ✓ Para todas as amostras que foram submetidas a tratamentos com presença de nitrogênio (nitretação ou nitrocementação) a zona de difusão apresentou os nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.
- ✓ O tratamento de nitretação utilizando uma atmosfera com 3% de nitrogênio não apresentou a formação da camada de compostos.
- ✓ O tratamento de nitretação utilizando uma atmosfera com 5% de nitrogênio favoreceu a formação de uma camada de compostos formada somente pelo nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.
- ✓ O tratamento de nitrocementação favoreceu a precipitação dos nitretos e/ou carbonitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C) e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>(N,C) além de cementita.
- ✓ Nos tratamentos de nitrocementação seguido por cementação e nitretação com 5% de nitrogênio seguido por cementação (NC+CE e N5%+CE) houve a formação de três regiões: camada de cementita, camada de compostos e zona de difusão. Nestas amostras a camada de cementita apresentou pouca adesão o que promoveu o destacamento da camada cementada durante o polimento. Estas amostras também apresentaram a maior profundidade de endurecimento (800  $\mu$ m).
- ✓ O tratamento de nitretação com atmosfera contendo 3% de nitrogênio, no tratamento sequencial de nitretação seguida por cementação (N3%+CE), favoreceu a formação de uma camada de cementita muito mais espessa (1,73  $\mu$ m  $\pm$  0,41  $\mu$ m) do que

aquelas formadas nos outros ciclos que continham tratamentos de cementação: CE ( $0,45 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ ), N5%+CE ( $0,58 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$ ) e NC+CE ( $0,95 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$ ).

- ✓ O tratamento que originou maior dureza superficial foi o tratamento de nitretação realizado em atmosfera contendo 5% de nitrogênio, devido à formação da camada de compostos. Já o tratamento que originou uma camada com melhor perfil de microdureza, e provavelmente melhor desempenho tribológico, foi o tratamento sequencial de nitrocementação e cementação.

## REFERÊNCIAS

ADACHI, S.; UEDA, N. Combined plasma carburizing and nitriding of sprayed AISI 316L steel coating for improved wear resistance, **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 44-49, nov. 2014.

AFTLANG, F.; HABIBOLAHZADEH, A.; SOHI, M. H. Comparative tribological studies of duplex surface treated AISI 1045 steels fabricated by combinations of plasma nitriding and aluminizing, **Materials & Design**, v. 60, p. 580-586, ago. 2014.

ASM. International, ASM HANDBOOK. Volume: 3 Alloy Phase Diagrams. ASM. International. 1992.1741 p.

ASM. International, ASM HANDBOOK. Volume: 4 Heat Treating. 10<sup>o</sup> ed. ASM. International. 2006. 2173 p.

BAEK, J. M. U. et al. Plasma carburizing process for the low distortion of automobile gears. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 568-573, 2000.

BENDO, T. et al. Nitriding of surface Mo-enriched sintered iron: Structure and morphology of compound layer. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 368-373, 2014.

BENDO, T. et al. Plasma Nitriding of Surface Mo-Enriched Sintered Iron. **ISRN Materials Science**, v. 2011, p. 1-8, 2011.

BOROMEI, I. et al. A duplex treatment to improve the sliding behavior of AISI 316L: Low-temperature carburizing with a DLC (a-C:H) topcoat, **Wear**, v.302, n. 1-2, p. 899-908, 2013.

BRESSAN, J.; GILAPA, L. M.; DAROS, D. P. Influência do revenimento na resistência ao desgaste do aço Villares D2. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 4, n. 1, p.53-58, jul. 2007.

CAVALIERE, P.; ZAVARISE, G.; PERILLO, M. Modeling of the carburizing and nitriding processes. **Computational Materials Science**. p. 26-35, mar. 2009.

ÇAVUŞLU, F.; USTA, M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4014-4020, fev. 2011.

ÇELİK, A. et al. The investigation of structural, mechanical and tribological properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, n. 5-6, p.1926-1932, set. 2005.

CESCHINI, L. et al. Influence of the countermaterial on the dry sliding friction and wear behaviour of low temperature carburized AISI316L steel. **Tribology International**, v. 67, p. 36-43, 2013.

ÇETİN, A. et al. A comparative study of single and duplex treatment of martensitic AISI 420 stainless steel using plasma nitriding and plasma nitriding-plus-nitrogen ion implantation techniques, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n.19-20, p. 8127-8130, ago. 2007.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: A.B.M, 2005. 576 p.

DE LAS HERAS, E. et al. Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 2945-2954, 2008.

DIMITROV, V. I. et al. Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron. **Computational Materials Science**, v. 15, p. 22-34, 1999.

DORÉ, Melaine. **Nitretação-cementação e carbonitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas de ferro puro sinterizado**. 2013. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DU, H.; AGREN, J. A Theoretical Treatment of Nitriding and Nitrocarburizing of Iron. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v. 27, p.1073-1080, abr. 1996.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 2, **Heat treatment of metals**, v. 1, p. 59-67, 1974.

El-HOSSARY, F.M. et al. Duplex treatment of 304 AISI stainless steel using rf plasma nitriding and carbonitriding. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1167-1173, 2009.

FATTAH, M.; MAHBOUBI, F. Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy steel, **Materials & Design**, v.31, n. 8, p. 3915-3921, set. 2010.

FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; GALLEGO J. Microstructure of nitrided and nitrocarburized layers produced on a superaustenitic stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 158-164, 2013.

FIGUEROA, U.; OSEGUERA, J.; SCHABES-RETCHKINAM, P.S. Growth kinetics of concomitant nitride layers in post-discharge conditions: modeling and experimente, **Surface and Coatings Technology**, v. 86–87, p. 728-734, 1996.

GONTIJO, L. C. et al. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. **Surface and Coatings Technology**, v 183, p.10-17, 2004.

GRÄFEN, W; EDENHOFER, B. New developments in thermo-chemical diffusion processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1830-1836, 2005.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H. Plasma nitriding in industry—problems, new solutions and limits. **Materials Science And Engineering: A**, v. 140, n. 1, p.435-441, jul. 1991.

HASSANI-GANGARAJ, S. M; GUAGLIANO, M. Microstructural evolution during nitriding, finite element simulation and experimental assessment. **Applied Surface Science**, v. 271, p.156-163, jan.2013.

HAFTLANGA, F; HABIBOLAHZADEHA, A; SOHIB M. H. Duplex treatment of AISI 1045 steel by plasma nitriding and aluminizing. **Vacuum**, v. 107, p. 155-158, 2014.

HOCK, K. et al. Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 339-344, 1995.

HOSSEINI, S R; ASHRAFIZADEH, F. Compositional depth profile investigation of plasma nitriding by multiple analyses techniques. **Vacuum**, v. 85, p. 920-926, 2011.

HOSSEINI, S. R.; ASHRAFIZADEH, F. Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma nitrided iron. **Vacuum**, v. 83 p. 1174-1178, mar. 2009.

INOKUTI, Y.; NISHIDA, N.; OHASHI N. Formation of  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ , and  $Fe_{16}N_2$  on the surface of iron. **Metalurgical Transactoins A**. v.6, p. 773-784, 1975.

JACK K. H. Binary and Ternary Interstitial Alloys. II. The Iron-Carbon-Nitrogen System, **Proc. R. Soc. Lond. A**. v. 195, p. 41-55, nov. 1948.

JACK D. H.; JACK K. H. Carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.

JACOBS, M. H.; METALSKY, W. The mechanism and kinetics of carbon transport into iron and steel during plasma carburizing. **6th International Plasma Chemistry Society**, Montreal, p. 737-742, jul.1983.

JAOUL, C. et al. Nitrocarburizing treatments using flowing afterglow processes. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8360-8366, set. 2006.

JEONG, B. Y.; KIM M. H. Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels. **Surface & Coatings Technology**, v 141, p.182-186, 2001.

JÖNSSON B.; HOGMARK, S, Hardness measurement of thin films, **Thin Solid Films**, v. 114, p. 257-269, 1984.

KARAKAN, M.; ALSARAN, A; ÇELIK, A. Effect of process time on structural and tribological properties of ferritic plasma nitrocarburized AISI 4140 steel. **Materials & Design**, v. 25, n. 4, p.349-353, jun. 2004.

KARAMBOIKI, C. M. et al. Influence of microstructure on the sliding wear behavior of nitrocarburized tool steels. **Wear**, v. 303, n. 1-2, p. 560-568, jun. 2013.

KURNY, A. S. W.; MALLYA, R. M.; RAO, M. M. On the formation of austenite during nitriding of armo iron. **Journal of the Less-Common Metals**. v. 144, p. 201-207. 1988.

LAKHTHIN, Y. **Engineering Physical Metallurgy**. 2 Ed. Moscow: MIR Publisher,1998. 447 p.

LAMIM, Thiago de Souza. **Cementação a Plasma em Baixas Temperaturas de Ferro Puro Sinterizado**. 2013. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LEE, H. Y. Analysis of sliding wear mode on annealed steel by X-ray diffraction technique. **Wear**, v. 256, n.7-8, p. 657-663, abr. 2004.

LI, C. et al. Carburising of steel AISI 1010 by using a cathode arc plasma process. **Surface And Coatings Technology**, v. 187, n. 1, p.1-5, jan. 2004.

LI, S.; MANORY, R. R.; HENSLER, J. H. Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburised non-alloyed steel. **Surface And Coatings Technology**, v. 71, p.112-120, mai. 1995.

MALACZYNSKI, G. W. et al. Characterization of surface modified iron by nitrogen plasma immersion ion implantation: a microstructural study. **Materials Science And Engineering**, v. 262, p.289-299, 1999.

MALISKA, Ana Maria. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados**. 1995. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia

Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.

MALISKA, A. M. et al. Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron. **Surface And Coatings Technology**, v. 141, n. 2-3, p.128-134, jun. 2001.

METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 8, p. 2783-2788, 1987.

MITTEMEIJER, E. J.; SLYCKE, J. T. Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres. **Surface Engineering**, v. 12, n. 2, p. 152-162, 1996.

MITTEMEIJER, E.J.; SOMERS, M.A.J. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. **Surface Engineering**, v. 13, p. 483-497, 1997.

MOHAMMADZADEH, R.; AKBARI, A.; DROUET, M. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas compositions, **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 566-573, nov. 2014.

MOURIA, L. et al. Study of corrosion resistance and surface properties of carbon steel after a duplex plasma treatment. **Thin Solid Films**, v. 389, p. 153-160, 2001.

PIMENTEL, Valdair José. **Nitretação em paças apresentando furos cilíndricos em forno industrial a plasma**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Mecânica, Departamento de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

PODGORNIK, B. et al. Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel. **Wear**. v. 249, p. 254 -259. 2001.

SCHAAF, P. Laser nitriding of metal. **Progress in Materials Science**. v. 47, p. 01-161. 2002.

SHEN, Y.Z.; OH, K.H.; LEE, D.N. Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath, **Scripta Materialia**, v.53, n. 12, p. 1345-1349, dez. 2005.

SHIOGA, Pedro Henrique Teshima. **Efeito de condições de nitretação a plasma na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SCHEUER, C.J. et al. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 5085–5090, 2012.

SILVA, André Luiz V. da Costa; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 646 p.

SOUZA, R.M. et al. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 1102–1105, 2009.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 168, p. 189-194. set. 2005.

SUN, Y. Tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. S342-S348, ago. 2013.

THELNING, K-E. **Steel and its heat treatment**. 2 ed. UK: Butterworth Heinmann. 2000, 678 p.

TOTTEN, George E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. 2. ed. Oregon: Taylor & Francis, 2006. 832 p.

TSOTSOS, C. et al. Tribological evaluation of AISI 304 stainless steel duplex treated by plasma electrolytic nitrocarburising and diamond-like carbon coating. **Wear**. v. 253, p. 986-993, 2002.

VAN LANDEGHEM, H P; GOUNE, M; REDJAMIA, A. Nitride precipitation in compositionally heterogeneous alloys: Nucleation, growth and coarsening during nitriding. **Journal of Crystal Growth**, v. 341, p.53-60, 2012.

ZHAO, Y. et al. Low-pressure arc plasma-assisted nitriding of AISI 304 stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 210, p. 90-96, out. 2012.

WILSON, A. et al. A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V. **Surface and Coatings Technology**, v. 62, p. 600-607, 1993.

## APÊNDICE A – Carta cristalográfica JCPDS 03-065-4899 (Ferro alfa)

Date: 3/10/2014 Time: 5:05:01 PM File: astm1008.HPF User: DRX

### Name and formula

Reference code: 03-065-4899  
 PDF index name: Iron  
 Empirical formula: Fe  
 Chemical formula: Fe

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Im-3m  
 Space group number: 229

a (Å): 2.8670  
 b (Å): 2.8670  
 c (Å): 2.8670  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.87  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 23.57  
 Z: 2.00

RIR: 10.77

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 NIST Pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

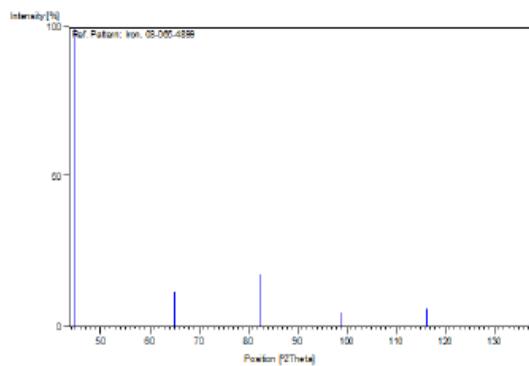
Sample preparation: The sample is buel electrolytic iron powder,hydrogen annealed at 465C.  
 Additional pattern: See PDF 01-087-0721.  
 Temperature: 25

### References

Primary reference: Calculated from NIST using POWD-12++  
 Structure: Gorton, A. T., Bitsianes, G., Joseph, T. L., *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 1519, (1965)

### Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta [deg]	I (%)
1	1	1	0	2.02728	44.868	100.0
2	2	0	0	1.42950	65.008	11.6
3	2	1	1	1.17045	82.214	17.4
4	2	2	0	1.01264	98.917	4.5
5	3	1	0	0.90662	116.344	6.2
6	2	2	2	0.82763	137.097	1.7

**Stick Pattern**

## APÊNDICE B – Carta cristalográfica JCPDS 03-065-2412 (cementita).

Date: 3/10/2014 Time: 5:02:42 PM File: astm1006.HPF User: DRX

### Name and formula

Reference code: 03-065-2412  
 PDF index name: Iron Carbide  
 Empirical formula:  $\text{CFe}_3$   
 Chemical formula:  $\text{Fe}_3\text{C}$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group:  $\text{Pnma}$   
 Space group number: 62  
 a (Å): 5.0890  
 b (Å): 6.7432  
 c (Å): 4.5235  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.68  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 155.23  
 Z: 4.00  
 RIR: 2.12

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 NIST Pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

### References

Primary reference: Calculated from NIST using POWD-12++  
 Structure: B.G.Ljascenko & L.M.Sorokin, *Kristallografiya*, 8, 382, (1963)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.75667	23.665	1.9
2	1	0	1	3.37165	26.413	1.3
3	1	1	1	3.02233	29.532	1.0
4	2	0	0	2.54450	35.243	4.6
5	1	2	1	2.33735	37.647	27.5
6	2	1	0	2.33066	37.757	37.3
7	0	0	2	2.26175	39.824	22.7
8	2	0	1	2.21772	40.649	16.2
9	2	1	1	2.10671	42.894	58.2

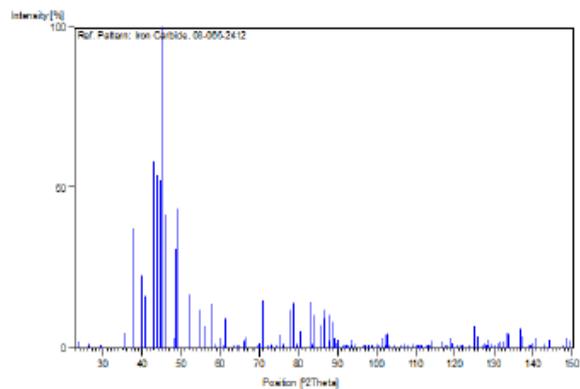
Date: 3/10/2014 Time: 5:02:42 PM				File: astm1006.HPF		User: DRX	
10	1	0	2	2.066682	43.764	53.8	
11	2	2	0	2.03109	44.576	52.5	
12	0	3	1	2.01298	44.999	100.0	
13	1	1	2	1.97608	45.386	41.7	
14	0	2	2	1.97829	45.423	2.9	
15	1	3	1	1.97183	48.601	31.0	
16	2	2	1	1.95284	49.132	43.3	
17	1	2	2	1.76210	51.844	16.7	
18	0	4	0	1.68460	54.421	11.9	
19	2	1	2	1.63972	56.039	6.7	
20	3	0	1	1.58932	58.022	13.5	
21	2	3	1	1.57868	58.410	1.5	
22	3	1	1	1.54602	59.768	3.1	
23	1	3	2	1.52142	60.836	0.6	
24	2	2	2	1.51116	61.293	9.2	
25	1	4	1	1.50867	61.405	5.6	
26	0	1	3	1.47150	63.132	0.1	
27	1	0	3	1.44571	64.392	0.2	
28	3	2	1	1.43697	64.837	0.2	
29	1	1	3	1.41359	66.039	2.5	
30	2	4	0	1.40536	66.476	3.2	
31	0	0	4	1.35109	69.522	1.0	
32	2	4	1	1.34209	70.053	1.8	
33	1	2	3	1.32871	70.864	14.7	
34	1	4	2	1.30637	72.264	0.1	
35	2	0	3	1.29716	72.859	0.1	
36	0	5	1	1.29244	73.169	1.3	
37	4	0	0	1.27228	74.524	0.1	
38	3	2	2	1.25891	75.451	3.9	
39	1	5	1	1.25267	75.893	1.6	
40	4	1	0	1.25019	76.071	0.8	
41	4	0	1	1.22473	77.946	12.0	
42	1	3	3	1.21592	78.619	14.0	
43	4	1	1	1.20502	79.471	1.3	
44	2	4	2	1.19468	80.378	1.3	
45	2	5	0	1.19162	80.546	5.3	
46	3	3	2	1.16175	83.066	14.3	
47	3	4	1	1.15608	83.567	1.1	
48	2	5	1	1.15231	83.900	10.2	
49	1	5	2	1.12947	86.000	7.0	
50	3	0	3	1.12697	86.238	11.9	
51	0	6	0	1.12388	86.533	9.2	
52	3	1	3	1.11156	87.735	2.2	
53	4	0	2	1.10886	88.003	2.0	
54	4	3	0	1.10720	88.169	10.3	
55	1	0	4	1.10395	88.496	8.1	
56	1	4	3	1.09743	89.161	3.0	
57	4	1	2	1.09416	89.499	1.6	
58	1	1	4	1.08944	89.993	2.7	
59	4	3	1	1.07545	91.493	0.2	
60	0	2	4	1.07217	91.853	0.2	
61	3	2	3	1.06885	92.221	1.0	
62	1	6	1	1.06650	92.484	0.5	
63	3	4	2	1.05711	93.553	0.8	
64	2	5	2	1.05425	93.884	2.7	
65	1	2	4	1.04914	94.483	1.3	
66	2	0	4	1.03341	96.386	0.1	
67	2	4	3	1.02805	97.057	0.9	
68	2	1	4	1.02148	97.894	0.7	
69	4	4	0	1.01552	98.669	0.2	

Date: 3/10/2014 Time: 5:02:42 PM

File: astm1008.HPF

User: DRX

70	0	6	2	1.00647	99.876	1.2
71	2	6	1	1.00250	100.417	0.6
72	4	3	2	0.99444	101.539	2.9
73	5	0	1	0.99297	101.746	0.8
74	1	3	4	0.99085	102.048	1.0
75	2	2	4	0.98795	102.552	3.8
76	1	5	1	0.98617	102.723	4.7
77	5	1	1	0.98298	103.278	0.7
78	4	0	3	0.97237	104.782	0.1
79	4	1	3	0.96241	106.334	0.1
80	3	5	2	0.95660	107.268	1.2
81	5	2	1	0.95253	107.937	0.9
82	0	7	1	0.94220	109.681	1.3
83	0	4	4	0.93893	110.250	0.4
84	3	4	3	0.93691	110.606	0.5
85	2	5	3	0.93429	111.071	0.2
86	3	1	4	0.93192	111.497	0.1
87	1	7	1	0.92646	112.496	0.6
88	4	5	0	0.92545	112.682	0.6
89	1	4	4	0.92355	113.037	0.3
90	5	1	2	0.91948	113.807	1.0
91	3	6	1	0.91744	114.200	2.4
92	4	5	1	0.90632	116.407	1.7
93	2	7	0	0.90092	117.522	0.1
94	0	1	5	0.89667	118.425	0.2
95	5	2	2	0.89466	118.913	2.9
96	4	3	3	0.89244	119.342	1.5
97	1	6	3	0.88731	120.485	0.2
98	2	7	1	0.88357	121.338	0.3
99	2	4	4	0.88105	121.924	0.4
100	1	7	2	0.87314	123.821	0.6
101	3	3	4	0.86797	125.116	6.6
102	3	6	2	0.86558	125.727	3.5
103	3	5	3	0.86479	125.932	1.9
104	1	2	5	0.86119	126.879	0.7
105	5	3	2	0.85789	127.766	1.6
106	4	5	2	0.85682	128.141	0.5
107	5	4	1	0.85559	128.399	1.0
108	1	5	4	0.85428	128.771	2.5
109	2	0	5	0.85242	129.287	1.5
110	6	0	0	0.84817	130.514	1.0
111	2	1	5	0.84569	131.246	1.8
112	5	0	3	0.84360	131.878	2.1
113	6	1	0	0.84154	132.511	2.1
114	0	3	5	0.83927	133.219	4.6
115	5	1	3	0.83707	133.919	4.4
116	1	3	5	0.83207	136.944	6.1
117	2	2	5	0.82642	137.527	3.5
118	6	2	0	0.82254	138.940	0.6
119	3	4	4	0.82163	139.281	0.7
120	2	5	4	0.82029	139.790	1.4
121	5	2	3	0.81837	140.528	3.1
122	5	4	2	0.81307	142.668	1.1
123	6	2	1	0.80927	144.294	2.6
124	1	7	3	0.80166	147.842	0.6
125	2	8	0	0.80018	148.601	2.8
126	3	0	5	0.79827	149.578	2.3

**Stick Pattern**

## APÊNDICE C – Carta cristalográfica JCPDS 01-083-0879 (Fe<sub>3</sub>N).

Date: 3/24/2014 Time: 5:04:43 PM

File: kd-nc3b.HPF

User: DRX

### Name and formula

Reference code: 01-083-0879  
 Mineral name: Siderazot, syn  
 Common name: Iron nitride - epsilon  
 ICSD name: Iron Nitride  
 Empirical formula: Fe<sub>3</sub>N  
 Chemical formula: Fe<sub>3</sub>N

### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P6322  
 Space group number: 182  
 a (Å): 4.6919  
 b (Å): 4.6919  
 c (Å): 4.3670  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.24  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 7.30  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 83.26  
 Z: 2.00  
 RIR: 7.46

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 ICSD Pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

Additional pattern: See PDF 00-049-1664 and PDF 00-049-1663.  
 Temperature: REM TEM -264 C.  
 ICSD collection code: 079984  
 Test from ICSD: At least one TF implausible.

### References

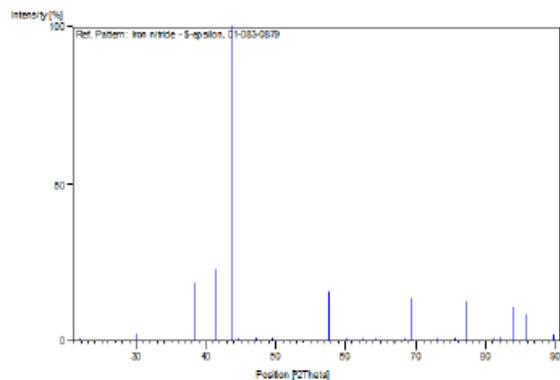
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*  
 Structure: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., *J. Alloys Compds.*, **227**, 10, (1995)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	--------------	-------

Date: 3/24/2014 Time: 5:04:43 PM File: kd-nc3b.HPF User: DRX

1	1	0	0	4.06330	21.856	0.1
2	1	0	1	2.97476	30.015	2.3
3	1	1	0	2.34595	38.338	18.5
4	0	0	2	2.18350	41.315	23.0
5	1	1	1	2.06663	43.768	100.0
6	2	0	0	2.03165	44.562	0.9
7	1	0	2	1.92338	47.218	0.4
8	2	0	1	1.84206	49.439	0.3
9	1	1	2	1.59831	57.625	15.7
10	2	1	0	1.53578	60.208	0.1
11	2	0	2	1.48738	62.382	0.1
12	2	1	1	1.44850	64.238	0.6
13	1	0	3	1.37038	68.403	0.1
14	3	0	0	1.35443	69.323	13.7
15	3	0	1	1.29364	73.090	0.1
16	2	1	2	1.25618	75.644	0.1
17	1	1	3	1.23650	77.037	12.6
18	2	0	3	1.18329	81.231	0.1
19	2	2	0	1.17297	82.099	1.3
20	3	0	2	1.15098	84.019	11.0
21	2	2	1	1.13282	85.685	8.5
22	0	0	4	1.09175	89.750	1.9

**Stick Pattern**

## APÊNDICE D – Carta cristalográfica JCPDS 01-077-2006 (Fe<sub>4</sub>N).

Date: 3/24/2014 Time: 5:08:59 PM

File: kd-nc3b.HPF

User: DRX

### Name and formula

Reference code: 01-077-2006  
 Mineral name: Roaldite, syn  
 Common name: Iron nitride - gamma  
 ICSD name: Iron Nitride  
 Empirical formula: Fe<sub>4</sub>N  
 Chemical formula: Fe<sub>4</sub>N

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Pm-3m  
 Space group number: 221  
 a (Å): 3.7950  
 b (Å): 3.7950  
 c (Å): 3.7950  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.21  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 54.66  
 Z: 1.00  
 RIR: 7.16

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 ICSD Pattern  
 Quality: Calculated (C)

### Comments

Additional pattern: See PDF 00-008-0627.  
 ICSD collection code: 060195  
 Test from ICSD: At least one TF missing.  
 Coordinates, space grp. or unit cell not det.  
 No R value given.  
 Calc. density unusual but tolerable.

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
 Structure: Jack, K.H., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 195, 34, (1948)

### Peak list

Date: 3/24/2014 Time: 5:08:59 PM File: kd-nc3b.HPF User: DRX

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	3.79500	23.422	2.0
2	1	1	0	2.68347	33.363	1.2
3	1	1	1	2.19104	41.167	100.0
4	2	0	0	1.89750	47.902	55.1
5	2	1	0	1.69718	53.985	0.3
6	2	1	1	1.54930	59.629	0.2
7	2	2	0	1.34174	70.074	24.9
8	2	2	1	1.26500	75.025	0.1
9	3	1	0	1.20008	79.863	0.1
10	3	1	1	1.14424	84.629	20.7
11	2	2	2	1.09552	89.358	6.8

### Stick Pattern

