

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA NITRETAÇÃO POR
PLASMA: CORRELAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

PAOLA EGERT ORTIZ

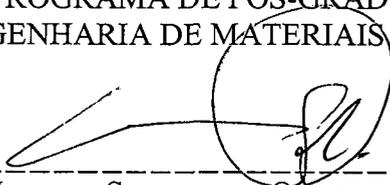
FLORIANÓPOLIS, JUNHO / 2000

**ESTUDO DA NITRETAÇÃO POR
PLASMA: CORRELAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE**

PAOLA EGERT ORTIZ

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



CARLOS VIANA SPELLER-ORIENTADOR

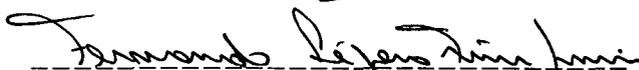


DACHAMIR HOTZA-COORDENADOR DO CURSO

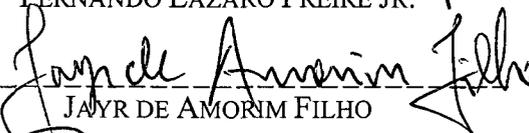
BANCA EXAMINADORA



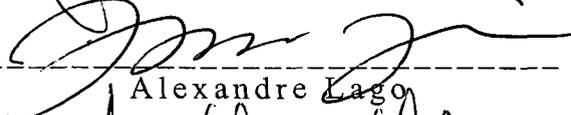
JOEL L. R. MUZART - PRESIDENTE



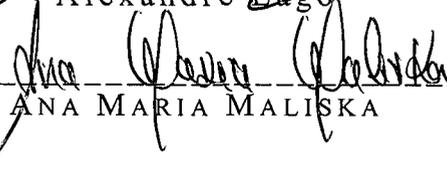
FERNANDO LÁZARO FREIRE JR.



JAYR DE AMORIM FILHO



Alexandre Lago



ANA MARIA MALISKA

O F E R E C I M E N T O

Ao meu filho, Gustavo, que esteve sempre tão juntinho de mim, durante o desenvolvimento do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos,

Ao professor Joel,

Ao professor Rogério,

Ao professor Jayr,

Aos colegas,

Ao meu esposo,

Aos meus pais...

Obrigada pelo apoio e amizade e principalmente por acreditarem sempre na minha capacidade para desenvolver este trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, apresenta-se um estudo sobre o processo de nitretação por plasma com um enfoque na físico-química do mesmo. O desenvolvimento deste estudo tem como objetivo o conhecimento de processos físico-químicos presentes no processo de nitretação por plasma, através da correlação de resultados obtidos no plasma com análises alcançadas no material tratado.

Esta metodologia correlativa faz uso de diferentes técnicas de análise, tanto para os diagnósticos do plasma, como para as análises efetuadas no material. No que se refere ao plasma, são utilizadas as técnicas de espectrometria de massa e espectroscopia de emissão e, para o material, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e difratometria de raios-X.

O processo é efetuado em ambientes nitretantes de N_2-H_2 , com a aplicação de condições típicas e a utilização de amostras de Fe-puro sinterizadas. São realizadas modificações em parâmetros macroscópicos tais como a *concentração dos constituintes da mistura gasosa* (N_2-H_2), a *temperatura* da amostra, a *pressão* gasosa e o *tempo* de tratamento.

A realização do trabalho deixa importantes contribuições à compreensão do processo de nitretação por plasma. Possibilita o estudo da formação de espécies no plasma e sua interação com o material. Além disso, permite a avaliação da descarbonetação ocorrida na superfície e sua relação com a nitretação. Finalmente, os resultados corroboram o trabalho já publicado, há algum tempo, por Szabo e Wilhelmi (1984), que até então, permanecia sem reconhecimento algum.

ABSTRACT

In this work, a study on the plasma nitriding process with emphasis in the physical chemistry is presented. The main proposal is to contribute in the knowledge of the physical-chemical involved in the process, through the correlation between the results obtained in the plasma and the analysis achieved in the treated material.

Different analysis techniques, for plasma diagnostics and material analysis were used in this correlative methodology. Mass spectrometry and emission spectroscopy techniques were applied for the plasma, and scanning electron microscopy, optical microscopy and X-ray diffractometry techniques were used in the analysis of the materials.

The study is done in a nitriding environment of N_2-H_2 , under typical nitriding conditions, using samples of sintered Fe-pure. Macroscopic parameters such as gaseous mixture concentration (N_2-H_2), sample temperature, gaseous pressure and time of treatment were varied.

The results of this work contribute in the understanding of the plasma nitriding process, yielding important information about the chemical species formation in the plasma and their interaction with the material. Furthermore, it allows the evaluation of the decarburization occurring in the material surface and its relationship with the nitriding process itself. Finally, the results agree with those published by Szabo and Wilhelmi [42], which until now remained without any recognition.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO	1
II. A FÍSICA DE DESCARGAS ELÉTRICAS	6
A. Introdução	6
B. A descarga elétrica	6
1. Arquitetura da descarga	9
a) A região luminescente	9
b) A região catódica	9
c) A região anódica	10
2. Reações no plasma	10
a) A região luminescente	11
b) A região catódica	12
C. A descarga elétrica em uma mistura N₂-H₂	15
III. A NITRETAÇÃO POR PLASMA	21
A. As camadas e suas microestruturas	21
B. O sistema Fe-N	22
1. Diagrama de equilíbrio Fe-N	22
2. Fases dos nitretos	23
C. O aspecto difusivo da nitretação	25
D. Trabalhos importantes à compreensão do processo da nitretação	29
1. Edenhofer	30
2. Hudis	31
3. Tibbets	32
4. Ricard et al	32
5. Szabo e Wilhelmi	33
6. Metim e Inal	34
7. Kiyooka e Matsumoto	34
8. Manory et al	35
IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
A. Introdução	37
B. O sistema experimental	37
1. O sistema experimental padrão	37
2. O sistema experimental coletor	38
3. Preparação das amostras	41
4. Nitretação e análises das amostras	43
C. Diagnósticos do plasma	46
1. Espectrometria de massa	46

2. Espectrometria de emissão _____	66
D. Considerações sobre erros _____	71
1. Espectros de massa _____	71
2. Espectros ópticos _____	72
V. RESULTADOS _____	73
A. Introdução _____	73
B. Caracterização da descarga elétrica _____	74
1. Comportamento da descarga elétrica _____	74
2. Medida de campo elétrico _____	79
3. Medida da temperatura do gás _____	82
C. A descarbonetação durante o processo de nitretação por plasmas _____	84
1. Misturas contendo Oxigênio _____	84
2. Misturas contendo Hidrogênio _____	93
D. Síntese de espécies químicas durante o processo de nitretação por plasma _____	104
1. Diagnósticos no material tratado _____	105
2. Diagnósticos no plasma _____	119
VI. CONCLUSÕES _____	133
A. Introdução _____	133
B. Síntese do trabalho _____	134
BIBLIOGRAFIA _____	140

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1-Diferentes processos de nitretação</i>	2
<i>Figura 2-Curva característica de descarga luminescente segundo Jones</i>	8
<i>Figura 3-Distribuição do potencial numa descarga c.c</i>	9
<i>Figura 4-Comportamento do campo elétrico da descarga segundo Garscadden</i>	18
<i>Figura 5-Diagrama de equilíbrio Fe-N</i>	23
<i>Figura 6-Difusão intersticial</i>	26
<i>Figura 7-Difusão substitucional</i>	26
<i>Figura 8-Difusividade de solutos na ferrita</i>	27
<i>Figura 9-Tipos de difusão</i>	28
<i>Figura 10-Modelo de Kolbel para a nitretação</i>	31
<i>Figura 11-Esquema Experimental</i>	40
<i>Figura 12-Representação dos sistemas experimentais</i>	41
<i>Figura 13-Representação das amostras</i>	42
<i>Figura 14-Componentes de um espectrômetro de massa</i>	50
<i>Figura 15-Fonte de íons</i>	51
<i>Figura 16- (a) Curva para eficiência de Ionização segundo Davis e Frearson</i>	
<i>(b) eficiência de ionização para alguns gases</i>	52
<i>Figura 17-Curva de secção de choque para ionização parcial de nitrogênio</i>	55
<i>Figura 18-Curva de secção de choque para ionização parcial de Ar</i>	55
<i>Figura 19 -Filtro quadrupolar</i>	58
<i>Figura 20- Esquema de alguns tipos de multiplicadores de elétrons</i>	59
<i>Figura 21- Multiplicador de elétrons do tipo channeltron</i>	60
<i>Figura 22- Curva de Transmissão do Espectrômetro de Massa</i>	62
<i>Figura 23-Simulação da trajetória dos íons no espectrômetro de massa-SIMION</i>	64
<i>Figura 24-Esquema representativo da estrutura rotacional da banda N_2^+</i>	70
<i>Figura 25-Comportamento da corrente e da tensão da descarga elétrica</i>	76
<i>Figura 26-Comportamento da temperatura do material</i>	77
<i>Figura 27-Comportamento da corrente e da tensão da descarga elétrica (500 °C)</i>	79
<i>Figura 28-Comportamento da corrente e do campo elétrico da descarga elétrica (500 °C)</i>	80
<i>Figura 29-Comportamento do campo elétrico e da tensão da descarga elétrica (500 °C)</i>	80
<i>Figura 30-Gráfico de $\ln(J)/J$ em função de $J(J+1)$ para a mistura 90%N_2+10%H_2</i>	83
<i>Figura 31-Gráfico de $\ln(J)/J$ em função de $J(J+1)$ para a mistura 50%N_2+50%H_2</i>	83

Figura 32-Espectro de massa para $N_2 + 1,3\% O_2$	86
Figura 33-Formação de CO_2 na descarga de $N_2-H_2-O_2$	87
Figura 34-Diagrama de energia livre de Gibbs para carbonetos	88
Figura 35-Micrografia óptica da superfície do aço AISI 1080 tratado em uma descarga de N_2-O_2 , 2h, 500 °C	89
Figura 36-Formação de CO_2 na descarga de $Ar-O_2$	90
Figura 37-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-O_2$, 2h, 500 °C	91
Figura 38-Micrografia eletrônica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de Ar , 2h, 500 °C	92
Figura 39-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-6\%O_2$, 2h, 500 °C	92
Figura 40-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de H_2 , 1h, 500 °C	93
Figura 41-Variação da concentração de CH_3 e C em descargas de $Ar-H_2$	94
Figura 42-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-H_2$, 2h, 700 °C, 3 Torr	96
Figura 43-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-4\%H_2$, 700 °C, 3 Torr	97
Figura 44-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-4\%H_2$, 2h, 3 Torr	99
Figura 45-Micrografia óptica do aço AISI-1045 tratado em uma descarga de $Ar-4\%H_2$, 2h, 700 °C	101
Figura 46-Representação das camadas obtidas na nitretação	105
Figura 47-Micrografia óptica de Fe sinterizado sem tratamento	105
Figura 48-Micrografia óptica de Fe sinterizado nitretado em uma descarga $70\%N_2+30\%H_2$, 1h, 600 °C	105
Figura 49-Micrografia óptica de Fe sinterizado nitretado em uma descarga N_2+H_2 , 1h, 540 °C	106
Figura 50-Espessura da camada composta e da camada de difusão	108
Figura 51-Intensidade das fases $\epsilon(Fe_{2,3}N)$ e $\gamma(Fe_4N)$	109
Figura 52-Intensidade das fases FeO e $Fe-\alpha$	109
Figura 53-Micrografia óptica de Fe sinterizado nitretado em uma descarga $70\%N_2+30\%H_2$, 1h, 2,5 Torr	110
Figura 54-Comportamento das fases superficiais quando a temperatura é variada	112
Figura 55-Micrografia óptica de Fe sinterizado nitretado em uma descarga $70\%N_2+30\%H_2$, 2,5 Torr, 540 °C	112
Figura 56-Comportamento das fases superficiais quando o tempo é variado	114
Figura 57-Micrografia óptica de Fe sinterizado nitretado em uma descarga $70\%N_2+30\%H_2$, 1h, 540 °C	115
Figura 58-Comportamento das fases superficiais quando a pressão é variada	117
Figura 59-Intensidade de $N^*(567\text{ nm})$ e $NH^*(336\text{ nm})$ quando a concentração de H_2 é variada	119
Figura 60-Intensidade de $N^+(568\text{ nm})$ e $N_2^+(391\text{ nm})$ quando a concentração de H_2 é variada	120
Figura 61-Intensidade de $Fe(561\text{ nm})$ quando a concentração de H_2 é variada	120
Figura 62-Intensidade de NH_3, NH_2, NH, N e N_2H quando a concentração de H_2 é variada	124
Figura 63-Comportamento de NH_3 quando a pressão é variada	125
Figura 64-Formação de amônia em descargas N_2-H_2 segundo Amorim	127
Figura 65-Comparação na formação de amônia	129

<i>Figura 66-Comportamento de $FeNH_{2.3}$ quando a concentração de H_2 é variada</i>	<u>131</u>
<i>Figura 67-Diagrama sobre o processo de nitretação por plasma</i>	<u>138</u>

I. INTRODUÇÃO

O trabalho apresenta um estudo fundamental sobre o processo da nitretação por plasma que constitui um importante processo termoquímico na área da Engenharia Mecânica [1]. A nitretação por plasma consiste numa técnica de tratamento onde a difusão de de átomos de nitrogênio para o interior do aço (a temperaturas entre 400 e 600°C) produz um endurecimento superficial neste, que resultará em um aumento na sua resistência mecânica, mantendo seu núcleo tenaz. Optou-se por pesquisar tal processo, uma vez que, devido a fatores que são já conhecidos, não somente no meio acadêmico mas, principalmente no meio industrial, este tem sido amplamente utilizado e avaliado [2-20]. Estes fatores podem ser sintetizados em:

- Baixo custo de produção, diretamente relacionado ao curto tempo de tratamento e portanto baixo consumo de gases e energia;
- Facilidade no controle do processo, uma vez que os parâmetros macroscópicos da descarga elétrica podem ser monitorados com facilidade;
- Pouco ofensivo ao meio ambiente, pois não há lançamento de gases poluentes na atmosfera (o processo é efetuado à baixa pressão garantindo a síntese de espécies em baixas densidades, evitando assim a poluição caso ocorra a produção de alguma espécie gasosa poluente);
- Reprodutibilidade dos resultados.

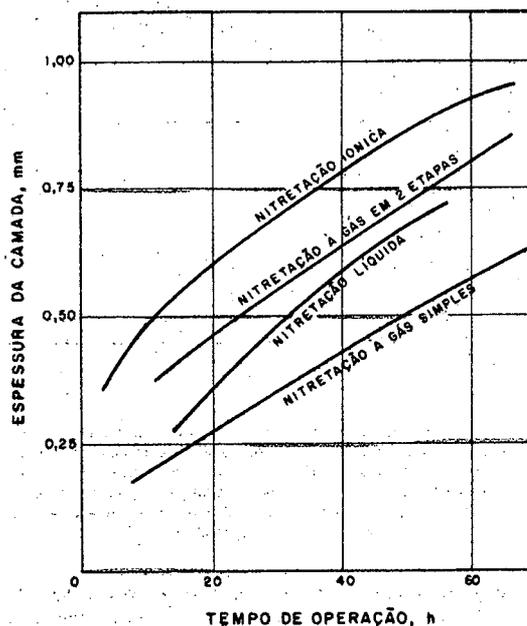


Figura 1- Comparação de resultados alcançados em diferentes processos de nitretação. A nitretação iônica é denominada, hoje, nitretação por plasma [1].

A figura (1) ilustra a maior eficiência do processo da nitretação por plasma, sobre outros processos de nitretação.

No entanto, é surpreendente que, nos dias de hoje, com a ampla utilização do processo de nitretação de aços por plasma, ainda muito pouco se tenha conseguido no sentido de elucidar-se sobre os mecanismos que regem tal processo. Muitos estudos foram realizados com bastante sucesso, buscando relacionar os parâmetros macroscópicos (corrente, pressão e tensão da descarga, temperatura da amostra) da descarga elétrica usada para gerar o plasma utilizado na nitretação com microestruturas e características encontradas no material. E estas, por sua vez, com propriedades finais alcançadas no aço [2-20]. No entanto, são raros os trabalhos que buscam relacionar espécies químicas encontradas nestes plasmas, com determinadas características encontradas através das análises dos materiais. Acredita-se que este também seja um importante caminho que levará a uma maior compreensão da *"Nitretação de Aços por Plasmas"*. A partir

do conhecimento dos mecanismos responsáveis pelo processo, aí sim, poderá dizer-se que este é, de fato, controlado. Se realmente se conhecem as espécies importantes, perante um determinado tipo de aço, pode-se criar as condições favoráveis a sua produção, e a nitretação passa então a ter uma eficiência maior.

Sendo assim, parece bastante interessante a realização de um estudo que busque a determinação da composição química (espécies químicas) do plasma utilizado para a nitretação, o envolvimento desta com o processo, bem como os possíveis mecanismos responsáveis pelo mesmo. A partir do conhecimento da interação plasma/superfície, juntamente com estudos relacionados à camada nitretada, acredita-se que o controle do processo passará a ter uma maior eficiência, já que assim poderão ser criadas as melhores condições para produzir as espécies que realmente interessam ao mesmo.

Seguindo a abordagem relacionada à composição química do plasma e à interação deste com a superfície metálica, pode-se traçar os seguintes objetivos no presente trabalho:

Objetivo geral

- Estudar processos físico-químicos envolvidos no processo de nitretação por plasma, através de análises comparativas do mesmo com análises realizadas nas amostras tratadas.

- ❑ Determinar a composição química e as concentrações relativas de radicais neutros de um plasma em regime de nitretação;
- ❑ Correlacionar a composição química do plasma com características encontradas nas análises das amostras (espessura e microconstituintes das camadas composta e de difusão formadas durante a nitretação por plasma);
- ❑ Determinar possíveis mecanismos presentes durante o processo de nitretação, com base nos resultados alcançados.

A apresentação do trabalho é feita através de capítulos organizados como é mostrado a seguir.

Capítulos II e III

A teoria relacionada ao assunto é apresentada. No capítulo II, a física de descargas elétricas é mostrada de maneira geral e também para o caso da utilização de uma mistura N_2-H_2 , onde então faz-se um levantamento de processos conhecidos. No capítulo III, é apresentado o processo da nitretação por plasma. Por se tratarem de capítulos de abordagem teórica, não obstante pertinente ao trabalho, o leitor com conhecimentos suficientes no assunto poderá, se assim o desejar, passar diretamente ao capítulo IV, onde é apresentado o procedimento experimental.

Capítulo IV

O procedimento experimental utilizado é apresentado. São fornecidos detalhes da realização da descarga elétrica, bem como de todas as técnicas de diagnósticos utilizadas no trabalho. Técnicas de diagnósticos do plasma, espectrometria de massa e espectroscopia óptica, e também do material, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e difratometria de raios-X.

Capítulo V

Os resultados do estudo são mostrados. O capítulo está subdividido em três partes:

- Caracterização da descarga elétrica;
- A descarbonetação durante o processo de nitretação por plasma;
- Síntese de espécies químicas durante o processo de nitretação por plasma.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de análises já são aqui correlacionados.

Capítulo VI

A conclusão do trabalho é feita com base nos resultado alcançados.

II. A FÍSICA DE DESCARGAS ELÉTRICAS

A. Introdução

Um breve estudo sobre descargas elétricas se faz necessário, uma vez que é através de uma descarga que se produzirá o plasma utilizado no processo de nitretação. Neste estudo apresenta-se um resumo, contendo as características gerais da descarga elétrica, bem como aspectos importantes conhecidos sobre a descarga elétrica efetuada em uma mistura N_2-H_2 . Detalhes sobre a teoria podem ser encontrados nas referências [23 e 24].

B. A Descarga Elétrica

A descarga elétrica é formada através da aplicação de uma tensão entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão. Sua natureza depende das dimensões e do material dos eletrodos, da natureza e da pressão do gás e da tensão aplicada. O plasma pode conter partículas neutras, elétrons e íons e possui importantes características que o definem: a **densidade das espécies**, ou o número de partículas contidas, em média, por unidade de volume (N =densidade de neutros; n_e =densidade de elétrons; n_i =densidade de íons); o **grau de ionização** definido por $\eta = n_i/(N+n_i)$; o **potencial de plasma** (V_p) que, no caso presente, corresponde à energia necessária para transportar uma partícula carregada do plasma até a parede (eV_p). O potencial de plasma é aproximadamente constante em todo o seu volume. E, finalmente, o **comprimento de Debye** definido por

$$\lambda_d^2 = \left(\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e} \right)$$

- k- constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
- T_e - temperatura eletrônica
- ϵ_0 - permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ C/Nm)
- n_e - densidade eletrônica
- e- carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

A descarga Luminescente Anormal é a descarga utilizada no processo da nitretação, pelo fato de que nela há um envolvimento de toda a amostra (catodo), produzindo assim um tratamento uniforme na mesma. É importante salientar, que neste tipo de descarga também há uma potência maior transferida ao plasma, proporcionando uma maior eficiência no processo e, além disso, a relação aproximadamente linear entre a tensão e a corrente permite um fácil controle da mesma, fig. (2).

Conforme explicação acima (parágrafo B), a descarga elétrica é caracterizada por uma série de grandezas, tais como: composição química, raio de Debye e grau de ionização. Nas condições experimentais presentes, o plasma é formado por íons, elétrons e partículas neutras (incluindo radicais), que podem estar no estado fundamental ou excitadas. Na região luminescente (abaixo descrita), a densidade de elétrons é aproximadamente igual à densidade de íons, resultando numa descarga macroscopicamente neutra. Isto não é válido para volumes menores que uma esfera de raio λ_d . No presente experimento, λ_d é da ordem de (0,003 a 0,01cm). Um comprimento de Debye desta ordem garante a neutralidade da descarga [23]. O grau de ionização é dado por $\eta \cong n_e/N$ ($n_e = n_i$), onde n_e e n_i correspondem à densidade de elétrons e à de íons, respectivamente, e N, à densidade de partículas neutras (átomos ou moléculas). Nos experimentos envolvendo descargas elétricas típicas de processos de tratamento de materiais, o grau de ionização é da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} [23]. Embora a concentração de elétrons seja pequena, se comparada com a de neutros, deve-se lembrar que eles constituem uma

das espécies mais importantes do plasma. São os elétrons que produzem a maioria dos radicais importantes para os processos de tratamento de superfícies, além de serem responsáveis pela condutividade elétrica do gás ionizado. São também responsáveis pela ionização, onde, os íons, por sua vez, respondem, em parte, pelo aquecimento do catodo.

Na descarga anormal, a tensão e a corrente aumentam simultaneamente ($i \propto V$) e com o aumento da corrente tem-se um acréscimo na temperatura. Para processos de nitretação por plasma, a densidade de corrente geralmente situa-se na faixa de alguns $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ *. A corrente total alcança valores elevados, de modo que qualquer aumento localizado da densidade de corrente poderá resultar num aumento da concentração de elétrons na descarga, dando origem a uma descarga de arco localizada. Esta descarga de arco poderá causar pequenas danificações localizadas na peça nitretada, devendo portanto ser evitada.

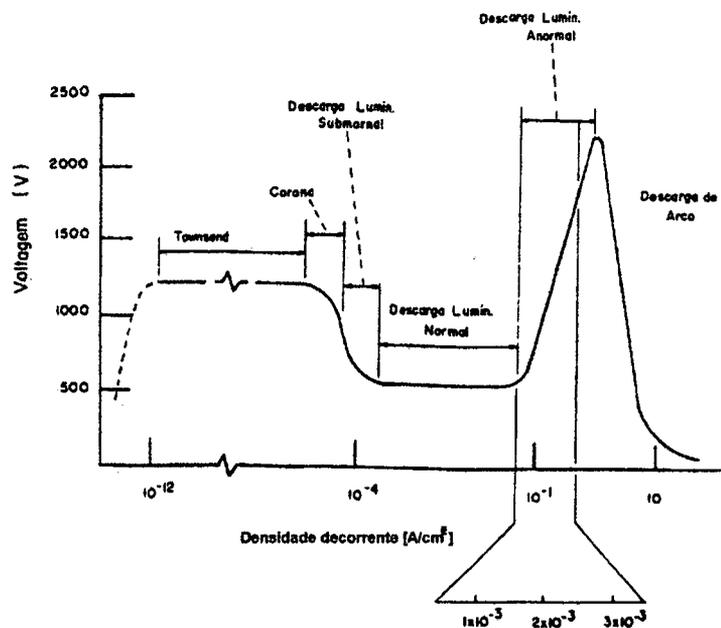


Figura 2- Representação da densidade de corrente-voltagem na descarga elétrica [23]

* Em nosso experimento: $i(40-120)$ mA e $J(2,3-6,7)$ mA/cm^2 .

1. Arquitetura da descarga

A figura (3) apresenta a distribuição do potencial para uma descarga luminescente anormal, onde três regiões podem ser observadas: a região catódica, a região luminescente e a região anódica.

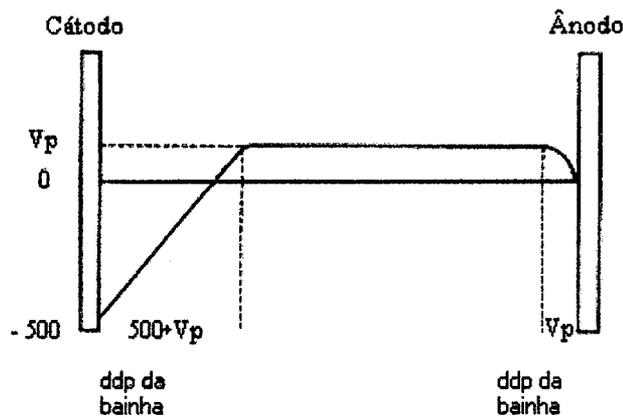


Figura 3- Distribuição do potencial numa descarga c.c.[23]

a) A região luminescente

A região luminescente é a região onde o "gás" é constituído por uma mistura macroscopicamente neutra, de elétrons, íons e partículas neutras (a densidade de elétrons é igual a densidade de íons). Com uma distribuição uniforme de cargas, o campo elétrico é praticamente nulo e, portanto, o potencial (V_p =potencial de plasma) nesta região é aproximadamente constante, da ordem de 10 V.

b) A região catódica

A região catódica (bainha catódica), devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa que a região anódica (bainha anódica). A bainha catódica é um espaço onde, devido à diferença de potencial entre o cátodo e o plasma, um gradiente de potencial existe. Nesta região, o potencial sofre uma variação que vai de V_p (potencial de plasma) até o potencial negativo do

cátodo (V), fornecido pela fonte. Por exemplo, se a tensão aplicada pela fonte for de -500 V, para $V_p = 10$ V, a variação do potencial no Espaço Catódico é da ordem de -510 V. É a região mais importante da descarga pois é nela que os íons são acelerados para chocarem-se com o catodo (mecanismo de sustentação de descarga em corrente contínua).

c) *A região anódica*

A região anódica é a região onde o potencial decresce de V_p até zero no anodo ($\Delta V \approx -10$ V), apresentando então, uma diferença de potencial menor que o da região catódica. Seu estudo não é de grande interesse para o presente trabalho. A preocupação é a região luminescente e, principalmente, a região catódica, por representarem as regiões que envolvem a amostra.

2. Reações no plasma

De acordo com a proposta do trabalho, conforme visto no capítulo I, estudos relacionados a processos físico-químicos do plasma em regime de nitretação são realizados, no intuito de elucidar o processo, para melhor controlá-lo. Desta forma, será realizado um breve comentário sobre as reações que ocorrem no plasma, para ressaltar a importância do presente estudo e de estudos posteriores.

No estudo das reações no plasma, pode-se dividir uma descarga luminescente anormal nas regiões mostradas pela figura (3). No processo da nitretação por plasma, a amostra funciona como catodo, e as paredes do reator como anodo. Portanto, as regiões de interesse são a catódica e a luminescente, onde irão se processar as reações de nitretação e se formar os íons e as espécies excitadas que irão reagir na superfície do catodo. A região anódica, devido a sua pouca importância no processo de nitretação, não será analisada.

a) *A região luminescente*

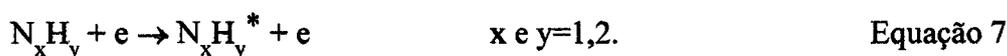
Na região luminescente, reações de ionização, dissociação e excitação ocorrem fundamentalmente devido a colisões elétron-molécula, ou por colisões entre metaestáveis. Algumas destas reações geram novos elétrons que, ao atingirem a região anódica, são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo, sofrem novas colisões e, conseqüentemente, produzem novas reações. Por outro lado, os íons, quando atingem a região catódica, são acelerados em direção ao catodo, colidem com o mesmo e causam a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são também acelerados em direção à região luminescente, onde produzem novas ionizações, dissociações e excitações.

É na região luminescente que se formam as espécies ativas, as quais, provavelmente, estão envolvidas no processo da nitretação. A título de exemplo de prováveis processos, pode-se citar:

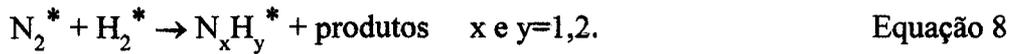
Ionização



Excitação

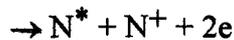
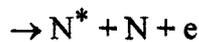


Transferência reativa de energia



N_2^* e H_2^* espécies metaestáveis

Dissociação



$v \sim 44$
 $w \sim 45$

Dependendo da energia do elétron, poderá ter-se a formação de átomos/moléculas neutros excitados, ou ionizados. Este processo também pode ocorrer com moléculas de H_2 e $N_x H_y$.

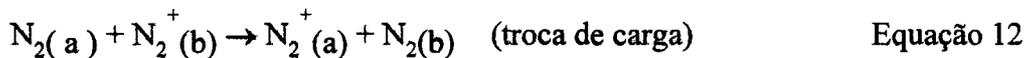
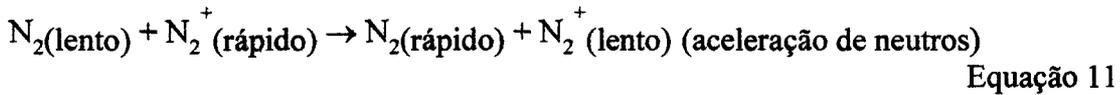
b) A região catódica

Nesta região, as reações podem ocorrer na bainha catódica e também na superfície do catodo.

Reações na bainha catódica

Os íons formados são acelerados em direção ao catodo. Esses íons, ao colidirem com o catodo, causam a emissão de elétrons secundários, que são acelerados em direção à região luminescente. Com isto, adquirem energia suficiente para causarem novas ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas. Na bainha catódica praticamente não ocorrem colisões elétron-íon ou elétron-molécula. No entanto, podem ocorrer colisões entre íons e neutros. Neste caso, os íons colidem com moléculas neutras, formando moléculas ou átomos

rápidos que, por troca de energia translacional adquirem energia suficiente para colidirem com o catodo, ou ainda resultar em transferência de carga.



Reações do plasma com a superfície

Como a queda de potencial da região catódica é grande ($V + V_p$), os íons são acelerados fortemente em direção ao catodo, adquirindo assim energia suficiente para causarem modificações na sua superfície. Devido às reações de troca de carga entre íons e moléculas neutras, estas moléculas energéticas também podem colidir com a superfície da amostra. Ao colidirem com a superfície da amostra (catodo), parte da energia do íon ou do neutro é convertida em calor, aquecendo-a, e parte é usada em outros processos. Estes processos podem ser: emissão de elétrons secundários, pulverização catódica (*sputtering*), neutralização de íons, implantação de íons, rearranjo estrutural. Uma revisão destes é feita a seguir, uma vez que principalmente estas espécies neutras que interagem com a superfície são interessantes ao estudo.

- **Emissão de elétrons secundários**-emissão de elétrons da superfície do catodo.
- **Pulverização Catódica (*sputtering*)**- ejeção de átomos do catodo, devido às colisões de íons, neutros rápidos (gerados na bainha) e íons gerados no próprio catodo, com esta superfície.
- **Reflexão ou Neutralização de íons**- íons podem ser refletidos ou neutralizados no catodo.

- *Implantação de íons*- íons podem penetrar na amostra; porém, na nitretação os íons não apresentam energia suficiente para tal processo.
- *Rearranjo Estrutural*- o impacto pode causar rearranjo estrutural da camada superficial.

Finalmente, devido ao aquecimento da amostra tem-se, também, uma aceleração do processo de difusão.

As reações das espécies do plasma que irão reagir com a superfície dependem de vários parâmetros da descarga, tais como, tensão, corrente, e pressão. Esta última, por sua vez, deve estar entre 1 e 10 Torr, condição favorável para manutenção da descarga, e adequada para a nitretação. Se a pressão for baixa, ocorrem menos colisões elétron- molécula, aumentando o livre percurso médio do elétron. Com o aumento da pressão, o livre percurso médio diminui, ocorrendo muitos choques elétron- molécula. Desta maneira os elétrons provenientes da região catódica, ao alcançarem a região luminescente, colidem imediatamente com moléculas, perdendo energia. Como esses elétrons não possuem energia suficiente para ionizar moléculas mais distantes, a descarga irá se extinguir.

Embora a descarga anormal apresente um grau de ionização baixo ($\eta \cong 10^{-5}$), a importância das espécies ionizadas num meio como este merece ser comentada. Devido à presença de um campo elétrico intenso na região da bainha catódica, os íons adquirem energia cinética que, se não for utilizada em reações ocorrendo na superfície da amostra, é transferida a neutros que acabam também reagindo com o catodo. É importante ressaltar então que, também o estudo dos íons, assim como o dos neutros, pode contribuir para o entendimento do processo da nitretação por plasma.

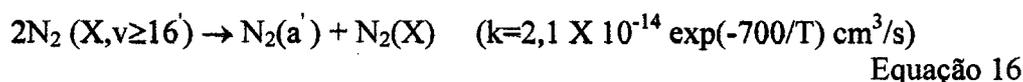
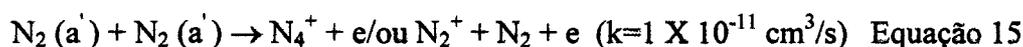
C. *A Descarga Elétrica em uma Mistura N₂-H₂*

Com o intuito de dinamizar as aplicações de descargas elétricas (tratamentos de materiais, síntese de moléculas,...), estudos de modelamento destas, em misturas N₂-H₂, em regime anormal e a baixas pressões têm sido realizados [25-34]. Devido a grande complexidade destes plasmas, estes estudos não são simples. Técnicas complexas de análises precisam ser utilizadas para que se possa extrair do plasma as informações necessárias ao estudo. Como exemplo destas técnicas pode-se citar a Espectrometria de Massa, a Espectroscopia de Emissão e a Espectroscopia Ativa (Fluorescência induzida por Laser). Além disso, a descrição de uma descarga elétrica requer considerações, não somente da cinética do volume do plasma, mas também de processos de superfície. Reações que se processam na superfície do material dependem de fluxos de íons, átomos e radicais criados na descarga elétrica efetuada na mistura gasosa. Estudos de dissociações de moléculas ocorridas nas paredes e produção de algumas moléculas têm mostrado a importância deste processos para estas descargas [29 e 31].

Alguns autores conhecedores do assunto [25-34] mostram que para se modelar uma descarga de N₂-H₂ é preciso conhecer: as concentrações de moléculas de N₂, H₂, NH, NH₂, NH₃ e de átomos N e H no estado eletrônico fundamental; populações em estados eletrônicos excitados N₂(A³Σ_u⁺, B³Π_g, a¹Σ_u⁻, a¹Π_g, C³Π_u, a¹Σ_g⁺), H₂(R) e N(²D, ²P); concentrações de íons N₂⁺, N₂^{+(B)}, N₄⁺, H₂⁺, H₃⁺, HN₂⁺, H⁺; populações de níveis vibracionais de moléculas de N₂ e H₂ no estado eletrônico fundamental X¹Σ_g⁺; densidade eletrônica n_e; energia cinética média (3/2 kT_e); energia característica (U_k); campo elétrico (E); temperatura média do gás (T) e temperatura média das paredes (T_w). De posse destes dados, é possível então realizar um estudo detalhado da descarga elétrica.

Estudos recentes [27,30 e 31] permitem mostrar, resumidamente, as principais propriedades apresentadas pelas descargas elétricas em misturas N_2 - H_2 . Estas conclusões foram levantadas através de modelos teóricos testados com resultados experimentais.

Devido a importância da ionização por impacto eletrônico e da ionização associativa de metaestáveis $N_2(A, a')$ e de moléculas excitadas vibracionalmente $N(X, v \geq 16)$, estudos de mecanismos de ionização em *descargas de N_2 puro* já indicam uma complexidade considerável [27,31].

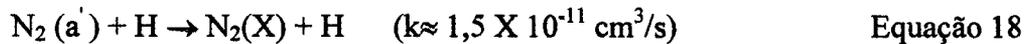
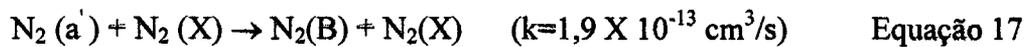


Ao introduzir-se *pequenas concentrações de H_2* em uma descarga elétrica de N_2 , modificações são produzidas nestas e os mecanismos podem ser resumidos como a seguir.

- i) A taxa de perdas por colisões inelásticas eletrônicas em N_2 é muito maior que em H_2 . A adição de pequenas quantidades de N_2 em uma descarga de H_2 altera a função de distribuição de energia dos elétrons e, conseqüentemente, o balanço das ionizações na descarga. O resultado é um grande aumento na impedância da descarga.
- ii) A desexcitação V-T de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ por H_2 é mais eficiente do que por N_2 . A destruição de metaestáveis eletronicamente excitados de N_2 por H_2 é também eficiente, levando assim à redução de processos que dependam destas populações. A adição de pequenas concentrações de H_2 reduz as densidades de populações de

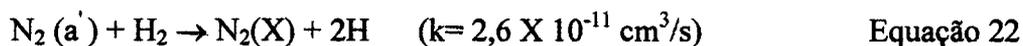
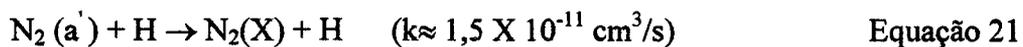
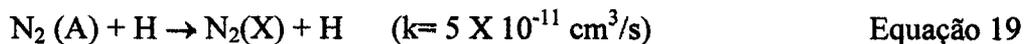
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ e de metaestáveis eletrônicos de N_2 , reduzindo, conseqüentemente, as taxas de dissociação e de ionização associativa (processos dependentes destas populações).

Há uma troca nas taxas das reações abaixo demonstradas.



Com a adição de H_2 , níveis com número quântico vibracionalmente elevado $N_2(v)$ são destruídos, decrescendo a densidade de $N_2(a')$ resultante do processo (16).

Além disso, $N_2(A)$ e $N_2(a')$ metaestáveis são destruídos por H e H_2 através dos processos (19), (20) e (21), (22), respectivamente. De modo geral, os fatores acima fazem a taxa de ionização associativa pelos processos (14) e (15) decrescer, resultando num aumento do campo elétrico da descarga para que a corrente de descarga permaneça constante, fig.(4), [27].



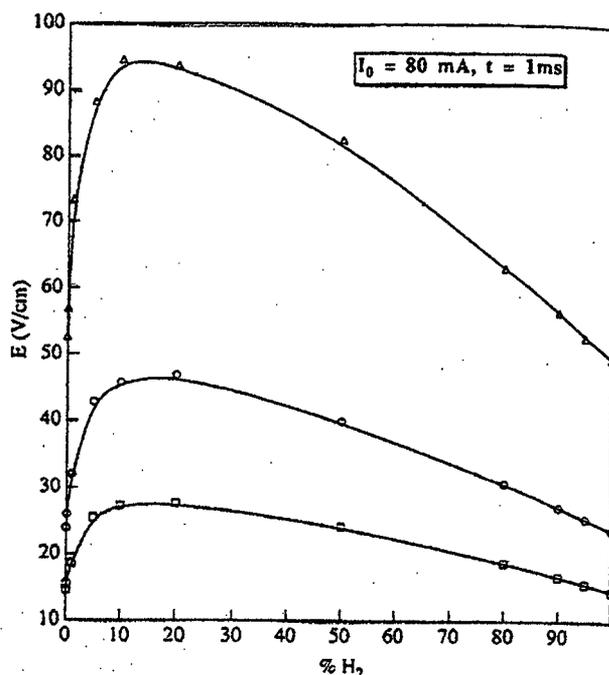
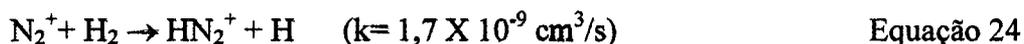


Figura 4- Comportamento do campo elétrico da descarga, segundo Garscadden A. e Nagpal R. [27]

É observado também que o processo (17) tem uma forte influência na população do estado iônico $N_2^+(B)$ bem como em descargas de N_2 com pequenas quantidades de H_2 .

Então, $N_2^+(B)$ decresce devido:

- A desativação de níveis com número quântico vibracional elevado de $N_2(v)$ por H_2 .
- A destruição de $N_2^+(X)$ através da reação (24).



Embora a produção de $N_2^+(X)$ deva aumentar com o aumento do campo elétrico, através de ionização por impacto eletrônico direto de N_2 , a produção total de $N_2^+(X)$ é modificada através de trocas na taxa de ionização associativa no processo (15).

Quando *hidrogênio* é introduzido na mistura com *concentrações acima de 10%*, tem-se um decréscimo no campo elétrico devido aos fatores abaixo:

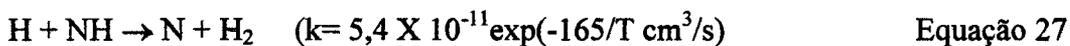
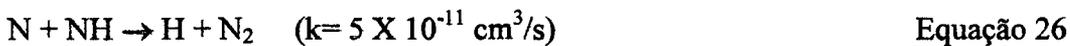
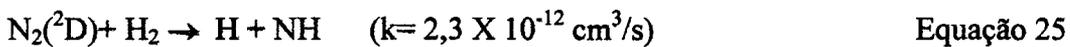
- i) O aumento na densidade do gás, devido ao decréscimo da temperatura e, conseqüentemente, o decréscimo da taxa da difusão ambipolar.

- ii) O aumento da energia eletrônica média $(3/2)kT_e$ e das taxas de ionização direta de N_2 e de H_2 .

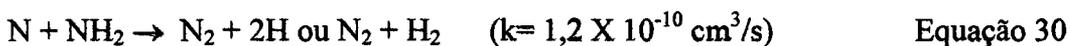
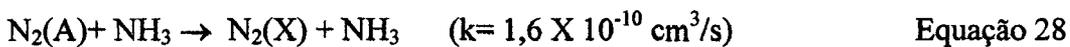
$N_2(A)$ é produzido por excitação eletrônica direta de $N_2(x)$ e transição de $N_2(B)$, ambos por decaimento radiativo e por colisões com moléculas de N_2 e de H_2 .

NH , quando estudado em função da concentração de H_2 , apresenta um máximo em 50%.

A principal produção é através da reação (25) e a perda é por (26) e (27).



NH_2 apresenta uma concentração máxima em 95% e a produção se dá através das reações (28) e (29). As perdas são por (30).



O íon H^+ apresenta uma densidade máxima em uma descarga de H_2 puro e sua produção se dá através dos processos (31) e (32).



Alguns processos em descargas N_2 - H_2 dependem fortemente de uma superfície.

- i) N aumenta para pequenas concentrações de H_2 , através de dissociação de N_2 por impacto eletrônico. Em N_2 puro a perda se dá através de recombinação com as

paredes e, em N_2-H_2 , por excitação de átomos no estado fundamental para $N(^2D)$, seguida pela formação de NH , reação (25), e também perda pela reação (30). Estas perdas associadas ao decréscimo da taxa de dissociação de N_2 por impacto eletrônico (redução de E/N e concentração de N_2) explicam a redução da densidade de N .

- ii) Moléculas de NH_3 são formadas em quantidades significativas em N_2-H_2 a baixa pressão. Resultados em [31] indicam que a molécula é formada por reações na superfície



Aqui, $(NH_2)_S$ corresponde à espécie formada e adsorvida quimicamente na superfície; H_f , átomos de hidrogênio adsorvidos fisicamente; F_V , vacâncias para adsorção física e S_V , vacâncias para adsorção química. As perdas se dão através da reação (29) e por dissociação por impacto eletrônico.

III. A NITRETAÇÃO POR PLASMA

A. *As camadas e suas microestruturas formadas na Nitretação*

Quando um material é submetido ao processo de nitretação por plasma, pode apresentar diferentes regiões ou camadas em sua micrografia superficial. Dependendo da composição do material e das condições utilizadas no processo (temperatura da amostra, mistura gasosa e tempo de tratamento) as camadas de *Difusão* e *Composta* (esta última também conhecida por camada branca) podem formar-se superficialmente no material [1].

A camada de difusão apresenta uma microestrutura original do material utilizado no tratamento, com átomos de nitrogênio (N) em solução sólida ou na forma de nitretos. Para o ferro, átomos de N aparecem em solução sólida intersticial até o limite de solubilidade de 0,4%, em percentagem atômica de nitrogênio. Quando este limite é excedido, precipitados (nitretos de Fe ou de outro metal) são formados. Estes precipitados causam distorções ou defeitos na rede cristalina, gerando então um aumento na dureza superficial do material*. Assim, a camada acaba por apresentar uma maior microdureza do que o núcleo do material.

A camada composta constitui uma região onde os nitretos de ferro γ' (Fe₄N) e ϵ (Fe₂₋₃N) intermetálicos são formados.

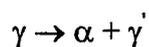
* Este aumento na dureza depende das condições utilizadas no processo, bem como da composição do material. Para exemplificar, pode-se utilizar o caso das ligas com baixa concentração de Cr, AISI 4140 e 4340 que podem atingir na superfície uma dureza de aproximadamente 800 HV, para uma mistura de 75%N₂ + 25%H₂. Já AISI 304 e 316, com alta concentração de Cr, chegam a uma dureza superficial de 1000 HV [Spalvins].

B. O Sistema Fe-N

1. Diagrama de Equilíbrio Fe-N

O diagrama Fe-N mostrado na figura (5), apresenta uma estreita faixa à esquerda, constituída por nitrogênio distribuído em solução sólida intersticial no ferro α (α -Fe), com uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), a chamada nitroferrita. O nitrogênio apresenta uma baixa solubilidade no ferro α , atingindo um máximo de 0,10%, em peso, à temperatura de 590°C, decaindo para 0,004% à 200°C.

A solução sólida do nitrogênio no ferro γ é chamada nitroaustenita ou campo γ no diagrama Fe-N. Esta fase tem uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios de uma maneira aleatória. A solubilidade máxima de nitrogênio na austenita ocorre a 650°C e é de 2,8% em peso. À temperatura de 590°C e para um teor de 2,3% em peso de nitrogênio, a fase γ sofre uma decomposição eutetóide, na qual a fase nitroaustenita, quando resfriada lentamente, se decompõe em duas fases, a nitroferrita e o nitreto γ' (Fe₄N).



Quando o resfriamento abaixo da zona crítica (590°C) é muito rápido, não há tempo para nucleação dos nitretos, formando a nitromartensita que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no ferro- α .

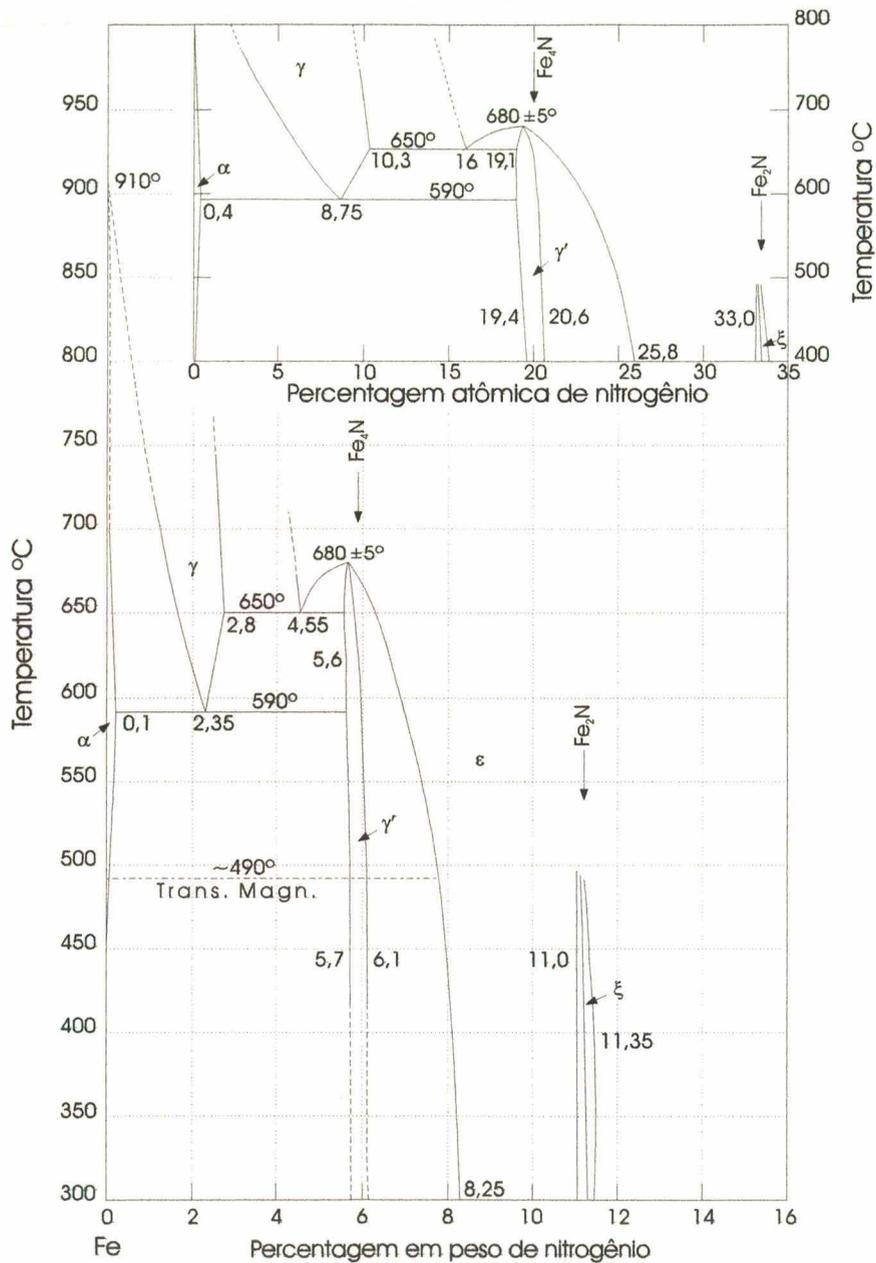


Figura 5- Diagrama de equilíbrio Fe-N [35]

2. Fases dos Nitretos

Fase γ' (Fe_4N)

A fase γ' (Fe_4N) apresenta uma faixa estequiométrica entre 5,7 a 6,1% em peso de nitrogênio a 450°C e é estável abaixo de 690°C. Em sua estrutura cristalina os átomos de ferro

formam uma rede cúbica de faces centradas, com átomos de N distribuídos de modo ordenado nos interstícios octaédrico. A fase γ' (Fe_4N) constitui um nitreto de ferro que confere ao material uma boa resistência mecânica.

Fase ε (Fe_{2-3}N)

Para maiores teores de nitrogênio, surge a fase ε (Fe_{2-3}N) com estrutura hexagonal compacta. Esta fase pode existir em várias temperaturas, com uma ampla gama de composições (teor em peso de nitrogênio entre 4,35 e 11%). A 700°C, pode-se ter uma concentração de nitrogênio que seja inferior a concentração necessária para formar a fase γ' (Fe_4N). A 650°C esta fase, com 4,5% N, sofre uma decomposição eutetóide em $\gamma + \gamma'$. A fase ε (Fe_{2-3}N) constitui um nitreto de ferro que confere ao material uma boa resistência ao desgaste. Apresenta uma maior dureza e menor ductilidade que a fase γ' (Fe_4N).

Fase ξ (Fe_2N)

Esta fase surge para teores de nitrogênio entre 11,0 e 11,35% e temperaturas inferiores a 500°C.

Fase α'' (Fe_{16}N_2)

A fase resulta do aquecimento da nitromartensita abaixo de 200°C, onde seria convertida em $\text{Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe}$, a 120°C. A esta temperatura, forma-se a fase intermediária α'' (Fe_{16}N_2) que pode ser considerada como uma martensita ordenada de nitrogênio. Sua estrutura cristalina apresenta uma unidade básica formada por oito células tetragonais de corpo centrado da estrutura martensítica original, deformadas e alargadas. Esta fase é estável à temperatura ambiente, mas evolui gradativamente para γ' pelo aquecimento já em temperaturas inferiores a 200°C. Forma-se

também através de um resfriamento rápido após uma nitretação, a partir da ferrita supersaturada de nitrogênio.

C. O Aspecto Difusivo da Nitretação

A interação das espécies do plasma com a superfície do material é, sem dúvida, de grande importância para o processo de nitretação. É através dos mecanismos resultantes desta interação, que átomos de nitrogênio chegam até a superfície, permitindo que o processo, no material, seja iniciado. No entanto, quando garantida a "fonte" de átomos de nitrogênio, é a difusão o processo que irá efetivar a nitretação. Assim, pode-se dizer que a nitretação por plasma é um processo resultante de um lado, de mecanismos reacionais produzidos pela descarga elétrica e, de outro, do processo da difusão de átomos que constituem o material tratado. Desta forma, um breve estudo sobre aspectos teóricos da difusão de átomos em soluções sólidas é de grande valia para o entendimento de mecanismos de transporte em materiais.

As oscilações de átomos constituintes de uma rede cristalina, em torno de suas posições de equilíbrio, podem ser ativadas através de um aumento da temperatura. Quando átomos vibram mais intensamente, podem mudar sua posição e, assim, originar a difusão em sólidos. Assim, pode-se entender como difusão a movimentação de átomos em uma solução [36,37]. Além da temperatura, a posição ocupada pelos átomos na rede cristalina, também é um fator determinante para o processo da difusão. A energia necessária para um átomo mudar de posição é denominada *energia de ativação*.

A difusão de átomos pode ser *intersticial* ou *substitucional*. Dependendo dos elementos utilizados na composição de um material e de sua estrutura cristalina pode-se notar a preferência por um ou outro tipo de difusão. Um átomo de carbono (C) ou de nitrogênio (N) é pequeno e pode posicionar-se intersticialmente (fig.6) entre um certo número de átomos de ferro. Se este

átomo de N dispuser de energia suficiente, ele pode exercer determinada pressão entre os átomos de ferro, visando chegar ao próximo interstício quando vibrar na direção deste.

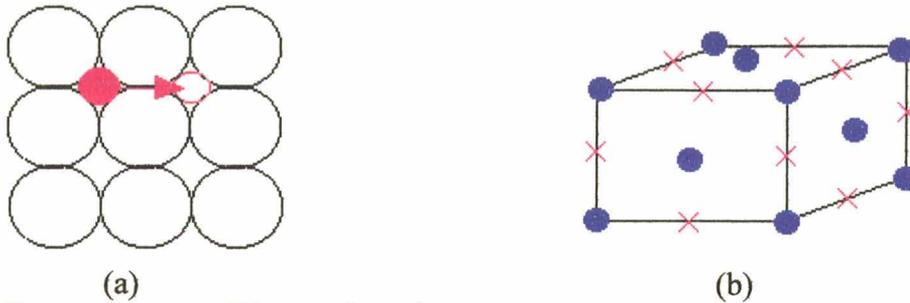


Figura 6- (a) Plano em uma estrutura CFC mostrando a posição de um átomo intersticial e o caminho deste átomo difundindo pelo mecanismo intersticial [15]. (b) esquema de uma célula unitária CFC mostrando as diferentes posições que um átomo intersticial pode ocupar.

Quando átomos são de mesmo tamanho, ou próximo deste, o mecanismo de lacunas (vacâncias) torna-se predominante. As lacunas podem estar presentes, tanto como parte de um defeito de estrutura quanto por causa da agitação térmica intensa. Neste caso, pode acontecer de um átomo de solvente saltar para esta lacuna. Este tipo de movimento é chamado de difusão substitucional (fig.7).

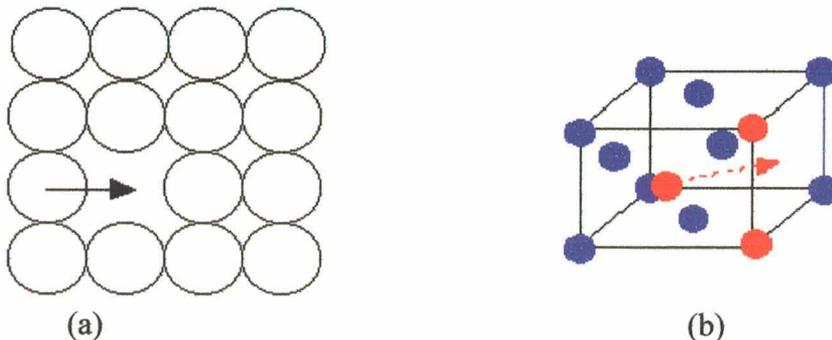


Figura 7- (a) Plano de uma estrutura CFC mostrando a lacuna (vacância) de um átomo e o caminho pelo qual o átomo se difunde pelo mecanismo substitucional. (b) Esquema de uma célula unitária mostrando como a difusão substitucional pode ocorrer.

A alta difusividade dos átomos intersticiais (carbono, nitrogênio, hidrogênio) em relação aos átomos substitucionais, no aço, pode ser observada na figura (8). Esta maior difusividade torna possível processos tecnológicos, como por exemplo a nitretação.

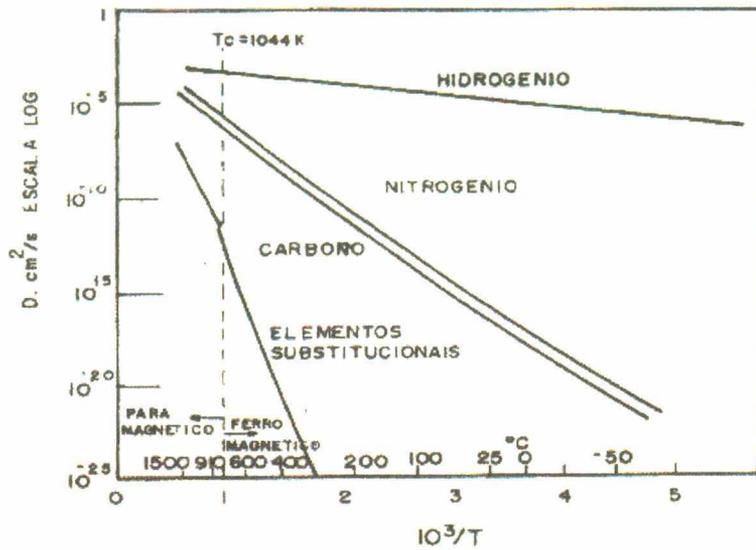


Figura 8- Difusividades de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita.[37]

A lei de Fick mostra que o fluxo líquido J_N de átomos de um elemento num sólido está relacionado com o gradiente de concentração N deste elemento [38,39].

$$J_N = -D \text{ grad } N$$

Onde J_N é o número de átomos que atravessa a unidade de área, na unidade de tempo, e D é a constante de difusão ou a *difusividade*. Na tabela (1) apresentam-se alguns valores para a difusividade de átomos de diferentes elementos no ferro. O sinal negativo significa que a difusão ocorre para fora de regiões com concentrações elevadas. A equação acima pode ser considerada adequada para descrever a difusão que ocorre no processo. Porém, a rigor, também o gradiente do potencial químico, e não somente o gradiente de concentração, participa como uma parcela da força motriz para a difusão. Verifica-se que a constante de difusão, normalmente, varia com a temperatura, conforme a relação:

$$D = D_0 \exp(-E/kT)$$

Onde D_0 é uma constante que inclui vários fatores que são essencialmente independentes da temperatura, E é a energia de ativação para os movimentos atômicos da difusão, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Solvente	Soluto	D_0 [cm ² /s]	E [kcal/mol]	D [cm ² /s]-910°C
Fe- α	N	3×10^{-3}	18,2	$1,3 \times 10^{-6}$
Fe- α	C	$6,2 \times 10^{-3}$	19,2	$1,8 \times 10^{-6}$
Fe- γ	C	0,15	32,4	$1,5 \times 10^{-7}$
Fe- α	Fe	1,9	57,2	$5,1 \times 10^{-11}$
Fe- γ	Fe	0,18	64,5	$2,2 \times 10^{-13}$
Fe- α	Ni	9,7	61,7	$3,7 \times 10^{-11}$
Fe- γ	Ni	0,77	67	$7,7 \times 10^{-13}$
Fe- α	W	380	70	$4,3 \times 10^{-11}$
Fe- γ	Cu	3	61	$1,5 \times 10^{-11}$
Fe- γ	Cr	$1,8 \times 10^4$	97	-

Tabela 1- Difusividade de átomos de diferentes elementos no ferro[40].

Os movimentos dos átomos nos sólidos não estão restritos ao interior dos cristais, podem ocorrer também na superfície do material e nos contornos dos grãos [39]. Desta forma, pode-se classificar o movimento dos átomos em três formas distintas. A *difusão em contorno de grão*, que acontece quando o movimento se dá ao longo dos limites dos grão, a *difusão em superfície*, quando acontece na superfície do cristal e a *difusão volumétrica* que se processa através do volume dos grãos, representados na figura (9).

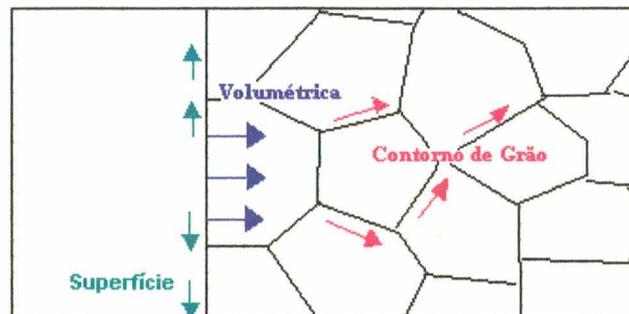


Figura 9- Ilustração sobre os diferentes tipos de difusão (difusão de superfície, volumétrica e em contornos de grão), que podem ocorrer nos metais policristalinos.

Devido aos movimentos rápidos dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha um importante papel num grande número de fenômenos metalúrgicos. Entretanto, a difusão em contornos de grãos é de interesse mais imediato, visto que numa amostra metálica normal a área de contorno de grão é, muitas vezes, maior que a da superfície. Além disso, os contornos de grão formam uma rede sobre toda a amostra.

A difusão nos contornos tende a progredir mais rapidamente do que a difusão pelo cristal. Porém, este efeito é neutralizado devido a perda constante de átomos dos contornos para o metal que o circunda, quando a concentração de átomos de soluto, nestes contornos, é acrescida. É o que pode ser chamado de efeito combinado de difusão volumétrica e em contorno de grão. As difusões por contorno de grão e volumétrica possuem uma diferente dependência com a temperatura. Assim, quando a temperatura cresce, a difusão volumétrica aumenta mais rapidamente que a difusão ao longo dos contornos. Por outro lado, quando abaixa-se a temperatura, a difusão ao longo dos contornos diminui mais lentamente. O efeito resultante é que, em temperaturas muito altas, a difusão pelo cristal tende a suplantar a componente de contorno de grão, mas a baixas temperaturas a difusão nos contornos torna-se cada vez mais importante na determinação da difusividade.

D. Trabalhos importantes à Compreensão do Processo da Nitretação

Embora a nitretação por plasma tenha sido já bastante estudada, até então não há um modelo aceito que explique os mecanismos responsáveis pelo processo. Pode-se atribuir a isto as dificuldades existentes em estudos que busquem compreender o comportamento dos constituintes de uma descarga elétrica durante um tratamento por plasma. Na verdade, quando procura-se entender um processo por plasma, deve-se estudar os principais mecanismos reacionais que regem a descarga elétrica não só na região luminescente, mas também na bainha

catódica (compreendendo a região de interação das espécies do plasma com a superfície do material) e, além disso, efeitos ou características aparentes na microestrutura do material resultantes do processo. Muitos estudos foram feitos considerando aspectos metalúrgicos, mas não somente estes são relevantes à compreensão do processo. É preciso estudar-se também os aspectos e comportamento da descarga elétrica usada para produzir o plasma.

Um modelo foi proposto em 1966 por Kolbel [41], e posteriormente a este trabalho, outros foram surgindo, deixando importantes contribuições para a compreensão do processo da nitretação. Embora existam muitas controvérsias quanto ao principal mecanismo de "fonte de nitrogênio", parece que a grande maioria dos autores concorda que a cinética do processo de nitretação num plasma é facilitada quando comparada com a cinética de processos de nitretação efetuados em outros meios (nitretação gasosa e nitretação líquida). O gradiente de nitrogênio é formado mais rapidamente no processo por plasma, acelerando o processo de difusão no material. A seguir é apresentada uma síntese de trabalhos contendo importantes contribuições para o alcance de uma melhor compreensão de mecanismos presentes no processo de nitretação.

1. Edenhofer (1974)

O trabalho de Edenhofer [41] constitui uma complementação ao trabalho publicado por Kolbel em 1966. Em seu trabalho, Edenhofer estuda o mecanismo de transferência de átomos de nitrogênio do plasma para a superfície do material, através da comparação de resultados obtidos pela nitretação convencional e por plasma. Segundo este, íons de nitrogênio são produzidos através de reações no plasma e fortemente acelerados em direção a superfície do material. Desta forma, atingem o material com uma determinada energia cinética e sua interação com o mesmo resulta nos seguintes processos: *Sputtering*-átomos constituintes do material (Fe, C, Cr, Mo, Al, ...) são arrancados deste. O processo é também chamado de pulverização catódica.

Aquecimento-a interação dos íons do plasma com a superfície resulta no aquecimento do material. **Condensação**-a absorção de nitrogênio é associada ao processo de sputtering. Átomos de Fe são arrancados da superfície e são combinados com átomos de N próximos a mesma, formando o nitreto FeN que é então adsorvido no material. A seguir, devido a sua instabilidade, FeN decompõe-se em Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N, iniciando assim a difusão de nitrogênio no material que se encontra em alta temperatura (normalmente de 400 a 600°C), dependendo das condições utilizadas na nitretação. A seguir, é apresentado um esquema do processo através da figura (10).

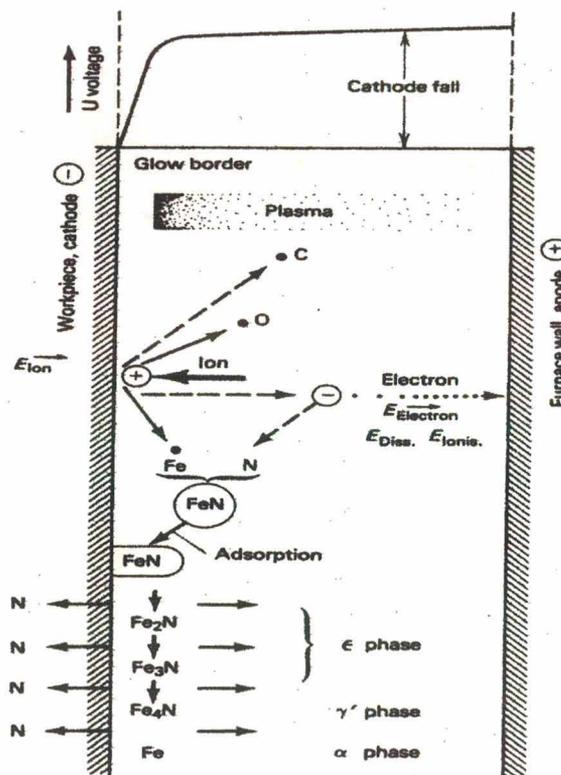


Figura 10- Diagrama representativo do modelo de Kolbel [41].

2. Hudis (1973)

Na mesma época em que Edenhofer publicava seu trabalho, Hudis [46] também mostra que o mecanismo da nitretação por plasma difere do mecanismo da nitretação gasosa, resultante de uma absorção gasosa. O trabalho comparativo entre os dois processos, apresenta análises tanto do material tratado quanto do plasma, feitos por espectrometria de massa. Segundo Hudis,

a formação dos nitretos, num processo por plasma, é resultante do bombardeamento iônico com o material e ocorre na sua superfície, contrariando o modelo proposto por Kolbel onde FeN forma-se na fase gasosa. Íons NH_j^+ formados no plasma atingem a superfície onde são dissociados, fornecendo assim os átomos de N para a nitretação.

3. Tibbets (1974)

Posteriormente a Hudis, Tibbets [47] indica os átomos de N resultantes da dissociação de moléculas N_2 como as espécies ativas para o processo de nitretação. Para o autor, o papel do hidrogênio nas descargas elétricas utilizadas em processos por plasma está ligado principalmente à redução de óxidos superficiais no material, e não como fonte principal de nitrogênio através das espécies NH_j^+ , como havia proposto Hudis.

4. Ricard et Al. (1984)

Os trabalhos de Ricard vêm, já alguns anos, através de diagnósticos do plasma, mostrando, principalmente, o papel do hidrogênio no processo de nitretação. Uma importante contribuição, feita em 1984 com Petitjean [32], mostra a formação de radicais NH em misturas $\text{N}_2\text{-H}_2$ e indica estas espécies como sendo importantes para o processo da nitretação. Sua formação é sugerida como sendo na região do catodo.

Outros trabalhos são publicados apresentando estudos sobre a nitretação. Em 1991, o papel de nitrogênio atômico para a formação de Fe_4N em processos utilizando pós-descargas* é estudado. Após, em 1997, um trabalho é apresentado mostrando que as espécies neutras são as espécies ativas em processos de nitretação em descargas e pós-descargas. O nitrogênio atômico

* Uma região de pós-descarga é uma região eletricamente neutra que, por ser constituída de átomos e moléculas em estados metaestáveis que saem da região da coluna positiva de uma descarga normal, apresenta uma atividade química. A pós-descarga apresenta predominantemente reações de perdas de energia destas espécies químicas

excitado é a espécie indicada no estudo como uma das principais fontes de átomos de nitrogênio para os processos. Recentemente, em 1998, o autor publica um trabalho bastante completo sobre o assunto ou, mais precisamente, sobre descargas N₂-H₂[30 e 31]. Resultados sobre a cinética na região do plasma, bem como na região superficial são apresentados, mostrando assim a formação de espécies tais como N₂, H₂, NH, NH₂, NH₃ e átomos N, H no estado eletrônico fundamental; populações em estados eletrônicos excitados N₂(A³Σ_u⁺, B³Π_g, a¹Σ_u⁻, a¹Π_g, C³Π_u, a¹Σ_g⁺), H₂(R) e N(²D, ²P); concentrações de íons N₂⁺, N₂^{+(B)}, N₄⁺, H₂⁺, H₃⁺, HN₂⁺, H⁺; e populações de níveis vibracionais de moléculas de N₂ e H₂ no estado eletrônico fundamental X¹Σ_g⁺

5. Szabo e Wilhelmi (1984)

Estudos de diagnósticos em descargas N₂-H₂ e NH₃, por espectrometria de massa, mostram importantes resultados obtidos da região catódica para o processo de nitretação [42]. Embora pouco reconhecido, o trabalho propõe um novo modelo para a nitretação em substituição ao modelo proposto por Kolbel.

Segundo Szabo, a importância do hidrogênio para o processo está relacionada à formação das espécies NH_x(x=1,2 e 3). O trabalho também apresenta a formação de FeNH₂₋₃ na superfície do material, possível fonte de N para posterior formação dos nitretos Fe₄N e Fe₂₋₃N no material. Para os autores, a espécie formada inicialmente é FeNH₂₋₃, e não FeN tal como sugere o modelo de Kolbel. Sua formação deve ocorrer na superfície e a espécie provavelmente deva permanecer nesta por adsorção, sugerindo que o sputtering seja um processo de importância secundária.



provenientes da descarga. Nesta região não existe bombardeamento eletrônico ou iônico do substrato, evitando assim o fenômeno de "sputtering".

6. Metin e Inal (1987)

Os estudos feitos pelos autores baseiam-se em análises nos materiais tratados [3]. A formação e o crescimento de nitretos de Fe na superfície são avaliados, com o intuito de contribuir-se para um mecanismo do processo de nitretação. O trabalho propõe a formação da fase ξ (Fe_2N), resultante do sputtering, e sua posterior decomposição nas fases γ' (Fe_4N) e ϵ ($\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$), dependendo da temperatura.

7. Kiyooka e Matsumoto (1995)

Estudam a formação de amônia em descargas elétricas, através de diagnósticos do plasma, bem como por análises superficiais no material tratado [45]. As espécies do plasma são estudadas por espectroscopia de emissão e por espectrometria de massa, enquanto que espécies adsorvidas superficialmente no material são investigadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Em seus estudos concluem que, ao utilizar uma mistura $\text{N}_2\text{-H}_2$, espécies NH_x são formadas por reações catalisadoras, indicando assim uma função catalisadora para a superfície do aço. O trabalho sugere como mecanismo para a formação da amônia, as reações descritas a seguir.

Reações de adsorção dissociativa na superfície catalisadora



Equação 2



Equação 3



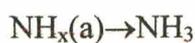
Equação 4

Reações entre espécies adsorvidas e o hidrogênio do plasma



Equação 5

Desorção



Equação 6

Assim como Szabo, Kiyooka detecta NH_3 , supostamente formado na superfície em plasmas $\text{N}_2\text{-H}_2$.

8. Manory et al (1999)

Muitos estudos enfatizam a importância da presença de hidrogênio na atmosfera, sugerindo a participação destas espécies ativas nos mecanismos da nitretação por plasma [43]. No entanto, Manory publica recentemente em um trabalho sobre mecanismos de nucleação da camada composta em nitretação e nitrocementação, resultados que contrariam estes autores. Evidencia a presença de átomos de hidrogênio superficiais apenas em amostras tratadas por nitrocementação, mas não por nitretação. Atribui a isto, à adsorção química de espécies CH_x (1,2,3), resultantes da dissociação do metano (CH_4). Seus resultados corroboram os resultados de Kolbel sugerindo a formação do radical FeN , e não FeNH_{2-3} proposto por Szabo.

A breve apresentação dos principais trabalhos na área deixa claro que a questão, embora bastante estudada, ainda permanece em aberto. A combinação da transferência de massa do plasma para o material, difusão do nitrogênio e formação da camada composta, denominada Nitretação por Plasma, constitui um processo de difícil modelação. Somente técnicas mais elaboradas para diagnósticos do plasma aliadas a técnicas também elaboradas para análises dos materiais podem trazer informações importantes ao processo.

É possível afirmar que todos os trabalhos contribuíram, e muito, para melhorar a compreensão do processo de nitretação por plasma. Os estudos foram avançando e aquilo que constituíam apenas hipóteses foram sendo confirmadas ou então excluídas. Talvez como exemplo, deva ser ressaltado a questão da importância dos íons para o processo, onde o modelo de Kolbel, bem como as hipóteses de Hudis indicavam-os como espécies preponderantes nos principais mecanismos do mesmo, quando hoje sabe-se que a nitretação pode ser realizada

também em descargas elétricas de potencial flutuante. Além disso, Tibbets, já naquela época, mostrava que os íons têm uma importância secundária no processo. No entanto, estes resultados foram buscados somente após o surgimento das propostas de Kolbel e Hudis, o que lhes confere também uma brilhante participação na busca pelo entendimento do processo de nitretação. A partir daí, os trabalhos parecem encaminhar para uma descoberta dos processos físico-químicos e sua real importância ao processo de Nitretação por Plasma.

IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A. *Introdução*

O capítulo apresenta uma descrição detalhada de todas as partes que constituem o sistema experimental. Além disso, princípios de funcionamento e finalidades das técnicas de análises, tanto no que se refere ao plasma quanto aos materiais, são brevemente discutidas.

B. *O sistema experimental*

1. *O sistema experimental padrão*

O sistema experimental, que pode ser visto na figura (11), inclui uma câmara onde é produzido o plasma utilizado para a nitretação. Este é produzido por uma descarga elétrica de corrente contínua, em regime anormal, realizada em uma mistura gasosa contendo nitrogênio, a baixa pressão. A descarga é produzida entre o catodo, constituído pela própria peça a ser tratada, e o anodo, constituído pelas paredes do reator de nitretação, o qual encontra-se aterrado. Além do reator de nitretação, o sistema experimental inclui uma câmara de análise acoplada ao mesmo, onde são efetuados os estudos relativos ao plasma. No interior desta câmara encontra-se um espectrômetro de massa quadripolar que, neste caso, permite a identificação de espécies neutras e carregadas presentes no plasma durante o processo de nitretação. As espécies são extraídas do reator de nitretação para dentro da câmara de análise, por efusão gasosa, através de um orifício localizado entre o reator e esta mesma câmara. A efusão é garantida pela diferença de pressão existente entre o reator (~ 3 Torr) e a câmara onde encontra-se o espectrômetro de massa ($\sim 10^{-6}$ Torr). O bombeamento do reator é realizado através de uma bomba rotativa que, durante a descarga elétrica, possibilita a manutenção de um fluxo gasoso constante, à pressão desejada neste; enquanto que no interior da câmara de análise, a baixa pressão é alcançada por um sistema

de bombeamento diferencial composto por duas bombas rotativas, acopladas, cada uma, a uma bomba turbomolecular. A baixa pressão se faz necessária, de maneira a impedir que as espécies extraídas do plasma sofram colisões durante a análise, garantindo assim sua representatividade original.

As análises por espectrometria de massa são realizadas simultaneamente à nitretação das amostras, em uma região da descarga elétrica situada a poucos centímetros da amostra. Isto significa que as espécies estão sendo coletadas em uma região distante da bacia catódica, sendo que nesta última acredita-se ocorrerem os mecanismos relacionados ao processo de nitretação. Assim, com tal configuração experimental torna-se bastante difícil estudar o envolvimento das espécies já identificadas neste plasma com o processo de nitretação. Este estudo é facilitado, na medida que as espécies passem a ser coletadas na região da bacia catódica, próxima à superfície a ser tratada. Uma modificação da configuração experimental é portanto realizada.

A configuração experimental padrão é utilizada basicamente para a nitretação de amostras destinadas às análises por microscopia eletrônica de varredura, bem como, por microscopia óptica e por difratometria de raios-X. Além disso, esta configuração experimental é utilizada em estudos que necessitem de variações na distância entre o orifício coletor e a superfície da amostra.

2. O sistema experimental coletor

Modificações na configuração experimental são feitas de maneira a superar as limitações apresentadas pela configuração padrão, quando deseja-se estudar a interação plasma-superfície[48]. Embora com tal configuração seja possível estabelecer correlações entre espécies formadas na descarga e características microestruturais da amostra, os estudos são facilitados, principalmente no que diz respeito às espécies formadas na própria superfície da amostra, se

estas forem extraídas em uma região próxima à mesma. Devido a aspectos físicos relacionados a perturbações na bainha e, portanto, no processo, é inviável a simples aproximação do orifício coletor com a amostra. Assim, optou-se por modificar a flange contendo o orifício coletor, transformando-a na própria amostra a ser tratada. As espécies são então extraídas diretamente atrás da flange-amostra, logo após sua formação. Esta configuração experimental pode ser vista na figura (12).

Além disso, válvulas pneumáticas do tipo gaveta (Leybold) permitem isolar as câmaras do espectrômetro do sistema de bombeamento quando desligado. Com a posterior introdução de argônio à pressão atmosférica neste ambiente, pode-se evitar possíveis contaminações com o ar (moléculas de água que estão contidas no ar, prejudiciais ao experimento, ficam adsorvidas nas paredes das câmaras do espectrômetro).

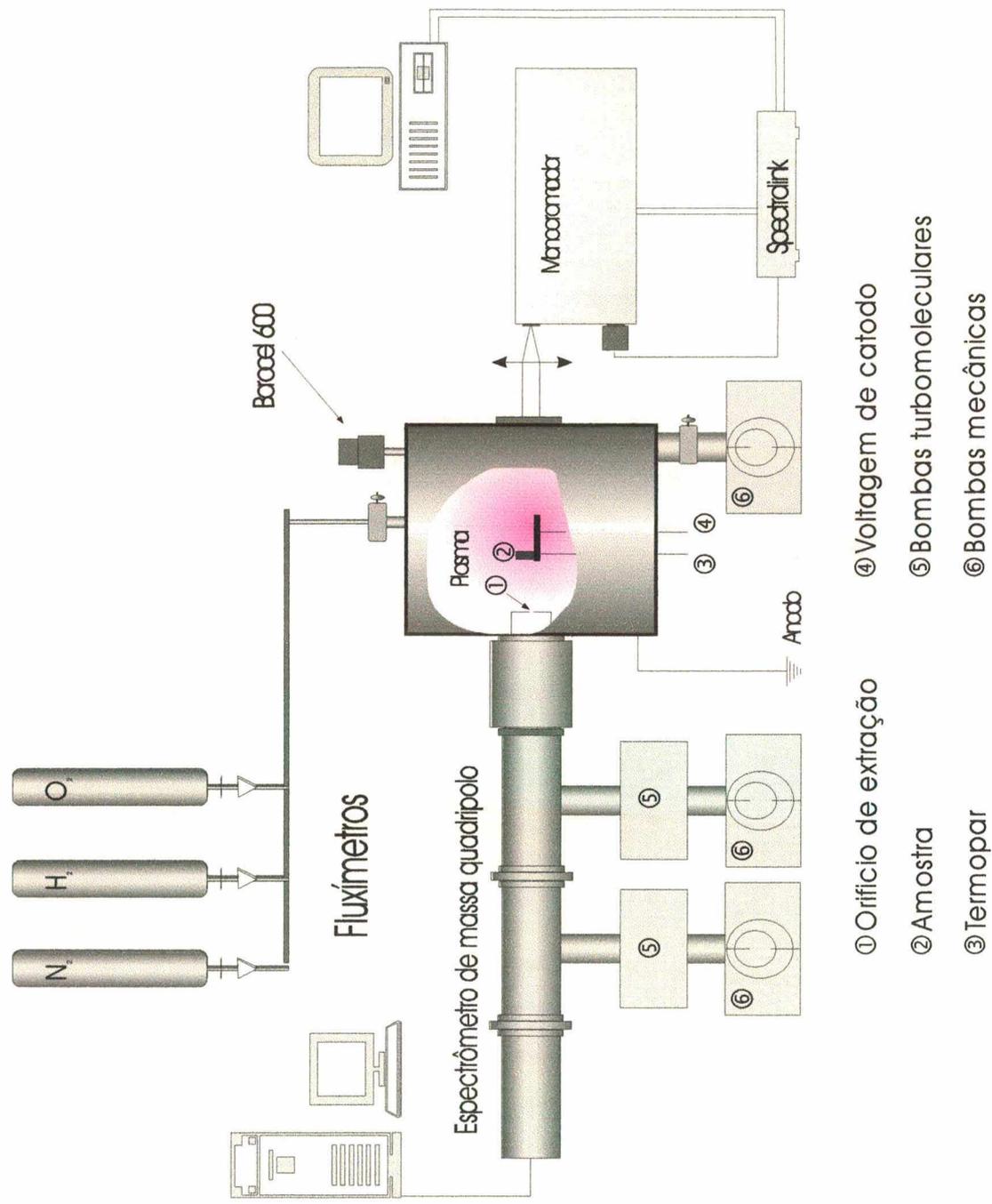


Figura 11- Esquema experimental

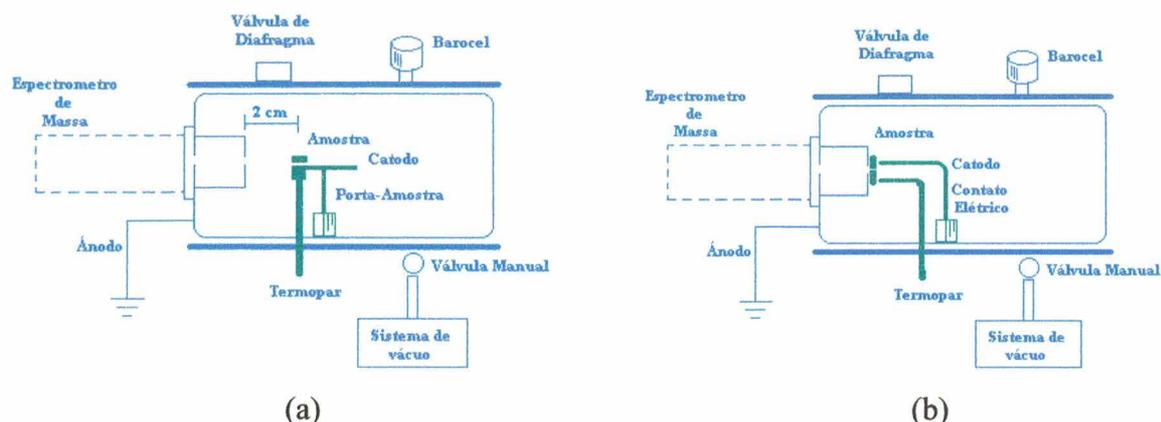


Figura 12- Representação dos dois sistemas experimentais. (a) Sistema experimental padrão e (b) Sistema experimental coletor.

Preparação das amostras

O trabalho apresenta amostras que diferem em três aspectos:

- Quanto a finalidade no estudo;
- Quanto ao processamento;
- Quanto à composição.

a) Quanto à finalidade no estudo

Devido às duas formas de configuração experimental, ou seja, o sistema experimental padrão com cátodo constituído pelo porta amostras, e o sistema experimental coletor com cátodo constituído por flange com orifício, as amostras podem apresentar-se com formas diferentes (fig.13). Quando o estudo necessitar da configuração experimental padrão, amostras cilíndricas de 9 mm de diâmetro e 8 mm de altura são utilizadas, enquanto que no

sistema experimental coletor, as amostras correspondem a flanges de 19 mm de diâmetro, 3mm de espessura e com um orifício central de 0,3 mm de diâmetro*.

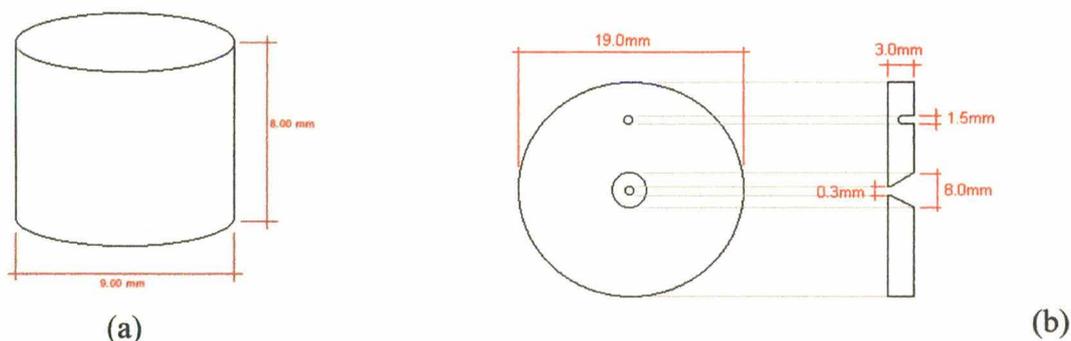


Figura 13- Representação das diferentes amostras utilizadas no trabalho. (a) Amostra para sistema padrão e (b) Amostra para sistema coletor.

b) Quanto ao processamento de obtenção

São utilizados alguns tipos de aços convencionais comercialmente encontrados, e também ferro sinterizado obtidos por metalurgia do pó, realizada no laboratório de materiais da UFSC.

c) Quanto à composição

As amostras apresentam as seguintes composições:

- Material convencional: AISI 4340 (0,4% C; 0,5-0,8% Cr; 0,25% Mo e 1,5% Ni)
 AISI 1080 (0,8% C)
 AISI 1020 (0,2% C)
 AISI 1045 (0,4% C)

- Material sinterizado: amostras de ferro puro

* Estas amostras são acopladas à cabeça do espectrômetro, em frente a flange orifício. O isolamento entre o

3. Nitretação e análises das amostras

a) O tratamento

O processo da nitretação é realizado em uma mistura gasosa que, além de nitrogênio, pode conter outros gases (hidrogênio, oxigênio e argônio), cuja utilização depende do estudo realizado. A pressão total da câmara do plasma é mantida constante, aproximadamente 3 Torr, e em regime de fluxo. A corrente elétrica e a tensão são da ordem de 100 mA e 500 V, respectivamente, e a temperatura da amostra é mantida em torno de 500°C durante a realização das medidas.

Parâmetros típicos da descarga

- Pressão: $p \cong 3$ Torr
- Densidade de espécies neutras: $N \cong 10^{17}/\text{cm}^3$
- Grau de ionização: $\eta \cong (10^{-6}-10^{-5})$
- Densidade de elétrons: $n_e \cong 10^{10-11}/\text{cm}^3$
- Tempo de residência das espécies neutras no reator: $\tau_r \leq 1$ min
- Tempo de difusão: $\tau_d \cong 1$ min
- Livre percurso médio intercolisional: $l_{pm} \cong 0,005$ cm
- Comprimento de Debye: $\lambda_D \cong (0,003-0,01)$ cm
- Potencial de plasma: $V_p > 10$ V
- Potencial do catodo: $V \cong 500$ V
- Temperatura da amostra: $T \cong 500^\circ\text{C}$

b) Técnicas de estudos nos materiais tratados

As amostras nitretadas são analisadas por diferentes técnicas. Além das informações obtidas por microscopia óptica, técnicas tais como, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X contribuem na compreensão do processo, ao fornecerem informações

espectrômetro de massa e a amostra é feita com uma pastilha de cerâmica.

das camadas nitretadas. A seguir, são feitos breves comentários referentes a fundamentos básicos das técnicas de estudos utilizadas nos materiais.

(1) Microscopia Óptica

A microscopia óptica tem como principal característica permitir a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples e rápida. A microscopia óptica possui uma faixa útil de aumento de 1 a 1500x. E com ela pode-se observar grande parte dos defeitos cristalinos (contornos de grão) e constituintes microestruturais maiores que 0,5 μm . O microscópio óptico utilizado é um microscópio de luz refletida (Carl Zeiss-Jena Neophot 30).

A técnica é utilizada no estudo, para avaliação qualitativa das camadas formadas na nitretação, camada composta e de difusão, bem como quantitativamente, na camada resultante nos estudos da descarbonetação de aços.

(2) Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura apresenta vantagens sobre a microscopia óptica. Além da sua maior sensibilidade, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) possibilita análises que não podem ser feitas pelo microscópio óptico (MO). O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o do microscópio óptico (MO) e o do microscópio eletrônico de transmissão (MET); na faixa de 10 a 200.000 vezes. Possui elevada profundidade de foco (300x melhor que o MO e imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química.

O MEV produz três tipos de imagens:

- de elétrons secundários;
- de elétrons retroespalhados;

- mapas de raios-x de elementos.

Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados, fornecem imagem característica da variação de composição, além de permitirem também a observação de contorno de grão em amostras não atacadas. O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara de amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da análise dos raios-x característicos emitidos pela amostra, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente, quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-x, sendo que, devido a confiabilidade e, principalmente, à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

O equipamento utilizado (Philips XL30) no trabalho encontra-se instalado no laboratório de materiais-LabMat. As análises referem-se a avaliações quantitativas das camadas obtidas no processo de nitretação, bem como a avaliações qualitativas dos aspectos superficiais do material tratado.

(3) Difratomia de Raios-X

O método de difração de raios-x é de grande importância na análise microestrutural. A técnica fornece informações sobre a natureza e parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. A principal aplicação da difratometria de raios-X está na identificação de constituintes microestruturais.

O equipamento utilizado foi o difratômetro X'Pert do LabMat (UFSC). As análises feitas são referentes as fases γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N), formadas superficialmente nos materiais nitretados.

C. Diagnósticos do Plasma

1. Espectrometria de Massa

As análises relativas ao plasma são realizadas, em parte, pela técnica de espectrometria de massa. A espectrometria de massa é uma técnica de análise de espécies químicas, neutras ou ionizadas, que podem encontrar-se no estado gasoso, sólido ou líquido. Embora esta técnica permita uma grande variedade de estudos e sua utilização nas mais variadas áreas seja cada vez maior, muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de mostrar os problemas que a mesma pode apresentar [49-53]. Dentre eles pode-se ressaltar as perturbações produzidas no meio de análise, ao introduzir-se um espectrômetro de massa. Portanto, sua utilização exige cuidados especiais, principalmente quando objetiva-se estudar as espécies ionizadas em um meio. No presente estudo, optou-se por apresentar, em detalhes, as partes que compõem um sistema contendo um espectrômetro de massa, bem como os princípios em que este se baseia para efetuar as análises das espécies.

Conforme descrição experimental já feita (parágrafo B), o sistema é composto por uma câmara onde é produzido o plasma e efetuada a nitretação da amostra. A esta câmara está acoplado um sistema contendo um Espectrômetro de Massa Quadripolar (SXP- 600 ELITE / VG), para que uma análise deste plasma possa ser feita. Com este espectrômetro de massa, é possível a identificação de espécies neutras e carregadas presentes no plasma, durante o

processo de nitretação iônica. O aparelho apresenta formas distintas de operação para análises de espécies neutras ou iônicas. A seguir é apresentada a descrição da câmara de análise, bem como das diferentes partes que compõem o espectrômetro de massa e diferentes formas de operações do mesmo.

a) Descrição da câmara de análise

(1) O Esquema da Câmara

O esquema da **câmara de análise** encontra-se na figura (11). O sistema de análise está acoplado ao reator de nitretação através de um fole de aço-inox, permitindo um deslocamento axial (em relação ao eixo de simetria da sonda do analisador) no volume do plasma, quando a configuração padrão é utilizada. Este movimento permite uma varredura linear de aproximadamente 8cm, de diferentes regiões, aproximando ou afastando a sonda de análise (e portanto a flange contendo o orifício de extração) em relação à superfície da amostra submetida à nitretação. Todo o sistema é constituído de aço-inox, e possui duas câmaras que encontram-se interligadas por um orifício de 1mm de diâmetro, de forma a melhorar a eficiência de bombeamento na segunda câmara. Esta última constitui de fato a câmara de análise, onde a pressão deve ser mantida a um valor $\leq 10^{-6}$ Torr. A primeira câmara nada contém em seu interior, e é conectada ao reator através de um orifício de 100 μ m, correspondente ao orifício de extração mencionado anteriormente. Conforme será explicado no próximo item, o alto vácuo é alcançado na câmara contendo o espectrômetro, através de um bombeamento diferencial entre as duas câmaras. O sistema permite trabalhar também com as câmaras diretamente interligadas, uma vez que o mesmo possui um tubo flexível lateralmente, contendo uma válvula manual, unindo as mesmas.

(2) Bombeamento nas Câmaras

O conjunto do sistema de análise possui um bombeamento diferencial eficiente, com um sistema de bombeamento independente para cada câmara, e o qual mantém uma pressão adequada ao trabalho com o espectrômetro de massa.

A **câmara intermediária**, situada entre a câmara do plasma e a câmara onde encontra-se o espectrômetro quadripolar, possui uma bomba mecânica (Edwards, E2M-duplo estágio, velocidade de bombeamento $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$) conectada a uma bomba turbo molecular (Balzers, TPH/TPU 60, velocidade de bombeamento 60 l/s), que permite atingir uma pressão residual da ordem de 10^{-6} Torr.

A **câmara de análise**, onde encontra-se o espectrômetro quadripolar e, portanto, onde a análise será feita, possui uma bomba mecânica (Edwards, E2M-duplo estágio, velocidade de bombeamento $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$), associada à bomba turbo molecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento 240 l/s), onde atinge-se uma pressão residual da ordem de 10^{-7} Torr.

Quando uma mistura gasosa a 3 Torr é introduzida no reator de nitreção, as pressões nas câmaras, intermediária e do espectrômetro, são mantidas, respectivamente, na ordem de 10^{-5} e 10^{-7} Torr. A cada câmara encontra-se acoplado um medidor de pressão do tipo Penning (Edwards, escala $10^{-2} - 10^{-7}$ Torr).

Este sistema possui junções vedadas com anéis de cobre, adequando-se ao vácuo necessário ao desenvolvimento da experiência. Uma melhora neste vácuo é alcançada através de aquecimento nas paredes da câmara de até 200°C , antes da realização de cada experimento. Isto é alcançado através de fitas resistivas de aquecimento que envolvem

externamente as paredes da câmara de análise. Através deste aquecimento, consegue-se a liberação de parte de moléculas de água que encontram-se adsorvidas nas paredes da câmara, e que na prática constituem o principal fator limitante na pressão final atingida. A partir daí, tem-se a liberação destas moléculas a uma taxa menor do que a obtida antes do aquecimento, alcançando-se portanto uma pressão menor.

O sistema de bombeamento possui ainda válvulas elétricas de proteção das bombas turbomoleculares que automaticamente abrem-se ao desligar-se as bombas. Porém, isto permite também a entrada de ar nas duas câmaras até que a pressão atmosférica seja atingida. A entrada de ar, no entanto, acarreta um problema: impurezas como moléculas de água que foram expulsas com o aquecimento, acabam por novamente adsorver-se nas paredes das câmaras. Este problema é solucionado através da instalação de válvulas do tipo gaveta que, ao serem acionadas, anteriormente ao desligamento das bombas, isolam estas do restante do sistema, mantendo no entanto a ventilação necessária para o desligamento das bombas turbomoleculares

b) O espectrômetro de massa

Um espectrômetro de massas é um aparelho cuja função é separar íons produzidos, de acordo com a razão massa/carga (m/z), e registrar suas intensidades relativas.

De uma maneira geral, o espectrômetro de massa pode ser representado através do seguinte esquema.

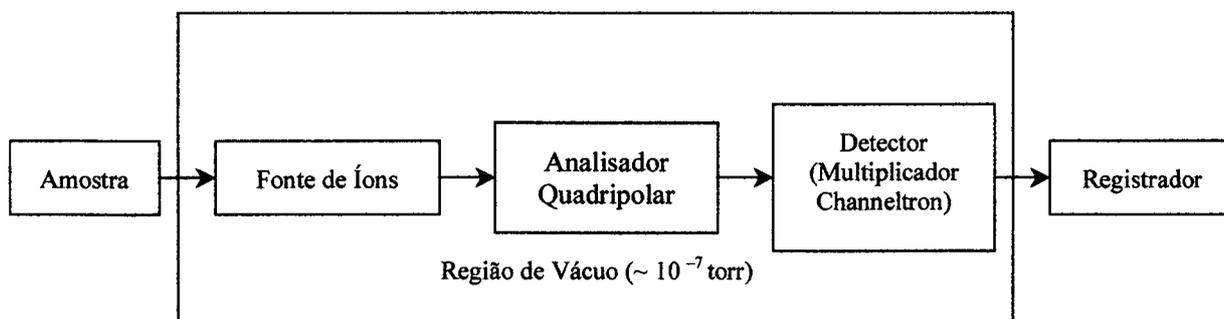


Figura 14- Componentes de um espectrômetro de massa

Cada bloco acima representa uma das partes que compõem o aparelho, desempenhando suas funções diferenciadas:

A fonte de íons, possui a função de ionizar as partículas neutras que serão analisadas.

O analisador ou o filtro de massas, faz a determinação da razão massa/carga (m/z), selecionando os íons de acordo com o valor desta razão.

O detector e o registrador. O detector é atingido pelos íons após a conclusão da análise e a informação é então registrada. Mais comumente, essas informações são apresentadas na forma de espectros de intensidades de corrente versus massa/carga.

(1) A fonte de íons

Existem diferentes métodos de ionização de uma espécie neutra. A fonte de íons do espectrômetro de massa utiliza o método de ionização por impacto eletrônico, que consiste na ionização de moléculas através do bombardeamento por elétrons acelerados através de uma diferença de potencial. A câmara de ionização é atravessada por um feixe de elétrons emitidos por um filamento metálico aquecido (tungstênio, no caso presente). Estes elétrons atravessam a câmara de ionização e atingem um coletor polarizado positivamente [54-55]. Quando o elétron acelerado possui energia suficiente, ao colidir com um átomo ou molécula, um elétron

é arrancado da espécie neutra, produzindo um íon positivo. A descrição do processo pode ser feita através da equação:

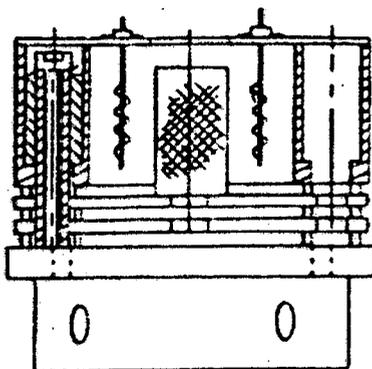


Figura 15- Fonte de íons



e_i - elétron incidente

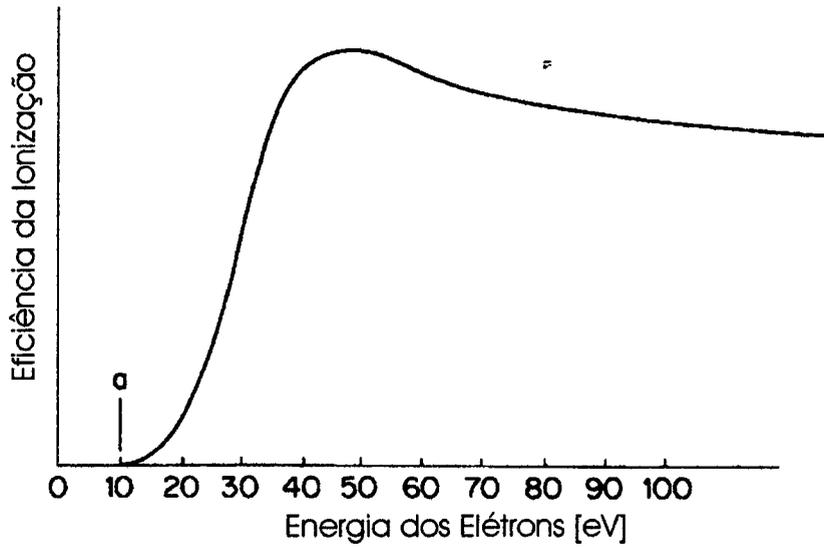
Equação 1

e_r - elétron removido

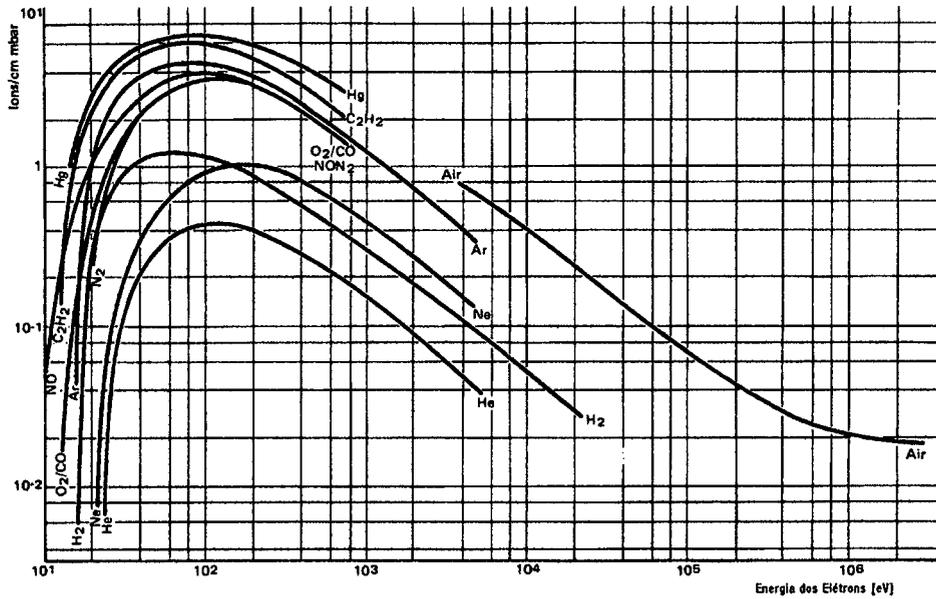
e_i' - elétron incidente com energia modificada

M- átomo ou molécula

O potencial utilizado normalmente entre o filamento e o coletor de elétrons confere aos mesmos uma energia de aproximadamente 70 eV. Este valor corresponde aproximadamente ao máximo de eficiência de ionização simples para a maioria dos gases. A figura 16 mostra a curva para a eficiência da ionização (proporcional à seção de choque de ionização), correspondente à formação de íons positivos, para um exemplo arbitrário, porém com valores típicos.



(a)



(b)

Figura 16- (a) Curva para eficiência de Ionização segundo Davis e Frearson [54] (a- energia de ionização (EI), energia mínima para produzir uma ionização simples) e (b) eficiência de ionização para alguns gases.

Uma vez formados, os íons são então extraídos da fonte de íons, antes de serem acelerados e focalizados na entrada do analisador.

Após formados, os íons são repelidos em direção às lentes¹ de focalização e acelerados, através de um potencial positivo (em relação às lentes) aplicado sobre uma placa de repulsão. No caso de íons negativos, o potencial desta placa deve ser negativo, se o objetivo for o de fazer espectrometria de massa destes íons. Para o caso de análise de íons provenientes de uma fonte de íons externa, como é o caso de íons do plasma, a fonte interna torna-se desnecessária, sendo portanto desligada.

(2) A ionização das espécies

Conforme foi dito no (parágrafo C.1), tanto espécies neutras quanto íons podem ser analisados, através da espectrometria de massa. Quando o objetivo é a análise de espécies neutras, torna-se necessária a ionização destas, de tal forma que elas possam ser "examinadas" pelo espectrômetro de massa. Detalhes sobre a ionização propriamente dita serão dados em parágrafo posterior (3 e 4) deste capítulo, ficando aqui apenas a discussão de como ocorre esta ionização no espectrômetro de massa.

A partir de uma molécula, um íon positivo pode formar-se através da remoção de um elétron da mesma. Para uma determinada molécula M , o processo pode ser representado simplificadamente pela equação:



Equação 2

O íon M^+ , conhecido como íon molecular, possui, além de outras, duas importantes propriedades: sua carga (z), e sua massa molecular (m) que é dada em u.m.a (unidades de massa atômica). O espectrômetro de massa mede a razão massa/carga (m/z) de íons. Quando o íon possui uma carga positiva igual a +1, ou seja apenas um elétron é arrancado, então a

¹ Em nosso caso, eletrostáticas, de formato cilíndrico.

razão é igual à própria massa do íon molecular. Este é o processo conhecido como ionização simples de uma molécula.

(3) Ionização dupla e curvas de secção de choque e Fragmentação

Se a energia dos elétrons for aumentada, a remoção dos elétrons pode ser dupla ($z=2$). Neste caso a razão m/z é reduzida para a metade. Nas figuras (17) e (18) tem-se a curva da probabilidade de ionização (que assim como a curva de eficiência de ionização, é proporcional à secção de choque) em função da energia dos elétrons incidentes para algumas espécies. Toda curva possui um limiar para a energia dos elétrons que causam a ionização, abaixo do qual a probabilidade de ionização é nula. A curva apresenta também um máximo, que representa a energia necessária dos elétrons incidentes para uma ionização eficiente (probabilidade de ionização máxima).

No espectrômetro de massa, a energia dos elétrons pode ser selecionada de tal forma que a ionização passa a ser, no que se refere ao aspecto abordado acima, um fenômeno controlado.

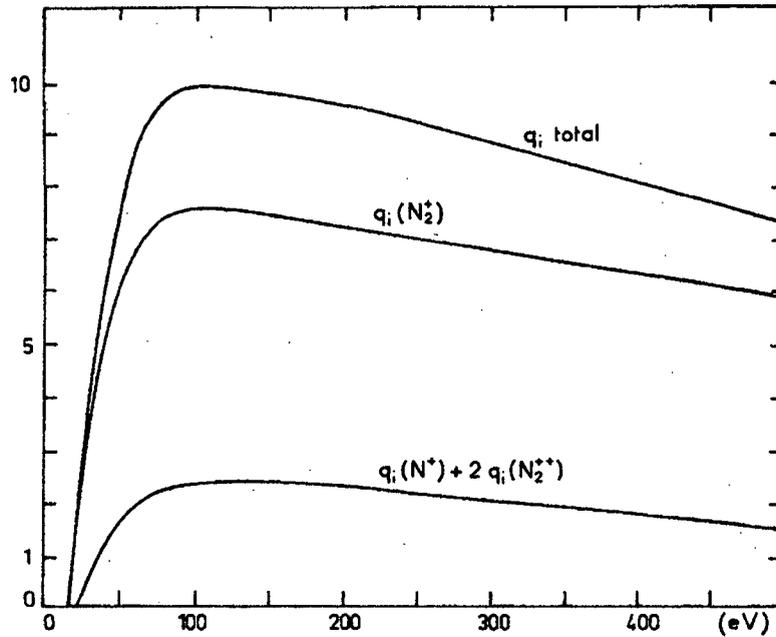


Figura 17- Curva de secção de choque para ionização parcial de nitrogênio, segundo Dunod [56]

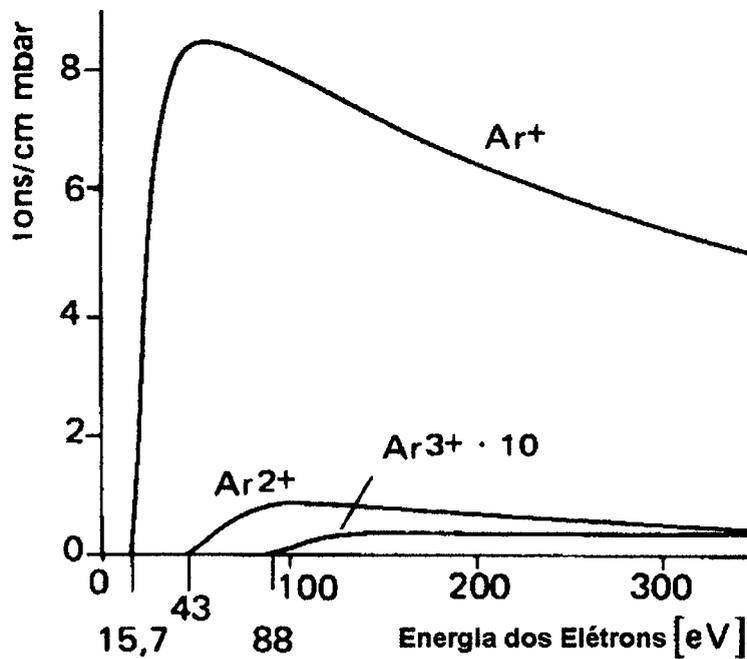


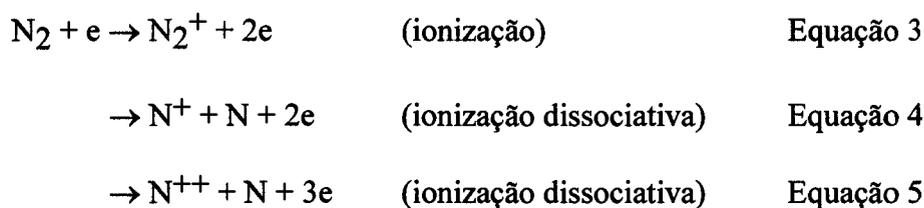
Figura 18- Curva de secção de choque para ionização parcial de Ar.

A formação de um íon molecular a partir de uma molécula neutra depende de um valor mínimo de energia para que esta sofra a ionização. Esta, chamada de energia de ionização,

está relacionada com o orbital molecular mais “alto” onde encontra-se o elétron que será removido. Em espectrometria de massa, a ionização é, normalmente, realizada com uma energia superior ao valor necessário para formar o íon. O método normalmente utilizado chama-se "ionização por impacto eletrônico". Neste método, um feixe de elétrons direcionado, de energias de aproximadamente 70 eV, produzem a ionização (explicação detalhada em 2). Esta energia é superior ao valor necessário para produzir uma ionização simples na molécula*. No processo de ionização, uma parte desta energia extra é transferida para o íon que acaba sendo formado com um excesso de energia interna. Este excesso de energia pode conduzir o íon a um estado excitado instável propenso à dissociação. Estes processos são geralmente chamados de fragmentação, e produzem um novo íon e uma partícula neutra.

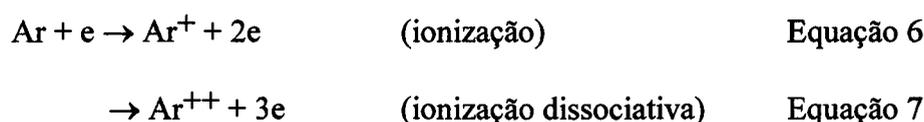
Exemplos de processos de fragmentação:

NITROGÊNIO



No espectro do nitrogênio são observados os picos $m/z=28$ (N_2^+) e $m/z=14$ (N^+ e N_2^{++}).

ARGÔNIO



* Como exemplo pode-se citar o caso do He que possui a energia de ionização mais alta conhecida, de 24,58 eV, bem inferior aos 70 eV normalmente utilizados no espectrômetro de massa [57, 58].

No espectro do argônio são observados os picos $m/z=40$ (Ar^+) e $m/z=20$ (N^+ e Ar^{++}).

Assim, percebe-se que um espectrômetro de massa em que a ionização é realizada com um feixe de elétrons de 70 eV, produzirá espectros de moléculas com íons moleculares e também com íons fragmentados. É importante também acrescentar que os íons produzidos com excesso de energia interna não podem perdê-la através de colisões, pois o espectrômetro de massa opera em alto vácuo. Nestas condições, o livre caminho médio entre as moléculas é grande e as colisões praticamente não existem. Portanto, sua fragmentação dependerá da energia interna adquirida durante sua formação. A seguir é apresentada uma tabela contendo as energias de ionização para diferentes espécies utilizadas no estudo.

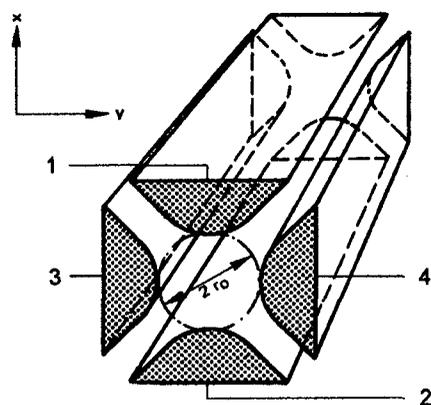
m/z	Espécies	Origem	EI(eV)
2	H_2^+	H_2	15,5
14	N^+	N	14,5
14	N^+	N_2	24,3
15	NH^+	NH	13,5
15	NH^+	NH_3	17,2
16	O^+	O	14,0
16	O^+	O_2	18,7
16	O^+	H_2O	19 ou 26,8*
16	NH_2^+	NH_2	12,4
16	NH_2^+	NH_3	15,0
17	NH_3^+	NH_3	10,2
17	OH^+	OH	13,5
17	OH^+	H_2O	18,1
18	H_2O^+	H_2O	12,6
28	N_2^+	N_2	15,5
30	NO^+	NO	12,0
32	O_2^+	O_2	12,0
44	CO_2^+	CO_2	13,7

Tabela 2- Energia de Ionização para diferentes espécies segundo ref [58] (*) vide reações (20 e 21), página 22-23, capítulo III.

(4) O analisador quadripolar

Esta parte do espectrômetro de massa destina-se à análise das partículas que o atravessam e, portanto, à determinação da concentração relativa das espécies estudadas.

O analisador consiste de dois pares de barras cilíndricas paralelas, conforme mostra a figura 19. A separação das partículas, ou a determinação da razão m/z , é feita através da combinação de um campo elétrico contínuo com um campo elétrico alternado [54, 55 e 59]. A combinação das conexões elétricas entre as barras está na figura 19. Barras opostas são conectadas eletricamente, de tal forma que cada par de barras fique sujeito à componente contínua U associada à componente alternada $V \cos \omega t$, com uma defasagem de 180° , onde V é a tensão associada à alta frequência.



$$\Phi_{1,2} = +(U + V \cos \omega t)$$

$$\Phi_{3,4} = -(U + V \cos \omega t)$$

Figura 19- Filtro quadripolar

O íon transportado através das lentes até a região das barras e, sujeito a um campo oscilante, só atinge oscilações estáveis para determinados valores de frequência e de tensões contínua e alternada. Na prática, a varredura de massa é realizada variando-se

simultaneamente as tensões contínua e alternada, mantendo-se sua razão constante, assim como a frequência de oscilação (da ordem de alguns MHz).

(5) O detector

A detecção dos íons que atravessam o quadripolo é geralmente realizada por um multiplicador de elétrons. Os íons atingem uma superfície metálica ou eletrodo de conversão (primeiro dinodo) provocando a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados e dirigidos para o segundo dinodo.

Quando estes elétrons atingem este dinodo, ocorre uma nova emissão de elétrons. Os elétrons atingem uma sucessão de dinodos, que constituem estágios de amplificação. Assim, a corrente iônica é transformada em corrente eletrônica, podendo apresentar um ganho superior a 10^6 , possibilitando a sua detecção [54, 55]. Alguns tipos de multiplicadores de elétrons (de dinodos) são mostrados na figura (20).

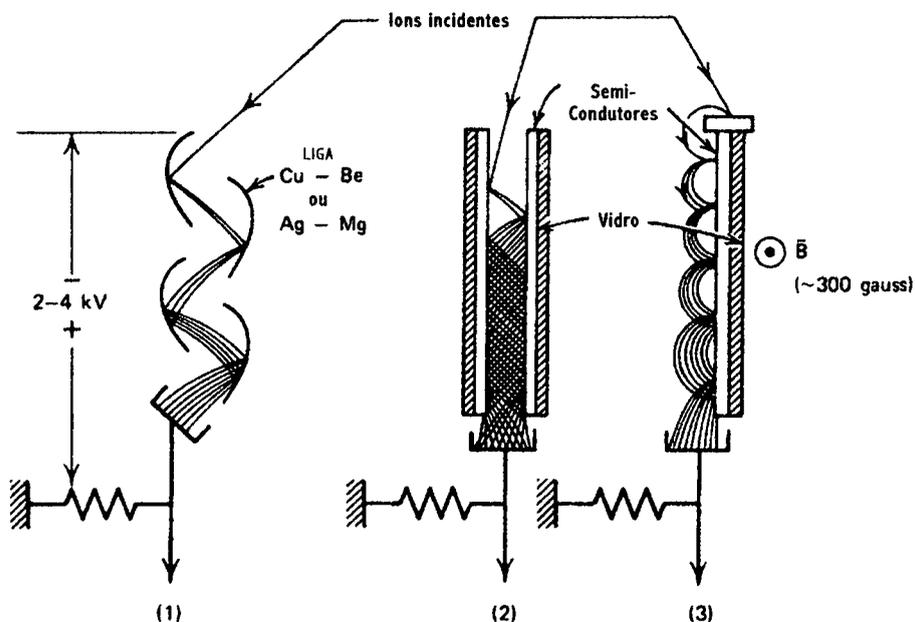


Figura 20- Representação de multiplicadores de elétrons

A detecção dos íons, no presente estudo é feita através de um multiplicador de elétrons do tipo "channeltron". Este multiplicador é constituído por uma superfície contínua de resistividade variável, sobre a qual é aplicada uma diferença de potencial alta (da ordem de poucos kilovolts) em seus terminais. Na figura (21) está representado um multiplicador deste tipo.

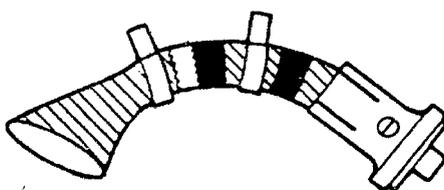


Figura 21- Multiplicador channeltron

Os íons energéticos atravessam o filtro quadripolar e se chocam com a superfície metálica, provocando a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados devido ao campo eletrostático existente e, novamente, colidem com a superfície, ocasionando a emissão de novos elétrons secundários. O processo pode se repetir de 10 a 20 vezes, dependendo do channeltron utilizado, resultando numa multiplicação eletrônica.

Um multiplicador de elétrons channeltron deve operar sob um vácuo da ordem de 10^{-6} Torr, e nunca superior a 10^{-4} Torr, devido a tensão alta aplicada e deterioração da superfície.

(6) Modos de operação do Espectrômetro de Massa

Um espectrômetro de massa pode apresentar dois modos distintos de operação: modo-íons internos e modo-íons externos:

- **Modo-íons internos:** normalmente utilizado para análise de gases neutros, ou de espécies neutras em plasmas, como no presente trabalho. Espécies neutras que penetram no espectrômetro de massa, atingem a fonte de íons para serem ionizadas. Em seguida, são focalizadas para dentro do filtro quadripolar onde são analisadas e então, detectadas pelo multiplicador de elétrons.
- **Modo-íons externos:** espécies iônicas, coletadas pelo espectrômetro de massa, e que são focalizadas para dentro do filtro quadripolar e, então, detectadas pelo multiplicador de elétrons. Neste caso, a fonte de íons é o próprio plasma e o filamento da fonte de ionização encontra-se desligado. Não será utilizado neste trabalho.

c) *Extração das espécies do plasma*

Como já foi mencionado, neste tipo de plasma encontra-se uma grande variedade de espécies que podem estar sob forma de íons e de neutros. Devido à presença de espécies carregadas e não carregadas, há dois modos distintos de extração das mesmas para dentro da câmara de análise.

(1) Extração de espécies neutras

As partículas neutras presentes no plasma penetram na câmara intermediária através do orifício cônico de 100 μm de diâmetro, por efusão do gás, que encontra-se no reator a uma pressão da ordem de 10^5 vezes maior do que a da câmara. Ao contrário da extração de partículas carregadas, a extração de partículas neutras não apresenta maiores problemas, visto que neste caso não há necessidade de campos elétricos para transporte das partículas do reator para o espectrômetro. Após atingirem a câmara intermediária, que se encontra a uma pressão

da ordem de 10^{-5} Torr, sem sofrerem colisões, penetram na câmara de análise, onde são ionizadas, focalizadas, e então analisadas no filtro de massas.

A detecção dos íons produzidos é feita através de um multiplicador de elétrons do tipo channeltron, localizado na extremidade de saída do filtro, conectado para amplificar a corrente medida (ganho da ordem de 10^{7-8} vezes).

A curva de transmissão do aparelho está na figura (22), onde pode ser verificado que, para massas variando de 1 a 70 u.m.a, a transmissão é constante.

Conforme visto na figura (11), a experiência é monitorada através de um computador AT 386, utilizando um software (Quasar) elaborado pela VG. Os espectros, com poder de resolução de uma unidade da massa ($\Delta m=1$), são registrados na memória deste computador, podendo, além do mais, serem registrados através de uma impressora.

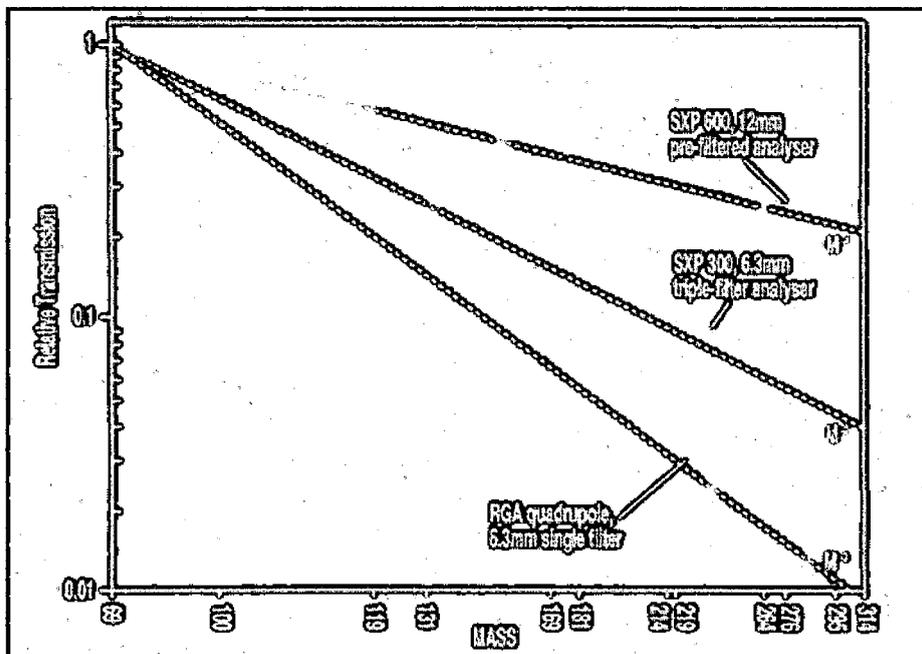


Figura 22- Curva de Transmissão do Espectrômetro de Massa

(2) Extração de espécies carregadas

Contrária à extração de neutros, a extração de íons produzidos no plasma para análises por espectrometria de massa é bastante complexa. Apesar de todas as vantagens apresentadas por esta sobre outras técnicas de análises, justificando sua utilização em vários estudos, a espectrometria de massa apresenta alguns problemas quando pretende-se fazer análise de íons. O principal problema está relacionado a perturbações que podem ser geradas no plasma, quando introduzida uma sonda contendo um orifício extrator. Para capturá-los na região da bainha catódica* é necessário aproximar a sonda do catodo, o que dificilmente não acarretaria perturbações no plasma; ou então, no caso presente, utilizar o sistema experimental coletor (vide parágrafo B.2), onde uma bainha catódica forma-se em frente ao orifício.

Afora a questão da perturbação no plasma e da presença de uma diferença de potencial adequada para a extração dos íons [49-53], dependendo das condições de trabalho (pressão, comprimento e diâmetro do orifício, espessura da bainha catódica) o íon coletado pode sofrer colisões nesta região produzindo reações químicas e atingir o espectrômetro sem mais representar o plasma original. Em se tratando da bainha, sua espessura deve ser menor que o livre caminho médio das moléculas do gás e, além disso, deve ser maior, ou da ordem de grandeza do diâmetro do orifício, de maneira a evitar que a mesma sofra colapso. No que se refere ao orifício, o seu comprimento e a pressão no seu interior são fatores relevantes à extração de íons. Dependendo das condições de trabalho os íons podem sofrer colisões no interior do mesmo [52, 53], resultando em reações químicas que alteram sua identidade.

Quando todos estes problemas são conhecidos e as condições ideais são utilizadas, o íon representativo do plasma atravessa o orifício e atinge uma outra região onde um sistema

* Na região da bainha catódica a densidade dos íons é maior e estes são acelerados pela diferença de potencial favorável aí existente.

de lentes faz com que este penetre na região do quadrupolo com uma energia adequada à análise.

No caso presente, conforme visto no parágrafo (C.1), o experimento apresenta uma região anterior à região de análise (câmara intermediária), com comprimento de 30 mm entre o orifício extrator e o orifício de entrada no espectrômetro.

Os íons que atravessam o orifício extrator podem apresentar problemas de focalização (caso os orifícios não apresentem-se bem alinhados) e, assim, não penetrarem no segundo orifício, como pode ser verificado nos resultados de Silva [60] ao utilizar um programa de simulação (SIMION) para este caso. Embora o estudo dos íons axiais possa ser realizado atualmente, um sistema de lentes deve ser introduzido entre os dois orifícios, quando se deseja uma focalização de todo o feixe de íons, como pode ser visto na figura (23). Contudo, a corrente detetada apenas com os íons axiais é bem menor, podendo alcançar valores da ordem de 10^{-17} ampères. Devido a estas limitações, o estudo dos íons não pode ser realizado no trabalho atual. Há, no caso, um erro de concepção no sistema de lentes, admitido pelo fabricante após realizado o estudo de trajetórias com o programa SIMION.

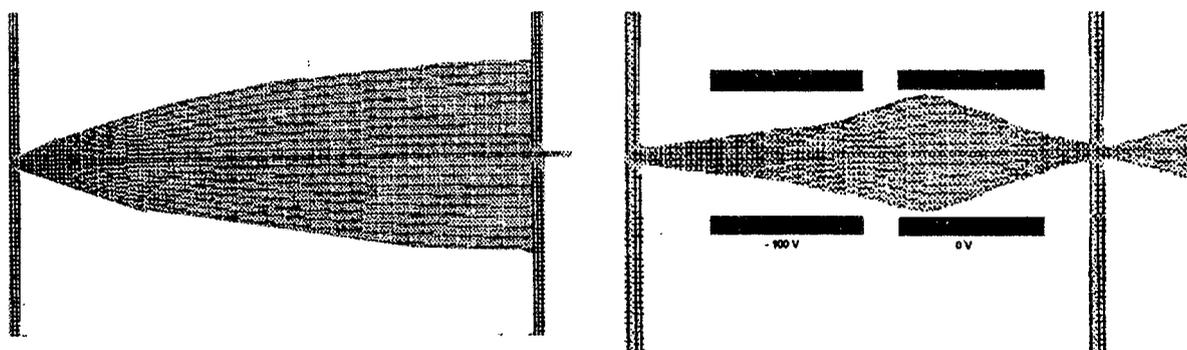


Figura 23- Simulação da trajetória dos íons no espectrômetro de massa-SIMION [60]

d) Análises das espécies

Algumas espécies formadas no plasma, detectadas neste experimento são fortes candidatas a desempenhar um papel importante no processo. Estudos envolvendo espécies tais como NH_3 , NH_2 , NH e N são encontrados na literatura [66-69]. Porém ainda não estava comprovado o envolvimento destas com a nitretação por plasma.

Além disso, a presença da impureza de oxigênio é bastante comum em reatores, como este, usado no processo de nitretação. Sabe-se, devido a trabalho já realizado neste experimento [17, 18], que, quando o oxigênio está presente na descarga elétrica, espécies como CO_2 , NO e OH são formadas durante o processamento de materiais submetidos à nitretação. Ainda não está clara a forma como estas reações são processadas, e menos ainda a relação, se existir, com o processo da nitretação.

As espécies neutras são analisadas segundo técnicas já descritas em parágrafo anterior (C.1 b-7).

A análise de íons também deve fornecer informações importantes sobre o processo, mas não é objetivo deste trabalho fazê-la.

2. Espectroscopia de Emissão

A espectroscopia de emissão é uma técnica que permite diagnosticar as espécies excitadas presentes no plasma. O estudo do comportamento de estados excitados das espécies, quando são variados parâmetros do plasma, permite que se faça um balanço cinético das mesmas e, então, um maior conhecimento da descarga elétrica utilizada pode ser alcançado. As análises são realizadas através de um monocromador Jobin-Yvon (HR 640), acoplado a uma abertura lateral de vidro presente na câmara do plasma. Esta constitui uma técnica de análise de plasmas onde perturbações não são produzidas no mesmo, durante a realização das medidas por espectroscopia óptica. Isto representa uma vantagem sobre a técnica de espectrometria de massa, a qual pode perturbar o meio analisado. A seguir são apresentados os estados excitados avaliados neste trabalho.

a) *Os Estados excitados das espécies estudadas*

(1) Estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

A banda representa uma transição do primeiro sistema negativo do íon molecular N_2^+ . Está situada, no espectro, a 3914 Å, comprimento de onda associado à transição do estado excitado $B^2\Sigma_u^+$, $v'=0$, para o estado $X^2\Sigma_g^+$, $v''=0$. O primeiro sistema negativo corresponde às transições entre estados eletrônicos do íon N_2^+ e é constituído de bandas vibracionais, cada uma apresentando uma estrutura de raias rotacionais. As bandas vibracionais e seus comprimentos de onda são mostrados na tabela (3).

Sequência $\Delta v = v' - v''$	$(v' - v'')$ $v' \rightarrow v''$	λ [Å]
-2	(0-2)	4709,2
	(1-3)	4651,8
-1	(0-1)	4278,1
	(1-2)	4236,5
	(2-3)	4199,0
0	(0-0)	3914,4
	(1-1)	3884,3
+1	(1-0)	3582,1
	(2-1)	3563,9
	(3-3)	3548,9

Tabela 3- Principais bandas espectrais do sistema do primeiro negativo do N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$, $v' \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ v'')

O estado $N_2^+(B)$ tem um tempo de vida de 62,5 ns e sua produção é descrita por alguns autores e apresentada a seguir.

□ excitação eletrônica de moléculas de nitrogênio no estado fundamental [34] pela reação,
 $N_2(X, v) + e \rightarrow N_2^+(B, v') + e + e$ Equação 8
 compreendendo uma energia de 18,5 eV.

□ excitação eletrônica do estado metaestável,

$N_2(A, v) + e \rightarrow N_2^+(B, v') + e + e$ com 12,5 eV Equação 9

Ou

$N_2(a^1\Pi_g, \omega) + e \rightarrow N_2^+(B, \omega'') + e + e$ com 10,5 eV Equação 10

$N_2^+(A) + N_2(X, v > 12) \rightarrow N_2^+(B) + N_2(X)$ Equação 11

(2) Estado $N_2(C^3\Pi_u)$

O segundo sistema positivo corresponde a transições do estado eletrônico $C^3\Pi_u$ para o estado eletrônico $B^3\Pi_g$. A tabela (4) mostra as bandas vibracionais do sistema do segundo positivo do N_2 e seus comprimentos de onda.

Sequência $\Delta v = v' - v''$	$(v' - v'')$ $v' \rightarrow v''$	λ [Å]
-3	0-3	4059,4
	1-4	3998,4
	2-5	3943,0
-2	0-2	3804,9
	1-3	3755,4
	2-4	3710,5
-1	0-1	3576,9
	1-2	3536,9
	2-3	3500,5
0	0-0	3371,3
	1-1	3339
	2-2	3309
	3-3	3285,3
+1	1-0	3159,3
	2-1	3136,0

Tabela 4- Principais bandas espectrais do sistema do segundo positivo $N_2 (C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$

O principal processo de criação do estado é,

- Excitação eletrônica de moléculas de nitrogênio no estado fundamental



- E o processo,



(3) Estado NH ($A^3\Pi$)

A banda situada em 3360 Å corresponde à transição $NH(A^3\Pi), v'=0 \rightarrow NH(X^3\Sigma^-), v''=0$.

(4) Raias atômicas de Ferro

As duas raias de ferro estudadas são as raias situadas nos comprimentos de onda de 4046,8 Å e 5615,6 Å. As raias de ferro são de difícil observação, devido às fortes emissões do primeiro sistema negativo e segundo sistema positivo do nitrogênio compreendido entre 3000 e 5000 Å.

(5) Raias atômicas de Nitrogênio

As raias do nitrogênio atômico estudadas encontram-se situadas nos comprimento de onda de 7468,3 Å e 5668 Å, enquanto que a do íon N^+ em 5679,6 Å.

(6) Raia de Hidrogênio

O hidrogênio é avaliado através da sua raia de comprimento de onda de 4861 Å, H_β da série de Balmer.

A tabela (5) apresenta um resumo das espécies estudadas por espectroscopia de emissão.

Espécies	Transições	Raias Espectrais [Å]	Energia de Excitação [eV]
N_2^+	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	3914 ($v'=0 \rightarrow v''=0$)	18,7
N_2	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	3371 ($v'=0 \rightarrow v''=0$)	11,1
NH	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$	3360 ($v'=0 \rightarrow v''=0$)	3,7
H	Série de Balmer	4861 (H_β)	12,7
N	$2p^2 \rightarrow 2p^2 3s^2$	7468 5668	12
N^+	$2p3p \rightarrow 2p3s$	5680	20,66
Fe		5616 4046	5,54

Tabela 5- Espécies estudadas por espectroscopia de emissão

b) Medida da Temperatura rotacional de N_2^+

As estruturas rotacionais das bandas vibracionais de N_2^+ são obtidas com uma resolução de 0,03 Å. Para o íon, a banda mais intensa do primeiro sistema negativo à $\lambda=3914$ Å, corresponde a transição 0-0, escolhida para o estudo.

A figura (24) mostra a estrutura rotacional da banda R ($N=N+1 \rightarrow N''=N$) da transição 0-0 do primeiro sistema negativo de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$). A variação observada nas intensidades das raias rotacionais deve-se ao spin nuclear, para o nível fundamental Σ_u^+ , onde a população dos níveis pares é menor que níveis ímpares.

A relação abaixo é aplicada aos níveis ímpares para a determinação da temperatura rotacional:

$$\text{Log} \frac{I_N}{N+1} = \frac{B'hc}{kT_R} (N+1)(N+2)$$

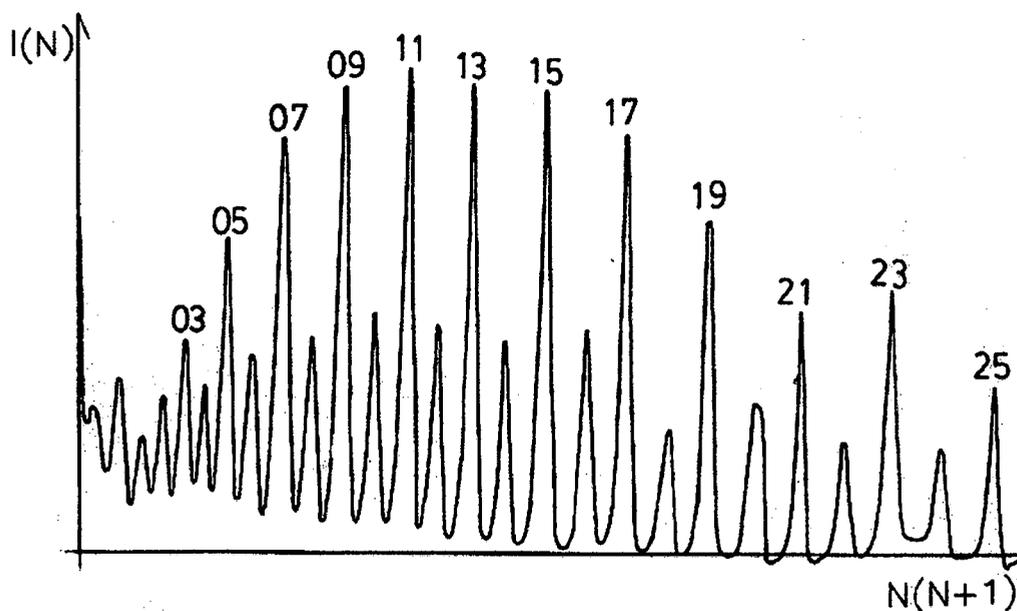


Figura 24 – Esquema representativo da estrutura rotacional da banda N_2^+

D. Considerações sobre erros

A utilização dos resultados obtidos requer que se conheçam as incertezas associadas aos mesmos. Dependendo da utilização a ser feita com as medidas, podemos, seja determinar a incerteza associada a cada medida individualmente, seja, proceder a uma avaliação geral da incerteza máxima para um grupo de medidas. No presente trabalho, o número de espectros de massa registrados é muito grande, cada um deles contendo vários picos de massa de interesse. O número de espectros ópticos também não é desprezível, e a quantidade de amostras submetidas a tratamento e análise ao longo deste trabalho é considerável. Além disso, dependendo da mistura gasosa utilizada nos experimentos, as incertezas podem apresentar valores diferentes, particularmente nos casos em que ocorrem instabilidades na descarga.

1. Espectros de massa

Em espectrometria de massa, é bastante comum, na literatura, que se apresentem os desvios estatísticos. Entretanto, neste trabalho, tanto os desvios estatísticos, como os que são associados ao equipamento podem ser considerados pequenos em relação aos desvios que têm origem nas instabilidades diversas da própria descarga. Em geral, em regime de descarga estável (ausência de microarcs, ou qualquer outro tipo de instabilidade agressiva, como na tensão de descarga), constata-se que estas oscilações não ultrapassam $\pm 10\%$ do valor medido. Na prática, o sinal de corrente do espectro fornecido pelo instrumento usado corresponde a um valor médio obtido sobre um determinado número de ciclos de medidas do sinal, automaticamente processado pelo instrumento. Este número é variável e pode ser previamente estabelecido conforme as condições presentes no sistema. Isto significa que o próprio instrumento se encarrega de minimizar os efeitos de possíveis oscilações nas medidas. Para um valor de massa escolhido, em uma varredura de uma hora, observam-se, a olho nu, ao

longo do tempo, variações lentas do sinal, mas não oscilações rápidas. Mesmo assim, optou-se por incluir estas variações na margem de erro das medidas, já que de fato o sinal corresponde a uma condição temporal arbitrária e estas variações poderão portanto influir no resultado. A observação de vários picos de massa simultaneamente (por exemplo, acompanhando-se, ao longo do tempo, as massas do espectro da água ou do ar residual - H_2O^+ , OH^+ , O^+ , etc) mostrou que essas variações eram quase sempre independentes para cada massa e, portanto, independentes da eletrônica do espectrômetro. Variações na tensão/corrente/temperatura podem acarretar alterações na cinética de formação das diversas espécies químicas, diferentemente para cada uma delas. Acreditamos dessa forma que a incerteza observada pode ser considerada como sendo resultante das diversas variações dos parâmetros elétricos da descarga e será considerada aqui como sendo a incerteza máxima sobre o sinal. Este valor é de $\pm 10\%$, medido diretamente nos espectros obtidos, e possui uma margem de segurança suficiente para a análise e interpretação das medidas. A não ser em alguns casos particulares, mencionados sempre que se fizer necessário, esta será a incerteza associada às medidas de espectrometria de massa.

2. Espectros ópticos

A análise sobre os desvios a serem considerados nos resultados por espectroscopia de emissão é análoga aos de espectrometria de massa. Desta forma a incerteza máxima sobre o sinal é $\pm 10\%$, medida diretamente nos espectros obtidos.

V. RESULTADOS

A. *Introdução*

No intuito de se compreender o processo da nitreção, estudos do plasma e também do material tratado são realizados (comportamento das espécies químicas e parâmetros do plasma correlacionados com resultados nos materiais). Diferentes técnicas de análise utilizadas possibilitam o desenvolvimento de um trabalho bastante abrangente onde resultados importantes ao assunto são alcançados e aqui apresentados.

O capítulo apresenta-se subdividido em três partes:

- ❑ Aspectos e características da descarga elétrica;
- ❑ Estudo da descarbonetação do material;
- ❑ Estudo da nitreção por plasma propriamente dita.

Cada parte apresenta resultados alcançados por diferentes técnicas de análises (análises feitas nos materiais tratados como também diagnósticos do plasma) já descritas no capítulo IV. O capítulo traz ainda todas as justificativas e discussões pertinentes ao assunto onde então apresentam-se as correlações de todos resultados alcançados.

B. Caracterização da Descarga Elétrica

1. Comportamento da Descarga Elétrica

O estudo de parâmetros macroscópicos da descarga elétrica, tais como corrente elétrica (I), tensão (V) e temperatura da amostra (T) podem fornecer dados importantes quando a busca é por compreender um determinado processo onde se utilize um plasma. Não somente análises de amostras tratadas e/ou análises das espécies do plasma podem fornecer uma compreensão sobre os processos físico-químicos do plasma, mas também uma integração destes, aliados à descrição da descarga elétrica utilizada. Neste trabalho, avaliam-se os parâmetros do plasma para as diferentes concentrações produzidas na mistura N_2-H_2 , conforme procedimento utilizado nos tratamentos dos materiais, bem como nas análises das espécies por espectrometria de massa e espectroscopia óptica.

As figuras a seguir (25) e (26), mostram a dependência da tensão da descarga elétrica e da temperatura da amostra com a corrente de descarga durante o aquecimento do material em diferentes misturas gasosas, até atingir a temperatura de aproximadamente $500^\circ C$. As curvas mostram que, a partir de 440 V, a medida que hidrogênio é introduzido, até uma concentração correspondente a 30 % da mistura, para uma mesma tensão aplicada, a corrente da descarga aumenta. O resultado indica que nesta faixa, entre 10 e 30 % de hidrogênio, determinados mecanismos reacionais são favorecidos na descarga, levando a um aumento da corrente elétrica. Estes mecanismos são conhecidos e discutidos na literatura [27]. Segundo alguns autores, mesmo pequenas concentrações de H_2 introduzidas na descarga elétrica de N_2 produzem importantes modificações nestas, já descritas no capítulo II.

A figura (26) mostra as temperaturas alcançadas no material, em função da corrente elétrica aplicada na descarga. Novamente, as misturas com concentrações de H₂ entre 10 e 30 % constituem aquelas onde temperaturas mais apropriadas para a nitreção são alcançadas (aproximadamente 500°C).

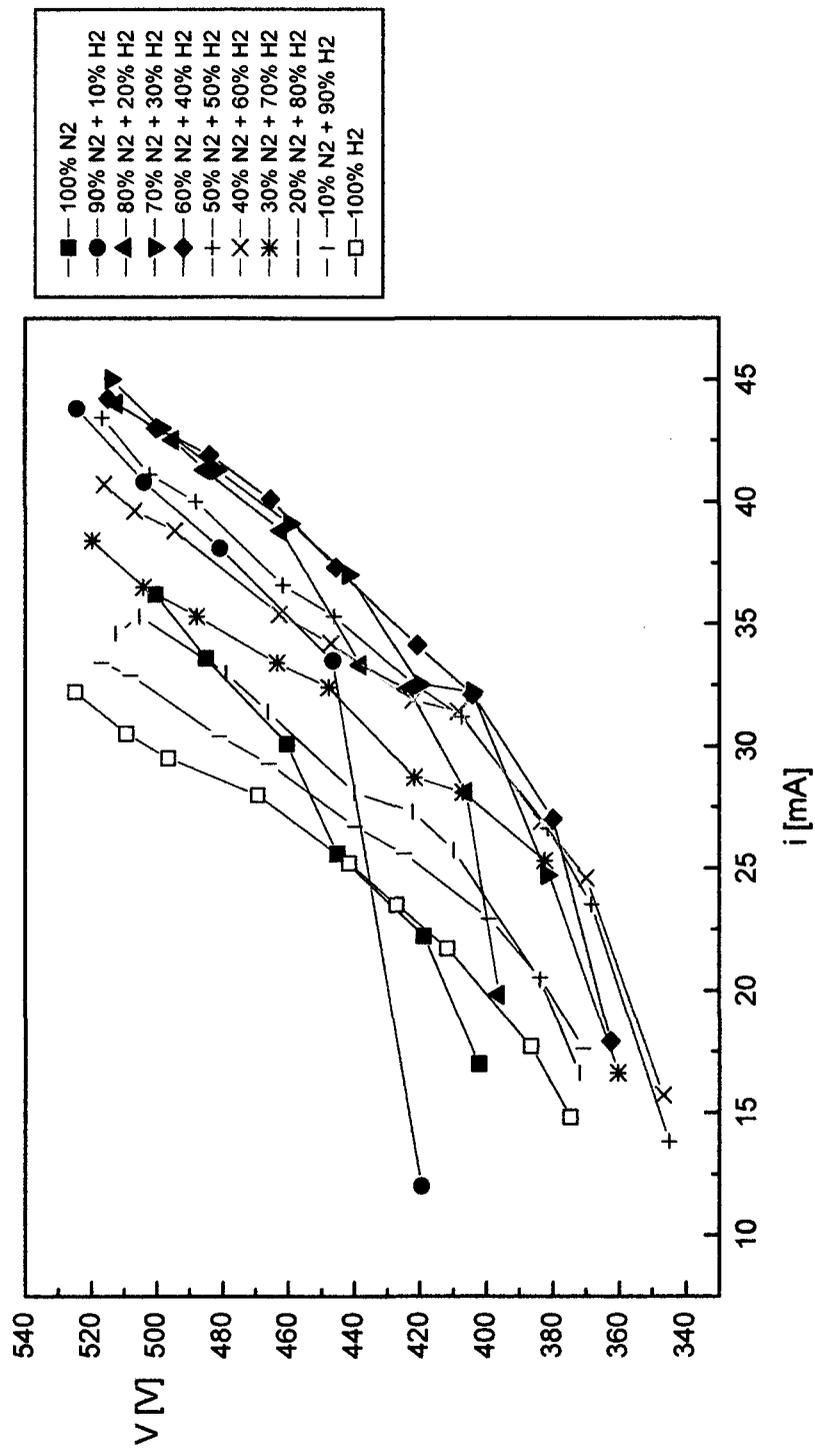


Figura 25- Comportamento da corrente e da voltagem da descarga elétrica durante o aquecimento do material em diferentes misturas gasosas

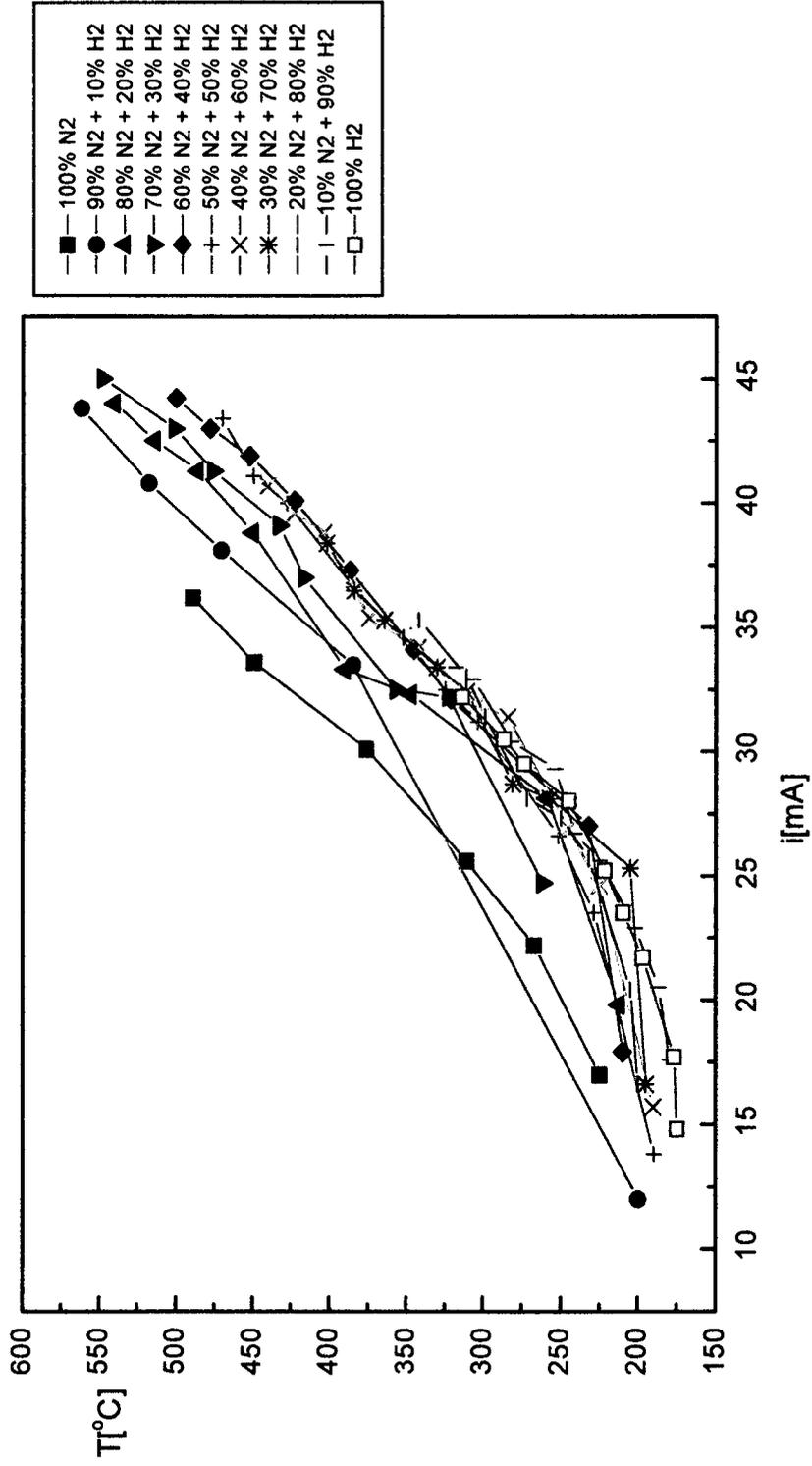


Figura 26- Comportamento da temperatura do material em função da corrente da descarga elétrica, em diferentes misturas gasosas.

Através destes resultados é possível avaliar a resposta fornecida pelo reator de nitretação, para cada mistura utilizada no trabalho.

Utiliza-se neste estudo um procedimento experimental que está bastante adequado às condições reais de tratamento por nitretação a plasma. Diferentemente de procedimentos utilizados em estudos referentes à descargas elétricas utilizadas em nitretação, onde variações produzidas na concentração de hidrogênio levam a modificações na corrente elétrica e, conseqüentemente, na temperatura da amostra (já que a tensão é mantida constante), optou-se por trabalhar com variações produzidas, não somente na concentração de hidrogênio, como também, na tensão e na corrente da descarga, mantendo assim a temperatura do material constante. Além disto, o sistema experimental utilizado para efetuar os tratamentos, constitui-se de um reator bastante rudimentar que opera também em condições reais de tratamento. Problemas de vazamento, ainda que minimizados neste trabalho, que levam à contaminação da atmosfera nitretante, por gases como o oxigênio do ar, ocorrem inevitavelmente. Embora os estudos sejam facilitados quando se utilizam sistemas mais adequados à análises do plasma, não deve-se deixar de lado a importância de trabalhar em condições reais de tratamento, pois sabe-se que contaminantes gasosos encontram-se presentes no processo e acabam por participar de reações e interferir no mesmo.

O resultado abaixo mostra o comportamento de parâmetros, tais como corrente e tensão da descarga, quando a concentração de hidrogênio varia de 0 a 100%, quando a temperatura é mantida constante, aproximadamente à 500°C. As diferentes misturas gasosas utilizam diferentes valores de corrente e de tensão da descarga elétrica de maneira a manter o material a esta temperatura.

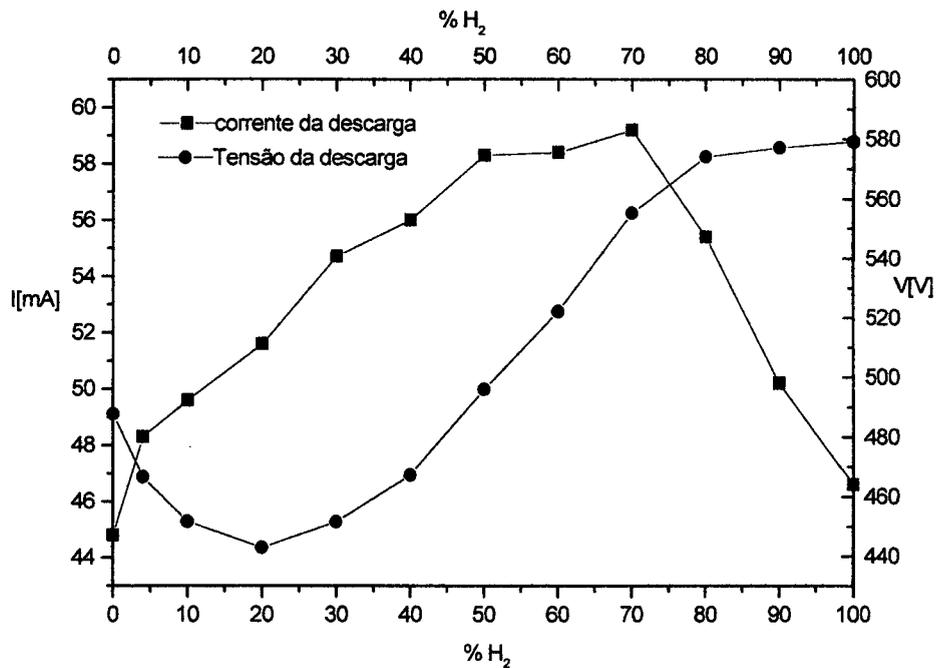


Figura 27- Comportamento da corrente e da tensão da descarga elétrica para diferentes concentrações de Hidrogênio, mantendo a pressão total da mistura e a temperatura do material constantes, 2,5 Torr e 500°C respectivamente.

2. Medida de Campo Elétrico

As medidas de campo elétrico são realizadas através de uma sonda eletrostática* introduzida na região luminescente da descarga. O campo elétrico é avaliado para todas as variações produzidas nos parâmetros da descarga elétrica tais como, concentração de hidrogênio, pressão e temperatura do material.

As curvas abaixo indicam o comportamento do campo elétrico para variações produzidas na concentração de hidrogênio da mistura gasosa.

* A sonda é constituída por dois fios de aço inox de 1 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento, revestidos por material cerâmico, separadas por uma distância de 11 mm.

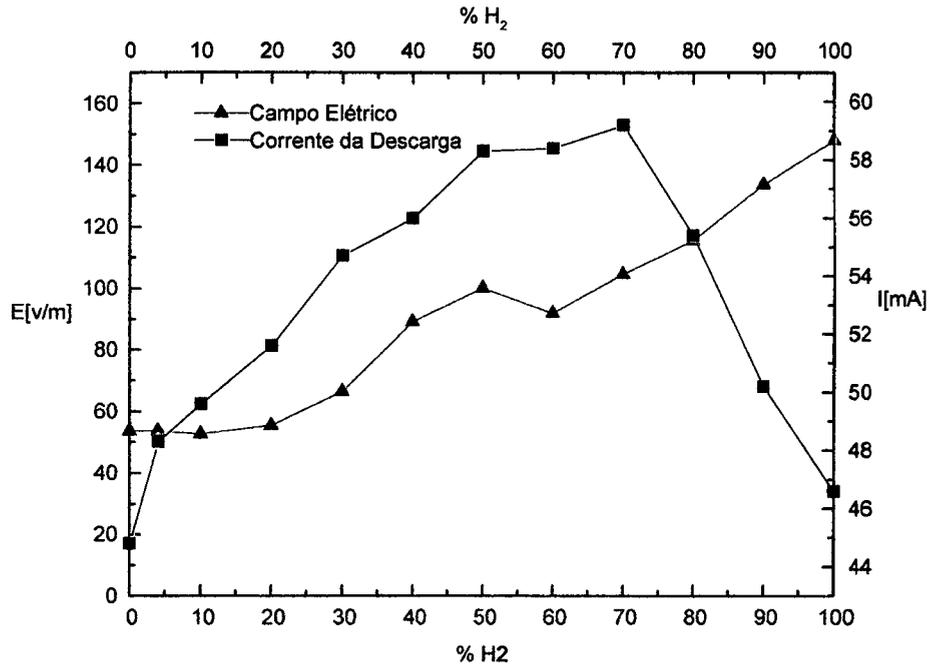


Figura 28- Comportamento do campo elétrico e da corrente para variações produzidas na concentração de hidrogênio da mistura gasosa, mantendo a pressão total da mistura e a temperatura do material constantes, 2,5 Torr e 500°C respectivamente.

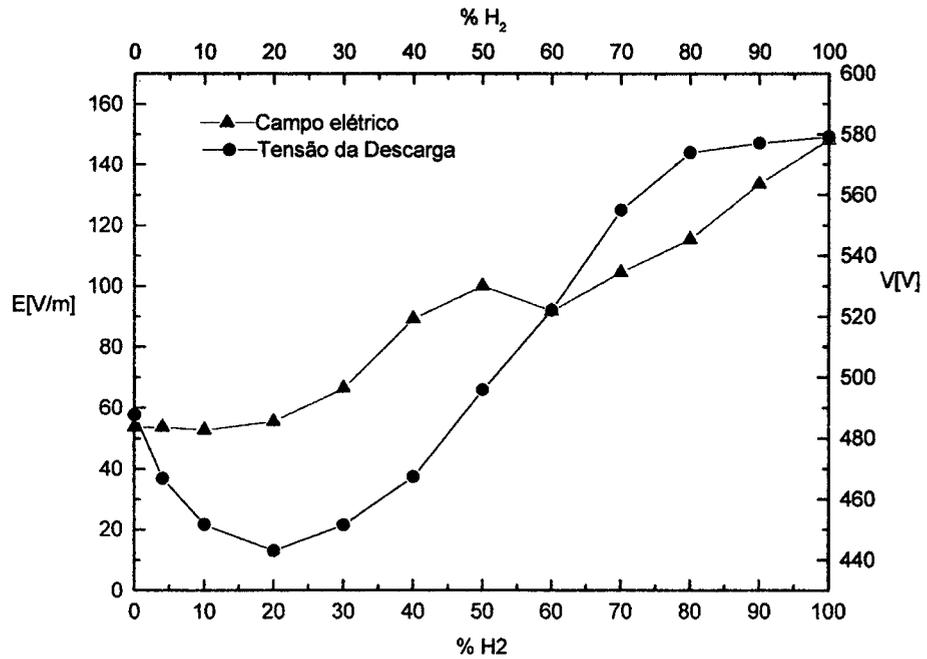


Figura 29- Comportamento do campo elétrico e da tensão para variações produzidas na concentração de hidrogênio da mistura gasosa, mantendo a pressão total da mistura e a temperatura do material constantes, 2,5 Torr e 500°C respectivamente.

Aqui, o motivo da redução no valor da tensão de descarga para baixas concentrações de hidrogênio merece uma explicação. Durante a realização do experimento, observa-se que o aumento na concentração de hidrogênio entre 0 e 20 % produz um elevado acréscimo na corrente elétrica e, portanto, na temperatura do material. Para que a temperatura do material seja mantida constante (aproximadamente 500°C), a tensão da descarga deve ser diminuída, como pode ser observado na figura (27). O procedimento resulta num campo elétrico mantido constante, neste intervalo. A partir de 20 % de H₂ ocorre uma inversão no comportamento da corrente e então, para manter a temperatura constante, a tensão e a corrente da descarga elétrica devem ser acrescidas. De maneira a evitar problemas com arcos na descarga elétrica, o processo é efetuado até aproximadamente 70 % de H₂. A partir deste valor de concentração na mistura, os aumentos não são mais produzidos.

O comportamento do campo elétrico também é avaliado para variações produzidas na pressão e na temperatura de tratamento. O aumento na temperatura resulta em uma diminuição no campo elétrico medido e à pressão de 2,5 Torr, a intensidade do campo elétrico medido é mínima.

3. Medida da Temperatura do Gás

Para avaliação da temperatura do gás pode-se utilizar o espectro rotacional da transição 0-0 do primeiro sistema negativo do $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$, conforme descrição feita no cap. IV, parágrafo C.2.b. Esta temperatura é medida e avaliada para todas as variações produzidas nos parâmetros da descarga elétrica e comparadas com medidas efetuadas, através de um termopar, acoplado ao material tratado. A seguir são apresentados exemplos de obtenção da mesma para duas diferentes misturas gasosas (90%N₂+10%H₂ e 50%N₂+50%H₂). Observa-se que as temperaturas medida através do espectro rotacional, citado acima, está em concordância com as medidas de temperaturas efetuadas na amostra, através do termopar.

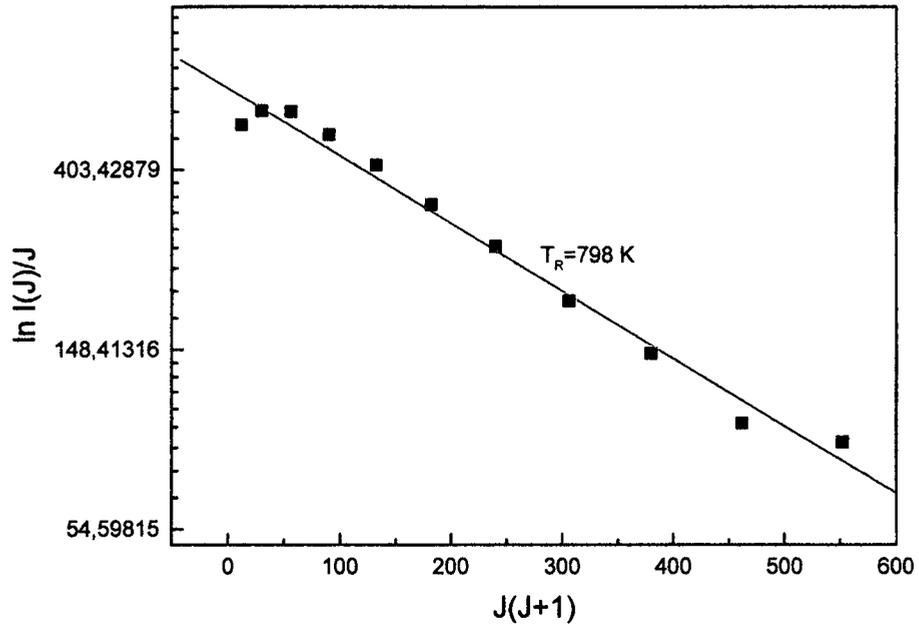


Figura 30- Gráfico de $\ln(I(J)/J)$ em função de $J(J+1)$, construído a partir do espectro rotacional de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ para uma descarga efetuada em 90% N_2 + 10% H_2 .

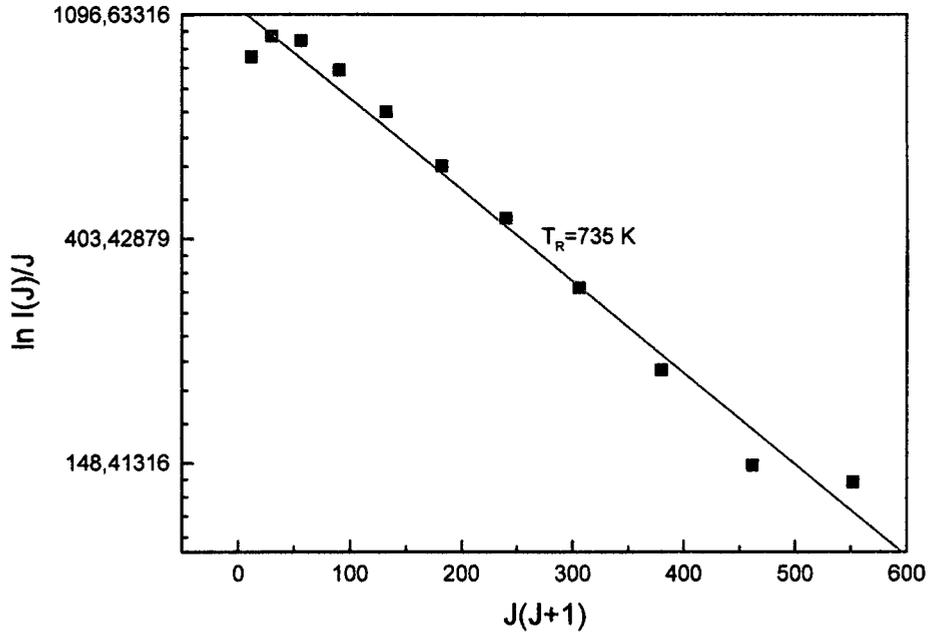


Figura 31- Gráfico de $\ln(I(J)/J)$ em função de $J(J+1)$, construído a partir do espectro rotacional de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ para uma descarga efetuada em 50% N_2 + 50% H_2 .

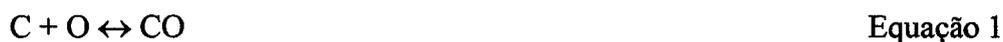
C. A Descarbonetação durante o Processo de Nitretação por Plasma

Com o crescimento da utilização de plasmas em tratamentos superficiais de aços, trabalhos que buscam compreender a interação das espécies deste plasma com a superfície do material passam a desempenhar um importante papel no desenvolvimento das tecnologias que envolvem estes processos. Não é difícil perceber que o domínio destes tratamentos será realmente alcançado quando tornarem-se conhecidas as espécies fundamentais que participam destes processos e as condições favoráveis para que ocorram as reações de formação das mesmas. Paralelamente aos mecanismos de formação das espécies que desempenham um papel direto nos processos, outras reações também podem ocorrer. Estas não devem ser desprezadas, pois podem estar relacionadas indiretamente com o processo estudado. Este parece ser o caso de reações com carbono que, durante o processo da nitretação por plasma, podem se processar na superfície do aço, resultando na descarbonetação deste [70-77]. Assim, esta descarbonetação de aços durante tratamentos superficiais por plasma, resultante da interação deste plasma com a superfície do material é estudada. Além disso, procura-se estabelecer sua relação com o processo de nitretação por plasma nestes materiais. Este estudo, já publicado [70, 71 e 78], também foi objeto de estudo de uma Dissertação de mestrado realizada neste laboratório, onde podem ser encontrados muitos detalhes aqui omitidos.

1. Misturas contendo Oxigênio

A análise do plasma por espectrometria de massa, simultaneamente à realização do processo de nitretação, possibilita a detecção da espécie neutra CO_2 . Esta espécie, que é formada

devido à presença de oxigênio nas descargas, já é detectada quando este encontra-se em baixas concentrações ou apenas como impureza na atmosfera gasosa [17, 18]. A figura (32) mostra o espectro de massa para uma atmosfera de N₂ puro, com uma concentração de oxigênio de 1,3%, pressão total de 3 Torr e uma temperatura de 500°C. Pode-se perceber a presença do pico $m/z=44$ referente à espécie neutra CO₂. Sua identificação é realizada através da energia de ionização (13,77 eV) [18] e sua intensidade leva a acreditar que esta não constitui apenas uma impureza do sistema. Algumas reações que poderiam dar origem à espécie. São:



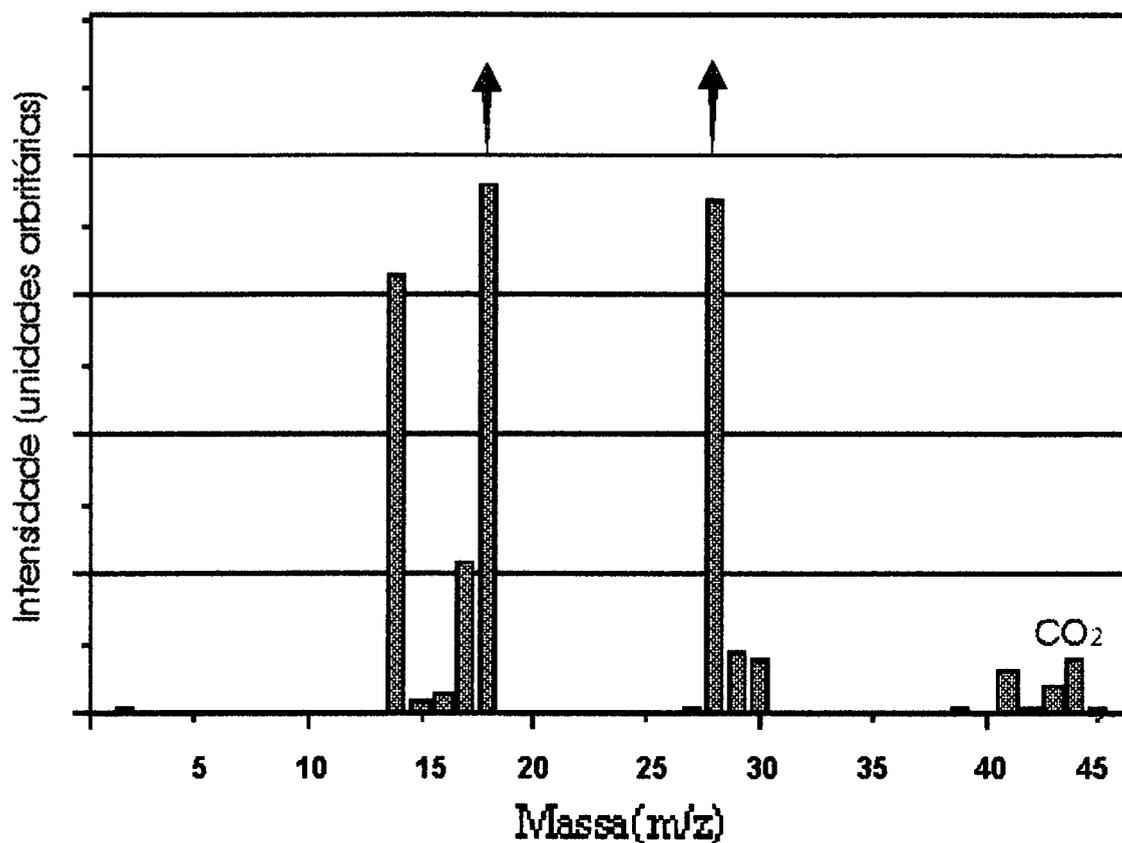


Figura 32 – Espectro de massa de N_2 com 1,3% de oxigênio.

As flechas indicam que as correspondentes intensidades estão saturadas.

Com um estudo mais detalhado, é possível comprovar sua formação à medida que oxigênio é introduzido na mistura gasosa N_2-H_2 , em concentrações que variam de 0 a 6%. A temperatura da amostra é de $500^\circ C$ e a pressão total do gás é de 3 Torr. O experimento é efetuado durante aproximadamente 1 hora em regime de fluxo constante, de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. A corrente elétrica varia de (80-100) mA, correspondendo a uma variação de densidade de (4,5-5,6) mA/cm^2 , e a tensão varia de (400-650)V. A intensidade do pico correspondente a $CO_2(I_{44})$ é medida em relação à soma de todas as intensidades de espécies presentes em cada espectro de massa (I_{44}/I_{total}). Cada ponto nas curvas representa, então, a fração da espécie CO_2 encontrada na atmosfera do sistema, em função da concentração de oxigênio. As curvas da figura (33) mostram a formação da espécie, bem como um crescente aumento no teor de carbono disponível em fase

gasosa, proveniente do material. O carbono é provavelmente liberado da amostra através da difusão, ativada pela interação das espécies do plasma com átomos do material, e também pelo gradiente de concentração de carbono existente no sistema plasma-amostra. Quando materiais com maiores quantidades de carbono são utilizados, tem-se um acréscimo na formação da espécie, bem como quando se tem uma maior disponibilidade de oxigênio (maior concentração) no plasma.

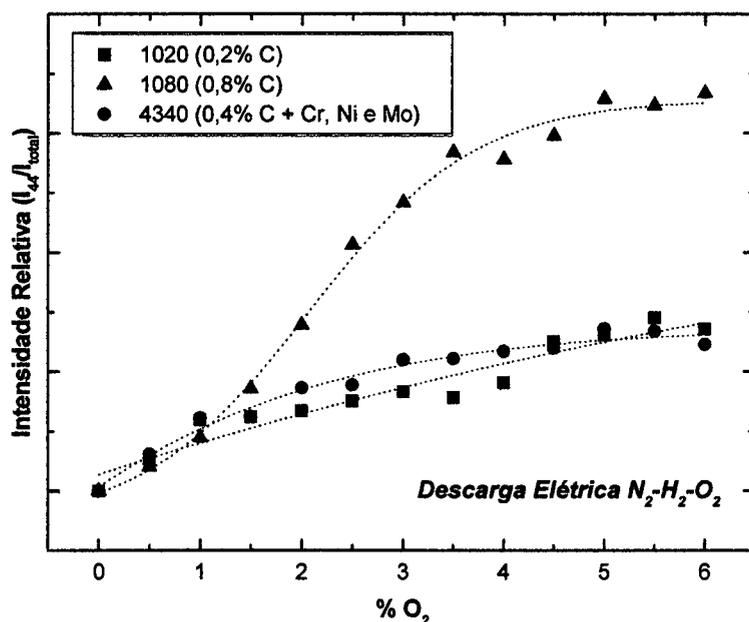


Figura 33 – Formação de CO_2 ($m/z = 44$) em descarga $N_2-H_2-O_2$, à uma temperatura de $500\text{ }^\circ C$, pressão de 400 Pa (3 Torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6%. I_{total} corresponde a intensidade total dos picos observados no espectro.

As curvas indicam que o processo tende a uma estabilização na formação da espécie CO_2 a partir de 5% de oxigênio na mistura gasosa. Esta estabilização ocorre, provavelmente porque, à medida que o nitrogênio penetra na rede do ferro, ocupando seus interstícios, a oferta de carbono superficial tende a diminuir. Além disso, a provável oxidação da superfície do material também pode constituir uma barreira à saída de carbono na superfície. O mesmo monitoramento é feito para três materiais contendo diferentes teores de carbono, sendo que um destes contém elementos de liga (AISI 1080, com aproximadamente 0,8% de carbono; AISI 1020, com

aproximadamente 0,2% de carbono; e a liga de ferro AISI 4340, com 0,5-0,8% de cromo, 1,8% de níquel e 0,25% de molibidênio, com aproximadamente 0,4% de carbono). De maneira geral, as análises da figura indicam uma maior formação de CO₂ à medida que utilizam-se materiais com maiores teores de carbono. O comportamento não esperado da curva quando é utilizado o material AISI 4340 é explicado por Silva [78], através da presença de cromo e molibidênio na liga. Estes elementos podem encontrar-se no material na forma de carbonetos mais estáveis que a cementita (Fe₃C), como pode ser observado no diagrama de energia livre de Gibbs.

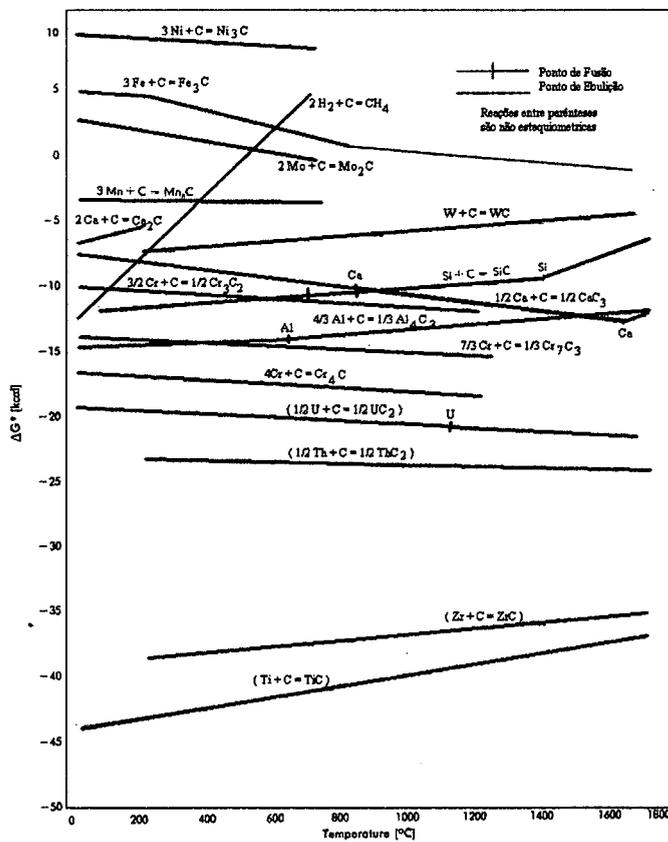


Figura 34 - Diagrama de energia livre de Gibbs para carbonetos [79]

Ao contrário do caso de análise do plasma, a comprovação da descarbonetação através de análises no material nitretado torna-se complicada, uma vez que a presença camada de nitretos tende a mascarar-la. Após a formação superficial da camada de nitretos, a avaliação de uma

camada descarbonetada também superficialmente fica dificultada, como pode ser observado na figura (35), através da micrografia de uma amostra tratada em uma descarga N_2-O_2 por 2 horas, à temperatura de $500^\circ C$ e à pressão de 3 Torr. A corrente e a tensão são 120 mA e 660 V, respectivamente.

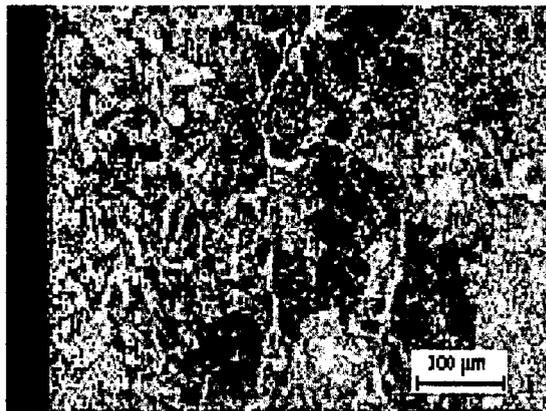


Figura 35 - Micrografia ótica da superfície do aço 1080 tratado durante 2 horas à $500^\circ C$ e pressão de 400 Pa (3 Torr) em atmosfera de N_2-O_2 .

Uma maneira encontrada para melhor avaliar é a substituição do N_2 por Ar nas misturas com oxigênio. De fato, tratamentos por plasma de $Ar-O_2$ podem servir para complementar o estudo. Neste caso, tem-se a vantagem de observar-se a descarbonetação, na ausência de nitretos. Aqui, no lugar da liga AISI 1080, utiliza-se a AISI 1045, contendo aproximadamente 0,45% de carbono (este foi o material com maior concentração de C encontrado comercialmente para substituir o AISI 1080 que havia terminado). Através do monitoramento da espécie CO_2 , é possível verificar que, para as mesmas condições usadas, sua formação é diferente nas duas misturas usadas, como pode ser visto nas figuras (33) e (36). Na verdade, por acreditar-se que este seja um fenômeno resultante da interação das espécies do plasma com a superfície do material, pode-se atribuir as diferenças entre as curvas às diferentes formas de interação das espécies de um plasma de N_2 para as espécies de um plasma de Ar com a superfície. Assim, como resultado, espera-se que a formação de CO_2 pode se dar também de diferentes formas.

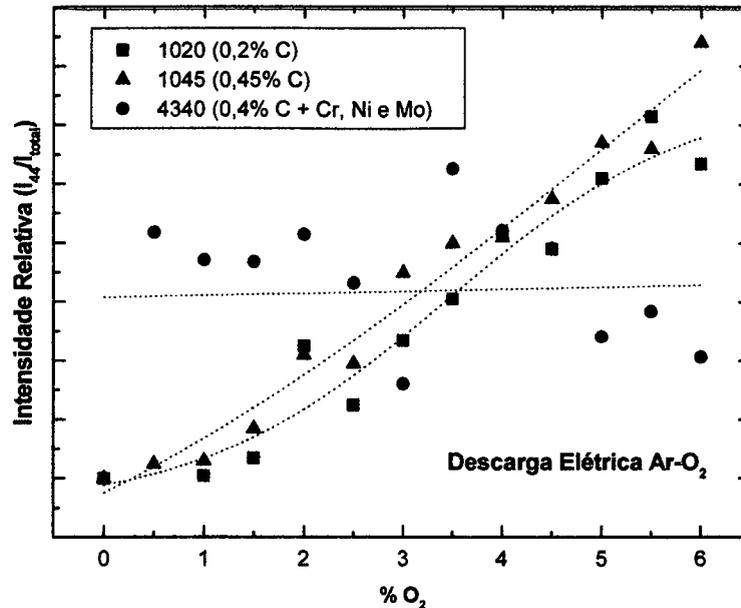


Figura 36 – Formação de CO₂ ($m/z = 44$) em Ar-O₂, à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 Torr) e tempo de 1 hora. A concentração de oxigênio foi variada de 0 a 6%.

As curvas referentes às amostras de aço 1020 e 1045 apresentam um aumento da intensidade da espécie CO₂, quando se aumenta a concentração de oxigênio na mistura. Aqui, o aumento ocorre a uma taxa aproximadamente constante, como poderia se esperar, pois o nitrogênio não está presente para dificultar a oferta de carbono decorrente da formação de nitretos superficiais. Além disso, óxidos possivelmente formados podem estar sendo decompostos pelos choques causados por espécies de argônio presentes no plasma (sputtering). Mais uma vez, o comportamento de CO₂ para a liga AISI 4340 difere do que é apresentado pelas ligas que contêm apenas carbono (AISI 1020 e 1045). Aqui, além da presença dos carbonetos estáveis de Cr e Mo que prejudicam a saída de carbono para a atmosfera, impedindo assim a formação de CO₂, também a instabilidade observada nessas medidas pode estar prejudicando de alguma maneira os resultados. No entanto, parece haver um indicativo de que o processo

depende tanto da interação plasma-superfície, quanto da composição do material utilizado no tratamento.

A descarbonetação no material pode ser observada também a partir das análises das amostras tratadas em Ar-O₂, a 500°C, a uma pressão de 3 Torr, corrente e tensão de 100mA e 470V, respectivamente. Após 2 horas de tratamento, uma camada superficial ferrítica contínua de aproximadamente 20 µm é obtida, onde espécies do plasma interagem com a superfície do material, dissolvendo as ilhas de perlita.

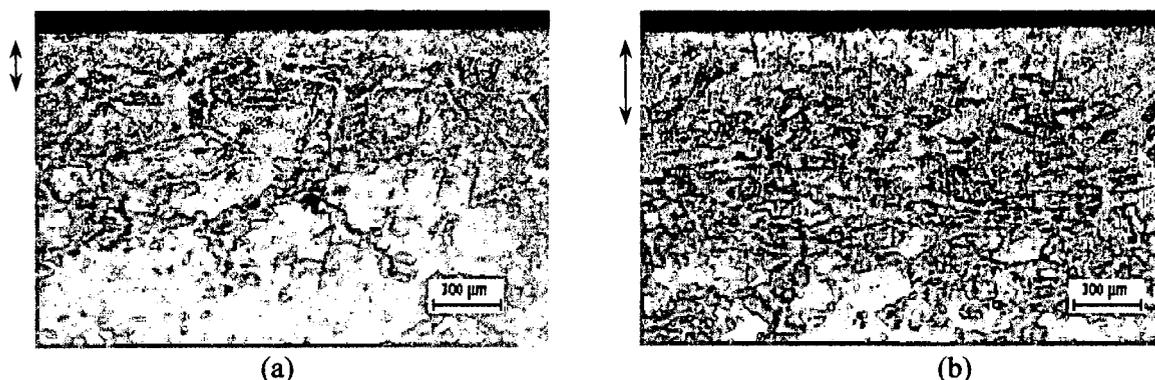
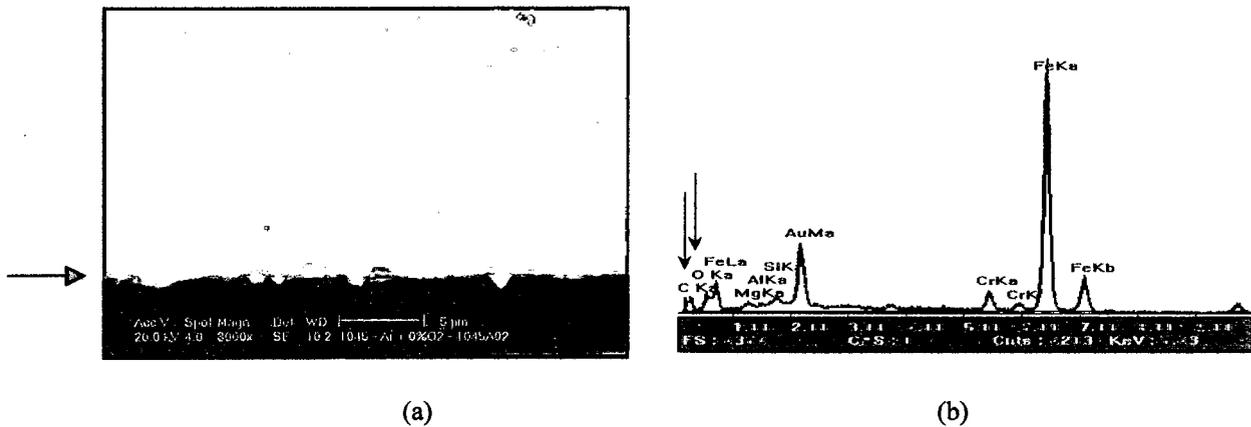


Figura 37 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado durante 2 horas à 500°C e pressão de 400 Pa (3 Torr) em atmosfera de (a) Ar-6%O₂ e (b) Ar-puro

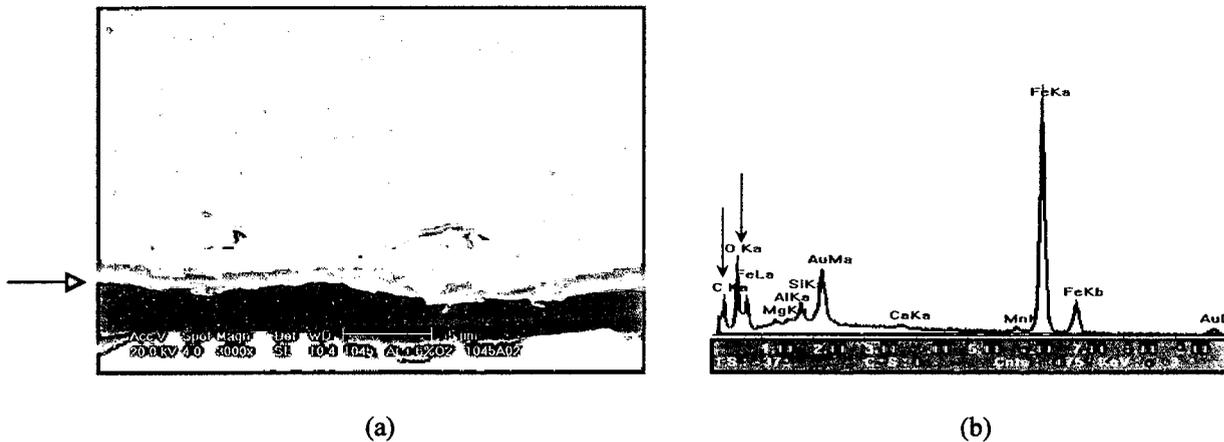
Resultado semelhante foi observado também por Nosratinia[74] e Manory[75-77] ao realizarem seus estudos sobre o processo da nitretação em misturas N₂-H₂. Este último sugere que a ocorrência da descarbonetação deva-se a reações superficiais com hidrogênio.

A ocorrência da descarbonetação é independente da presença de oxigênio na mistura gasosa, que apresenta, no entanto, um papel importante na detecção de sua ocorrência (formação de CO₂), além de interferir no processo. Na realidade, a presença do oxigênio, apesar de facilitar a detecção do processo, representa uma barreira à oferta de carbono. As figuras 37 (a) e (b) mostram uma camada descarbonetada de maior espessura quando O₂ está ausente da mistura gasosa. Este fenômeno pode ser explicado pela presença da camada de óxido, comprovada

através das análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) nas figuras (38) e (39). Quando é utilizada uma mistura de Ar-O₂, uma camada de óxido forma-se na superfície, limitando a saída de carbono do material. Logo abaixo da camada de óxido, o carbono tende a acumular-se, o que provavelmente resultará, após determinado tempo de tratamento, na redução na taxa de formação de CO₂.



(a) (b)
 Figura 38 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar puro por 2 horas, a 500°C e 400Pa (3 Torr).
 (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta);
 (b) Microanálise por energia dispersiva mostrando resíduos de oxigênio e carbono.



(a) (b)
 Figura 39 – AISI 1045 tratado em plasma de Ar-6%O₂ por 2 horas, a 500°C e 400Pa (3 Torr).
 (a) Micrografia Eletrônica realizada na superfície da amostra (indicada pela seta);
 observa-se uma camada branca;
 (b) Microanálise por energia dispersiva, observa-se o pico de oxigênio e carbono

A busca do sistema *Amostra/Plasma* pelo equilíbrio, associada à reatividade, tanto das espécies do plasma como dos átomos da amostra, é a responsável pelo processo da descarbonetação. A utilização de uma mistura gasosa que não contenha carbono fornece o

aparecimento um gradiente de concentração na superfície do material e, como consequência, átomos contidos neste tendem a deslocar-se rumo ao plasma em busca do equilíbrio. Uma descarbonetação que, em processos convencionais ocorre a temperaturas mais altas (acima de 900°C), na nitreção por plasma, a temperaturas de apenas 500°C , é facilitada pela interação das espécies reativas do plasma com a superfície do material. Esta cria condições para a ocorrência do processo. As micrografias abaixo mostram que, de fato, apenas as amostras tratadas por plasma, e não em fornos convencionais, apresentam uma superfície descarbonetada a esta temperatura (500°C).

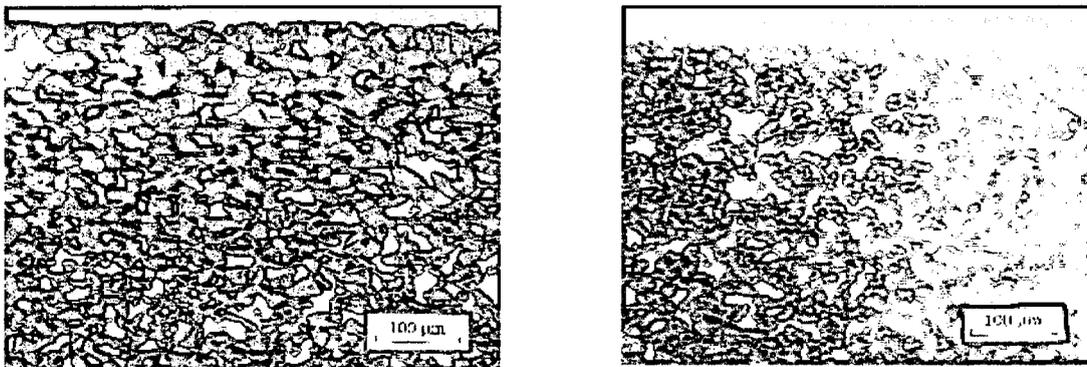


Figura 40 – Amostras do AISI 1045 tratado durante 1 hora em uma descarga de H_2 puro à 500°C e 400 Pa (3 Torr) em (a) forno de plasma e (b) forno convencional.

2. Misturas contendo Hidrogênio

A descarbonetação pode também ocorrer quando hidrogênio está presente na mistura gasosa. As análises do plasma por espectrometria de massa possibilitam a detecção das espécies C e CH_3 que, até então, não haviam sido avaliadas. À medida que maiores concentrações de hidrogênio são utilizadas na atmosfera gasosa, verifica-se, através da curva contida na figura (41), uma maior formação de CH_3 . Observa-se que a intensidade de CH_3 detectada tem um

aumento de aproximadamente 25% de seu valor inicial, quando a concentração de H₂ alcança 100%. Já a intensidade de C, para a mesma variação da concentração de H₂ reduz para menos da metade de seu valor inicial. Este resultado pode ser um indicativo de que nem todo carbono liberado é utilizado na formação de CH₃.

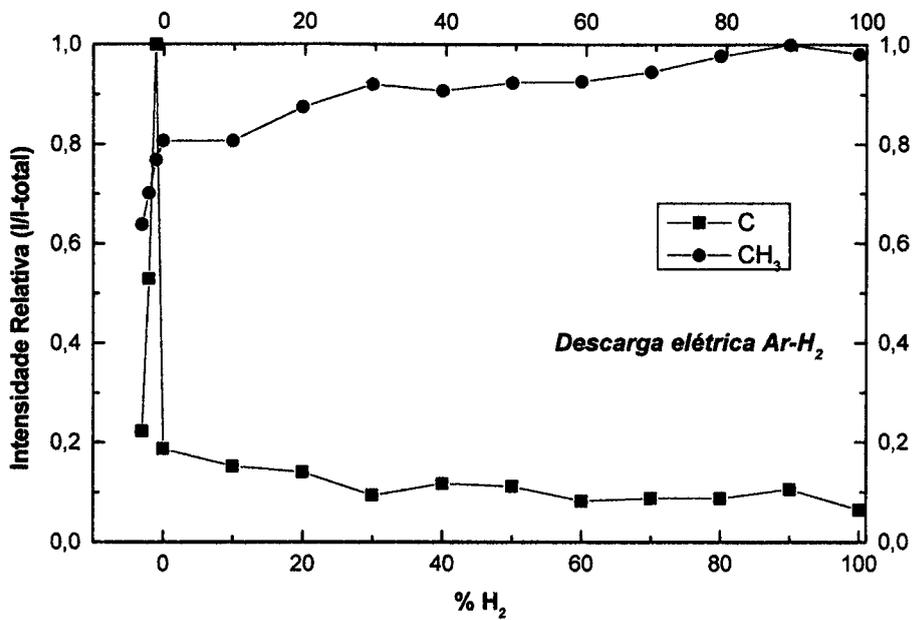


Figura 41 – Variação da concentração de CH₃ (■) e de C (●) em descargas de Ar-H₂. O tratamento foi realizado à uma temperatura de 500°C, pressão de 400 Pa (3 torr) e tempo de 2h. A concentração de hidrogênio foi variada de 0 a 100%. Os pontos abaixo de 0% de H₂ correspondem ao “período” de aquecimento da amostra, sem a presença de hidrogênio.

O comportamento da curva de CH₃ sugere que se esteja caminhando para uma saturação de formação da espécie. Além disso, consegue-se comprovar a liberação de carbono para a atmosfera (difusão) durante o aquecimento (sem a presença de H₂) e o consumo de carbono livre, na região da superfície do material, assim que se inicia a introdução de hidrogênio no reator. Manory et al. aventam, sem no entanto demonstrar, em seus estudos a formação das espécies CH₃, CH₂ e CH. As espécies CH₂ e CH não são detectadas no presente experimento. Contudo, suas ausências não significam necessariamente que estes não sejam formados durante o tratamento. Talvez estes radicais não sejam detectados devido a suas altas reatividades e menor

tempo de vida. Este tratamento é realizado por 2 horas à temperatura de 500° C e à pressão de 3 Torr. A corrente varia de (43-60) mA, correspondendo a densidades de corrente de (2,4-3,4) mA/cm², e a tensão de (400-500)V. Estas análises por espectrometria de massa são bastante difíceis, pois estas massas apresentam intensidades bastante baixas no espectro, além de problemas de instabilidades nos picos. É utilizada a técnica da energia de ionização descritas no capítulo IV. Abaixo, segue uma tabela contendo dados sobre a energia de ionização destas espécies. Nestas condições, apenas a presença das espécies C e CH₃ são garantidas no espectro pelas medidas realizadas.

Espécie	Energia de ionização da espécie[eV]	Energia aplicada aos elétrons no espectrômetro de massa[eV]
C	10,5	13
CH ₃	9,81	13

Tabela 1- Energia de ionização das espécies C e CH₃.

As micrografias ópticas nos materiais comprovam a descarbonetação na presença de hidrogênio.

Concentração de Hidrogênio

Como pode ser visto nas figuras 42 (a) e (b), maiores concentrações de hidrogênio tendem a produzir diferentes características nas espessuras de camadas descarbonetadas. As condições utilizadas nos experimento são as seguintes: mistura de Ar-4%H₂, é utilizada uma corrente de 70 mA e uma tensão de 400V e a mistura Ar-25%H₂, uma corrente de 90 mA e uma tensão de 380V; ambos por 2 horas, à temperatura de 700C e à pressão de 3 Torr.

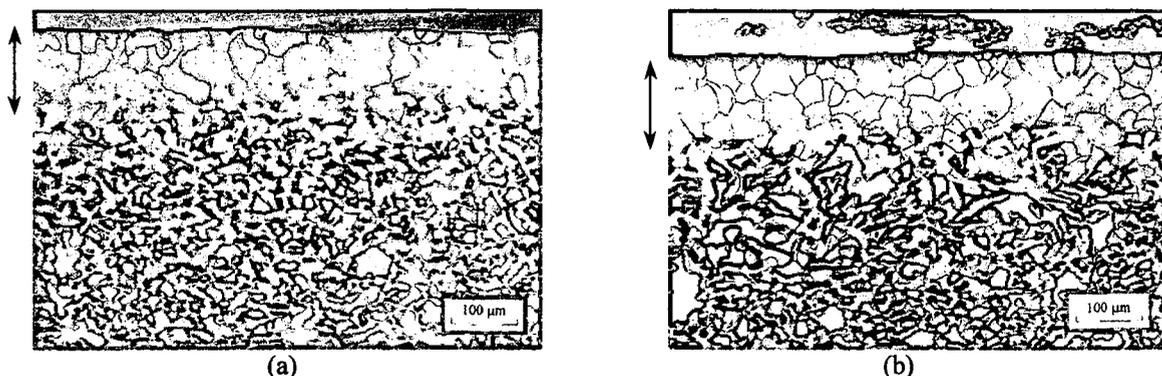
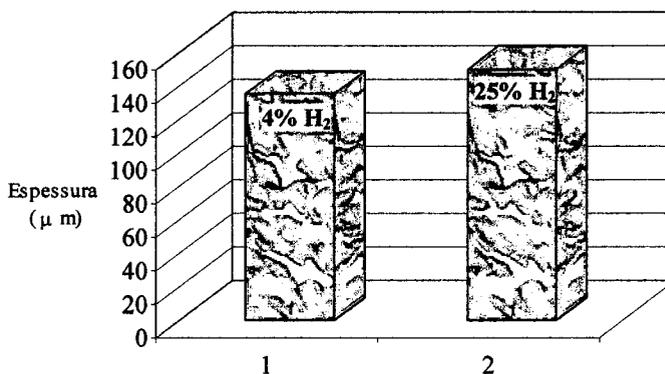


Figura 42 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado por 2 horas à 700°C e pressão de 400 Pa (3torr) em atmosfera de (a) Ar-4%H₂ e (b) Ar-25%H₂.



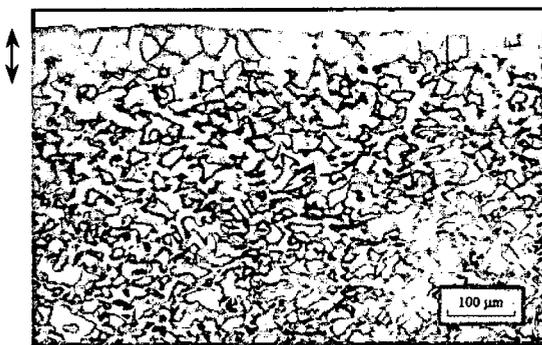
(c) Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao aumento da concentração de hidrogênio. A coluna 1 mostra o resultado para 4% de hidrogênio e a coluna 2 apresenta o resultado para 25% de hidrogênio.

Pode-se constatar que, apesar de se usar atmosferas contendo concentrações de hidrogênio variando de aproximadamente quatro vezes, o aumento da espessura da camada descarbonetada não é tão evidente, pelo menos no que diz respeito exclusivamente à camada puramente ferrítica. Este resultado está de acordo com as análises por espectrometria de massa para a formação da espécie CH₃, onde o aumento da curva não é intenso, sugerindo a idéia de uma saturação na formação da mesma. Possivelmente, átomos no interior do aço que não interagem com as espécies do plasma encontram dificuldades para sair da estrutura, dificultando

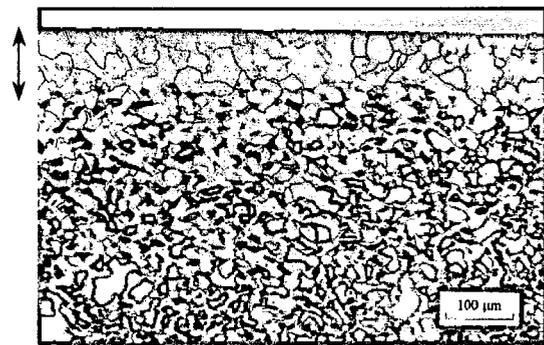
assim a ativação do processo de difusão. A formação inicial de uma camada ferrítica no material acaba por apresentar-se como uma barreira à saída de átomos de carbono mais internos. Também são variados os parâmetros como pressão, temperatura e tempo.

Tempo

Amostras tratadas em tempos de 7 min, 1 h e 2 h podem ser avaliadas através das figuras 43 (a), (b) e (c). A mistura gasosa onde efetua-se o plasma é Ar-4% H_2 , à pressão de 3 Torr e temperatura de 700°C. A corrente de descarga apresenta valores entre (70-90) mA e a tensão é de aproximadamente 400V. O aumento do tempo de tratamento resulta em um aumento na camada descarbonetada. As diferenças nas espessuras são melhor observadas nas amostras tratadas em tempos curtos fig.43 (a) e (b), indicando novamente que o processo caminha para uma saturação na espessura descarbonetada.



(a)



(b)

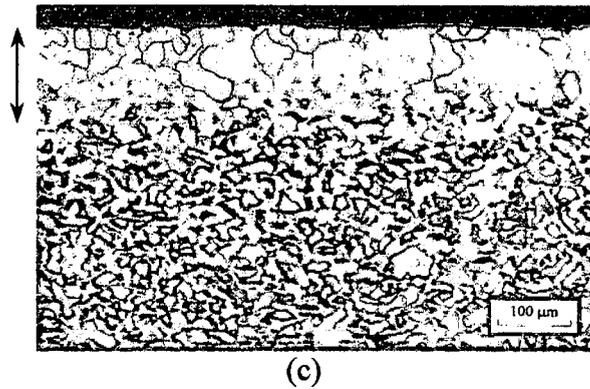
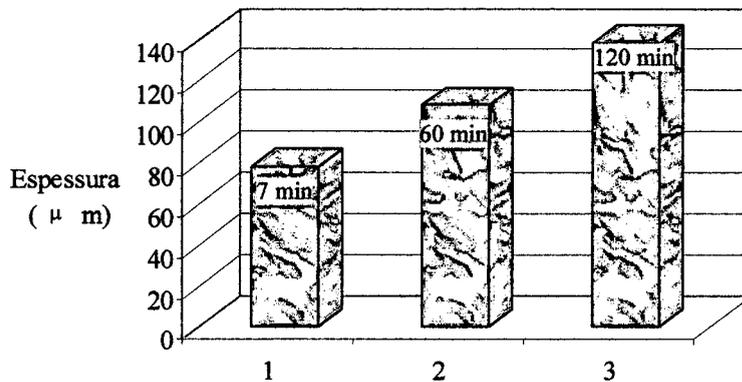


Figura 43 – Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% H_2 À 700°C e 400 Pa (3 torr) (a) 7 min. (b) 1 h. e (c) 2 h.



(d) – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação ao tempo de tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 7 minutos, a coluna 2 apresenta o resultado para 60 minutos e a coluna 3 mostra o resultado para 120 minutos de tratamento.

Temperatura

Estudos sobre a temperatura complementam o aspecto difusivo do processo. Os tratamentos são realizados em uma mistura de Ar-4% H_2 , por 2 horas, a uma pressão de 3 Torr. As correntes e tensão da descarga apresentam os valores de 20 mA e 260 V, 40 mA e 320 V, 50 mA e 550 V, para 300, 500, 700 °C, respectivamente. Neste caso, não é apresentada a ilustração

das espessuras de camada descarbonetada em relação à temperatura, pois somente na amostra tratada a 700°C observa-se uma camada bem definida (aproximadamente 120 µm).

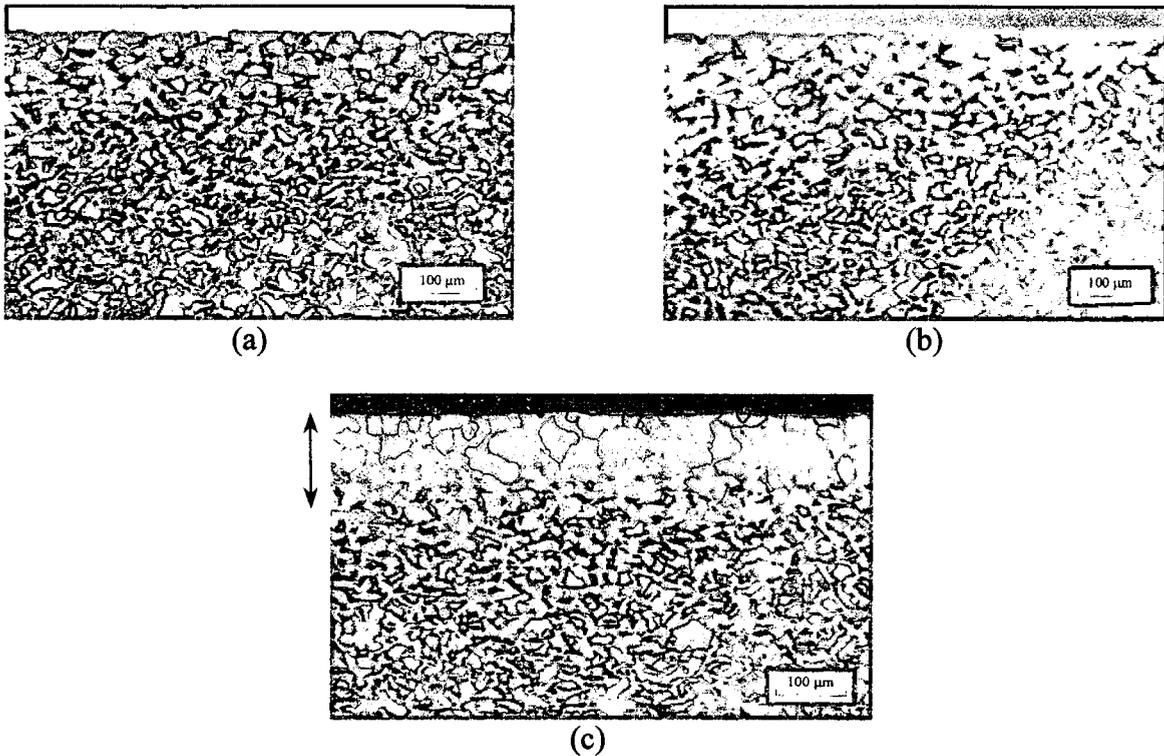


Figura 44 - Micrografia ótica do aço 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% H_2 por 2 horas e a 400 Pa (3 torr) à (a) 300 °C, (b) 500 °C e (c) 700°C.

O aumento da temperatura facilita o fluxo difusivo de átomos de carbono dentro da estrutura cristalina do material para a superfície, aumentando desta maneira a descarbonetação do aço pelo plasma. Observa-se que a 300°C parece já haver um início de descarbonetação no material. Este resultado é bastante importante pois a faixa de (300-400)°C é tipicamente a temperatura de realização de limpezas prévias de amostras, em atmosferas de hidrogênio, submetidas a tratamentos por plasma. Resultados apresentados por Manory [75-77] também mostram a descarbonetação quando uma descarga de H_2 é realizada previamente ao processo de nitretação. Segundo o autor, as reações com hidrogênio tendem a remover o carbono e o oxigênio, resultando uma superfície constituída preponderantemente por átomos de ferro,

altamente reativa. Na realidade, o autor refere-se à descarbonetação como resultado de reações iniciais durante o processo da nitretação, já que resulta na formação de uma superfície ferrítica onde o coeficiente de difusão, tanto para o carbono (C) como para o nitrogênio (N) é maior. Como consequência, ocorre uma intensificação tanto na nitretação quanto na nitrocementação.

Pressão

As variações produzidas na pressão também apresentam resultados indicativos do aumento da espessura da camada descarbonetada quando a pressão gasosa da descarga elétrica é aumentada. A discussão sobre alterações produzidas nesta variável do plasma é delicada e complexa, uma vez que elas estão relacionadas com o comportamento de parâmetros do plasma tais como campo elétrico e bainha catódica. A bainha tende a ter sua espessura reduzida quando se aumenta a pressão. Com isto, tem-se dois efeitos opostos: (1) o percurso médio das partículas (íons e neutros) que levam energia para a amostra (responsável pela temperatura e pelas reações na superfície) diminui, fazendo com que em tese, elas encontrem uma menor densidade de partículas do gás para colidir durante o percurso de travessia da bainha; (2) por outro lado, como a pressão foi aumentada, a densidade de partículas neutras também aumenta, aumentando assim a frequência de colisões das espécies reativas com o gás neutro. Em geral, estes efeitos não se anulam e o que se observa é um aumento na temperatura (aumento na corrente de íons e no fluxo de neutros energéticos). Isto indica que a densidade das partículas neutras aumenta, o que intensifica o bombardeamento da amostra e, conseqüentemente, a descarbonetação do aço.

Mas, na verdade, o problema é bem mais complexo. A alteração do campo elétrico leva à modificação da função de distribuição de energia dos elétrons, que são os responsáveis pela formação das espécies químicas do plasma. Conseqüentemente, a distribuição destas espécies no

plasma será necessariamente alterada. Isto equivale a dizer que, de maneira a estudar a influência dos parâmetros do plasma utilizado para o processo da decarbonetação, seria necessário, antes de mais nada, fazer a modelação da descarga Ar-H₂. No caso presente, não foram realizadas medidas relacionadas ao comportamento dos parâmetros deste plasma tais como, corrente elétrica, tensão e campo elétrico em função da mistura utilizada, pois o interesse do trabalho é o processo da Nitretação, ou, seja, o plasma de N₂-H₂. A mistura Ar-H₂, como já explicado anteriormente, constitui uma ferramenta utilizada apenas para facilitar o estudo da decarbonetação.

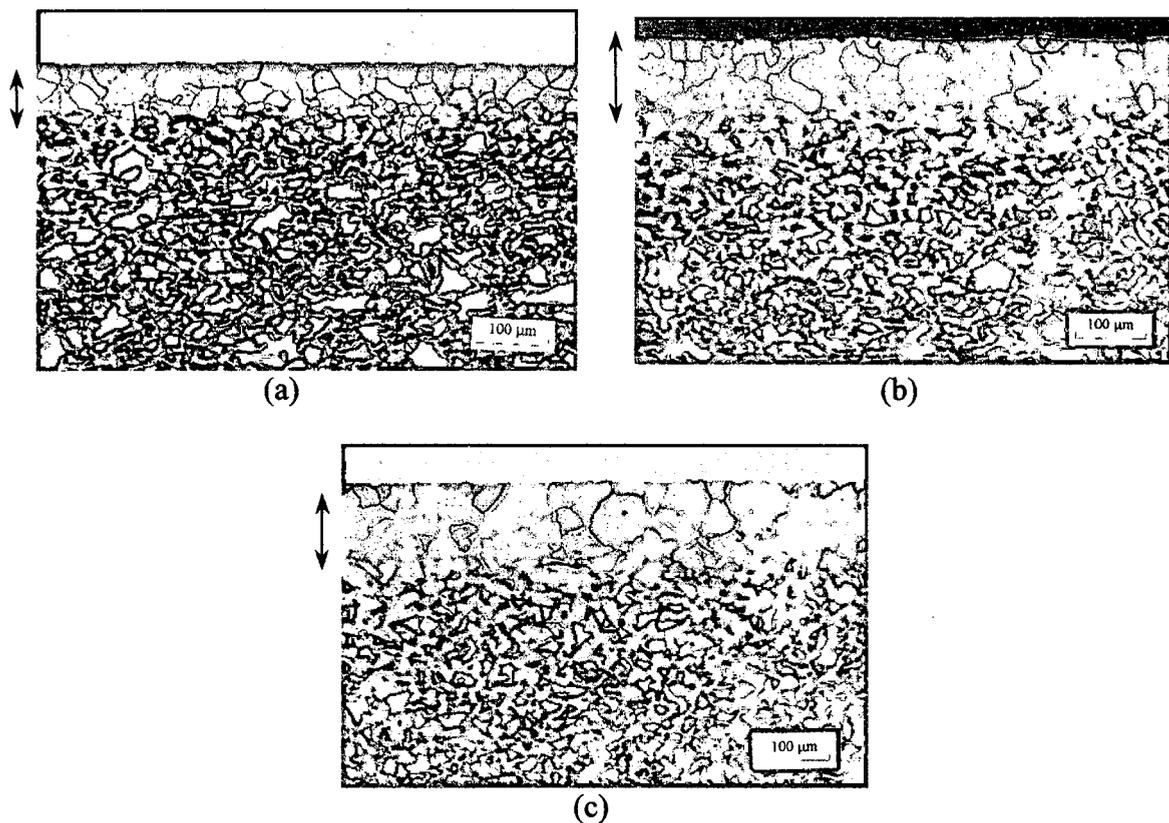
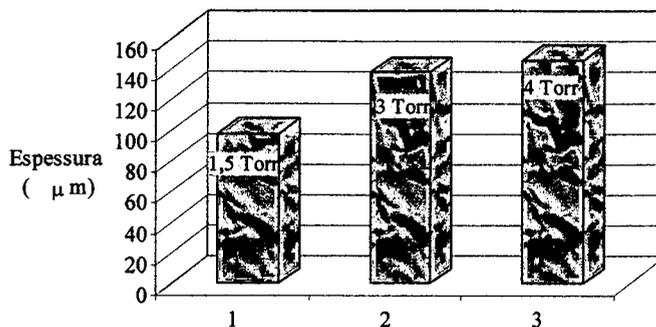


Figura 45 - Micrografia ótica do AISI 1045 tratado em atmosfera de Ar-4% H_2 por 2 horas e 700°C à (a) 200 Pa (1,5 torr), (b) 400Pa (3 torr) e (c) 530 Pa (4 torr).



(d) – Ilustração do aumento de espessura das camadas descarbonetadas em relação à pressão usada no tratamento. A coluna 1 mostra o resultado para 200 Pa (1,5 torr) de pressão; a coluna 2, apresenta o resultado para 400 Pa (3 torr); e a coluna 3 mostra o resultado para 530 Pa (4 torr) de pressão no tratamento.

As análises realizadas neste trabalho permitem concordar com Nosratinia[74], e acrescentar que a descarbonetação pode ocorrer também através de reações com O_2 e, possivelmente, com outras espécies do plasma. Resultados anteriores, relativos ao estudo da nitretação [17], mostram que na mistura de 90% N_2 + 10% H_2 , 540°C (condições normais para o processo), adicionadas de concentrações de até aproximadamente 3% de O_2 na mistura gasosa é possível formar uma camada com boas propriedades. Acima desta concentração, torna-se necessária a presença de H_2 , o qual reage com o oxigênio para formar o radical OH, evitando assim a formação de uma camada de óxido que pode interferir na difusão de átomos de nitrogênio para dentro do material. O estudo mostra, portanto, que a presença inevitável de impurezas de oxigênio, em reatores de nitretação, muitas vezes prejudicando o desenvolvimento do processo, pode ser contornada. A presença de hidrogênio na atmosfera é uma possível solução. No entanto, embora a presença de hidrogênio seja bastante favorável, tanto para reduzir óxidos como para remover o carbono superficial, sabe-se que, mesmo na sua ausência, é possível nitretar-se de forma eficiente. Assim, os resultados aqui apresentados permitem complementar-se que, atmosferas sem hidrogênio, contendo impurezas de oxigênio (abaixo de aproximadamente 3%) também são nitretantes, já que átomos superficiais de carbono podem reagir com o oxigênio

do plasma, contribuindo para evitar a oxidação. Então, a descarbonetação superficial, através da formação de CO_2 , acaba por constituir mais uma forma de consumo de oxigênio. Isto leva a concluir-se que reações de carbono superficial com impurezas de O_2 , formando CO_2 , também colaboram indiretamente com o processo da nitretação, já que a difusão do nitrogênio passa a ser facilitada. Em outras palavras, em uma atmosfera oxidante, tanto o carbono quanto o hidrogênio atuam como redutores.

As análises apresentadas indicam que:

➤ A descarbonetação de aços, durante a nitretação por plasma, é um processo resultante de interações das espécies reativas deste plasma com a superfície do material.

➤ A descarbonetação, ocorrida somente na superfície do material, pode ser considerada como um processo facilitador da nitretação por plasma. A remoção do carbono superficial ativa a difusão do nitrogênio rumo ao interior do material.

➤ A reatividade química das espécies do plasma é um fator importante no processo da descarbonetação, resultante da interação destas com o material. Assim, a composição da mistura gasosa onde é efetuada a descarga elétrica, pode facilitar a descarbonetação, como é o caso do hidrogênio. Espécies ativas de hidrogênio tendem a reagir com o carbono superficial para formar radicais CH_x ($x=1$ a 3). A presença de oxigênio, embora inicialmente possa facilitar a descarbonetação através de reações formadoras de CO_2 , dependendo da concentração, acaba por apresentar-se como um moderador do processo, devido à formação de uma camada superficial de óxido.

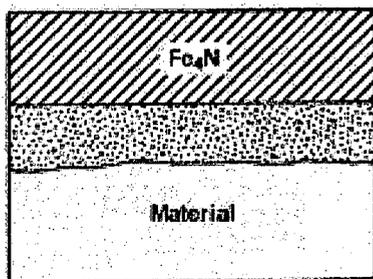
D. Síntese de Espécies Químicas durante o Processo de Nitretação por Plasma

Modelos e hipóteses ainda contraditórios resultam em muitas incertezas sobre os mecanismos físico-químicos fundamentais no processo de nitretação por plasma. No entanto, embora ainda não bem compreendido, sabe-se que este complexo processo de nitretação depende de alguns parâmetros macroscópicos de tratamento, tais como composição da mistura gasosa, pressão, temperatura e tempo de tratamento. Dentre eles, vale salientar a composição da atmosfera gasosa onde é efetuado o plasma. Estudos sobre a composição da mistura gasosa convergem para a eficácia da presença de hidrogênio nestas atmosferas onde produz-se o plasma para nitretação de aços. Além disso, sua importância parece não estar relacionada somente à redução de óxidos superficiais no material, comumente discutida na literatura. Segundo alguns autores [33,42,43], o hidrogênio está envolvido em outros processos que podem ser fundamentais para a compreensão de mecanismos envolvidos no processo da nitretação por plasma. Desta maneira, parece interessante a investigação sobre o comportamento de espécies presentes no plasma nitretante quando estes mesmos parâmetros, composição da mistura gasosa, pressão, temperatura e tempo são variados.

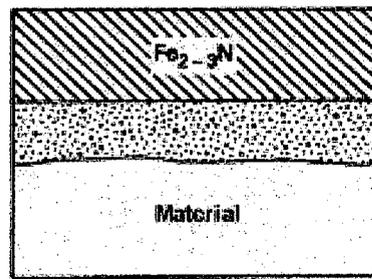
Para uma eficácia no estudo da nitretação, a superfície tratada nestas diferentes condições é analisada através das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X, promovendo uma compreensão no que se refere a resultados alcançados no material. Paralelamente a este estudo, as espécies do plasma são analisadas por espectroscopia de emissão e por espectrometria de massa, e uma correlação destes resultados contribui para a compreensão do envolvimento das mesmas com o processo de nitretação. A seguir, são apresentados os resultados e discussões, obtidos pela metodologia acima, separadamente. Porém, correlações destes já são realizadas, simultaneamente, no intuito de facilitar a interpretação destes resultados.

1. Diagnósticos no Material Tratado

As amostras de ferro puro sinterizadas, após tratamento por plasma em uma atmosfera nitretante, podem apresentar as características representadas na figura (46). De maneira geral, a superfície do material pode apresentar duas camadas distintas, a camada composta e a camada de difusão, já descritas no capítulo III. Modificações introduzidas nos parâmetros do plasma podem resultar em diferentes características superficiais no material, tais como espessura e também microconstituintes das camadas. Nas figura (47) e (48) pode-se observar a microestrutura apresentada por uma amostra de ferro sinterizado sem tratamento e uma amostra de ferro sinterizado nitretada.



(a) Camada γ' + Camada de difusão



(b) Camada ϵ + Camada de difusão

Figura 46- Representação das camadas obtidas na Nitretação[1]

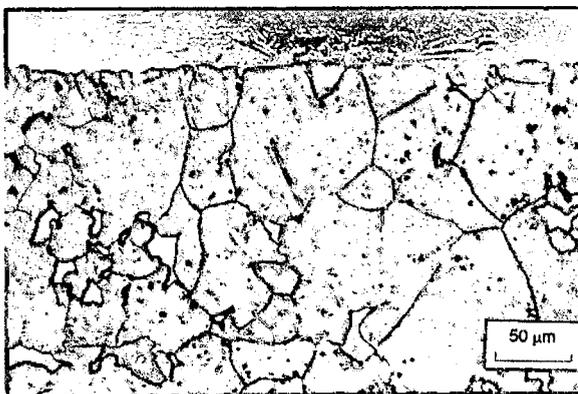


Figura 47- Fe-sinterizado, sem tratamento

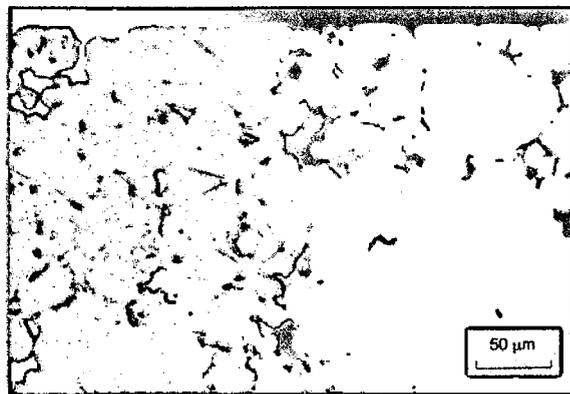
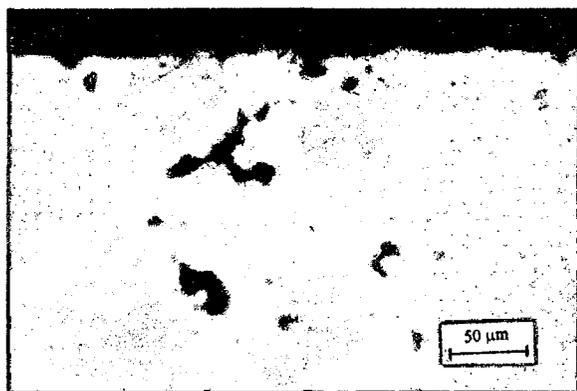


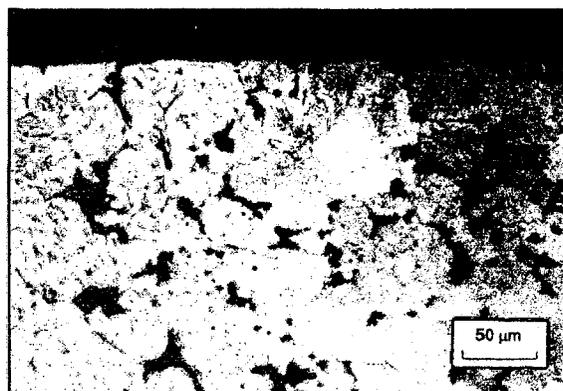
Figura 48- Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 600°C.

Mistura Gasosa

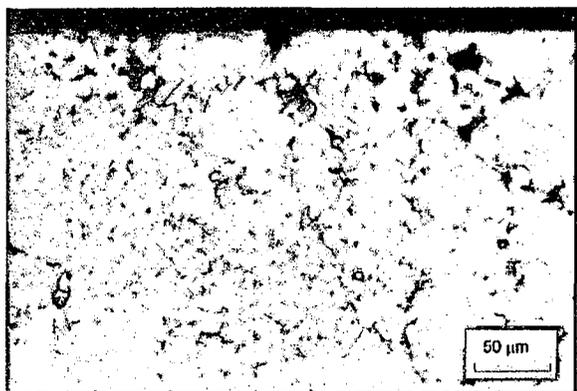
Quando efetuam-se modificações nas concentrações dos constituintes da mistura gasosa N_2-H_2 , mantendo constantes a temperatura ($540^\circ C$), o tempo de tratamento (1h), a pressão gasosa (2,5 torr) e o fluxo gasoso ($2\text{ cm}^3/s$), as camadas resultantes do processo apresentam consideráveis variações em suas espessuras. As figuras 49 (a),(b),(c) e (d) obtidas através da microscopia óptica e a tabela (1), contendo medidas de espessuras feitas por microscopia eletrônica de varredura, comprovam este resultado.



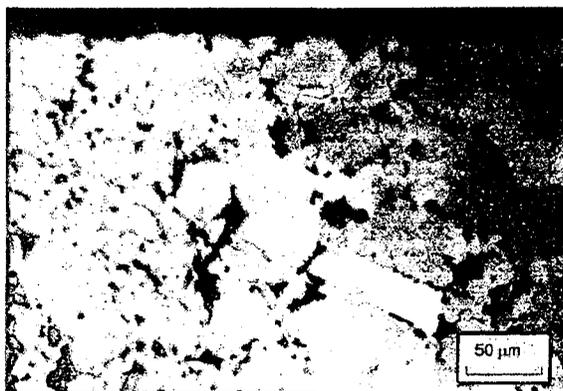
(a) Fe-sinterizado, nitretado em N_2 puro; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/s$; $540^\circ C$.



(b) Fe-sinterizado, nitretado em $96\%N_2+4\%H_2$; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/s$; $540^\circ C$.



(c) Fe-sinterizado, nitretado em $80\%N_2+20\%H_2$; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/s$; $540^\circ C$.



(d) Fe-sinterizado, nitretado em $30\%N_2+70\%H_2$; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/s$; $540^\circ C$.

Figura 49- Micrografia óptica de amostras nitretadas em diferentes misturas gasosas

Mistura	Camada Composta ($X \pm 0,5$) μm	Camada de Difusão ($X \pm 5,0$) μm
N ₂ puro	2,7	113,0
98%N ₂ +2%H ₂	3,6	188,7
96%N ₂ +4%H ₂	4,5	129,2
90%N ₂ +10%H ₂	7,1	105,7
80%N ₂ +20%H ₂	3,7	206,0
70%N ₂ +30%H ₂	2,5	234,0
60%N ₂ +40%H ₂	2,1	197,0
50%N ₂ +50%H ₂	2,4	83,0
40%N ₂ +60%H ₂	1,3	161,5
30%N ₂ +70%H ₂	1,9 (lugares sem camada)	174,3

Tabela 1 -Medidas de espessuras de camadas composta e de difusão para diferentes misturas gasosas.

As medidas apresentadas para as camadas são resultado de uma média feita entre cinco valores medidos em cinco diferentes regiões da amostra.

Os resultados podem ser melhor avaliados através das curvas mostradas na figura (50). Observa-se que as misturas contendo variações de hidrogênio entre 0 e 30% constituem aquelas onde maiores espessuras de camadas, composta e de difusão, respectivamente, são alcançadas. A camada composta apresenta um aumento na sua espessura quando a concentração de H₂ é modificada de 0 a 10 % na mistura. Enquanto que a camada de Difusão mostra um crescimento quando a concentração de H₂ varia de 0 a 30% na mistura. Observa-se, portanto, que as misturas (90% N₂+10% H₂) e (70% N₂+30% H₂) constituem, respectivamente, as atmosferas gasosas onde máximas espessuras de camadas composta e de difusão são alcançadas para as condições e

material utilizados. A espessura da camada composta varia de aproximadamente 1,3 a 7,0 μm e a da camada de difusão de 100 a 240 μm , fig. (50).

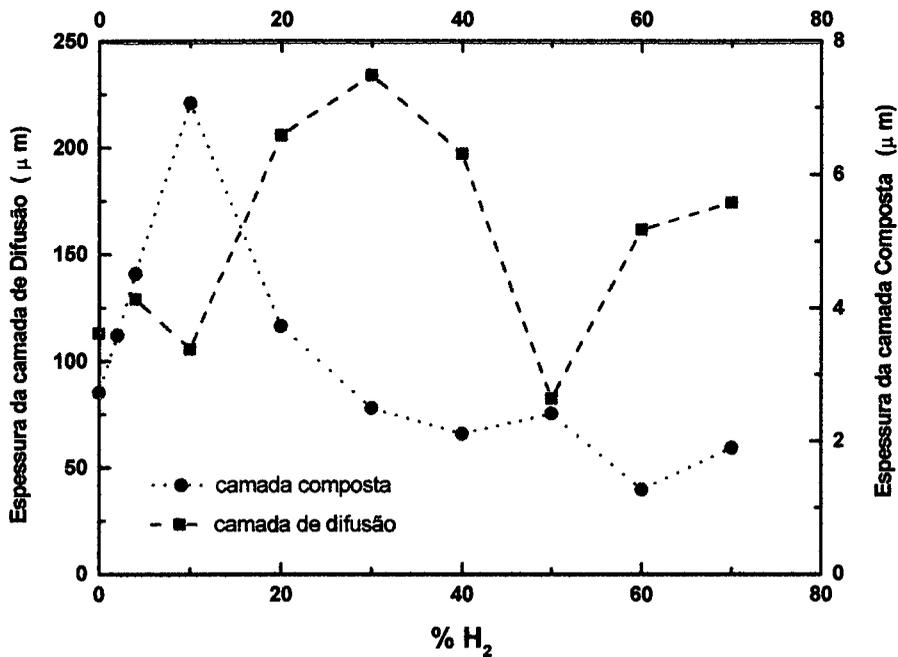


Figura 50 – Espessura da camada composta e da camada de difusão medidas por microscopia eletrônica de varredura.

Não somente a espessura é modificada, mas também as fases superficiais presentes na camada de compostos, resultante de tratamentos efetuados em diferentes misturas gasosas. As curvas (51) abaixo podem mostrar o comportamento das fases γ' , ϵ , Fe- α e FeO, obtidos através da difratometria de raios-X quando efetuam-se modificações na mistura gasosa onde é produzido o plasma.

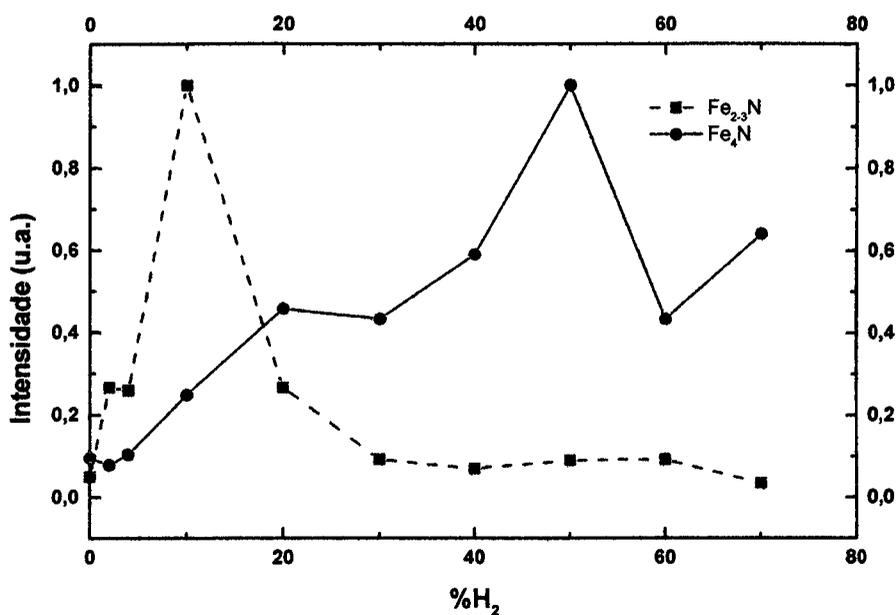


Figura 51 –Intensidade das Fases $\epsilon_{(Fe_{2-3}N)}$ e $\gamma'_{(Fe_4N)}$ medidas superficialmente por difratometria de raios-X.

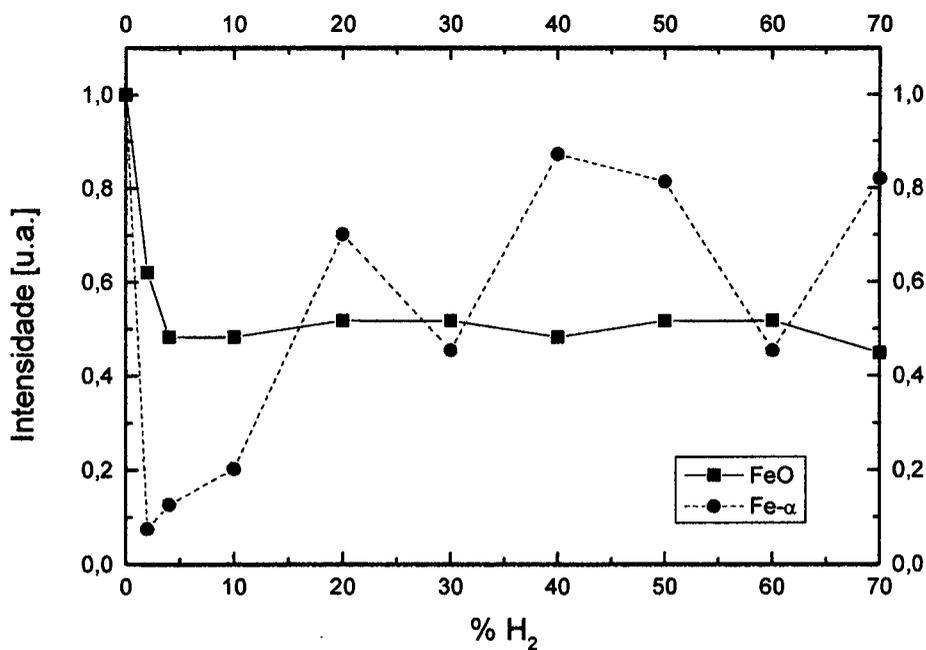


Figura 52 –Intensidade das Fases FeO e Fe-α medidas superficialmente por difratometria de raios-X.

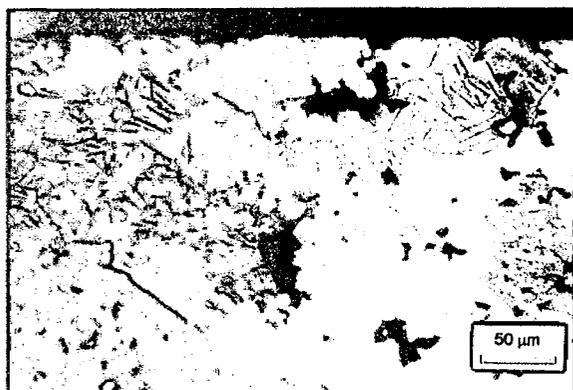
Quanto às fases, estas têm suas intensidades alteradas sempre que as concentrações de N₂ e H₂ são variadas. As fases $\epsilon_{(Fe_{2-3}N)}$ e $\gamma'_{(Fe_4N)}$ formadas no processo de nitretação apresentam,

superficialmente, intensidades máximas em misturas contendo 90% N₂+10% H₂ e 50% N₂+50% H₂, respectivamente. Além destas, outras fases como Fe- α e FeO são identificadas e estudadas. Pode-se verificar que estas apresentam intensidades mínimas quando misturas contendo uma concentração de H₂ entre 2 e 10% são utilizadas, sendo que para FeO este valor mínimo mantém-se constante para concentrações de H₂ superiores a 5 %. As curvas indicam de um lado, o papel do H₂ na redução de óxidos superficiais, e de outro, sua importância em processos formadores de nitretos de ferro superficiais (redutores de Fe- α), como também pode ser visto na figura (52).

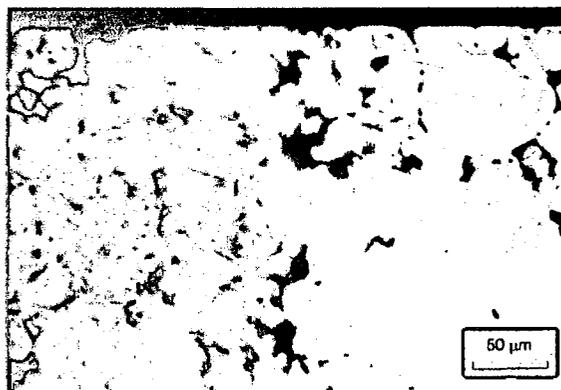
Também os parâmetros tais como temperatura e tempo são estudados. Estes ilustram bem o aspecto difusivo do processo da nitretação. A seguir, apresentam-se os resultados obtidos pelas técnicas já descritas.

Temperatura

O trabalho avalia a espessura da camada e seus microconstituintes, para três valores de temperatura de processo, em duas misturas, 96% N₂+4% H₂ e 70% N₂+30% H₂, mantendo constante o tempo de tratamento (1h), a pressão gasosa (2,5 torr) e o fluxo gasoso (2 cm³/s).



(a) Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 540°C.



(b) Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 600°C.



(c) Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 650°C.

Figura 53- Micrografia óptica de amostras nitretadas em diferentes temperaturas

Temperatura	Camada Composta (X±0,5)μm	Camada de Difusão (X±5,0)μm
Mistura: 96 % N₂ - 4 % H₂ ; 1 hora ; 2,5 Torr ; 2 cm³/s		
540°C	4,5	255,0
600°C	4,6	321,0
700°C	6,3	457,0
Mistura: 70 % N₂- 30 % H₂ ; 1 hora ; 2,5 Torr; 2 cm³/s		
540°C	2,5	234,0
600°C	4,2	349,5
650°C	8,7	234,0

Tabela 2 -Medidas de espessuras de camadas composta e de difusão para diferentes temperaturas. As medidas apresentadas para as camadas são resultado de uma média feita entre cinco valores medidos em cinco diferentes regiões da amostra.

Como esperava-se, as análises comprovam o aspecto difusivo do processo de nitretação, O aumento na temperatura do processo, leva, conforme tendência observada, ao alcance de camadas de difusão e composta mais espessas.

As fases formadas superficialmente são identificadas através da difratometria de raios-X, fig.(54). Máximas intensidades das fases ε(Fe₂₋₃N) e γ' (Fe₄N) são obtidas a 540°C e 600°C, respectivamente. O resultado também foi mostrado por Metin e Inal [3] em um estudo sobre a formação de nitretos ξ, ε e γ' em processos de nitretação por plasma. O trabalho indica que a

primeira fase a formar-se é o nitreto ξ (Fe_2N) e posteriormente γ' (Fe_4N) ou ε (Fe_{2-3}N), e que possuem dependência com a temperatura. A 600°C , o nitreto ξ (Fe_2N) decompõem-se em γ' (Fe_4N) e, entre $(500-550)^\circ\text{C}$, em ε (Fe_{2-3}N).

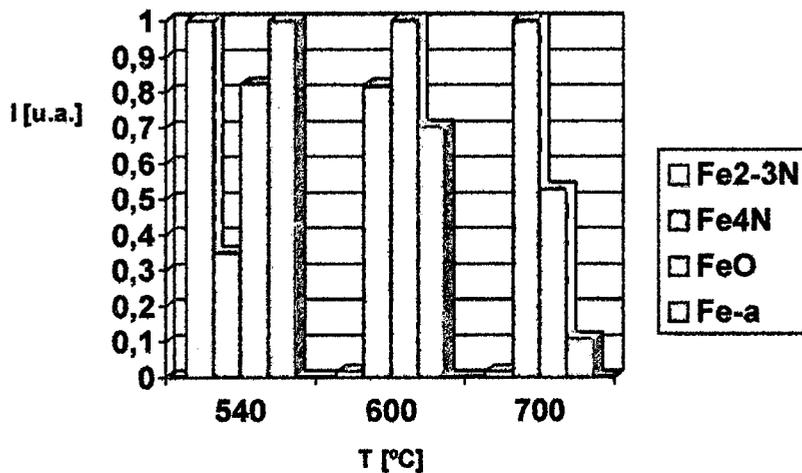
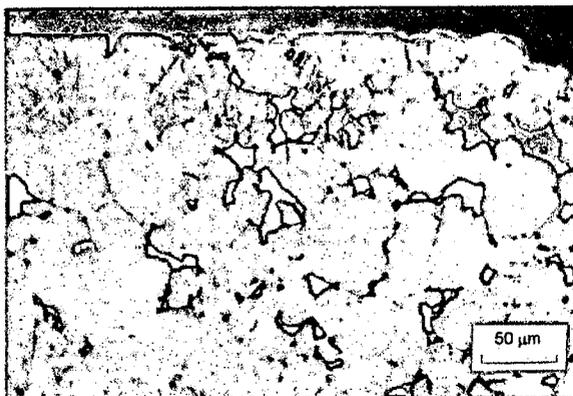


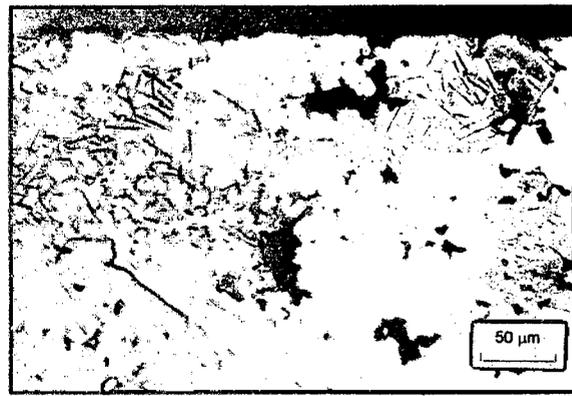
Figura 54- Comportamento das fases superficiais formadas durante a nitretação ($96\%\text{N}_2+4\%\text{H}_2$; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/\text{s}$), identificadas por difratometria de raios-X

Tempo

Variações produzidas no tempo de tratamento comprovam o aspecto difusivo do processo e informam sobre a cinética do mesmo para o sistema "Plasma- Amostra".



(a) Fe-sinterizado, nitretado em $70\%\text{N}_2+30\%\text{H}_2$; 5min; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/\text{s}$; 540°C .



(b) Fe-sinterizado, nitretado em $70\%\text{N}_2+30\%\text{H}_2$; 1h; 2,5 Torr; $2\text{ cm}^3/\text{s}$; 540°C .

(c) Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 3h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 540°C.

Figura 55- Micrografia óptica de amostras nitretadas em diferentes tempos de tratamento.

Tempo	Camada Composta (X±0,5)μm	Camada de Difusão (X±5,0)μm
Mistura: 96 % N₂ - 4% H₂ ; 540 C ; 2,5 Torr ; 2 cm³/s		
5 min	1.6	28.5
1 h	4.5	255.0
3 h	5.9	319.0
Mistura: 70 % N₂ - 30 % H₂ ; 540 C ; 2,5 Torr ; 2 cm³/s		
5 min	1.2	89.5
1 h	2.5	234.0
3 h	3.9	300.0

Tabela 3 -Medidas de espessuras de camadas composta e de difusão para diferentes valores de tempo.

As medidas apresentadas para as camadas são resultado de uma média feita entre cinco valores medidos em cinco diferentes regiões da amostra.

Primeiramente, pode-se verificar na tabela (3) que em ambas as misturas, 96% N₂+4% H₂ e 70% N₂+30% H₂, o aumento produzido no tempo leva a um aumento nas espessuras das camadas composta e de difusão, resultante do processo da difusão de átomos de N no material. No entanto, quando avaliam-se os resultados obtidos em tempos curtos (entre 5 min e 1 h) separadamente de tempos longos (3 h), surgem indícios sobre a *Fonte de N*, que está relacionada com as espécies do plasma. Tratamentos efetuados em tempos curtos (5 min) produzem amostras com maiores espessuras de camadas compostas quando tratadas na mistura 96% N₂+4% H₂, e

maiores espessuras de camadas de difusão, quando tratadas na mistura 70% N₂+30% H₂. Já as análises resultantes de tempos longos (3 h) de tratamento, são dificultadas, pois são resultado de processos do plasma e também da difusão de átomos no interior do material. Isto pode ser verificado nos valores das espessuras da camada de difusão em ambas misturas que são aproximadamente iguais.

O comportamento das fases formadas superficialmente, com a variação do tempo de tratamento, pode ser observado na figura abaixo.

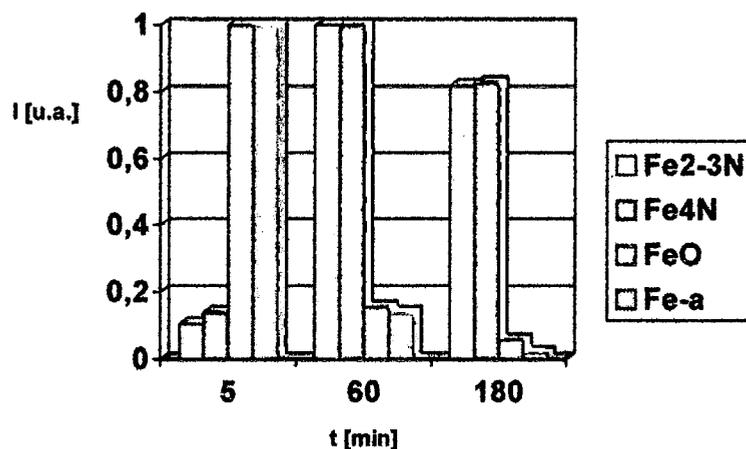


Figura 56- Comportamento das fases superficiais formadas durante a nitretação (96%N₂+4%H₂; 540°C; 2,5 Torr; 2 cm³/s), identificadas por difratometria de raios-X

Pressão

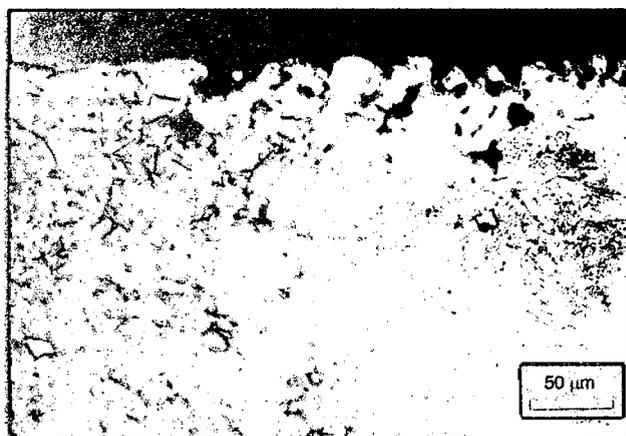
Variações produzidas na pressão também resultam em modificações na microestrutura do material nitretado. Estas modificações podem ser observadas nos resultados obtidos por microscopia óptica, bem como por microscopia eletrônica de varredura e de raios-X.



Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 1,6 Torr; 2 cm³/s; 540°C.



Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 540°C.



Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 4 Torr; 2 cm³/s; 540°C.

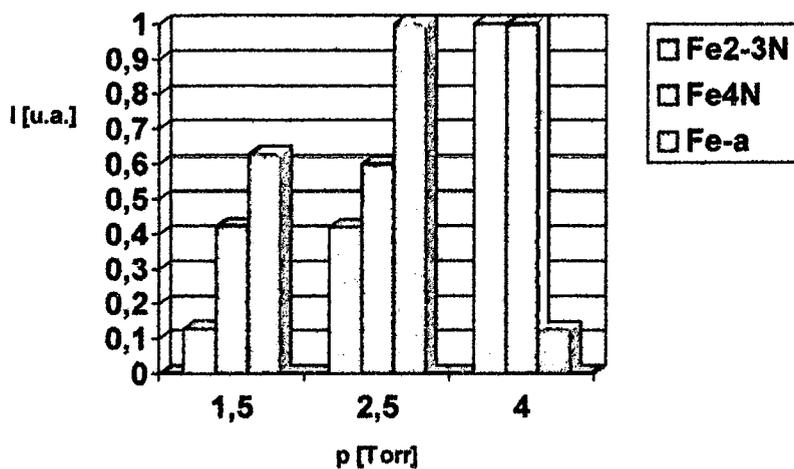
Figura 57- Micrografia óptica de amostras nitretadas em diferentes pressões.

Pressão	Camada Composta (X±0,5)μm	Camada de Difusão (X±5,0)μm
N₂ Puro ; 1 hora ; 540 C ; 2 cm³/s		
1,5 torr	0,0	66,6
2,5 torr	2,7	113,0
4 torr	1,4 (irregular)	211,0
Mistura: 70 % N₂ - 30 % H₂ ; 1 hora ; 540 C ; 2 cm³/s		
1,6 torr	3,2	76,2
2,5 torr	2,5	234,0
4 torr	2,6	342,1

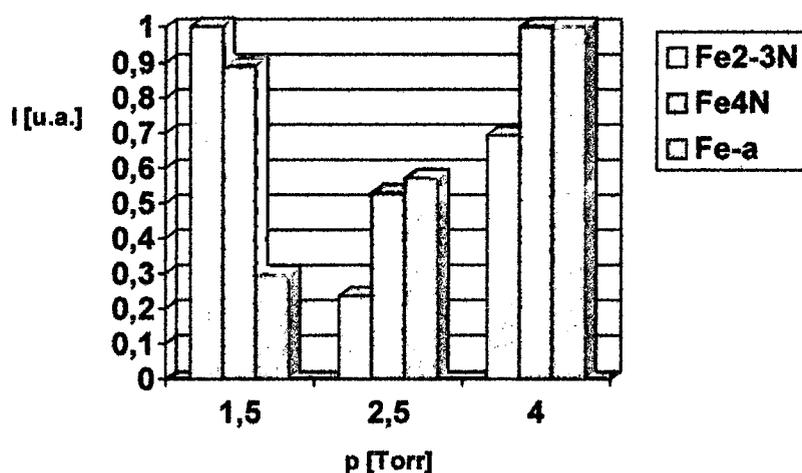
Tabela 4 -Medidas de espessuras de camadas composta e de difusão para diferentes pressões. As medidas apresentadas para as camadas são resultado de uma média feita entre cinco valores medidos em cinco diferentes regiões da amostra.

A tabela (4) mostra os resultados obtidos por microscopia eletrônica para medidas de espessuras de camadas nitretadas. Para a camada de difusão, o resultado alcançado foi um aumento na sua espessura quando a pressão no ambiente de nitretação é acrescida. Já para a camada composta, utilizando duas diferentes misturas gasosas, resultados diferentes aparecem para as mesmas modificações produzidas na pressão. Na atmosfera de N_2 puro, a camada composta é maior para a pressão de 2,5 torr, e, na mistura 70% N_2 + 30% H_2 , a camada composta é maior para a pressão de 1,5 torr. Os resultados parecem indicar que a presença de hidrogênio na mistura gasosa, a baixas pressões, favorece a formação da camada composta no material.

Medidas superficiais por difratometria de raios-X (fig.58) também mostram a dependência entre a pressão e a mistura gasosa utilizada no tratamento. Aqui, novamente, misturas diferentes resultam em modificações nos resultados. Ambas as fases, $\epsilon(Fe_{2-3}N)$ e $\gamma'(Fe_4N)$, apresentam um aumento de intensidade quando a pressão é acrescida na atmosfera de N_2 puro. Quando utiliza-se a mistura 70% N_2 +30% H_2 , as fases têm mínimas intensidades para a pressão de 2,5 Torr. É importante salientar que as intensidades medidas para as fases apresentam-se sempre maiores na atmosfera que contém hidrogênio e, quando se comparam estas intensidades, verifica-se que a fase $\gamma'(Fe_4N)$ apresenta uma intensidade maior que a fase $\epsilon(Fe_{2-3}N)$.



(a) (100%N₂; 540°C; 1 h; 2 cm³/s)



(b) (70%N₂+30%H₂; 540°C; 1 h; 2 cm³/s)

Figura 58- Comportamento das fases superficiais formadas durante a nitretação, identificadas por difratometria de raios-X

Como já foi explicado anteriormente no estudo da descarbonetação, a discussão sobre alterações produzidas nesta variável do plasma é delicada e complexa, uma vez que elas estão relacionadas com o comportamento de parâmetros do plasma tais como campo elétrico e bainha catódica. No caso presente, foram realizadas medidas relacionadas ao comportamento dos parâmetros deste plasma tais como, corrente elétrica, tensão e campo elétrico em função da mistura utilizada. As medidas de campo elétrico realizadas nas misturas 70% N₂+30% H₂ e N₂

puro apresentam o mesmo comportamento, quando a pressão é modificada de 1,5 a 4 torr. Ambas misturas têm valores mínimos para o campo elétrico para a pressão de 2,5 torr.

Dando prosseguimento ao estudo, análises das espécies presentes no plasma durante o processo de nitretação são feitas e correlacionadas com os resultados alcançados no material.

2. Diagnósticos no Plasma

As espécies N_2^+ , N_2^* , N^+ , N^* , NH^* e Fe^*

Estas espécies químicas são estudadas através da *espectroscopia de emissão* em função dos parâmetros de descarga tais como concentração de hidrogênio, pressão e temperatura. Informações sobre a técnica, bem como dos estados excitados estudados, estão descritos no capítulo IV. A concentração de hidrogênio é variada entre 0 e 100% na mistura N_2 - H_2 , mantendo o fluxo total de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, a temperatura de 540°C e a pressão de 2,5 Torr constantes. Os estudos da dependência das intensidades dessas espécies com a pressão e a temperatura apresentam variações entre 1,5 e 4 Torr e 500 e 650°C , respectivamente. A seguir, são apresentadas as curvas mostrando o comportamento das espécies químicas durante as modificações efetuadas na descarga elétrica.

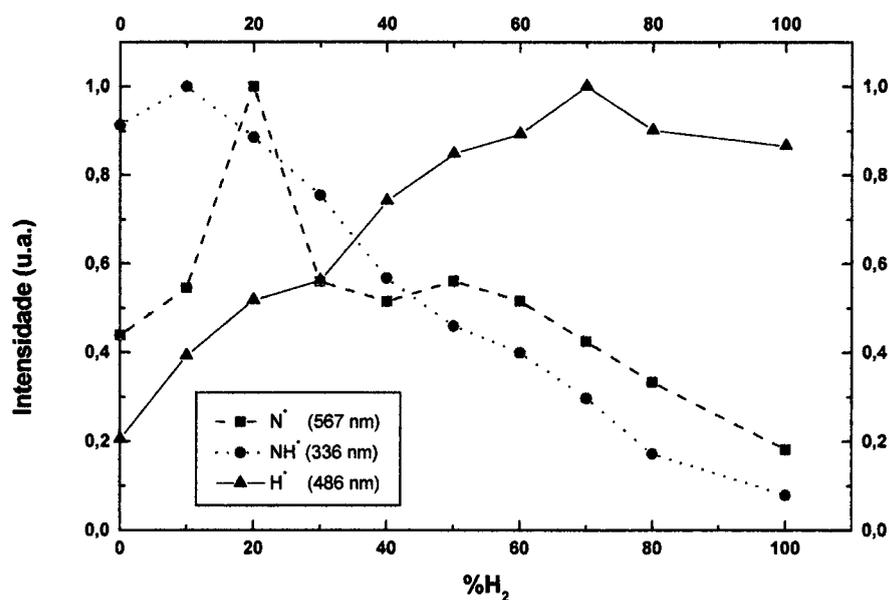


Figura 59 –Intensidade de N^* (567 nm)-linha tracejada e de NH^* (336 nm)-linha pontilhada quando H_2 é introduzido no plasma em maiores concentrações

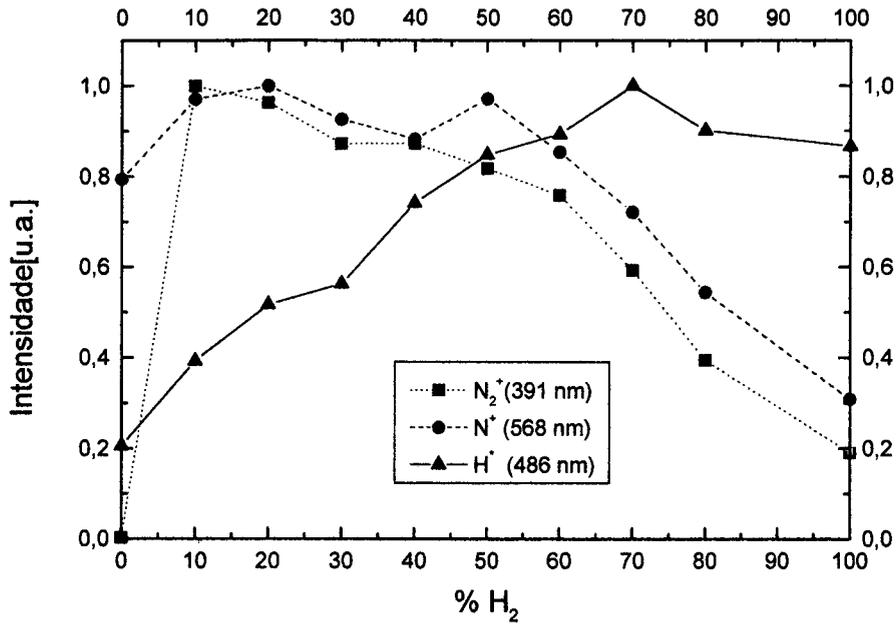


Figura 60 –Intensidade de N⁺(568 nm)-linha pontilhada e de N₂⁺ (391 nm)-linha tracejada quando H₂ é introduzido no plasma em maiores concentrações

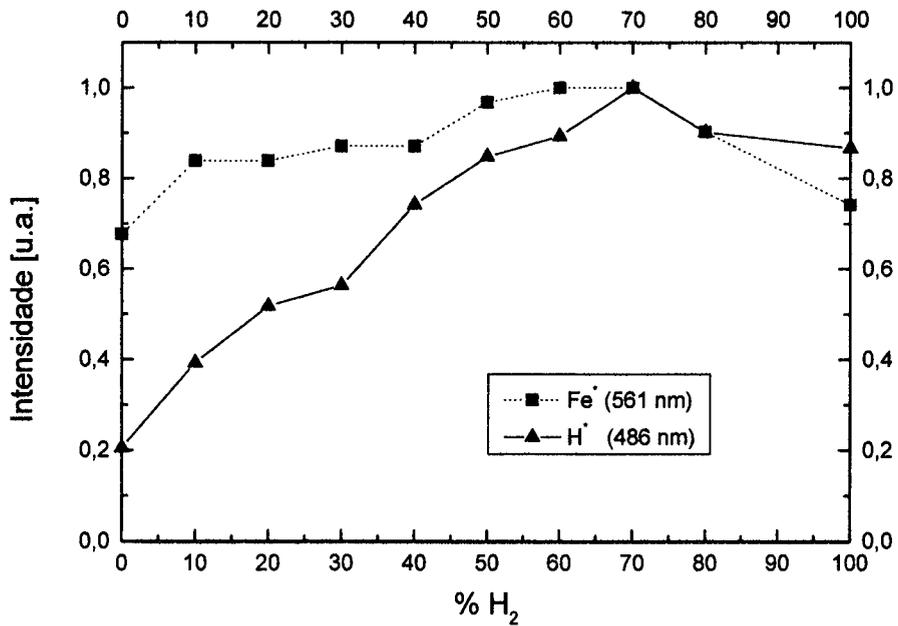


Figura 61 –Intensidade de Fe(561 nm)-linha pontilhada quando H₂ é introduzido no plasma em maiores Concentrações

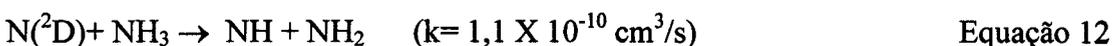
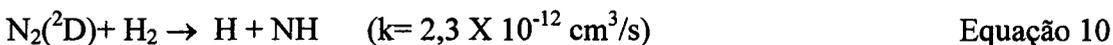
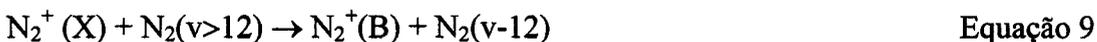
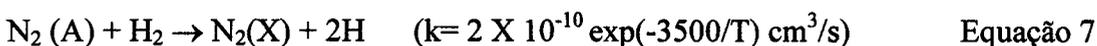
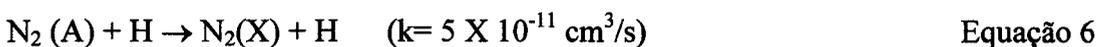
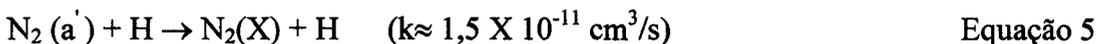
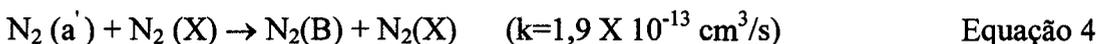
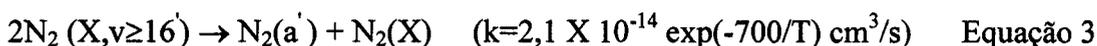
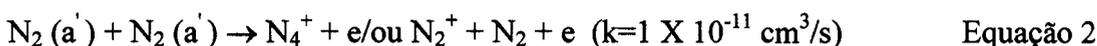
Os resultados obtidos são de relevante importância à compreensão do processo de nitretação. As análises destas espécies, quando correlacionadas às análises nos materiais tratados revelam uma forte relação destas com a formação da camada composta. Os resultados podem ser melhor comparados nas figuras (50) e (59,60). As espécies $N^+(568\text{nm})$, $N^*(567\text{nm})$, $NH^*(336\text{nm})$, $N_2^+(391\text{nm})$, quando têm suas densidades avaliadas durante modificações efetuadas na concentração de H_2 introduzida na mistura gasosa, apresentam uma formação máxima entre 0 e 20 %.

Quando observa-se o comportamento da camada composta formada em processos executados com as mesmas modificações, verifica-se que a mistura 90% N_2 + 10% H_2 constitui aquela responsável pela obtenção de uma camada composta de maior espessura. As misturas com a concentração de hidrogênio variando entre 0 e 20 % constituem aquelas onde ocorrem importantes variações de espessura. Desta maneira, há um forte indicativo de que as espécies N^+ , N^* , NH^* , N_2^+ são responsáveis pela máxima eficiência no processo de nitretação, uma vez que suas densidades máximas correspondem à mistura onde uma camada composta de espessura também máxima é obtida (mistura 90% N_2 +10% H_2).

Não somente à espessura da camada composta estas espécies podem ser correlacionadas. Também as fases formadas superficialmente e analisadas por difratometria de raios-X apresentam uma relação direta com as mesmas. Através da figura (51) pode-se avaliar a formação das fases γ' e ϵ durante modificações efetuadas na mistura gasosa. Quando comparam-se estas curvas com aquelas apresentadas na figura (59,60), comprova-se uma relação entre a formação da fase ϵ com as mesmas. Esta, que constitui a fase rica em nitrogênio, também apresenta importantes modificações em sua intensidade nesta mesma faixa de variação de concentração de hidrogênio na descarga elétrica. Sua máxima intensidade é alcançada na mistura 90% N_2 +10% H_2 .

Variações produzidas na pressão e temperatura também são avaliadas. O aumento produzido na temperatura leva a um aumento nas intensidades das espécies detectadas e o aumento produzido na pressão, a uma diminuição das mesmas.

Alguns processos podem levar à formação das espécies [25-34].



As espécies N, NH, NH₂ e NH₃

Detectadas por *espectrometria de massa*, estas espécies são avaliadas durante modificações produzidas na descarga no que se refere a concentração de hidrogênio e pressão da mistura gasosa. A concentração de hidrogênio é variada entre 0 e 100% na mistura N₂-H₂, mantendo o fluxo total de 2 cm³/s, a temperatura da amostra de 540°C e a pressão de 2,5 Torr constantes. As medidas são delicadas, pois estas intensidades apresentam-se baixas e problemas apresentados pela técnica devem ser superados. Anteriormente às medidas, deve-se efetuar o aquecimento nas paredes da câmara de análise (descrito no capítulo IV) para reduzir o gás residual através da liberação de moléculas de água adsorvidas nestas, obtendo um espectro mais "limpo". Além disso, para evitar o aparecimento, no espectro de massa, de espécies que não sejam de interesse no estudo, as medidas devem ser feitas com energia de ionização baixa (valores de seção de choque de ionização também baixos), resultando na obtenção de baixas intensidades nos espectros. Abaixo tem-se uma tabela contendo dados sobre energias de ionização das espécies trabalhadas.

Espécie	Energia de ionização da espécie	Energia aplicada aos elétrons no espectrômetro de massa
N	N ⁺	15 eV
NH	NH ⁺	15 eV
NH ₂	NH ₂ ⁺	15 eV
NH ₃	NH ₃ ⁺	12 eV
N ₂ H	N ₂ H ⁺	15 eV
FeNH ₃	FeNH ₃ ⁺	-

Tabela 5- Energias de ionização das espécies

Quando efetuam-se modificações na mistura gasosa utilizada para a nitretação, ou quando a concentração de hidrogênio é variada na mistura N₂-H₂, observa-se um comportamento na formação das espécies que pode ser avaliado através da figura (62).

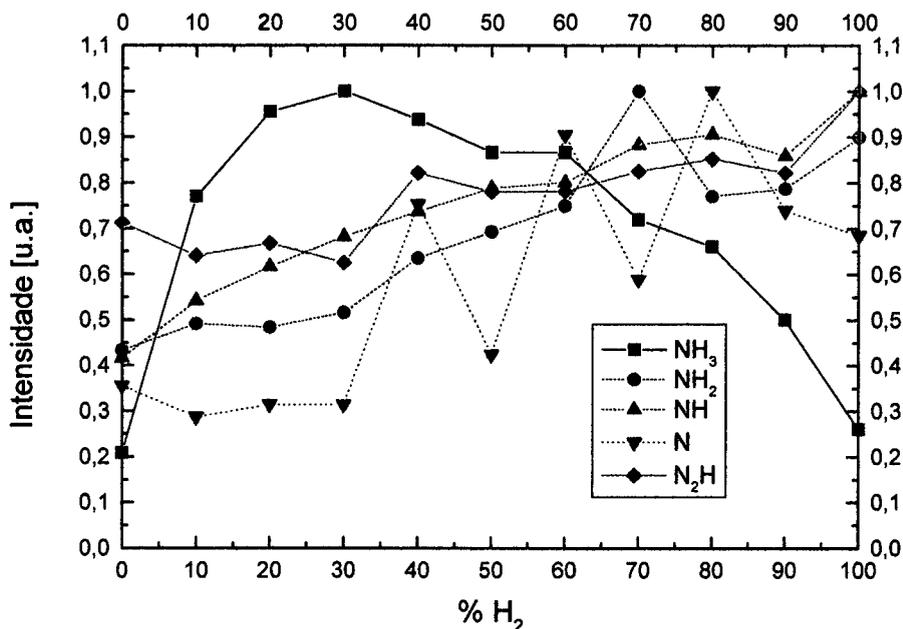


Figura 62 –Espécies NH₃, NH₂, NH, N e N₂H detectadas por espectrometria de massa.

A mistura gasosa de 70%N₂+30%H₂ constitui aquela onde uma maior densidade de amônia (NH₃) é detectada. Ao que parece, a formação da amônia é mais eficiente quando efetua-se o processo da nitretação por plasma nesta mistura gasosa.

Também variações na pressão podem trazer resultados importantes ao estudo. A figura (63) mostra o comportamento da espécie para três valores de pressões utilizadas na descarga elétrica (1,5; 2,5 e 4 torr). À medida que a pressão é aumentada, maiores densidades de amônia são detectadas.

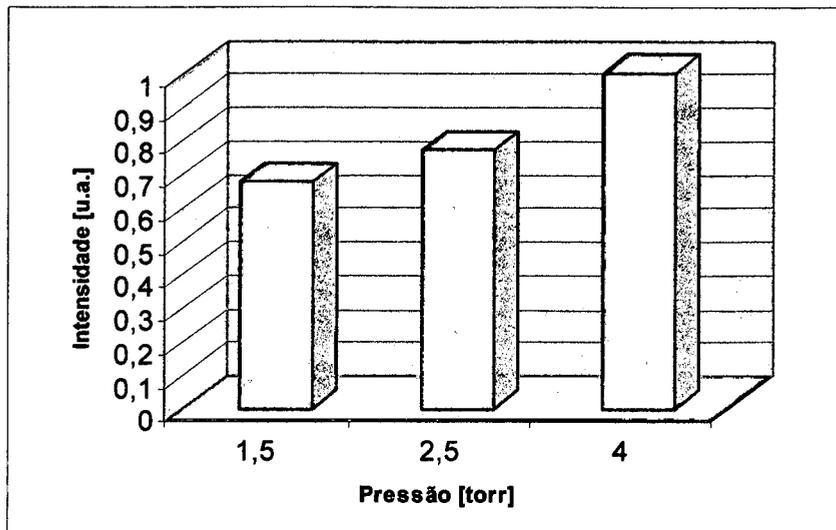


Figura 63 –Comportamento de NH_3 com a variação da pressão

O resultado pode ser correlacionado com a espessura da camada de difusão resultante de tratamentos efetuados nas mesmas condições. Esta também apresenta um aumento quando maiores pressões são utilizadas (parágrafo D.1-tabela 4).

O estudo utilizando modificações, tanto na concentração de hidrogênio quanto na pressão da mistura gasosa, mostra uma correlação entre as espessuras alcançadas na camada de difusão com a espécie NH_3 formada no plasma.

As espécies N , NH , NH_2 e N_2H , detectadas por espectrometria de massa têm suas densidades acrescidas quando variações são produzidas na concentração de hidrogênio de 0 a 100%. Este comportamento não apresenta nenhuma correlação evidente com as espessuras das camadas alcançadas na nitretação. As espécies citadas acima apresentam maiores densidades em misturas contendo altas concentrações de hidrogênio, onde evidencia-se na superfície do material a presença da fase γ' em maior intensidade. No entanto, estas condições não constituem àquelas onde maiores camadas nitretadas são obtidas. Considerando que este seja o objetivo de um processo de nitretação, pode-se afirmar que estas espécies não constituem as espécies fundamentais para o mesmo. Quando utilizam-se condições em que suas formações são

favorecidas, passa-se a ter uma fonte de nitrogênio que pode gerar o surgimento superficial da fase γ' .

O comportamento da espécie NH, quando efetuam-se modificações na pressão, também pode ser correlacionado com a formação superficial da fase γ' . Já as espécies N, NH₂ e N₂H não apresentam correlação entre seus comportamentos e o comportamento da fase.

Dentre as espécies estudadas, a amônia (NH₃) acaba por apresentar-se como uma das espécies mais interessantes, aqui detectadas por espectrometria de massa. E, os resultados encontrados são de grande importância para o processo da nitretação por plasma.

A síntese da espécie parece ser já conhecida. Gordiets et al. sugere em seus estudos cinéticos [31] que a amônia é formada em quantidades significativas, numa descarga elétrica N₂-H₂ a baixa pressão, através de reações na superfície.



Aqui, (NH₂)_S corresponde à espécie formada e adsorvida quimicamente na superfície; H_f, átomos de hidrogênio adsorvidos fisicamente; F_v, vacâncias para adsorção física e S_v, vacâncias para adsorção química.

A concordância dos diversos trabalhos nesta área parece não estar relacionada apenas com a necessidade da presença de uma superfície nas reações, mas também para o papel desta superfície na síntese da espécie. Muitos autores mostram que a formação da amônia em plasmas se dá através de reações catalisadoras, onde a substância catalisadora é a superfície do material tratado [66-69].

Os resultados sobre a formação de NH₃ aqui mostrados estão de acordo com estes autores, uma vez que quando comparados com Amorim [66], pode-se também comprovar a

catálise. Em descargas elétricas, aproximadamente sob as mesmas condições utilizadas por Amorim, obtém-se curvas com uma formação máxima para misturas gasosas contendo diferentes percentuais de hidrogênio. Formação máxima de NH_3 em 25% N_2 -75% H_2 , no trabalho de Amorim-fig.(64) e em 70% N_2 -30% H_2 , no presente trabalho-fig.(62). Esta diferença pode ser explicada através da presença de uma superfície constituída por vidro pirex, no trabalho de Amorim, enquanto que aqui, a mesma é constituída por aço. Conforme mostrado por diferentes autores [66-69], superfícies diferentes levam a efeitos catalíticos também diferentes.

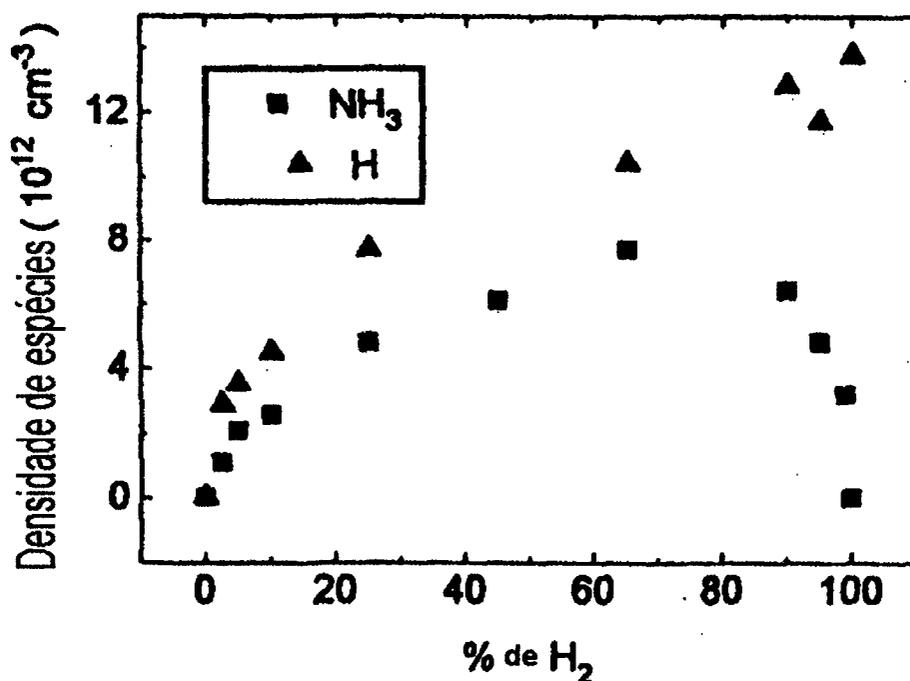


Figura 64- Formação de amônia em descargas N_2 - H_2 , segundo Amorim [66].

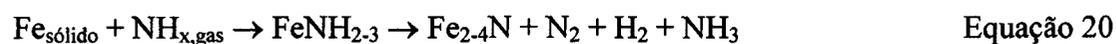
Também Eremin et al [67] investiga a síntese da amônia em descargas N_2 - H_2 na presença de diferentes metais catalisadores. Em seu estudo, propõem um mecanismo para as reações de catálise nestas misturas, onde a concentração de NH_3 detectada é o resultado efetivo de dissociação de íons de N_2^+ , associados à reações com moléculas de H_2 na superfície,



E também a recombinação de átomos de hidrogênio.



Além destes estudos, vale salientar ainda os resultados de Szabo e Whilhelmi [42], que também propõem a síntese de amônia através de reações superficiais. A espécie aparece como produto durante a formação dos nitretos. O mecanismo sugere ainda a substituição de FeN proposto pelo modelo de Kolbel, pela espécie FeNH_{2-3} formada na superfície. Segundo o mecanismo, o NH_3 é inicialmente adsorvido na superfície e, em seguida, liberado em fase gasosa como resultado da decomposição de FeNH_{2-3} . Desta maneira, sua concentração pode ser relacionada à formação de nitretos no material tratado.



Os resultados alcançados neste trabalho concordam com os obtidos por Szabo no que se refere à formação de NH_3 em função da mistura gasosa, como pode-se observar na figura (65).

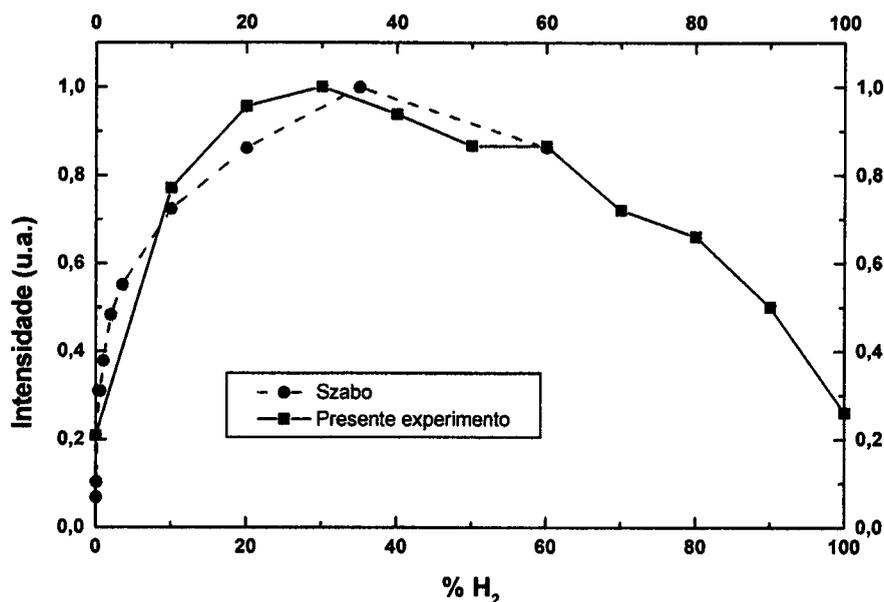


Figura 65 – Comparação entre as medidas de [NH₃] feitas por Szabo [42] (linha tracejada) e as medidas do presente trabalho (linha cheia)

Embora bem conhecida a formação de amônia através de reações superficiais presentes em um plasma de N₂-H₂, seu provável envolvimento com o processo de nitretação desta superfície ainda permanecia sem comprovação. Resultados da formação da espécie durante modificações efetuadas na composição da mistura gasosa, quando comparados com resultados alcançados no material tratado nestas condições indicam um envolvimento desta com o processo de difusão no material.

Nas figuras (50) e (65) pode-se melhor comparar os resultados. A mistura gasosa contendo 70% N₂ + 30% H₂ corresponde à mistura onde um máximo é atingido tanto para densidade da espécie formada quanto para a espessura da camada de difusão medida no material por microscopia eletrônica de varredura. Nestas condições, a camada apresenta uma espessura de (234±20)µm. Existe então a evidência de uma correlação entre a concentração de amônia na descarga elétrica e a espessura da camada de difusão no material.

Ao que parece, a amônia pode ser uma espécie responsável pelo fornecimento de nitrogênio para o processo de nitretação. Este, que de um lado depende da eficiência da "fonte" de nitrogênio (espécies formadas no plasma envolvidas com o processo) e, de outro, do tempo e da temperatura de tratamento, acaba por apresentar características diferenciadas quando modificações são efetuadas na descarga elétrica e, portanto, na cinética do plasma. Como vimos anteriormente, as espécies N^+ , N^* , NH^+ , N_2^+ podem ser consideradas como responsáveis por uma máxima eficiência no processo de nitretação, uma vez que suas densidades máximas correspondem à mistura onde uma camada composta de espessura também máxima é obtida (mistura 90% N_2 +10% H_2). Quando a taxa de fornecimento de N é diminuída (quando modificações na composição gasosa são efetuadas), tem-se um aumento na espessura da camada de difusão formada, onde os precipitados de nitrogênio estão em menores densidades. Desta forma, embora a amônia não constitua uma espécie responsável por uma nitretação de eficiência máxima, sua importância não deve ser esquecida, principalmente quando as condições utilizadas não são aquelas consideradas como otimizadoras do processo.

Além das espécies apresentadas, também $FeNH_3$ é detectada nos espectros de massa. Embora não tenha sido possível a realização de estudos sobre seu comportamento durante o processo de nitretação, sua identificação é feita através da técnica da energia de ionização. A figura (66) abaixo mostra o comportamento da espécie com variações produzidas na mistura gasosa. Vale salientar ainda que a espécie FeN nunca foi detectada nas medidas feitas por espectrometria de massa, neste laboratório.

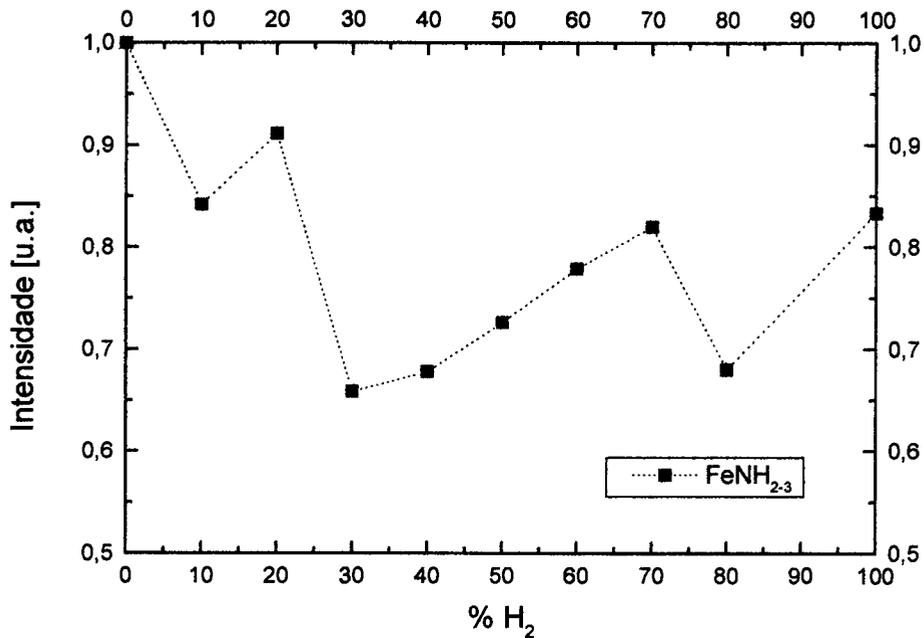


Figura 66 – Comportamento de FeNH_{2-3} com variações produzidas na mistura gasosa

Após a correlação das análises apresentadas é possível concluir que:

✓ Espécies ativas tais como N^+ , N^* , NH^* , N_2^+ constituem algumas das prováveis espécies participantes de processos de superfície, no material, responsáveis pelo fornecimento de átomos de nitrogênio que irão difundir-se no mesmo. As condições onde a difusão no material é maior (formação de uma camada composta de maior espessura) correspondem àquelas onde a fonte de nitrogênio também é grande, e é exatamente quando tem-se uma maior formação destas espécies do plasma.

✓ A amônia, ao que tudo indica, não tem uma relação direta com o fornecimento de átomos de nitrogênio para o processo. Quando o fornecimento de nitrogênio é diminuído, e então, também, a taxa de difusão de nitrogênio no material, há um aumento na zona de difusão, onde os precipitados de nitrogênio estão em menores quantidades. Neste caso a amônia que deve resultar de muitos processos no plasma parece desempenhar também o papel de

fornecimento de átomos de N. O estudo mostra uma relação existente entre a espécie e a formação da camada de difusão. Além disso, comprova que a espécie é resultado de processos superficiais conhecidos. Embora não esteja diretamente relacionada com a formação da camada composta, o resultado do comportamento da espécie permite que se faça uma avaliação sobre modelos já publicados que tentam explicar o processo da nitretação que é apresentado no capítulo seguinte.

VI. CONCLUSÕES

A. *Introdução*

O desenvolvimento deste trabalho mostra, além da gama de resultados relacionados com o processo da nitretação, a importância de estudos fundamentais para o alcance de conhecimentos que facilitam o controle e a otimização do mesmo.

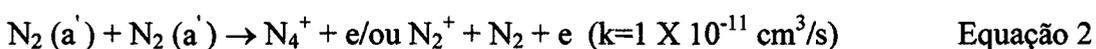
O estudo não propõe um novo modelo para a nitretação por plasma, mas apresenta importantes resultados que são complementares a um modelo já encontrado na literatura. A complexidade do processo, percebida ao utilizar-se técnicas de diagnósticos do plasma constitui, sem dúvida, o fator limitante. A diversidade de espécies encontradas tanto na região do plasma como na região da superfície da amostra, associada às dificuldades de detecção destas pode ser relacionadas com os principais problemas. Um estudo completo somente pode ser alcançado através da utilização de várias técnicas de análise tanto do plasma como do material. Embora aqui, tenham sido utilizadas duas técnicas de diagnósticos do plasma e três técnicas de análises do material, percebe-se que uma técnica de análise de superfície (como por exemplo, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X-XPS) pode enriquecer muito trabalhos como este.

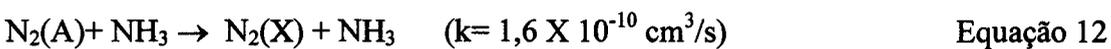
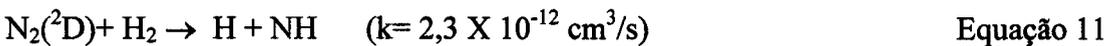
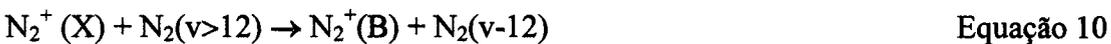
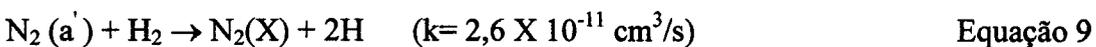
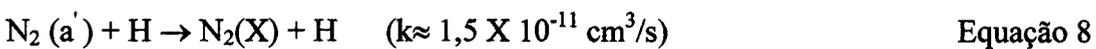
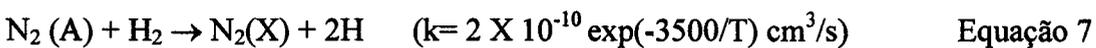
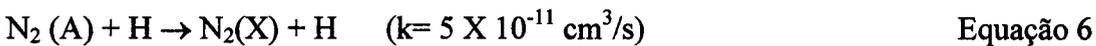
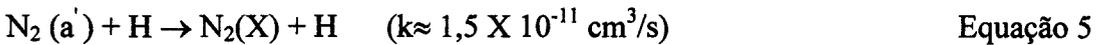
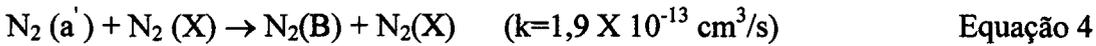
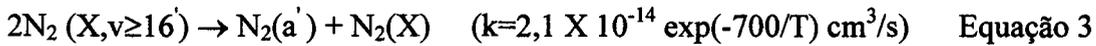
Cabe lembrar aqui sobre as contribuições fornecidas pelos trabalhos já publicados nesta área, sem os quais, não seria possível o alcance dos conhecimentos apresentados. Durante a realização deste estudo, foram utilizados importantes informações encontradas na literatura que colaboraram nas conclusões do trabalho. Apesar de tal utilização ser perfeitamente normal e rotineira na pesquisa científica, no caso presente as informações dos outros autores participam diretamente das conclusões aqui inferidas.

B. Síntese do trabalho

Importantes informações sobre o processo são obtidas durante a realização do trabalho. A metodologia aplicada, baseada na correlação da caracterização do plasma e do material, permite a detecção e avaliação do processo da descarbonetação do material quando inserido no ambiente “plasma”. O bombardeamento do material pelas espécies do plasma produz, superficialmente, uma camada constituída por uma microestrutura cuja concentração de carbono é inferior à que é apresentada pelo núcleo. Os resultados mostram a importância de se realizar um controle na atmosfera, para os casos em que a descarbonetação deva ser evitada. Para o caso da nitretação, constata-se que sua ocorrência não traz tantos problemas, já que superficialmente são formados os nitretos. Além disso, o carbono age como um consumidor de oxigênio residual, presente na atmosfera, através da formação de CO₂. O estudo mostra também que, durante a limpeza do material, à 300°C a descarbonetação já ocorre e que esta precisa ser controlada. Muitos autores já haviam citado a descarbonetação, mas até então não havia sido estudada.

No que se refere às espécies formadas no plasma N₂-H₂, envolvidas com o processo da nitretação, deve-se mencionar N₂⁺, N₂^{*}, N⁺, N^{*}, NH^{*} e NH₃. Seus papéis, no entanto, são diferenciados. O grupo das espécies N₂⁺, N₂^{*}, N⁺, N^{*}, NH^{*} demonstra estar envolvido em processos que resultam na produção de uma difusão a uma taxa mais elevada e, conseqüentemente, na formação de uma camada composta de maior espessura. Isto indica que, nestas condições, há uma nitretação mais eficiente e que estas espécies podem atravessar a baina e participar superficialmente de processos responsáveis pelo fornecimento de átomos de nitrogênio. A formação destas espécies se dá na região luminescente da descarga, através de processos já conhecidos.





Além das espécies acima, a amônia é também uma espécie que traz resultados interessantes. Inicialmente vale salientar que sua presença é evidenciada em uma grande faixa de variação de concentração de hidrogênio na descarga N_2 - H_2 . A estabilidade da molécula NH_3 talvez possa justificar tal fato. Dando seguimento, o comportamento da espécie demonstra ter uma relação com a formação da camada de difusão, onde os precipitados de N são encontrados em concentração inferior à da camada composta. Embora a espécie não seja responsável pela eficiência da nitretação, ela pode ser resultado de várias reações no plasma e, em determinadas

condições, acabar também participando do mesmo. Sua formação se dá na superfície, através de reações também conhecida.



Aqui, $(\text{NH}_2)_s$ corresponde à espécie formada e adsorvida quimicamente na superfície; H_f , átomos de hidrogênio adsorvidos fisicamente; F_v , vacâncias para adsorção física e S_v , vacâncias para adsorção química.

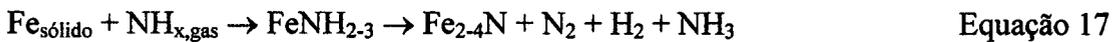
Conforme visto acima, as reações ocorrem na presença de uma superfície que atua como um catalisador. Os resultados do comportamento de NH_3 quando comparados com os encontrados na literatura também indicam isto.

A presença e o comportamento da amônia em reações superficiais, em plasmas $\text{N}_2\text{-H}_2$ usados para a nitretação, permitem o levantamento de algumas hipóteses sobre um possível modelo para o processo. Embora, por si só, estes resultados não possam revelar os processos que ocorrem na região superficial do material, quando trabalhos já publicados são avaliados, verifica-se que os resultados do trabalho, não somente corroboram os de outros autores, mas também fornecem mais detalhes sobre modelos criados para o mesmo. Muitos autores contribuíram para a compreensão da nitretação por plasma. Mas no que se refere à interação plasma-superfície, o trabalho de Szabo deve ser salientado [42]. A seguir, faz-se uma complementação ao modelo proposto pelo autor apresentado no capítulo III.

Inicialmente, o processo da nitretação por plasma pode apresentar, durante a etapa aquecimento ou limpeza prévia do material, uma descarbonetação superficial, desde que o material apresente carbono em sua microestrutura e que não seja realizado um controle na atmosfera no caso de desejar-se evitá-la. Quando o material atinge a temperatura adequada ao

processo, é iniciada a difusão no seu interior. Esta depende agora, do fornecimento de átomos de N ocorrida na superfície.

Quando utiliza-se condições otimizadoras do processo (mistura 90% N₂+10% H₂), espécies energéticas como N₂⁺, N₂^{*}, N⁺, N^{*}, NH^{*}, formadas na região luminescente, agem como principais fornecedoras de nitrogênio. Estas atravessam a bainha e interagem com átomos de ferro superficiais formando os compostos FeNH₂₋₃ e como resultado destas reações há a formação da amônia. O processo é descrito abaixo.



Para o caso de outras misturas, a participação da amônia no fornecimento de átomos de N para o processo é mais significativo. Neste caso, a espécie, que até então tinha apenas um envolvimento associado ao produto do processo, passa a apresentar uma participação também no fornecimento de átomos de nitrogênio para a nitretação.

O diagrama apresentado abaixo sintetiza a contribuição deste trabalho para a compreensão do processo de nitretação.

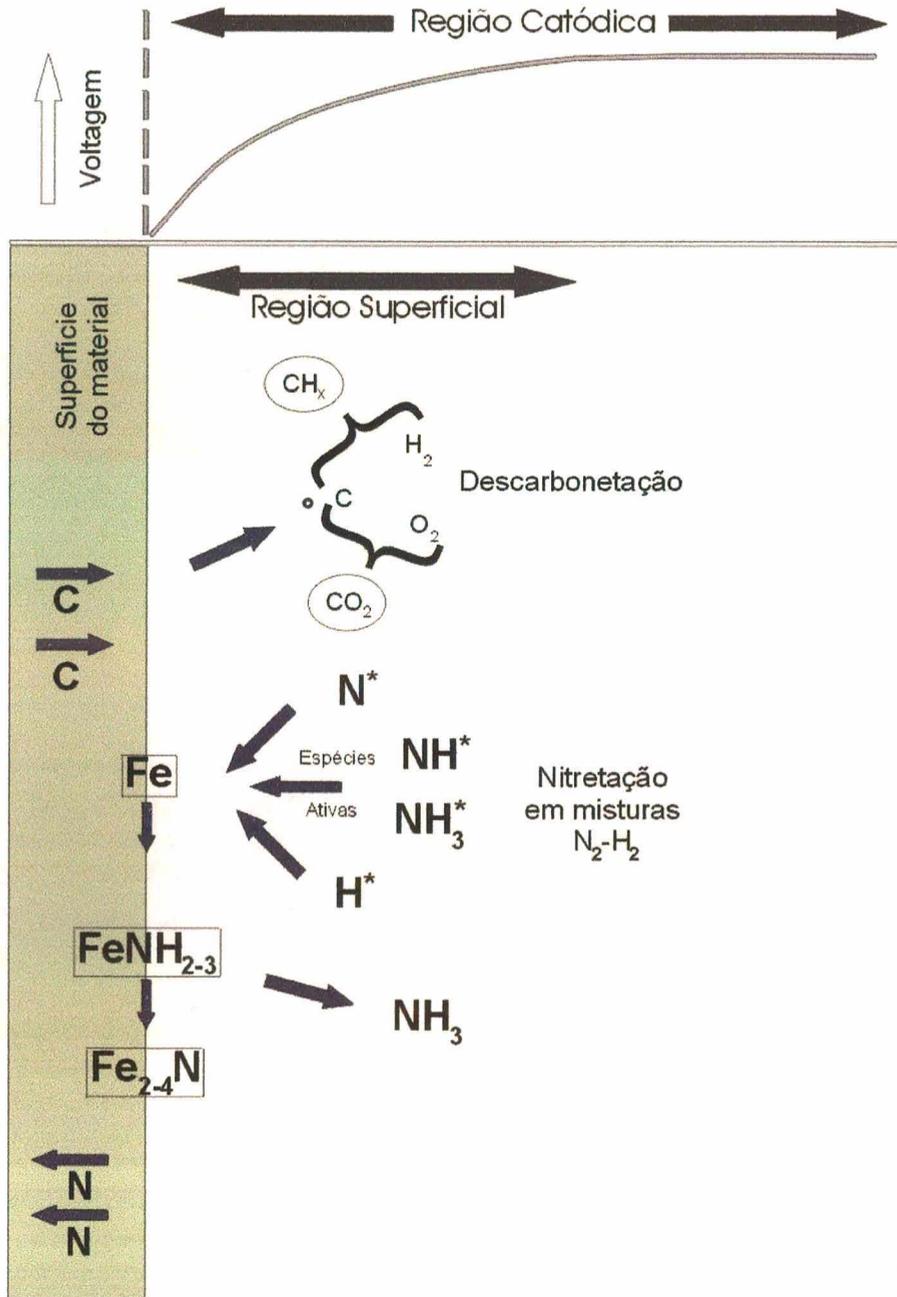


Figura 67-Diagrama sobre o processo de nitretação por plasma

Variáveis na descarga elétrica	Características da descarga elétrica	Campo Elétrico	Espécies no plasma	Camadas superficiais	Fases superficiais
Concentração de hidrogênio	Mantendo a <u>voltagem constante</u> : -Entre 0 e 30% de H ₂ , a corrente da descarga é <u>acrescida</u> . -Entre 40 e 100% de H ₂ , a corrente é <u>decrecida</u> (influência na temperatura do material).	Mantendo a <u>temperatura constante</u> : -entre 0 e 20% de H ₂ , a <u>voltagem</u> é diminuída, a corrente é <u>acrescida</u> e o campo elétrico permanece constante. -acima de 20% de H ₂ , a <u>voltagem</u> é <u>acrescida</u> , a corrente e o campo elétrico <u>aumentam</u> . -O aumento produzido na temperatura de tratamento resulta em uma <u>diminuição</u> no campo elétrico medido	<u>Espécies N⁺, N⁺, NH⁺, N₂⁺</u> -a formação é máxima em misturas contendo H ₂ entre 0 e 20%; <u>Espécie NH₃</u> -a formação é máxima na mistura contendo 30% de H ₂ .	<u>Camada Composta</u> -a mistura contendo 10% de H ₂ resulta em uma maior espessura; <u>Camada de Difusão</u> -a mistura contendo 30% de H ₂ resulta em uma maior espessura	<u>Fase ε- Fe₂N</u> -a mistura contendo 10% de H ₂ resulta em uma maior intensidade; <u>Fase γ - Fe₄N</u> -a mistura contendo 30% de H ₂ resulta em uma maior intensidade;
Temperatura	Mantendo a <u>corrente constante</u> : -misturas com concentrações de H ₂ entre 10 e 30 % constituem aquelas onde temperaturas mais apropriadas são alcançadas (500°C).		<u>Espécies N⁺, N⁺, NH⁺, N₂⁺</u> -O aumento na temperatura resulta em um aumento nas intensidades detectadas; <u>Espécie NH₃</u> -resultado não evidente.	-O aumento na temperatura leva ao aumento das camadas composta e de difusão	<u>Fase ε- Fe₂N</u> -a temperatura de 540°C resulta em uma maior intensidade; <u>Fase γ - Fe₄N</u> - a temperatura de 600°C resulta em uma maior intensidade;
Tempo				<u>Geral</u> : O aumento no tempo leva ao aumento das camadas composta e de difusão. Tempos curtos (5 min e 1h) <u>Camada Composta</u> -a mistura contendo 4% de H ₂ resulta em uma maior espessura; <u>Camada de Difusão</u> -a mistura contendo 30% de H ₂ resulta em uma maior espessura.	As fases apresentam o mesmo comportamento para os tempos utilizados. As intensidades são máximas em 1 h de tratamento.
Pressão	Mantendo a <u>temperatura constante</u> : -O aumento na pressão resulta em um aumento na corrente e uma diminuição na tensão da descarga	-a pressão de 2,5 Torr corresponde à pressão onde o campo elétrico medido é mínimo.	<u>Espécies N⁺, N⁺, NH⁺, N₂⁺</u> -O aumento na pressão resulta em uma diminuição nas intensidades detectadas; <u>Espécie NH₃</u> - O aumento na pressão resulta em um aumento na intensidade detectada;	<u>Camada Composta</u> -a presença de H ₂ , a baixas pressões, resulta em uma maior espessura; <u>Camada de Difusão</u> -o aumento na pressão resulta em uma maior espessura	<u>Mistura sem H₂</u> -O aumento na pressão produz um aumento nas intensidades das fases; <u>Mistura com H₂</u> -as fases apresentam intensidades mínimas para 2,5 Torr

Tabela 1 - Correlações dos resultados

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM COMMITTEE ON NITRIDING-Liquid nitriding, Metals Handbook, ed., vol., case Hardening of steel, ASM, pg.146, (1986).
- [2] INAL, O.T. ET AL, A review of plasma surface modification: Process, parameters, and microstrutural characterization, Proc. of ASM's 2nd Inter.Conf. on ion nitriding/carburizing, USA, 57-65, (1989).
- [3] INAL, O.T., Metin, E., Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding, Journal of Material Science,22: 2783-2788, (1987).
- [4] INAL, O.T., Robino, C. V., Ion nitriding behavior of several low alloy steel, Materials Science and Engineering, 59: 79-90, (1983).
- [5] LAWALL ET AL, Otimização dos parâmetros de processo na nitretação iônica do aço ABNT 4340, Metalurgia & Materiais, 596-601, (1993).
- [6] KÜHN, I.A. ET AL, Efeito da microestrutura sobre as características da camada nitretada por plasma de aços de alta resistência mecânica, 50º Congresso anual da ABM, São Paulo, (1995).
- [7] GRÖNING, P., NOWAK, S., SCHLAPBACH, L., Surface modifications of nitrogen-plasma-treated stainless steels, Applied Surface Science, 64: 265-273, (1993).
- [8] MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., MORENO,A.,Caracterização of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, Surface Coating Technology, 70:175-179, (1995).
- [9] JINDAL, P. C., Ion nitriding of steel, Journal Vac. Science Technol., 15(2): 313-317, (1978).

- [10] SPALVINS, T., Fritional and structural characterization of ion-nitrided low and high chromium steels, Journal Vac. Science Technol., A3(6): 2329-2333, (1985).
- [11] SPALVINS, T., Tribological and microstrutural characteristics of ion nitrided steels. Inter.Conference on Metallurgycal coatings, San Diego, CA, USA, 157-163, (1983).
- [12] LAMPE, T., EISENBERG, S., LAUDIEN, G., Compound layer formation durig plasma nitriding and plasma nitrocarburising, Surface Engineering, 9: 69-76, (1993).
- [13] TOSIC, M.M., TERZIC, I., GLIGORIJEVIC, C.R. Plasma nitriding of powder metal steel. Vacuum, 40(1):131-134, (1990).
- [14] MOLINARI, A. ET AL. Microstrutural and mechanical characterization of ion-nitrided surfaces of sintered steels. Proc."PM into 1990's" Londres, 29:407-414, (1990).
- [15] ROSSO, M., SCAVINO, G. & UBERTALLI, G. Plasma nitriding and nitrocarburizing of sintered steel. Proc."PM into 1990's" Londres, 64:264-265, (1990).
- [16] HAYNES, R. Development of sintered low alloy steel. Powder Metallurgy. 32(2):140-146, (1989).
- [17] MALISKA, A.M., EGERT, P., SOUZA, A.R., SPELLER, C., KLEIN, A.N., Influence of oxigen in a plasma nitriding process; J. Mat. Science, 32: 6375-6382 (1997).
- [18] EGERT, P. Estudo de descargas elétricas para tratamento de superficies metálicas por técnicas de espectrometria de massas, Dissertação de mestrado, (1995).
- [19] THELNING, K.E., Steel and its Heat Treatment, (1984).
- [20] HANSEM, M & ANDERKO, K. Constitution of binary alloy, New York, McGraw-Hill, (1958).
- [21] CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos, 6^a-ed. São Paulo, ABM, (1988).
- [22] BROKMAN, A. AND TULER, F.R. A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic, J. Appl Phys., 52(1): 468-471, (1981).
- [23] CHAPMAN, B., Glow Discharge Processes; New York (1980).

- [24] PERRIN, J. SCHMITT, J., Réactivité dans les Plasmas, 91-171, (1983).
- [25] MICHEL, H. et al, Progress in the analysis of the mechanisms of nitriding, Surface and Coatings Technology , 72:103-111, (1995).
- [26] RICARD, A. et al, Nitrogen atoms in Ar-N₂ flowing microwave discharges for steel surface-nitriding, Materials Science and Engineering, A 139:9-14 (1991).
- [27] GARSCADDEN, A., NAGPAL, R., Non-equilibrium electronic and vibrational kinetics in N₂-H₂ and H₂ discharges. Plasma Sources Sci. Technol., 4: 268-280, (1995).
- [28] RUSNÁK, K., VICEK, J., Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N₂-H₂ abnormal glow discharges for steel surface nitriding., J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 585-589, (1993).
- [29] KUMAR, S., GHOSH, P. K., Dissociation of nitrogen in flowing DC glow plasmas., J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 1419-1426, (1993).
- [30] GORDIESTS, B. et al., Self-consistent kinetic model of low-pressure N₂-H₂ flowing discharge: I. Volume processes. Plasma Sources Sci. Technol., 7: 363-378, (1998).
- [31] GORDIESTS, B. et al., Self-consistent kinetic model of low-pressure N₂-H₂ flowing discharge: II. Surface processes and densities of N, H, NH₃ species. Plasma Sources Sci. Technol., 7: 379-388, (1998).
- [32] PETITJEAN, L , RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. J. Phys.D: Appl. Phys., 17:919-29, (1984).
- [33] RICARD, A., The production of active plasma species for surface treatments J. Phys. D: Appl. Phys., 30, 2261-2269, (1997).
- [34] LOUREIRO, J., RICARD, A., Electron and vibrational kinetics in an N₂-H₂ glow discharges with application to surface processes; J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 163-176, (1993).

- [35] HANSEN, P. M., Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill Book Company-New York. Toronto. London (1958).
- [36] BROPHY, J. H., ROSE, R. M., WULFE, J., Ciência dos Materiais-Propriedades Termodinâmicas-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. Rio de Janeiro (1972). Vol. 2.
- [37] LESLIE, W. C., The Physical Metallurgy of Steels, McGraw-Hill Book Company-New York. Toronto. London (1981).
- [38] GUY, A.G., Ciência dos Materiais, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. Rio de Janeiro (1980).
- [39] SHEWNON, P. G., Diffusion in Solids, McGraw-Hill Book Company-New York. Toronto. London (1963).
- [40] PEDRAZA, J. A., COUTINHO, C. A., SILVA, E. M., Tratamentos Térmicos dos Aços, Universidades Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte (1983).
- [41] EDENHOFER, B. Physical and metalurgical aspects of ion nitriding, Part.1 Heat treatment of metals. 23-28, (1974).
- [42] SZABO, A., WILHELMI, H., Mass spectrometric diagnosis of the surface nitriding mechanism in a D.C. glow discharge., Plasma Chemistry and Plasma Processing., 4: 89-105, (1984).
- [43] LI, S. MANORY, R., Comparison of compound layer nucleation mechanisms in plasma nitriding and nitrocarburizing: the effect of CH_n species, J. Mat. Science, 34: 1045-1049 (1999).
- [44] UYAMA, H. et al, Catalytic effect of iron wires on the syntheses of ammonia and hydrazine in a radio-frequency discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing., 13: 117-131, (1993).

- [45] KIYOOKA, H., MATSUMOTO, O., Reaction scheme of ammonia synthesis in the ECR plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 16: 547-561, (1996).
- [46] HUDIS, M., Study of ion-nitriding, J. Appl. Phys., 44, 1489-96 (1973).
- [47] TIBBETTS, G.G., Role of nitrogen atoms in ion-nitriding, J. Appl. Phys., 45, 5072-73 (1974).
- [48] SEEBER, A., Desenvolvimento de um sistema experimental para o estudo da interação plasma-superfície no processo de nitretação de aços convencionais utilizando técnicas de espectrometria de massa, Dissertação de mestrado, Curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, (1997).
- [49] HELM, H., MÄRK, T. D. and LINDINGER W., Plasma sampling-A versatile tool in plasma chemistry, Pure & Appl. Chem., 52, 1739-1757 (1980).
- [50] MÄRK, T. D. and HELM, H., Mass spectrometry as a technique for studying atomic properties of low pressure plasma (particle extraction and detection system, Acta Phys. Austriaca, 40, 158-180 (1974).
- [51] BÖHME, D. K. and GOODINGS, Ion Sampling considerations for a discharge plasma of nitrogen, J. M., J. Appl. Phys., 37, 4261-4268, (1966).
- [52] HASTED, J. B., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 16, 3-14 (1975).
- [53] MILLOY, H. B. and ELFORD, M. T., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 18, 21-31 (1975).
- [54] DAVIS, R, and FREARSON, M., Mass Spectrometry, (1992).
- [55] CONSTANTIN, E. and SCHNELL, A., Spectrometrie de Masse, (1986).
- [56] LABORIE, P. ; ROCARD, J. M. ; REES, J. A., Electrotronic Cross- sections Macroscopic Coefficients, (1971).

- [57] DELCROIX, J. L., Physique des plasmas-2, (1966).
- [58] RHODA, D. L and LIAS, S. G., NBS, Ionization Potencial and Appearance potencial measurements, (1971-1981).
- [59] BATEY, J. H., Vacuum, 37, 659-668 (1987).
- [60] SILVA, L.G., Simulação numérica de trajetórias de íons em um espectrômetro de massa, (1995).
- [61] COBURN, J.W., A system for determining the mass and energy of particles incident on a substrate in a planar diode sputtering sistem, The review of scientific instruments, 41(8):1219-23, (1970).
- [62] KNEWSTUBB, P.F., THKNER, A.W., Mass spectrometry of ions glow discharges. I Apparatus and its application to the positive column in rare gases, The Journal of Chemical Physics, 36(3), 674-683, (1962).
- [63] RAPP, D., GOLDEN, P.E., Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. Positive ionization, , The Journal of Chemical Physics, 43(5):1464-79, (1965).
- [64] KRIVONOSOVA, O.E. ET AL, Recommended data on the rate constants of chemical reactions among molecules consisting of N and O atoms, Reviews of plasma Chemistry, 1-29.
- [65] GOODNER, K.L. ET AL, Elemental quantification based on argides, dimers, and doubly charged glow discharge ions, Inter. J. of Mass spec. and Ion processes, 146/147, 65-73, (1995).
- [66] AMORIM, J., BARAVIAN, G., SULTAN, G., Absolute density measurement of ammonia synthetized in N₂-H₂ mixture discharge, Appl. Phys. Lett , 68(14):1915-17, (1996).

- [67] EREMIN, E. N., et al, Catalytic synthesis of ammonia in a barrier discharge, Russian Journal of Physical Chemistry , 45(5): 635-638, (1971).
- [68] RUBTSOVA, E. A., EREMIN, E. N., Heterogeneous-catalytic effects in the reactions ammonia in electric discharges. I. The glow discharge, Russian Journal of Physical Chemistry , 42(4): 536-539, (1968).
- [69] RUBTSOVA, E. A., EREMIN, E. N., Heterogeneous-catalytic effects in the reactions ammonia in electric discharges. II. Barrier discharge, Russian Journal of Physical Chemistry , 42(8): 1099-1101, (1968).
- [70] EGERT, P., SEEBER, A., SPELLER, C. V., MALISKA, A. M.; "Decarburization during Sputtering in Steels in a DC Glow Electrical Discharge" , Le Vide: Science technique et applicatons, Suppl.284 : 125-28, (1997).
- [71] EGERT, P., MALISKA, A.M., SILVA, H. R. T, SPELLER, C. V., Decarburization during plasma nitriding; Surface and Coatings Technology , 221: 33-38, (1999).
- [72] MASON, R., PICHILINGI, M., Sputtering in a glow discharge ion source-pressure dependence: theory and experiment, J. Phys. D: Appl. Phys., 27, 2363-2371, (1994).
- [73] MANORY, R., Some principles for understanding surface modification of metals by glow discharge processes; Materials & Manufacturing Processes, 5(3): 445-470, (1990).
- [74] NOSRATINIA, M.A., Carbon and nitrogen interaction relationships with residual stress distribution in plasma nitrided low alloy steels, High Performance Ceramic Films and Coating, pg. 429-441, (1991).
- [75] LI, S., MANORY, R., Effect of gas inlet positions on plasma carburizing of AISI 1020 steel, Surface and Coatings Technology , 71: 108-111, (1995).

- [76] LI, S., MANORY, R., Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel, Metallurgical and Materials Transactions A , 27A: 135-143, (1996).
- [77] LI, S., MANORY, R., HENSLER, J. H., Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburised non-alloyed steel, Surface and Coatings Technology , 71: 112-120, (1995).
- [78] SILVA, H. T., Dissertação de Mestrado, Estudo sobre a descarbonetação da aços submetidos a tratamentos superficiais por plasma, UFSC (1999).
- [79] Vacuum Engineering Tables and Diagrams-Leybold-Heraeus GMBH & CO.KG.Werk Hanau.
- [80] OECHSNER, H., secondary neutral mass spectrometry (SNMS)-recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction, Inter. J. of Mass spec. and Ion processes, 143:271-282, (1995).
- [81] LEE, D.C., HALLIDAY, A.N., Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry, Inter. J. of Mass spec. and Ion processes, 146/147:35-46, (1995).
- [82] JAKUBOWSKI, N. ET AL, Glow discharge mass spectrometry with low resolution-principles, properties and problems, F. Z. Anal. Chem., 331:145-149, (1988).
- [83] PICHILINGI, M. ET AL, depth profiling study of scale formed on high Si content steel using GDMS, Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II, 140-149, (1993).
- [84] RIE, K.T. LAMPE, T.H., EISENBERG, S.T. Surface treatment of PM-materials by plasma nitrocarburizing. PM 86, International powdermetallurgy conference and exhibition, Part 1-361-64, (1986).
- [85] THOMSON, J.J., Philos. Mag. V, 44, 293 (1897).

- [86] THOMSON, J. J., Camb. Philos. Soc., 9, 243 (1897).
- [87] THOMSON J. J., The discharge of Electricity through Gases, London, (1898).
- [88] BEYNON, J. H. and MORGAN, R. P., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 27, 1-30 (1978).
- [89] SMITH, D. and PLUMB, J. C., J. Phys. D: Appl. Phys., 6, 1431-1446, (1993).
- [90] KUMAR, S. and GHOSH, P. K., J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 1419-1426, (1993).
- [91] JONES, C. K ET AL., Ion Nitriding, Heat Treatment'73, London. 71-79, (1975).
- [92] MASON, R. S., PICHLINGI, M., GILMOUR, D., CROALL, N., WESTACOTT, M., and RICHARDS, D. C., Applications of Plasma Source Mass Spectrom. II, 140-149 (1993).
- [93] LEWIN, G., Fundamentals of Vacuum Science and Technology, (1965).
- [94] ADAMS, F., GIJBELS, R., GRIEKEN, R., Inorganic Mass Spectrometry, Chemical Analysis, vol. 95, (1988).
- [95] WHITE, F. A., Mass Spectrometry in Science and Technology, (1968).
- [96] NIST, valores fornecidos pela espectroteca do instrumento, extraídos do manual de espectro de referência do NIST.
- [97] SPELLER, C , MALISKA, A.M., EGERT, P., A mass spectrometry study of the influence of oxygen in a plasma nitriding process: steel decarburizing and CO₂ formation, 3RD Internatinal Conference on Reactive Plasmas /14th Symposium on Plasma Processing, Japão, jan/97.
- [98] EGERT, P., SPELLER, C. V., AMORIM, J., MALISKA, A. M.; Mass spectrometric study of ammonia during the plasma nitriding process by a glow discharge , 14th International Symposium on Plasma Chemistry (1999).