

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

*FORMAÇÃO DE AMÔNIA DURANTE O PROCESSO DE
NITRETAÇÃO POR PLASMA*

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

MIRIAN QUANDT

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2002

**FORMAÇÃO DE AMÔNIA DURANTE O PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR
PLASMA**

MIRIAN QUANDT

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

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

Prof. Dr. Carlos Viana Speller (Orientador)

Prof.^a Dra. Paola Egert (Co-orientadora)

Prof. Dr. Alexandre Lago (Coordenador do programa)

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ana Maria Maliska (EMC/UFSC) - Presidente

Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho (ITA/CTA)

Prof.^a Dra. Paola Egert (UNISUL)

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho (EMC/UFSC)

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a formação de amônia durante o processo de nitretação por plasma em uma descarga elétrica luminescente de corrente contínua pulsada em misturas gasosas N_2-H_2 .

A motivação do trabalho surgiu após experimentos sobre nitretação anteriormente realizados no mesmo laboratório [1,2] quando, então, identificou-se uma correlação entre a formação da amônia e a difusão de nitrogênio no material. Observou-se que a maior espessura da camada de difusão foi encontrada quando se obtinha a maior concentração de amônia na atmosfera nitretante (70% N_2 – 30% H_2). Como consequência desta correlação, pode-se pensar que a amônia esteja envolvida no processo de difusão.

Durante os experimentos em uma atmosfera nitretante de N_2-H_2 , a 3 torr, foi feito o acompanhamento, pela técnica de espectrometria de massa, das espécies químicas, principalmente do NH_3 . De maneira a analisar a influência de diferentes materiais na formação das espécies químicas, foram utilizados diferentes materiais no catodo, no anodo e na parede do reator.

Os resultados obtidos confirmam a formação da amônia nas condições experimentais de nitretação por plasma e sugerem a existência de dois mecanismos de formação desta espécie nas diversas superfícies internas do reator. Além do mais, levam a concluir que há absorção de nitrogênio durante o processo de síntese da amônia, relacionando-a com o processo de nitretação por plasma, fortalecendo, dessa forma, hipóteses formuladas anteriormente por Szabo [13] sobre a formação de compostos metálicos intermediários no decorrer do processo.

ABSTRACT

This work presents a study on the ammonia formation during the plasma nitriding process in a glow discharge d.c. electric discharge in gaseous mixtures N_2-H_2 .

The motivation of the work appeared after experiments on nitriding previously carried through the same laboratory [1,2] when, a correlation was identified between the formation of ammonia and the nitrogen diffusion in the material. It was observed that the largest thickness of the diffusion layer was found when the biggest ammonia concentration was gotten in the nitriding atmosphere (70% N_2 - 30% H_2). As consequence of this correlation, it can be thought that the ammonia is involved in the diffusion process.

The experiments in a nitriding atmosphere of N_2-H_2 , at 3 torr, was made with the assistance of the technique of mass spectrometry to identify the chemical species, mainly the NH_3 . Different materials in the cathode, anode and the wall of the reactor had been used, to analyse the influence of different materials in the formation of the chemical species..

The gotten results confirm the formation of ammonia in the experimental conditions of plasma nitriding and suggest the existence of two mechanisms of formation of this species in the diverse internal surfaces of the reactor. This leads to conclude that it has nitrogen absorption during the process of synthesis of ammonia, relating it with the process of plasma nitriding, fortifying, of this form, hypotheses formulated previously for Szabo [13] about the formation of intermediate metallic composite during the process.

ÍNDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Nitretação	4
2.1.1 - Nitretação à gás	5
2.1.2 - Nitretação Líquida ou em Banho de Sal	6
2.1.3 - Nitretação por Plasma	7
2.2 - O plasma da nitretação	8
2.2.1 - Descargas elétricas	8
2.2.2 - Arquitetura da descarga	10
2.2.3 - Reações no plasma	11
2.3 - Mecanismos de formação da camada nitretada	15
2.3.1 - Kolbel (1965) e Edenhofer (1974) [2,3]	15
2.3.2 - Metin e Inal (1987) [4]	18
2.3.3 - Kuwahara [6]	18
2.3.4 - Hudis (1972) [7]	19
2.3.5 - Tibbets (1973) [8]	20
2.3.6 - Petitjean e Ricard (1984) [9]	20
2.3.7 - Digiacomo (1995) [10]	21
2.3.8 - Szasz e colaboradores (1989) [11]	21
2.3.9 - Szabo e Wilhelmi (1984) [12]	22
2.4 - Adsorção de Gases em sólidos e o fenômeno da catálise	23
2.4.1 - O fenômeno da Adsorção	23
2.4.2 - Adsorção Física e Química	24
2.4.3 - O Catalisador	24
2.4.4 - Cinéticas das Reações Heterogêneas	25
2.4.5 - Atividade Catalítica dos Metais: Fatores Geométricos e Eletrônicos	26
2.5 - Modelos de síntese da amônia	27
2.5.1 - Trabalhos de Eremin e colaboradores	28
2.5.2 - Trabalhos de Venugopalan e colaboradores	31
2.5.3 - Trabalhos de Matsumoto e colaboradores	34
2.5.4 - Trabalho de Amorim e colaboradores [23]	36

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.1 - Descrição do Equipamento Experimental.....	39
3.1.1 - Câmara de nitretação	39
3.1.2 - Espectrômetro e a espectrometria de massa	40
3.1.3 - O porta-amostras e a coleta de dados para o espectrômetro.....	42
3.2 - METODOLOGIA	43
3.2.1 - Limpeza do reator.....	43
3.2.2 - Tipos de Amostras	44
3.3 - Nitretação das amostras	45
3.4 - Análise da formação da amônia.....	45
3.5 - Análise do plasma.....	47
3.6 - Considerações sobre erros	48
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 - Análise do material com a variação da composição percentual da mistura gasosa	51
4.2 - Análise das espécies químicas do plasma por espectrometria de massa.	54
4.3 - Análise da formação da amônia.....	56
4.3.1 - Diferentes materiais no catodo	57
4.3.2 - Diferentes materiais na parede do reator	62
4.3.3 - Diferentes materiais no anodo	64
4.3.4 - Iguais materiais no catodo, anodo e parede simultaneamente.....	65
4.3.5 - A influência do alumínio na formação da amônia.....	67
4.3.6 - Uso de diferentes materiais para síntese da amônia e comparativos com a literatura.....	68
4.3.7 - Influência da temperatura na síntese da amônia.....	73
4.4 - Nitretação de amostras usando diferentes paredes.....	76
5 - CONCLUSÕES	79
ANEXO I - Espectrometria de Massa	81
A - O espectrômetro de massa.....	81
A.1 - Fonte de Íons: Ionização e fragmentação das moléculas.....	82
A.2 - O analisador quadripolar.....	84
A.3 - O detector.....	85
A.4 - Espectro de Massa	86
ANEXO II – Análise da formação da amônia utilizando diferentes materiais no anodo....	88

ANEXO III - Análise da formação de outras espécies no plasma.....	90
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma dos objetivos deste trabalho	3
Figura 2 - Representação das camadas obtidas na Nitretação[25]	4
Figura 3- Dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço [32]	6
Figura 4- Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [27].....	9
Figura 5 - Distribuição de potencial em uma descarga de corrente contínua. [27]	10
Figura 6 - Colisões íon-partícula na bainha catódica [27].....	13
Figura 7 – Interações das espécies do plasma com superfície de tratamento [27]	14
Figura 8 - Montagem experimental de Kolbel para estudo do mecanismo de nitretação [].....	15
Figura 9 - Mecanismo de formação de nitretos (modelo de Kolbel).....	16
Figura 10– Esquematização do dispositivo experimental	38
Figura 11 - Componentes de um espectrômetro de massa.	40
Figura 12– Representação do interior do espectrômetro de massa	41
Figura 13 - Representação dos dispositivos de coleta das espécies do plasma.	42
Figura 14 – Intensidade de formação da amônia em função da concentração percentual de H ₂ na mistura gasosa N ₂ -H ₂	44
Figura 15 – Tipos de amostras utilizados nos experimentos	45
Figura 16 – Esquematização para análise da influência dos diferentes tipos de paredes, no processo de formação da amônia.....	46
Figura 17 – Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa.	50
Figura 18 - Fe-sinterizado, sem tratamento	51
Figura 19 - Fe-sinterizado, nitretado em 70%N ₂ +30%H ₂ ; 1h; 2,5 Torr; 2 cm ³ /s; 600°C.	51
Figura 20 - Micrografia óptica de amostras nitretadas em diferentes misturas gasosas.....	52
Figura 21 - Espessura da camada composta e da camada de difusão medidas por microscopia eletrônica de varredura [1].....	54
Figura 22 - Espécies NH ₃ , NH ₂ , NH, N ₂ H e N ₂ H ₂ detectadas por espectrometria de massa, utilizando catodo e ânodo de aço. Obs: As intensidades de NH ₃ foram divididas por 4, para melhor comparativo do perfil das curvas.	55
Figura 23 – Correlação entre a intensidade de amônia e a espessura da camada de difusão.	56
Figura 24 - Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no catodo.	58

Figura 25 – Variação da formação da amônia usado diferentes materiais no catodo. Curva normalizada.	58
Figura 26 - Variação da formação da amônia usado diferentes materiais nas paredes.	62
Figura 27- Variação da formação da amônia usado diferentes materiais nas paredes, dados normalizados. Para comparação, o resultado referente ao aço (sem nenhuma mudança de material), e sem túnel, foram mantidos.	63
Figura 28 – Variação da formação da amônia, usando o mesmo materiais no catodo, no anodo e na parede do reator.	65
Figura 29 - Variação da formação da amônia, usando o mesmo material no catodo, no anodo e na parede do reator. Dados normalizados.	66
Figura 30 - Uso do alumínio nos eletrodos e na parede comparativamente com o uso do aço nos eletrodos.	67
Figura 31 - Uso do alumínio nos eletrodos e na parede comparativamente com o uso do aço nos eletrodos. Dados normalizados.	68
Figura 32 – Formação da amônia em descargas N ₂ -H ₂ , segundo Amorim [23], analisado por fluorescência laser induzida.	70
Figura 33 – Efeito da mistura gasoso N ₂ -H ₂ na intensidade dos picos do NH ₃ ⁺ e H ₂ ⁺ [20], identificados por espectrometria de massa.	70
Figura 34 – Variação da concentração de amônia, numa mistura N ₂ -H ₂ para o vidro limpo e o paládio paladizado.	70
Figura 35 – Comparação entre as medidas de NH ₃ feitas por Szabo [13] e as medidas do presente trabalho.	72
Figura 36 - Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa.	73
Figura 37- Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa. Dados normalizados.	74
Figura 38 – Formação da amônia em função da temperatura, para mistura 70% N ₂ – 30% H ₂	75
Figura 39 – Influência da temperatura do catalisador ferro no rendimento da amônia na descarga.	75
Figura 40 - Representação esquemática da trajetória das espécies neutras na "cabeça" da sonda do espectrômetro de massa.	82

Figura 41- (a) Curva esquemática da eficiência de ionização para um gás qualquer [37] e (b) eficiência de ionização para alguns gases (potencial de ionização (PI), potencial mínimo para produzir uma ionização simples (carga simples).....	83
Figura 42 - Analisador Quadrupolo [38]	85
Figura 43- Multiplicador de elétrons [40]	86
Figura 44 – Multiplicador tipo Channeltron [40]	86
Figura 45- Espectro de massa da água ($m/q= 18$ u)	87
Figura 46 – Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no anodo.	88
Figura 47- Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no anodo, dados normalizados.....	89
Figura 48 – Analise da formação do NH em função da composição percentual da mistura gasosa	90
Figura 49– Analise da formação do NH ₂ em função da composição percentual da mistura gasosa	91
Figura 50 - Analise da formação do N ₂ H em função da composição percentual da mistura gasosa	91
Figura 51 - Analise da formação do N ₂ H ₂ em função da composição percentual da mistura gasosa	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos diferentes materiais utilizados no estudo de síntese da amônia.	47
Tabela 2 -Energia de Ionização para diferentes espécies [34].....	48
Tabela 3 - 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.	53
Tabela 4 - Energias de ionização das espécies	55
Tabela 5 – Medidas de espessuras das camadas compostas 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.	77
Tabela 6 – Resultados dos cálculos da relação entre as intensidades de NH ₃ , espessura das camadas e da eficiência catalítica dos diferentes materiais utilizados nos túneis durante o processo de nitreção.....	77

1 - INTRODUÇÃO

A produção de superfícies duras em componentes mecânicos, com melhoramento na resistência ao desgaste é um persistente problema tecnológico. Um dos muitos processos conhecidos na metalurgia é o processo de nitretação por plasma.

A nitretação por plasma consiste numa técnica de tratamento, onde a difusão de átomos de nitrogênio para o interior do aço (a temperaturas entre 400 e 600°C) produz um endurecimento neste, que resulta num aumento na sua resistência mecânica, mantendo o núcleo tenaz.

Durante o processo de nitretação por plasma, a peça (ou amostra) submetida ao tratamento pode funcionar como catodo de uma descarga luminescente através de uma mistura gasosa $N_2 + H_2$. A descarga elétrica produz um gás ionizado (plasma). Os íons produzidos no plasma são acelerados em direção ao catodo (amostra), chocando-se com este e fornecendo energia suficiente para aquecê-lo até a temperatura de nitretação. Estes íons e outras espécies presentes no plasma, reagem na superfície, formando novas espécies, que podem se difundir no material ou ser ejetadas novamente para a fase gasosa. Vários trabalhos publicados foram realizados com o objetivo de investigar estas espécies formadas e envolvidas no processo de formação da camada nitretada, sugerindo modelos explicativos do processo.

Em um trabalho com este mesmo objetivo, realizado pelo grupo de plasma do laboratório de materiais da UFSC [1,2], observou-se uma correlação entre a espessura da camada de difusão e a formação da amônia no plasma. Esta correlação mostrou que a maior densidade de amônia (NH_3) é detectada na mistura gasosa 70% $N_2 + 30\% H_2$. Para esta mesma mistura gasosa, os resultados da análise metalográfica, mostraram que se obteve a maior espessura da camada de difusão. A partir desta correlação surgiu a necessidade de investigar melhor a formação da amônia durante o processo de nitretação por plasma.

A literatura apresenta diversos estudos sobre a síntese da amônia em plasmas de diferentes descargas elétricas produzidos em misturas gasosas N_2-H_2 , nos quais investiga-se sobre os mecanismos responsáveis pela formação da amônia e sua dependência com uma superfície catalisadora.

Os trabalhos sobre a síntese da amônia podem ser divididos em dois grupos: o primeiro que aborda a química da catálise em diferentes materiais, objetivando determinar a eficiência

catalítica destas superfícies. O segundo grupo, procura relacionar a amônia com os efeitos nos materiais.

O primeiro trabalho que relacionou a nitretação com a formação da amônia foi o de Szabo [13], ao estudar mecanismos de formação da camada nitretada.

O objetivo principal deste trabalho é o de estudar a síntese catalítica da amônia durante o processo de nitretação, para responder as seguintes perguntas:

A molécula de amônia estaria efetivamente participando do processo de nitretação por plasma?

A amônia seria fonte significativa de átomos de nitrogênio (N) que se difundem no material durante o processo?

Estes objetivos podem ser melhor resumidos e visualizados no fluxograma da Figura 1.

O presente trabalho está estruturado da seguinte maneira:

Capítulo 1: Introdução

Capítulo 2: Revisão bibliográfica sobre os assuntos relacionados ao trabalho, tipos e o plasma da nitretação, fundamentos de catálise, mecanismos de formação da camada nitretada e de catálise de amônia.

Capítulo 3: Procedimentos experimentais do trabalho, apresentando detalhes da descarga elétrica e das técnicas de diagnóstico utilizadas no trabalho.

Capítulo 4: Apresentação dos resultados e discussões do trabalho.

Capítulo 5: Conclusão do trabalho, com base nos resultados apresentados.

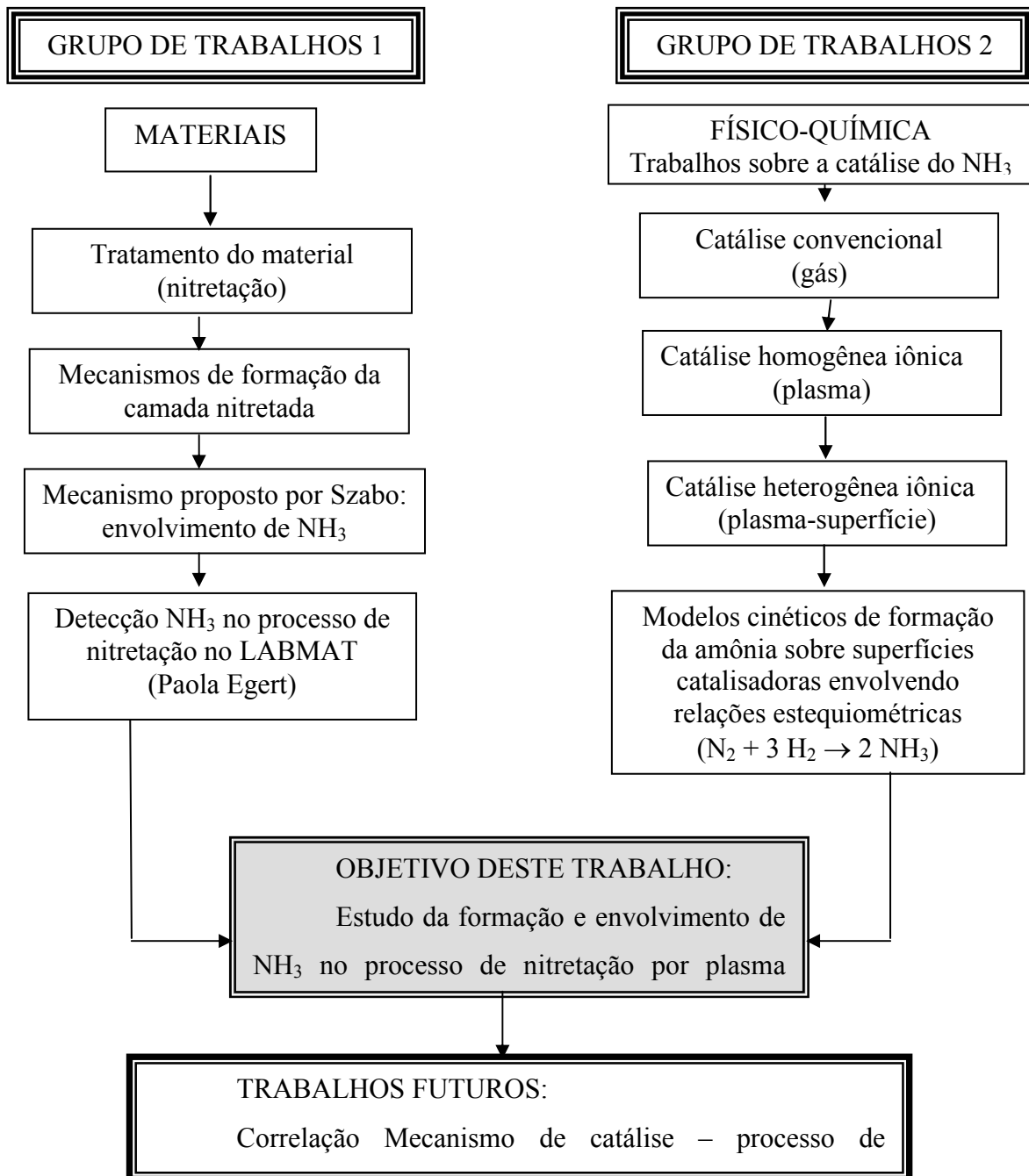


Figura 1 – Fluxograma dos objetivos deste trabalho

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Nitretação

A nitretação é um tratamento de endurecimento superficial, pelo qual se introduz superficialmente nitrogênio no aço, até uma profundidade da ordem de $10^2 \mu\text{m}$, sob a ação de um ambiente nitrogenoso.

A camada nitretada é formada, basicamente, por duas regiões distintas. A camada mais externa é chamada de camada composta (Figura 2) e formada por nitretos γ' - Fe_4N e ε - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$. Após preparação metalográfica, os nitretos γ' e ε formam, na superfície do aço, uma região de cor branca, e por isso a camada composta é conhecida também como camada branca. Abaixo desta camada forma-se a zona de difusão, onde o nitrogênio se encontra na forma intersticial, ou na forma de nitretos de ferro, ou de elemento de liga finamente disperso [4].

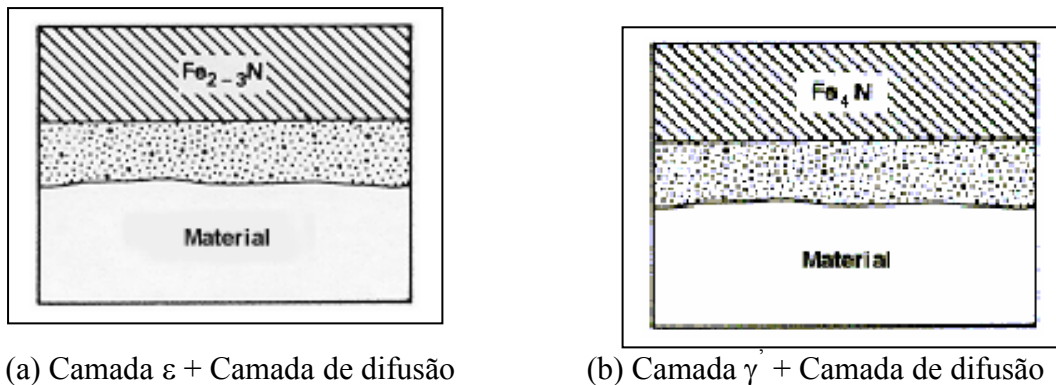


Figura 2 - Representação das camadas obtidas na Nitretação[25]

A nitretação é realizada com os seguintes objetivos:

- obtenção de elevada dureza superficial,
- aumento da resistência ao desgaste.
- aumento da resistência à fadiga,
- melhoria da resistência à corrosão,
- melhoria da resistência ao calor, até temperaturas correspondentes às da nitretação.

Algumas das características do processo são:

- temperatura de tratamento inferior à crítica – compreendida na faixa de 500 à $575 \text{ }^\circ\text{C}$; em consequência, as peças são menos suscetíveis a empenamento ou distorção;

- não há necessidade de qualquer tratamento térmico posterior à nitretação, o que também contribui para reduzir ao mínimo as probabilidades de empenamento ou distorção das peças.

A razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície do aço, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica [26].

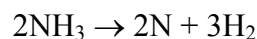
Existem diferentes tipos de nitretação: à gás, líquida ou por plasma, os quais serão descritos resumidamente a seguir.

2.1.1 - Nitretação à gás

É este o processo clássico, consistindo em submeter as peças a serem nitretadas à ação de um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente amônia, à uma temperatura determinada. Nesse processo, a difusão do nitrogênio é muito lenta, de modo que a operação é muito demorada, geralmente de 48 a 72 horas.

A dureza superficial varia muito, de 300 a 1200 HV, para aço com materiais nitretantes. A espessura da camada depende da velocidade de dissociação da amônia (que, por sua vez, depende da velocidade do fluxo da amônia) e da temperatura do forno, além do tempo [26].

A amônia, ao entrar em contato com a superfície aquecida do aço, se dissocia, liberando nitrogênio:



No instante da dissociação, o nitrogênio na forma atômica pode ser absorvido pelo aço, dissolvendo-se intersticialmente no ferro. A representação esquemática deste fenômeno pode ser vista na Figura 3.

Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento, requerendo um determinado tempo de incubação. Parte do nitrogênio se difunde de maneira muito lenta para o interior do aço, com a conseqüente precipitação de nitretos complexos de elevada dureza [28].

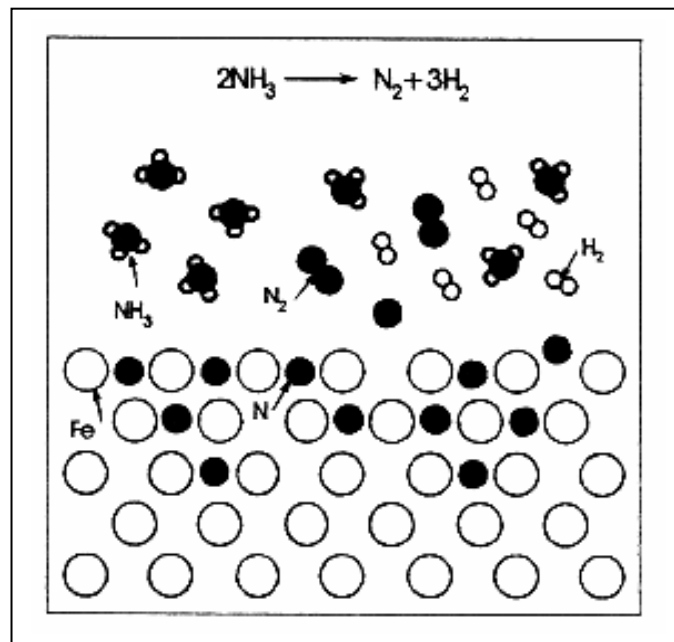


Figura 3- Dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço [32]

Este processo clássico de nitretação apresenta, entretanto, alguns inconvenientes, entre os quais o mais importante é o crescimento do material. Esse crescimento depende principalmente do tempo e da temperatura, e é constante sob as mesmas condições.

2.1.2 - Nitretação Líquida ou em Banho de Sal

Na nitretação líquida, o aço é colocado em um meio líquido de cianeto fundido, caracterizado pelos seguintes pontos básicos:

- a temperatura de tratamento varia de 500 a 560°C;
- tempo normal de operação é de duas horas;

As variações dimensionais causadas pela nitretação líquida são bem menores que as originadas pela nitretação gasosa. Entretanto, nos aços sinterizados, a nitretação líquida apresenta a desvantagem da posterior exsudação dos sais retidos nos poros, necessitando que os meios sejam selados antes da nitretação.

Ao contrário da nitretação gasosa, que é um processo bem limpo, os sais usados na nitretação líquida são muito poluentes e não podem ser jogados no meio ambiente. Além disso, seus sais são muito tóxicos, podendo respingar nas áreas em torno do forno, causando problemas ao operador [28].

2.1.3 - Nitretação por Plasma

Apesar do processo de nitretação por plasma ter sido desenvolvido em 1932, somente mais recentemente tem sido aplicado em grande escala. Aparentemente, a nova técnica dá como resultado melhores propriedades de resistência ao desgaste e de resistência à fadiga do que nos processos de nitretação convencionais.

No processo de nitretação por plasma reativo, trabalha-se na região da descarga anormal, aplicando-se uma voltagem da ordem de 500 a 1000V, entre dois eletrodos, à baixa pressão (1 a 10 torr = 133 a 1.330 Pa) e sob fluxo constante de uma mistura gasosa N_2/H_2 . A peça a ser nitretada, geralmente, é ligada ao catodo, sendo aquecida pelo bombardeamento das moléculas e dos íons a temperaturas suficientes para provocar a difusão dos átomos de nitrogênio na rede. Uma série de complexas reações químicas na interface-sólido plasma, as quais ainda não são perfeitamente conhecidas, permitem a formação da camada nitretada [6].

No processo de nitretação por plasma, é importante que não se tenha a formação de arcos. Estes se formam devido à introdução de impurezas, como gases, gordura, óxidos e outros contaminantes no reator, provenientes da superfície da peça a ser tratada. À medida que a superfície é aquecida, os contaminantes são liberados na descarga, se ionizam e numa determinada região da amostra criam uma alta densidade de corrente, suficiente para passar do regime de descarga anormal para o regime de arco.

Como principais vantagens deste processo, em relação aos processos convencionais, podemos citar:

- a não formação de resíduos poluentes.
- conforto do operador, sendo o ambiente de trabalho confortável e não insalubre, já que o ambiente é necessariamente limpo e a quantidade de gases liberado para o meio ambiente é muito pequena;
- facilidade de controle dos parâmetros do processo (temperatura, corrente, pressão e voltagem) por equipamentos eletrônicos, tornando-se fácil a sua reprodução;
- certo controle das camadas formadas em relação aos parâmetros microscópicos da descarga.
- em relação à formação da camada nitretada, este processo de nitretação é bem mais eficiente que os demais, necessitando de um tempo bem menor, e praticamente sem distorções estruturais, camada de espessura mais uniforme e controle do crescimento da camada branca.

Como desvantagem do processo de nitretação por plasma, podemos citar:

- os elevados custos de instalação de um equipamento de nitretação por plasma, comparado ao

processo convencional. O equipamento inclui a câmara de vácuo, o sistema de gases, a bomba de vácuo, a unidade de controle, a fonte de energia e o transformador. Apesar destes custos iniciais, o consumo de gases e de energia é bem menor que nos processos convencionais, já que é operado a baixas pressões e é necessário aquecer apenas a peça a ser nitretada e não um forno.

2.2 - O plasma da nitretação

Para uma melhor compreensão do processo de nitretação por plasma faz-se necessário o conhecimento sobre o meio reativo (plasma). Por isto, neste item será descrita a física das descargas e as principais reações que ocorrem no meio nitretante.

Segundo Chapman [27], plasma é “um gás parcialmente ionizado, constituído de igual número de cargas positivas e negativas, além de um grande número de espécies neutras”. Isto significa dizer que uma fração dos átomos e moléculas é ionizada, e que estes íons, elétrons, átomos e moléculas, coexistem na câmara de plasma.

A obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, à baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões, com partículas neutras do gás (átomos e moléculas), promovendo a ionização destes. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante, o que caracteriza a formação do plasma. No tratamento superficial de nitretação, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura de nitrogênio e de hidrogênio.

Para discutir melhor os fenômenos de interação física e química que levam a nitretação por plasma do ferro, descreve-se inicialmente uma descarga elétrica. A seguir discute-se a interação entre íon, molécula e matéria, seguido dos modelos de nitretação por plasma e formação da amônia.

2.2.1 - Descargas elétricas

A descarga elétrica utilizada na nitretação é produzida pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos, num sistema fechado e na presença de um gás, à baixa pressão, como já mencionado. Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente gerada

no plasma, observamos propriedades específicas para a descarga, conforme podemos observar na Figura 4, através da curva característica em termos da tensão e da corrente.

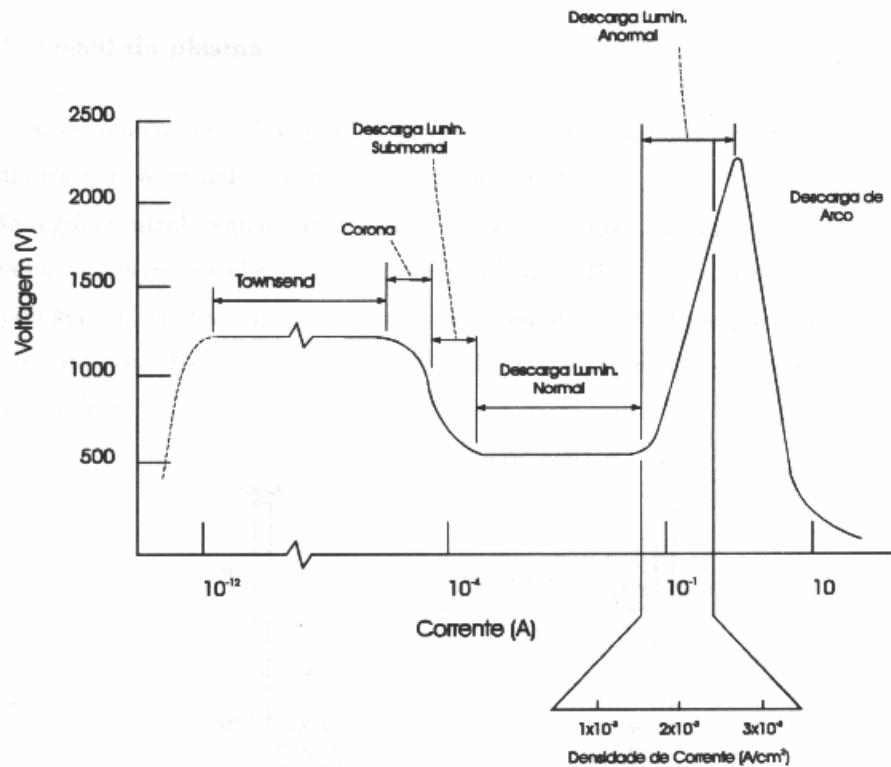


Figura 4- Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [27]

Por serem correntes muito fracas, e conseqüentemente não envolverem todo o catodo, as descargas de Townsend e corona não são adequadas à nitretação de metais [4]. A descarga luminescente normal, utilizada em lâmpadas luminescente e tubos fluorescentes, não é utilizada para a nitretação por possuir uma densidade de corrente muito baixa para tal, embora que esta corrente seja estável e apresente um aumento da corrente sem variação da tensão.

A região luminescente anormal é a região onde a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o catodo (amostra) é completamente envolto pela descarga. Desta forma, a região luminescente anormal é a mais indicada para nitretação por plasma. É possível obter uma camada de boa uniformidade, pelo fato da descarga envolver a amostra.

Na região anormal, 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, devendo assim ser evitada. A descarga

de arco pode ser evitada pela utilização de uma descarga pulsada[6,27,28]

2.2.2 - Arquitetura da descarga.

Na distribuição de potencial para uma descarga luminescente anormal, o catodo (amostra) é colocado em um potencial negativo e o anodo em um potencial zero (ligado ao terra). Em geral, três regiões distintas podem ser observadas: a região catódica, a região luminescente e a região anódica, conforme a Figura 5.

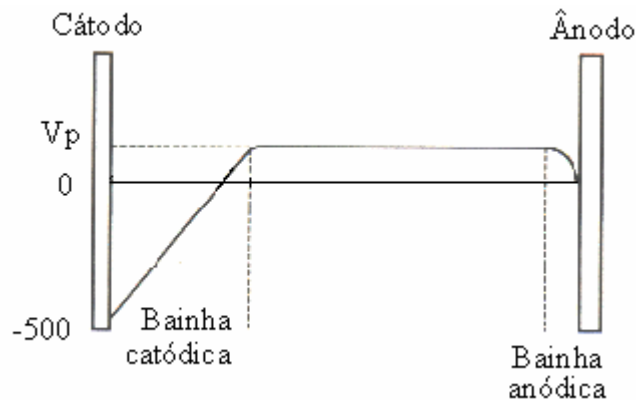


Figura 5 - Distribuição de potencial em uma descarga de corrente contínua. [27]

Na região catódica, há um campo elétrico muito forte. Os íons provenientes da região luminescente 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. Desta maneira, adquirem energia necessária para causar ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas. Em razão desta energia dos elétrons, a seção de choque elétron-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões. Por esta razão a bainha catódica é escura quando comparada com a região luminescente [28]

Na região luminescente central, ocorre a maior parte das ionizações no plasma. Estas reações se devem a grande quantidade de elétrons secundários provenientes da bainha catódica, conforme foi comentado. Nesta região o gás ionizado é uma mistura neutra de elétrons, íons e partículas neutras. Com esta distribuição uniforme de cargas positivas e negativas, o campo elétrico é nulo e, portanto, o potencial do plasma (V_p) nesta região é aproximadamente constante, da ordem de 10V [1]

Na região anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Da mesma forma que nas

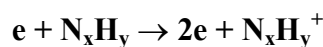
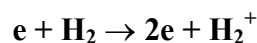
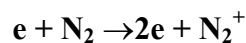
proximidades do catodo existe uma região com características específicas, na região do anodo existe uma região denominada de anódica. Mas, neste caso, a diferença de potencial é menor do que na região catódica, contribuindo muito pouco para manutenção da descarga.

2.2.3 - Reações no plasma

a) Região Luminescente

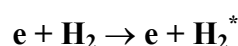
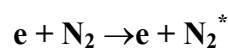
É na região luminescente que se formam as espécies químicas reativas que, provavelmente, estão envolvidas no processo de nitretação. Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas. Além dos elétrons da região luminescente, chamados de primários, existem os elétrons secundários, que são arrancados do catodo pelo bombardeamento de íons ou de moléculas rápidas. Estes elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica e alcançam a região luminescente com grande energia, sendo responsáveis pela manutenção da descarga. Na criação das espécies ativas, destacam-se os seguintes processos colisionais [27].

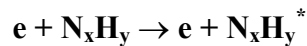
IONIZAÇÃO: é a remoção de um elétron do átomo que, no plasma é provocado pela colisão de elétrons energéticos com as moléculas do gás, produzindo um íon e dois elétrons.



A energia de ionização dessas espécies se situa, em geral, entre 10 e 15 eV. Os elétrons formados no processo são acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para causar novas ionizações, ajudando a manutenção da descarga, além de formar novos radicais livres.

EXCITAÇÃO: quando a energia do elétron é inferior àquela necessária para ionização, durante as colisões elétron-molécula, poderá haver a excitação dos diversos componentes da descarga.

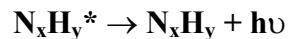
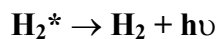
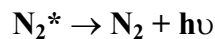




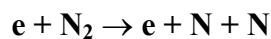
onde * representa os estados excitados.

Como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária para ocorrer (energia de excitação), e é variável para cada estado excitado. A concentração destas espécies depende, basicamente, das concentrações e da densidade de energia dos elétrons.

RELAXAÇÃO: Os elétrons das moléculas no estado excitado tendem a retornar ao seu estado fundamental, pois o estado excitado é instável. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores. No decaimento haverá a emissão de luz pela descarga, que produzirá a luminescência característica. A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga permite identificar e determinar a concentração relativa das espécies presentes no meio ionizado, fundamental para o controle do processo. Exemplos:

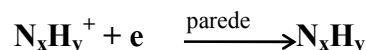
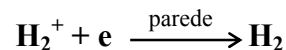
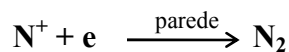


DISSOCIAÇÃO: O processo de dissociação do nitrogênio em descarga N_2/H_2 é bastante complexo. Nele participam além das colisões elétron-molécula



os processos tipo V-V (colisões vibração-vibração) e V-T (colisões vibração-translação), onde moléculas vibracionalmente excitadas são dissociadas através das colisões entre elas.

RECOMBINAÇÃO: É o processo inverso da ionização. É necessário um terceiro corpo para a reação ocorrer, sendo, normalmente, a parede do reator.



b) A região catódica

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

Reações na Bainha Catódica

Embora a bainha catódica não emita sinal luminoso, alguns processos importantes ocorrem nesta região. Os íons formados na região luminiscente são acelerados em direção ao catodo. Esses íons, ao colidirem com o catodo, podem causar a emissão de elétrons (elétrons secundários), que são acelerados na bainha em direção à região luminescente, adquirindo energia necessária para causarem novas ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas.

Na bainha, 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, após troca de energia translacional, irão colidir com o catodo ou ainda resultar em transferência de carga.

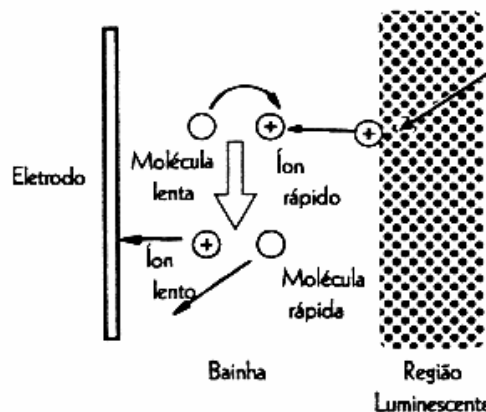
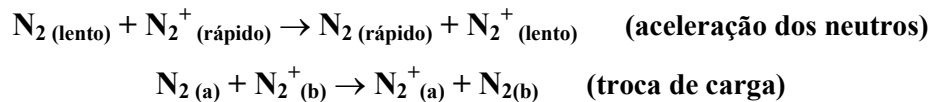


Figura 6 - Colisões íon-partícula na bainha catódica [27]

Reações do plasma com a superfície

Com a queda de potencial na região catódica, os íons são acelerados fortemente em direção ao catodo, adquirindo assim, energia suficiente para causar modificações na sua superfície. Ao colidirem com o catodo, uma parte da energia do íon ou das partículas neutras é convertida em calor. A outra parte poderá ser usada em outros processos, como podemos observar na Figura 7 e descrito a seguir [27]:

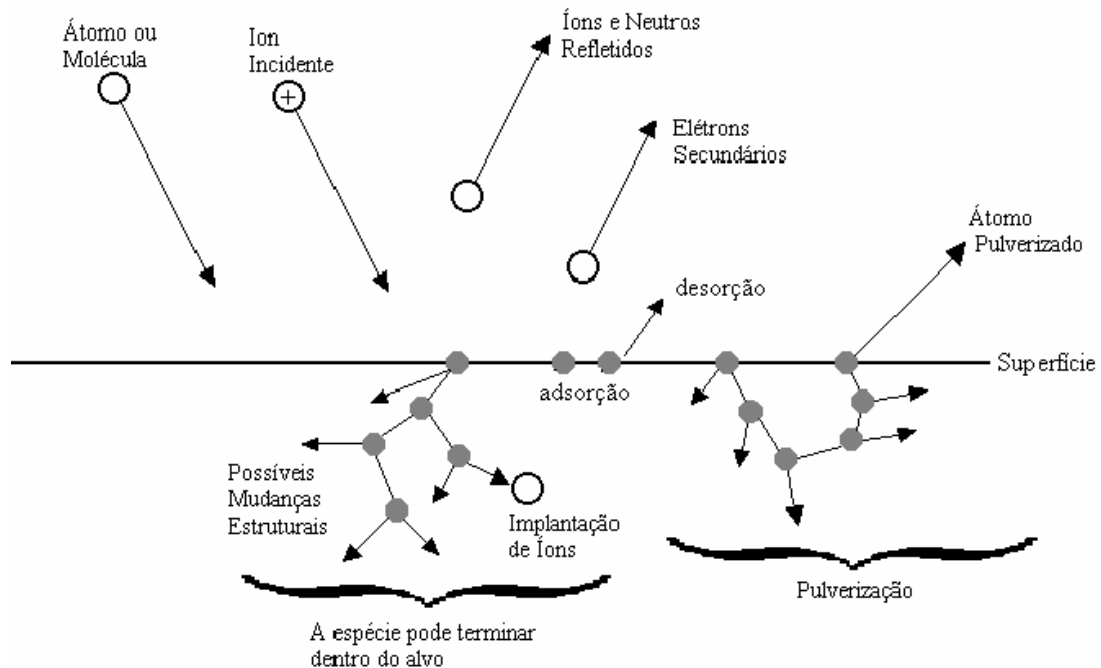


Figura 7 – Interações das espécies do plasma com superfície de tratamento [27]

- **Reflexão ou neutralização de íons** - os íons podem ser refletidos ou neutralizados no catodo pela combinação com elétrons Auger¹.
- **Pulverização (sputtering)**, ou seja, ejeção de átomos da amostra como consequência de sucessivas colisões entre átomos provocados pelo impacto iônico.
- **Emissão de elétrons do alvo (elétrons secundários)** – o impacto do íon pode produzir a ejeção de um elétron, geralmente chamado “secundário”.
- **Implantação:** os íons podem penetrar na amostra onde ficarão implantados. (Este necessita de íons de alta energia, da ordem de alguns keV, é utilizado extensivamente na dopagem de materiais de tecnologia de circuitos integrados). Nos tratamentos termoquímicos, este processo é pouco relevante, devido à baixa energia dos íons.
- **Rearranjo estrutural** - o impacto pode causar rearranjo estrutural da camada superficial, podendo ocorrer desde a formação de vacâncias, até mudanças estequiométricas.
- **Adsorção e desorção:** Retenção temporária das partículas na superfície do catodo com posterior desorção.

¹ Elétrons Auger: O “efeito” Auger é a emissão de um segundo elétron após um outro elétron ter sido removido por alguma radiação de alta energia. O primeiro elétron removido deixa um “vazio” em um orbital de baixa energia, onde um elétron de um orbital superior acaba “caindo”. A energia liberada neste processo de “queda” do elétron (de um orbital de energia superior para um inferior) pode resultar, seja na emissão de radiação relacionada a fluorescência de raios-X, seja na ejeção de um novo elétron, chamado de elétron secundário do efeito Auger (ou elétron Auger).

Estas interações com a superfície permitem a formação de uma camada superficial totalmente diferente do substrato, que no caso da nitretação dos materiais ferrosos consiste de nitretos, γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, as quais são decisivas na determinação das características superficiais de desgaste e corrosão [28].

2.3 - Mecanismos de formação da camada nitretada

Apesar das recentes aplicações comerciais da nitretação por plasma, ainda não se conhecem exatamente quais os processos físico-químicos que ocorrem e possam estar envolvidos no plasma, porém já existem diversas propostas. Atualmente, o que se conhece são os efeitos microestruturais produzidos no material após tratamento.

O mecanismo da nitretação gasosa é explicado pela dissociação da amônia, seguida pela absorção gasosa do nitrogênio na forma atômica e pela difusão intersticial. Entretanto, este mecanismo não explica a formação e a cinética de crescimento da camada nitretada no tratamento por plasma.

A seguir, temos um resumo dos principais modelos de formação da camada nitretada.

2.3.1 - Kolbel (1965) e Edenhofer (1974) [2,3]

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, vários modelos foram propostos. Um dos primeiros e um dos mais discutidos modelos foi proposto por Kolbel. Ele investigou os produtos da pulverização catódica da parede interna do catodo de ferro puro, numa atmosfera de nitrogênio, coletado num tubo de vidro interno resfriado. O conjunto experimental é mostrado na Figura 8.

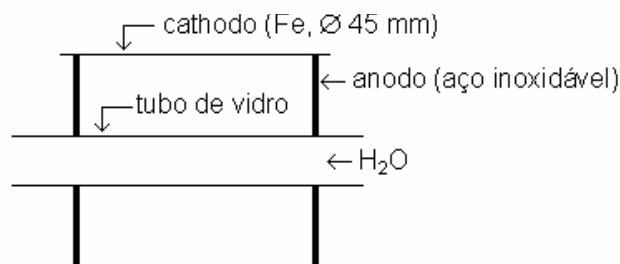


Figura 8 - Montagem experimental de Kolbel para estudo do mecanismo de nitretação []

O mecanismo proposto é mostrado esquematicamente na Figura 9. Este mecanismo considera que os átomos de ferro pulverizados da superfície da amostra combinam-se com o nitrogênio ativo do plasma (N , N_2^* , N_2^+), formando FeN na região catódica. Estes nitretos são retroespalhados e condensam-se na superfície da amostra. O retroespalhamento ocorre devido às colisões do material pulverizado com as partículas do gás.

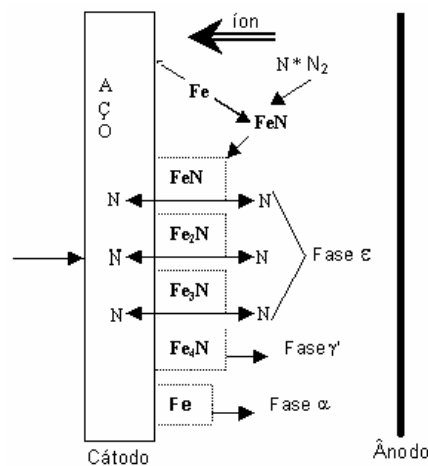


Figura 9 - Mecanismo de formação de nitretos (modelo de Kolbel)

Os nitretos FeN condensados são instáveis termodinamicamente (entre $400^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$), por isto decompõem-se em nitretos mais pobres em nitrogênio (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N). Parte do nitrogênio que é liberado neste processo irá se difundir na estrutura do material e parte volta novamente para o plasma.

Este modelo não é considerado válido se pequenas quantidades de hidrogênio estão presentes. Um outro ponto a ser observado no conjunto experimental de Kolbel, é de que o catodo externo é bem maior que o anodo, o que não corresponde a uma condição industrial para nitretação por plasma []

Colaborando com a hipótese de Kolbel, Edenhofer [3], além de enfatizar a idéia da formação dos nitretos através da pulverização dos átomos de ferro, analisa também a cinética de crescimento dos nitretos.

No princípio do processo de nitretação por plasma, a fase rica em nitrogênio (FeN) é condensada na superfície da amostra – sua desintegração imediata libera nitrogênio que se difunde na amostra. Esta condensação inicial resulta numa alta concentração superficial de

nitrogênio, produzindo um gradiente de concentração, o qual é muito acentuado no início do processo.

Com base nos resultados experimentais, Edenhofer afirma que o aumento do gradiente de concentração não é o único responsável pela acelerada difusão observada. Várias investigações mostram que outros fatores importantes com relação à profundidade de penetração do nitrogênio, tal como a dependência da temperatura e a taxa de difusão do nitrogênio no ferro, podem, possivelmente, influenciar a nitretação por plasma.

Edenhofer cita os trabalhos de T.N. Norém e L. Kindbom, que analisaram amostras tratadas por nitretação por plasma e nitretação gasosa, após diferentes tempos de tratamento.

Eles demonstraram que a difusão do nitrogênio em primeiro estágio no processo de nitretação gasosa ocorre, principalmente, através dos contornos de grão. Isto é compreensível, considerando que a dissociação catalítica do gás amônia (gás usado em seus experimentos) na superfície do aço vai ocorrer, preferivelmente, em áreas de maior energia. Na difusão intercrystalina, o nitrogênio entra em contato com a fase de carbonetos nos contornos de grão. Devido a oclusão (adsorção) do nitrogênio nos carbonetos, estes iniciam a crescer consideravelmente e são, ao mesmo tempo, convertidos em carbonitreto de ferro.

Este efeito envolve perda/gasto de nitrogênio e interferência na difusão de contorno de grão. Por esta razão, a difusão transcristalina (através dos grãos) do nitrogênio na nitretação gasosa (caracterizada pela formação de nitretos finamente dispersos de ferrita), é retardada.

Na nitretação por plasma, a maior parte do nitrogênio é criado para ser submetido a difusão transcristalina desde o início do processo. Este efeito é devido à condensação dos nitretos de ferro do plasma em toda a superfície da amostra, permitindo uma plena difusão na superfície e por todo material.

Além disso, o controle parcial da pulverização catódica do carbono da superfície e a pós-difusão do carbono, principalmente pelos contornos de grão, causa algo parecido com uma descarbonetação dos contornos de grão nas áreas perto da superfície, assim estes átomos de nitrogênio que se difundem através dos contornos de grão não podem formar fases de carbonitreto que inibirão futuras difusões.

Resumindo, em sua discussão, Edenhofer afirma que os dois fatores essenciais que aceleram a difusão do nitrogênio na nitretação iônica são a alta concentração superficial de nitrogênio, que é de particular importância para o início do processo, e o aumento da taxa de penetração de nitrogênio (difusão transcristalina e intercrystalina).

2.3.2 - Metin e Inal (1987) [4]

Medidas de difusão de elétrons refletidos (RED) realizadas por Metin e Inal, mostram a formação imediata de nitretos. A formação dos nitretos nos primeiros estágios de nitretação por plasma indica que estes são formados por pulverização catódica dos átomos de ferro da superfície do catodo, formando os nitretos no espaço da bainha catódica e condensando-os na superfície do catodo (Kolbel).

Metin e Inal compararam micrografias superficiais de ferro nitretado por amônia com os seus próprios dados experimentais e observaram que durante a nitretação gasosa os nitretos são formados quando a superfície de ferro alcançou um nível de saturação para o nitrogênio, por nucleação e crescimento de grãos. Isto requer um tempo de incubação que pode ser de 20 à 120 min, dependendo da pressão parcial de nitrogênio.

No caso da nitretação por plasma, a formação dos nitretos de ferro, que produzem um grande gradiente de concentração na superfície, é imediato.

Uma outra importante diferença entre nitretação por plasma e a nitretação gasosa pode ser explicada em termos da possibilidade de um aumento na difusão da camada composta devido ao bombardeamento de íons durante a nitretação iônica, considerando o processo a baixa energia. Devido ao aumento de defeitos causado pelo bombardeamento iônico, a difusão do nitrogênio é muito maior. Como os grãos na camada nitretada são pequenos, o nitrogênio atômico alcança mais rápido o contorno de grão, onde a difusão é muito mais rápida.

2.3.3 - Kuwahara [6]

Kuwahara realizou estudos em amostras de aço inox, e observou que a concentração do nitrogênio dissolvido na superfície da amostra era menor do que na região interna – que varia de 10 a 40 μm da superfície da amostra. Se a pulverização catódica não ocorresse, a concentração máxima de nitrogênio dissolvido seria obtida na superfície da amostra. Este perfil de concentração, é portanto, atribuído a pulverização catódica.

Comparando a nitretação por plasma e a nitretação gasosa, observamos que, mesmo com a pulverização catódica, a nitretação por plasma introduz uma quantidade maior de nitrogênio na amostra.

2.3.4 - Hudis (1972) [7]

Hudis apresentou um estudo da nitretação iônica que tenta explicar os mecanismos de formação de nitretos de ferro, utilizando argumentos que contradizem o que foi proposto por Kolbel e seus colaboradores. Hudis descarta o mecanismo envolvendo a formação do FeN, através da pulverização catódica, e ainda afirma ser impossível ocorrer nitretação somente por adsorção do gás. Medidas feitas mostram que, justamente na mistura nitrogênio-argônio, onde o argônio deveria causar maior pulverização do que na mistura nitrogênio-hidrogênio, tem-se uma menor formação de nitretos.

Hudis comparou análises metalográficas e análises do plasma, e observou que os íons de nitrogênio não parecem ser espécies dominantes nas espécies nitretadas. N^+ e N_2^+ não explicam as propriedades superiores de nitretação produzidas pela mistura gasosa nitrogênio-hidrogênio em comparação com uma mistura gasosa nitrogênio-argônio. Na mistura com argônio deveria haver maior quantidade de sputtering, pois este é mais pesado. Adicionando hidrogênio, diminui a corrente de N^+ e N_2^+ e produz-se uma grande corrente molecular iônica de nitrogênio-hidrogênio (NH_2^+ , NH^+) com aumento correspondente de dureza, espessura da camada e camada branca. Quando argônio é completamente substituído por hidrogênio, existe uma diminuição na corrente molecular iônica de nitrogênio-hidrogênio, e uma correspondente diminuição na espessura da camada branca e aumento na dureza.

A maioria das espécies iônicas que se aproximam do catodo são neutralizadas antes de alcançar o mesmo. Os dados de espectrometria de massa não eliminam os íons de nitrogênio como elementos de nitretação. Além disto, existem evidências que demonstram que a nitretação iônica pode ocorrer na mistura gasosa nitrogênio puro ou nitrogênio-nobre, mas dureza superior e camada mais profunda resulta da mistura gasosa nitrogênio-hidrogênio (ou amônia).

A teoria íon molecular nitrogênio-hidrogênio é consistente com a reação de dissociação gasosa e sugere que a função primária do plasma é suprir os íons de amônia dissociados que são dirigidos para dentro do catodo, deste modo penetrando a barreira da superfície.

O papel do hidrogênio é proporcionar uma limpeza superficial mais efetiva e, conseqüentemente, superior nitretação, mas isto parece improvável.

Resumindo, Hudis afirma que os nitretos seriam formados na superfície do material (catodo), através do bombardeamento iônico. Os íons NH_j^+ formados no plasma atingem a superfície onde são dissociados, fornecendo assim os átomos de N para a nitretação.

2.3.5 - Tibbets (1973) [8]

Seguindo o modelo onde a nitretação é decorrente de reações das espécies do plasma ao colidirem com a superfície catódica, aparece o trabalho de Tibbets, que contradiz o de Hudis.

Tibbets colocou uma grade positivamente carregada em frente ao catodo, de maneira que só as espécies neutras alcançassem a amostra, e obteve uma camada nitretada com espessura da mesma ordem que a obtida num plasma com íons (trabalho de Hudis).

Conclui-se que numa descarga luminescente de N_2-H_2 , as amostras são nitretadas principalmente pelas espécies neutras e, o tempo de vida, suficiente para se difundir entre a grade e a superfície da amostra, indica que devem ser os átomos de nitrogênio (N), resultantes da dissociação do N_2 . Além disso, atribui-se ao hidrogênio a função de reduzir os óxidos presentes no catodo.

A limpeza da superfície do aço pela descarga é importante, especialmente durante a parte inicial do processo. A este respeito, Metin e Inal [5], atribuem à presença de hidrogênio um papel importante. Primeiramente, a pulverização por nitrogênio e hidrogênio serve para remover a camada de óxidos e gases observados ou filmes presentes, e que podem inibir o crescimento da camada nitretada. Segundo, o hidrogênio proporciona uma atmosfera redutora que inibe qualquer nucleação ou crescimento da camada de óxidos.

2.3.6 - Petitjean e Ricard (1984) [9]

Através de medidas de espectroscopia de emissão, Petitjean e Ricard mostraram que a adição de uma pequena porcentagem de hidrogênio leva a um importante aumento da corrente de descarga, na temperatura da amostra e nas espécies excitadas NH^* e Fe^* .

Isto se deve ao fato que o hidrogênio provoca um aumento na dissociação do nitrogênio, permitindo o aparecimento dos radicais NH perto da superfície da amostra. Eles associam aos radicais NH a responsabilidade pelo processo de nitretação. Esta conclusão é inferida após a obtenção da melhoria na eficiência da nitretação, devido à adição de hidrogênio na descarga. Outro fator indicador é também a pouca estabilidade destes radicais.

2.3.7 - Digiacomo (1995) [10]

Digiacomo, em seu trabalho realizado nos laboratórios da UFSC, apresenta resultados que demonstram alguns fatos importantes no que concerne ao comportamento do plasma de nitrogênio quando é introduzido hidrogênio. A influência exercida pelo hidrogênio depende fundamentalmente da sua concentração, já que para pequenas porcentagens constata-se um aumento significativo na produção de nitrogênio atômico, que é seguido de um decaimento à medida que a concentração de H_2 é aumentada. Verificou-se que o H_2 exerce um papel fundamental na dissociação do nitrogênio, aumentando a concentração de átomos que atingem a peça e, portanto, a eficiência do processo.

2.3.8 - Szasz e colaboradores (1989) [11]

Szasz e colaboradores propuseram um modelo explicando o papel do hidrogênio na descarga, o qual contradiz o modelo de Edenhofer [3] no qual os nitretos são formados numa interface gasosa, entre o sólido e o gás, após os átomos de ferro serem pulverizados do catodo. Szasz considera este modelo improvável, e propõe a formação de um par vazio-hidrogênio, envolvendo três estágios.

O primeiro estágio é a *fixação superficial do nitrogênio*. Em descargas contendo somente nitrogênio, a função trabalho do metal (energia necessária para remover o átomo do metal) possui um valor elevado, dificultando a absorção do nitrogênio. Pequenas quantidades de hidrogênio causam uma diminuição da função trabalho do metal e, através disso, há influência direta no processo de nitretação.

O segundo estágio é a *absorção e criação do par vazio-nitrogênio*. Para os metais de transição com altas densidades de elétrons 3d, a absorção, por igual, de pequenas quantidades de hidrogênio causa a formação de grandes quantidades de vazios na superfície do metal com a formação dos pares hidrogênio-vazios. Os átomos de nitrogênio e hidrogênio trocam de posições, formando pares nitrogênio-vazios e liberando o hidrogênio para a formação de novos pares hidrogênios-vazios.

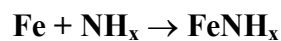
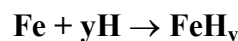
O terceiro estágio é a *difusão dos pares nitrogênio-vazio*. A formação de pares vazios-nitrogênio diminui a barreira de potencial para a migração do nitrogênio, devido as fracas energias de ligação do par vazio-nitrogênio, acelerando a difusão do nitrogênio na amostra.

Na ausência de hidrogênio (e troca hidrogênio-nitrogênio), o coeficiente de fixação é menor, a camada nitretada e a dureza são menores.

2.3.9 - Szabo e Wilhelmi (1984) [12]

Estudos de diagnósticos em descargas N_2-H_2 e NH_3 , por espectrometria de massa, mostram importantes resultados obtidos da região catódica para o processo de nitretação. Embora pouco divulgado, o trabalho de Szabo e Wilhelmi propõe um novo modelo para a nitretação, em substituição ao modelo proposto por Kolbel. Szabo e Wilhelmi não identificaram em seus experimentos, por diagnósticos de espectrometria de massa, a camada primária FeN como intermediária, conforme a hipótese de Kolbel. Porém, a camada intermediária superficial $FeNH_{2-3}$, foi identificada. Os autores propõem substituir FeN por $FeNH_{2-3}$ na hipótese de Kolbel. Sua opinião é de que $FeNH_{2-3}$ é preferivelmente adsorvido na superfície e, então, pulverizado catodicamente para a fase gasosa.

Szabo e Wilhelmi acreditam que o ferro, como catalizador de hidrogenização, forma hidretos não estequiométricos. A função catalítica do hidrogênio é reconhecida na formação simultânea de hidretos de ferro reativos e de NH_x intermediários. A reação entre eles resulta numa redução indireta da energia de ativação comparada ao da reação direta do ferro com nitrogênio. As seguintes etapas de reação levam a nitretos de ferro via espécie NH_x pela eliminação final do hidrogênio.



As reações superficiais propostas envolvem a adsorção do NH_x na superfície, gerada pela descarga N_2/H_2 ou por decomposição do NH_3 ; e a formação e decomposição da camada superficial $FeNH_{2-3}$ em equilíbrio dinâmico, e liberação de nitrogênio atômico e hidrogênio.



As conclusões referentes às reações da fase sólida são que algum nitrogênio atômico, liberado por decomposição do $FeNH_{2-3}$, se difundirá parcialmente pela rede através da formação

dos subnitretos Fe_{2-4}N e que o gradiente de difusão na fase sólida é provavelmente controlado pela taxa de decomposição da camada superficial FeNH_{2-3} .

Os autores afirmam que a pulverização catódica é um processo de importância secundária, desde que a nitretação também ocorra sem este processo e igualmente sem qualquer descarga, isto é, por decomposição térmica da amônia na superfície quente do aço.

Outras observações feitas dizem que a fonte de nitrogênio ativo na descarga luminescente não parece ser específica. A amônia ou misturas nitrogênio-hidrogênio podem ser usadas sem problemas. Contudo, uma pequena quantidade de hidrogênio tem uma grande influência na eficiência do processo de nitretação.

Seria pouco prudente afirmarmos qual destes mecanismos mencionados é o predominante. É certo que todos contribuem e, dependendo das condições em que trabalhamos, podemos favorecer um ou outro em relação aos demais.

2.4 - Adsorção de Gases em sólidos e o fenômeno da catálise.

2.4.1 - O fenômeno da Adsorção

Quando uma partícula gasosa se choca com uma superfície sólida, como por exemplo a parede do recipiente em que se encontra, pode simplesmente ocorrer o rebote, da mesma forma que uma bola de bilhar rebota elasticamente nas bordas da mesa, mantendo o ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão, ou a partícula gasosa pode ficar retida temporariamente na superfície e se desprender depois de algum tempo em uma direção distinta e independente da incidente. A observação experimental demonstra que geralmente ocorre esta última situação: as partículas gasosas ficam um tempo aderidas ao sólido e posteriormente se desprendem, voltando à fase gasosa. Em consequência, existe uma maior concentração de partículas gasosas na superfície do sólido do que no centro do volume gasoso. Este fenômeno recebe o nome de “adsorção”. Se a partícula retida penetra no volume do sólido, o fenômeno se chama “absorção”.

A retenção das partículas pode ser atribuída à forças de atração existentes na superfície do sólido, originadas por falta de compensação de atrações ou ligações de átomos superficiais. Se considerarmos um átomo ou íon no centro do sólido cristalino, é razoável supor que o mesmo está submetido a forças de atração simétricas ao seu redor. Ao contrário, se o átomo se encontra na superfície, este está exposto somente às forças de atração dos átomos do centro do sólido.

Tais forças dão lugar a uma resultante, que tende a levar o átomo ao interior da massa sólida. Esta falta de compensação de forças superficiais gera uma atração sobre aquelas partículas no limite no sólido.

A adsorção ocorre com desprendimento de energia (processo exotérmico).

2.4.2 - Adsorção Física e Química

Postula-se que há dois tipos fundamentalmente diferentes de adsorção nas superfícies dos materiais. Acredita-se que a adsorção física, tal como provavelmente ocorra quando o carvão ativado² “coleta” vários gases na sua superfície, se origina de uma atração entre dipolos permanentes, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies envolvidas no processo. Este processo recebe também o nome de “adsorção de Van de Waals”.

Por outro lado a adsorção química ou quimissorção envolve forças que mais se aproximam de uma ligação covalente. Portanto, nestas situações, as moléculas, íons ou moléculas adsorvidas sofrem transformações químicas e, se a quimissorção for parte de um processo catalítico, estas transformações tornarão as substâncias adsorvidas mais reativas.

2.4.3 - O Catalisador

Muitas reações que ocorrem lentamente sob condições específicas de temperatura, concentração, etc., podem ser aceleradas acentuadamente sem que se alterem condições da reação, exceto pela adição de uma pequena quantidade de um catalisador. Estas substâncias agem aumentando as velocidades de reação, às vezes através da proporção de um novo mecanismo de reação de energia de ativação³ menor, e às vezes pelo fornecimento de uma superfície sobre a qual os reagentes são adsorvidos possibilitando uma reação mais fácil.

A catálise pode ser homogênea ou heterogênea.

A *catálise homogênea* utiliza um agente catalisador da mesma fase (estado físico) como um ou mais dos reagentes. Acredita-se que esta substância participe na reação para fornecer uma seqüência alternativa, e mais rápida para a reação.

Na *catálise heterogênea* os reagentes estão numa fase (ou fases) diferente do agente

² carvão ativado é o carvão aquecido para remover gases anteriormente adsorvidos.

³ A energia de ativação é, em casos simples, a energia líquida mínima das partículas que resultará numa colisão efetiva.

catalisador. Neste caso, o reagente se adsorve, física ou quimicamente, à superfície do catalisador. Quando uma molécula se adsorve, suas ligações são enfraquecidas e a reação pode ocorrer mais rapidamente, porque as ligações podem ser quebradas mais facilmente.

Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos usados em reações em fase gasosa ou líquida. Eles são finamente divididos ou porosos para que tenham uma grande área superficial para reação. Um bom catalisador deve reunir várias propriedades para o processo químico. As mais importantes são: atividade, seletividade e estabilidade.

A atividade pode ser definida como a propriedade de aumentar a velocidade da reação em relação à observada sem catalisador, nas mesmas condições de pressão, temperatura e concentração. Em termos práticos, é a capacidade de gerar, em um tempo razoável, uma quantidade comercialmente importante de produtos por unidade de sólido catalisador.

Naturalmente, a conversão dos reagentes está limitada pelas características termodinâmicas das espécies reagentes, definidas por uma constante de equilíbrio da reação. O catalisador acelera a reação, sem modificar as concentrações correspondentes ao equilíbrio.

A seletividade é uma propriedade do catalisador de favorecer o maior rendimento de determinada espécie entre um conjunto de produtos da reação. Alguns reagentes, especialmente os de natureza orgânica, dão origem a reações paralelas ou sucessivas que permitem obter uma mistura de produtos cuja separação nem sempre é fácil ou econômica. Um catalisador de alta seletividade produz um bom rendimento do produto de interesse e reduz a formação de espécies secundárias.

Por último, a estabilidade é uma propriedade do catalisador de manter suas qualidades, em especial a atividade e a seletividade, durante um tempo de uso suficiente para aplicá-lo industrialmente. Em geral, o catalisador perde a eficiência com o tempo devido a interações físicas ou químicas ocorridas durante a reação. A estabilidade por ser expressa pelo tempo de vida útil do catalisador.

2.4.4 - Cinéticas das Reações Heterogêneas

Nas reações catalíticas heterogêneas, os reagentes gasosos devem adsorver-se na superfície, reagir sobre o sólido que atua como catalisador e o produto deve então desorver-se. Entretanto, o processo total é mais complexo que a simples consideração das reações superficiais. Deve-se levar em conta a difusão dos reagentes e produtos através da película

gasosa externa e dos poros do sólido.

Se examinarmos a situação de uma partícula ou pastilha que atua como catalisador, colocado no centro do fluxo gasoso reativo, os reagentes devem primeiro difundir-se desde a massa gasosa até as proximidades do sólido através de uma película gasosa formada no contorno da pastilha sólida. A película opõe resistência ao gás no seu interior. Se a pastilha é porosa, uma pequena porção dos reagentes reage na superfície externa da pastilha e o resto penetra nos poros até encontrar sítios desocupados onde podem adsorver e reagir. Por sua vez, os produtos se desorvem e difundem para o exterior dos poros, atravessam a película externa e se incorporam ao fluxo gasoso.

Em resumo, podem distinguir-se as seguintes etapas na reação gás-sólido:

- 1) Difusão das moléculas dos reagentes desde a massa gasosa até as próximas da superfície externa do sólido.
- 2) Difusão ou penetração dos reagentes através dos poros do sólido até os sítios de reação.
- 3) Adsorção dos reagentes na superfície do sólido.
- 4) Reação química na superfície.
- 5) Desorção dos produtos desde a superfície até a fase gasosa.
- 6) Difusão ou saída das moléculas do produto desde o interior dos poros até o exterior.
- 7) Difusão dos produtos pela massa gasosa.

Cada uma destas etapas tem uma velocidade característica, sendo que a etapa mais lenta é que determina a velocidade total da reação. Em outras palavras, basta conhecer a cinética da etapa mais lenta, ou “etapa determinante” como também pode ser chamada, para conhecer a expressão analítica da velocidade global.

2.4.5 - Atividade Catalítica dos Metais: Fatores Geométricos e Eletrônicos

Comumente, a eficiência do sólido catalisador pode ser atribuída a pontos ou sítios na superfície que têm a capacidade de aumentar a velocidade de reação nos denominados “centros ativos”. Não é fácil definir com clareza a natureza e o funcionamento de tais centros. Nas últimas décadas foram realizados diversos trabalhos para explicar a origem da ação catalítica e formular uma teoria a cerca dos princípios e postulados que regem tal ação. Apesar do intenso trabalho científico, ainda não se tem uma teoria unificadora.

Contudo, o estudo da física dos sólidos para os fenômenos catalíticos heterogêneos tem permitido elucidar e interpretar muitos mecanismos e comportamentos de difícil explicação e igualmente definir os chamados “fatores geométricos e eletrônicos” como fundamentais na atividade catalítica.

Os fatores geométricos nos metais compreendem os defeitos pontuais, os deslocamentos e a distância entre os átomos na malha cristalina.

Mediante a análise com raios X, descobriu-se que os cristais não são estruturas perfeitas, e que contém irregularidades e falhas internas. É denominado defeito Schottky a ausência de um par de íons em algum ponto da malha. Criam-se assim vacâncias na estrutura cristalina. Se estas vacâncias compreendem várias partículas em posições próximas pode-se gerar um poro de forma aproximadamente esférica. Os defeitos Frenkel são constituídos por íons deslocados do reticulado para uma posição intersticial.

Os fatores eletrônicos se referem a participação e influência dos elétrons do metal na reação superficial.

A teoria da ligação de valência, enunciada por Pauling, é mais apropriada para explicar tal influência. A teoria supõe que na ligação dos átomos metálicos, participam a maioria dos elétrons externos ou de valência que ocupam os orbitais nd , $(n + 1) s$ e $(n + 1) p$, sendo n o número quântico principal e d , s e p os respectivos orbitais. Esta teoria considera a existência de orbitais livres, não ocupados por elétrons, que dão lugar a ligações não localizadas, graças ao efeito de ressonância. Os elétrons dos orbitais d , não ligados e não emparelhados, estariam disponíveis para formar ligações como os adsorvidos. O grau de participação de tais elétrons é expresso pelo “caráter d ” da ligação metálica [29-31].

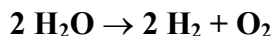
2.5 - Modelos de síntese da amônia

Com o objetivo de estudar a síntese da amônia em uma superfície catalisadora, no processo de nitreção, faz-se também uma revisão bibliográfica dos modelos de síntese da amônia.

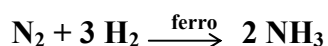
O processo convencional de síntese da amônia é o de Harber-Bosch, sendo as matérias primas ar e água. A primeira etapa do processo é a liquefação e a destilação fracionada do ar, para obtenção de nitrogênio e de oxigênio.



A segunda etapa é a eletrólise da água para obtenção de hidrogênio e oxigênio:



A terceira etapa, que é o processo de Harber-Bosch propriamente dito, consiste na obtenção da amônia, sendo este processo realizado a 200 atm, 500°C e usando Fe como catalisador.



Uma etapa importante no processo Harber é a adsorção de moléculas N₂ sobre o ferro e o enfraquecimento da forte ligação tripla N≡N.

2.5.1 - Trabalhos de Eremin e colaboradores

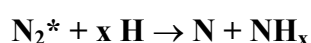
TRABALHO 1: Atividade de um catalisador heterogêneo na síntese da amônia em uma descarga luminescente [15].

Tipo de descarga: Luminescente

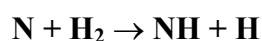
Materiais utilizados e objetivos dos experimentos: Analisar o efeito catalítico de metais de transição (cobre, níquel, ferro, platina) e vidro na síntese da amônia. Investigar também o efeito da descarga luminescente. Foi utilizada a mistura gasosa estequiométrica 25% N₂ – 75% H₂. Neste caso, foram depositados finos filmes metálicos sobre o vidro do tubo de descarga, o qual era resfriado com água. A amônia era recolhida em um recipiente para análise no final dos experimentos.

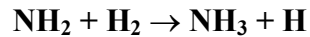
Resultados: Os resultados mostraram que a concentração da amônia aumenta de 1,5 – 2 vezes se comparada com a superfície de vidro, sendo que destes metais o mais eficiente foi a platina (Vd < Ni < Cu < Fe < Pt).

Modelo proposto: A alta energia de dissociação de N₂ sugere que na descarga luminescente, os fatores energéticos favorecem a formação de moléculas de nitrogênio excitadas (N₂*), ao invés de átomos. Por esta razão, o mais provável processo elementar é a interação de N₂* e dos radicais formados subsequenteemente com o hidrogênio atômico formado pela dissociação do H₂:

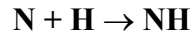


Os seguintes processos levam a formação da amônia:





Outro processo possível é:



A formação de amônia ocorre, provavelmente, via radicais NH e NH₂. As moléculas de amônia geradas na equação (a) têm grande excesso de energia, que deve ser removida para estabilização. Isto pode ocorrer homoganeamente numa colisão a 3 corpos ou, o que é mais provável, na parede resfriada do reator para a formação de radicais estáveis e produtos da reação. O processo ocorrendo na superfície do tubo de descarga constitui meramente um estágio de conclusão da síntese da amônia.

Resumindo, pode ser postulado que neste caso as espécies N₂*, N, NH, NH₂ e NH₃* são geradas no plasma e a formação da amônia é completada principalmente na parede do tubo de descarga.

TRABALHO 2: Comportamento do catalisador em um plasma de descarga luminescente [16]

Tipo de descarga: luminescente

Objetivo do experimento: Comparação entre a presença e a ausência de catalisador na síntese da amônia.

Modelo proposto: Outra possibilidade da ação dos catalisadores na descarga, além de estabilizar as moléculas da amônia excitadas da descarga, formadas a partir de átomos e radicais na fase gasosa, é de que o catalisador pode anular as partículas que causam a decomposição da amônia. Neste caso, o papel formal do catalisador é o de inibir a reação inversa. Uma terceira hipótese é a ativa participação do catalisador na síntese, pela formação de nitrogênio ativo na sua superfície.

TRABALHO 3: Síntese catalítica da amônia em descarga de barreira [17]

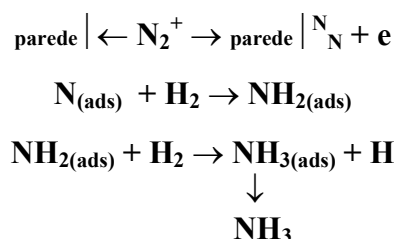
Este trabalho de Eremin e colaboradores é muito semelhante ao trabalho 1, sendo a principal diferença metodológica o tipo de descarga.

Tipo de descarga: Descarga de barreira

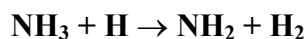
Materiais utilizados e objetivos dos experimentos: usaram como catalisadores níquel, cobre, ferro, platina e paládio para síntese da amônia. Mistura gasosa 25% N₂ – 75% H₂.

Resultados: Ordem de eficiência catalítica: Ni < Cu < Fe < Pt < Pd. Comparando com vidro limpo, a concentração da amônia aumenta de um fator 1,5 – 4

Modelo proposto: é um modelo heterogêneo e iônico. Neste caso, o papel principal é realizado pelo íon N_2^+ , que é descarregado na superfície do metal e dissociado no estado adsorvido formando espécies ativas (átomos de nitrogênio). As moléculas de hidrogênio da fase gasosa reagem com os átomos de nitrogênio de acordo com o mecanismo:



O papel da superfície metálica pode consistir em uma intensificação da recombinação dos átomos de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio são capazes de romper as moléculas de amônia:



Sua remoção da esfera de reação aumenta o rendimento da amônia. Conseqüentemente, na presença de um catalisador na descarga, não existe somente uma aceleração na formação da amônia, mas também uma inibição de sua decomposição.

Mistura gasosa: A composição ótima de mistura que corresponde a porcentagem máxima de amônia na presença de paládio paladizado é deslocado em relação ao nitrogênio (40% N_2 – 60 H_2) se comparado com a mistura estequiométrica ($N_2 + 3 H_2 \rightarrow NH_3$ - 25% N_2 – 75 H_2). Este efeito está, provavelmente, associado com o aumento da concentração dos íons N_2^+ , que têm um papel principal na síntese da amônia na descarga de barreira, de acordo com o mecanismo proposto. Nos experimentos com vidro limpo, o rendimento máximo da amônia foi encontrado para a mistura estequiométrica. Neste caso, um aumento da concentração dos íons N_2^+ na presença de mais nitrogênio não tem tal efeito marcante, já que o nitrogênio atômico é fracamente adsorvido sobre o vidro, quando comparado com os metais.

2.5.2 - Trabalhos de Venugopalan e colaboradores

TRABALHO 1: Efeito do material de eletrodo na síntese da amônia [18]

Tipo de descarga: Descarga luminescente

Materiais utilizados: Eletrodos 1x1 cm (trabalhando alternadamente como catodo e anodo) distanciados 9,5 e 20 cm, foram recobertos com finas folhas metálicas. Os produtos foram recolhidos em recipiente frio por 1 hora

Resultados: Ordem de eficiência catalítica: Zn < Al < Cu < Fe < Ag < aço-inox < Pt.

Existe uma relação aproximadamente linear entre o rendimento da amônia e a função trabalho do elétron⁴. Aparentemente, uma maior função trabalho produz um maior gradiente perto do catodo instantâneo, aumentando a eficiência de formação dos radicais e íons precursores do NH₃.

Não houve variação significativa na formação da amônia quando foi variada a distância entre os eletrodos, mantendo as demais condições de plasma constantes. Maior quantidade NH₃ foi formado no coletor perto do plasma do que mais longe dele. Isto indica perda das espécies ativas (átomos e radicais) pela recombinação.

Modelo proposto: O efeito catalítico pode ocorrer no plasma, na região de pós descarga e no estágio de resfriamento brusco.

Considerando que a seção de choque de ionização devido ao impacto dos elétrons é maior para o N₂ do que para o H₂, o rendimento da amônia será limitado pela taxa com que o N₂⁺ é formado. Análises de espectroscopia na região da descarga perto dos eletrodos de Al têm mostrado grandes concentrações dos íons N₂⁺. Os íons N₂⁺ são descarregados no catodo. A atividade do material do eletrodo vai depender da sua função trabalho e da estrutura eletrônica. Seus dados revelam que quanto maior a função trabalho do elétron do material do eletrodo, maior será a conversão de N₂ para NH₃.

A formação de apenas traços de hidrazina em seus experimentos sugere que os radicais NH₂ não são formados em quantidades significativas ou que eles reagem com os átomos H para formar NH₃.



Entre as reações de NH,



⁴ Função trabalho do elétron é a energia mínima necessária para extrair os elétrons do nível Fermi de um metal.



A reação (3) é energeticamente favorecida, sempre que o rendimento de NH_3 é limitado pela formação do NH ao invés da recombinação do átomo H. Visto que mais NH_3 é formado na parede fria do reator perto do plasma ao invés de longe dele, muitas das espécies NH devem recombinar-se para formar N_2 e H_2 ao invés de NH_3 na região de pós-descarga.

Concluindo, ao lado do mecanismo geralmente postulado envolvendo as reações vidro-parede dos átomos N e H, os autores do trabalho propõe um mecanismo adicional envolvendo N_2^+ e/ou H_2^+ : Estes íons moleculares são descarregados no catodo e dissociados no estado adsorvido. Os átomos superficiais resultantes sofrem reações formando radicais NH que são desorvidos na fase gasosa e reagem na parede fria com H/ H_2 para formar NH_3 . O rendimento de NH_3 é primariamente limitado pela seção de choque de ionização para o impacto eletrônico, que é o grau com que o NH_3 é formado no plasma. A alta atividade de alguns materiais do eletrodo, como a Pt e o aço inox, com respeito à formação de NH_3 parece estar correlacionada com um baixo calor de quimisorção para o hidrogênio. Os íons moleculares também provocam a ejeção de átomos do metal da superfície do eletrodo; estes átomos são depositados perto da parede de vidro (25°C) e produzem sítios adicionais para formação de radicais NH. A maior parte da amônia é formada pela reação dos radicais NH com H ou H_2 em uma parede suficientemente fria, já que, acima de 268K (-5°C), o nitrogênio ativo destrói a amônia independentemente da temperatura.

TRABALHO 2: Efeito da superfície da parede na síntese da amônia [19]

Tipo de descarga: Descarga luminescente

Materiais utilizados: Foram usados dois reatores idênticos, um de vidro Pirex e outro recoberto com prata. Os eletrodos eram de Al, devido a sua baixa atividade catalítica. Os produtos foram coletados para análise em recipientes refrigerados.

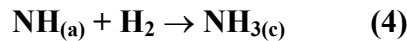
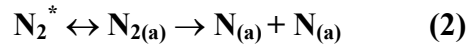
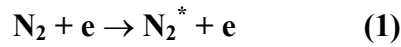
Resultados: Observou-se que metais como a Pt e a Ag, com relativamente alta função trabalho do elétron, são mais ativos com respeito à formação da amônia em descargas luminescentes de baixa pressão.

Experimentos também mostraram que o efeito heterogêneo devido a metais colocados no plasma ou na região de pós descarga aumentam o rendimento da amônia.

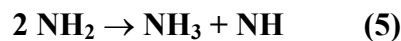
Modelo proposto:

Experimentos do coletor em U: Experimentalmente tem sido demonstrado que a amônia é principalmente formada na parede fria. Além disso, radicais NH foram detectados somente em

quantidades muito baixas. Foi proposto um mecanismo de reação envolvendo reações consecutivas:



Resumidamente, moléculas de nitrogênio excitadas são adsorvidas na parede fria (77K = -196°C), e o nitrogênio é dissociado tornando-se átomos de nitrogênio adsorvidos, $\text{N}_{(a)}$, que se combinam com o hidrogênio da fase gasosa ou na superfície para formar sucessivamente NH e NH_3 , o qual, por sua vez, é condensado na parede fria, $\text{NH}_{3(c)}$. A cinética de primeira ordem parece indicar que a formação e ou dissociação do $\text{N}_{2(a)}$ determina o rendimento da amônia no presente trabalho. Visto que o N_2H_4 não foi detectado, o principal processo de remoção do NH_2 , deve ser a reação exotérmica:



Um aumento no fluxo de nitrogênio resulta em maiores velocidades lineares e tempo de residência menor para as moléculas de N_2 no plasma. Apesar de que as espécies excitadas vão alcançar a superfície fria mais rapidamente e haverá menor produção de N_2^* , devido ao menor tempo de reação.

Experimentos no reator de prata: Os resultados mostraram que a superfície prateada aumentou a formação da amônia, em muitos casos praticamente dobrou a taxa de conversão de N.

A dispersão nos resultados indicou variação significativa nas condições da superfície de prata de um experimento para outro. Descargas de limpeza para a superfície de prata foram realizadas usando hidrogênio antes da reação $\text{N}_2 - \text{H}_2$. Os resultados mostraram que a porcentagem de conversão de N diminuiu com a descarga de pré-tratamento de hidrogênio. Prolongadas descargas de pré-tratamento de hidrogênio não removem da superfície somente nitrogênio e precursores de amônia, mas também cobrem a superfície significativamente com hidrogênio. O último efeito vai reduzir o $\text{N}_{2(a)}$ e conseqüentemente diminuir a porcentagem de conversão de N em amônia.

Pouco se conhece sobre a descarga luminescente nitretante da prata por misturas $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Entretanto, é sabido que a nitretação de metais de transição é geralmente controlada pelo grau de excitação e probabilidade de fixação de radicais tais como NH e espécies moleculares como N_2 .

A reatividade vai depender da eficiência de troca de energia entre a camada de gás excitado e a camada superficial do sólido.

2.5.3 - Trabalhos de Matsumoto e colaboradores

TRABALHO 1: Síntese da amônia em descargas de microondas sob várias condições [20]

Tipo de descarga: Descarga microondas

Misturas gasosas: A descarga foi produzida variando a composição percentual da mistura gasosa. Os produtos foram coletados sobre zeólita (273 K)

Resultados e modelo proposto: Como as condições experimentais e os materiais da superfície do reator influenciam a razão de mistura ótima de N_2 e H_2 , a mistura ótima nem sempre corresponde à mistura estequiométrica ($N_2:H_2 = 1:3$). Porém, nestes experimentos, a intensidade máxima de amônia foi encontrada para razão $H_2/(N_2+H_2) = 0,75$. Quando se utilizou nitrogênio puro ou hidrogênio puro, apenas traços de amônia foram coletados sobre a zeólita.

Foi proposto que as moléculas de amônia são formadas pela reação dos radicais NH não somente com átomos de hidrogênio, mas também com moléculas de hidrogênio, e que a decomposição da amônia com átomos de hidrogênio vai ocorrer simultaneamente. Entretanto, é necessário considerar o efeito dos átomos de hidrogênio na decomposição da amônia, além da formação da amônia, para estimar as condições ótimas para formação de grandes quantidades de amônia usando descarga microondas.

TRABALHO 2: Efeito catalítico de arames de ferro na síntese da amônia em descargas de rádio-freqüência [21]

Tipo de descarga: Descarga rádio-freqüência

Materiais utilizados e objetivos dos experimentos: O objetivo foi estudar o efeito catalítico de arames de ferro na síntese da amônia e hidrazina, e também o efeito catalítico do plasma nitrogênio-hidrogênio, numa descarga rf. Foram realizadas análises dos arames em adição ao diagnóstico do plasma. A amônia foi coletada sobre zeólito.

Resultados e modelo proposto: A superfície dos arames de ferro foi analisada por XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X). Os espectros XPS dos elétrons N1s da superfície dos arames de ferro, mostraram um forte pico devido ao $NH_{3(a)}$ adsorvido e um pico menor devido ao $NH_{(a)}$ e/ou $NH_{2(a)}$ adsorvidos na descarga N_2-H_2 .

Os resultados obtidos mostraram um aumento (praticamente o dobro) na obtenção da amônia, com a introdução dos arames, comparando com a ausência destes. Aumentando o número de arames, há um aumento parabólico na produção de amônia. Conseqüentemente, a superfície de ferro contribui para a formação da amônia na descarga.

Quando os arames de ferro são colocados na descarga de nitrogênio, é identificada a formação da liga Fe-N por XPS. Colocando ferro nitretado num plasma de hidrogênio, diminui a intensidade do pico Fe-N, e aparece o pico N-H no espectro XPS. Neste caso, NH e os íons NH_x^+ ($x=1-4$) foram identificados no plasma de hidrogênio por espectroscopia de emissão e espectrometria de massa. Isto sugere que há uma interação química entre as ligações de nitrogênio na superfície de ferro e os átomos de hidrogênio no plasma.

A adsorção do NH_x ($x = 0 - 3$) na superfície do ferro seguido pela desorção da amônia para formar nitretos de ferro durante a nitretação por plasma do ferro foi proposto como esquema de reação baseado em diagnósticos de espectrometria de massa. No plasma foram identificados: N^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ , bem como N_2^+ , H^+ e H_2^+ .

A conclusão de que a adsorção química dissociativa do nitrogênio na superfície catalisadora é a etapa determinante, é baseada na identificação de nitrogênio atômico absorvido na superfície.

Para investigar efeitos adicionais do plasma na síntese da amônia, os rendimentos foram medidos com e sem a aplicação de descarga. Pela aplicação da descarga, o rendimento da amônia foi o dobro se comparada a ausência de descarga.

A diferença no rendimento dos produtos, com ou sem descarga, é determinante e é devido a excitação, dissociação e/ou ionização das moléculas de nitrogênio e hidrogênio na descarga. A excitação, dissociação e/ou ionização das moléculas na descarga afeta a adsorção dissociativa do nitrogênio na superfície do ferro e a formação da ligação N-H na superfície do ferro.

Portanto, ambos, plasma e superfície são catalisadores, e promovem a síntese da amônia.

TRABALHO 3: Esquema de reação de síntese da amônia em plasma ECR [22]

Tipo de descarga: ECR

Objetivos do experimento: analisar a síntese amônia em um aparelho de plasma ECR, através da análise das espécies absorvidas na superfície do aço/substrato colocado no plasma e também pela análise do próprio plasma. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Resultados: Quando foi utilizado um plasma de nitrogênio-hidrogênio, as espécies NH_x foram adsorvidas na superfície do aço, enquanto que somente moléculas N_2 são adsorvidas num plasma de nitrogênio.

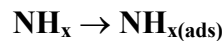
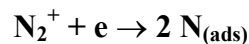
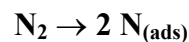
Pela aplicação de um potencial polarizado negativamente no substrato, foi identificada a absorção dos átomos de N ou Fe-N na superfície do aço/substrato.

Quando a parede da câmara/reator foi recoberta com uma folha de alumínio, o rendimento dos radicais NH_x , que estavam no substrato e no reator diminuíram. Quando foi utilizado um substrato de material nitretado, num plasma de hidrogênio, N_2 e N desapareceram da superfície do substrato, formando amônia.

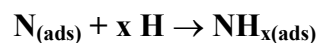
Houve um desaparecimento dos radicais NH_x quando a parede do reator foi recoberta com um folha de alumínio. Por este motivo, considerou-se que a parede do reator age como um catalisador na formação da amônia.

O mecanismo proposto:

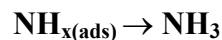
(1) Adsorção dissociativa das moléculas de nitrogênio (N_2) e/ou íons moleculares N_2^+ , assim como a adsorção de NH_x na parede de aço inoxidável do reator:



(2) Reação entre as espécies adsorvidas na superfície (N ou NH_x) com os átomos de hidrogênio no plasma, formando NH_x adsorvido.



(3) Desorção dos produtos:



2.5.4 - Trabalho de Amorim e colaboradores [23]

Tipo de descarga: Descarga DC luminescente

Materiais utilizados e objetivos dos experimentos: Tubo de descarga de vidro pirex 1,6 cm de diâmetro

Modelo proposto: Moléculas de NH_3 são produzidas em grande quantidade e a quantidade máxima é obtida para a condição estequiométrica (25% N_2 – 75% H_2). No processo de modelação de descargas, para melhor entendimento do papel das espécies ativas em

superfícies metálicas nitretadas, é necessário considerar a presença das moléculas de NH_3 , bem como dos radicais NH , devido aos altos valores de densidade destas espécies encontrados.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema experimental deste trabalho é composto por uma câmara (reator) onde é produzido o plasma e efetuada a nitretação da amostra. Para análise do plasma, está acoplado um espectrômetro de massa. Na Figura 10 temos uma representação esquemática do dispositivo experimental.

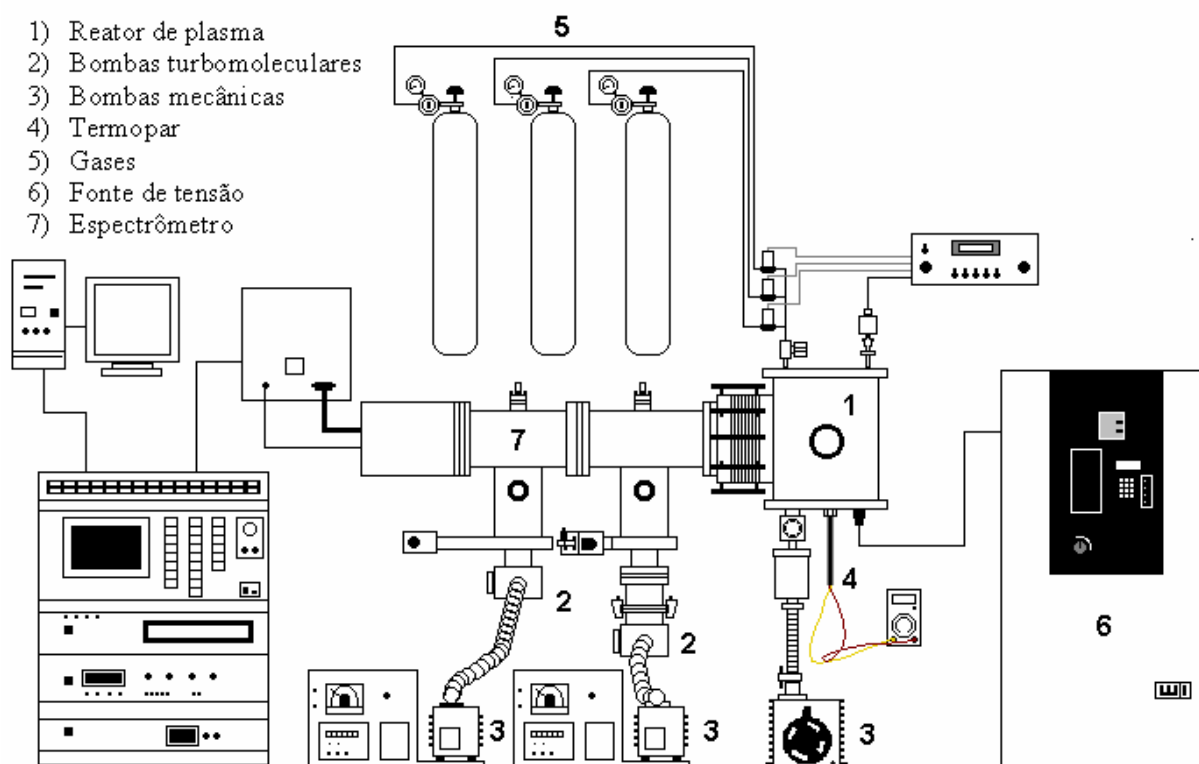


Figura 10– Esquematização do dispositivo experimental

A análise das amostras tratadas foi realizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura.

Neste capítulo faremos uma descrição mais detalhada do sistema experimental e da metodologia, além das técnicas de análise utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Detalhes sobre a técnica de espectrometria de massa podem ser encontrados no ANEXO II.

3.1 - Descrição do Equipamento Experimental

3.1.1 - Câmara de nitretação

O sistema de nitretação para tratamento das amostras é, basicamente, constituído da câmara de nitretação (onde é produzido o plasma e colocada a amostra), do sistema de vácuo (bomba mecânica) e da fonte de alimentação elétrica (fonte de tensão).

A câmara de nitretação tem dimensões de $3,5 \times 10^{-1}$ m de diâmetro e $3,0 \times 10^{-1}$ m de altura, e é feita de aço inox ABNT 310. Um espectrômetro de massa, para análise do plasma, foi acoplado numa abertura lateral do reator. Das três janelas laterais, as duas de vidro são de observação da descarga e, a outra, de quartzo, é utilizada para adaptar um monocromador para análise de espectroscopia ótica.

Na parte superior há uma abertura contendo uma válvula diafragma (Edwards – v1) operada manualmente, que permite a introdução das misturas gasosas, controlada através de fluxímetros de 500 sccm. A tubulação utilizada para os gases foi de aço inox 304, de $\frac{1}{4}$ ”, por ser este material de maior resistência à oxidação.

Também na parte superior do reator está conectado, um medidor de pressão absoluto do tipo Baratron, ligado a um multímetro digital. Esse tipo de sensor possibilita a medida da pressão no intervalo de 10^{-1} a 10 Torr.

Na parte inferior, o reator possui três aberturas. Uma válvula manual conecta a câmara com a bomba mecânica, permitindo o controle do vácuo e da pressão no interior do reator. A válvula é do tipo diafragma. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (Edwards, E2M5 – duplo estágio, com velocidade de bombeamento de $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$), e que permite obter uma pressão final na câmara de nitretação de aproximadamente 3×10^{-2} Torr.

O porta-amostras de aço inox é adaptado na parte inferior da câmara e isolado eletricamente da parede do reator.

Um tubo de vidro-pirex (de diâmetro e espessura aproximadamente iguais a 4,5mm e 2mm, respectivamente) permite a introdução de um termopar (cromel-alumel) acoplado à amostra. O termopar está ligado a um multímetro digital, que fornece sua temperatura. A medida fornecida pelo multímetro é dada em milivolts, que é a diferença de potencial entre a ponta do termopar junto a amostra e uma base de referência a 0°C . Através de um tabela de conversão, é determinado o valor da temperatura em $^\circ\text{C}$.

Todas as conexões com o reator são vedadas com a utilização de o-rings constituídos de

neoprene, que são trocados periodicamente afim de evitar vazamentos decorrentes do desgaste provocado pelo calor.

Uma fonte de tensão pulsada de 250 μ s (tempo ligado + tempo desligado) e tensão máxima de 800V, modelo MASCO – MCT - 32, foi utilizada como fonte de tensão para a formação do plasma.

3.1.2 - Espectrômetro e a espectrometria de massa

Ao reator é acoplado um espectrômetro de massa, como já mencionado, marca VG, modelo SXP ELITE-600, capaz de analisar espectros de massa de 1 a 600 u (unidades de massa atômica). Um computador PC 486 é utilizado para aquisição e análise dos dados.

De uma maneira geral, o espectrômetro de massa pode ser representado através do esquema da Figura 11.

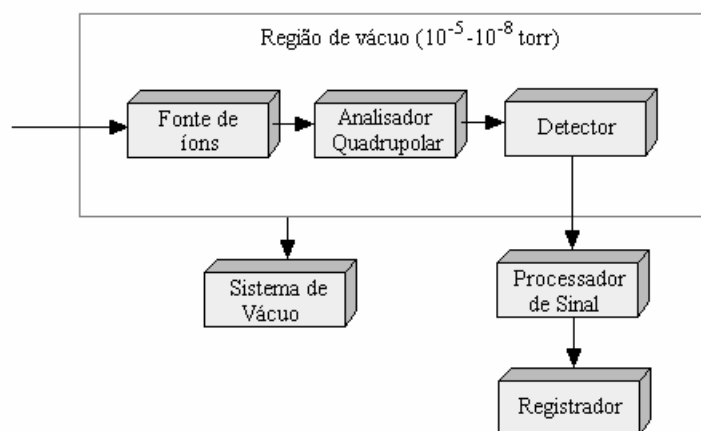


Figura 11 - Componentes de um espectrômetro de massa.

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 massa 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.

O espectrômetro possui duas câmaras, que são interligadas por um furo de 1 mm (orifício 1), com sistema de bombeamento independente em cada uma delas, conforme mostra a Figura 12. A primeira câmara (1), chamaremos de câmara intermediária; e, a segunda (2), de câmara principal. Este conjunto de câmaras constitui-se num sistema de bombeamento diferencial, e permite a “migração” das espécies a serem analisadas para dentro da câmara de análise, que está localizada após a câmara principal.

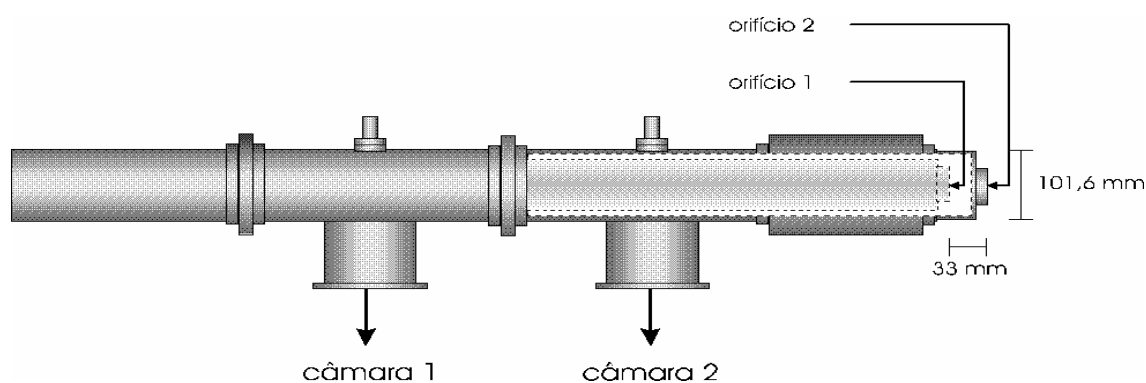


Figura 12– Representação do interior do espectrômetro de massa

Na câmara intermediária, que fica entre o reator do plasma e a câmara principal, está conectada a uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento de 240 l/s), que é ligada a uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica (Edwards, EM2-duplo estágio, velocidade de bombeamento de $4,67 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$). Este conjunto de bombas atinge uma pressão residual de aproximadamente $1,33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

À câmara principal, onde se encontra o espectrômetro quadripolar, está conectada uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento de 240 l/s), associada a uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica (Edwards, EM2-duplo estágio, velocidade de bombeamento de $4,67 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$). A pressão aí atingida é de aproximadamente $1,33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$.

O monitoramento da pressão nas câmaras é realizado através de medidores de pressão, marca Edwards, modelo Penning, acoplados à câmara.

O orifício 2 é o elemento que permite a conexão do sistema analisador ao plasma. Consiste em um furo de 100 μm , localizado no centro da flange. Os dois orifícios são posicionados axialmente em relação ao eixo de simetria da sonda.

O sistema de controle do espectrômetro de massa é constituído de um software elaborado pela VG Instruments, através do qual é possível estabelecer as condições específicas para a

aquisição de dados e análise do plasma. Com a utilização deste programa é possível, por exemplo, analisar a energia dos íons no interior do espectrômetro, variar o ganho e a tensão aplicada no quadrupolo, além do monitoramento da descarga através de várias formas de aquisição de dados.

Maiores detalhes sobre o funcionamento do espectrômetro de massa e a técnica de espectrometria podem ser encontrados no anexo II.

3.1.3 - O porta-amostras e a coleta de dados para o espectrômetro.

Com este equipamento é possível realizar dois tipos de coleta de espécies do plasma, conforme pode ser visto na Figura 13.

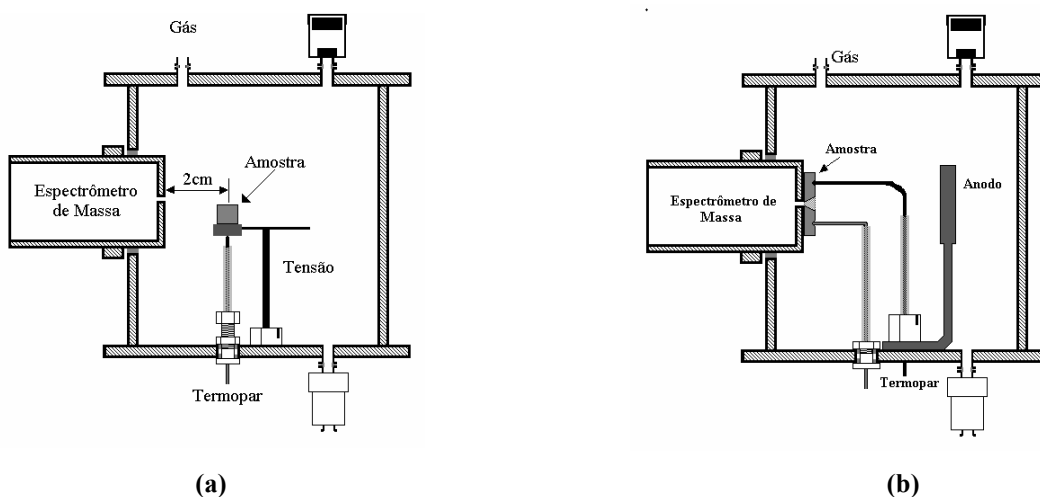


Figura 13 - Representação dos dispositivos de coleta das espécies do plasma.
(a) Padrão – amostra a 20 mm do orifício coletor e;
(b) Coletora - o orifício coletor é a própria amostra

Na configuração da Figura 13(a), a amostra é colocada a aproximadamente 20 mm do orifício coletor e, desse modo, as espécies são extraídas de uma região que é distante da superfície do material. Este tipo de configuração não permite a análise das espécies existentes na região próxima à superfície da amostra. A sonda não pode se aproximar a menos de 2 cm da amostra, pois poderia haver uma perturbação na descarga, provocando alteração na distribuição de campo elétrico e potencial, no interior do reator, comprometendo assim os resultados obtidos.

Na configuração da Figura 13(b), o orifício é constituído pela própria amostra, e deste modo as espécies são coletadas diretamente da região onde ocorre a interação plasma-superfície.

3.2 - METODOLOGIA

3.2.1 - Limpeza do reator

Para obter-se uma estabilização da descarga, torna-se indispensável uma boa limpeza no reator do plasma e de suas peças constituintes, consegue-se assim um melhor desempenho durante o tratamento e o monitoramento das espécies.

A limpeza deve ser iniciada com a retirada dos óxidos depositados nas peças, que são formados devido à exposição ao ar. A remoção dos óxidos, nas peças de vidro, é feita após estas serem mergulhadas por alguns minutos numa solução de ácido clorídrico – HCl (50%). A limpeza, é completada com um lixa de metal-320. Em seguida, as peças são introduzidas em um recipiente contendo álcool, e colocadas numa cuba de ultra-som por mais alguns minutos. Neste banho, eliminam-se moléculas de água e de gordura contidas nas superfícies dos materiais. A secagem das peças é realizada com o auxílio de um secador de ar quente.

As paredes internas do reator de plasma também devem ser limpas sempre que o depósito de óxidos seja significativa. Da mesma forma que nas peças, remove-se o óxido com um lixa para metais-320, seguida por um banho em álcool e secagem com ar quente.

Terminada a limpeza e com o reator fechado, após algum tempo de bombeamento, faz-se também uma descarga de 100% H₂, durante 15 minutos, à temperatura de 300°C, para limpeza dos óxidos superficiais e para evitar problemas de arco durante os experimentos. Deve-se, entretanto, tomar cuidado que haja tempo suficiente entre o término da limpeza e o início dos experimentos, de tal forma que todo hidrogênio seja retirado do reator, pois caso contrário ao iniciar-se as medidas com 100% de N₂, poderá haver problemas de formação de amônia entre o nitrogênio e o hidrogênio residual, antes da introdução de hidrogênio na mistura. Podemos observar na Figura 15 que, neste caso, as intensidades iniciais de NH₃ são elevadas, quando se introduz apenas nitrogênio no reator. Outra verificação é a de que, na falta de precauções iniciais, as intensidades de amônia diminuem continuamente ao introduzir-se hidrogênio. Fato este também possivelmente explicado pelo hidrogênio que ainda se encontrava no reator, provavelmente adsorvido nas superfícies.

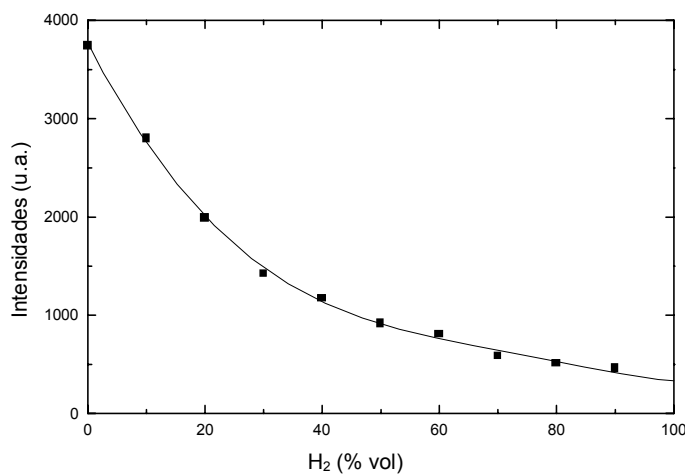


Figura 14 – Intensidade de formação da amônia em função da concentração percentual de H₂ na mistura gasosa N₂-H₂.

3.2.2 - Tipos de Amostras

O estudo foi realizado em duas etapas distintas, uma para realizar análise das amostras e outra que permitiu a análise das espécies formadas no plasma.

Na primeira parte, que chamaremos de etapa A, as amostras são tratadas, utilizando a primeira representação mostrada anteriormente (Figura 13 a), não sendo feito o monitoramento das espécies formadas no plasma. Esta configuração permite que utilizemos peças maiores, que facilitam a preparação para análise metalográfica, procedimento este necessário para posteriores análises.

As amostras foram de ferro sinterizado, e possuíam aproximadamente 8 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de espessura (Figura 15a).

E na segunda parte, que chamaremos de etapa B, utilizamos a representação mostrada na (Figura 13 b). Nesta parte do experimento foi realizado o monitoramento das espécies NH, NH₂, NH₃, N₂H e N₂H₂ formadas no plasma. Desta maneira, conseguiremos analisar o plasma na região de interface entre o plasma e a superfície do material, isto é, a região de interação plasma/superfície, e evitamos também que alguma perturbação causada pela descarga “mascare” nossos resultados. Neste caso foram utilizadas amostras cilíndricas de aço 1020, cobre, alumínio, níquel e prata, com aproximadamente 19 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, com um orifício no centro de aproximadamente 0,1 mm de diâmetro (Figura 15b). As amostras de níquel não eram puras, e sim amostras de aço 1020 com níquel eletrodepositadas.

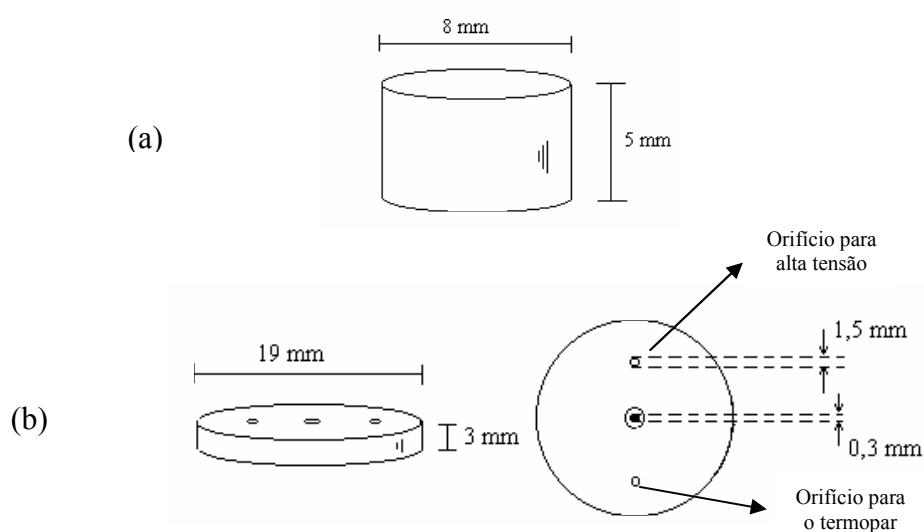


Figura 15 – Tipos de amostras utilizados nos experimentos

(a) amostras para tratamento, (b) amostras para monitoramento das espécies presentes no plasma.

3.3 - Nitretação das amostras

Para analisar a influência da composição da mistura gasosa de nitretação, as amostras de ferro sinterizado foram tratadas nas seguintes misturas gasosas:

- 100%N₂ + 0%H₂
- 98%N₂ + 2%H₂
- 96%N₂ + 4%H₂
- 90%N₂ + 10%H₂
- 80%N₂ + 20%H₂
- 70%N₂ + 30%H₂
- 60%N₂ + 40%H₂
- 50%N₂ + 50%H₂
- 40%N₂ + 60%H₂
- 30%N₂ + 70%H₂
- 20%N₂ + 80%H₂
- 10%N₂ + 90%H₂
- 0%N₂ + 100%H₂

As demais condições de tratamento foram mantidas constantes a temperatura em 540°C, o tempo de tratamento em 1h, a pressão gasosa em 2,5 torr e o fluxo gasoso em 2 cm³/s.

3.4 - Análise da formação da amônia

Com o objetivo de verificar a influência de diferentes tipos de materiais na síntese da amônia, foram utilizados diferentes materiais no catodo, no anodo e na parede do reator. O procedimento esta descrito a seguir e resumido na Tabela 1.

Usando amostras para a etapa B, foi utilizado no catodo, amostras de aço ABNT 1020 (aço carbono com 0,20% de carbono em média), cobre (comercial), níquel depositado (espessura de 1 a 2 μ m) e alumínio (comercial). Neste caso o anodo foi de aço ABNT 316 (0,06% C max; 2,00% Mn max, 0,045% P max, 0,030% S max, 1,00% Si Max; 16,00/18,50% Cr; 10,50/13,50 Ni e 2,00/2,50% Mo) e as paredes do reator formam de aço ABNT 310 (0,25% C max; 2,00% Mn max, 0,045% P max, 0,030% S max, 1,50% Si Max; 24,00/26,00% Cr; 19,00/22,00 Ni).

Para analisar a influência do anodo no processo de nitretação, foram utilizados além do aço ABNT 316, cobre (comercial) e alumínio (comercial). As dimensões do anodo são de 39 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.

E finalmente, para analisar a influência das paredes no processo de nitretação foram colocados túneis de diferentes materiais: cobre (comercial), alumínio (comercial), vidro e aço ABNT 304 (0,08% C max; 2,00% Mn max, 0,045% P max, 0,030% S max, 1,00% Si Max; 18,00/20,00% Cr; 8,00/10,50 Ni), sobre a região dos eletrodos, conforme esquematizado na Figura 16.

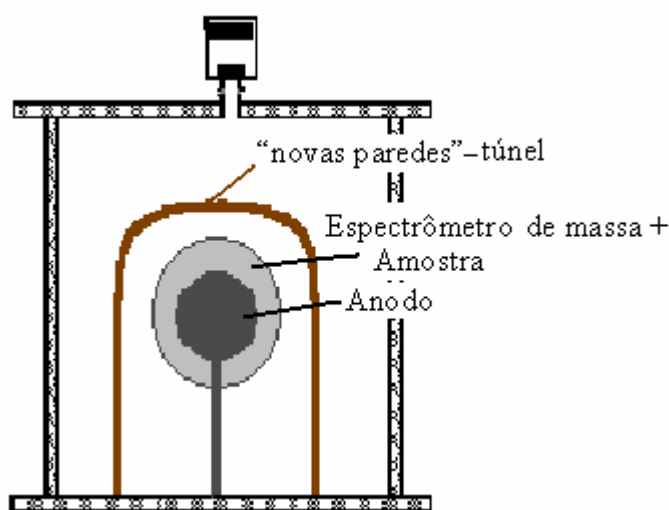


Figura 16 – Esquematização para análise da influência dos diferentes tipos de paredes, no processo de formação da amônia

Para analisar a influência da temperatura no processo de formação da amônia, também foram feitos experimentos nas temperaturas de 100 e 250 °C, utilizando o catodo e o anodo de aço.

	MATERIAIS NO CATODO	MATERIAIS NO ANODO	MATERIAIS NA PAREDE
Estudo da influência do material no catodo	<ul style="list-style-type: none"> • Aço 1020 • Cobre (comercial) • Alumínio (comercial) • Níquel depositado (espessura de 1 a 2 μm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 316 	Parede do próprio reator: aço ABNT 310
Estudo da influência do material no anodo	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 1020 	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 316 • Cobre (comercial) • Alumínio (comercial) 	Parede do próprio reator: aço ABNT 310
Estudo da influência do material na parede (“túnel”)	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 1020 	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 316 	<ul style="list-style-type: none"> • Aço ABNT 304 • Cobre (comercial) • Alumínio (comercial) • Vidro

Tabela 1 – Resumo dos diferentes materiais utilizados no estudo de síntese da amônia.

3.5 - Análise do plasma

A espectrometria de massa é uma técnica usada em análise molecular. Através dela, é possível estudar-se as espécies neutras, tanto estáveis quanto instáveis (como os radicais livres e as espécies excitadas), e carregadas (íons positivos e negativos) presentes no meio analisado.

O espectrômetro de massa está acoplado ao reator de plasma para auxiliar na identificação das espécies químicas presentes no plasma.

Devido a técnica utilizada, as intensidades das espécies analisadas apresentam-se muito baixas. Uma maneira de superar os problemas da técnica é, anteriormente às medidas, efetuar o aquecimento das paredes da câmara de análise, para reduzir o gás residual, resultando na liberação de moléculas de água adsorvidas nestas e obtendo, dessa forma, um espectro mais “limpo”.

A eficiência máxima de ionização para a maioria dos gases é próxima de 70 eV, conforme observado na Figura 41, do anexo. Existem picos onde pode estar presentes mais de uma espécie, como, por exemplo, o pico $m/z = 17$, onde podemos encontrar as espécies NH_3^+ e OH^+ . Ou ainda picos correspondentes à espécies iguais, porém de origens diferentes. Podemos citar como exemplo, o pico $m/z = 17$ novamente, onde pode estar presente a espécie OH^+ , proveniente da ionização dissociativa da H_2O (presente no gás residual e/ou formado no plasma),

ou então formado à partir da ionização direta do radical OH formado no plasma. Para identificar as espécies, neste caso, pode-se fazer a variação do valor da energia dos elétrons responsáveis pela ionização antes da análise. Na literatura [34] consegue-se as energias correspondentes necessárias à ionização das espécies. Com esta informação é possível aplicar uma determinada energia de ionização suficiente para ionizar apenas uma das espécies, eliminando, conseqüentemente, a outra espécie presente no mesmo pico. Como é sabido, se a energia de ionização é baixa, a seção de choque de ionização também será baixa. A Tabela 2 apresenta a energia de ionização de algumas espécies que podem ser encontradas neste trabalho.

m/z	Espécies	Origem	Energia de ionização(eV)
2	H ₂ ⁺	H ₂	15,5
14	N ⁺	N	14,5
14	N ⁺	N ₂	24,3
15	NH ⁺	NH	12,8
15	NH ⁺	NH ₃	17,2
16	O ⁺	O	14,0
16	O ⁺	O ₂	18,7
16	NH ₂ ⁺	NH ₂	11,2
16	NH ₂ ⁺	NH ₃	15,0
17	NH ₃ ⁺	NH ₃	10,2
17	OH ⁺	OH	13,5
17	OH ⁺	H ₂ O	18,1
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O	12,6
28	N ₂ ⁺	N ₂	15,5
29	N ₂ H ⁺	N ₂ H	7,8
30	N ₂ H ₂ ⁺	N ₂ H ₂	9,65
30	NO ⁺	NO	12,0

Tabela 2 -Energia de Ionização para diferentes espécies [34]

3.6 - Considerações sobre erros

Qualquer tipo de experimento possui embutido em seu procedimento, erros que podem ser de natureza mecânica, elétrica ou mesmo humana. É interessante, portanto, ter em mente que existem desvios associados aos resultados dos experimentos realizados, e que, para uma interpretação correta, torna-se indispensável que estes desvios sejam avaliados.

No presente trabalho faremos considerações sobre as seguintes fontes de erros:

- **Mistura gasosa** - em função do tipo de mistura gasosa utilizada, podemos ter problemas com instabilidades na descarga elétrica, o que acarreta dificuldades na obtenção da temperatura desejada na amostra. Cada mistura influi em grau diferente no aparecimento de instabilidades. Fortuitamente, para as misturas contendo hidrogênio, o problema quase não existe, já que este é usado na limpeza de depósitos óxidos formados e gorduras presentes nas peças, evitando assim a indesejada formação de arcos e, conseqüentemente, contribuindo para manter a estabilidade da descarga [37].

- **Leituras das intensidades dos espectros de massa** – Em espectrometria de massa é bastante comum, na literatura, que se apresentam 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 microarcos, ou qualquer outro tipo de instabilidade agressiva, como na tensão da descarga), constatou-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 [1]. 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 de medidas. 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 de $\pm 10\%$, medido diretamente nos espectros obtidos, possui uma margem de segurança suficiente para análise e interpretação das medidas. A não ser em alguns casos particulares, que serão mencionados sempre que se fizer necessário. Como exemplo para este problema, na Figura 17 é apresentado o resultado do experimento realizado quando se analisou a influência da temperatura na formação da amônia. Nestas curvas são apresentadas as barras de erros de $\pm 10\%$. Cada ponto apresentado no gráfico é uma média de três intensidades medidas, cuja análise realizada durante os experimentos mostrou que estes valores se encontravam dentro da margem de erro de $\pm 10\%$.

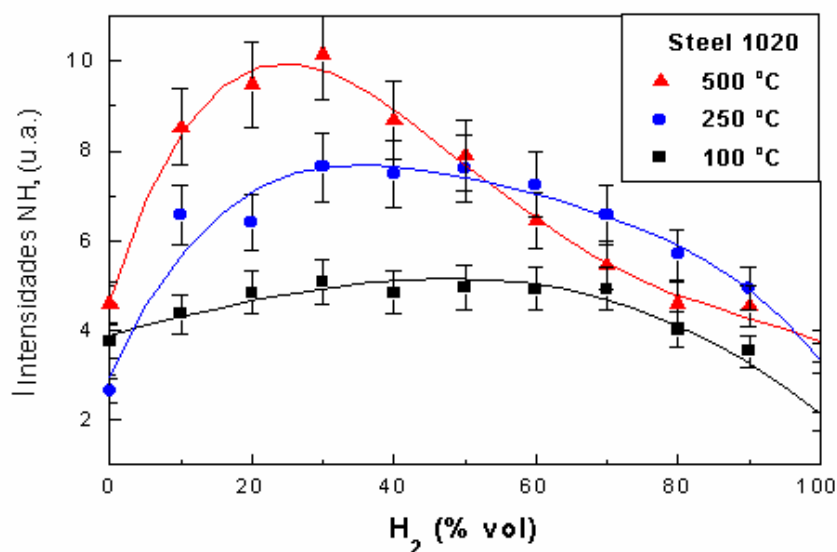


Figura 17 – Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa.

Por motivos de praticidade e clareza nos gráficos apresentados neste trabalho, as barras de erro serão omitidas.

- **Medidas de temperatura com termopar** – este pode apresentar medidas de temperaturas que não correspondem a medida real se o termopar não for posicionado e montado de maneira correta. Neste caso, em nosso experimento, tivemos o cuidado de observar sempre o encaixe do termopar no porta-amostra, evitando que as medidas afastem-se muito do valor real. De fato, foram introduzidas modificações no sistema de medida da temperatura, de maneira a minimizar este erro. Acreditamos que o erro atual não chega a comprometer o estudo. Os valores encontrados não devem exceder a temperatura real, pois o mau posicionamento da peça pode conferir um gradiente de temperatura que faça com que a medida forneça sempre valores um pouco abaixo do real. A avaliação do desvio de temperatura deve ser melhorada, e exige novas montagens, com um número maior de termopares.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos nos experimentos realizados. A partir dos resultados experimentais são desenvolvidas as discussões, com o intuito de compreender a formação da amônia e, ao mesmo tempo, associando esta formação ao processo de nitretação.

Foram feitas análises, separadamente, do material tratado e, estudos sobre o plasma utilizado no tratamento. No caso do plasma, foram analisadas as espécies químicas neutras formadas em diferentes misturas gasosas, assim como com diferentes materiais no catodo, anodo e na parede do reator. Variou-se também a temperatura, procurando-se estabelecer uma correlação entre os diversos resultados obtidos.

4.1 - *Análise do material com a variação da composição percentual da mistura gasosa*

Conforme já descrito na revisão bibliográfica, após um tratamento por plasma em uma atmosfera nitretante, as amostras de ferro puro sinterizadas sofrem modificações superficiais originando duas camadas distintas, a camada composta e a camada de difusão (Figura 2). Modificações introduzidas nos parâmetros do plasma podem resultar em diferentes características superficiais no material, tal como espessura, e também nos microconstituintes das camadas. Na Figura 18 e Figura 19 pode-se observar a microestrutura apresentada por uma amostra de ferro sinterizado sem tratamento, e uma amostra de ferro sinterizada nitretada.

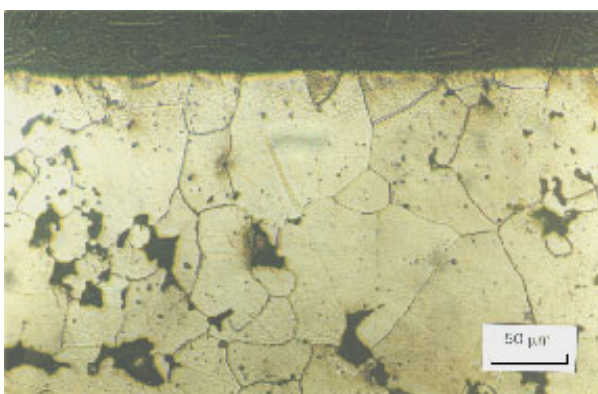


Figura 18 - Fe-sinterizado, sem tratamento

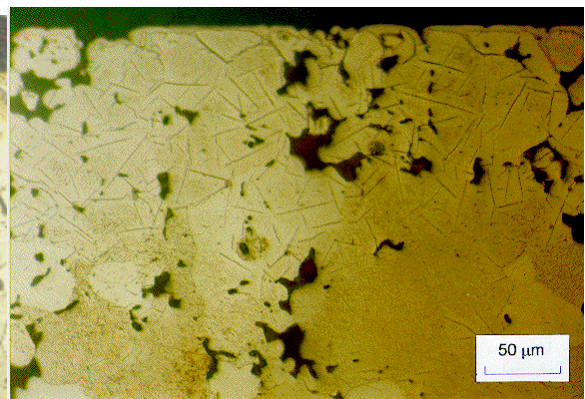
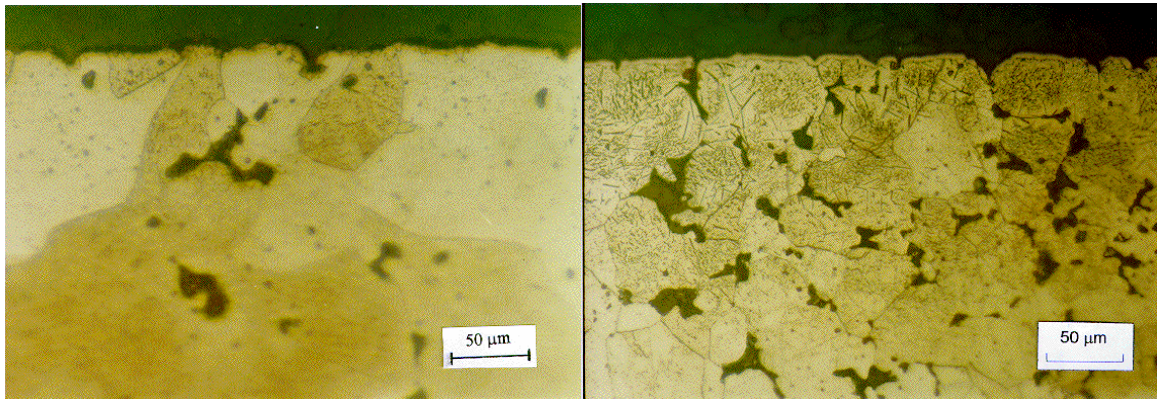


Figura 19 - Fe-sinterizado, nitretado em 70%N₂+30%H₂; 1h; 2,5 Torr; 2 cm³/s; 600°C.

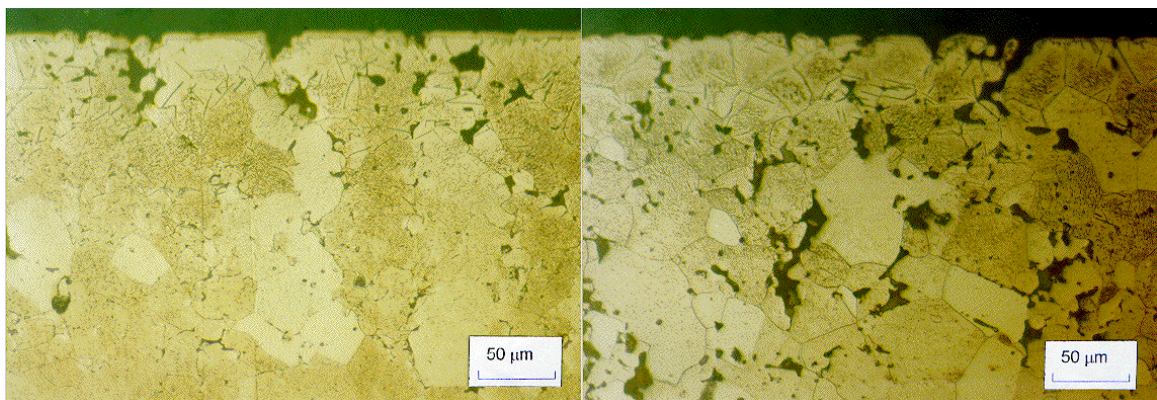
Em trabalhos anteriormente realizados no mesmo laboratório [1], observou-se que, quando efetuam-se modificações nas concentrações dos constituintes da mistura gasosa N₂-H₂, mantendo constantes a temperatura em 540°C, o tempo de tratamento em 1h, a pressão gasosa

em 2,5 torr e o fluxo gasoso em $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, as camadas resultantes do processo apresentam consideráveis variações em suas espessuras. As Figura 20 (a),(b),(c) e (d) obtidas através da microscopia óptica, e a Tabela 3, contendo medidas de espessuras feitas por microscopia eletrônica de varredura, comprovam este resultado [1].



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

(b) Fe-sinterizado, nitretado em $96\%\text{N}_2+4\%\text{H}_2$; 1h; 2,5 Torr; $2 \text{ cm}^3/\text{s}$; 540°C .



(c) Fe-sinterizado, nitretado em $80\%\text{N}_2+20\%\text{H}_2$; 1h; 2,5 Torr; $2 \text{ cm}^3/\text{s}$; 540°C .

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

Figura 20 - 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 3 - 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.

Se os resultados apresentados na Tabela 3 forem utilizados para montagem de um gráfico, poderemos avaliar melhor os resultados, conforme mostra a Figura 21. A camada composta de maior espessura pode ser obtida quando a mistura gasosa for de 90% N₂+10% H₂ e, para a camada de difusão, a espessura é máxima para a mistura 70% N₂+30% H₂. 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 , Figura 21.

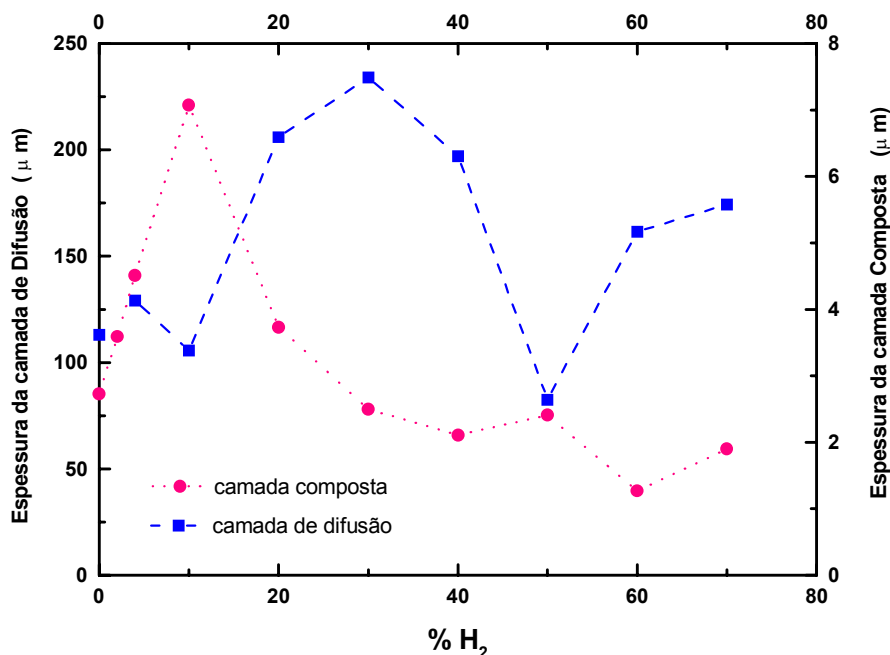


Figura 21 - Espessura da camada composta e da camada de difusão medidas por microscopia eletrônica de varredura [1].

4.2 - Análise das espécies químicas do plasma por espectrometria de massa.

O complexo processo de nitretação depende de alguns parâmetros macroscópicos de tratamento, tais como composição percentual da mistura gasosa, pressão, temperatura e tempo de tratamento. Contudo, analisando os modelos de nitretação descritos no capítulo 2, percebemos que estes são bastante contraditórios, gerando muitas dúvidas sobre os mecanismos físico-químicos fundamentais no processo de nitretação por plasma. Pode-se destacar que a composição da mistura gasosa e a temperatura são de fundamental importância. Desta maneira, parece interessante a investigação sobre o comportamento das espécies presentes no plasma nitretante quando a composição da mistura gasosa e a temperatura variam.

A variação da composição gasosa é importante, já que um dos pontos mais discutidos no processo de nitretação é o papel do hidrogênio, que além do ser importante para a redução dos óxidos superficiais, pode estar envolvido em outros processos.

Dentre as espécies químicas neutras possíveis de estarem envolvidas no processo de nitretação, foram identificadas por espectrometria de massa, as espécies NH, NH₂, NH₃, N₂H e N₂H₂. O fluxo total foi mantido em 2 cm³/s, a temperatura da amostra em 540°C e a pressão em 2,5 torr, e variou-se a concentração de hidrogênio entre 0 e 100% na mistura N₂-H₂. 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, resultando na obtenção de baixas intensidades nos espectros, conforme apresentado no capítulo 3, item 5 (página 47). Abaixo tem-se a Tabela 4, contendo dados sobre energias de ionização das espécies monitoradas

Espécie	Origem	Energia de ionização da espécie (eV)	Energia aplicada aos elétrons no espectrômetro de massa (eV)
NH^+	NH	12,8	15
NH_2^+	NH_2	11,14	18
NH_3^+	NH_3	10,02	13, 15 e 18
N_2H^+	N_2H	7,8	15
N_2H_2^+	N_2H_2	9,65	13

Tabela 4 - Energias de ionização das espécies

No caso da amônia, foram feitas medidas usando três energias de ionização diferentes (13, 15 e 18 eV) e, como os resultados foram muito semelhantes, optou-se por analisar os resultados a 18 eV, onde o sinal apresentava intensidades mais elevadas. Esta semelhança dos resultados foi observada tanto no perfil das curvas, quanto na mistura onde ocorre a máxima concentração de amônia.

Variando-se a composição percentual da mistura $\text{N}_2\text{-H}_2$, observa-se o comportamento das espécies monitoradas, como pode ser ilustrado na Figura 22:

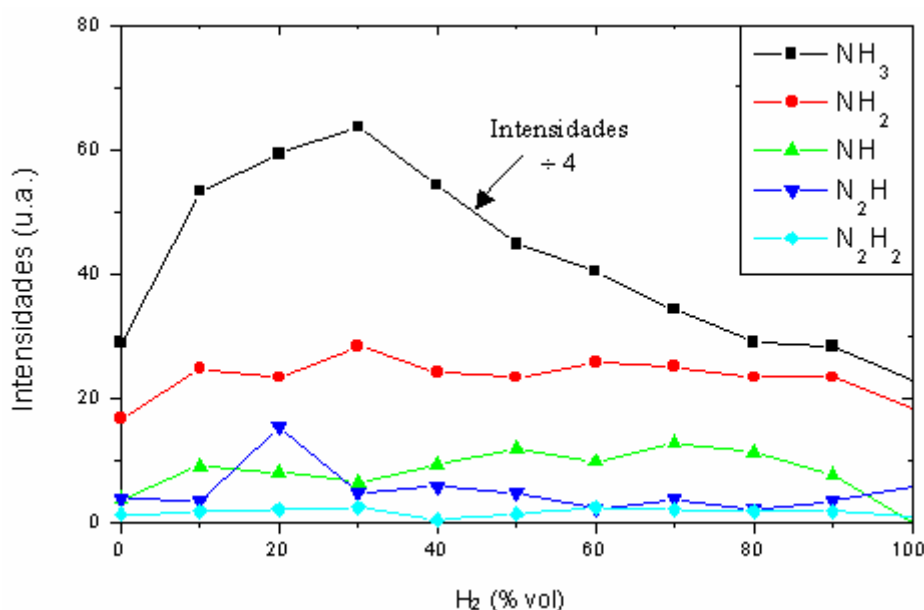


Figura 22 - Espécies NH_3 , NH_2 , NH , N_2H e N_2H_2 detectadas por espectrometria de massa, utilizando catodo e anodo de aço. Obs: As intensidades de NH_3 foram divididas por 4, para melhor comparativo do perfil das curvas.

Nas curvas sem ajuste da Figura 22, verifica-se que a maior densidade de amônia (NH_3) é detectada na mistura gasosa de 70% N_2 + 30% H_2 . Este é um resultado não-estequiométrico, totalmente distinto do que se verifica na literatura, tanto para gases quanto para plasmas, e que obedece ao equilíbrio estequiométrico, 25% N_2 + 75% H_2 (1 N_2 : 3 H_2). Comparando este resultado com os das análises metalográficas, pode-se correlacionar a formação da amônia com a camada de difusão resultante de tratamentos efetuados nas mesmas condições (Tabela 3 e Figura 21), que também teve suas intensidades máximas nesta mesma composição gasosa, fato este que pode ser melhor visualizado na Figura 23. Esta correlação é ponto de partida de nossa investigação.

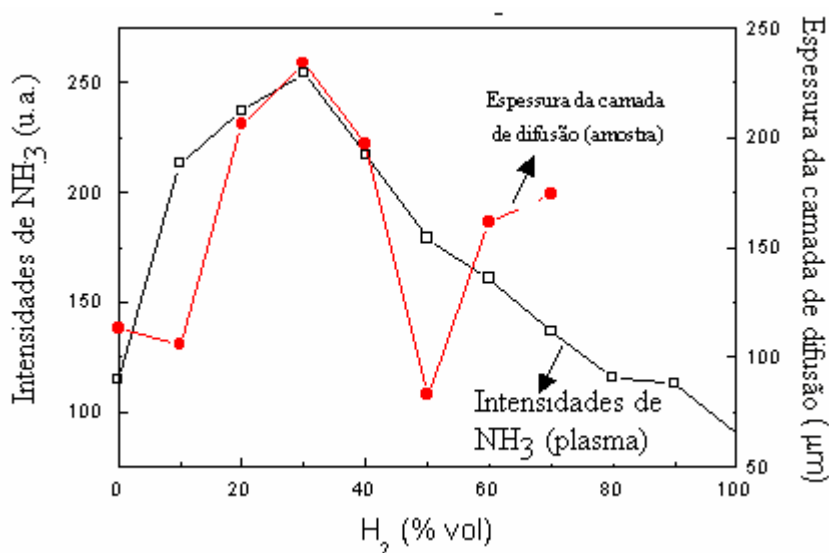


Figura 23 – Correlação entre a intensidade de amônia e a espessura da camada de difusão.

As demais espécies formadas no plasma e investigadas, terão seus resultados apresentados no ANEXO III.

4.3 - Análise da formação da amônia.

Diversos trabalhos na área de síntese de amônia sugerem que a formação desta espécie não está relacionada apenas à necessidade de uma superfície para ocorrência das reações, mas também ao papel desta superfície na síntese da amônia. Vários autores mostram que a formação

da amônia em plasmas se dá através de reações catalíticas heterogêneas, onde a substância catalisadora é constituída pelas superfícies dos materiais presentes na descarga [15 - 23].

Para explicar a relação entre a síntese catalítica da amônia e as diferentes superfícies dentro da câmara de nitretação, foram feitos experimentos variando a composição percentual da mistura gasosa N_2-H_2 e, utilizando diferentes materiais no catodo, no anodo e nas paredes do reator, respectivamente. A modificação da parede foi feita colocando um “túnel” sobre a região do plasma (sobre o catodo, o anodo, e a região entre os dois eletrodos), como foi descrito nos procedimentos experimentais e ilustrado na Figura 16. Buscando uma explicação para os resultados encontrados, foram também realizados experimentos para verificar a influência da temperatura no processo.

4.3.1 - Diferentes materiais no catodo

Na Figura 24 tem-se os resultados quando diferentes materiais foram utilizados como catodo, na qual observam-se diferentes intensidades de amônia, quando são produzidas variações na mistura gasosa usada na nitretação. Os materiais selecionados foram aço ABNT 1020, alumínio, cobre e níquel depositado (espessura entre 1 e 2 μm). O anodo foi de aço ABNT 316 e a parede do reator de aço ABNT 310.

As curvas foram traçadas com ajuste polinomial e constatou-se que, dentro da margem de erro experimental, os máximos observados ocorrem entre 20 e 30% de H_2 na mistura. Em função das incertezas nas medidas, admitiremos aqui que, nas condições do experimento, os picos máximos para os diversos materiais se situam em uma posição correspondente a uma concentração de $25 \pm 5\%$ H_2 na mistura. Este procedimento será adotado ao longo de todo o trabalho.

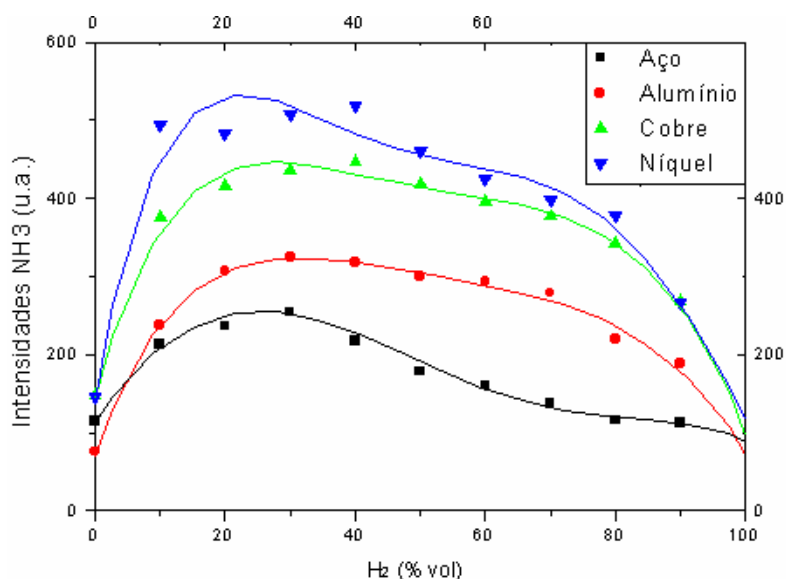


Figura 24 - Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no catodo.

Analisando os resultados da Figura 24, observa-se ainda que, quando é utilizado o catodo de aço, a intensidade de formação de amônia medida, é inferior às que são obtidas com os demais materiais. A ordem de intensidade encontrada foi: aço < alumínio < cobre < níquel.

Uma outra maneira de analisar estes mesmos resultados, é através das curvas com os dados normalizados. Neste caso, é possível analisar e comparar a variação no perfil das curvas obtidas em função das variações percentuais na composição gasosa. Para tanto, toma-se como referência o ponto de maior intensidade em cada curva, não havendo, portanto, nenhuma relação de intensidade entre as diferentes curvas.

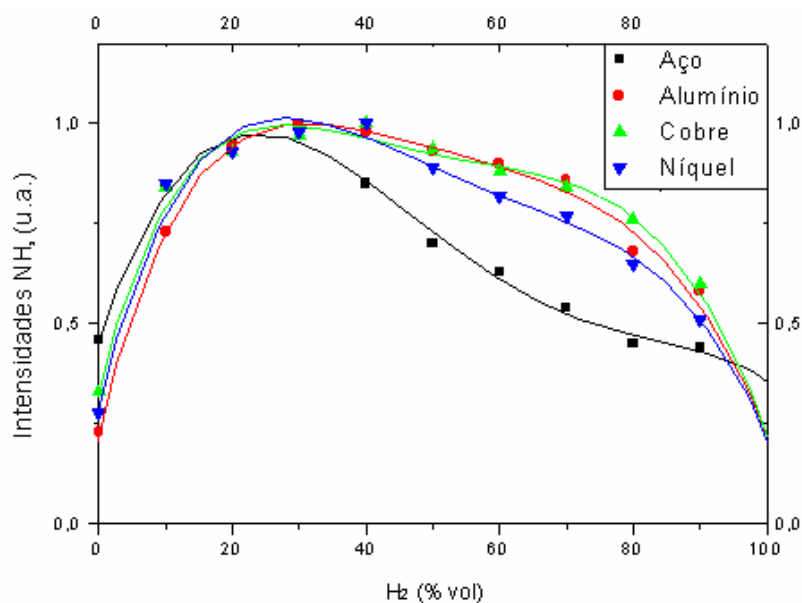


Figura 25 – Variação da formação da amônia usado diferentes materiais no catodo. Curva normalizada.

Analisando as curvas da Figura 25, podemos verificar que, para o alumínio, o cobre, e o níquel, o comportamento foi bastante semelhante, com a ocorrência de um máximo para a mistura de aproximadamente 75% N₂ – 25% H₂. Após o ponto máximo, à medida que a concentração de H₂ é aumentada, as intensidades de amônia decrescem lentamente até a mistura a 25% N₂ – 75% H₂, caindo então mais rapidamente a partir desse ponto. Já, para o aço, as intensidades de NH₃ decrescem mais rapidamente a partir do máximo, com redução da queda a partir de 25% N₂ – 75% H₂.

Seria interessante se tivéssemos utilizado também o paládio e a platina, materiais estes que, na literatura de síntese da amônia, são considerados entre os catalisadores estudados no processo. Mas, por dificuldade de obtenção e custo do material, não foi possível a utilização dos mesmos.

De acordo com sua importância neste trabalho, os resultados das figuras 24 e 25 podem ser resumidos como segue abaixo:

- i) Dentro da margem de erro experimental, os máximos observados ocorrem, aproximadamente, na mistura 25% de H₂. Neste caso, temos um balanço não-estequiométrico de formação de amônia ($x \text{ N}_2 + y \text{ H}_2 = 2 \text{ NH}_3$) no processo de nitreção, e que é de aproximadamente $x:y = 3:1$ (75% N₂ – 25% H₂). Isto corresponde ao inverso do observado em trabalhos anteriormente publicados sobre síntese catalítica heterogênea de amônia, tanto em plasmas quanto em gases, quando as paredes eram predominantemente de vidro, e onde encontra-se um equilíbrio estequiométrico, 1:3 (25% N₂ – 75% H₂);
- ii) Para os diferentes metais utilizados no catodo, as menores intensidades observadas para a formação da amônia ocorrem com a utilização do aço, para, basicamente, todas as concentrações de H₂.
- iii) Após o ponto correspondente ao máximo das intensidades, a queda no valor destas também é mais acentuada para o caso do aço. Para os outros materiais, a taxa de decréscimo é bem menor e aproximadamente igual nos vários casos;
- iv) Em todos os casos há uma mudança de comportamento para as intensidades correspondentes à mistura contendo entre 70 e 80% de H₂ (30 e 20% de N₂, respectivamente). No aço, a queda é reduzida, enquanto nos outros materiais, ela se acentua.

A primeira observação anterior indica que o consumo de nitrogênio molecular envolvido na formação da amônia é bem maior no caso da nitretação a plasma do que o observado em outros experimentos realizados anteriormente, sejam estes em gases ou em plasmas. Há, portanto, “desaparecimento” de nitrogênio durante a formação da amônia.

São levantadas, então, duas hipóteses sobre o mecanismo de formação do NH_3 . Primeiro, a amônia é formada no plasma/superfície do catodo, podendo ser em seguida liberada para o plasma ou ser adsorvida e dissociada em radicais livres NH_x , que são em seguida absorvidos por difusão pela matriz ferrítica, como postulado por Szabo [13]. Na segunda hipótese, o nitrogênio ou compostos de nitrogênio são absorvidos por difusão pela matriz ferrítica. Neste caso, a amônia formada seria o produto final liberado após a formação dos nitretos.

Esta segunda hipótese corrobora aqueles encontrados para os resultados de nitrocementação, indicando que a superfície tem um efeito catalisador na formação de amônia e que a amônia deve ser formada após a absorção do nitrogênio pela superfície. Estes trabalhos estão em desenvolvimento no Labmat – UFSC.

Uma hipótese para explicar este consumo de amônia, assim como a diferença de comportamento do aço em comparação aos outros materiais (segunda observação), é a possibilidade de haverem mecanismos competitivos envolvidos no processo de formação da amônia. O deslocamento do máximo na direção do nitrogênio indica a absorção de nitrogênio (ou compostos de nitrogênio), através da difusão na superfície das amostras antes da formação da amônia.

Nossos experimentos foram realizados à temperatura de nitretação e, neste caso, podemos supor que a amônia formada na superfície do catodo possa ser liberada para o plasma, ou participar de reações para posterior difusão do N e formação de nitretos no material. No caso do níquel e do cobre, onde as intensidades de amônia foram maiores, não ocorre a formação de nitretos à temperatura utilizada nos experimentos (540 °C). Estes nitretos somente se formariam à temperaturas acima de 3000 °C, bem superior às de fusão desses materiais, ou do ferro [45]. Já para o alumínio, sabe-se que os nitretos podem ser formados a temperaturas mais baixas. Porém, neste caso, a formação de óxidos constitui um obstáculo de difícil solução quando se usam descargas de corrente contínua. Conseqüentemente, a quantidade liberada de NH_3 deve ser maior quando a “absorção” de nitrogênio envolvido no mecanismo associado à formação da amônia e de nitretos é menos importante, como o que se observou quando se utiliza Ni, Cu ou Al. Já, para o caso do aço, onde há formação de nitretos, é de se esperar que o consumo de nitrogênio seja

relativamente maior e a quantidade de amônia formada seja menor, o que é confirmado pela segunda observação sobre os resultados.

No caso do cobre, cabem aqui algumas observações adicionais. Em primeiro lugar, a eficiência da pulverização catódica por íons na superfície do cobre é muito maior nas condições da nossa descarga. Comparada ao ferro, a taxa de pulverização pode chegar a ser aproximadamente 10 vezes maior. Outra observação pertinente é o fato de que, apesar da impossibilidade de formação dos nitretos de cobre diretamente no substrato, estes se formam na fase gasosa [46, 47], por reações entre o cobre arrancado do substrato e os átomos de nitrogênio após dissociação do N_2 na descarga. Trata-se do Cu_3N , que pode se depositar nas paredes do reator e no anodo. Sua temperatura de decomposição é de $300^\circ C$, o que o impede de se depositar no catodo, bem mais quente. Constitui um depósito superficial e não sabemos qual seu efeito na formação da amônia. Mas sabe-se que sua dissociação pode formar amônia [45], particularmente por reação espontânea com a H_2O . Conforme veremos no decorrer deste trabalho, o cobre apresentou curvas similares em todos os experimentos realizados, e com aproximadamente a mesma intensidade já observada no caso do catodo.

É interessante também destacar que, conforme a terceira observação mencionada, nos casos onde a “absorção” de nitrogênio é mais baixa (Ni, Cu e Al), os decréscimos ocorridos após os máximos são bem mais suaves, tornando praticamente achatadas as curvas na região central (de 20 a 80% de H_2), e apresentando uma tendência à formação de um segundo máximo na direção do hidrogênio. Isto sugere a existência de uma contribuição relativamente importante de amônia produzida nas diversas superfícies do reator (catodo e outras), com proporções determinadas pela estequiometria (1:3), e resultando numa superposição de duas curvas diferentes: uma estequiométrica (equilíbrio 1:3) e, outra, com maior consumo de nitrogênio (equilíbrio 3:1). Esta hipótese leva em conta a formação de amônia, tanto pelo mecanismo envolvendo a absorção de N (3:1), quanto pelo mecanismo correspondente à formação e subsequente dessorção da amônia (1:3) nas diversas superfícies. A amônia assim formada seria depositada no volume do plasma, o que está de acordo com trabalhos anteriores. É também coerente com a quarta observação sobre os resultados.

Isso explicaria também o fato de o primeiro máximo ser mais acentuado no caso do aço, já que, conforme discutido anteriormente, o equilíbrio 3:1 (consumo de N_2) é predominante.

4.3.2 - Diferentes materiais na parede do reator

Foi analisada a influência de diferentes materiais na parede do reator (túnel), conforme anteriormente descrito nos procedimentos experimentais. Os resultados podem ser observados na Figura 26. Os materiais utilizados nas paredes foram vidro, alumínio, cobre e aço ABNT 304. Neste caso o catodo foi de aço ABNT 1020 e o anodo de aço ABNT 316. Utilizando a configuração padrão da figura 13, a distância entre os eletrodos e a parede do próprio reator era de aproximadamente 160 mm. Quando se utilizou a configuração para análise do material da parede, colocando o “túnel” sobre os eletrodos (Figura 16), a distância diminuiu para aproximadamente 70 mm.

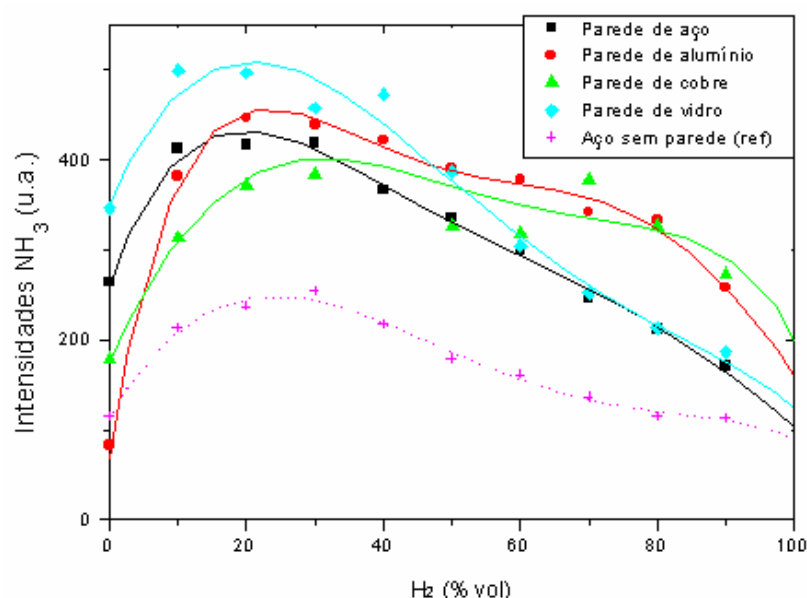


Figura 26 - Variação da formação da amônia usado diferentes materiais nas paredes.

Analisando a influência dos diferentes materiais nas paredes (Figura 26), podemos observar que, com a diminuição da distância entre os eletrodos e a parede, através da colocação dos túneis nestes experimentos, a quantidade de amônia formada aumentou, como no caso do próprio aço, onde a intensidade praticamente dobrou. Ao contrário do que deveríamos esperar, a maior quantidade de amônia foi formada, no ponto máximo, quando se utilizaram as paredes de vidro, o menos eficiente dentre os catalisadores usados, e onde esperamos não haver absorção de nitrogênio.

A ordem crescente de intensidade de formação de amônia para mistura 75% N₂ – 25% H₂, em função do material utilizado nas paredes, é: cobre < aço < alumínio < vidro.

É importante mencionar que as três superfícies, catodo, anodo e parede estão em temperaturas diferentes. O catodo está à temperatura de 540 °C, que é a temperatura que controlamos durante o processo. O anodo está a uma temperatura inferior à do catodo, grosseiramente estimada como algo em torno de 100 °C. A parede do próprio reator, em contato com o ambiente externo, está a uma temperatura próxima da ambiente. Já quando se coloca o túnel sobre os eletrodos, tem-se um sistema praticamente fechado e de relativamente pequeno volume, dando, assim, pouca margem para a perda de calor por radiação. A temperatura do túnel também deve estar, possivelmente, em torno de 100 °C. A influência da temperatura será discutida do decorrer do trabalho.

Basicamente, o aumento da quantidade de amônia produzida, se compararmos a presença e a ausência da parede (túnel) de aço, poderia ser explicado por dois fatores: por um aumento de superfície para produzir amônia, já que as novas paredes impostas estão bastante próximas da região de coleta do espectrômetro de massa (70 mm entre anodo e catodo/orifício de coleta); e pelo aumento de temperatura, tanto nas paredes quanto no anodo, devido à nova configuração imposta pelo túnel. De fato, conforme veremos mais adiante, a formação de amônia por via catalítica nas paredes tende a ser favorecida por temperaturas mais altas.

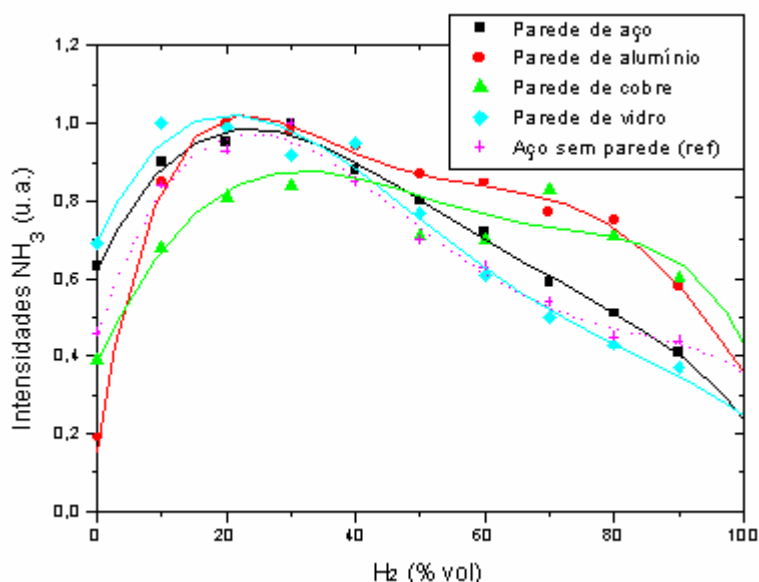


Figura 27- Variação da formação da amônia usado diferentes materiais nas paredes, dados normalizados. Para comparação, o resultado referente ao aço (sem nenhuma mudança de material), e sem túnel, foram mantidos.

Analisando os resultados normalizados e plotados na Figura 28, juntamente com os da Figura 26, podemos ressaltar os seguintes aspectos:

- i) Comparado ao experimento realizado no catodo (Cu, Al e aço), houve um aumento nas intensidades de NH_3 , particularmente no caso do aço e do alumínio;
- ii) No que se refere ao aço, houve um ligeiro aumento na região estequiométrica 1:3;
- iii) a tendência à formação de dois máximos com equilíbrios opostos continua evidente;
- iv) o vidro, apresenta um perfil semelhante ao do aço.

Podemos constatar que o perfil das curvas, quando se utilizam as paredes de vidro e de aço, é semelhante, havendo uma diminuição sensível na formação da amônia em função do aumento da concentração percentual de H_2 . Para o cobre e, em menor grau, para o alumínio, como já observado quando se utilizaram estes materiais no catodo, o máximo corresponde ao platô entre, aproximadamente, 20 e 80% de H_2 , ou seja, entre 80% $\text{N}_2 - 20\% \text{H}_2$ e 20% $\text{N}_2 - 80\% \text{H}_2$. Quanto ao aumento observado em relação à utilização do mesmo material no catodo, ele é compatível com a hipótese de menor absorção de nitrogênio nas paredes que, não somente se encontram a uma temperatura bem mais baixa do que no catodo (o que reduz a difusão do nitrogênio eventualmente adsorvido na superfície), mas também possui uma área maior do que a do catodo (fornecendo uma área efetiva maior para a catálise de formação de amônia).

Porém, diante das hipóteses até aqui feitas para explicação dos resultados obtidos, o vidro apresenta, pelo menos no que se refere ao máximo, resultados contraditórios. Por um lado, apresenta a maior quantidade de amônia formada, o que condiz com o fato de não ser permeável à difusão do nitrogênio e, portanto, deve contribuir pouco para a destruição da amônia. Por outro lado, apresentou um equilíbrio 3:1, condizente com a absorção do nitrogênio, como no caso dos metais. Afora o fato de que, devido à pulverização catódica (sputtering), o material do catodo pode ser depositado na superfície do vidro e, assim, formar uma fina camada metálica, podendo passar a atuar como uma superfície metálica, nada encontramos que justificasse a predominância do máximo observado para a concentração de 25% de H_2 .

4.3.3 - Diferentes materiais no anodo

Os resultados referentes à utilização de diferentes materiais no anodo apresentam alguns aspectos condizentes com as hipóteses levantadas anteriormente. No entanto, suspeitamos que possam ter ocorrido problemas durante a realização das medidas, decorrentes da limpeza do reator com a descarga de H_2 , conforme descrito no capítulo 3, item 2.1 (página 43) o que torna

sua interpretação mais difícil. Todavia, estes resultados podem ser consultados no anexo II (página 88), onde foram tecidas algumas considerações.

4.3.4 - Iguais materiais no catodo, anodo e parede simultaneamente.

Uma quarta análise foi realizada usando, simultaneamente, o mesmo material no catodo, anodo e parede do reator. Este resultado pode ser observado na Figura 29.

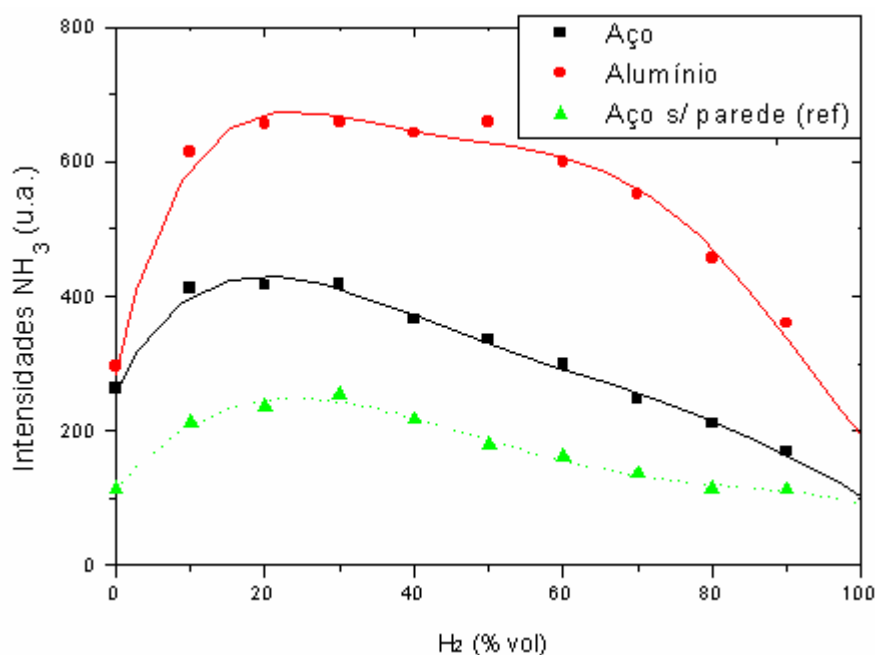


Figura 28 – Variação da formação da amônia, usando o mesmo materiais no catodo, no anodo e na parede do reator.

Analisando as curvas da Figura 29, podemos observar que a maior intensidade de formação de amônia, quando comparamos o uso do aço e do alumínio, foi obtido quando se utilizou o alumínio. -Conforme foi discutido anteriormente, a difusão de nitrogênio no alumínio é dificultada pela formação de óxidos em sua superfície. Neste caso, podemos supor que no aço ocorre a adsorção da amônia com posterior formação dos nitretos, e que, no alumínio, a amônia é desorvida para o volume, havendo, então, neste caso, uma maior quantidade de amônia sendo liberada para o plasma. Estes resultados foram igualmente observados nos experimentos do catodo e do anodo.

Pode-se também comparar os resultados do aço, com e sem parede, utilizando-se a curva obtida na Figura 26, também para aço, porém sem parede (são usadas as paredes do reator).

Quando se comparam as intensidades do máximo, na presença e ausência da parede de aço, constata-se que a presença de uma superfície (parede) mais próxima dos eletrodos, aumenta a formação do produto, indicando a influência das paredes no processo.

Observando a Figura 29, onde as curvas foram normalizadas em relação ao valor máximo, verifica-se que na concentração percentual de 20-30% H_2 da mistura, ocorre o máximo da formação de amônia. Após o ponto de concentração máxima, à medida que é aumentada a concentração percentual de H_2 na mistura, ocorre a diminuição na formação da amônia. A diminuição de concentração da amônia, a partir do ponto máximo, ocorre de uma maneira um pouco mais suave para o alumínio, se comparada com o aço inox, o que, é coerente com a hipótese de formação de amônia pelo mecanismo estequiométrico nas paredes do túnel. Já o comportamento da curva, na ausência (curva referência) e presença da parede de aço, é semelhante. A diferença é observada principalmente nas intensidades de formação de amônia (figura 29).

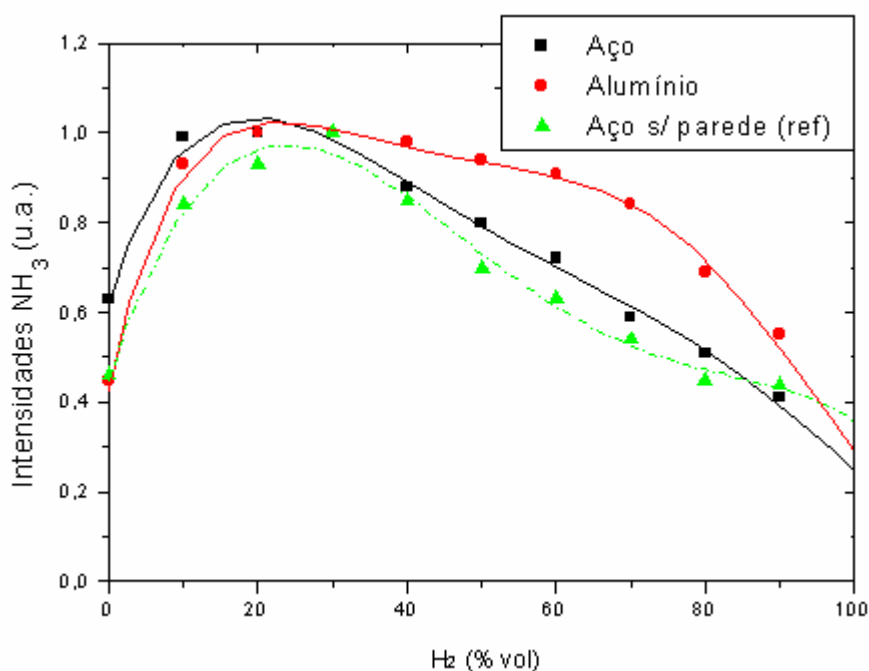


Figura 29 - Variação da formação da amônia, usando o mesmo material no catodo, no anodo e na parede do reator. Dados normalizados.

4.3.5 - A influência do alumínio na formação da amônia.

Para analisar o fato de não terem sido observadas grandes variações na composição da mistura onde ocorre o máximo da formação de amônia, conforme pode ser observado na figuras 25 e 27, colocou-se em um mesmo gráfico os resultados referentes ao uso do alumínio nos eletrodos e na parede, e comparado ao uso do aço ABNT 1020 no catodo e de do aço ABNT 316 no anodo, o que pode ser visto na Figura 30. Comparando as curvas verifica-se que quanto maior a área de alumínio dentro do reator, maior a quantidade de amônia formada no processo. Este fato pode possivelmente ser explicado pelo fato da amônia se formar na superfície, ser liberada para o plasma, contribuindo, portanto, pouco ou nada para o consumo adicional de nitrogênio através da difusão de nitrogênio e da formação de nitretos. Isto explicaria também a presença do platô, devido a contribuição do mecanismo estequiométrico.

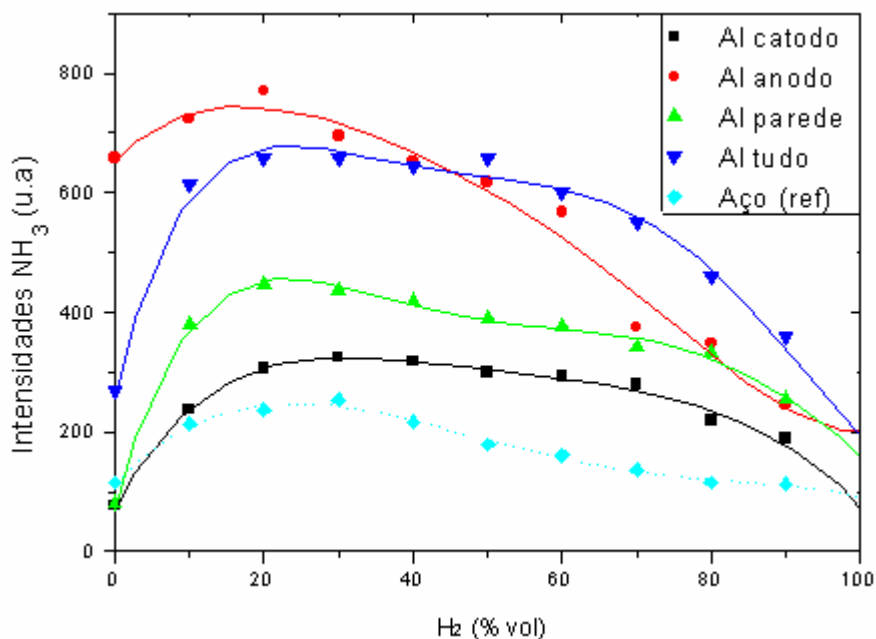


Figura 30 - Uso do alumínio nos eletrodos e na parede comparativamente com o uso do aço nos eletrodos.

Para analisar a composição da mistura gasosa onde ocorre o máximo da formação de amônia e o comportamento da curva, à medida que a concentração percentual de hidrogênio na mistura gasosa aumenta, os dados da Figura 30 foram normalizados e plotados na Figura 31.

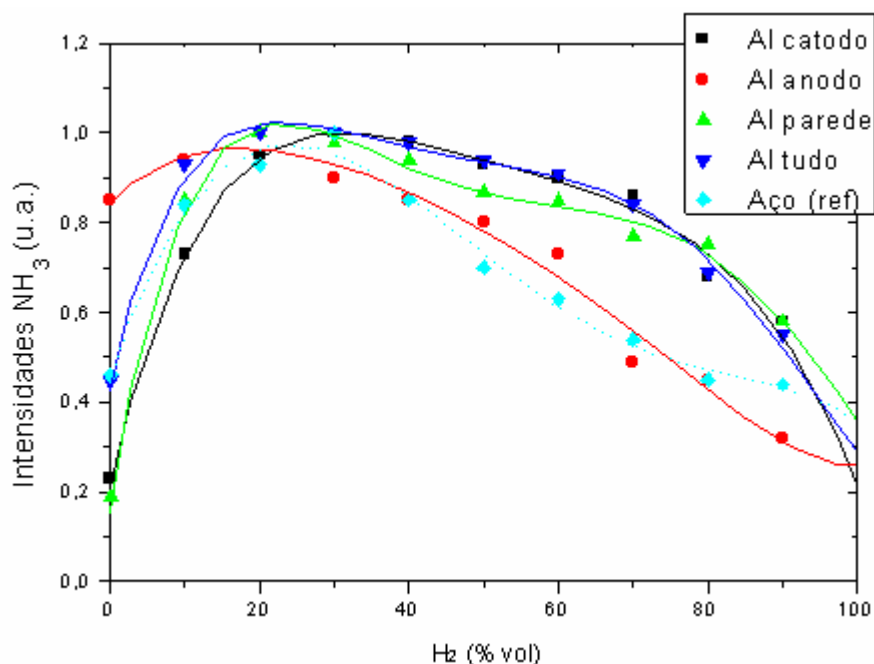


Figura 31 - Uso do alumínio nos eletrodos e na parede comparativamente com o uso do aço nos eletrodos. Dados normalizados.

Observando a Figura 31, podemos analisar a influência do alumínio da seguinte maneira:

- O uso do alumínio no catodo originou uma curva característica, bem diferente da curva do aço, apresentando uma queda suave na concentração de amônia em função do aumento da concentração percentual de H₂ na mistura, após o ponto de concentração máxima de amônia, tendo, então, como característica principal, a formação de um platô.
- O uso do alumínio na parede, sendo os eletrodos de aço, mostrou uma curva com perfil semelhante ao uso do alumínio no catodo.
- O uso do alumínio no catodo, anodo e parede, mostrou um comportamento de formação da amônia muito semelhante ao uso do alumínio somente no catodo, porem de maior intensidade se retornamos para analisar a Figura 30.

4.3.6 - Uso de diferentes materiais para síntese da amônia e comparativos com a literatura.

Diante dos resultados apresentados, podemos observar que não houve grande variação na composição percentual da mistura gasosa N₂-H₂ correspondente à formação máxima de amônia. De maneira geral, as concentrações máximas variaram para misturas com 10 a 40% H₂, em função do material utilizado nos eletrodos e na parede. Porém, nas medidas mais relevantes para

este trabalho, situou-se entre 20 e 30% de H₂. A grande diferença está no perfil da curva, se houve um ponto de máximo ou se a curva se caracterizou pela formação de um platô. Por causa desta diferença pode-se supor que a formação da amônia ocorre de uma maneira diferente entre as regiões de alta concentração e nas regiões de baixa concentração de N₂. No caso das regiões de alta concentração de N₂ a formação da amônia, provavelmente, ocorre simultaneamente ao processo de nitretação. A comprovação desta hipótese está no item 3.7 (pág 73) deste capítulo, onde é discutida a formação da amônia em função da temperatura.

A confiabilidade nos resultados apresentados pode ser comprovada com a repetitividade dos resultados obtidos sempre que se utilizou o aço, material constituinte do reator.

Uma possível explicação para o fato de não haverem grandes variações nos pontos de máxima concentração de amônia em função da composição percentual da mistura gasosa, é a permanente presença do aço no processo, proporcionalmente com grandes superfícies, o que provavelmente exerce considerável influência.

Os mecanismos heterogêneos, envolvendo plasma e uma superfície catalisadora, de formação da amônia, propostos na literatura se dividem principalmente em dois grupos. Um primeiro que considera a formação da amônia favorecida pela presença de moléculas de nitrogênio excitadas (N₂^{*}) [15,19], e um outro grupo que atribui o papel principal ao íon N₂⁺ [17,18], sendo que a formação, adsorção e dissociação destas duas espécies, determina o rendimento de formação da amônia.

A superfície catalisadora pode também inibir a ação de espécies que favoreçam a decomposição da amônia, como o caso dos átomos de H [16,20].

Comparando nossos resultados com os da literatura, verificamos que composição percentual da mistura gasosa onde ocorre a máxima formação da amônia, é diferente nos dois casos. Como por exemplo, podemos citar o resultado de Amorim [23], observado na Figura 32, que obteve curvas com formação máxima da amônia na mistura 25% N₂ - 75% H₂, que é a mistura estequiométrica (1 N₂ + 3 H₂ → 2 NH₃). Os experimentos foram realizados num tubo de descarga de vidro. Uyama e Matsumoto [20], em seus experimentos realizados em descargas microondas, sobre superfícies de quartzo⁵, também observaram que a máxima formação de amônia se obtém para a mistura estequiométrica, conforme podemos observar na Figura 33.

⁵ O quartzo é uma forma cristalina da sílica, SiO₂, com os átomos em um arranjo ordenado. Quando a sílica fundida se solidifica, torna-se vidro, onde os átomos formam um arranjo desordenado.

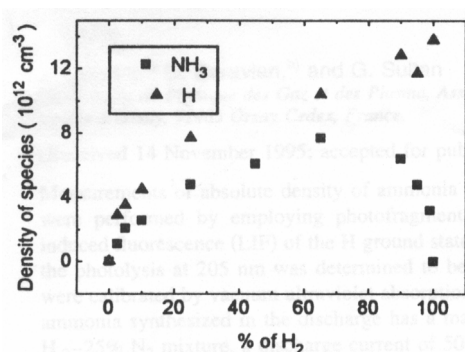


Figura 32 – Formação da amônia em descargas N₂-H₂, segundo Amorim [23], analisado por fluorescência laser induzida.

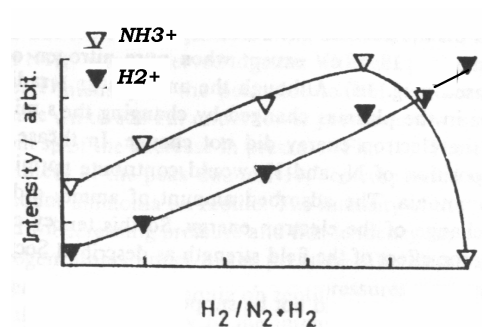


Figura 33 – Efeito da mistura gasoso N₂-H₂ na intensidade dos picos do NH₃⁺ e H₂⁺ [20], identificados por espectrometria de massa.

Nos estudos de Eremin [17], que verificou a influência do vidro limpo e do paládio (depósito de paládio) na síntese da amônia, a concentração máxima de NH₃ também foi encontrada para a mistura estequiométrica 25%N₂-75% H₂ (N₂ + 3 H₂) para a superfície de vidro; e para o paládio, a mistura de máxima concentração foi 40% N₂ - 60% H₂ (= 2:3) (Figura 34).

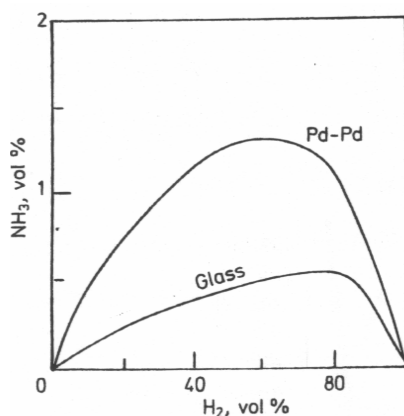
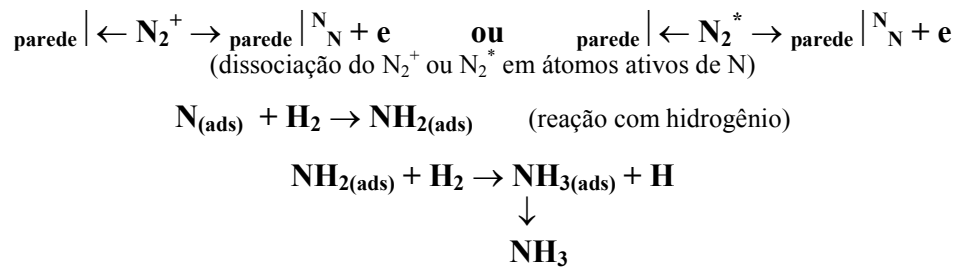


Figura 34 – Variação da concentração de amônia, numa mistura N₂-H₂ para o vidro limpo e o paládio paladizado.

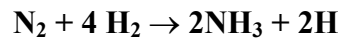
Segundo Eremin, o deslocamento do máximo da concentração máxima do NH₃ em relação ao H₂ para o caso do paládio, pode ser explicado com base no aumento da concentração do íon N₂⁺ que é descarregado na superfície do metal e dissociado no estado adsorvido, formando os átomos de N necessários para formação de NH₃. O que não ocorre na superfície de vidro. Não há maiores detalhes sobre esta hipótese em seu trabalho, nem tampouco em trabalhos de revisão que citam os resultados de Eremin. Os resultados obtidos em nosso trabalho nos

permitem fazer uma formulação diferente para interpretar os resultados obtidos por Eremin. A superfície dominante em seu experimento era o vidro. O paládio correspondia a apenas uma pequena fração da superfície total na região da descarga. Dessa forma, a formação de amônia era dominada pelo mecanismo estequiométrico. A superposição deste mecanismo, dominante, com o de absorção de nitrogênio no paládio, secundário, causou o deslocamento do máximo para a posição correspondente à mistura contendo 40% de H₂.

Os dois principais mecanismos de formação de amônia propostos na literatura, envolve as espécies N₂⁺ ou N₂^{*}, e uma série de outras reações descritas a seguir:



Fazendo o devido balanceamento das equações acima e somando as etapas, obteremos a seguinte equação:



Considerando esta equação, a relação estequiométrica seria a mistura 20% N₂ – 80% H₂.

Mas como ocorre a recombinação dos átomos de hidrogênio, possivelmente formando H₂, a estequiometria da reação seria de 25% N₂ – 75% H₂ (N₂ + 3 H₂ → 2NH₃).

Como explicar nossos resultados que são diferentes dos três trabalhos mencionados, com os pontos de máxima concentração de amônia deslocados para a esquerda (para maiores concentrações de N₂)?

Se compararmos os nossos resultados, para o aço, com os resultados de Szabo e Whilhelmi [13], conforme a Figura 35, observamos que nossos resultados concordam no que se refere à formação da amônia em função da composição percentual da mistura gasosa.

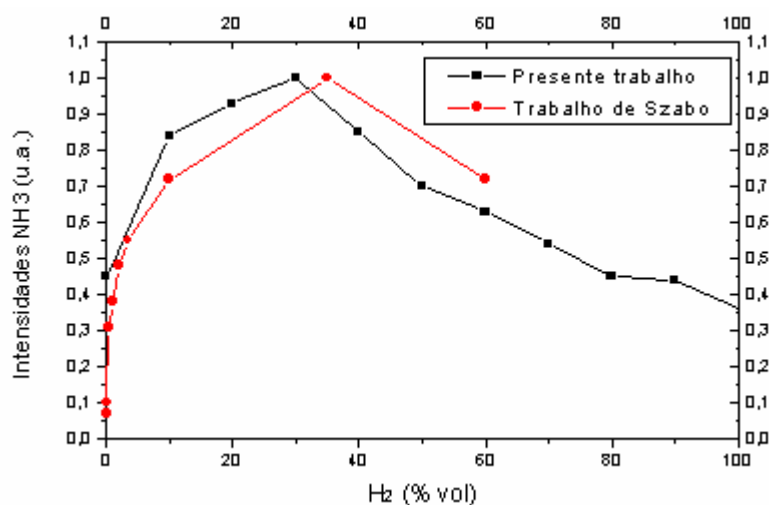


Figura 35 – Comparação entre as medidas de NH₃ feitas por Szabo [13] e as medidas do presente trabalho.

Szabo [13] propõem a síntese da amônia através de reações superficiais, como um produto durante a formação de nitretos. É sugerido no mecanismo de nitretação, a substituição do FeN proposto pelo modelo de Kolbel, pela espécie FeNH₂₋₃ formada na superfície. Segundo este mecanismo, o NH₃ é inicialmente adsorvido na superfície e, posteriormente, liberado em fase gasosa como resultado da decomposição do FeNH₂₋₃. Sendo assim, a concentração da amônia pode ser relacionada à formação de nitretos no material tratado.



O monitoramento das espécies químicas no trabalho de Szabo foi realizado numa temperatura característica do processo de nitretação, neste caso 550°C. Este trabalho foi o único encontrado na literatura que realizou experimentos de formação da amônia na temperatura de nitretação.

Uma possível explicação para as diferentes composições percentuais da mistura gasosa onde ocorre a intensidade máxima de formação da amônia, se compararmos o nosso trabalho e o de Szabo com os experimentos de Amorim, Eremin e Matsumoto, é a influência da temperatura. Nos três últimos trabalhos citados, os experimentos são realizados em baixas temperaturas (temperatura ambiente ou ainda menores). Neste caso, as espécies N₂ (neutras, ionizadas ou excitadas) e H₂ reagiram na superfície do catalisador formando NH₃ que seria posteriormente desorvido.

No presente trabalho e no de Szabo, que foram realizados à temperatura de nitretação (500 – 550°C), o H₂ e, principalmente, o N₂ que, na superfície, além de formar o NH₃ (espécies NH_x, em geral), podem formar nitretos de ferro e o nitrogênio, pode difundir-se no material.

Como já foi sugerido, neste capítulo, nos materiais onde não ocorre a formação de nitretos na temperatura dos nossos experimentos (540°C), a curva de formação de amônia apresenta um platô.

4.3.7 - Influência da temperatura na síntese da amônia.

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura, para explicar a diferença na posição dos máximos, sugerida pela literatura em comparação aos nossos resultados, foram realizados dois experimentos com variação da temperatura, usando o catodo e anodo de aço. O primeiro experimento foi para verificar a influência de três temperaturas fixas (100, 250 e 500°C) na formação da amônia em função da composição percentual da mistura gasosa. Este resultado pode ser observado na Figura 36.

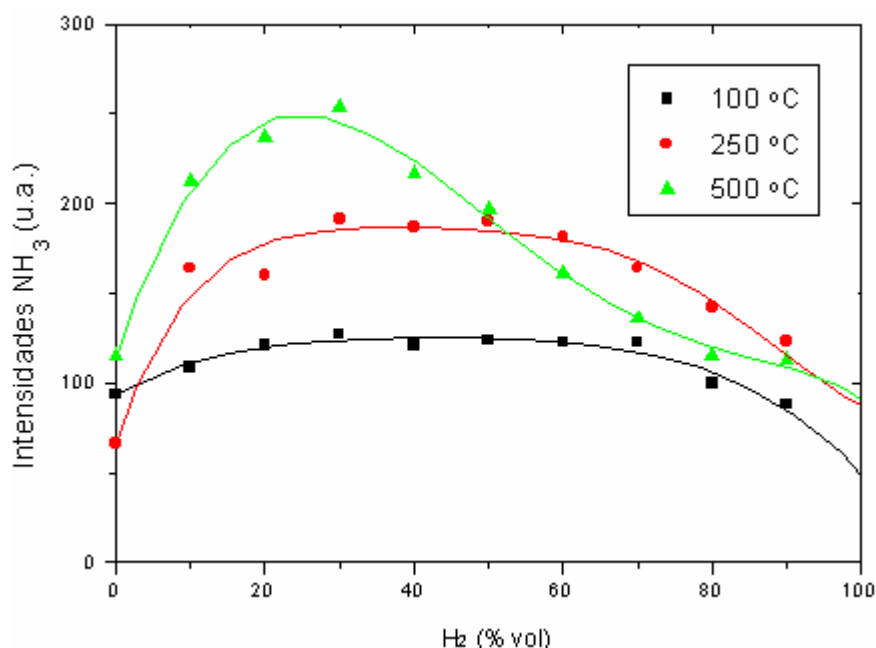


Figura 36 - Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa.

Analisando os resultados expostos na Figura 36, observa-se que a intensidade de formação de amônia aumenta com o aumento da temperatura. Para temperatura de 100 °C, observa-se que não houve grande variação na quantidade de amônia formada com a variação da composição percentual da mistura gasosa. À 250 °C, a quantidade de amônia formada permaneceu constante para misturas entre 80% N₂ – 20% H₂ e 40% N₂ – 60% H₂. À 500 °C, a

curva apresenta nitidamente um máximo na mistura gasosa 75% N₂ – 25% H₂, com diminuição brusca das intensidades após este máximo.

Se normalizarmos os resultados para verificar o perfil das curvas, conforme a Figura 37, os resultados mostram que houve um deslocamento do máximo da curva para a direita, quando menores temperaturas são utilizadas no processo.

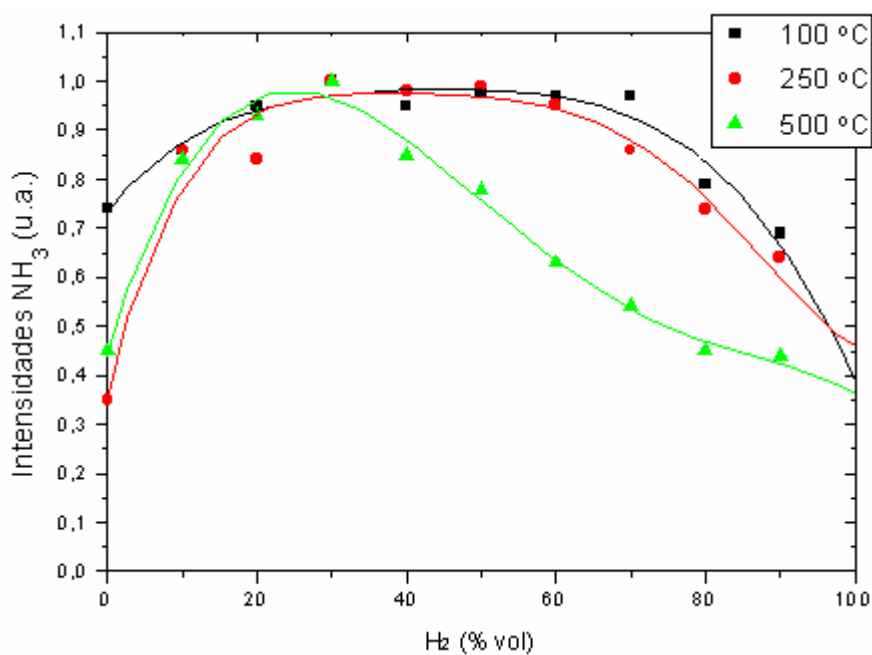


Figura 37- Formação da amônia, para temperaturas fixas, variando a composição da mistura gasosa. Dados normalizados.

Como explicar os diferentes perfis das curvas, mostrados na Figura 37? Nossa hipótese é de que para temperaturas inferiores às de nitretação (500 – 550 °C), ocorre a formação da amônia na superfície do material com desorção da mesma para plasma, havendo um aumento da quantidade de amônia formada em função do aumento da temperatura (Figura 36). Para temperaturas nas quais ocorre o processo de nitretação (500 °C), o perfil da curva de formação de amônia apresenta um pico de máximo deslocado para o lado esquerdo (alta concentração de N₂), com queda acentuada da quantidade formada após o máximo, possivelmente explicados por causa de processos competitivos (difusão do nitrogênio no material e desorção da amônia para o plasma) que ocorrem.

Um segundo experimento foi realizado fixando a mistura gasosa em 70% N_2 – 30% H_2 e variando-se a temperatura da mistura, o que pode ser observado na Figura 38. Nesta figura verifica-se que ocorre aumento da formação de amônia, à medida que a temperatura aumenta, sendo que a intensidade máxima de formação de amônia ocorre à temperatura de aproximadamente 450°C.

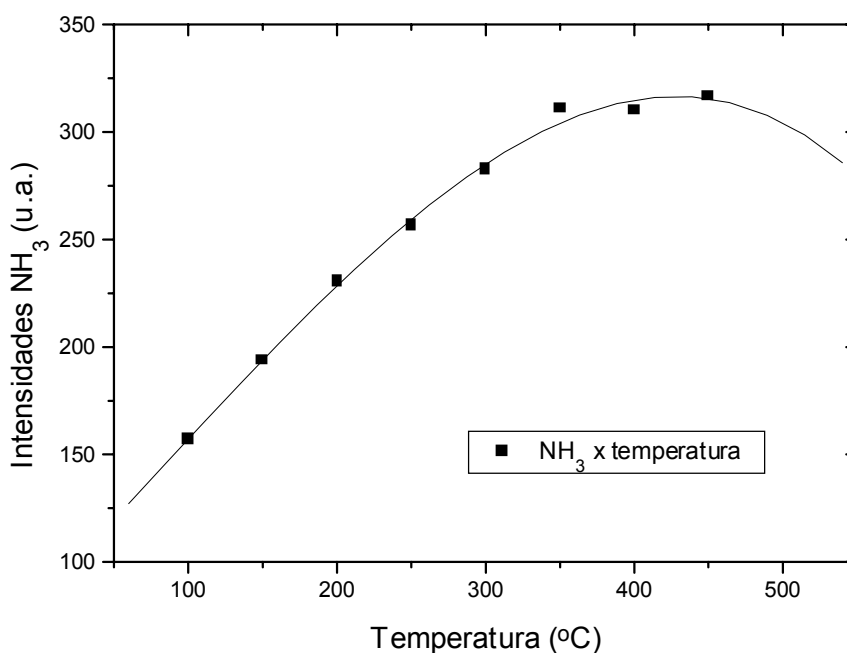


Figura 38 – Formação da amônia em função da temperatura, para mistura 70% N_2 – 30% H_2 .

Venugopalan [19] também realizou experimentos para analisar a formação da amônia em função da temperatura, e observou o máximo para uma temperatura de 600 K (327°C), conforme Figura 39. Neste experimento a superfície catalisadora foi interposta na descarga.

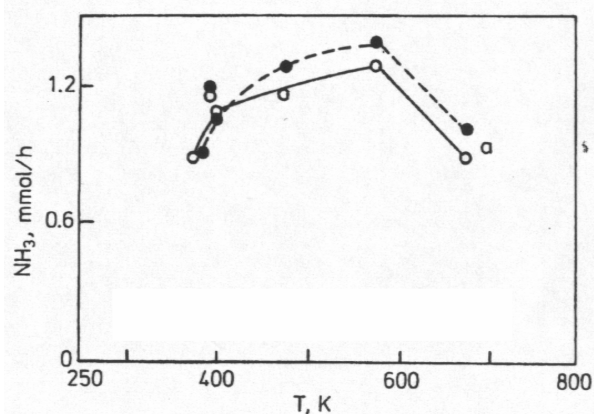


Figura 39 – Influência da temperatura do catalisador ferro no rendimento da amônia na descarga.
Pontos abertos: $P_{N_2} = 3$ torr e $P_{H_2} = 6$ torr, pontos fechados: $P_{N_2} = 6$ torr e $P_{H_2} = 3$ torr

Através deste estudo da influência da temperatura no processo de formação da amônia e com os resultados da variação dos materiais apresentados neste capítulo, somados aos comparativos com a literatura, podemos observar e concluir que no perfil das curvas de formação de amônia do processo podem ser observadas duas regiões distintas, uma de baixa concentração de H₂ (entre 10 e 30%) e a outra de alta concentração de H₂ (entre 60 e 80%).

Quando a amônia é formada na superfície do material e não houver difusão do N no material, a reação se dá na estequiometria 25% N₂ – 75% H₂. Fato este comprovado analisando os trabalhos de Amorin [23], Matsumoto [20] e Eremin [17], somados aos nossos resultados quando se utilizou materiais diferentes do aço e também quando foi analisada a formação da amônia em função da temperatura.

Quando se inicia o processo de difusão do N no material, e quando se utiliza materiais onde este processo ocorre em quantidade significativa, como observado no aço, verifica-se o deslocamento do máximo para a esquerda, ou seja, para a região de baixa concentração de H₂ e alta concentração de N₂.

Comprova-se desta maneira a correlação existente entre a formação de amônia superficial e o processo de nitretação por plasma, determinada pela difusão do N na superfície do material. Não se sabe ao certo se a formação de NH₃ se dá antes ou após o processo de nitretação, mas experimentos realizados para estudo da nitrocementação, atualmente em curso no Labmat indicam que esta formação se dá no final do processo.

4.4 - Nitretação de amostras usando diferentes paredes

Para analisar a influência dos diferentes materiais da parede do reator, na formação das camadas compostas e de difusão em amostras nitretadas de ferro sinterizado, foram realizados tratamentos de 1 hora, à temperatura de 540 °C, utilizando uma mistura gasosa de 70% N₂ – 30% H₂, modificando-se o material das paredes (túnel de Al, Cu e vidro). Estes resultados são apresentados na Tabela 5.

Material utilizado na parede	Espessura da camada composta (μm)	Espessura da camada de difusão (μm)
Alumínio	4,16	290
Cobre	2,87	277
Vidro	3,03	246

Tabela 5 – Medidas de espessuras das camadas compostas 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 valores apresentados na Tabela 5 foram utilizados em cálculos comparativos entre as espessuras das camadas e a eficiência catalítica dos materiais, apresentados na literatura, cujos resultados são apresentados na Tabela 6.

Relação cobre/alumínio		Relação cobre/alumínio	
Intensidade de NH_3 (70% N_2 – 30% H_2)	Camada de difusão	Intensidade de NH_3 (30% N_2 – 70% H_2)	Eficiência catalítica
0,9	1,0	1,1	1,2
Relação alumínio/vidro		Relação alumínio/vidro	
Intensidade de NH_3 (70% N_2 – 30% H_2)	Camada de difusão	Intensidade de NH_3 (30% N_2 – 70% H_2)	Eficiência catalítica
1,0	1,2	1,4	1,3
Relação cobre/vidro		Relação cobre/vidro	
Intensidade de NH_3 (70% N_2 – 30% H_2)	Camada de difusão	Intensidade de NH_3 (30% N_2 – 70% H_2)	Eficiência catalítica
0,9	1,1	1,5	1,5

Tabela 6 – Resultados dos cálculos da relação entre as intensidades de NH_3 , espessura das camadas e da eficiência catalítica dos diferentes materiais utilizados nos túneis durante o processo de nitretação.

Optou-se em realizar os cálculos da razão entre as intensidades de NH_3 para a mistura de 70% N_2 – 30% H_2 por ser nesta mistura que, em princípio, ocorre a maior formação de amônia nas paredes dos túneis, onde a amônia é formada por catálise heterogênea. Partiu-se do pressuposto que a 70% quase toda a amônia viria das paredes dos túneis. De fato, se forem comparados os resultados das razões entre as intensidades de NH_3 , com os valores de referência da literatura para as razões das eficiências catalíticas, verifica-se que a concordância é muito boa, com um desvio de menos de 8, 5 e 3% para Cu/Al, Al/vidro e Cu/vidro, respectivamente.

É interessante notar que as concordâncias entre as razões para a camada de difusão, também são razoáveis com os valores de referência da literatura para as razões das eficiências

catalíticas e, portanto, com as razões de intensidades de NH_3 . Nestes casos, os desvios são iguais a 20, 8 e 26%, respectivamente, para Cu/Al, Al/vidro e Cu/vidro, o que também é um bom resultado. Através destes resultados, podemos supor que a amônia formada nas superfícies também tem algo a ver com a difusão de nitrogênio. Porém uma explicação razoável para esta hipótese ainda não foi por nós encontrada, permanecendo, portanto, as explicações para estes resultados ainda em aberto.

Estes resultados aqui apresentados poderão servir de fundamento para planejamento de futuros trabalhos que tenham como objetivo explicar esta relação entre a formação da amônia e as camadas nitretadas.

5 - CONCLUSÕES

As conclusões obtidas ao longo do estudo sobre a formação de amônia durante o processo de nitretação por plasma podem ser resumidas nos seguintes tópicos.

- Foi constatada a síntese de amônia durante o processo de nitretação a plasma quando se utilizou uma descarga luminescente em misturas N_2-H_2 . A amônia é produzida principalmente por processos de superfície e há fortes indicações de que deve haver dois processos de síntese envolvidos, um estequiométrico (1:3 ou 1:4) e um não-estequiométrico (3:1).
 - O uso de diferentes materiais no substrato mostrou a seguinte ordem na intensidade de formação de amônia: aço < Al < Cu < Ni. Verificou-se que, para um substrato de aço ABNT 1020, a formação de amônia apresenta, claramente, um máximo de eficiência quando se utiliza uma mistura não-estequiométrica de 75% $N_2 - 25\% H_2$ ($\pm 5\%$) e, portanto, com deslocamento de equilíbrio na direção do nitrogênio (3 $N_2 - 1 H_2$). Estas observações constituem uma forte indicação de que, associada à formação da amônia ou, pelo menos, de parte da amônia observada, possa estar ocorrendo absorção de nitrogênio.
 - A utilização de diferentes materiais nas diversas superfícies internas (catodo, anodo e paredes), leva à conclusão de que a fração de amônia produzida não-estequiometricamente é formada principalmente na superfície do substrato aquecido. A outra parte pode ser formada em qualquer superfície metálica no interior do reator, podendo incluir o próprio substrato.
 - Alterações introduzidas configuração geométrica ou física (materiais) do reator também modificam a quantidade de amônia formada, como pode ser observado com a introdução dos túneis sobre os eletrodos.
 - O aumento da temperatura intensifica a quantidade de amônia formada. Para temperaturas inferiores ao processo convencional de nitretação por plasma, observa-se que a quantidade de amônia formada é praticamente constante com a variação da composição gasosa no sistema. Para temperaturas comparáveis às de nitretação (500 – 550 °C), verifica-se um perfil diferente, com a evidência do pico onde ocorre a máxima formação de amônia.
-

Comparando os diversos modelos de nitretação existentes, conclui-se, finalmente, que os resultados contribuem para aprofundar a compreensão sobre os mecanismos envolvidos no processo de nitretação a plasma, fortalecendo as hipóteses de Szabo [13] sobre o possível envolvimento de amônia (e outras espécies NH_x) e compostos metálicos intermediários, tais como, por exemplo o FeNH_{2-3} .

ANEXO I - Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é uma técnica de análise de espécies neutras ou ionizadas, provenientes de amostras que podem encontrar-se no estado gasoso, sólido ou líquido. A principal vantagem de se utilizar esta técnica é que, através dela é possível estudar-se as espécies neutras, tanto estáveis quanto instáveis (como espécies metaestáveis e fragmentos moleculares), e carregadas (íons positivos e negativos) presentes no meio analisado. No presente trabalho, as espécies que “interessam” são as espécies neutras.

Por ser esta a técnica utilizada neste trabalho, apresentaremos a seguir, resumidamente, as partes que compõem um espectrômetro de massa, bem como os princípios em que se baseia para efetuar as análises das espécies.

A - 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.

Quando as espécies neutras atravessam uma câmara de ionização no interior do espectrômetro de massa, estas são ionizadas e, posteriormente, classificadas. Já, quando as espécies são íons gerados no ambiente que está sendo analisado, elas são extraídas do sistema diretamente para o analisador de massa.

O sistema de extração consiste em uma sonda “mergulhada no plasma por onde, através de um orifício, as espécies são coletadas. A extração de espécies neutras é realizada através de um gradiente de pressão entre o reator, onde se encontra o plasma e o interior da sonda, como mostra a Figura 40. Durante o processo de tratamento superficial da amostra, o interior do reator encontra-se a uma pressão da ordem de 2 a 3 Torr (266,6 a 399,9 Pa), enquanto que o interior da sonda encontra-se a pressão, da ordem de 10^{-6} Torr ($1,33 \times 10^{-4}$ Pa). Este gradiente de pressão produz uma efusão das espécies neutras, do plasma, para dentro do espectrômetro de massa [36].

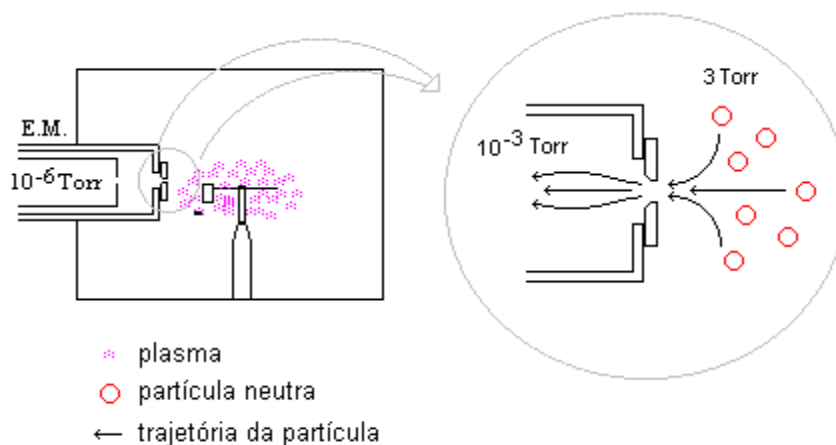


Figura 40 - Representação esquemática da trajetória das espécies neutras na "cabeça" da sonda do espectrômetro de massa.

De uma maneira geral, o espectrômetro de massa pode ser representado através do esquema da Figura 11, do capítulo 3, sendo os principais componentes a fonte de íons, o analisador ou filtro de massa, o detector e o registrador.

A.1 - Fonte de Íons: Ionização e fragmentação das moléculas.

Todas as espécies neutras, após terem penetrado na câmara do espectrômetro de massa, passam por uma fonte de ionização. Nesta câmara, por impacto eletrônico, as espécies neutras dão origem a íons positivos pela remoção de um elétron da molécula original [36,37]. Podemos representar este processo através da equação abaixo:



onde: e_i corresponde ao elétron incidente,

M representa uma molécula neutra,

e_r representa o elétron removido,

M^+ é o íon molecular.

Os elétrons incidentes atingem as moléculas neutras com uma energia de 70 eV, valor este correspondente, aproximadamente, ao máximo da eficiência de ionização da fonte de íons, para a maioria dos gases, como podemos verificar na Figura 41.

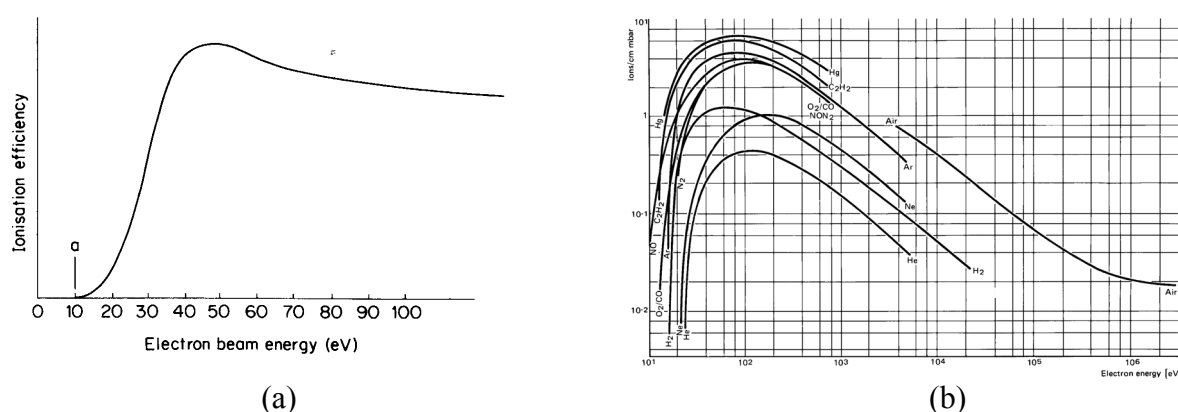


Figura 41- (a) Curva esquemática da eficiência de ionização para um gás qualquer [37] e (b) eficiência de ionização para alguns gases (potencial de ionização (PI), potencial mínimo para produzir uma ionização simples (carga simples))

Poderá haver **fragmentação** ou **dupla ionização** das moléculas, se forem aplicadas energias maiores do que a energia mínima necessária para arrancar um elétron da molécula neutra.

No caso da dupla ionização, os elétrons que geram os íons, possuem energia suficiente para arrancar dois elétrons da molécula neutra numa única colisão. Este processo é representado pela equação abaixo.



onde e_i' possui uma energia menor do que a inicial.

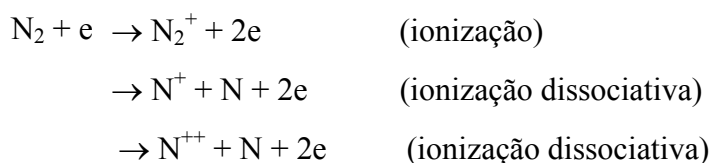
Como podemos verificar na equação acima, os íons produzidos a partir destas interações possuirão dupla carga positiva, ou seja, eles possuirão ionização dupla.

É possível ionizar duplamente o gás nitrogênio com elétrons de energia em torno de 70 eV. Porém, a quantidade de espécies duplamente ionizadas é, normalmente, muito pequena, tanto que praticamente não influencia nas análises dos espectros de massa.

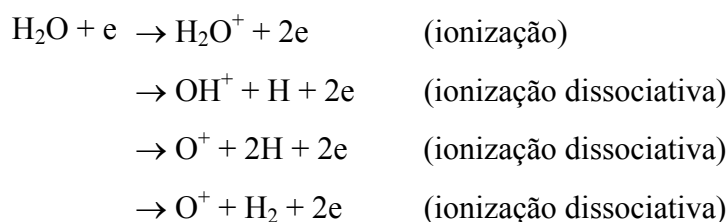
Quando um íon é produzido a partir da energia de 70 eV, parte desta energia é transferida para o íon na forma de energia interna (rotacional e/ou vibracional). O íon que possui algum estado excitado é instável e, portanto, propenso a dissociar-se. Além disso, se o excesso de energia for vibracional, a molécula pode ter uma amplitude maior do que o limite elástico e acabar se dissociando. Este tipo de dissociação é chamado de fragmentação.

A seguir serão mostrados alguns 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^{++}):



ÁGUA: No espectro da água são observados os picos $m/z=18$ (H_2O^+), $m/z=17$ (OH^+), $m/z=16$ (O^+) e $m/z=2$ (H_2^+)



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.

Os ionizadores mais comumente adotados em espectrometria de massa [36] possuem filamentos que, quando aquecidos, emitem elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial estabelecida entre o filamento e um eletrodo central da fonte. Este eletrodo é constituído por uma malha metálica que permite a passagem dos elétrons pelo seu interior, aumentando assim o grau de ionização na fonte.

Neste tipo de dispositivo são formados íons, positivos e negativos, por impacto eletrônico. No entanto, normalmente a quantidade de íons negativos formados é muito menor que a quantidade de íons positivos (em torno de 10^4 vezes menor). Além disso, devido a distribuição de potenciais na fonte, estes íons acabam se perdendo na parede do ionizador. Com isso, não influenciam no sinal medido.

Algumas lentes eletrostáticas são colocadas na parte inferior do ionizador e têm a finalidade de direcionar o feixe de íons para o quadrupolo.

A.2 - *O analisador quadripolar*

O **analisador de massa do tipo quadripolar** é utilizado na espectrometria de massa para identificação da razão entre a massa e a carga (m/q) de uma espécie. Este analisador consiste em quatro barras metálicas, sob as quais são aplicados simultaneamente campos elétricos alternados e contínuos. A combinação destes campos elétricos estabelece condições

para que os íons selecionados possam atravessar o quadrupolo. Os íons que não são selecionados, modificam a sua trajetória colidindo com a parede do quadrupolo. Na Figura 42 apresentamos uma representação esquemática de um quadrupolo.

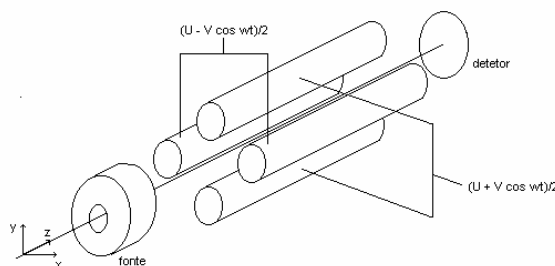


Figura 42 - Analisador Quadrupolo [38]

O processo de seleção dos íons é estabelecido pelas condições de potenciais aplicados, frequência de um potencial rf e valor de massa e carga do íon. [37-39].

A.3 - O detector

A detecção dos íons que atravessam o quadrupolo é geralmente realizada por um multiplicador de elétrons. O multiplicador de elétrons é um dispositivo que contém superfícies com alto poder de emissão de elétrons secundários, quando golpeadas por alguma partícula (íons positivos ou negativos, elétrons ou fótons) [40]. Os dois tipos de multiplicadores de elétrons mais usados são os de dinodos discretos e os de superfície contínua, chamados de Channeltron (CEM).

Cada partícula que incide no multiplicador arranca pelo menos um elétron de sua superfície, que é acelerado e colide novamente arrancando outros elétrons. Esse processo se repete por toda a extensão do multiplicador e gera um efeito cascata, produzindo um feixe de elétrons que é medido na saída do dispositivo. Na Figura 43 apresentamos uma representação da produção do feixe de elétrons em um multiplicador e na Figura 44, o multiplicador tipo Channeltron, utilizado no equipamento do LABMAT.

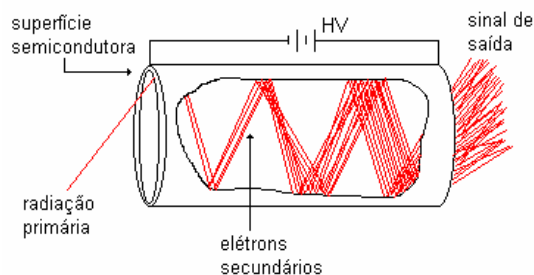


Figura 43- Multiplicador de elétrons [40]

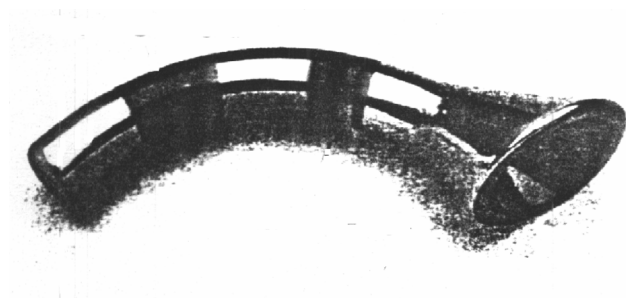


Figura 44 – Multiplicador tipo Channeltron [40]

Entre uma extremidade e outra do CEM é aplicado uma diferença de potencial de alguns KV, gerando um campo elétrico que orienta o feixe eletrônico no interior do multiplicador. A pressão de operação de um multiplicador está na ordem de 10^{-6} Torr. Isso porque à pressões maiores, podem ocorrer arcos voltagem no interior do multiplicador, comprometendo assim sua estrutura, além de um aumento significativo no ruído do sinal.

A.4 - *Espectro de Massa*

Um espectro de massa é um gráfico que representa a intensidade de íons como função da razão massa/carga (m/z) das espécies ionizadas produzidas à partir da ionização dos componentes do sistema. Este registro de íons e suas intensidades servem para determinar a massa molecular e a estrutura dos compostos que estão sendo analisados.

Na prática, a análise quantitativa é difícil de ser realizada, devido, principalmente, à dificuldade na determinação dos valores das variáveis relacionadas à fonte de íons. Frequentemente, a análise qualitativa é mais utilizada. Com este tipo de espectro podemos determinar o componente de maior intensidade e, a partir dele, estabelecer as quantidades relativas das outras espécies encontradas na atmosfera do sistema investigado.

Na figura abaixo (Figura 45) apresentamos o espectro de massa da água, onde podemos observar os picos $m/q = 18$, $m/q = 17$, $m/q = 16$ e $m/q = 2$.

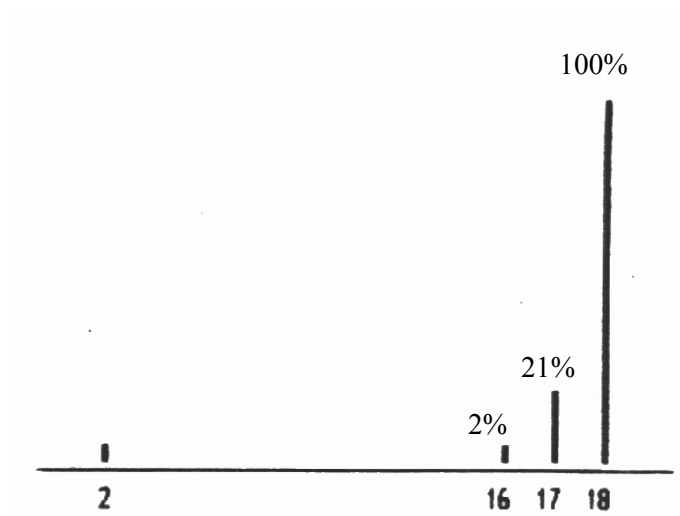


Figura 45- Espectro de massa da água (m/q= 18 u)

Nesse espectro observamos que o pico de maior intensidade corresponde ao íon H_2O^+ , com $m/q = 18$ u.. Por ser o maior pico, atribui-se a ele uma intensidade de referência igual a 100. O pico de $m/q = 17$ u., corresponde ao íon OH^+ , que é proveniente da fragmentação de H_2O .

No espectro da água, o pico $m/q = 17$, corresponde a 21% do pico principal

O pico $m/q = 16$, que corresponde ao íon O^+ , possui 2% do pico principal, o qual pode estar relacionado a dissociação da água.

Os espectros de massa, quando registrados em função do tempo, permitem observar a evolução das espécies químicas. Isso pode ser de grande importância na identificação de reações químicas ocorridas em um dispositivo. No entanto, esse tipo de estudo nos obriga a conhecer detalhadamente, o dispositivo utilizado, assim como a composição exata da atmosfera do sistema, o que nem sempre é acessível com a precisão necessária.

ANEXO II – Análise da formação da amônia utilizando diferentes materiais no anodo

Os resultados referentes à utilização de diferentes materiais no anodo apresentam alguns aspectos condizentes com as hipóteses levantadas anteriormente (Capítulo 4: Resultados e Discussões), quando se fez a análise da formação da amônia. No entanto, suspeitamos que possam ter ocorrido problemas durante a realização das medidas, decorrentes da limpeza do reator com a descarga de H_2 , conforme descrito no capítulo 3, item 2.1 (página 43) o que torna sua interpretação mais difícil. Por este motivo preferiu-se colocar estes resultados em ANEXO.

Na Figura 46 são apresentados os resultados obtidos quando se utilizou diferentes materiais no anodo, sendo que o catodo foi de aço ABNT 1020 e a parede de aço ABNT 310 do próprio reator. Nesta figura podemos observar que quando se utilizou o anodo de alumínio, as intensidades iniciais de amônia foram relativamente altas, considerando que os experimentos iniciam com 100% de N_2 . A possível explicação para este resultado, é o fato de não haver-se esperado tempo suficiente entre a limpeza com descarga de 100% H_2 e o início dos experimentos. Em função disso, o H_2 residual reagiu com o N_2 , formando grande quantidade de amônia, logo no início do experimento.

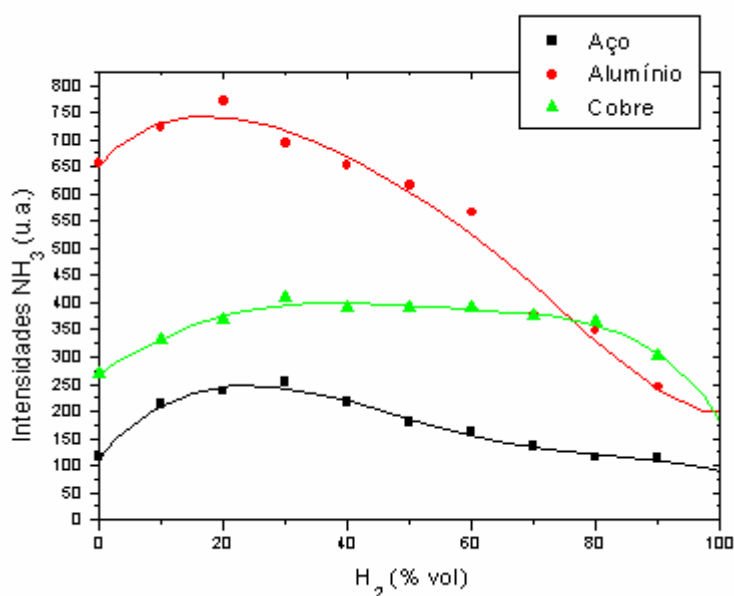


Figura 46 – Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no anodo.

Se fizermos a curva com os dados normalizados, obteremos os resultados da Figura 47. Neste gráfico observa-se que o comportamento de formação da amônia para o aço e para o alumínio é muito semelhante, sendo que as intensidades de NH_3 decrescem rapidamente após o máximo, à medida que a concentração de H_2 é aumentada. O máximo da concentração, neste caso, ocorre aproximadamente para mistura 80% N_2 – 20% H_2 (considerado, como observado anteriormente, como 75% N_2 – 25% H_2 , com imprecisão de $\pm 5\%$). Já para o cobre, observa-se que a concentração de amônia, após o ponto de concentração máxima permanece praticamente constante com o aumento da concentração percentual de H_2 até aproximadamente 20% N_2 – 80% H_2 .

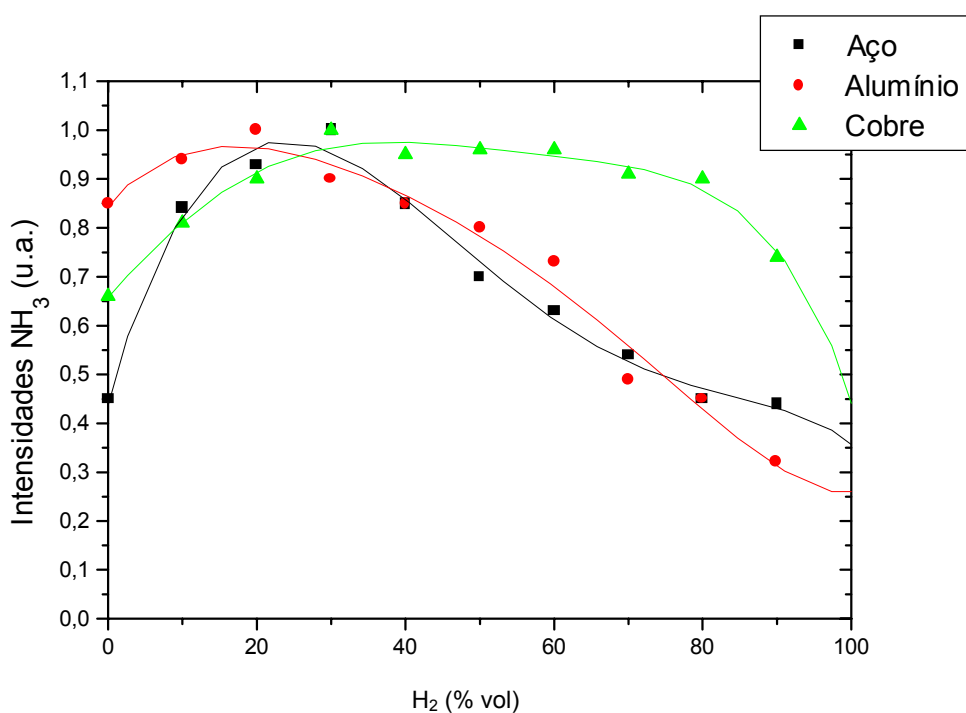


Figura 47- Variação da formação da amônia usando diferentes materiais no anodo, dados normalizados.

Analisando este resultado referente a influência do material do anodo no processo de formação da amônia, podemos destacar que na Figura 47, o comportamento do aço e do alumínio é muito semelhante.

ANEXO III - Análise da formação de outras espécies no plasma

Além da amônia, outras espécies também foram monitoradas durante os experimentos, cujos resultados são apresentados a seguir. Optou-se por colocar estes resultados no anexo, pois a intensidade de formação das espécies em função da variação da composição percentual da mistura gasosa, não apresentou resultados estáveis e repetitivos. As espécies também monitoradas foram NH, NH₂, N₂H e N₂H₂. A espécie N₂H₄ não foi identificada nos experimentos.

Os experimentos cujos resultados são descritos a seguir, foram realizados quando se variou o material no catodo, sendo o anodo de aço e a parede do reator também de aço.

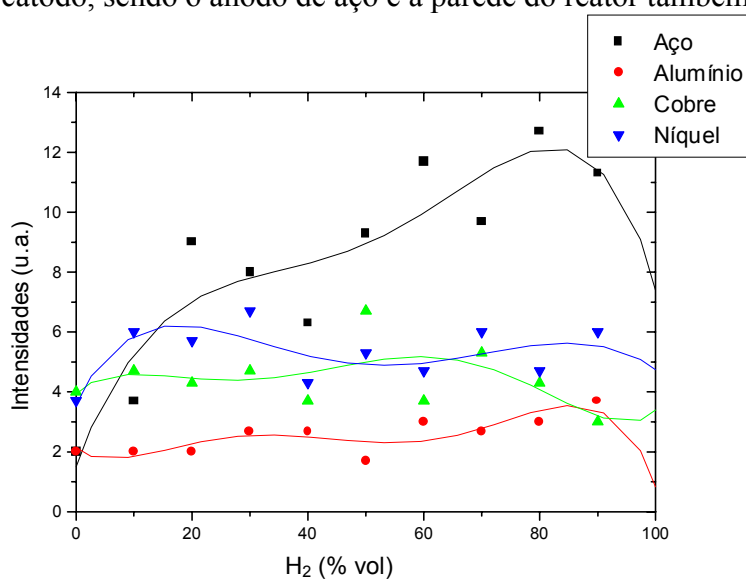


Figura 48 – Análise da formação do NH em função da composição percentual da mistura gasosa

Analisando a Figura 48, que mostra a variação da intensidade da espécie NH em função da variação da percentagem H₂ na mistura gasosa N₂ – H₂. Quando foi utilizado o catodo de aço, verifica-se um aumento na concentração da espécie NH com o aumento da porcentagem de H₂ na mistura gasosa, até a mistura 20% N₂ – 80% H₂. Neste caso, se compararmos estes dados com a Figura 24, poderíamos supor que a quantidade de NH₃ e de NH são inversamente proporcionais. Quando se utilizou o catodo de alumínio, cobre ou níquel, as intensidades de NH foram praticamente constantes.

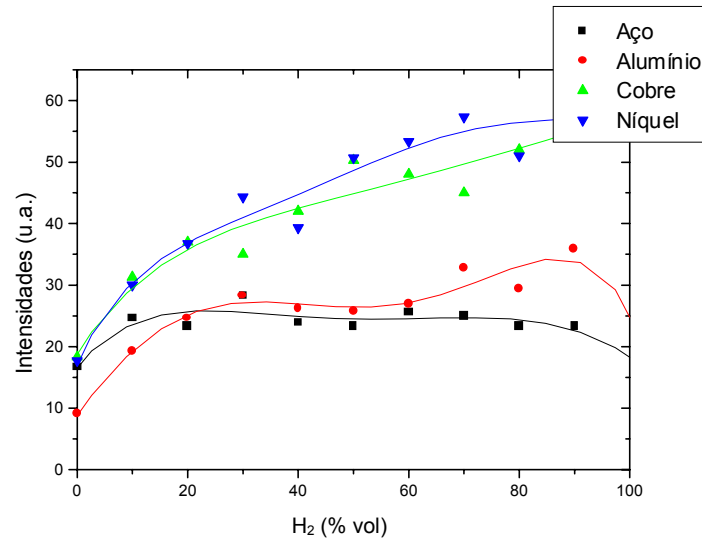


Figura 49– Análise da formação do NH_2 em função da composição percentual da mistura gasosa

Observando os dados plotados na figura Figura 49, onde é analisado a formação da espécie NH_2 , constata-se que quando se utilizou o catodo de aço as intensidades praticamente se mantiveram constantes, e quando se utilizaram os catodos de alumínio, cobre e níquel, as intensidades da espécie NH_2 aumentou com o aumento da % H_2 na composição percentual da mistura gasosa $\text{N}_2 - \text{H}_2$.

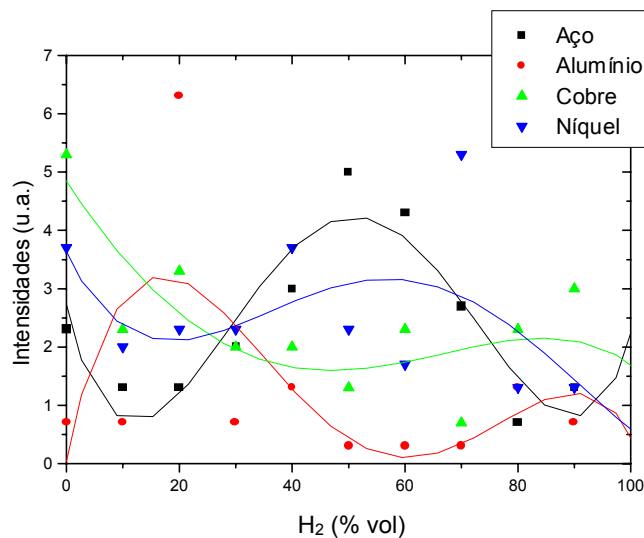


Figura 50 - Análise da formação do N_2H em função da composição percentual da mistura gasosa

Na Figura 50, na qual é apresentado o resultado de formação da espécie N_2H , observam-se variações na formação da espécie, quando se aumentou a porcentagem de H_2 na mistura gasosa. O mesmo ocorre quando se monitora a espécie N_2H_2 , conforme a Figura 51.

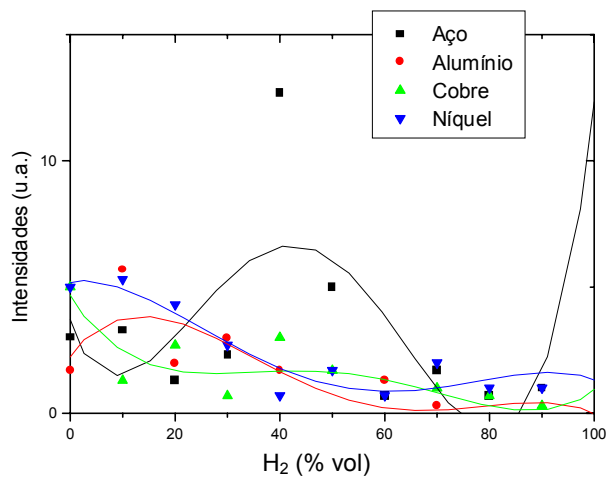


Figura 51 - Análise da formação do N_2H_2 em função da composição percentual da mistura gasosa

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EGERT, P., Estudo da nitretação por plasma: correlação plasma superfície, Tese de doutorado, Cursos de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais UFSC (2000).
- [2] EGERT, P., SPELLER, C.V., AMORIM, J., MALISKA, A.M., 14th International Symposium on Plasma Chemistry (Prague), vol III, 1209-1213 (1999).
- [3] EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 1, Heat Treatment of Metals, 23-28, 1974
- [4] EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 2, Heat Treatment of Metals, 2:59-67, 1974
- [5] METIN, E., & INAL, O. T., Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding, Materials Science and Engineering, 59:79-90, (1983)
- [6] SPALVINS T., Plasma Assisted Surface Coating – Modification Processes: An Emerging Technology, International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, USA, Sep 1986, ASM, pp 189-198, 1987
- [7] KUWAHARA, H. et all, Effect of plasma on nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy, Journal of Materials Science, 27:637-640, 1992
- [8] HUDIS, M., Study of ion-nitriding, J. Appl. Phys., 44, 1489-96, (1973)
- [9] TIBBETS, G.G., Role of nitrogen atoms in ion-nitriding, J. Appl. Phys., 45, 5072-73, (1974)
- [10] 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)
- [11] DIGIACOMO, M.R.O., Influência na dissociação do nitrogênio em descargas elétricas, Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Física, UFSC, julho, 1995
- [12] SZASZ, A., FABIAN, D.J., HENDEY, A., SZASZNE-CSIH, Z., Nitriding of stainless steel in a rf plasma, Journal Applied Physics, 66(11): 5598-5601, 1989
- [13] 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).
- [14] INAL, O.T., ROBINO, C.V., Ion nitriding behavior of several low alloy steel, Materials Science and Engineering, 59: 79-90, (1983).
-

-
- [15] EREMIN, E.N., RUBTSOVA, E.A., MAL'TSEV, A.M., Activity of Heterogeneous Catalysts in the Synthesis of Ammonia in the Glow Discharge, Russian Journal of physical chemistry, 42(9): 1235-37, (1968).
- [16] EREMIN, E.N., MAL'TSEV, A.M., BELOVA, V.M., Behaviour of a Catalyst in a Glow-discharge Plasma, Russian Journal of physical chemistry, 43(3)443 (1969).
- [17] EREMIN, E.N., MAL'TSEV, A.M., SYADUK, V.L., Catalytic synthesis of ammonia in a barrier discharge, Russian Journal of physical chemistry, 45(5):635-638 (1971)
- [18] YIN, K.S., VENUGOPALAN, M., Plasma Chemical Synthesis: I. Effect of Electrode Material on the Synthesis da Ammonia, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 3(3):343-350, (1983).
- [19] TOUVELLE, M., LICEA.,J.L.M., VENUGOPALAN, M., Plasma Chemical Synthesis: I. Effect of wall surface on the synthesis of ammonia, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1(7):101-108, (1987).
- [20] UYAMA, H., MATSUMOTO, O., Synthesis da ammonia in high-frequency discharges, 2: Synthesis of ammonia in a microwave-discharge under varios conditions, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9(3):421-431, (1989).
- [21] UYAMA, H., NAKAMURA, T., TANAKA, S., MATSUMOTO, O., Catalytic effect of iron wires on the syntheses of ammonia and hydrazine in a radio-frequency discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 13(1):117-131, (1993).
- [22] KIYOOKA, H., MATSUMOTO, O., Reaction scheme of ammonia synthesis in the ECR plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 16(4):547-561, (1995).
- [23] AMORIN, J., BARAVIAN, G., SULTAN, G., Absolute density measurement of ammonia synthetized in N₂-H₂ mixture discharge, Appl. Phys Lett, 68(14)1915-17, (1996).
- [24] JINDAL, P.C., Ion nitriding of steels, J. Vac. Sci. Tecnolog, 15(2):313-317 (1987)
- [25] ASM COMMITTEE ON NITRIDING – Liquid nitriding, Metals Handbook, ed., vol., case Hardening of steel, ASM, pg. 146, (1986)
- [26] CHIAVERINI, V., Aços e ferros fundidos, 6^a edição, ABM, São Paulo, 1990
- [27] CHAPMAN, B. N., Glow Discharge Processes, New York, John Wiley & Sons, 1980
- [28] MALISKA, A.M., Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados, Tese de doutorado, Curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFSC (1995).
-

-
- [29] **BROGUETT, SERGIO E.**, Elementos de catalisis heterogenea, MacGraw-Hiil Book Company, (1983)
- [30] **THOMAS, J.M., THOMAS, W.J.**, Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic Press (1967)
- [31] **DUMESIC, A.J., RUDD, D.F.**, The microkinetics of Heterogeneous Catalysis, Ac Professional Reference Book, Washington, DC, (1983)
- [32] **THELNING, K.E.**, Steel and its Heat Treatment, 2^a edição, Great Britain, Mackays of Chatham Ltd, 1984
- [33] **LAMPE, T., EISENBERG, S., LAUDIEN, G.**, Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising, Surface Engineering, 9(1):69-76, (1983)
- [34] **RHODA, D.L., LIAS, S.G.**, NBS, Ionization Potencial and Appearance potencial measurements, (1971-1981)
- [35] **VENUGOPALAN, M., VEPREK, S.**, Kinetics and Catalysis in Plasma Chemistry, Plasma Chemistry IV, Springer, Berlin, 107:1-53 (1983)
- [36] **HANSEN, M.**, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, MacGraw-Hiil Book Company, pag 671, 1958
- [37] **SILVA, H.R.T.**, Estudo sobre a descarbonetação do aço submetido à tratamentos superficiais por plasma, Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC (1999)
- [38] **LESLIE, W.C.**, The physical Metallurgy of Steels, MacGraw-Hiil Book Company – New York. Toronto. London (1981)
- [39] **SHEWNON, P. G.**, Diffusion in Solids - MacGraw-Hiil Book Company – 1963. Artigo citado por HELO
- [40] **SEEBER, A.**, Desenvolvimento de um sistema experimental para o estudo da interação plasma-superfície utilizando a técnica de espectrometria de massa, Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC (1997)
- [41] **DAVIS, R., FREARSON, M.**, Mass Spectrometry, 1992
- [42] **BATEY, J.H.**, Quadropole Gas Analysers. VG Quadrupoles
- [43] **DAWSON, P.H.**, The quadropole: System Design and Residual Gas Analyser Performance, J. Vac. Sci. Technol. A, 4(3), may/jun (1986)
- [44] **KURZ, E.A.**, Channel Eletron Multipliers. Galileo Eletro-Optics Corporations
-

-
- [45] **ESPI – High Purity Metal Specialist. Material Safety Data Sheets.** Disponível em: <http://www.espimetals.com/msds.htm>. Acesso em: 12 de setembro de 2002.
- [46] **MASON, R., PICHILINGI, M.,** Sputtering in a glow discharge ion source-pressure: theory and experiment, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 27,2363-2371 (1994)
- [47] **HABIB, S.K., RIZK, A., MOUSA, I.A.,** Glow discharge and sputtering characteristics of copper alloys, *Vacuum*, 47(9)1043-46, (1996)
- [48] **HABIB, S.K., RIZK, A., MOUSA, I.A.,** Physical parameters affecting deposition rates of binary alloys in a magnetron sputtering system, *Vacuum*, 49(2)153-160, (1998)
-