

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Armando Sarmiento Santos

**INTRODUÇÃO DE NITROGÊNIO EM LIGAS SINTERIZADAS DE Fe-Cr, SUBMETIDAS
A UMA DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sc. Joel L. R. Muzart
Co-orientador: Prof. Dr. Ing. Paulo A. P.
Wendhausen

Florianópolis

2003

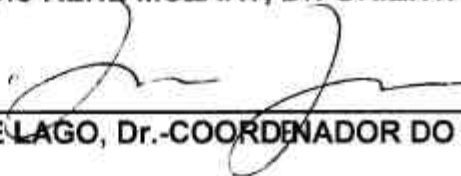
**INTRODUÇÃO DE NITROGÊNIO EM LIGAS SINTERIZADAS INOXIDÁVEIS DE Fe-Cr,
SUBMETIDAS A UMA DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL**

ARMANDO SARMIENTO SANTOS

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



JOEL LOUIS RENE MUZART, Dr.-ORIENTADOR



ALEXANDRE LAGO, Dr.-COORDENADOR DO CURSO

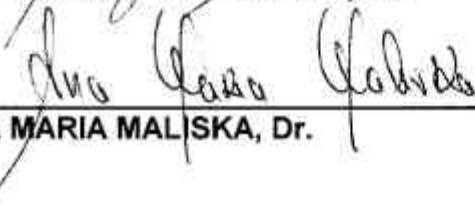
BANCA EXAMINADORA:



VILSON JOÃO BATISTA, Dr.



UILAME UMBELINO GOMES, Dr.



ANA MARIA MALISKA, Dr.



ARGEMIRO S. DA SILVA SOBRINHO, Dr.



ALOISIO NELMO KLEIN, Dr.-PRESIDENTE



PAULO A. P. WENDHAUSEN, Dr.-CO-ORIENTADOR

“Cien veces al día me repito que toda mi vida -pública y privada-
depende del trabajo de otros hombres, vivos o muertos.
Me exhorto a dar en la misma medida que he recibido y que continúo recibiendo.”

- Albert Einstein -

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao pessoal do LabMat da UFSC, pela oportunidade de trabalho oferecida na qual pode desenvolver o presente trabalho, com auxílio da CAPES. Agradeço, em especial, aos professores Joel Muzart e Paulo Wendhausen por sua dedicação e apoio, e aos estudantes, Fernanda e Marcelo por sua importante ajuda no preparo metalográfico das amostras. Também agradece à banca examinadora por sua valiosa contribuição no melhoramento do trabalho final.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1-INTRODUÇÃO	1
2-O SISTEMA Fe-Cr-N	3
2.1-Sistema Fe-Cr	3
2.2-Sistema Fe-N	5
2.3-Sistema Cr-N	6
2.4-Sistema Ternário Fe-Cr-N	8
2.4.1-Diagrama de Equilíbrio Fe-Cr-N	11
2.4.2-Difusão do Nitrogênio na Liga Fe-Cr	13
3-FUNDAMENTOS DAS DESCARGAS ELETRICA EM GASES	14
3.1-Comportamento de um Gás Submetido a um Campo Elétrico	14
3.2-Descarga Luminescente Anormal (DLA)	17
3.2.1-Região Catódica	18
3.2.2-Região Luminescente	19
3.2.3-Região Anódica	19
3.2.4-Efeito da Variação da Pressão	20
3.2.5-Aplicações Tecnológicas DLA	20
3.2.6-Absorção de Nitrogênio por Ligas de Ferro na DLA	21
4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1-Preparação das Ligas Fe-Cr	24
4.2-Absorção de Nitrogênio Sob Descarga Luminescente Anormal	26
4.2.1-Estudo da Influência da Temperatura	28
4.2.2- Estudo da Influência da Pressão Parcial de Nitrogênio	30
4.2.3- Estudo da Influência da Configuração da DLA	30
4.2.4- Estudo da Influência do Tempo	30
4.2.5- Estudo da Influência do Ciclo Térmico	31
4.3-Characterização das Amostras	32

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1-Homogeneização das Ligas no Forno Elétrico	34
5.1.1-Microestrutura e Composição da Liga	34
5.1.2-Densidade	37
5.2-Etapa de Limpeza	38
5.3-Absorção de Nitrogênio	41
5.3.1-Temperatura	41
5.3.2-Pressão Parcial de Nitrogênio	45
5.3.3-Tempo	50
i) Difusão do Nitrogênio na Liga Fe-Cr	50
5.3.4-Configuração da Descarga	55
5.3.5-Variação do Ciclo Térmico	57
5.4-Characterização das Amostras	60
5.4.1-Difratometria de Raios-x (DRX)	60
i) Variação do Ciclo térmico	62
ii) Termodinâmica da formação do CrN	67
5.4.2-Microestrutura	68
i) Liga com 13% Cr	68
ii) Liga com 18% Cr	70
iii) Liga com 23% Cr	72
vi) Liga com 28% Cr	75
5.4.3-Microdureza	79
5.4.4-Amostras de Ferro Puro	85
6-CONCLUSÕES	86
6.1-Sugestões para Trabalhos Futuros	88
REFERÊNCIAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM, 1973) (a) e ampliação do campo Austenítico no sistema Fe-Cr para diferentes teores de carbono e nitrogênio (Demo, 1977) (b).	4
Figura 2 -Diagrama de equilíbrio Fe-N (Hansen e Anderko, 1958).	5
Figura 3 -Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Cr-N (Frisk, 1991).	7
Figura 4 -Solubilidade do nitrogênio na liga Fe-Cr em equilíbrio com nitrogênio a 1 atm de pressão (Zeng et al, 1989 e Feichtinger e Zeng, 1991).	10
Figura 5 -Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Fe-Cr-N a 1000°C (Hertzman e Jarl, 1987).	12
Figura 6 -Superfície da liga Fe-Cr em contato com uma atmosfera de nitrogênio.	13
Figura 7 -Relação Corrente-Voltagem para o neônio a 1 Torr de pressão com eletrodos circulares de 2 cm de diâmetro, separados 50 cm (Essam, 1971).	15
Figura 8 -Descarga luminescente anormal: Regiões (a) e distribuição de potencial (b) entre os eletrodos (Chapman, 1980).	17
Figura 9 -Interações na região catódica da DL.	19
Figura 10 -Descrição do processo de absorção de nitrogênio por uma liga de ferro numa DLA através de uma mistura gasosa N_2+H_2 .	22
Figura 11 -Ciclo térmico realizado para a remoção do lubrificante e homogeneização da liga Fe-Cr.	25
Figura 12 -Esquema do reator utilizado para gerar a DLA na atmosfera N_2+H_2 .	26
Figura 13 -Detalhe dos eletrodos e das amostras da liga Fe-Cr e de referência.	27
Figura 14 -Ciclo térmico seguido durante a absorção de nitrogênio.	29
Figura 15 -Ciclo térmico utilizando duas temperaturas durante a absorção de nitrogênio.	31
Figura 16 - Micrografias da superfície das amostras sinterização no forno elétrico em atmosfera de hidrogênio a 1300°C (t=4 horas): 13% Cr (a) e 28% Cr (b).	35
Figura 17 -Espectros de EDX da amostra com 28% Cr: posição 1 (a) e posição 2 (b).	36
Figura 18 -Densidade das amostras como função do conteúdo de cromo.	37
Figura 19 -Variação da massa como função de T para cada composição da liga Fe-Cr depois da etapa de absorção de nitrogênio (t=15 min).	43

Figura 20 -Relação entre temperatura da amostra e a largura do pulso da fonte de voltagem para a DLA ($V= 700V$, $P=10$ Torr e 80% de N_2)	44
Figura 21 - Variação da largura do pulso de voltagem (a) e do ganho de massa durante a absorção de nitrogênio ($t=15$ min) (b) na DLA, com a pressão parcial de nitrogênio mantendo a temperatura em $950^\circ C$	47
Figura 22 -Variação de massa durante a absorção de nitrogênio com a raiz quadrada de P_N a $950^\circ C$ ($t=15$ min).	49
Figura 23 -Variação do ganho de massa em função do tempo de absorção de nitrogênio (a) e como função do teor de cromo (b) nas liga Fe-Cr ($T=950^\circ C$, $P_N=97,5\%$).	51
Figura 24 -Micrografias das amostras com: 23% Cr ($t=15$ min) (a) e 13% Cr ($t=120$ min) (b).	53
Figura 25 -Profundidade de difusão do nitrogênio na liga Fe-Cr em função do tempo (a) e da raiz quadrada do tempo (b).	54
Figura 26 -Coeficiente de difusão do nitrogênio em função do teor de cromo na liga Fe-Cr.	55
Figura 27 -Variação da massa em função do teor de cromo na configuração anodo ($T=950^\circ C$, $P_N=97,5\% N_2$ e $t=30$ min).	56
Figura 28 -Variação de massa em função do teor de cromo após o patamar de $950^\circ C$ e após o segundo patamar de $1100^\circ C$ (ver ciclo da Figura 15).	58
Figura 29 -Ganho de massa em função do teor de cromo aumentando para 30 min o tempo dos patamares do ciclo térmico da Figura 15.	59
Figura 30 -Difratogramas das ligas Fe-Cr após o processo de absorção de nitrogênio durante 15 min e $t=950^\circ C$ no catodo da DLA.	61
Figura 31 -Difratograma da liga com 13% Cr após 60 min de absorção de nitrogênio no catodo a $950^\circ C$.	62
Figura 32 - Difratogramas das ligas Fe-Cr submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 (a) e ao ciclo térmico da Figura 15 com patamares de 30 minutos (b), na configuração catodo da DLA.	65
Figura 33 -Difratograma da amostra com 28% Cr após absorção de nitrogênio num patamar de $1100^\circ C$ durante 60 min.	66
Figura 34 -Variação da energia livre de formação em função da temperatura,	

para o CrN numa atmosfera de 1 atm de nitrogênio.	67
Figura 35 -Micrografias do perfil das amostras com 13% Cr para 15 e 120 min de absorção de nitrogênio a 950°C.	69
Figura 36 -Micrografia da liga 13% Cr submetida ao ciclo térmico da figura 15 na DLA.	70
Figura 37 -Micrografias da liga com 18% Cr submetida àDLA a 950°C durante 15 min (a) e 120 min (b) e para o ciclo térmico da Figura 15 (c).	71
Figura 38 - Micrografias da liga com 23% Cr: submetida à absorção de nitrogênio na DLA a 950°C durante 15 min (a), 120 min (b), ampliação de b (c) e submetida ao ciclo térmico da Figura 15 (d).	74
Figura 39 -Micrografias da liga com 28% Cr para 15 min (a) e 120 min (b) de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C e ampliação de a (c) e b (d).	77
Figura 40 -Micrografia da amostra com 28% Cr depois de submetida ao ciclo térmico da Figura 15.	77
Figura 41 -Micrografia da liga com 28% Cr submetida àDLA de nitrogênio a 1100°C durante 60 min.	78
Figura 42 -Perfis de microdureza das ligas Fe-Cr estudadas, para 15, 30, 60 e 120 min de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C.	80
Figura 43 -Perfil de microdureza das ligas Fe-Cr estudadas, submetidas à absorção de nitrogênio durante 15 min na DLA a 950°C.	82
Figura 44 -Perfil de dureza das ligas submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 na DLA.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Elementos de liga e seus respectivos parâmetros de interação de primeira e segunda ordem e_N^X e r_N^X (Schürmann e Kunze, 1967).	10
Tabela 2 -Características do pó de ferro carbonila serie CL da BASF (Low, 2000).	24
Tabela 3 -Características do pó de Fe-Cr serie LCFC-TR-74XD da E. W. Winter Inc. & Co (Winter, 2000).	24
Tabela 4 - Composição de cromo para cada amostra obtida por EDX medidas em duas posições diferentes.	36
Tabela 5 -Variação da massa das amostras depois da etapa de limpeza no plasma.	39
Tabela 6 -Taxa de pulverização catódica do ferro puro e das ligas de Fe-Cr, determinadas com o programa SRIM –2003.20 (Ziegler e Biersack, 2003), para íons incidentes de argônio com energia de 50 eV.	39
Tabela 7 -Valores experimentais do ganho de massa para cada temperatura em todas as composições de cromo utilizadas.	42
Tabela 8 -Microestrutura e fases geradas dependendo do teor de cromo da liga Fe-Cr e do ciclo térmico aplicado na DLA através de nitrogênio.	79

RESUMO

A introdução de nitrogênio em ligas ferríticas de Fe-Cr foi realizada em temperaturas acima de 900°C utilizando-se um plasma de uma descarga luminescente anormal (DLA) de corrente contínua pulsada. O ganho de massa, das amostras, em função do teor de cromo, da temperatura, da pressão parcial de nitrogênio (P_N), da configuração da descarga e do tempo de tratamento foi medido durante o processo, encontrando-se um comportamento termodinâmico qualitativamente similar ao previsto teoricamente, considerando-se o processo de absorção de nitrogênio em fluxo gasoso. Um valor máximo no ganho de massa e um valor mínimo na potência da descarga são observados quando P_N é variada, sob as mesmas condições de tempo e temperatura, o que estaria relacionado com a geração de íons energéticos adicionais na presença do hidrogênio e/ou com a queda da recombinação do nitrogênio (N) com as espécies absorvidas na superfície do catodo da descarga. A difusividade do nitrogênio nas ligas foi avaliada a 950°C, como função do teor de Cr, obtendo-se um valor para o coeficiente de difusão de $9,52 \times 10^{-13}$ a $8,74 \times 10^{-12}$ m²/s para teores de cromo entre 13 e 28%. Utilizando a análise estrutural por difração de raios X (DRX) observou-se a presença das fases austenítica do ferro e nitreto de cromo, na superfície das amostras as quais podem ser modificadas pela temperatura e tempo do processo. Sob a baixa pressão parcial de nitrogênio, nas temperaturas utilizadas, a formação do nitreto de cromo seria um atributo exclusivo da DLA quando comparada com os processos metalúrgicos convencionais. Como resultado da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se destacar a identificação de uma microestrutura martensítica na liga com 13% Cr e uma estrutura similar à da perlita para as ligas com 18 e 23% Cr, além de precipitados de nitreto de cromo e austenita mais evidentes na liga com 28% Cr. Os ensaios de microdureza mostraram que a dureza aumenta levemente com o teor de cromo enquanto o perfil de microdureza se estreita. O ferro puro submetido às mesmas condições de processamento não apresenta qualquer mudança nas propriedades acima estudadas para as demais ligas, confirmando-se assim a importância do cromo na incorporação do nitrogênio nas ligas ferrosas.

ABSTRACT

Nitrogen introduction in Fe-Cr ferritic alloys was realized at temperatures higher than 900°C, utilizing plasma of an abnormal glow discharge (AGD) of pulsed continuum current. The mass yield of the samples as a function of chromium content, temperature, nitrogen partial pressure (P_N), discharge configuration and treatment time was measured during the processes. A qualitative thermodynamic behavior similar to this theoretically foresight for nitrogen absorption in gaseous flux processes was observed. A maximum value in the mass yield and a minimum value in the discharge power were observed when P_N is varied, under the same time and temperature conditions. This may be related to energetic additional ions yield when the hydrogen is present in the discharge and/or with the fall of the nitrogen (N) recombination with the adsorbed species on the cathode surface of the discharge. The nitrogen diffusivity in the alloys was evaluated at 950°C as a function of the chromium content. A value for the diffusion constant was between $9,52 \times 10^{-13}$ and $8,74 \times 10^{-12}$ m²/s for chromium contents between 13 and 28%. By X-ray diffraction (XRD) structural analysis were observed the austenitic iron and the chromium nitride phases, on the sample surface, which can be modified by temperature and time processes. Under the low nitrogen partial pressure, at the temperature utilized, the chromium nitride formation would be an exclusive attribute of the AGD when compared with metallurgical conventional processes. As a result of scanning electron microscopy (SEM) the identification of an martensitic structure in the 13% Cr alloy and a like pearlite structure in 18 and 23% Cr alloys, besides chromium nitride and austenite precipitates more evident in 28% Cr alloy could stand out. The microhardness test showed that hardness increases lightly with chromium content meanwhile the microhardness profile is straitened. The pure iron under same treatment conditions does not show any change in the properties above studied for the other alloys to ratify thus, the chromium importance for nitrogen incorporation in the iron alloys.

1-INTRODUÇÃO

A descarga luminescente anormal (DLA) em corrente contínua aplicada a meios gasosos sob baixa pressão, foi apresentada por Batista (Batista, 1998) como uma alternativa à sinterização convencional de ligas ferrosas, propiciando uma melhoria significativa das propriedades do produto final, além de reduzir o tempo e os custos de operação no processo. Como consequência deste trabalho, outras técnicas mais elaboradas foram desenvolvidas para permitir o enriquecimento de elementos de liga, simultaneamente ao processo de sinterização (Brunatto, 2000 e Lawall, 2001.). Trabalhos anteriores já permitiam o tratamento superficial de ligas ferrosas sinterizadas (Maliska, 1995 e Araujo, 1995). Mais recentemente a DLA foi aplicada com sucesso para realizar as etapas de remoção de ligante e pre-sinterização, previamente à sinterização de componentes obtidos por injeção de pós (Wendhausen et al, 2000). Estes fatos motivaram o presente trabalho com o intuito de submeter ligas inoxidáveis de Fe-Cr ao processo de absorção de nitrogênio numa descarga luminescente de mistura gasosa N_2+H_2 , em temperaturas próximas à temperatura de sinterização (Thümmeler e Oberacker, 1993). É bem sabido que resistência à corrosão e a resistência à deformação e à fluência, das ligas de ferro, são melhoradas quando processadas em forno convencional numa atmosfera contendo nitrogênio (Thomann e Uggowitzer, 2000 e Rawers et al, 1996). Assim, aqui se estuda o comportamento dos parâmetros que intervêm no processo de absorção de nitrogênio na DLA e se correlacionam com a modificação das propriedades da liga.

Com o presente trabalho também se pretende estimular a realização de trabalhos científicos na área dos aços de alto teor de nitrogênio, os quais apresentam grande potencial para aplicações biomédicas (Uggowitzer, et al, 1997) e na engenharia mecânica (Olefjord e Wegrelius, 1996 e Perren et al, 2001) e química (Ullako et al, 1996 e Rawers et al, 1996).

Objetivando uma melhor compreensão do trabalho, no capítulo 2, faz-se uma revisão dos principais aspectos do sistema ternário Fe-Cr-N e do processo de absorção de nitrogênio em ligas de ferro e, no capítulo 3, dos fundamentos das descargas elétricas em meios gasosos.

No capítulo 4 são descritos os procedimentos de preparação das amostras da liga Fe-Cr e do processo de introdução de nitrogênio usando a descarga luminescente, detalhando-se o equipamento utilizado. Também são relatadas as técnicas de análise às quais foram submetidas as amostras.

Os resultados e a discussão dos mesmos são referidos no capítulo 5. Já no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões que o autor considera pertinentes para trabalhos futuros.

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral estudar o processo de absorção de nitrogênio em ligas inoxidáveis de Fe-Cr, submetidas à descarga luminescente anormal através da atmosfera N_2+H_2 de baixa pressão em temperaturas compreendidas na faixa de sinterização das mesmas e, analisar sua estrutura, microestrutura e microdureza, correlacionando-as com os parâmetros do processo e o teor de cromo da liga.

Especificamente pretende-se:

1. Preparar ligas inoxidáveis de Fe-Cr com diferentes teores de cromo em solução sólida;
2. Obter uma descarga luminescente de corrente contínua, estável, na atmosfera N_2+H_2 em temperaturas compreendidas na faixa de sinterização das ligas de Fe-Cr;
3. Estudar a influência dos parâmetros da descarga luminescente (pressão parcial de nitrogênio e configuração da descarga), da temperatura e teor de cromo da amostra, e do tempo no processo de absorção de nitrogênio nas ligas Fe-Cr em descarga luminescente de atmosfera gasosa N_2+H_2 ;
4. Analisar a estrutura e microestrutura das ligas Fe-Cr submetidas ao processo de absorção de nitrogênio na descarga luminescente, correlacionando-as com os parâmetros do processo e o teor de cromo das mesmas;
5. Estudar as propriedades mecânicas (microdureza) das ligas Fe-Cr depois de submetidas ao processo de absorção de nitrogênio na descarga luminescente.

2-O SISTEMA Fe-Cr-N

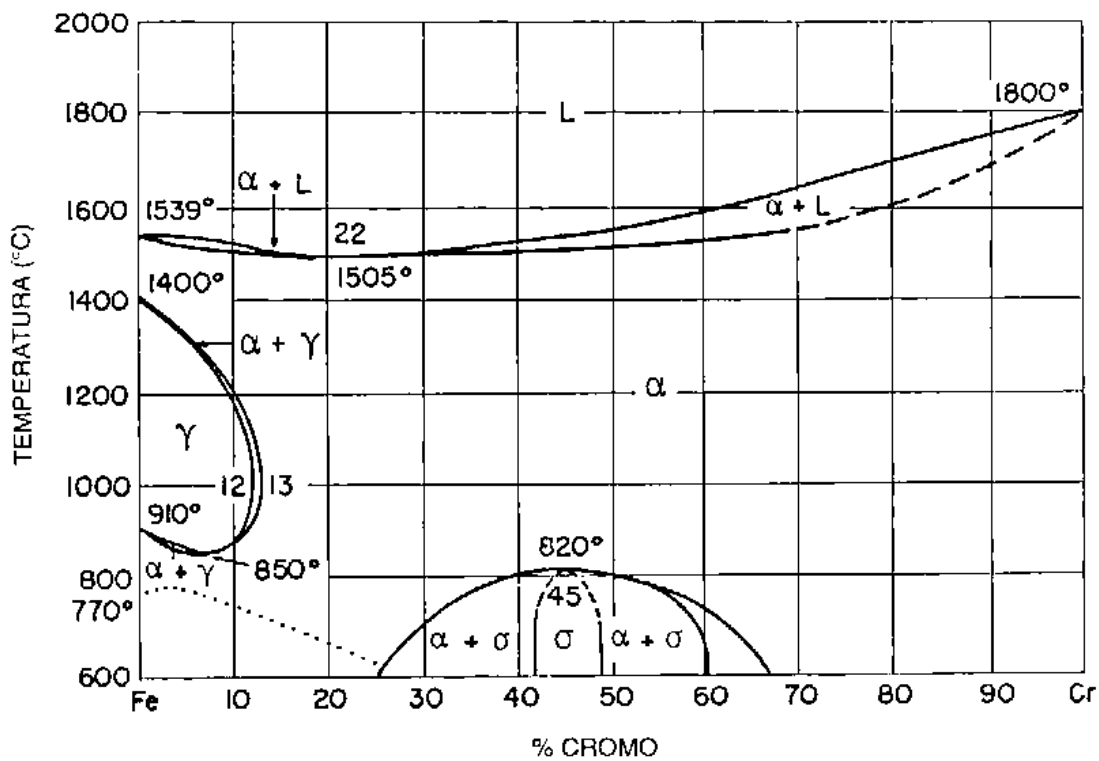
O sistema ternário Fe-Cr-N será estudado a partir dos sistemas binários Fe-Cr, Fe-N e Cr-N apresentados na seqüência.

2.1-Sistema Fe-Cr

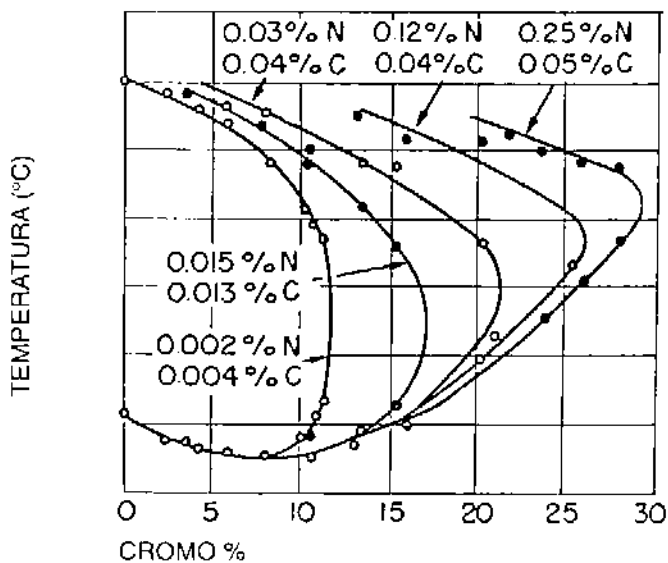
Na Figura 1(a) apresenta-se o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM, 1973). Neste sistema, o ferro α existe como uma fase contínua. Em razão do Cr ser um elemento ferritizante, a austenita (γ) fica limitada para altos teores de ferro e o ferro α é estabilizada nos teores superiores a 13% (% massa) de Cr.

O campo de existência da austenita no sistema Fe-Cr é limitado a uma faixa de temperatura desde 850 até 1400°C e para teores máximos de 13% Cr a partir do qual, a qualquer temperatura, haveria a presença de ferrita. Como se observa na Figura 1(a) a temperatura de transformação α/γ , que para o ferro é de 910°C (Demo, 1977), decresce na medida que se eleva o teor de Cr até atingir um mínimo em 850°C, que corresponde a 8% de Cr. Teores crescentes de cromo aumentam a temperatura de transformação α/γ em forma progressiva até os 1000°C, para composições de 13% de Cr na liga.

Os campos de existência de $\gamma+\alpha$ no sistema Fe-Cr podem ser deslocados para maiores teores de Cr na presença de elementos de liga austenitizantes, onde os elementos intersticiais carbono e nitrogênio são importantes como se verifica na Figura 1(b) (Demo, 1977 e Padilha e Guedes, ,1994).



(a)



(b)

Figura 1-Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM, 1973) (a) e ampliação do campo austenítico no sistema Fe-Cr para diferentes teores de carbono e nitrogênio (Demo, 1977) (b).

2.2-Sistema Fe-N

O diagrama de equilíbrio Fe-N (Hansen e Anderko, 1958) da Figura 2 apresenta as quatro fases dos nitretos de ferro obtidos neste sistema: Fe_8N (α''), Fe_4N (γ'), Fe_3N (ϵ) e Fe_2N (ζ) (Wriedt et al, 1987).

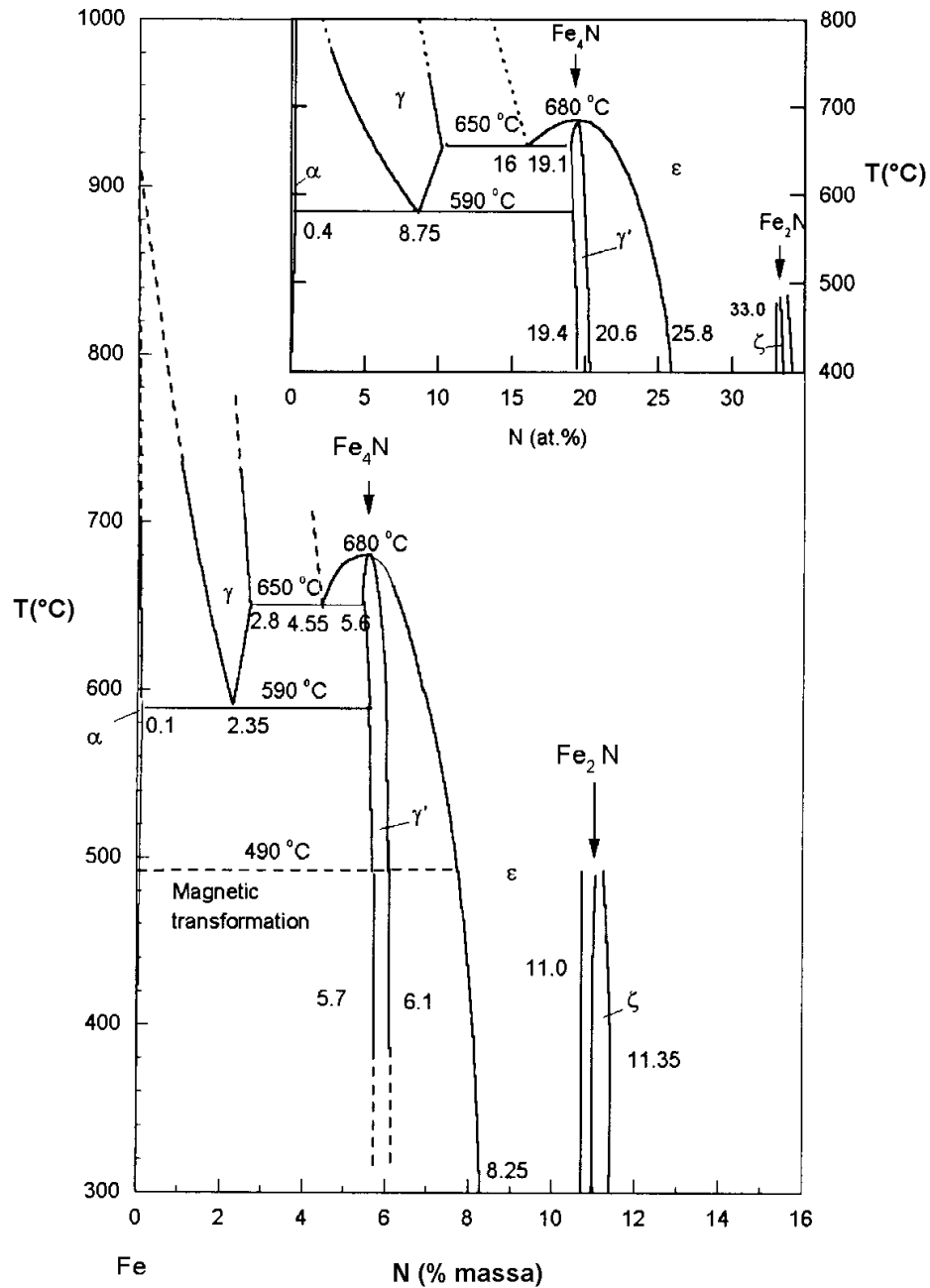


Figura 2-Diagrama de equilíbrio Fe-N (Hansen e Anderko, 1958).

A fase α'' (Dijkstra, 1949) é uma fase intermediária entre o ferro- α e γ' , enquanto que a fase γ' se apresenta numa estreita faixa de composições desde 5,7 até 6,1% N (% massa) e até os 680°C, numa apreciável faixa de composições coexistindo com o ferro- α até temperaturas próximas dos 592°C, com o ferro- γ na faixa de temperatura de 592 a 650°C e com a fase ε em todas as temperaturas inferiores a 680°C (Wriedt et al, 1987).

A fase do nitreto ε é estável numa faixa de composições desde 4,5 até 11% N até temperatura de 680°C e coexiste com a fase α abaixo dos 500°C (Wriedt et al, 1987). A fase α apresenta-se na estreita faixa entre 11,1 e 11,35% N e a temperaturas inferiores a 500°C.

2.3-Sistema Cr-N

O diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Cr-N pode ser observado na Figura 3 (Frisk, 1991).

Verifica-se a presença da fase do nitreto Cr_2N (hcp) numa estreita faixa por volta do 11% de teor de nitrogênio, alargando-se até atingir a temperatura de 1647°C onde começa a estreitar-se até convergir em 1750°C. O parâmetro de rede desta fase foi medido por Buijnsters et al, determinando um valor de 4,811 Å (Buijnsters et al, 2003),

A outra fase presente neste sistema, o nitreto CrN (Sikkens et al, 1983 e Buijnsters et al, 2003) é observada começando a divergir perto dos 21% N e se alargando bem lentamente até os 1635°C, onde o mesmo começa a estreitar para convergir em 1710°C. Esta fase apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, similar à do NaCl, com parâmetro de rede entre 4,147 e 4,192 Å, como medido por Xu et al (Xu et al, 2002).

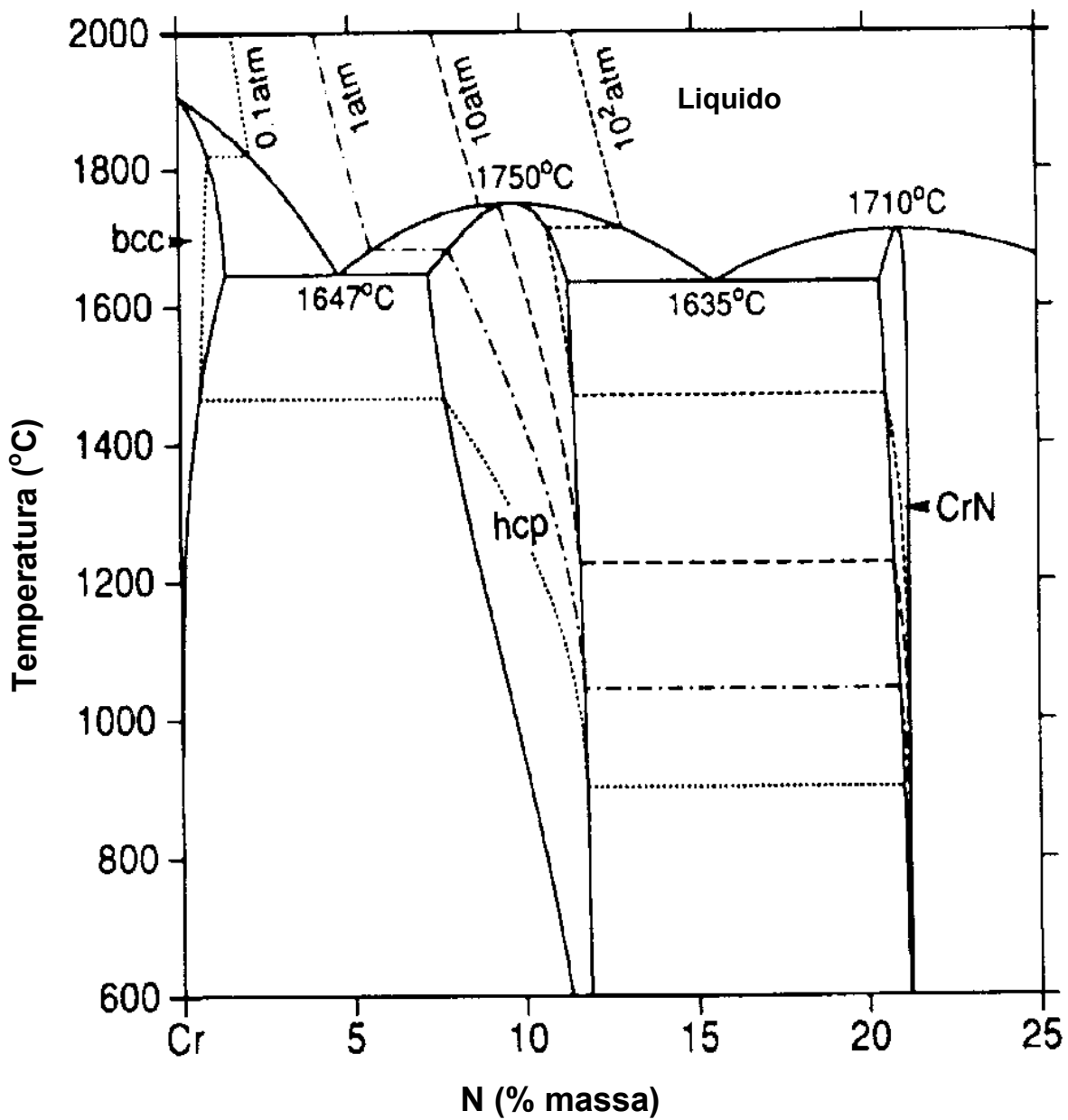


Figura 3-Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Cr-N (Frisk, 1991).

2.4-Sistema ternário Fe-Cr-N

Segundo Gavriljuk e co-autores (Gavriljuk e Berns, 1999), numa atmosfera de nitrogênio a dissolução do mesmo no ferro é governada pela reação:



com uma constante de equilíbrio para uma temperatura T, dada por

$$k_N = \frac{a_N}{\sqrt{P_N}} = \frac{f_N \cdot [N]}{\sqrt{P_N}} \quad (2)$$

onde f_N é o coeficiente que relaciona a atividade química (a_N), do nitrogênio dissolvido, com sua concentração ($[N]$) dada em porcentagem de massa e P_N é a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera. Isto implica a validade da lei de Sievert $[N] \sim (P_N)^{1/2}$ (Kubaschewski et al, 1993 e Anson et al, 1996). A concentração de nitrogênio dissolvido no aço pode ser mudada pela adição de um elemento de liga **X**, com o qual o coeficiente de atividade se ajusta segundo

$$f_N^X = \frac{[N]_{Fe}}{[N]_{Fe-X}} \quad (3)$$

onde $[N]_{Fe}$ é a porcentagem, em massa, de nitrogênio dissolvido no ferro puro e $[N]_{Fe-X}$ é o nitrogênio dissolvido na liga.

A influência do elemento de liga dissolvido [X], em porcentagem em massa, na atividade do nitrogênio pode ser obtida mediante uma expansão em séries de Taylor, onde os parâmetros de interação de primeira e segunda ordem são e_N^X e r_N^X , respectivamente, e o efeito do nitrogênio nele mesmo é e_N^N (Anson et al, 1996). Portanto:

$$\log f_N^X = e_N^X[X] + r_N^X[X]^2 + e_N^N[N] \quad (4)$$

No equilíbrio, a taxa de reação da equação (1) é a mesma em ambas as direções e a energia livre de solução ΔG é zero. Assim

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln(k_N) = 0 \quad (5)$$

onde R é a constante universal dos gases. Tomando-se a energia livre padrão de solução ΔG_o relativa aos valores padrão da entalpia ΔH_o e a entropia ΔS_o obtemos,

$$\Delta G_o = -RT \ln(k_N) = \Delta H_o - T\Delta S_o \quad (6)$$

Finalmente, das equações (5) e (6) podemos estabelecer a relação entre o teor de nitrogênio [N] no aço e os parâmetros que intervêm no processo,

$$\ln[N]_{Fe-X} = \ln[P_N] - \ln(f_N^X) - \frac{\Delta H_o}{RT} - \frac{\Delta S_o}{R} \quad (7)$$

Assim, o aumento da pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa e a adição de um elemento de liga X, com parâmetro de interação e_N^X negativo, permitirão a solução do nitrogênio no aço.

Devido a ΔH_o ser proporcional a e_N^X , a liga ternária de alto teor de cromo ($e_N^X < 0$, ver Tabela 1 (Satir-Kolorz et al, 1990 e Schürmann e Kunze, 1967)) apresentará diminuição da solubilidade do nitrogênio em todas as três fases quando aquecidas, como se ilustra na Figura 4 (Zeng et al, 1989 e Feichtinger e Zeng, 1991).

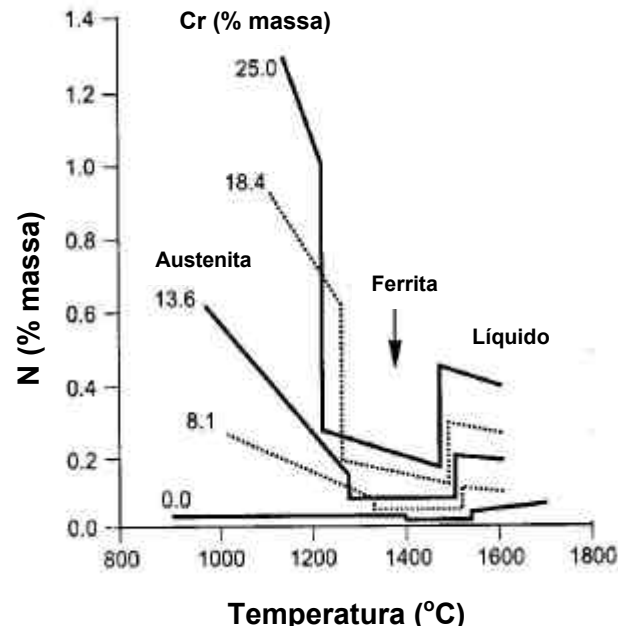


Figura 4. Solubilidade do nitrogênio na liga Fe-Cr em equilíbrio com nitrogênio a 1 atm de pressão (Zeng et al, 1989 e Feichtinger e Zeng, 1991).

Tabela 1-Elementos de liga e seus respectivos parâmetros de interação de primeira e segunda ordem e_N^X e r_N^X (Schürmann e Kunze, 1967).

X	e_N^X	r_N^X
Ti	-0,930	-
V	-0,098	$(6,2/T)-0,00005$
Nb	-0,050	$(5,14/T)-0,0018$
Cr	-0,048	$(3,3/T)-0,001$
Mn	-0,021	$(0,80/T)-0,00038$
Mo	-0,013	0,000079
W	-0,002	-
Cu	0,006	-
Co	0,010	-
Ni	0,011	0,000035
Al	0,040	-
Si	0,043	-
B	0,083	-
C	0,118	$(-28/T)+0,035$
N	0,13	-

2.4.1-Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-N

Ligando elementos de parâmetro de interação negativo ao ferro e evitando-se os de signo positivo (Tabela 1), pode-se aumentar a quantidade de nitrogênio absorvido pelas ligas de ferro. O Nb, V e Ti são pouco usados devido à alta estabilidade de seus respectivos nitretos o qual dificulta sua solução no estado sólido. Todos estes elementos (com $e_N^X < 0$), exceto o Mn, são estabilizadores do ferro α , sendo o Mn junto ao Cr a base para o desenvolvimento dos aços austeníticos sem níquel. No presente trabalho será estudada a contribuição do cromo para a absorção de nitrogênio na atmosfera da DLA para ligas de ferro. Trabalhos posteriores poderão ser realizados com ligas mais complexas que incluam elementos estabilizadores da fase austenítica.

Na Figura 5 é apresentado o diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Fe-Cr-N a 1000°C (Hertzman e Jarl, 1987). Os números que aparecem na figura correspondem à atividade do nitrogênio expressada como $[P_N(\text{atm})]^{1/2}$. A fase α representa o nitreto de cromo Cr_2N assim como $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{N}$ representa o nitreto de cromo CrN (Frisk, 1990).

O nitrogênio amplia o campo de existência da austenita até um teor de 20,8% Cr (% em massa) como se observa na Figura 5. Também se podem observar as fronteiras das fases γ , α , $\gamma+\alpha$, $\gamma+\epsilon$, $\gamma+\text{CrN}$, $\gamma+\epsilon+\text{CrN}$, $\gamma+\alpha+\epsilon$ e $\alpha+\epsilon$.

O resfriamento suficientemente rápido desde uma alta temperatura no campo austenítico permite a obtenção da fase martensítica (DeCristofaro e., Kaplow, 1977 e Gavriljuk e Berns, 1999), com altos teores de nitrogênio (>0,08% em massa).

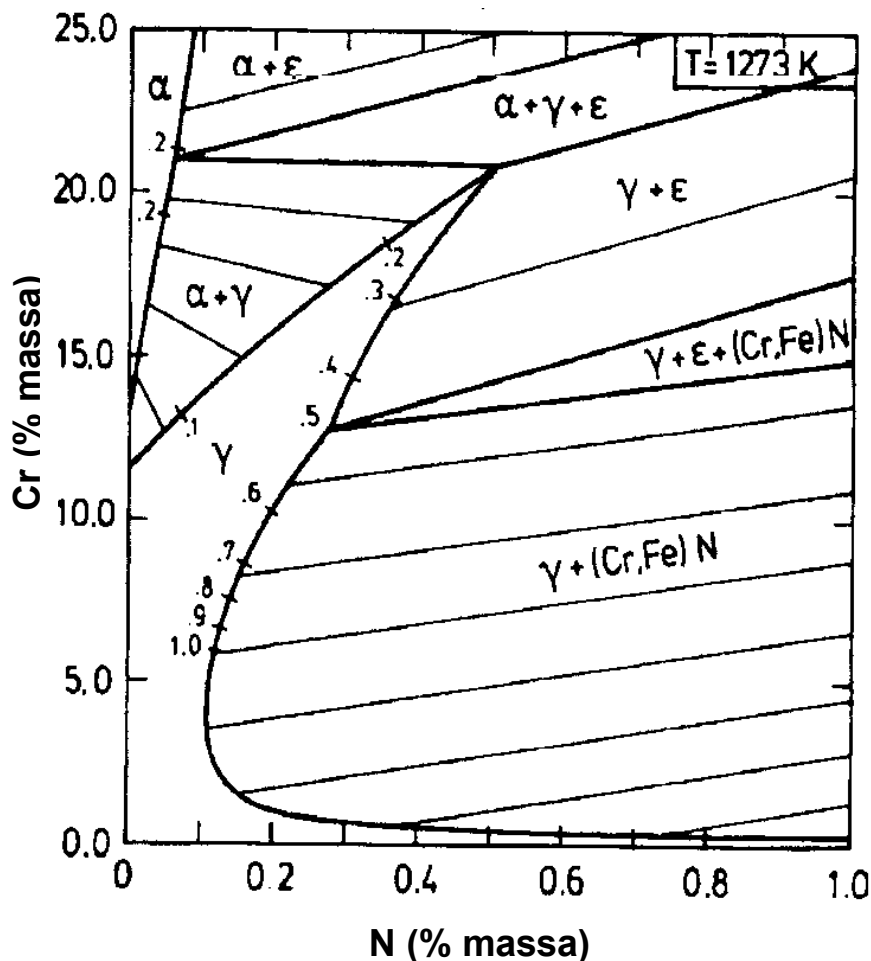


Figura 5-Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Fe-Cr-N a 1000°C (Hertzman e Jarl, 1987).

Uma estrutura austenítica homogênea à temperatura ambiente pode ser obtida adicionando-se elementos de liga, Ni, Co e Mn, ao sistema ternário Fe-Cr-N (Whittenberger et al, 1957, Qiu, 1993, Uggowitzer et al, 1996, Gavriljuk et al, 2000 e Valentini et al, 2003), mas só o Mn aumenta a solubilidade do nitrogênio (ver Tabela 1). O carbono também estabiliza a austenita assim como diminui a solubilidade do nitrogênio na liga, devido ao fato de ocupar os mesmos sítios intersticiais do nitrogênio (Gavriljuk et al, 2000).

2.4.2-Difusão do nitrogênio na liga Fe-Cr

A superfície da liga Fe-Cr em contato com a atmosfera de nitrogênio no forno, apresenta uma situação de equilíbrio governado pela equação (1), como se ilustra na Figura 6. Em concordância com a equação (7), este equilíbrio é dependente da temperatura e concentração de cromo na liga bem como da pressão parcial de nitrogênio da atmosfera gasosa.

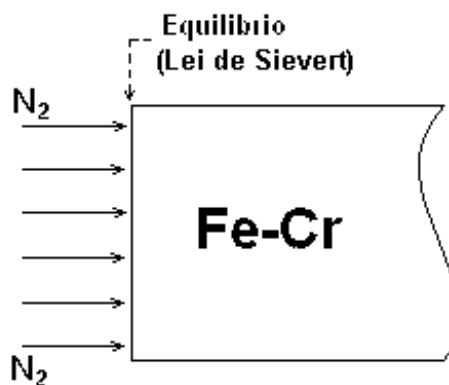


Figura 6. Superfície da liga Fe-Cr em contato com uma atmosfera de nitrogênio.

Devido à baixa solubilidade do nitrogênio na rede da fase α (Kumar et al, 1983) (ver Figura 4) ocorre mais facilmente a precipitação de nitretos, os quais conferem uma estrutura dura, mas frágil, à liga Fe-Cr. No regime da fase γ consegue-se maior solubilidade do nitrogênio (Berns e Siebert, 1996), a qual aumenta com a diminuição da temperatura (Nakamura e Takaki, 1996). Diminuindo-se a temperatura também se diminui o coeficiente de difusão do nitrogênio na liga, dificultando sua difusão para o interior do material conforme a segunda lei de Fick. Assim, requer-se maior tempo, t , para a solução do nitrogênio até uma profundidade x onde $x \sim (t)^{1/2}$.

3-FUNDAMENTOS DAS DESCARGAS ELETRICA EM GASES

3.1-Comportamento de um gás submetido a um campo elétrico

Todo gás em condições normais contém determinado número de elétrons e íons livres. Ao nível do mar a atmosfera da terra contém, em média, 1000 íons positivos e negativos por centímetro cúbico, devido à radiação cósmica e ultravioleta e à radioatividade.

Na ausência de um campo elétrico, no gás, apresenta-se um equilíbrio no qual a taxa de produção de partículas carregadas é igual à taxa de recombinação. Agora se colocando no meio gasoso, dois eletrodos metálicos conectados a uma fonte de tensão elétrica variável, pode-se obter uma descarga elétrica com passagem de corrente. A relação Corrente-Voltagem é ilustrada na Figura 7 (Essam, 1971).

Aumentado bem lentamente a diferença de potencial nos eletrodos é observada uma corrente devida aos elétrons e íons existentes no meio gasoso. As pequenas correntes apresentadas, não alteram o equilíbrio do gás e, seu valor, só depende da velocidade com que os íons e elétrons chegam aos eletrodos. Assim, a corrente aumenta quase linearmente com o potencial aplicado aos eletrodos.

Aumentando ainda mais o potencial nos eletrodos, a maior parte dos elétrons e íons que chegam aos eletrodos é neutralizada. Assim, aumenta a taxa de recombinação dos elétrons e o incremento da corrente com o potencial é reduzida gradualmente, até o ponto no qual, o número de partículas carregadas produzidas no volume do gás, é igual ao número que alcançam os eletrodos. A partir deste momento, a corrente da descarga independe do potencial aplicado, encontrando-se na região de saturação (Howatson, 1976).

Continuando ao longo da região de saturação, com aumentos sucessivos da voltagem, pode-se atingir um incremento exponencial da corrente (região de Townsend), devido à presença de elétrons com energias suficientes para gerar novos íons e elétrons, por colisão com os átomos neutros do gás. Aliás, caso o potencial seja suficientemente alto, os íons são acelerados para o cátodo e podem extrair elétrons secundários da sua superfície, aumentando ainda mais a ionização.

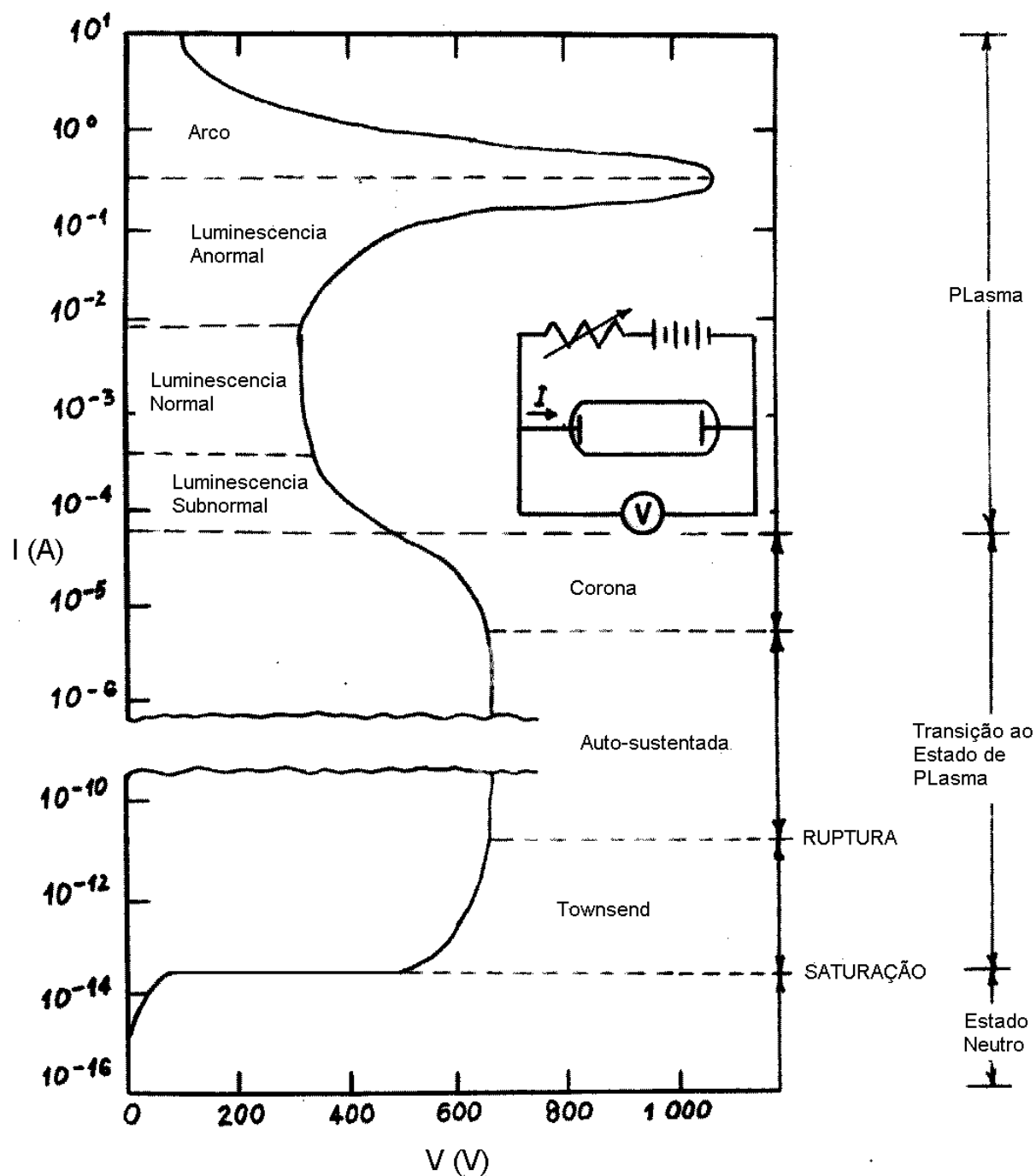


Figura 7-Relação Corrente-Voltagem para o neônio a 1 Torr de pressão com eletrodos circulares de 2 cm de diâmetro, separados 50 cm (Essam, 1971).

Aumentos adicionais de potencial resultam no acréscimo da produção de cargas por colisão dos elétrons com os átomos neutros do gás e por emissão de elétrons secundários do cátodo. Isto permite que a corrente continue aumentando, até ocorrer o colapso do potencial através da descarga. Esta repentina transição, denominada ruptura, apresenta aumento de várias ordens de grandeza, na corrente para pequenos aumentos do potencial. Ocorrendo a ruptura, temos uma descarga auto-sustentada, pois o número de elétrons secundários extraídos do cátodo é suficiente para manter a descarga. Além disso, a descarga torna-se luminescente.

O aumento da corrente continua até se chegar à região da descarga corona, caracterizada pela formação de uma carga espacial que gera um campo elétrico não homogêneo.

Posteriores aumentos da corrente provocam uma reorganização dos portadores de carga e uma queda da voltagem até se alcançar um nível de tensão baixo, a partir do qual, a corrente aumenta sem se apresentar importantes variações no potencial. Estas são as regiões de luminescência subnormal e normal, respectivamente (Graves e Jensen, 1986). O aumento da corrente elétrica sem variação do potencial na descarga normal é consequência do aumento da superfície do catodo em contato com a região luminescente. Nesta situação, ocorre um acréscimo da área do cátodo bombardeado por íons, resultando num aumento correspondente de emissão de elétrons secundários. Com isto, a taxa de ionização e a corrente aumentam. Após o recobrimento total do catodo pela região luminescente, ocorre um novo incremento exponencial da corrente em função da voltagem, caracterizando a descarga anormal (Nasser, 1971).

Finalmente, mais aumento da corrente dará lugar a uma nova forma de descarga, conhecida como descarga de arco devido à intensidade de seu brilho. Nesta região, os efeitos da temperatura são importantes (ionização térmica), bem como a recombinação dos íons e elétrons no volume do gás (Essam, 1971).

Neste trabalho, em razão do total envolvimento do catodo pela descarga luminescente, resultando num processamento uniforme, será usada a descarga anormal que é descrita a seguir.

3.2-Descarga luminescente anormal (DLA)

A Figura 8(a) ilustra um dos esquemas experimentais mais usados em processos utilizando descargas em regime anormal e na Figura 8(b) é mostrada a distribuição de potencial entre os eletrodos da mesma.

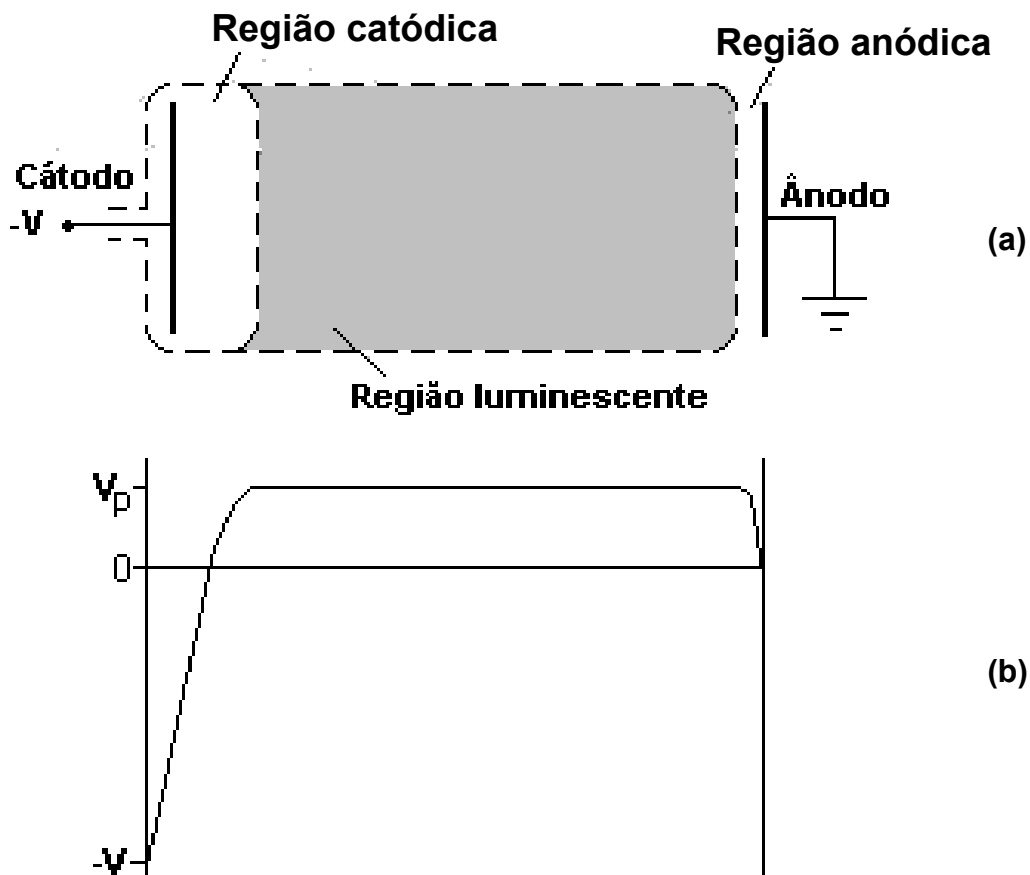


Figura 8-Descarga luminescente anormal: Regiões (a) e distribuição de potencial (b) entre os eletrodos (Chapman, 1980).

O anodo é aterrado ($V=0$) e o catodo é conectado ao potencial negativo da fonte. V_p constitui o potencial do plasma. A região luminescente tem um potencial aproximadamente constante (Chapman, 1980) com os campos elétricos observados na região catódica (intenso) e anódica (fraco). Outra característica da DLA é o produto PL (P: Pressão e L: Comprimento da região catódica), que se mantém aproximadamente constante. Cada uma das regiões da descarga é descrita a seguir.

3.2.1-Região catódica

É a parte mais importante da descarga onde se apresenta a maior queda de potencial desde o cátodo até a borda limite da luminescência negativa: $V+V_p$. Os íons positivos que provem da luminescência negativa bombardeiam o cátodo extraindo dele os elétrons secundários necessários para manter a descarga (Engel, 1994).

Perto da superfície catódica, antes que os elétrons secundários ganhem velocidade apreciável, forma-se uma carga espacial negativa. Em razão do forte campo elétrico da região catódica, os elétrons secundários adquirem uma grande energia cinética e apresentam uma seção de choque, elétron-molécula, pequena, ocorrendo poucas colisões ionizantes e resultando na escuridão característica desta região da descarga (Howatson, 1976). Os elétrons são fortemente acelerados para a região luminescente adquirindo energia suficiente para produzir ionização intensa dos átomos ou moléculas do gás, enquanto os íons positivos, acelerados para o cátodo colidem com as moléculas ou átomos neutros trocando sua carga, gerando um átomo neutro rápido e um íon lento. Assim, modifica-se a distribuição de energia das partículas que chocam com o cátodo. Nesta região a corrente, em sua maioria, é devida aos íons positivos e apresenta uma carga espacial positiva (Chapman, 1980).

A Figura 9 apresenta um esquema dos processos de interação mais importantes, iniciados pelos íons na região catódica: Troca de carga, arrancamento de átomos do cátodo, retro-deposição (Lawall, 2001), geração de fótons ($h\nu$) e emissão de elétrons secundários (e^-).

O bombardeamento das partículas energéticas (íons e átomos ou moléculas rápidas) resulta no aquecimento do catodo, ativando processos térmicos (German, 1996) além de produzir um rearranjo estrutural.

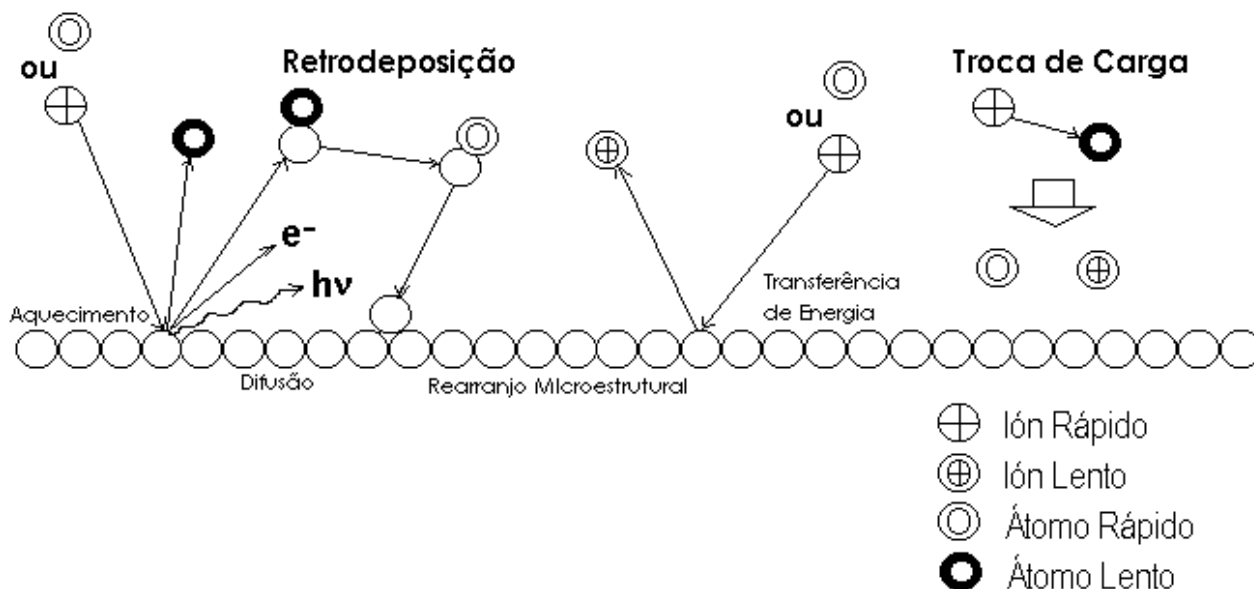


Figura 9-Interações na região catódica da DL.

3.2.2-Região luminescente

Os elétrons secundários, gerados no cátodo e acelerados na região catódica, transferem sua energia cinética para os átomos ou moléculas neutras, gerando excitação e ionização intensa do gás nesta região, resultando na sua grande luminosidade. A densidade eletrônica diminui devido à recombinação e difusão até a carga total tornar-se zero e o potencial constante (Chapman, 1980). Nesta região é gerada a maior parte dos íons e também algumas moléculas dissociadas, havendo por tanto a criação de espécies ativas que poderão reagir com o cátodo ou transferem sua energia cinética às partículas neutras que também colidirão com o cátodo.

3.2.3-Região anódica

O anodo da descarga DLA serve somente para coletar os elétrons, na mesma forma do que uma sonda eletrostática (Langmuir e Mott-Smith, 1924). Perto do anodo encontra-se o espaço escuro anódico, que apresenta uma queda de potencial (queda

anódica), da ordem do potencial de ionização do gás. O ânodo atrai elétrons da luminescência formando-se uma carga espacial para ajustar as densidades de corrente, eletrônica e iônica da luminescência, aos valores requeridos para conduzir a corrente da descarga à superfície anódica. O anodo, agora é atingido pelos íons de baixa energia cinética e pelos elétrons com energia suficiente para superar a queda de potencial da região anódica, enquanto que repele os elétrons com pequenas energias. Nesta região, da mesma forma que na região catódica, não ocorre nem ionização nem excitação significativa do gás.

3.2.4-Efeito da variação da pressão

A pressão numa descarga elétrica em regime anormal está relacionada com o comprimento da região catódica por meio da seguinte lei: o comprimento da região catódica é inversamente proporcional à pressão. A pressões baixas a maior parte da região inter-eletródica é ocupada pela região catódica e para pressões de ~1 mTorr ocupa todo o espaço da mesma. Nestas condições o livre percurso médio, para as colisões ionizantes, torna-se grande e a taxa de ionização é insuficiente manter a descarga (Chapman, 1980).

A alta pressão a região catódica reduz-se, sendo quase invisível à pressão superior a 50 Torr, e os elétrons secundários do cátodo não tem a energia suficiente para produzir ionização importante no volume do gás, devido à grande quantidade de colisões que diminuem a sua energia. Assim, a faixa de pressão para a manutenção de uma descarga elétrica estável em corrente contínua é tipicamente entre 50 mTorr e 50 Torr.

3.2.5-Aplicações tecnológicas da DLA

Devido à baixa temperatura do gás e a alta temperatura dos elétrons (T_e), em um plasma frio (ou fora do equilíbrio) de uma DLA em um gás molecular a baixa pressão (Verprek, 1974), podem-se obter condições favoráveis para a deposição de filmes finos (Rickerby e Matthews, 1991) crescimento de cristais (Maissel e Gland, 1970). Através de um plasma também se podem gerar atmosferas favoráveis para novas reações químicas

e produção de compostos difíceis de se obter pelas técnicas convencionais (Hollahan e Bell, 1974).

A eficiência de um processamento por plasma depende da geometria e material do reator e do tipo de excitação da descarga, potência fornecida, pressão de trabalho, taxa de fluxo e composição da mistura gasosa, material e localização do substrato dentro do reator e tempo do processo. Todas estas grandezas estão intimamente relacionadas com os parâmetros necessários para o processamento de interesse como a temperatura, taxas de reação, taxa de sputtering, etc.

A grande variedade de plasmas obtidos a baixas pressões tem permitido aplicações de uma grande variedade de técnicas como a gravura, sputtering reativo e não reativo (Chapman, 1980), polimerização (Sarmiento, 1991), síntese de materiais compostos (Sarmiento, 1998) e aplicações na metalurgia (Spedding, 1969).

Trabalhos recentes utilizando DLA em corrente contínua tem permitido desenvolver pesquisas no campo da nitretação (Maliska et al, 1997) e novas aplicações como a remoção de ligantes (Santos et al, 2000) e a sinterização de peças produzidas na metalurgia do pó convencional e por moldagem de pó por injeção (Wendhausen, 2000).

3.2.6-Absorção de nitrogênio por ligas de ferro na DLA

A absorção de nitrogênio por ligas de ferro pode ser realizada no cátodo da DLA através de uma mistura gasosa contendo nitrogênio, argônio e hidrogênio (Venugopalan, 1987). Os processos elementares da interação entre as espécies ativas do plasma de nitrogênio e a superfície da liga, não são bem compreendidos na atualidade. Na Figura 10 é apresentado um esquema da seqüência de etapas que podem acontecer durante a interação plasma-superfície, numa atmosfera composta de hidrogênio e nitrogênio.

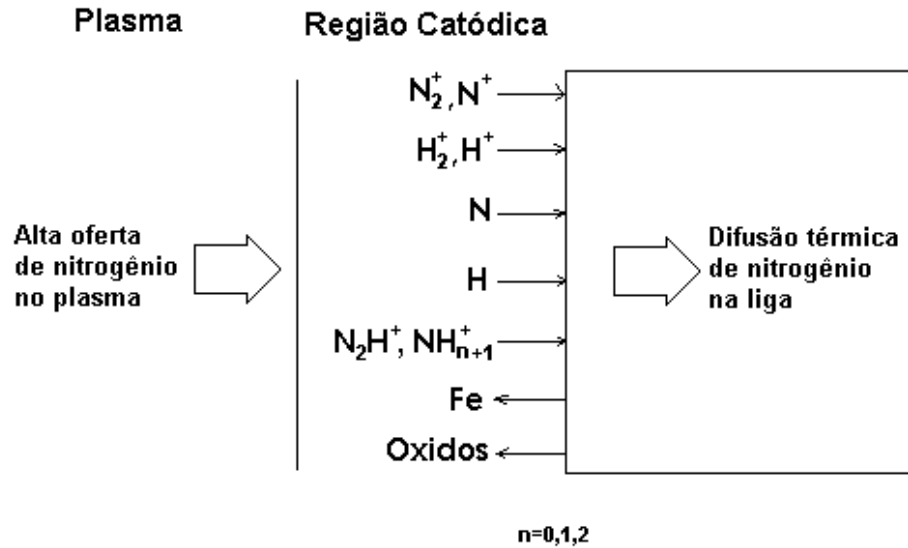
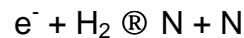
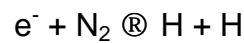


Figura 10-Descrição do processo de absorção de nitrogênio por uma liga de ferro numa DLA através de uma mistura gasosa N_2+H_2 .

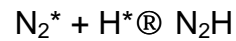
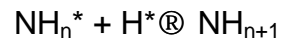
As espécies que contribuem para elevar a oferta de nitrogênio na região catódica são geradas no plasma, fora do equilíbrio, da DLA. Nesta região podem ocorrer reações de dissociação das moléculas diatômicas N_2 ou H_2 por impacto eletrônico:



e também por colisão de moléculas excitadas:



Os átomos e moléculas diatômicas podem reagir entre si, gerando compostos de hidrogênio e nitrogênio segundo as reações:



onde $n=0,1,2$.

Já na região catódica, estas espécies adquirem energia suficiente para bombardear a superfície da liga e garantir uma efetiva transferência de nitrogênio da atmosfera gasosa para a superfície da liga. Esta transferência de nitrogênio gera um alto gradiente de concentração de nitrogênio na superfície da liga, o qual favorece sua eficiente difusão para o interior da mesma (Rickerby, 1991). O bombardeamento da superfície da liga, além da extração de átomos de seus componentes, também contribui para sua limpeza e retirada de óxido, assistido pelas boas qualidades redutoras da atmosfera N_2+H_2 .

4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1-Preparação das ligas Fe-Cr

As ligas Fe-Cr foram preparadas a partir do pó de ferro carbonila serie CL fornecido pela BASF e do pó da liga Fe-Cr serie LCFC-TR-74xD fornecido pela E. W. Winter Inc. & Co. As características dos pós são apresentadas nas Tabelas 2 e 3 (BASF, 2000 e Winter, 2000).

Tabela 2-Características do pó de ferro carbonila serie CL da BASF (Product, 2000).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA		DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO	
Elemento	% (em peso)	Tamanho (mm)	% (em peso)
Fe	>99,5		
C	≤0,05	5,0	<10
O	<0,2		
N	≤0,01	10,0	<50
Ni	<0,01		
Cr	<0,015	25,0	<90
Mo	<0,002		

Tabela 3-Características do pó de Fe-Cr serie LCFC-TR-74XD da E. W. Winter Inc. & Co (Low, 2000).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA		DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO	
Elemento	% (em peso)	Tamanho (mesh)	% (em peso)
Cr	74,7	+50*	0
C	0,033	-50, +50	0,1
Si	0,45	-60**, +325***	96,1
P	0,02	-325	3,8
S	0,002		

*297μm

**250μm

***45μm

Uma fração do pó da liga de Fe-Cr com tamanho de partícula inferior a 45 μm foi selecionada por peneiramento. As amostras com as composições desejadas foram obtidas através da adição de diferentes percentuais da liga de Fe-Cr ao pó de ferro puro, obtendo-se assim amostras com teores de 0, 13, 18, 23 e 28 % em massa de cromo. Às diversas misturas de Fe-Cr+Fe, foi adicionado 0,6% de estearato de zinco ($[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2]_2\text{Zn}$), o qual atua como lubrificante facilitando o processo de compactação. Os pós metálicos e o estearato de zinco foram misturados durante uma hora em um misturador rotativo em forma de “Y” a uma velocidade de 45 rpm.

Depois de misturados os pós, as amostras foram compactadas a uma pressão de 400 MPa em uma matriz cilíndrica de duplo-efeito fabricada em metal duro com diâmetro de 9,5 mm. As alturas do compactado variaram entre 3,5 e 4,5 mm.

Após o processo de compactação procedeu-se a remoção do lubrificante (o estearato de zinco) a 500°C e a homogeneização da liga Fe-Cr a 1300°C durante 30 e 240 minutos, respectivamente, em um forno resistivo com câmara de Al_2O_3 . Na câmara do forno foi mantida uma atmosfera controlada passando-se um fluxo de hidrogênio a 1 atm de pressão. Na Figura 11 é mostrado o ciclo térmico usado para a remoção do lubrificante e para a homogeneização da liga.

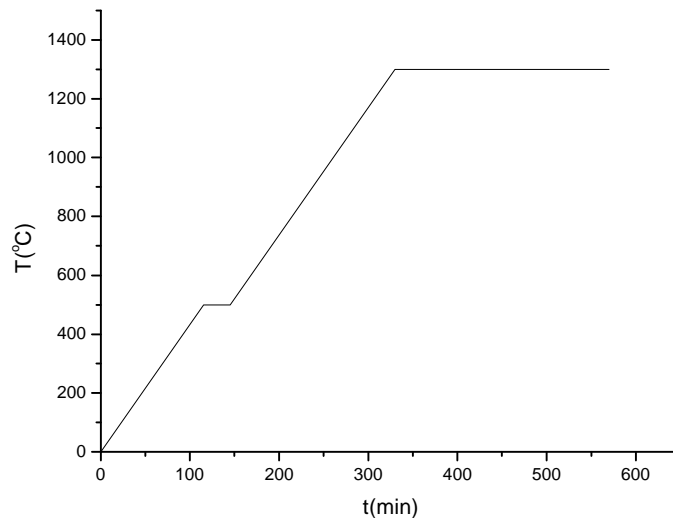
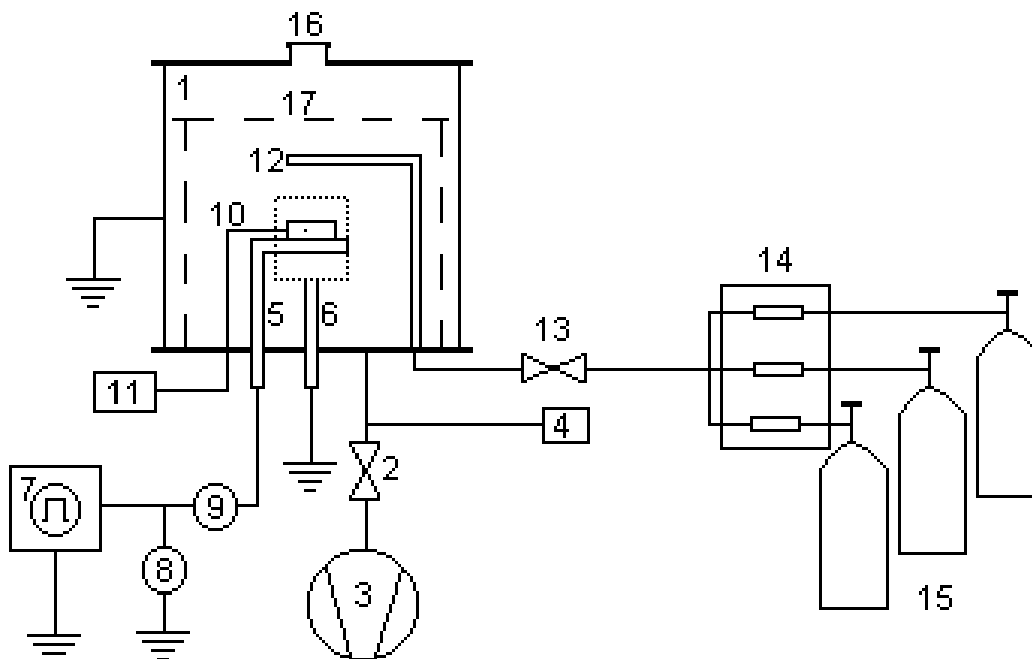


Figura 11-Ciclo térmico realizado para a remoção de lubrificante e para a homogeneização da liga Fe-Cr.

4.2-Absorção de nitrogênio sob descarga luminescente anormal

O reator utilizado para o tratamento das amostras homogeneizadas da liga Fe-Cr nas atmosferas argônio+hidrogênio e nitrogênio+hidrogênio é ilustrado na Figura 12.



- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1-Câmara do reator | 10-Termopar |
| 2-Válvula de vácuo | 11-Registro de temperatura |
| 3-Bomba Mecânica | 12-Entrada de gases |
| 4-Medidor de vácuo | 13-Válvula de entrada de gases |
| 5-Eletrodo plano | 14-Reguladores de fluxo |
| 6-Eletrodo cilíndrico | 15-Gases |
| 7-Fonte de corrente continua | 16-Janela ótica |
| 8-Voltímetro | 17-Anteparos térmicos |
| 9-Amperímetro | |

Figura 12-Esquema do reator utilizado para gerar a DLA nas atmosferas Ar+H₂ e N₂+H₂.

A câmara (1) do reator foi fabricada em aço inoxidável, e constitui-se de um tubo cilíndrico de 310 mm de diâmetro, 400 mm de altura e 6 mm de espessura. Duas tampas circulares de 350 mm de diâmetro e 9 mm de espessura são acopladas ao cilindro através de vedações de silicone em forma de anel. Na tampa inferior são conectadas: a bomba mecânica de duplo-estágio (3), um medidor de pressão absoluta a capacitância (4) para a faixa de 0 até 10 Torr com um fundo de escala de 10^{-3} Torr, uma entrada de gases (12), passagem das conexões elétricas para os eletrodos (5) e (6) e o termopar tipo K (10). Os eletrodos estão eletricamente isolados mediante tubos de Al_2O_3 os quais por sua vez estão contidos em tubos de vidro (para garantir uma boa vedação, o conjunto eletrodo-tubo de vidro-tubo de cerâmica foi colado com resina epoxi), enquanto o termopar está isolado por um capilar de vidro (o capilar de vidro e o termopar também foram vedados com resina epoxi); tanto o capilar de vidro do termopar quanto as cerâmicas dos eletrodos foram protegidas com luvas metálicas fabricadas em aço ABNT 1020. Um dos eletrodos constitui o suporte da amostra da liga Fe-Cr e da amostra de referência utilizada para a medida da temperatura (ver Figura 13), e o outro é constituído por um cilindro de 30 mm de diâmetro e 50 mm de altura fabricado em aço ABNT 430. O suporte das amostras é constituído por uma chapa do mesmo aço AISI 430 soldada a uma haste de aço ABNT 1020.

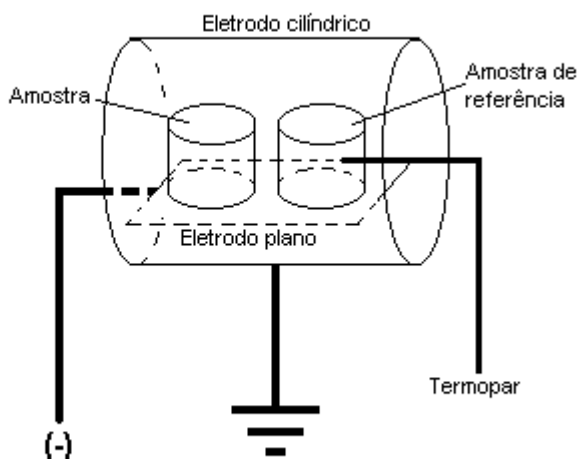


Figura 13-Detalhe dos eletrodos e das amostras da liga Fe-Cr e de referência.

Duas configurações foram escolhidas para promover a absorção de nitrogênio na amostra: catodo e anodo. Na geometria catodo o suporte da amostra foi conectado ao terminal negativo da fonte sendo o aquecimento obtido por impacto direto dos íons e átomos neutros rápidos. Na geometria anodo o eletrodo externo foi conectado ao negativo da fonte e o suporte da amostra aterrado. Neste último caso, o eletrodo externo foi aquecido por bombardeamento e o aquecimento da amostra ocorreu por radiação térmica a partir do catodo. A transferência de calor ocorre de forma eficiente em razão do confinamento dos eletrodos. É relevante lembrar que, na configuração do tipo anodo, a amostra foi submetida ao bombardeamento de elétrons e íons de baixa energia.

A potência elétrica é fornecida ao plasma por uma fonte de corrente contínua pulsada (7) que proporciona um sinal de forma retangular de largura variável, no tempo (0-180 μ s), através da qual se realiza o ajuste da potência transferida à descarga e, portanto, da temperatura da amostra. A tensão máxima da fonte foi mantida em 700 V.

A corrente e a voltagem média da descarga são medidas no voltímetro (8) e no amperímetro (9), respectivamente, enquanto que a temperatura da amostra é lida no registro de temperatura (11). A válvula (13) permite a entrada da mistura gasosa na câmara a qual é controlada pelos reguladores de fluxo (14). Os gases (15) utilizados foram Ar, N₂ e H₂ de grau analítico (99,999% de pureza).

Na seqüência será descrito detalhadamente o conjunto de experimentos realizados para estudar os parâmetros fundamentais do processo de absorção de nitrogênio na DLA.

4.2.1-Estudo da influência da temperatura

Este estudo foi realizado na configuração catodo. O processo foi iniciado evacuando a câmara até uma pressão de aproximadamente 30 mTorr e em seguida foi estabelecido um fluxo de 8 cm³/s, de 80% Ar+20% H₂ a uma pressão de 10 Torr. Nestas condições foi iniciado o aquecimento da amostra, com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min, até uma temperatura de 900°C, permanecendo-se nesta temperatura durante 15 min para realizar a limpeza da amostra (Mafra, 1999). Terminada a limpeza da amostra foi estabelecido um fluxo de 4 cm³/s de 80% N₂ + 20% H₂ na mesma pressão de 10 Torr.

A seguir foi iniciada uma nova etapa de aquecimento até a temperatura T (entre 860 e 1100°C), que foi mantida por um período de 15 min para permitir a absorção de nitrogênio pela liga Fe-Cr. Finalizada a etapa de absorção de nitrogênio desligou-se a fonte de potência e a amostra foi resfriada na mesma atmosfera N_2+H_2 . O ciclo térmico descrito ilustra-se na Figura 14.

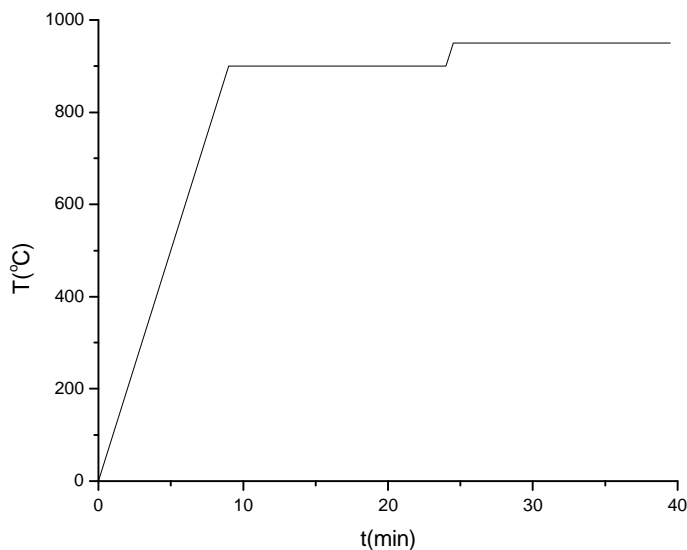


Figura 14-Ciclo térmico seguido durante a absorção de nitrogênio.

Para avaliar a repetibilidade do processo o procedimento, acima descrito, foi realizado duas vezes para todas as composições de cromo (0, 13, 18, 23 e 28% Cr) e para temperaturas na faixa de 860 até 1100°C. Após cada ciclo os eletrodos foram limpos com escova de aço e álcool.

A perda de massa, após o patamar de limpeza, foi avaliada em três amostras de cada composição com o fim de obter uma média representativa da massa perdida. Em cada uma destas amostras foi realizado o ciclo térmico da Figura 14, somente até o final do patamar de limpeza. Esta perda de massa será considerada na determinação do ganho de massa após o patamar de absorção de nitrogênio.

4.2.2-Estudo da influência da pressão parcial de nitrogênio

Nesta etapa do trabalho foi escolhida a temperatura de 950°C para o patamar de absorção do nitrogênio e realizou-se o mesmo procedimento descrito no item anterior. A pressão total da mistura gasosa, na câmara, foi mantida em 10 Torr, em fluxo de 4cm³/s. A pressão parcial de nitrogênio (na faixa de 4 a 10 Torr) foi variada modificando a composição da mistura gasosa. Por exemplo, para a pressão parcial de 4 Torr de nitrogênio, foi ajustado o fluxímetro de nitrogênio com a pressão medida de 4 Torr e a seguir introduzido hidrogênio até alcançar a pressão total de 10 Torr. No caso de pressão de nitrogênio em 10 Torr, a descarga foi gerada somente com este gás. Os valores para a pressão total e o fluxo total da descarga foram mantidos nos itens seguintes.

A temperatura de 950°C foi escolhida por ser uma temperatura intermediária que permitia observar um ganho de massa razoável em todas as composições.

4.2.3- Estudo da influência da configuração da DLA

Mantendo-se a temperatura do patamar de absorção de nitrogênio em 950°C durante 30 minutos e a pressão parcial de nitrogênio em 9,75 Torr (valor do máximo ganho de massa observado no item anterior), o mesmo procedimento realizado no item anterior na configuração catodo, foi também feito na configuração anodo descrita no item 4.2.

4.2.4-Estudo da influência do tempo

Com a amostra no catodo, T=950°C e P_N=9,75 Torr, estudou-se a absorção do nitrogênio variando o tempo para cada composição de cromo. Este procedimento também foi efetuado numa temperatura de 1100°C somente para a amostra com 28% Cr.

4.2.5-Estudo da influência do ciclo termico

Com a amostra no catodo foi realizado o ciclo térmico apresentado na Figura 15, para otimizar a introdução de nitrogênio na forma intersticial. Neste ciclo, depois de realizado o patamar de absorção de nitrogênio a 950°C (ver item 4.2.1), foi efetuada uma outra etapa de aquecimento até a temperatura de 1100°C que foi mantida durante 15 min.

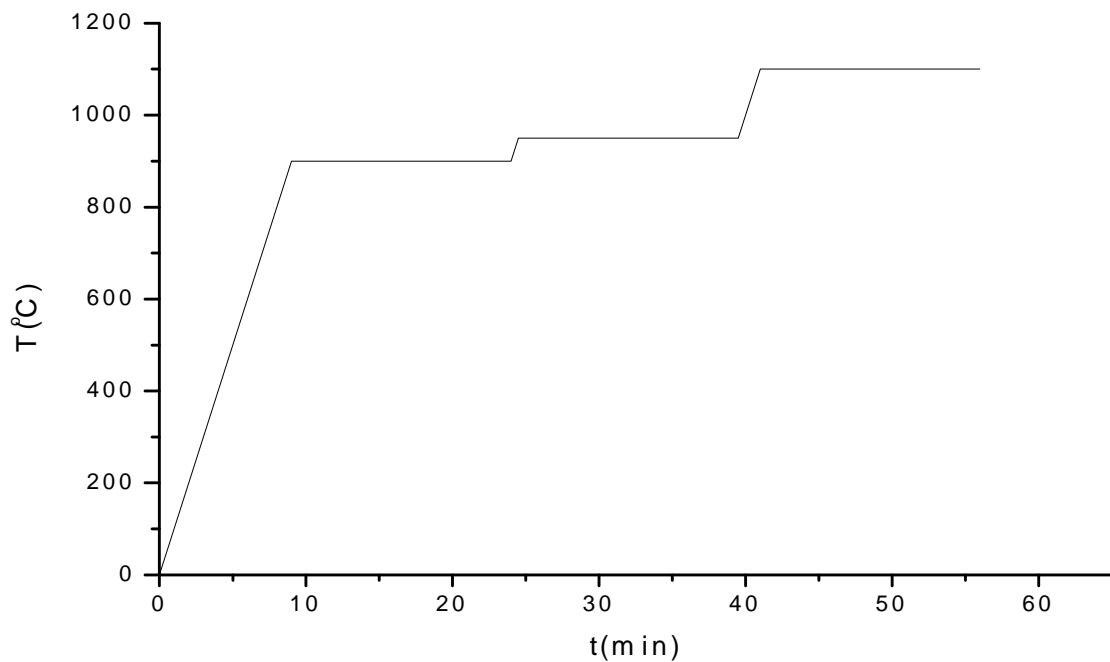


Figura 15-Ciclo térmico utilizando duas temperaturas durante a absorção de nitrogênio.

Este ciclo térmico também foi realizado para tempos de 30 min nos patamares de 950 e 1100°C.

4.3- Caracterização das amostras

A densidade das amostras de Fe-Cr foi determinada depois da sinterização e homogeneização no forno elétrico. A medida foi realizada a partir da massa, medida numa balança eletrônica digital com resolução de 0,0001 g e seu volume calculado a partir das dimensões geométricas, medidas com um micrômetro. Para este efeito foram selecionadas cinco amostras de cada composição.

A variação de massa de cada uma das amostras, após as etapas de limpeza e de absorção de nitrogênio, foi determinada utilizando a expressão

$$\Delta m = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

onde: Δm = Variação de massa da amostra

m_i = Massa da amostra antes do tratamento no plasma

m_f = Massa da amostra após o tratamento no plasma

A superfície das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e sua composição de ferro e cromo medida com a micro-sonda de energia dispersiva de raios-X (EDX).

As fases presentes na superfície das amostras foram estudadas por difração de raios-X (DRX), utilizando a radiação K_{α} do cobre. As fases foram identificadas com a ajuda da base de dados JCPDS.

A micro-estrutura também foi estudada por MEV. Para tal fim se fez o preparo metalográfico das mesmas, o qual compreendeu as seguintes etapas:

- Corte longitudinal com disco de diamante.
- Embutimento em baquelita.
- Lixamento com lixas 320, 400, 600, 1200, 1500.
- Polimento em alumina de 1 e 0,3 μm .

-Ataque químico com reagente Vilella (45 ml glicerol+15 ml HNO_3 +30 ml HCl (Petzow, 1978)):

Quatro ataques alternados com polimento de 10 s cada.

Além do estudo da micro-estrutura também foi medida, na imagem de elétrons retroespalhados do MEV, a profundidade de difusão do nitrogênio na liga.

O perfil de microdureza foi obtido para os diferentes tempos de tratamento e composições de cromo. Estas medidas foram realizadas num micro-durômetro Shimadzu modelo HMV-2 com uma carga de 25 g e um tempo de 20 s, após a preparação metalográfica das amostras.

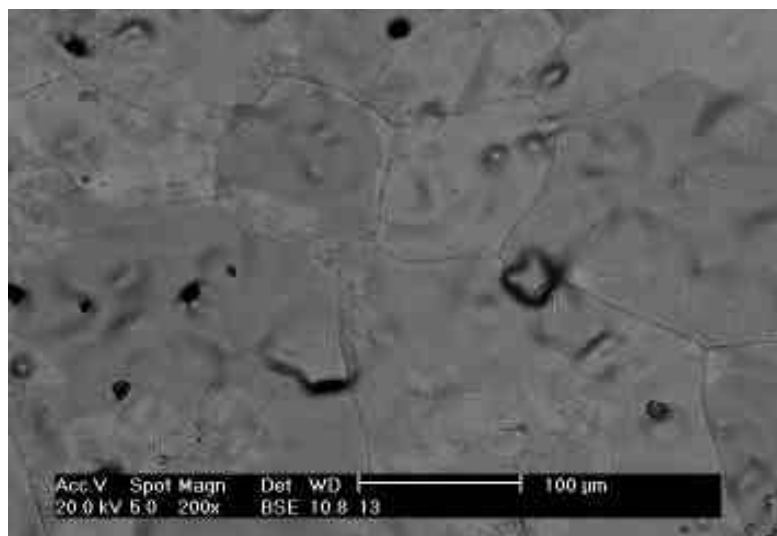
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados e discussões, são apresentados em quatro seções bem diferenciadas. Numa primeira seção são apresentados resultados e discussões referentes à obtenção de amostras sinterizadas no forno elétrico. A seguir, é estudada a influência da etapa de limpeza com relação à perda de massa da amostra. Na terceira seção é avaliada a introdução de nitrogênio na amostra usando a descarga luminescente, sob diferentes condições experimentais (temperatura, pressão parcial de nitrogênio, tempo e configuração da descarga), através de medidas de variação de massa das amostras. A caracterização das amostras por técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise de dureza, é apresentada e discutida na quarta seção.

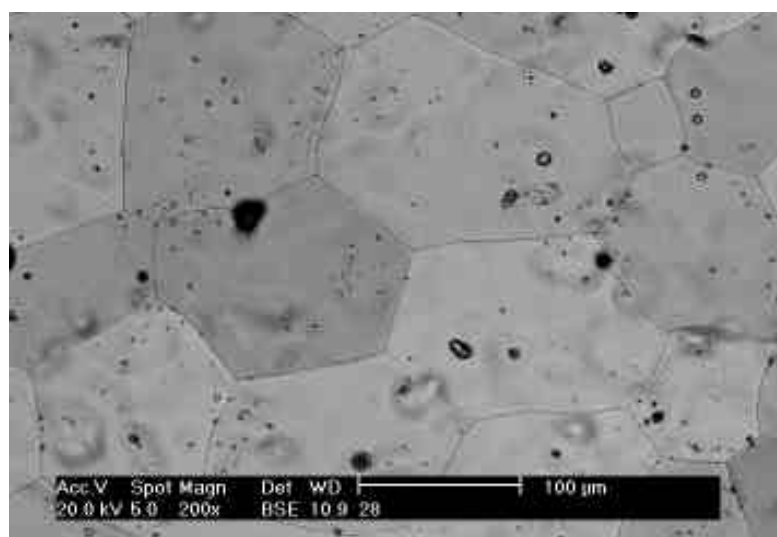
5.1-Homogeneização das ligas no forno elétrico

5.1.1-Microestrutura e composição da liga

A Figura 16 apresenta micrografias obtidas por MEV das amostras com 13 e 28% Cr, após sinterizadas no forno elétrico a 1300°C durante 4 horas. Nas micrografias pode-se observar a microestrutura da superfície composta por grãos da fase ferrítica formados durante o processo de sinterização. A microestrutura é similar para as duas composições de cromo apresentadas, assim como para as outras composições utilizadas no presente trabalho (18 e 23% de Cr) e o ferro puro.



(a)



(b)

Figura 16-Micrografias da superfície das amostras sinterizadas no forno elétrico em atmosfera de hidrogênio a 1300°C (t=4 horas): 13% Cr (a) e 28% Cr (b).

A Figura 17 apresenta os espectros de EDX das amostras com 28% de cromo. As análises foram realizadas em duas posições distintas da amostra e as respectivas composições de cromo são apresentadas na Tabela 4. Ainda na Tabela 4, também, são apresentados os valores do teor de cromo para as demais amostras medidas em duas posições diferentes.

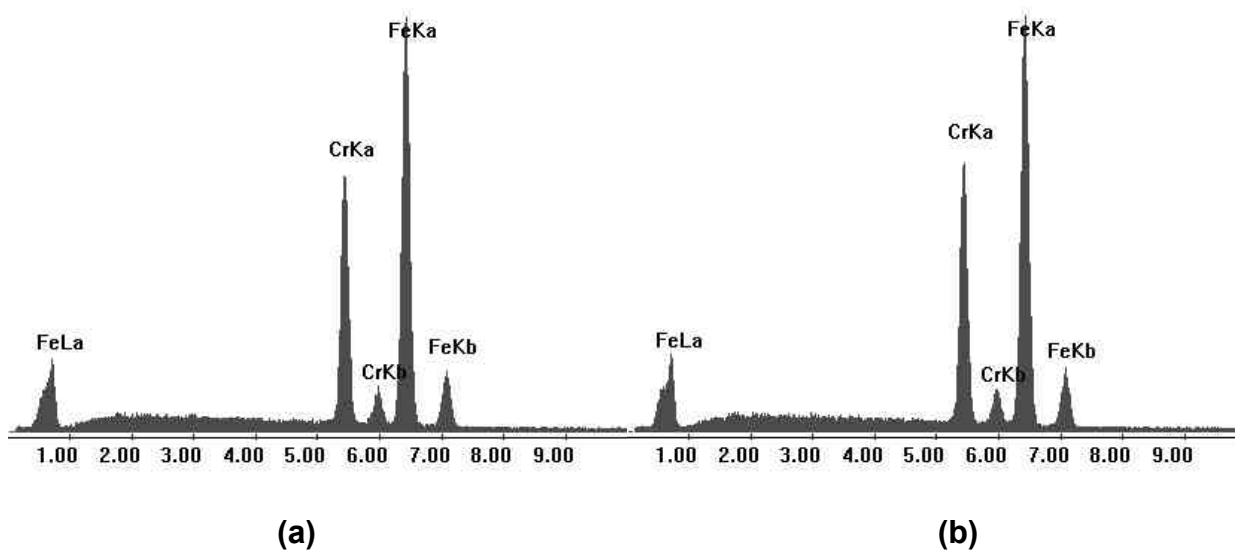


Figura 17-Espectros de EDX da amostra com 28% Cr: posição 1 (a) e posição 2 (b).

Tabela 4-Composição de cromo para cada amostra obtida por EDX medidas em duas posições diferentes

Posição	% Cr (em massa)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
1	14,1	18,9	23,8	28,7
2	13,7	18,5	23,3	28,1

A composição das amostras, como se pode observar na tabela 4, é próxima das composições planejadas evidenciando uma boa homogeneização da liga Fe-Cr em todas

as composições preparadas. Esta boa homogeneização é o resultado da combinação dos seguintes parâmetros:

- A temperatura de sinterização (1300°C) suficientemente alta para ativar o processo de difusão dos átomos de cromo na liga.
- A atmosfera redutora de hidrogênio na qual se prevê, segundo o diagrama de Elingham na temperatura de 1300°C , uma redução eficaz dos óxidos de cromo presentes nas partículas de pó e, conseqüentemente, da barreira de difusão inerente a eles (Tengzelius et al, 1990).
- E finalmente, o tempo de sinterização suficientemente longo (4 horas) para garantir uma boa homogeneização dos átomos de ferro e cromo na liga.

5.1.2-Densidade

A densidade (g/cm^3) das amostras depois de homogeneizadas, é traçada como uma função do conteúdo de cromo na Figura 18.

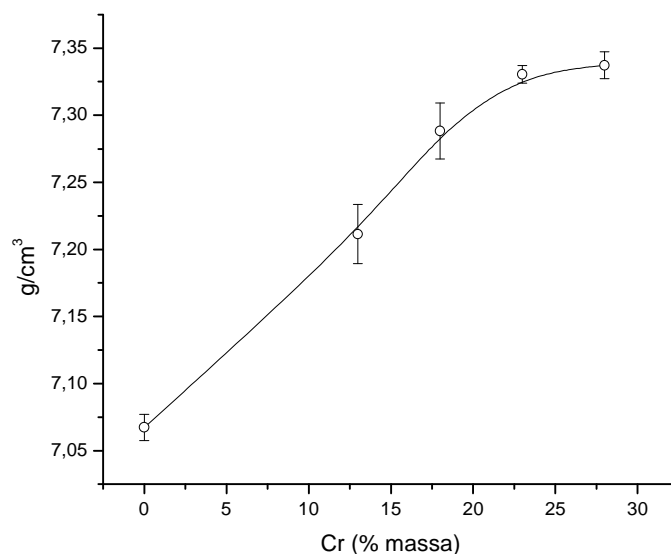


Figura 18-Densidade das amostras como função do teor de cromo.

O aumento da densidade ocorre no mesmo sentido do teor de cromo, devido a dois fatores principais: o primeiro é a maior densificação atingida no compactado, em razão de ter-se uma distribuição de tamanho de partícula mais larga quando se aumenta a porcentagem de pó grosso (German, 1994) (a porcentagem de pó grosso aumenta com o conteúdo de pó de Fe-Cr no compactado). O segundo fator é a menor presença da fase austenítica durante a etapa de homogeneização quando aumentado o teor de cromo no compactado (menor quantidade de pó de ferro no compactado representa menor quantidade de austenita ao começo do processo de homogeneização). A difusão de cromo e ferro em matriz ferrítica é várias ordens de grandeza maior do que na matriz austenítica (Brandes e Brook, 1992), e a fase ferrítica se estabiliza por volta do 6% Cr (ver Figura 1) na temperatura de 1300°C utilizada durante a homogeneização da liga.

A redução eficaz dos óxidos da superfície das partículas do pó metálico na atmosfera redutora de hidrogênio, mencionada no item anterior, também é observada no aumento da densidade com o aumento do teor de cromo na liga da Figura 18, pois, embora a formação de óxidos seja favorecida nas amostras com maiores teores de cromo, estes não estão presentes em quantidade significativa para impedir sua difusão.

5.2-Etapa de limpeza

Durante a etapa de aquecimento e no patamar de limpeza, na atmosfera redutora Ar+H₂, as amostras têm uma perda de massa devido ao bombardeamento dos íons e átomos neutros rápidos. Na atmosfera redutora as impurezas e óxidos também são retirados da amostra (Mafrá, 1999) e o maior fluxo de gás (8 cm³/s), permite a renovação da mistura gasosa conservando sua pureza. Em razão disso é de se esperar uma perda de massa das amostras depois do processo de limpeza, sendo os resultados apresentados na Tabela 5 para cada composição de cromo utilizada e para o ferro puro. Embora o rendimento no processo de pulverização catódica, reportado para o cromo puro seja maior que o do ferro puro (Rickerby e Matthews, 1991), na liga Fe-Cr a perda de massa observada é menor em relação ao ferro puro. Isto é atribuído à modificação da taxa de pulverização catódica dos componentes na forma elementar (Fe e Cr puros) em

Tabela 5-Variação da massa das amostras depois da etapa de limpeza no plasma.

%Cr (%massa)	0	13	18	23	28
Dm (%massa)		-0,01360	-0,01478	-0,01332	-0,01222
Média	-0,02617	-0,01348			

comparação com os mesmos em solução sólida na liga Fe-Cr. Este efeito foi verificado realizando o cálculo da taxa de pulverização catódica de cada liga e do ferro puro durante a etapa de limpeza. Para tal fim foi utilizado o programa SRIM-2003.20 (Ziegler e Biersack, 2003), usando os valores médios do teor de cromo da Tabela 4 e a densidade de cada liga mostrada na Figura 18. A energia dos íons bombardeando a superfície das amostras foi fixada em 50 eV, valor que se ajusta às condições experimentais da DLA utilizada (Chapman, 1980 e Mason e Pichilingi, 1994). Na Tabela 6 são mostrados os valores calculados para a taxa de pulverização catódica e a taxa de perda total de massa por íon incidente, determinada mediante as respectivas massas do ferro e do cromo dadas em unidades de massa atômica (uma): $m_{Fe}=55,84$ uma e $m_{Cr}=51,99$ uma.

Tabela 6-Taxa de pulverização catódica do ferro puro e das ligas de Fe-Cr, determinadas com o programa SRIM –2003.20 (Ziegler e Biersack, 2003), para íons incidentes de argônio com energia de 50 eV.

Parâmetro		Amostra (% em massa de cromo)				
		0	13,9	18,7	23,5	28,4
D (g/cm³)		7,0674	7,2114	7,2883	7,3306	7,3373
TPC* (átomo/íon)	Fe	0,1850	0,1578	0,1524	0,1454	0,1359
	Cr	0	0,0249	0,0338	0,0430	0,0517
TPTM** (uma/íon)		10,33	10,11	10,27	10,35	10,28

*TPC: Taxa de pulverização catódica

**TPTM: Taxa de perda total de massa

Como pode observar-se na Tabela 6, a maioria das ligas de Fe-Cr tem uma menor taxa de perda de massa por íon incidente, quando comparadas com o ferro puro. Outro fator que aumentaria a taxa de pulverização catódica do ferro puro com respeito às

ligas de Fe-Cr, seria a temperatura na qual o processo de limpeza é realizado (900°C). Nesta temperatura o ferro puro se encontra próximo da mudança de fase de ferrítico para austenítico (de α para γ , ver Figura 1), o qual, de fato aumenta sua taxa de pulverização catódica. A taxa de pulverização catódica aumenta na fase austenítica do ferro quando comparado com a fase ferrítica devido à maior densidade do ferro na fase austenítica (Callister, 1999) ($D_{\gamma}=1,0088D_{\alpha}$), portanto, neste caso a densidade passaria de 7,0674 g/cm³ no ferro- α para 7,6920 g/cm³ no ferro- γ . Já no caso da liga Fe-Cr, esta se encontra sempre na região ferrítica na temperatura de limpeza, considerando as composições de cromo utilizadas. Assim, utilizando este último valor da densidade do ferro nos cálculos com o programa SRIM-2003.20, se obteve um valor de 0,2012 átomo/íon para a taxa de pulverização catódica do ferro com o correspondente valor de 11,24 uma/íon para a taxa de arrancamento de massa da amostra por íon de argônio incidente. Este valor já é superior aos calculados para as ligas de Fe-Cr da Tabela 6 e indica uma maior perda de massa no ferro durante a etapa de limpeza.

Como durante todas as experiências, as amostras, foram pesadas somente antes da etapa de limpeza e depois da etapa de absorção de nitrogênio, o valor da perda de massa durante a etapa de limpeza das amostras, da Tabela 5, permitiu determinar o ganho total de massa após a etapa de absorção de nitrogênio, como será mostrado no item seguinte.

É importante salientar que após a etapa de limpeza, tanto a microestrutura quanto a composição de cromo das amostras (ver item anterior) permaneceram invariáveis nas análises posteriores feitas por MEV.

5.3-Absorção de nitrogênio

A influência dos parâmetros que permitem o controle da etapa de absorção do nitrogênio nas ligas Fe-Cr, é apresentada a seguir.

5.3.1-Temperatura

As condições experimentais para o estudo da variação de massa das amostras durante o processo de absorção de nitrogênio estão descritas no item 4.2.1. A variação de massa foi determinada somando ao Δm , obtido após a etapa de absorção de nitrogênio, o Δm médio obtido após a etapa de limpeza, apresentado na Tabela 5. Na Tabela 7 são mostrados os dois valores da variação de massa obtidos para cada temperatura. Os resultados dos valores médios são apresentados na Figura 19 em função da temperatura (em °C), para cada composição de cromo.

Tabela 7-Valores experimentais do ganho de massa para cada temperatura em todas as composições de cromo utilizadas.

T (°C)	Dm (%)					
	Fe puro	13% Cr	18% Cr	23% Cr		28% Cr
	Dado 1 Dado 2	Dado 1 Dado 2	Dado 1 Dado 2	Dado 1 Dado 2		Dado 1 Dado 2
860		0,04068 0,04668				
890	-0,02531 -0,02370	0,03600 0,04238	0,07410 0,06220	0,00646 0,00860		
920	-0,02447 -0,02311	0,05497 0,04097	0,06043 0,06005	0,06336 0,06180		0,08185 0,08709
950	-0,02589 -0,02644	0,02431 0,02501	0,02678 0,03002	0,07393 0,05401		0,09134 0,08896
980	-0,02400 -0,02516	0,02443 0,02693	0,04297 0,04493	0,04867 0,04637		0,08382 0,08644
1010	-0,02570 -0,02321	0,04632 0,02806	0,08549 0,03010	0,0416 0,04010		0,07711 0,07998
1040	-0,02812 -0,03160	0,01266 0,01430	0,02468 0,02808	0,02876 0,03310		0,06315 0,06587
1070	-0,02781 -0,03011	0,00616 0,0090	0,03704 0,0000	0,0642 0,02054		0,05966 0,05000
1100	-0,04625 -0,02508	0,03100 0,01900	-0,02297 -0,02043	0,04835 0,02573		0,01183 0,01513

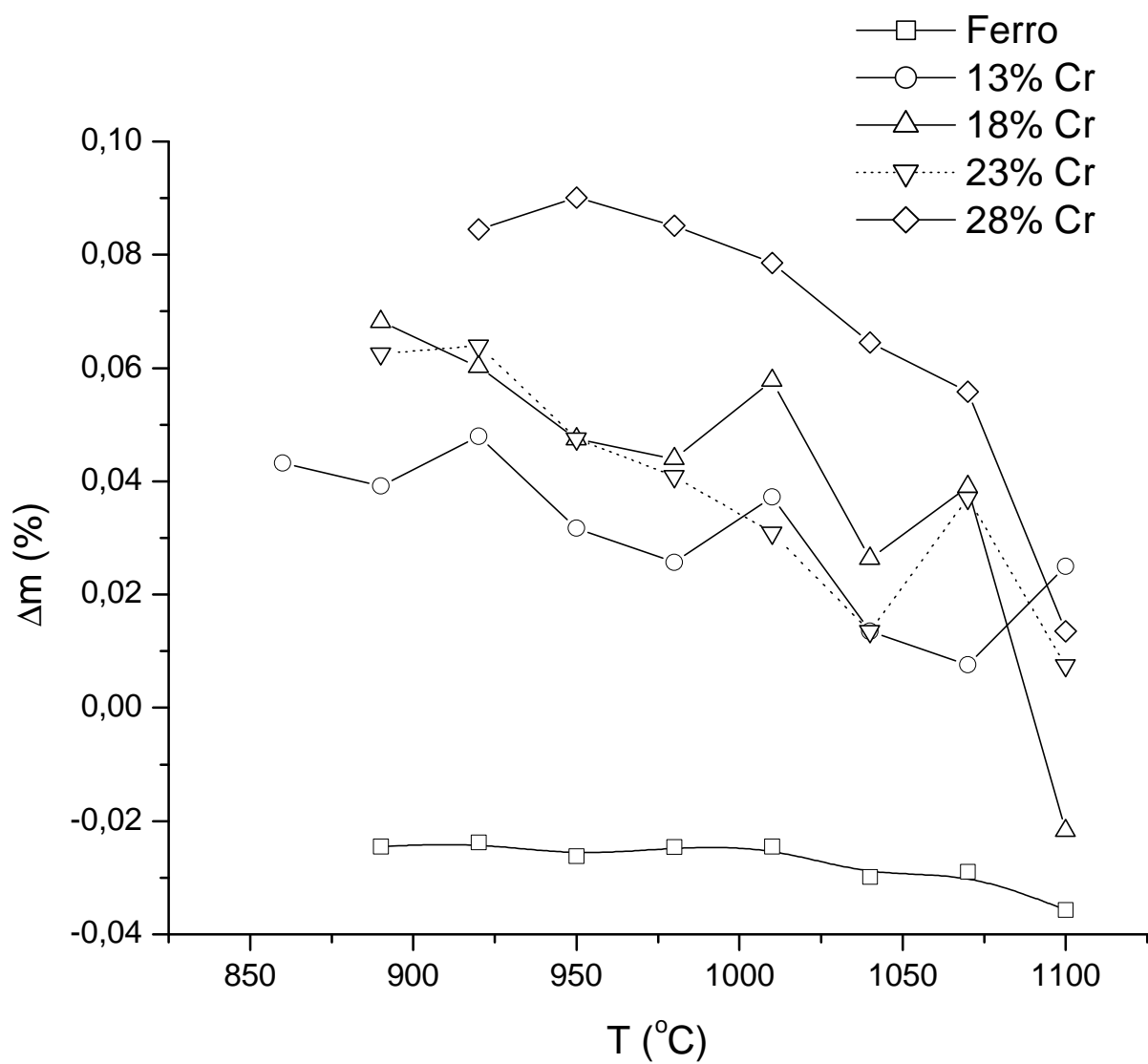


Figura 19-Variação da massa como função da temperatura para cada composição da liga Fe-Cr depois da etapa de absorção de nitrogênio ($t=15$ min).

Observa-se na Figura 19 uma diminuição de Δm com o aumento da temperatura em todas as composições de cromo estudadas. Este comportamento está relacionado com as propriedades termodinâmicas próprias do sistema Fe-Cr-N, aqui considerado, referenciado no item 2.4. Sob estas considerações a quantidade de nitrogênio absorvida por uma liga de Fe-Cr é inversamente proporcional à temperatura da mesma.

Além da termodinâmica do sistema Fe-Cr-N, o processo de pulverização catódica também pode influenciar no ganho de massa diminuindo-o com o aumento da temperatura, como se observa na Figura 19. Isto é devido ao fato que para aumentar a temperatura da amostra deve aumentar a largura do pulso da fonte de voltagem, como se observa na Figura 20. Um aumento na largura do pico de voltagem representa um maior tempo de bombardeamento da superfície da amostra pelas espécies mais energéticas do plasma e, conseqüentemente, uma maior perda de sua massa.

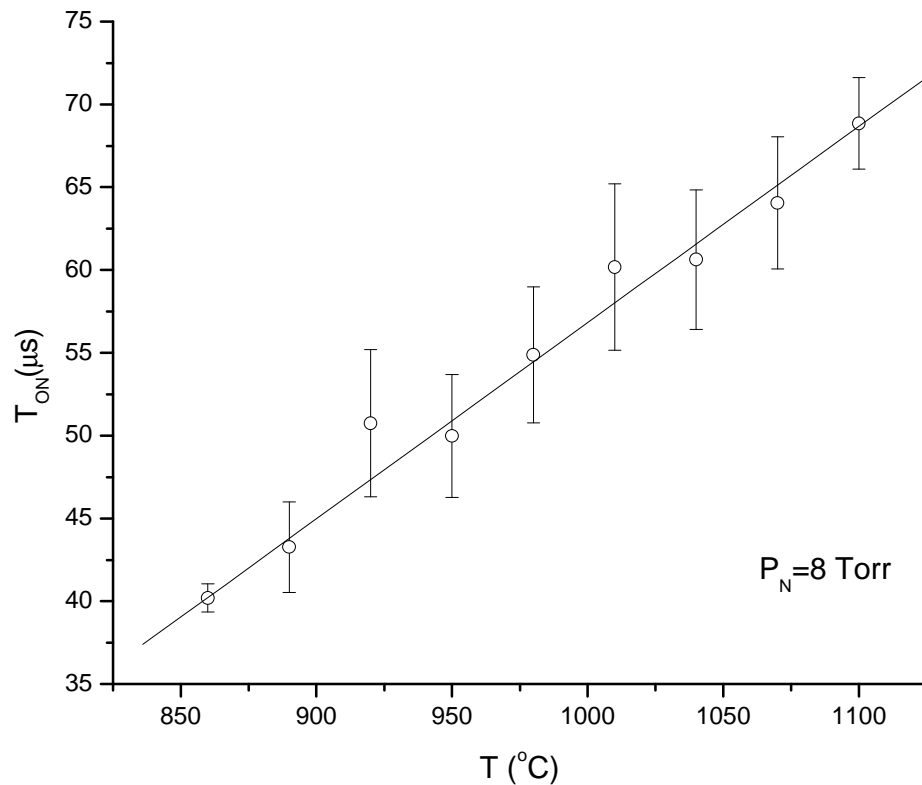


Figura 20-Relação entre temperatura da amostra e a largura do pulso da fonte de voltagem para a DLA ($V = 700\text{V}$, $P = 10 \text{ Torr}$ e 80% de N_2)

A parcela que corresponde a cada um dos fenômenos concorrentes (termodinâmica do sistema Fe-Cr-N e pulverização catódica), não foi possível determiná-la em este experimento, mas se pode discernir qual é o efeito preponderante em determinados casos. Por exemplo, no caso em que Δm é positivo pode entender-se que prevalecem os mecanismos termodinâmicos do sistema Fe-Cr-N e no caso em que Δm é negativo, pode-se entender de que predomine o mecanismo de pulverização catódica.

Na Figura 19 também se pode observar um aumento do ganho de massa (Δm) com o incremento no teor de cromo, o qual concorda com a relação estabelecida pela equação (7), onde o teor de nitrogênio absorvido pela liga Fe-Cr é proporcional ao teor de cromo (embutido no coeficiente de atividade da equação (4)) da mesma.

O comportamento, similar, observado nas ligas com 18 e 23% de cromo (Figura 19), pode ser atribuído a uma cinética na formação de nitretos de cromo durante o processo de absorção de nitrogênio, parecida nas duas composições como será discutido mais adiante.

As amostras de ferro puro só apresentaram perda de massa depois de submetidas à DLA de nitrogênio, o qual revela uma preponderância do processo de pulverização catódica sobre o ganho de massa por incorporação de nitrogênio na matriz. O processo de absorção de nitrogênio pelas ligas de ferro nas temperaturas aqui utilizadas, é um processo metalúrgico que requer altas pressões parciais de nitrogênio (Gavriljuk e Berns, 1999). As espécies energéticas ricas em nitrogênio geradas na DLA, são suficientes para satisfazer esta demanda nas ligas Fe-Cr inoxidáveis, enquanto que no ferro a solubilidade é extraordinariamente baixa na temperatura utilizada, como foi discutido por Zeng e co-autores (Zeng et al, 1989) e Feichtinger e Zeng (Feichtinger e Zeng, 1991).

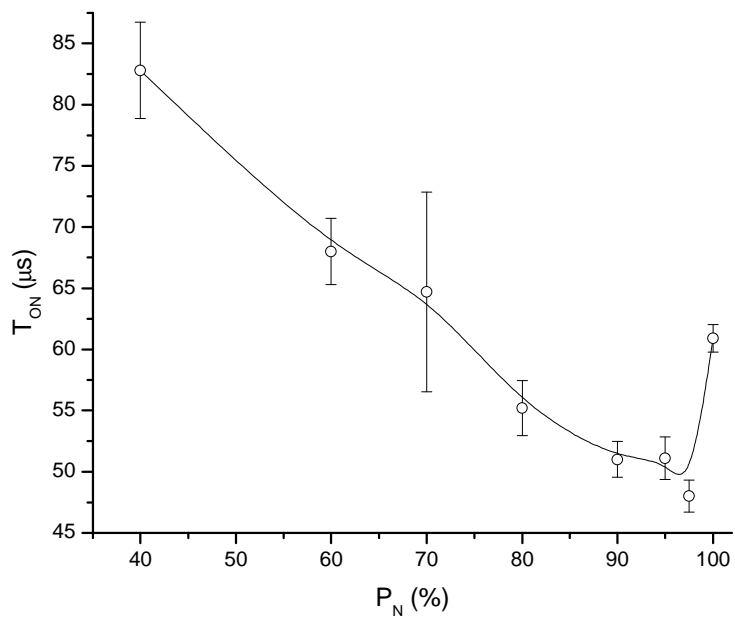
5.3.2-Pressão parcial de nitrogênio

Os estudos da influencia da pressão parcial de nitrogênio foram realizados a 950°C com tempo de tratamento de 15 min (item 4.2.2). Na Figura 21(a) é apresentada a variação de T_{ON} , proporcional à potência aplicada na descarga elétrica, em função da

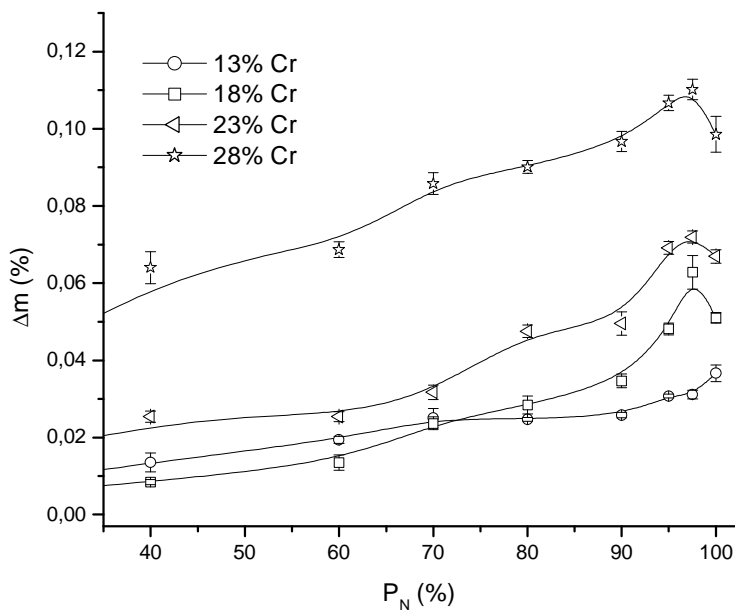
pressão parcial de nitrogênio. Na Figura 21(b) para a mesma variação da pressão parcial é apresentada a absorção de nitrogênio nas ligas Fe-Cr.

A potência da DLA (T_{ON}) apresenta uma diminuição com o aumento da pressão parcial de nitrogênio até um valor mínimo em 97,5% N_2 , para aumentar depois de suspenso o fluxo de hidrogênio e realizar a descarga só em atmosfera de nitrogênio ($P_N=10$ Torr), como se observa na Figura 21(a). O primeiro comportamento é atribuído ao aumento dos íons e átomos rápidos mais pesados (com o aumento de P_N), que bombardeiam o catodo transferindo-lhe mais energia e gerando mais elétrons secundários, que aumentam a ionização do gás, tornando mais eficiente a transferência de energia do plasma para o catodo. Já a queda de potência depois do corte do fluxo de hidrogênio tem sido estudada por outros autores. Um enfoque responsabiliza à presença dos íons NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ e N_2H^+ adicionais, que contribuem à transferência de energia para o catodo antes do corte do fluxo de H_2 . Na ausência do hidrogênio só os íons N^+ e N_2^+ estarão presentes na descarga (Berg et al, 2000). Outro estudo considera que os íons e átomos rápidos de hidrogênio, por seu caráter leve, podem eliminar eficientemente espécies adsorvidas na superfície do catodo (Ricard et al, 1999), que de outra forma se recombinariam com os íons ou átomos rápidos de nitrogênio, acarretando uma perda de energia no processo de transferência de energia do plasma para o catodo. Esta perda de energia provém do fato de que para produzir-se um átomo de nitrogênio no plasma se deve gastar uma energia de 4,9 eV, enquanto que na produção de um hidrogênio só se gastam 2,3 eV (Kubaschewski et al, 1993). A recombinação do nitrogênio com as espécies adsorvidas no catodo também diminuiriam a probabilidade de produção de elétrons secundários e assim a ionização da descarga.

O Δm das curvas da Figura 21(b) apresenta um comportamento inverso ao da potência da Figura 20(a). A variação da massa aumenta com o aumento da pressão parcial de nitrogênio até um máximo em 97,5%, para logo cair depois de suspender o fluxo de hidrogênio e realizar a descarga só em atmosfera de nitrogênio ($P_N=10$ Torr). O aumento de Δm pode-se referir ao aumento da oferta de nitrogênio na descarga quando aumentada a pressão parcial de nitrogênio. Já a queda de Δm na descarga de nitrogênio puro poderia ser atribuída à ausência dos íons (NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ e N_2H^+) que aumentariam a oferta de nitrogênio bem como o aumento da recombinação do nitrogênio



(a)



(b)

Figura 21-Variação da largura do pulso de voltagem (a) e do ganho de massa durante a absorção de nitrogênio ($t=15$ min) (b) na DLA, com a pressão parcial de nitrogênio mantendo a temperatura em $950^{\circ}C$.

na superfície da amostra (Rapakoulias e Gerassimou, 1987), em ausência de hidrogênio na descarga, como foi mencionado acima, o qual impede sua absorção efetiva. De fato, quando o hidrogênio e o nitrogênio estão presentes na atmosfera gasosa os dois fenômenos devem apresentar-se simultaneamente na DLA. Por um lado, uma maior interação das espécies ricas em nitrogênio com a superfície da amostra (devido à diminuição dos centros ativos que resultam num aumento da recombinação) e por outro a formação dos íons adicionais (NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ e N_2H^+) energéticos, que contribuiriam para elevar a eficiência da descarga e a quantidade de espécies ricas em nitrogênio. Estes dois efeitos combinados seriam os responsáveis pelo aumento do ganho de massa nas amostras, observado na Figura 21(b), quando se começa a adicionar hidrogênio à atmosfera de nitrogênio da descarga.

A variação de Δm em função do teor de cromo (ver Figura 21(b)), qualitativamente corresponde com a relação entre a concentração de nitrogênio e a concentração de cromo expressada na equação (7).

Na Figura 22 também é traçada Δm como função da raiz quadrada da pressão parcial de nitrogênio, para os diferentes teores de cromo. Pode-se observar uma concordância com a lei de Sievert ($\Delta m \sim [\text{P}_\text{N}]^{1/2}$), no comportamento da liga com 13% de teor de cromo. Este comportamento foi reportado por Zitter e Habel (Zitter e. Habel, 1973) também para a fase austenítica das ligas diluídas de Fe-Cr. Nesta liga, de fato, a absorção de nitrogênio foi realizada na fase austenítica como será discutido no parágrafo (i) do item 5.4.2.

As ligas com 18, 23 e 28% de teor de cromo apresentam um afastamento da lei de Sievert, onde a cinética do processo parece aumentar rapidamente com o aumento da pressão parcial de nitrogênio na descarga, como se observa na Figura 22. Isto é atribuído à precipitação de nitretos de cromo como será visto detalhadamente mais adiante. É importante ressaltar que afastamentos similares, da lei de Sievert, também foram observados no sistema Fe-Cr com altos teores de cromo ($\% \text{Cr} \geq 14$), em condições sob as quais as fases ferrítica e austenítica coexistem conjuntamente (Turkdogan e Ignatowicz, 1961).

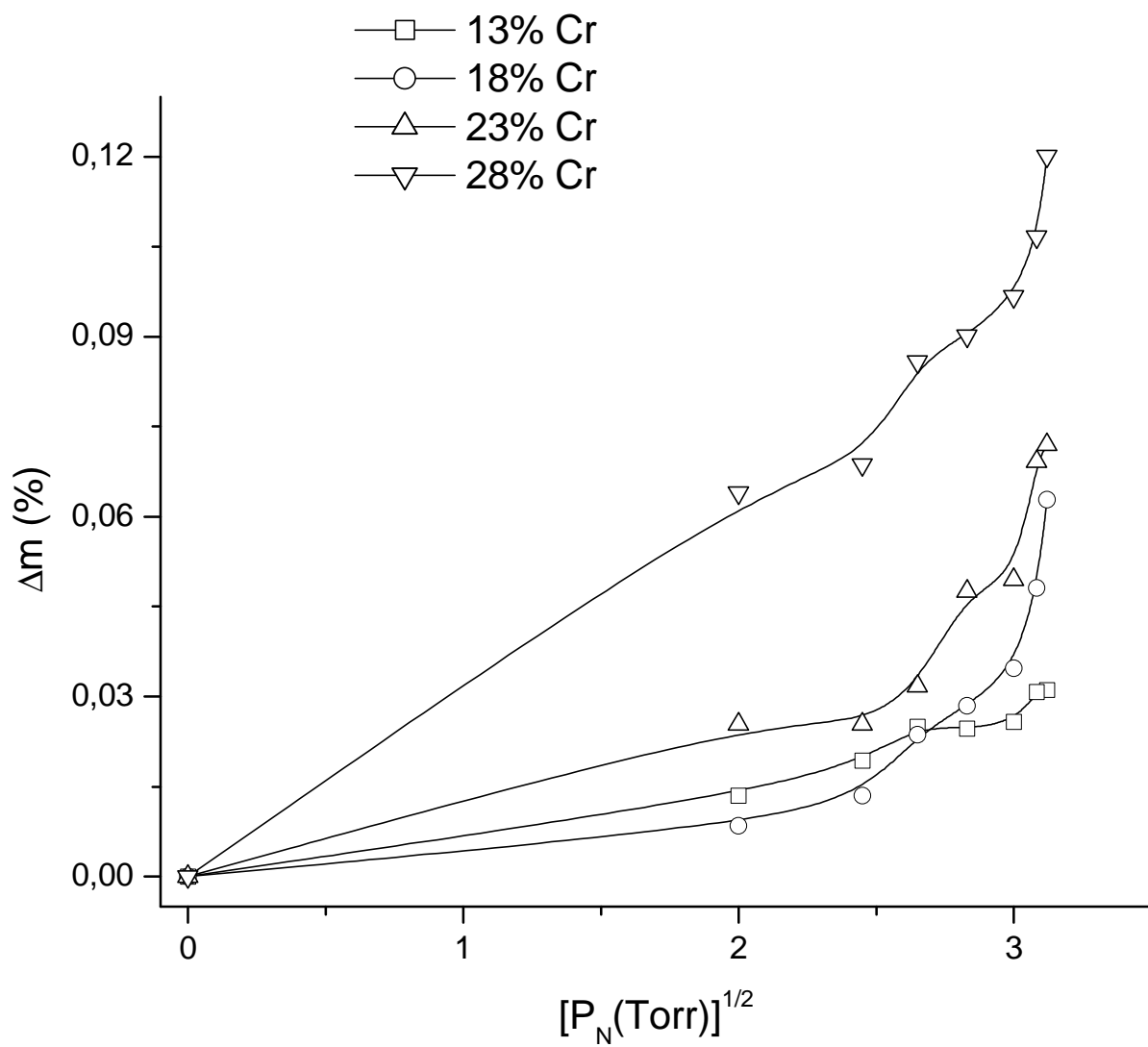


Figura 22-Variação de massa durante a absorção de nitrogênio com a raiz quadrada de P_N a 950°C ($t=15$ min).

5.3.3-Tempo

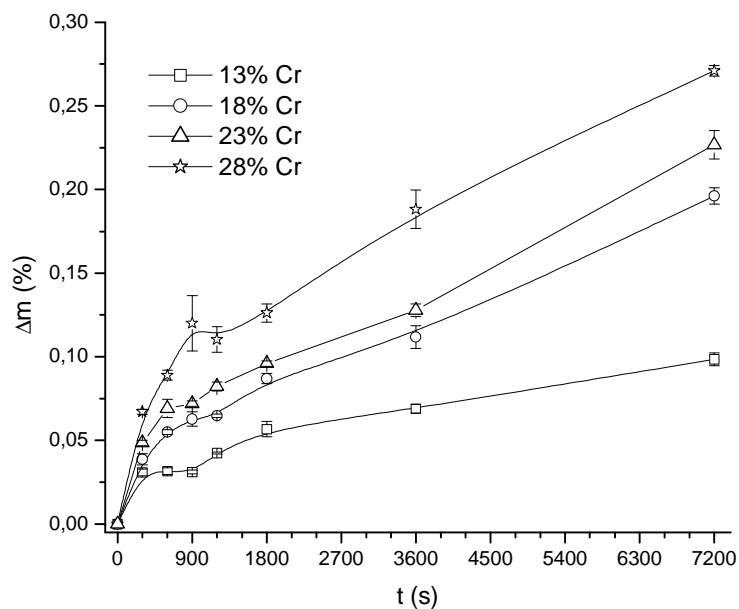
Sob as condições descritas no item 4.2.4 ($T=950^{\circ}\text{C}$, $P_N=97,5\%$), obteve-se o comportamento da variação de massa das ligas Fe-Cr como função do tempo de absorção de nitrogênio na DLA, ilustrada na Figura 23(a).

O ganho de massa das amostras apresenta um aumento rápido para todas as composições no início do processo, devido à grande demanda de nitrogênio na superfície da liga Fe-Cr pura. Na medida em que o processo avança no tempo, o nitrogênio é absorvido e difundido para o interior da amostra, tornando a liga Fe-Cr mais diluída na superfície, e diminuindo sua demanda de nitrogênio. Assim, a demanda de nitrogênio vai diminuindo até atingir o equilíbrio entre a atmosfera gasosa e a superfície segundo a equação (7). Neste instante, a superfície da amostra só absorverá a quantidade de nitrogênio suficiente para compensar as perdas devidas ao processo de pulverização catódica.

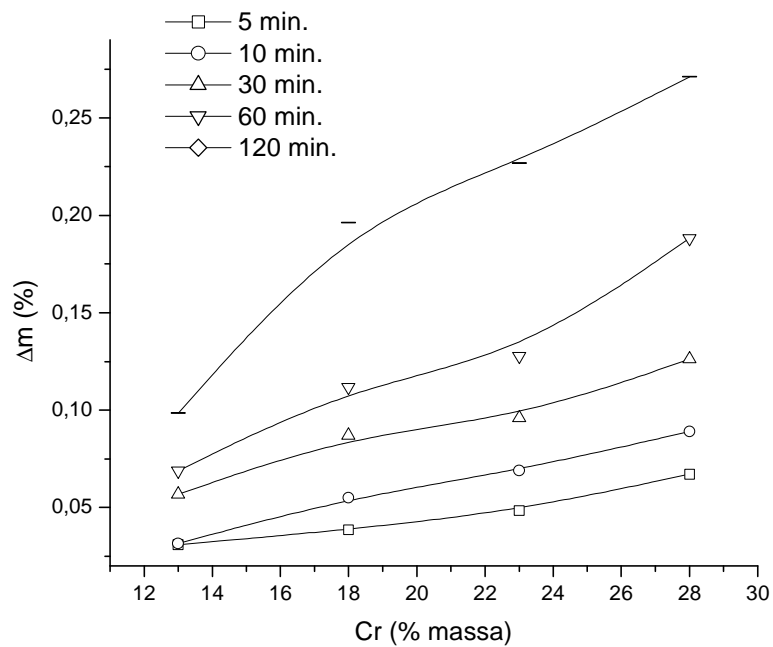
Com o aumento do teor de cromo, também diminui o coeficiente de atividade do nitrogênio na liga Fe-Cr (ver equações (3) e (4)) e, portanto, aumenta a quantidade (de nitrogênio) absorvida na mesma, como foi discutido no item 5.3.1. Isto se observa claramente na Figura 23(b), que foi traçada com os mesmos dados da Figura 23(a). Este comportamento da liga Fe-Cr foi avaliado no estudo termodinâmico feito por Frisk (Frisk, 1990).

i) Difusão do nitrogênio na liga Fe-Cr

Nas Figuras 24(a) e 24(b) são apresentadas as micrografias, obtidas por MEV, da seção transversal das amostras com 23% Cr ($t=15$ min) e 13% ($t=120$ min) tratadas sob as condições do item 4.2.4. Pode-se observar o maior crescimento de grão na amostra com maior tempo de tratamento devido à maior difusão dos elementos de liga, nesta amostra, ao final do processo.



(a)



(b)

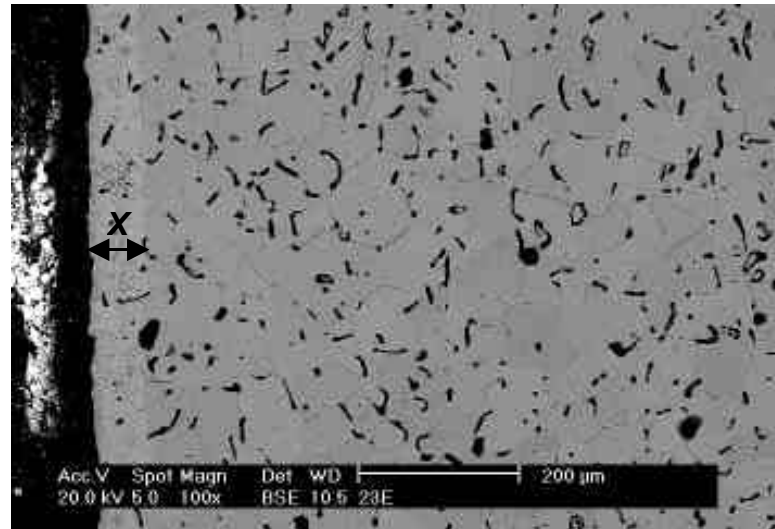
Figura 23- Variação do ganho de massa em função do tempo de absorção de nitrogênio (a) e como função do teor de cromo (b) nas liga Fe-Cr ($T=950^{\circ}\text{C}$, $P_N=97,5\%$).

Na micrografia da Figura 24(a) pode-se observar uma banda mais clara até onde o nitrogênio tem difundido na concentração suficiente para ser detectada no MEV e, na Figura 24(b) uma camada de textura diferenciada com respeito ao interior. Fazendo uma aproximação da largura das camadas observadas nas micrografias do MEV, com a profundidade de difusão “ x ” do nitrogênio nas ligas, foi traçado o gráfico de profundidade de difusão em função do tempo, mostrado na Figura 25(a) para todas as composições de cromo.

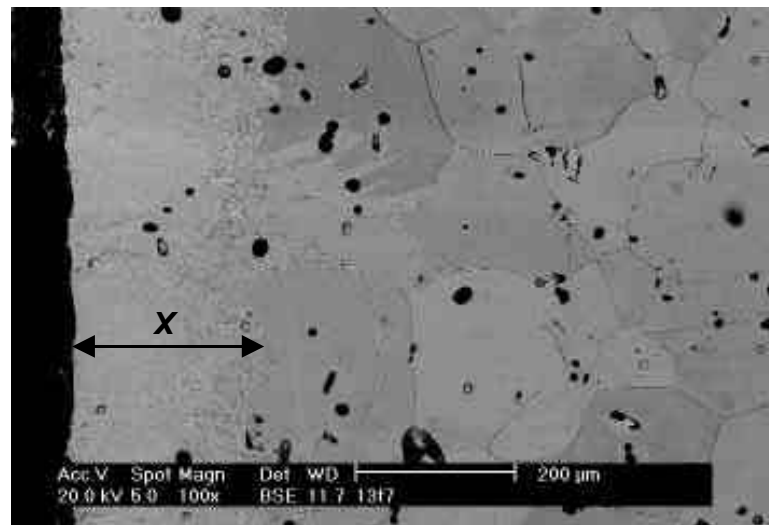
Nas curvas da Figura 25(a) se observa um comportamento similar ao das curvas da Figura 23(a). Este comportamento é característico dos processos difusionais, o qual se confirma no gráfico da Figura 25(b) onde é mostrado o aumento da espessura da camada em função da raiz quadrada do tempo.

Comparando as duas gráficas também se pode observar que o aumento do ganho de massa de nitrogênio é promovido pelo acréscimo no teor de cromo na amostra (Figura 23(a)), por outro lado, o mesmo acréscimo no teor de cromo é o responsável da diminuição da profundidade de difusão do nitrogênio na amostra (Figura 25(a)). Assim, pode-se confirmar a relação direta existente entre a atividade do nitrogênio na liga (a qual diminui com o teor de cromo) e a difusão do nitrogênio (a qual também diminui com o teor de cromo) nas ligas inoxidáveis de Fe-Cr estudadas.

Uma estimativa do coeficiente de difusão “ D ” do nitrogênio na liga pode-se obter a partir da aproximação $x \approx (Dt)^{1/2}$ (Shewmon, 1974). Assim, da profundidade de difusão em função de $t^{1/2}$, traçada na Figura 25(b), se obteve o coeficiente de difusão do nitrogênio mostrado na Figura 26 para cada teor de cromo da liga Fe-Cr.

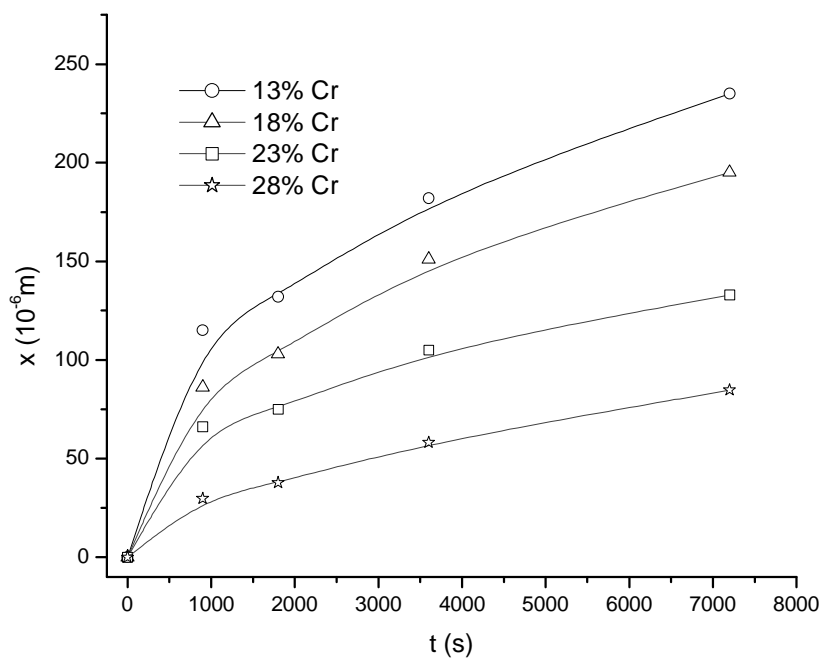


(a)

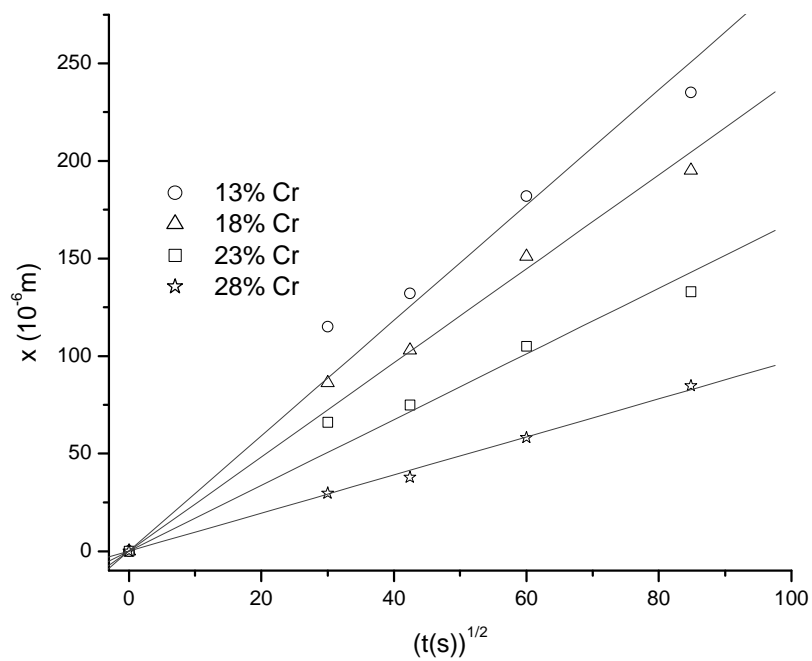


(b)

Figura 24-Micrografias das amostras com: 23% Cr (t=15 min) (a) e 13% Cr (t=120 min) (b) (T=950°C, P_N=97,5%).



(a)



(b)

Figura 25-Profundidade de difusão do nitrogênio na liga Fe-Cr em função do tempo (a) e da raiz quadrada do tempo (b).

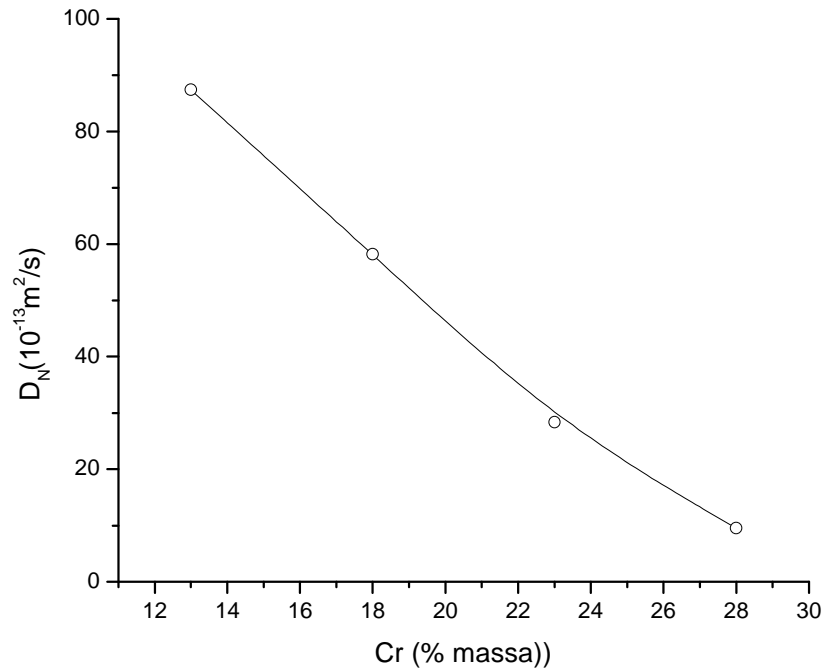


Figura 26-Coeficiente de difusão do nitrogênio em função do teor de cromo na liga Fe-Cr.

A ordem de grandeza dos coeficientes de difusão das amostras estudadas concorda com as determinadas por outros autores, para aços inoxidáveis na faixa de 985 até 1210°C (D_N entre 2×10^{-12} e 6×10^{-11} m²/s para aço inoxidável com 18% de cromo (Kindlimann e Ansell, 1970)).

5.3.4-Configuração da descarga

Com as amostras da liga Fe-Cr no anodo da DLA, na configuração anodo (ver item 4.2.3), foi necessário ajustar a largura do pulso de voltagem (T_{ON}) num valor de 104 μ s para atingir a temperatura de 950°C na atmosfera de 97,5% N₂.

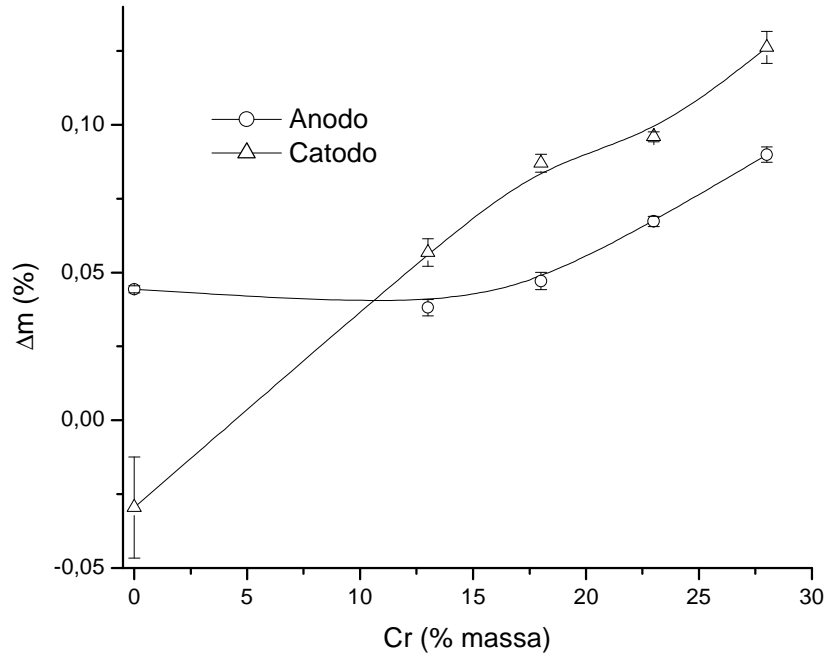


Figura 27-Variação da massa em função do teor de cromo na configuração anodo ($T=950^{\circ}\text{C}$, $P_N=97,5\% \text{ N}_2$ e $t=30 \text{ min}$).

Sob estas condições com $t=30 \text{ min}$ obteve-se o ganho de massa em função do teor de cromo mostrado na Figura 27. Nesta mesma figura também se apresentam os resultados obtidos na configuração catodo. Para as amostras da liga Fe-Cr pode-se observar um ganho de massa superior na configuração catodo. Este ganho de massa é explicado pela maior oferta de nitrogênio reativo na região catódica (ver Figura 10), cuja absorção supera a perda de massa devido à pulverização catódica (Mason e Pichilingi, 1994 e Mason e Allott, 1994), processo com o qual a absorção de nitrogênio concorre.

Além da maior oferta de nitrogênio perto da superfície da amostra na configuração catodo, o bombardeamento da superfície da mesma pelos íons e espécies neutras rápidas, gera vacâncias na estrutura da amostra as quais facilitam ainda mais a difusão do nitrogênio na liga Fe-Cr.

Na amostra de ferro puro não é observada absorção de nitrogênio na configuração catodo, como foi mencionado anteriormente, e o ganho de massa observado na outra configuração, é atribuído à deposição de massa proveniente do catodo, como resultado do processo de pulverização catódica.

Enquanto na geometria catodo há um aumento aproximadamente linear da variação de massa em função do teor de cromo, relacionado com a absorção de nitrogênio, na configuração com a amostra no anodo a variação de massa permanece constante até um valor intermediário entre 13 e 18% de cromo. A partir deste valor intermediário o ganho de massa começa a aumentar com o teor de cromo, seguindo a mesma inclinação nas duas configurações. Como o material proveniente do catodo é o mesmo para todas as amostras ($\Delta m \approx +0,04\%$), a partir deste valor todo o aumento de massa na configuração anodo pode ser atribuído somente ao processo de absorção de nitrogênio na DLA. A mesma inclinação seguida nas duas curvas pode ser atribuída à mesma cinética seguida pelo processo de absorção de nitrogênio, nas duas configurações, a qual é governada pela formação de nitretos de cromo nas amostras com teor de cromo superior ao 13%, como será discutido mais adiante. Já a maior quantidade de espécies ativas em contato com a amostra na configuração catodo, explica o maior ganho de massa obtido nesta configuração quando comparada com a configuração anodo (ver Figura 27).

5.3.5-Variação do ciclo térmico

Realizando o ciclo térmico da Figura 15, na configuração catódica (15 minutos a 950°C +15 minutos a 1100°C), foi medido o ganho de massa em função do teor de cromo apresentado na Figura 28. Nesta Figura também é apresentado o comportamento do ganho de massa após a etapa de absorção de nitrogênio em 950°C somente. A perda de massa observada após o segundo patamar de 1100°C , com relação ao patamar de 950°C , é relacionada com a mudança de temperatura, já que a situação de equilíbrio atmosfera superfície é desfavorecida ao aumentar a temperatura como se deduz da equação (7), podendo-se prever certa perda do nitrogênio absorvido após o patamar de 950°C , durante o segundo patamar de 1100°C . Também o processo de pulverização catódica poderia contribuir para esta perda de massa, devido a seu aumento com o alargamento do pulso de voltagem, necessário para elevar a temperatura (T_{ON} aumenta de $48\mu\text{s}$ para 950°C até $66,9\mu\text{s}$ para 1100°C , como se mencionou acima).

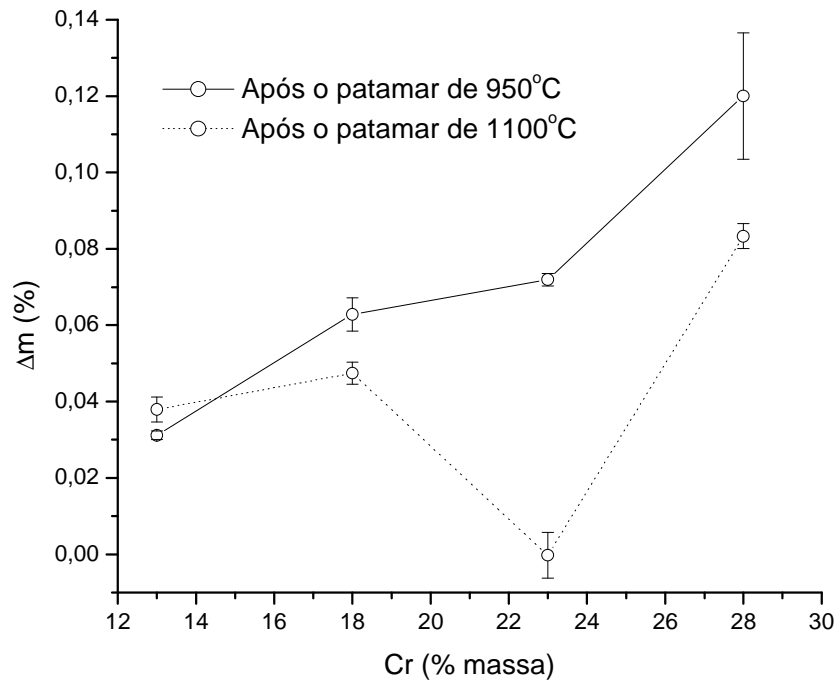


Figura 28-Variação de massa em função do teor de cromo após o patamar de 950°C e após o segundo patamar de 1100°C (ver ciclo da Figura 15).

O aumento drástico da perda de massa, observado na amostra com 23% de cromo após o patamar de 1100°C, será considerado na discussão referente à sua microestrutura.

Duplicando-se o tempo de cada patamar do ciclo da Figura 15, as perdas de massa no patamar de 1100°C superam, ou igualam, o ganho de massa apresentado durante o patamar de 950°C e não se observa ganho algum de massa ao final do processo como se observa na Figura 29. Estas mudanças serão discutidas mais adiante no item correspondente à microestrutura das amostras.

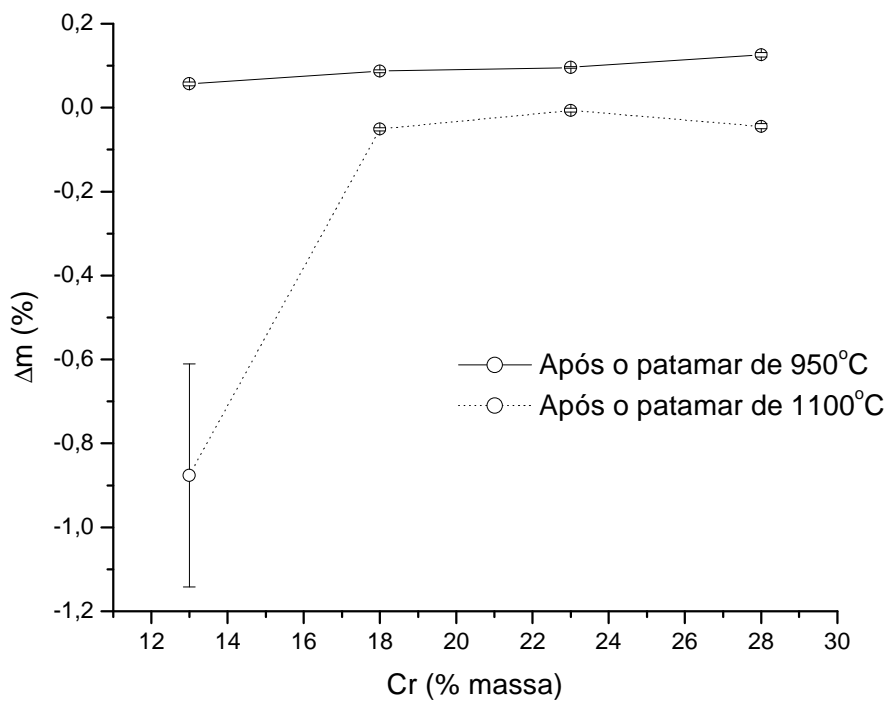


Figura 29-Variação de massa em função do teor de cromo aumentando para 30 min o tempo dos patamares do ciclo térmico da Figura 15.

5.4-Characterização das amostras

5.4.1-Difratometria de raios-x (DRX)

Os espectros de raios X das ligas Fe-Cr colocadas no catodo da DLA a 950°C durante t=15 min, são mostrados na Figura 30. Além dos picos característicos da estrutura ferrítica (α) da liga Fe-Cr, os difratogramas da Figura 30 contêm os picos da fase austenítica (γ) e do nitreto cúbico de cromo (CrN), nas amostras com teores de cromo superiores ao 13%. Assim, a absorção de nitrogênio nestas ligas transforma parcialmente a fase ferrítica existente e permite a aparição de regiões de estabilidade da austenita e do nitreto de cromo com 21% N, referidos no diagrama de fases da Figura 5.

A estrutura da liga com 13% Cr estudada por DRX permanece invariável após 15 min do processo de absorção de nitrogênio. Observando sua evolução estrutural no tempo, só após 60 min de tratamento (ver Figura 31), uma quantidade suficiente de nitrogênio é introduzida numa camada superficial da amostra para provocar a transformação estrutural (de α para $\gamma+\alpha$ +nitreto de cromo) observada nas ligas com teor de cromo mais alto (ver Figura 30).

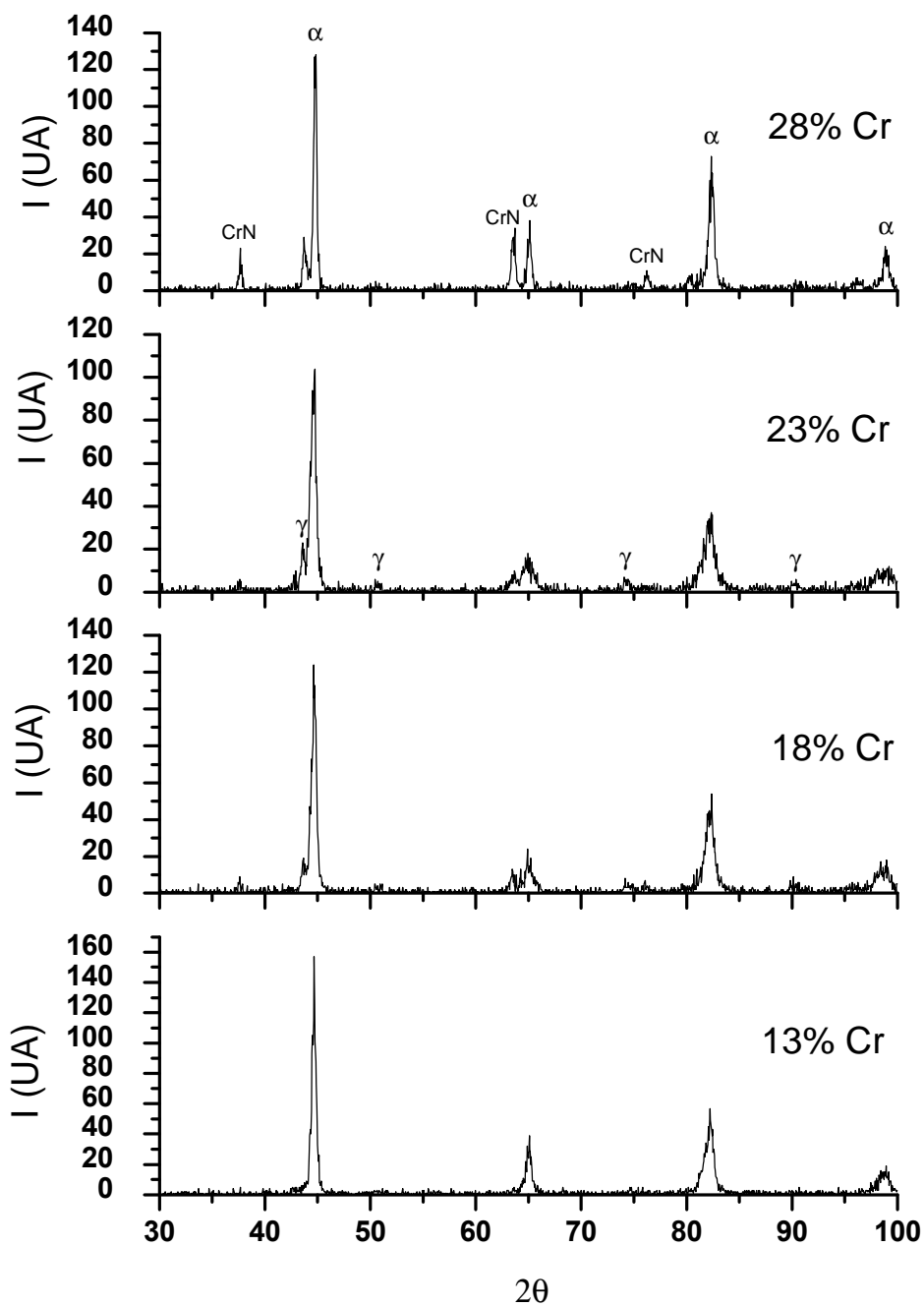


Figura 30-Difratogramas das ligas Fe-Cr após o processo de absorção de nitrogênio durante 15 min e $t=950^{\circ}\text{C}$ no catodo da DLA.

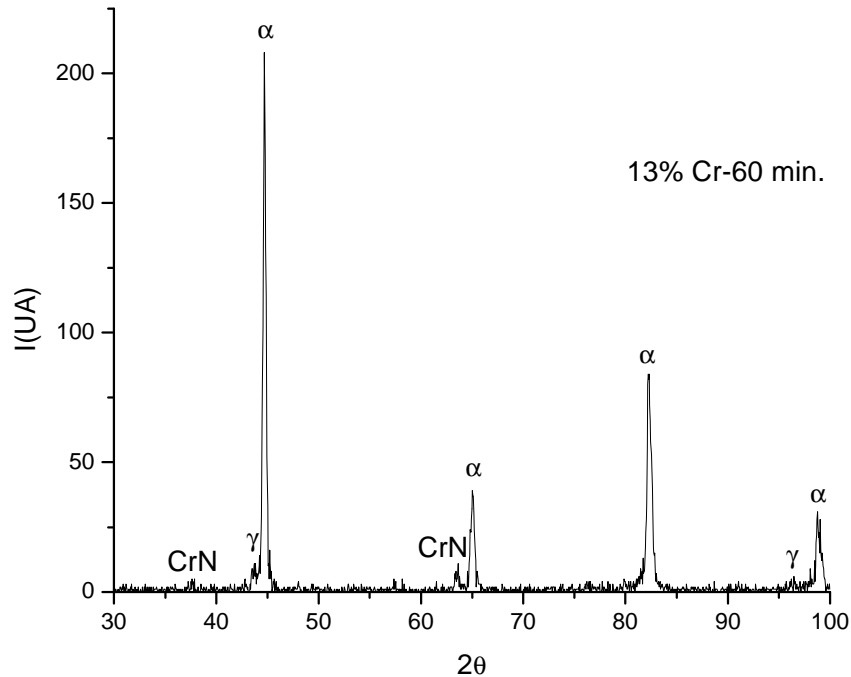


Figura 31-Difratograma da liga com 13% Cr após 60 min de absorção de nitrogênio no catodo a 950°C.

i) Variação do ciclo térmico

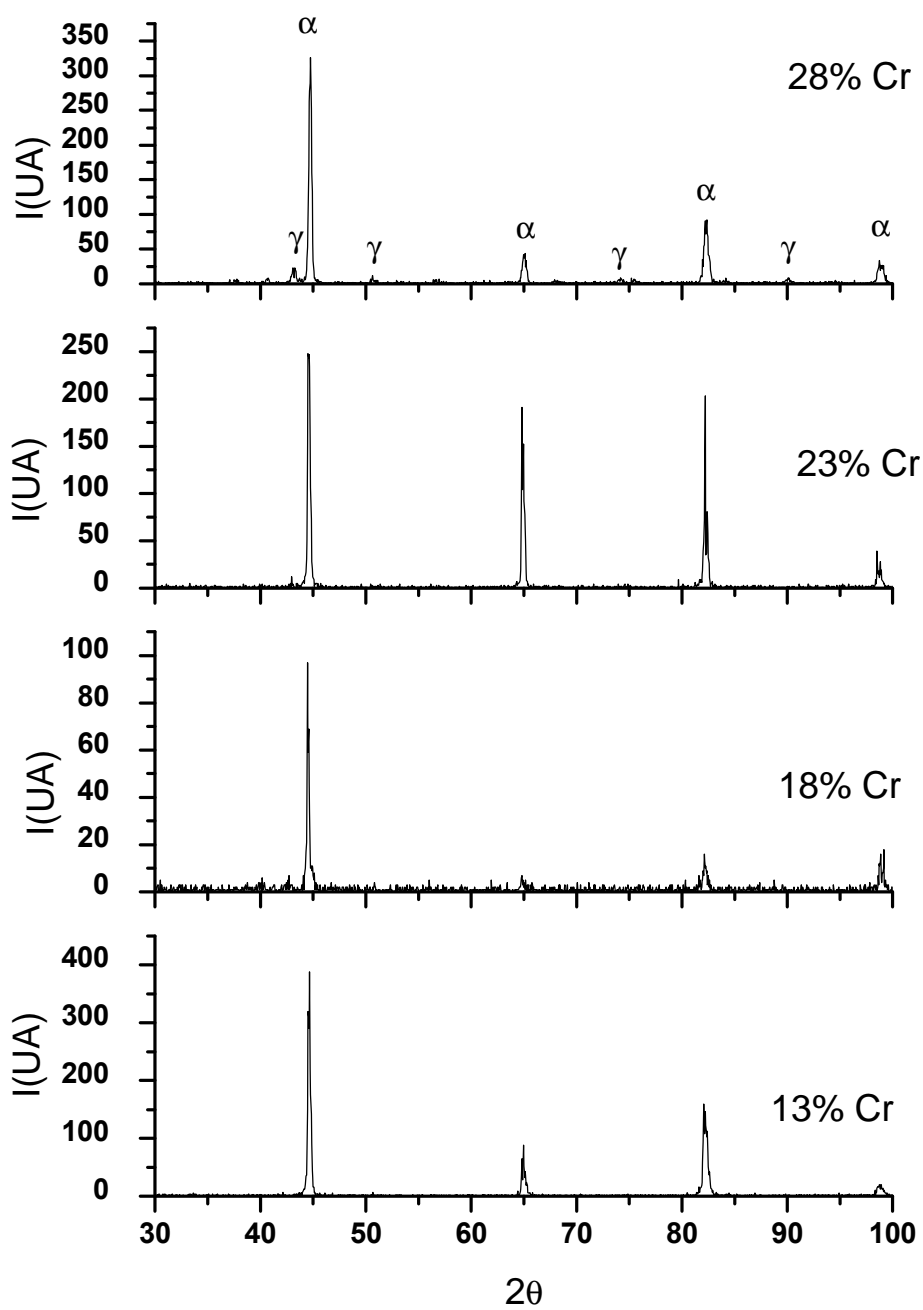
Na Figura 32 são apresentados os difratogramas das amostras submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 (15 minutos a 950°C+15 minutos a 1100°C) na configuração catodo. A estrutura formada ao final do patamar de 950°C desaparece após o patamar de 1100°C para os teores de 18 e 23% Cr. Isto é atribuído à perda de massa de nitrogênio causada pelo aumento da temperatura da amostra, posto que com um incremento da temperatura, o equilíbrio entre a superfície da liga e a atmosfera gasosa (estabelecido pela lei de Sievert), é deslocado para menores concentrações de nitrogênio na superfície da amostra. O possível aumento do processo de pulverização catódica, relativo ao incremento da temperatura, também é um dos fatores que contribuem para a perda de massa depois do patamar de 1100°C.

Na amostra com 28% Cr é observado o desaparecimento dos picos correspondentes ao nitreto do cromo. Estes nitretos são estáveis até 1034°C (Rawers et

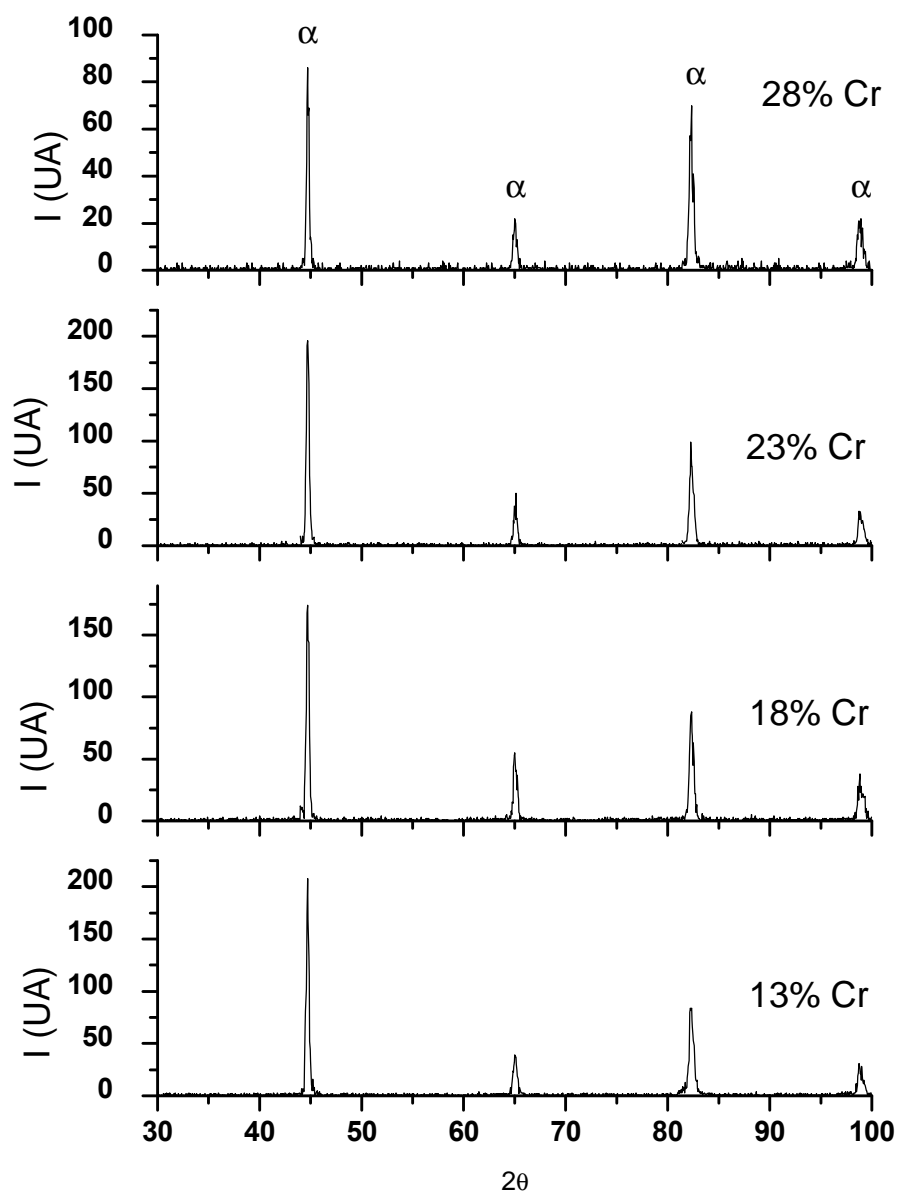
al, 1992) e devem ter-se dissolvido no patamar de 1100°C. Depois de transcorrido o patamar de 1100°C, a amostra conserva ainda uma quantidade suficiente de nitrogênio para estabilizar a fase austenítica em algumas regiões na matriz do ferro α , como se observa no difratograma da Figura 32(a).

Usando o ciclo térmico da Figura 15 com patamares de 30 minutos, não foi observada estrutura diferente da ferrítica inicial, como é observado nos difratogramas da Figura 32(b). Isto é devido a que na medida em que o tempo de absorção de nitrogênio na DLA aumenta (de 15 para 30 minutos), também incrementa a quantidade de nitrogênio absorvido pela liga de Fe-Cr, como foi discutido no item 5.3.3. Este incremento de nitrogênio na liga contribui para uma maior formação de precipitados de nitreto de cromo (nas amostras com teores superiores ao 13% de cromo), por saturação da matriz austenítica, como foi discutido por Nakamura e Nakaki (Nakamura e Takaki, 1996) e Rawers e co-autores (Rawers et al, 1992). Portanto estas amostras devem apresentar uma estrutura conformada por maior quantidade de nitreto de cromo depois de 30 minutos no patamar de 950°C. Como esta estrutura é termicamente instável na temperatura de 1100°C do segundo patamar, depois de 30 minutos, o nitrogênio absorvido no primeiro patamar pode ter saído da matriz da liga de Fe-Cr, como o confirmam os dados da variação de massa mostrados na Figura 29. Uma parcela na perda de massa durante o patamar de 1100°C também pode associar-se ao aumento do processo de pulverização catódica, como foi mencionado anteriormente.

Na amostra com 13% de cromo, onde os nitretos de cromo só se precipitam na superfície após 60 minutos no patamar de 950°C (ver Figura 31), o processo de pulverização catódica direto sobre a superfície da mesma pode ser o responsável da perda de massa observada após o patamar de 1100°C (ver Figura 29).



(a)



(b)

Figura 32-Difratogramas das ligas Fe-Cr submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 (a) e ao ciclo térmico da Figura 15 com patamares de 30 minutos (b), na configuração catodo da DLA.

A amostra com 28 % Cr submetida ao processo de absorção de nitrogênio no ciclo térmico da Figura 14, mas numa temperatura de 1100°C, só absorve nitrogênio em quantidade suficiente para apresentar uma mudança estrutural após 60 min. do processo, acusando uma fase austenítica adicional à ferrítica, a qual se observa no difratograma da Figura 33. Sob estas mesmas condições termodinâmicas, a quantidade de nitrogênio absorvido pelas amostras restantes (13, 18 e 23% Cr), não foi suficiente para modificar sua estrutura ferrítica.

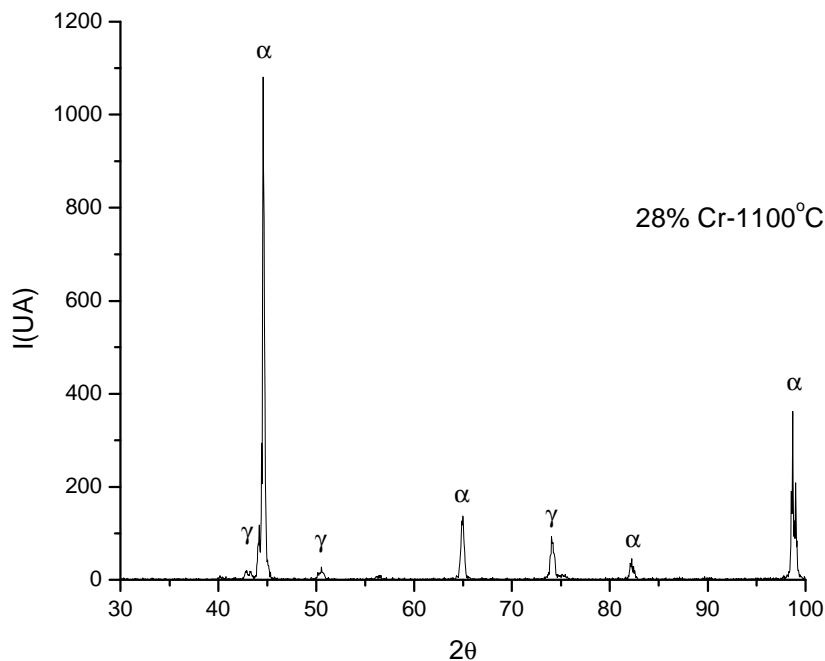


Figura 33-Difratograma da amostra com 28% Cr após absorção de nitrogênio num patamar de 1100°C durante 60 min.

As amostras de ferro puro não apresentaram mudanças estruturais depois de submetidas aos respectivos processos de absorção de nitrogênio. Isto confirma os resultados apresentados no item 5.3.1, onde esta amostra só apresenta perda de massa dado que prima o processo físico de pulverização catódica sobre os processos termodinâmicos possíveis no sistema Fe-N. De fato, no diagrama de fases da Figura 2 pode-se observar a impossibilidade de mudanças estruturais no ferro puro, em presença

de nitrogênio nas temperaturas (>950°C) de tratamento da DLA de baixa pressão utilizada. Nestas temperaturas todos os nitretos de ferro são instáveis termodinamicamente, isto, também explica sua ausência na estrutura das ligas inoxidáveis de Fe-Cr tratadas.

ii) Termodinâmica da formação do CrN

O nitreto de cromo detectado nos difratogramas, apresenta a variação da energia livre de formação, em função da temperatura, mostrada na Figura 34 para uma pressão de 1 atm de nitrogênio (Kubaschewski e Alcock, 1979).

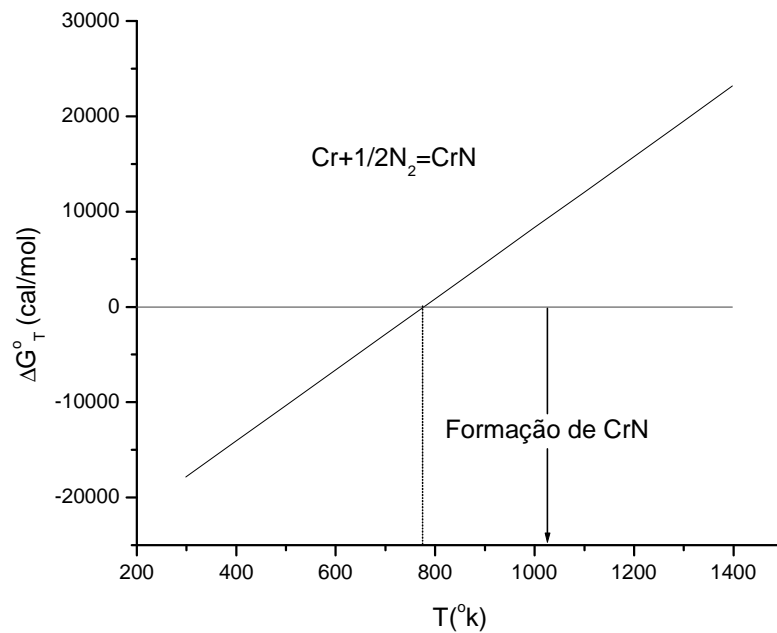


Figura 34-Variação da energia livre de formação em função da temperatura, para o CrN numa pressão de 1 atm de nitrogênio.

Numa pressão parcial de nitrogênio bem menor como a utilizada no presente trabalho (10 Torr) e à temperatura de 950°C, é evidente que a formação do CrN é impossível sob ponto de vista termodinâmico dos processos convencionais (ver Figura 34). Já na presença do plasma, como foi estudado por Vepæk (Vepæk, 1985), a

temperatura de equilíbrio termodinâmico de um sistema pode ser mudada e as taxas de reação incrementadas. Assim, condições termodinâmicas diferentes são estabelecidas na presença das espécies energéticas ricas em nitrogênio, provenientes da região catódica, favorecendo-se a cinética da formação do CrN e deslocando o equilíbrio químico para a região de maior temperatura. Por isso foram observados precipitados de nitreto de cromo mesmo na temperatura de 950°C.

5.4.2-Microestrutura

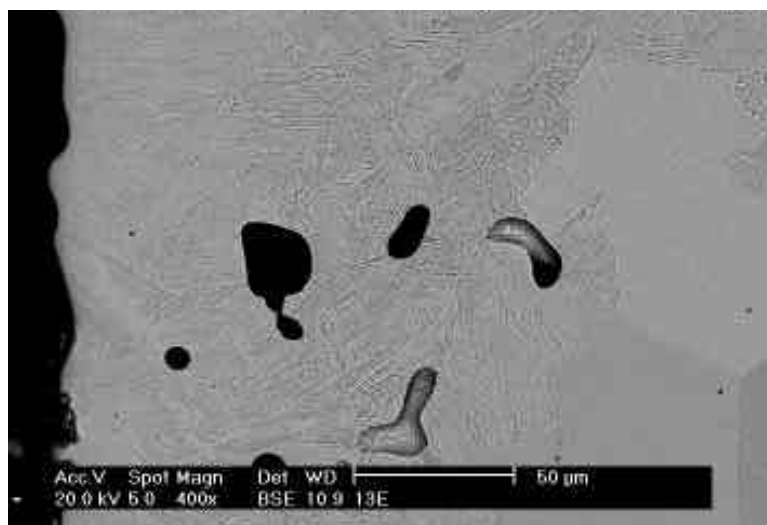
Devido às particularidades da microestrutura de cada uma das ligas estudadas, estas serão abordadas, a seguir, de forma separada.

i) Liga com 13% Cr

Micrografias da seção transversal das amostras com 13% Cr e 15 e 120 min de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C, obtidas por MEV, são apresentadas na Figura 35.

As duas micrografias apresentam uma microestrutura de ripas de martensita similar às observadas por Klotz e co-autores (Klotz et al, 1999) e Garzon e co-autores (Garzon et al, 2000), nos aços martensíticos contendo nitrogênio depois de tratados por métodos convencionais. Este mesmo tipo de microestrutura também é observado em aços de baixo carbono (Smith, 1993).

A liga com 13% Cr a 950°C está perto da fronteira γ/α e sua absorção de nitrogênio no plasma ocorre em quantidade suficiente para ampliar o campo de existência da fase austenítica (ver Figura 1), o que explicaria a formação da martensita (Figura 35) durante o resfriamento depois do processo de absorção de nitrogênio. Para tempos longos (>60 min), a quantidade de nitrogênio absorvida pela superfície poderia supersaturar a estrutura austenítica provocando a precipitação do nitreto de cromo como foi descrito por Nakamura e Takaki (Nakamura e Takaki, 1996) e Rawers e co-autores (Rawers et al, 1992).



(15 min.)



(120 min)

Figura 35-Micrografias do perfil das amostras com 13% Cr para 15 e 120 min de absorção de nitrogênio a 950°C.

O nitreto de cromo e a austenita detectados por DRX para tempos superiores a 60min (ver Figura 31), não são visíveis na micrografia, o que sugere uma precipitação extremamente fina destas fases.

A amostra submetida ao ciclo térmico representado na Figura 15 apresenta a mesma microestrutura das amostras da Figura 35 como se observa na Figura 36. Isto se deve ao fato de que depois do patamar de 1100°C a matriz da liga ainda conserva uma quantidade suficiente de nitrogênio (ver Figura 29) para manter a estrutura martensítica na superfície.

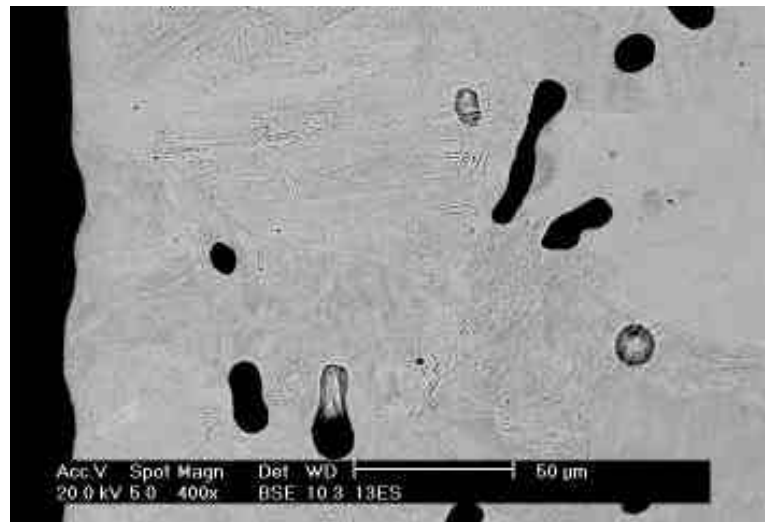


Figura 36-Micrografia da liga 13% Cr submetida ao ciclo térmico da figura 15 na DLA.

ii) Liga com 18% Cr

Microestruturas das amostras com 18% Cr aquecidas segundo o ciclo térmico da Figura 14 são apresentadas na Figura 37, para 15 e 120 min de absorção de nitrogênio a 950°C.

A quantidade de nitrogênio absorvido pela liga aumenta com o teor de cromo e o tempo do processo, como já foi verificado na variação de massa em função do tempo, parágrafo 5.3.3. Na liga com 18% de teor de cromo no plasma, em 15 min apresenta-se uma maior absorção de nitrogênio a qual aumenta a cinética da superfície conformando três microestruturas bem definidas. Na superfície, devido à maior concentração de nitrogênio, se observa uma estrutura “P” (Figura 37(a)) de placas de precipitados de

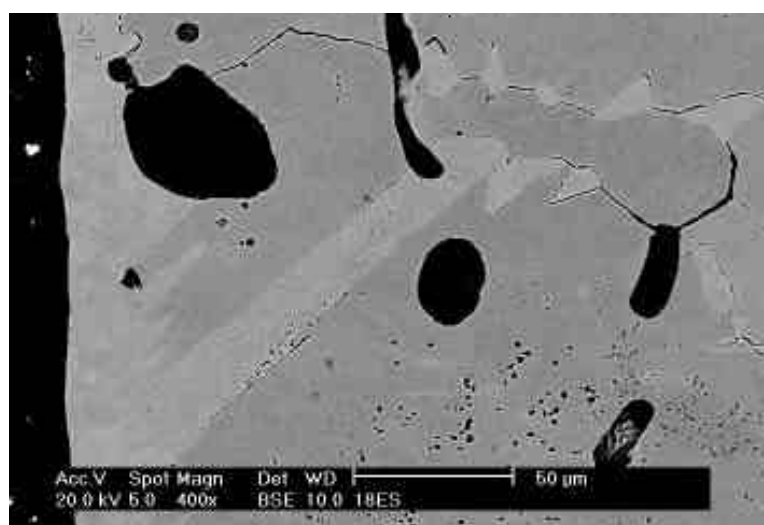
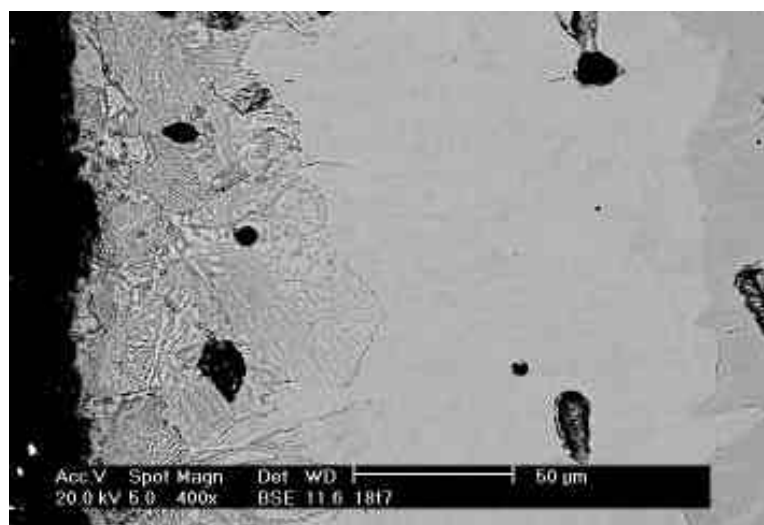


Figura 37-Micrografias da liga com 18% Cr submetida à DLA a 950°C durante 15 min (a) e 120 min (b) e para o ciclo térmico da Figura 15 (c).

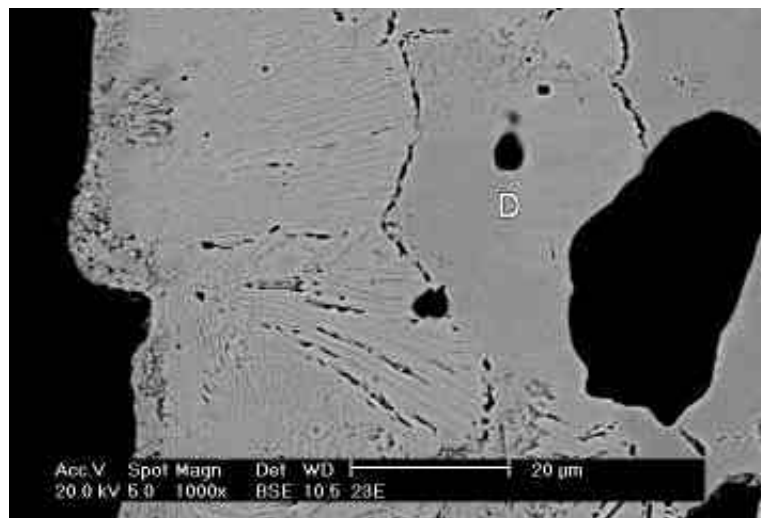
nitreto de cromo alternadas com placas de ferrita, parecida à estrutura da perlita eutetoide observada por outros autores (Gavriljuk e Berns, 1999 e Rawers et al, 1992) nos aços com alto teor de nitrogênio.

Na parte interna se observa uma estrutura de agulhas que é atribuída a uma mistura da fase austenítica com o nitreto de cromo prevista por Frisk (Frisk, 1991), a qual é observada no difratograma da figura 30. Esta estrutura se encontra rodeada por uma terceira microestrutura martensítica “M”, similar à microestrutura da Figura 35. Com o aumento do tempo de absorção, como se observa para 120 min na Figura 37(b), a estrutura perlítica da parte superior se faz mais evidente e a parte inferior apresenta uma região onde o nitrogênio teve tempo suficiente para difundir-se, encontrando-se em solução sólida na estrutura do ferro α .

Na amostra submetida ao ciclo térmico da Figura 15, o nitreto de cromo formado no patamar de 950°C é dissolvido no patamar de 1100°C e só fica um pouco de nitrogênio em solução na estrutura ferrítica, como se deduz da faixa clara observada na micrografia da Figura 37(c). O nitrogênio absorvido é observado no aumento de massa desta amostra depois do tratamento (ver Figura 28), o qual não é suficiente para mudar a estrutura ferrítica da amostra como se observa no correspondente difratograma da Figura 32(a).

iii) Liga com 23% Cr

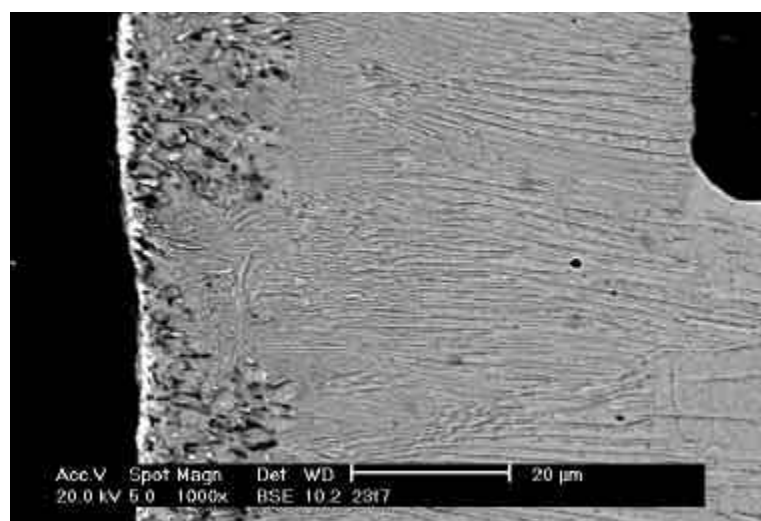
As imagens da microestrutura das amostras com 23% Cr submetidas à absorção de nitrogênio na DLA durante 15 e 120 min são apresentadas nas micrografias da Figura 38. A microestrutura desta liga é similar à da liga com 18% de cromo (Figura 37(b)), mas com uma camada mais compacta de perlita em razão da maior quantidade de nitrogênio absorvido. Embora os tempos de tratamento das amostras das micrografias das figuras 37(a) e 38(a) sejam os mesmos, a formação da camada perlítica é mais rápida na Figura 38(a) gerando uma microestrutura de nitreto de cromo densa na superfície. Esta perlita superficial controla a passagem do nitrogênio para o interior da amostra, diminuindo sua quantidade e promovendo uma estrutura de nitretos finos de cromo na região “D”. Com o tempo a quantidade de nitrogênio aumenta estendendo a estrutura perlítica até a região



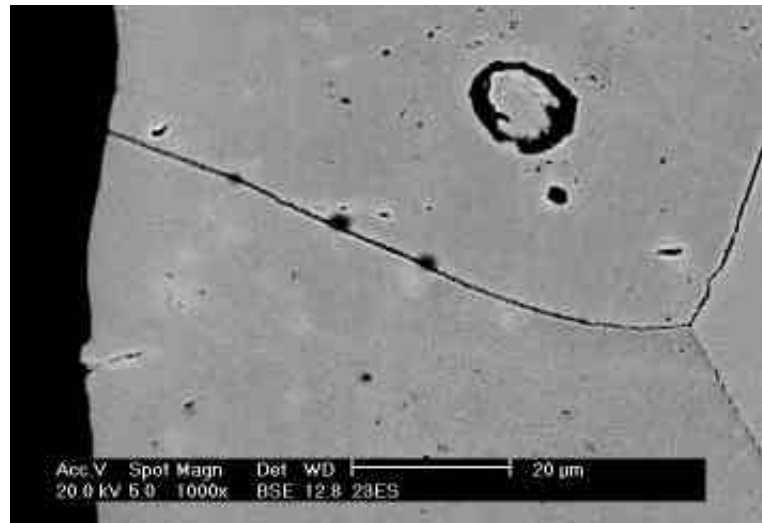
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 38-Micrografias da liga com 23% Cr: submetida à absorção de nitrogênio na DLA a 950°C durante 15 min (a), 120 min (b), ampliação de b (c) e submetida ao ciclo térmico da Figura 15 (d).

“D”, como se observa na Figura 38(b), e acentuando a formação de precipitados arredondados de nitreto de cromo, mais evidentes na superfície, como se observa na imagem da Figura 38(c). A fase austenítica e o nitreto de cromo, precipitado a partir da sobre-saturação da mesma, foram identificados no difratograma da Figura 30.

A microestrutura desta liga, depois de submetida ao ciclo térmico da Figura 15 (ver Figura 38(d)), não apresenta modificação da microestrutura ferrítica inicial, como foi observado no difratograma da Figura 32(a). Isto sugere a formação de uma estrutura compacta predominantemente de nitreto de cromo durante o patamar de 950°C, a qual se dissolve completamente no patamar posterior de 1100°C corroborando o comportamento da perda de massa apresentado na Figura 28. Esta formação preferencial de nitreto de cromo, neste teor de cromo da liga Fe-Cr, poderia explicar também o rápido aumento de Δm função da pressão parcial de nitrogênio observado na Figura 21.

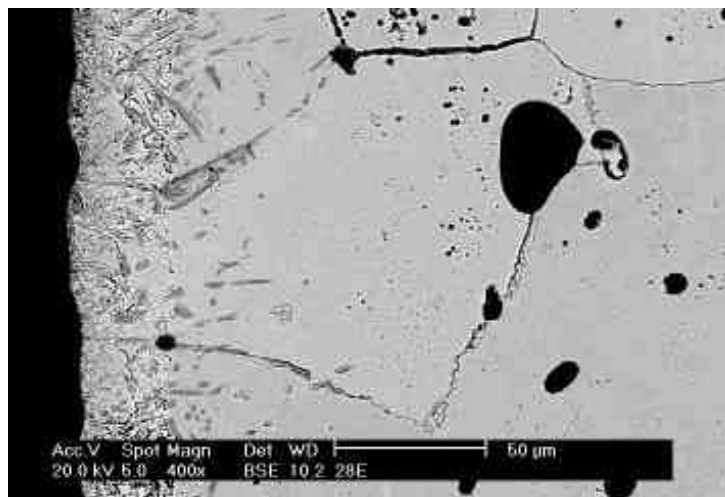
vi) Liga com 28% Cr

A microestrutura da liga com 28% Cr após a etapa de absorção de nitrogênio durante 15 e 120 min a 950°C na DLA é apresentada na Figura 39.

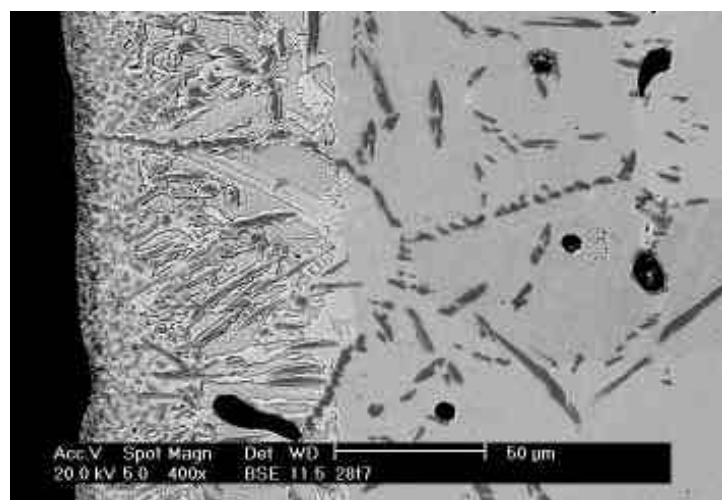
Observa-se a fase ferrítica com uma série de precipitados arredondados na região mais próxima da superfície e alongados em forma de agulhas, na região mais profunda e nos contornos de grão (Figura 39(a)). A quantidade de precipitados aumenta com o tempo do patamar de absorção (Figura 39(b)). Os precipitados podem localizar-se na região de existência das fases austenítica e de nitreto de cromo não miscíveis (Frisk, 1990) (γ +CrN da Figura 5), onde a região escura dos precipitados (Figura 39(c) e 39(d)) corresponderia ao nitreto de cromo e, a clara, à fase austenita. Estas fases foram identificadas no difratograma correspondente desta amostra da Figura 30.

Na Figura 40 é mostrada a micrografia da liga com 28% Cr submetida ao ciclo térmico da Figura 15. O nitreto de cromo formado durante o patamar de 950°C (ver Figura 39(a)) é dissolvido após o patamar de 1100°C, ficando nitrogênio em quantidade suficiente para se gerarem ilhas de austenita (γ) na matriz ferrítica na superfície da amostra, como se observa na Figura 40 (as estruturas foram identificadas no difratograma correspondente da Figura 32(a)). Esta microestrutura também foi observada em outros trabalhos (Jung Wang et al, 1999 e Huang et al, 1995), onde foram adicionados outros elementos de liga ao sistema Fe-Cr-N.

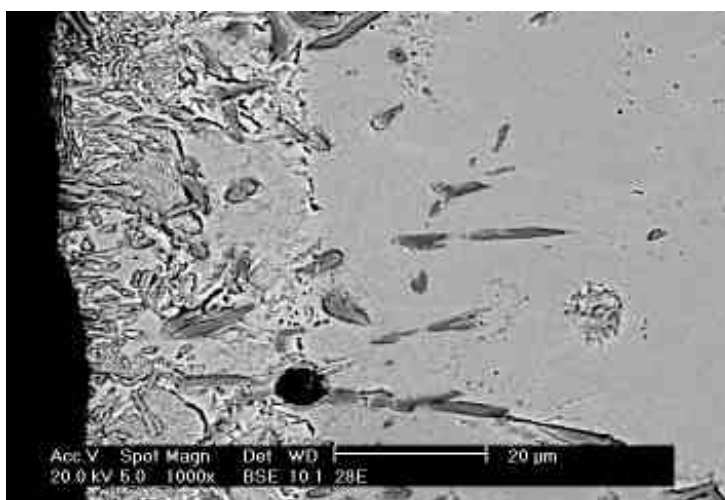
A microestrutura da liga com 28% Cr, após absorver nitrogênio durante 60 min na DLA a 1100°C, é apresentada na Figura 41.



(a)



(b)



(c)



Figura 39-Micrografias da liga com 28% Cr para 15 min (a) e 120 min (b) de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C e ampliação de a (c) e b (d).

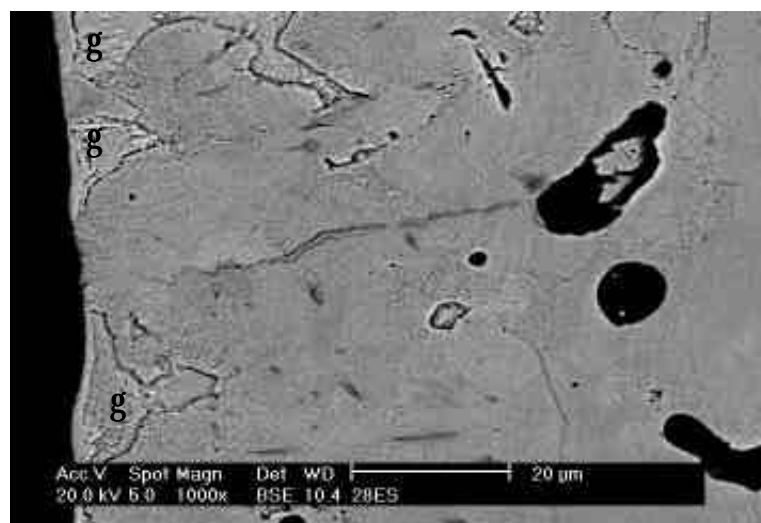


Figura 40-Micrografia da amostra com 28% Cr depois de submetida ao ciclo térmico da Figura 15.

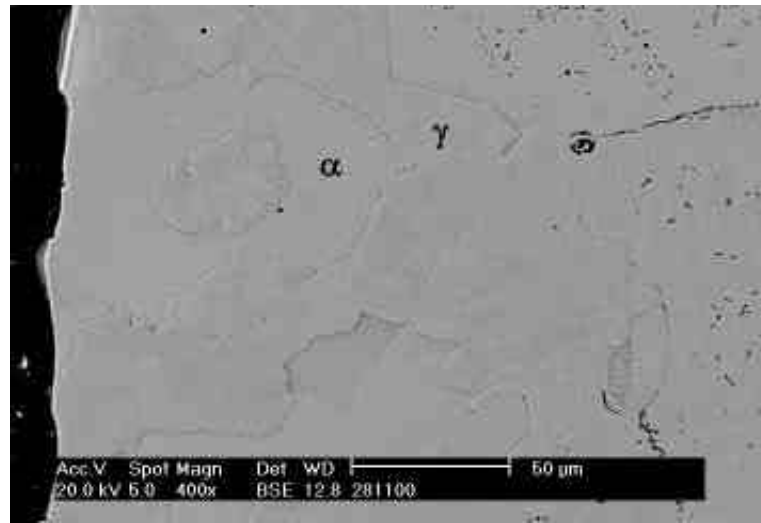


Figura 41-Micrografia da liga com 28% Cr submetida à DLA de nitrogênio a 1100°C durante 60 min.

Nestas condições, a quantidade de nitrogênio absorvido pela amostra foi suficiente para formar a estrutura de ferro α +austenita, observada no difratograma da Figura 33, e sua correspondente microestrutura, identificada na Figura 41.

As fases e microestruturas identificadas na liga Fe-Cr são mostradas em forma resumida na Tabela 8, para todas as composições de cromo utilizadas e os ciclos térmicos aplicados.

Tabela 8-Microestrutura e fases geradas dependendo do teor de cromo da liga Fe-Cr e do ciclo térmico aplicado na DLA através de nitrogênio.

% Cr (% massa)	PATAMAR DE 950 °C		CICLO TÉRMICO DA FIGURA 15	
	Fases	Microestrutura	Fases	Microestrutura
13*	Martensita	Ripas	Martensita	Ripas
18	$\alpha+\gamma+\text{CrN}$	~Perlita eutetoide	$\alpha+\text{N}_{\text{Solução}}$	Ferrita
23	$\alpha+\gamma+\text{CrN}$	~Perlita eutetoide	α	Ferrita
28**	$\alpha+\gamma+\text{CrN}$	$\alpha+(\gamma+\text{CrN})$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$

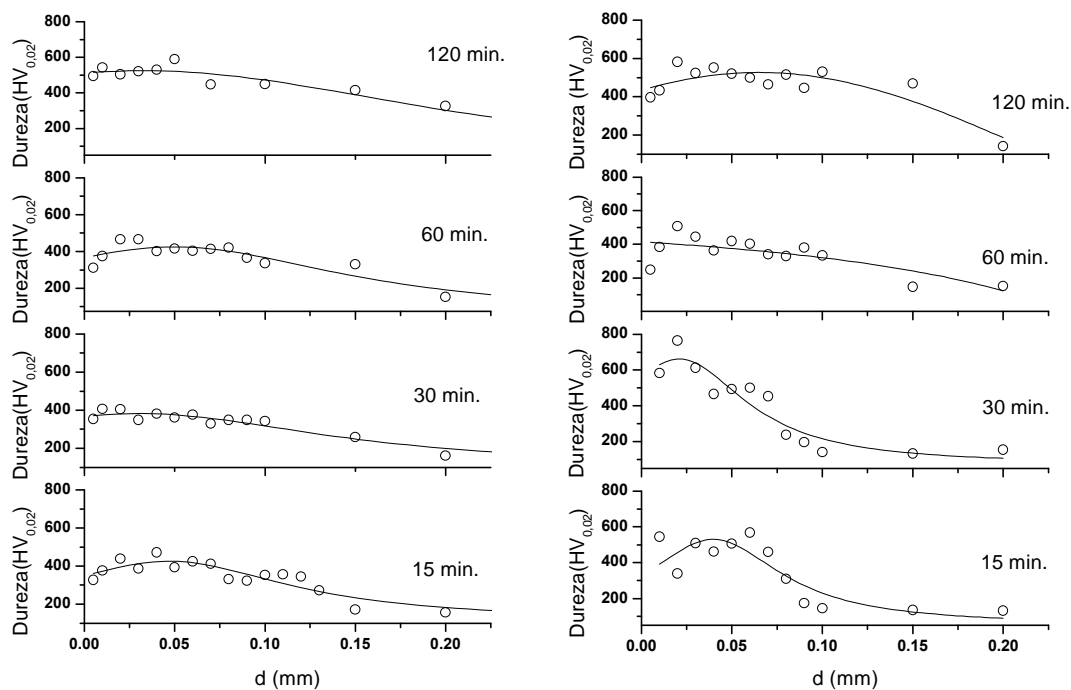
*Após 60 min a 950°C apresenta uma microestrutura martensítica com possíveis precipitados finos de austenita e nitretos de cromo.

**Após 60 min a 1100°C apresenta uma microestrutura ferrítica com extensas ilhas de austenita.

5.4.3-Microdureza

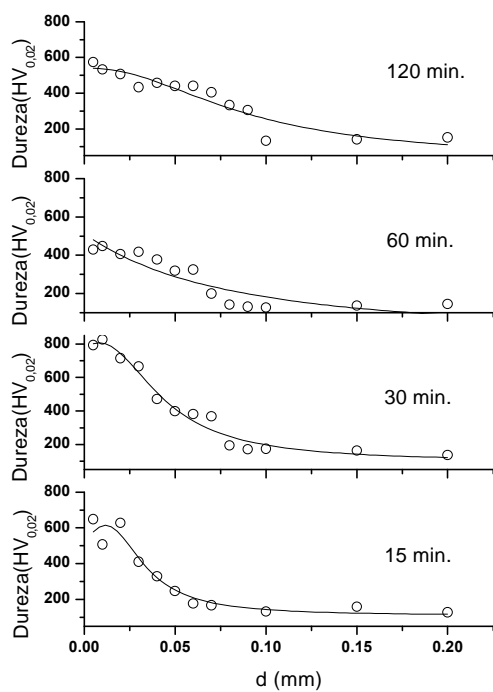
Os perfis de microdureza para cada composição da liga Fe-Cr são mostrados na Figura 42 para vários tempos (15, 30, 60 e 120 min) de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C.

Os valores da microdureza determinados para a martensita formada na liga com 13% Cr nos tempos de 15 e 30 minutos (ver item 5.4.2.i), estão entre os valores reportados em trabalhos anteriores para este tipo de aço com nitrogênio ligado (Horovitz et al, 1996). Para tempos de tratamento superiores 60 minutos, nesta liga, e para as demais ligas utilizadas (18, 23 e 28% de cromo) foram observados precipitados de nitreto de cromo (ver Figura 31 e 30) resultando em um aumento do valor da microdureza, atingindo valores característicos nos aços ao cromo com estes precipitados de nitreto de cromo (Chiu et al, 2002)



13% Cr

18% Cr



23% Cr

28% Cr

Figura 42-Perfis de micro-dureza das ligas Fe-Cr estudadas, para 15, 30, 60 e 120 min de absorção de nitrogênio na DLA a 950°C.

O valor máximo da dureza tem um leve aumento com o teor de cromo, devido ao aumento da quantidade de precipitado de nitreto de cromo, nas ligas com maior capacidade para absorver nitrogênio da atmosfera gasosa.

Não se observa incidência importante do tempo no valor máximo da microdureza para as ligas com teor de cromo superiores aos 13%, o que poderia indicar que a superfície da liga absorve o nitrogênio em quantidade suficiente para gerar as estruturas duras em um tempo pequeno (<15 min), a partir do qual todo o nitrogênio adicional passa para o interior da amostra, por difusão através desta estrutura dura, alargando-a, como se observa na Figura 42 para cada composição de cromo estudada.

A profundidade de difusão do nitrogênio, como foi discutido no item 5.3.3i, também é afetada pelo teor de cromo na amostra. O aumento do teor de cromo diminui a profundidade de difusão do nitrogênio, o que acarreta o estreitamento do perfil de microdureza como se observa na Figura 43, onde são mostrados os perfis de microdureza para as diferentes composições da liga Fe-Cr submetidas ao processo de absorção de nitrogênio a 950°C na DLA durante 15 min.

Na medida em que o teor de cromo aumenta a quantidade de nitrogênio absorvido também aumenta (ver Figura 23) e sua atividade na matriz da liga diminui. Isto faz com que a matriz se sature favorecendo a precipitação de nitreto de cromo nas ligas com teor de cromo superior a 13% (ver Figura 30). Assim, a difusão de nitrogênio se apresenta com maior dificuldade nas amostras com mais alto teor de cromo, como se discutiu no item 5.3.3.i. o que também resulta no estreitamento do perfil de microdureza observado na Figura 43.

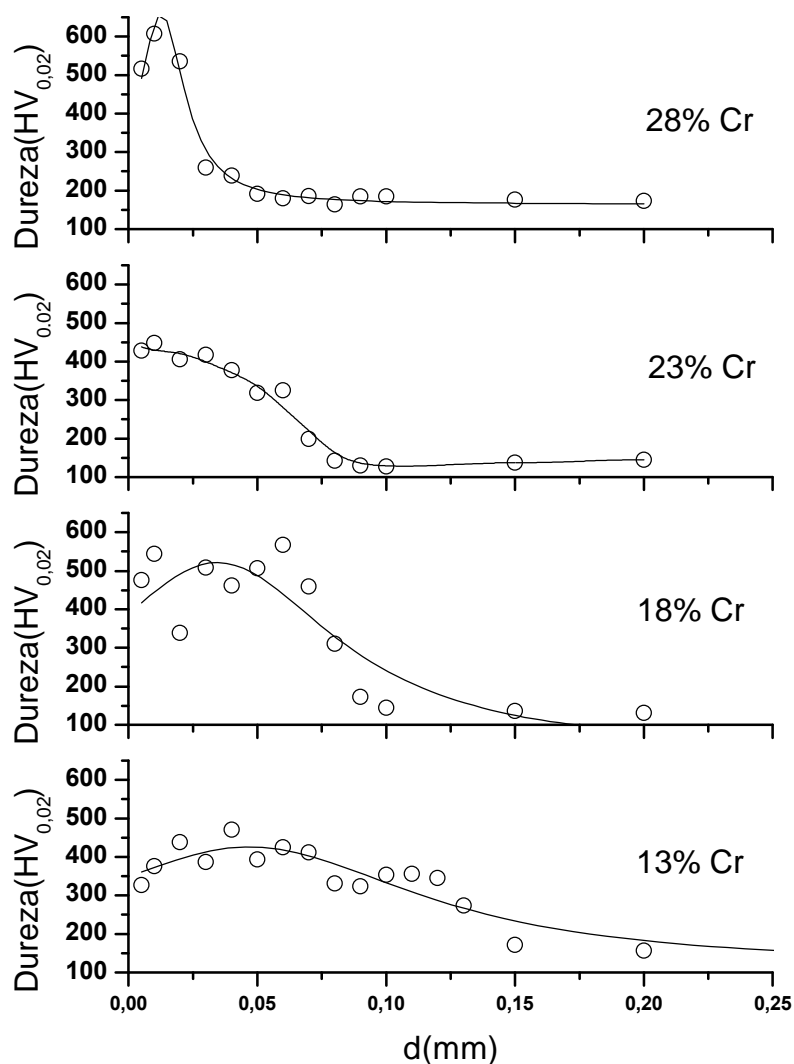


Figura 43-Perfil de microdureza das ligas Fe-Cr estudadas, submetidas à absorção de nitrogênio durante 15 min na DLA a 950°C.

Na Figura 44 são mostrados os perfis de microdureza das amostras submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 (15 minutos a 950°C+15 minutos a 1100°C) na DLA. Com a perda de nitrogênio e a dissolução do nitreto de cromo após o patamar de 1100°C, é observada uma diminuição da dureza máxima das ligas. De fato, na amostra com 13 % de cromo deve apresentar-se uma perda de nitrogênio após o patamar de 1100°C, como foi discutido no item 5.3.5. Esta perda de nitrogênio da matriz de ferro não é tão drástica,

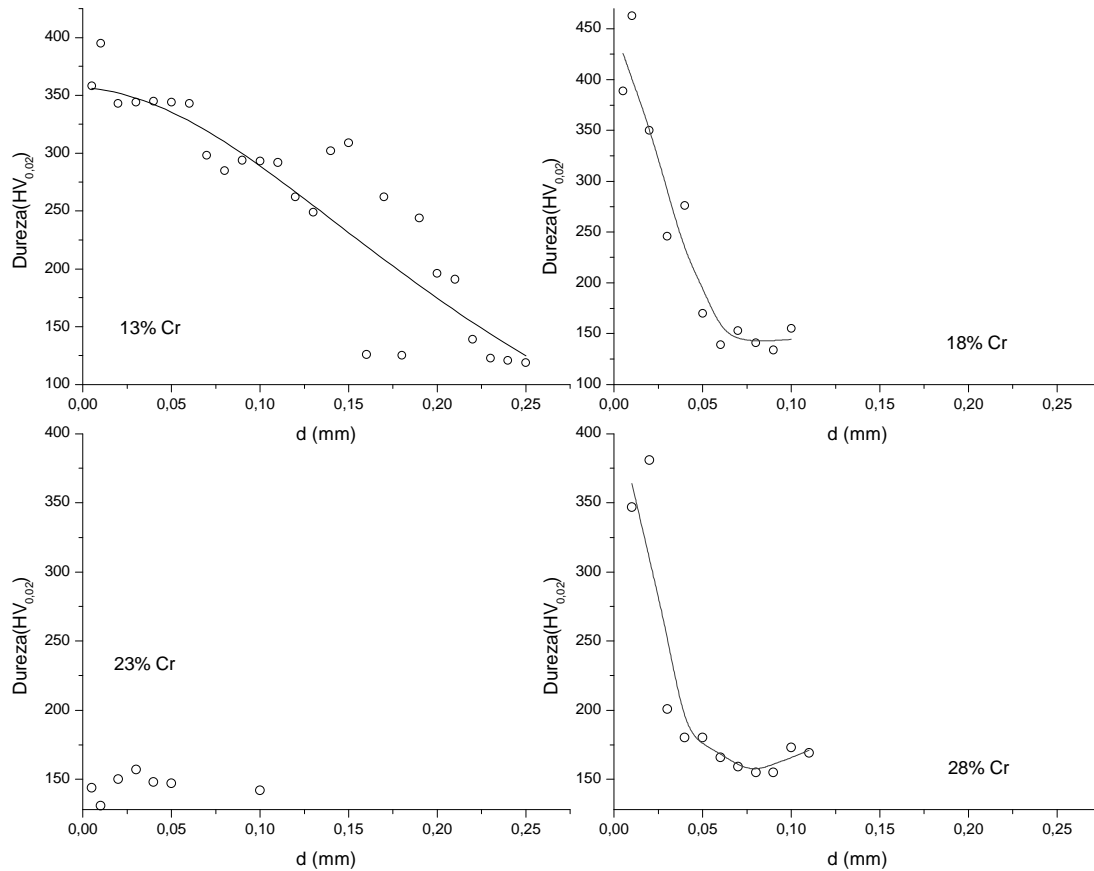


Figura 44-Perfil de microdureza das ligas submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 na DLA.

devido a que a micro-estrutura permanece invariável (ver Figura 36), e é a responsável da diminuição do valor da microdureza nesta amostra.

O nitreto de cromo, precipitado durante patamar de 950°C nas amostras com teor de cromo superior a 13%, é dissolvido no patamar posterior de 1100°C com a correspondente perda de massa (ver figura 28). Isto justifica a diminuição do valor máximo da microdureza a qual é devida ao nitrogênio que ainda fica em solução sólida na matriz de ferro na amostra com 18% de cromo (ver Figura 37(c)), e em solução sólida na fase ferrítica e austenítica da amostra com 28% de cromo (ver Figura 40).

O comportamento da microdureza apresentado pela amostra com 23% de cromo submetida ao ciclo térmico da Figura 15 pode ser explicado em função de sua micro-

estrutura formada na superfície ao final do patamar de 950°C (t=15 minutos). Embora cada uma das composições de Fe-Cr estudadas apresente uma microestrutura particular depois deste patamar, nas amostras com composição de 13, 18 e 28% de cromo se podem identificar regiões com grande quantidade de nitrogênio em solução sólida, as quais serão referidas detalhadamente a seguir:

- Nas amostras com 13% de cromo o nitrogênio se encontra em solução sólida em toda a camada martensítica apresentada na micrografia da Figura 35.
- Na amostra com 18% de cromo se observa uma grande região com nitrogênio em solução sólida na matriz ferrítica, a qual se identifica com a letra “M” na micrografia 37(a).
- Por fim, na amostra com 28% de cromo contem regiões de estabilidade da fase austenítica com nitrogênio em solução sólida , identificadas como as regiões mais brilhantes na micrografia 39(c).

Estas regiões com nitrogênio em solução sólida não são de fácil identificação na microestrutura da amostra com 23% de cromo (Figura 38(a)), e seriam as responsáveis pela presença do mesmo em solução sólida ao final do ciclo térmico da Figura 15, nas demais composições de cromo. Isto se deve ao fato de que, ao levar as amostras até a temperatura de 1100°C, do segundo patamar, o nitrogênio é removido em forma mais lenta por difusão na matriz de ferro, do que pela dissolução do nitreto de cromo. Estes nitretos estão presentes em forma majoritária na micro-estrutura da liga com 23% de cromo e se tornam instáveis na temperatura de 1034°C, como foi estabelecido por Rawers e co-autores (Rawers et al, 1992). A rápida perda de nitrogênio nesta liga por dissolução do nitreto de cromo, também pode observar-se através da variação de massa da Figura 28. Assim, a matriz da liga com 23% de cromo fica pobre em nitrogênio ao final deste ciclo térmico o qual se reflete no baixo valor de sua microdureza mostrado na Figura 44.

5.4.4-AMOSTRAS DE FERRO PURO

As amostras de ferro puro não apresentaram mudança de sua estrutura e dureza (HV=85), após os diversos tratamentos na DLA através de nitrogênio. Só sua superfície apresentou o acabamento superficial conferido pelo bombardeamento dos íons e átomos neutros rápidos, similar ao observado na DLA na atmosfera Ar+H₂ [2]. O bombardeamento por íons e átomos neutros, neste caso, poderia apresentar maior eficiência devido a uma possível maior energia adquirida pelos íons N₂⁺ e N⁺ na região catódica, comparada com a energia ganhada pelos íons Ar⁺ (Shedden et al, 1997).

6-CONCLUSÕES

Foram preparadas ligas inoxidáveis de Fe-Cr com diversos teores de cromo em solução sólida utilizando os métodos da metalurgia do pó. As conclusões apresentadas na seqüência têm por objetivo enfatizar os aspectos experimentais relativos ao processo de absorção de nitrogênio e as características adquiridas, por estas ligas, na DLA de nitrogênio e hidrogênio nas diferentes condições estudadas. Estas serão apresentadas em dois blocos:

Dos aspectos relativos ao processo de absorção de nitrogênio na DLA concluí-se:

O processo de absorção de nitrogênio por ligas de Fe-Cr utilizando a DLA apresenta um ganho de massa que se sobrepõe e é superior ao processo de perda de massa característico da pulverização catódica. Este ganho de massa também apresenta um comportamento qualitativo, em função dos parâmetros termodinâmicos, que concorda com os comportamentos previstos para processos convencionais: $\Delta m \sim (P_N)^{1/2}$; $[\text{Cr}]$, $1/T$, $(t)^{1/2}$;

O ganho de massa das amostras e a potência da descarga, em função da pressão parcial de nitrogênio, apresentam um máximo e um mínimo na menor quantidade de nitrogênio utilizada na mistura gasosa. Isto pode sugerir a presença de íons energéticos adicionais na descarga e a eliminação de espécies adsorvidas na superfície do catodo, por espécies mais leves geradas a partir do hidrogênio e não pela recombinação com íons de nitrogênio;

A cinética do processo de absorção de nitrogênio aumenta rapidamente com a pressão parcial de nitrogênio a 950°C, nas ligas com 18, 23 e 28% de Cr durante 15 minutos do processo, devido à formação de nitreto de cromo nestas composições;

Determinou-se, sob certas aproximações, o coeficiente de difusão do nitrogênio na liga de Fe-Cr a 950°C, o qual está entre $9,52 \times 10^{-13}$ e $8,74 \times 10^{-12}$ m²/s, para os teores de cromo, entre 13 e 28%, estudados. O processo de difusão de nitrogênio para o interior da liga diminui com o aumento do teor de cromo na mesma, devido à diminuição da atividade do nitrogênio quando o teor de cromo aumenta;

O ganho de massa no processo de absorção de nitrogênio é superior na configuração catodo quando comparado com a configuração anodo (item 5.3.4), devido ao contato da amostra (através do bombardeamento), com maior quantidade de espécies energéticas ricas em nitrogênio, geradas na bainha catódica;

No ferro puro não foi observado qualquer ganho de massa, na configuração catodo da DLA, o que revela a importância da presença do cromo, como elemento de liga, no processo de absorção de nitrogênio da atmosfera $N_2 + H_2$;

Quando realizado o ciclo térmico da Figura 15 na DLA, o ganho de massa após o patamar de 950°C decresce durante o patamar de 1100°C devido a que $\Delta m \sim 1/T$, e a amostra deve adequar-se às novas condições do processo. Isto é, ao aumentar a temperatura da amostra de 950°C para 1100°C , o equilíbrio termodinâmico entre a atmosfera e a superfície, é deslocado para menores teores de nitrogênio absorvido pela superfície, tendo-se que liberar certa quantidade do nitrogênio absorvido no patamar de menor temperatura (950°C). Também o nitreto de cromo, formado no patamar de 950°C , se torna instável e é dissolvido no segundo patamar de 1100°C . Para tempos maiores (>15 minutos) no patamar de 1100°C , todo o nitrogênio ganho no patamar de 950°C é retirado da liga;

Depois da caracterização das amostras se pode concluir:

As espécies energéticas ricas em nitrogênio, presentes na região catódica da DLA, estabelecem um novo sistema termodinâmico o qual permite a precipitação do nitreto de cromo, difícil de se obter por processos convencionais sob as condições de pressão parcial de nitrogênio e temperatura aqui considerados;

A mistura gasosa de 97,5% N_2 e 2,5% H_2 , também pode ser utilizada como atmosfera da DLA no processo de sinterização de ligas de ferro com baixo teor de cromo ($<28\%$ Cr em massa) e a temperaturas acima dos 1100°C , substituindo a atmosfera da mistura gasosa constituída de 80% Ar e 20% H_2 comumente utilizada;

Diversas fases e microestruturas podem ser geradas na superfície de ligas de Fe-Cr com o processo aqui descrito. Estas microestruturas dependem do teor de cromo e do ciclo térmico aplicado (ver Tabela 8);

A microdureza máxima aumenta levemente com o teor de cromo da amostra enquanto que o perfil de dureza se estreita, devido ao fato do nitrogênio apresentar forte tendência a formar nitretos e maior dificuldade para se difundir, respectivamente, em ligas com maior teor de cromo;

Nas amostras submetidas ao ciclo térmico da Figura 15 (15 minutos em 950°C+15 minutos em 1100°C) a microdureza, comparada após os patamares de 950°C e 1100°C, diminui após o patamar de 1100°C devido à dissolução do nitreto de cromo e simultânea perda de nitrogênio, fato que se apresenta em forma drástica na amostra com 23% Cr;

As amostras de ferro puro não experimentam mudança alguma de suas propriedades (estrutura, microestrutura e microdureza) depois de submetidas aos diversos processos na DLA na atmosfera N_2+H_2 .

6.1-Sugestões para trabalhos futuros

Realizar um diagnóstico do plasma na atmosfera N_2+H_2 , observando a evolução das espécies presentes no plasma como uma função da pressão parcial de nitrogênio, para entender melhor a ocorrência do máximo do ganho de massa e o mínimo da potência descrito no item 5.3.2;

Estudar comparativamente o uso de atmosferas $Ar+H_2$, N_2+H_2 e $Ar+N_2$ no processo de sinterização na DLA, avaliando o acabamento superficial do sinterizado e as propriedades redutoras de cada atmosfera;

Desenvolver um trabalho similar ao aqui realizado, adicionando o elemento manganês à liga Fe-Cr, considerando que este é um elemento que estabiliza a austenita e simultaneamente facilita a absorção de nitrogênio na liga;

Ligas de aços comerciais com suficiente conteúdo de cromo, como os aços da série AISI 300, também podem motivar estudos futuros, ao se modificar suas propriedades mecânicas e químicas quando submetidos ao processo de absorção de nitrogênio na DLA.

Projetar experimentos que permitam estudar fielmente a termodinâmica do processo de absorção de nitrogênio na DLA e a cinética do mesmo;

Fazer um estudo do processo de sinterização de ligas de ferro com enriquecimento de cromo, no anodo ou na configuração de catodo oco, adicionando nitrogênio à atmosfera Ar+H₂ usualmente utilizada neste processo.

REFERÊNCIAS

- Anson, D. R., Pomfret, R. J., Hendry, A., *Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel*, **ISIJ International**, V. 36, n. 7, p. 750, 1996.
- Araujo, V. B., *Estudo da Potencialidade do Processo de Cementação por Plasma sem Aquecimento Auxiliar*, **Tese de Doutorado**, PEMC, UFSC, Florianópolis, Brasil, 1995.
- ASM, *Metallography, Structure and Phase Diagrams*, **Metals Handbook**, 8ª edição, V. 8, Metals Park, Ohio, USA, 1973.
- Batista, V. J., *Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma*, **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis, Brasil, 1998.
- Berg, M., Budtz-Jorgensen, C. B., Reitz, H., Schweitz, K. O., Chevalier, J., Kringhoj, P., Bottiger, J., *On Plasma Nitriding of Steels*, **Surface and Coatings Technology**, V. 124, p. 25-31, 2000.
- Berns, H., Siebert, S., *High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels*, **ISIJ International**, V. 36, n. 7, p. 927-931, 1996.
- Brandes, E. A., Brook, G. B., *Smithells Metals Reference Book*, **Seventh Ed.**, Great Britain, 1992.
- Brunatto, S. F., *Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descargas Elétricas de Catodo Oco*, **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2000.
- Buijnsters, J. G., Shankar, P., Sietsma, J. J., *Gas Nitriding of Chromium in NH_3-H_2 Atmosphere*, **Material Science and Engineering**, V. A31, p. 289-295, 2003.
- Callister, W. D., *Materials Science and Engineering: an introduction*, **John. Wiley**, 5 edição, New York, 1999.
- Chapman, B., *Glow Discharge Processes*, **John Wiley and Sons**, New York, 1980.
- Chiu, L. H., Yang, C. F., Hsieh, W. C., Cheng, A. S., *Effect of Contact Pressure on Wear Resistance of AISI H13 Tool Steels with Chromium Nitride and Hard Chromium Coatings*, **Surface and Coatings**, V. 154, p. 282-288, 2002.
- DeCristofaro, N., Kaplow, R., *Interstitial Atom Configurations in Stable and Metastable Fe-N and Fe-C Solid Solutions*, **Metallurgical Transactions A**, V. 8A, p. 35-44, 1977.

- Demo, J. J., *Structure and Constitution of Wrought Stainless Steels*, **Handbook of Stainless Steels**, Peckner, D. (Ed.), Cap. 5, MacGraw Hill, New York, 1977.
- Dijkstra, L. J., *Precipitation Phenomena in the Solid Solutions of Nitrogen and Carbon in Alpha iron Below the Eutectoid Temperature*, **Transactions American Institute Min. Met. Eng.**, V. 145, p. 252, 1949.
- Engel, A. Von, *Ionized Gases*, **AIP Press**, 2^a ed., New York, 1994.
- Essam, N., *Fundamental of gaseous Ionization and Plasma Electronics*, **John Wiley**, New York, 1971.
- Feichtinger, H. K., Zeng, XH., *Thermodynamik und Verfahrenstechnik der Herstellung von Stickstoff-Stählen*, 1991.
- Frisk, K., *A thermodynamic Evaluation of the Cr-Fe-N*, **Metallurgical Transactions A**, V. 21A, p. 2477-2488, 1990.
- Frisk, K., *CALPHAD*, V.15, p.79, 1991.
- Garzon, C. M., Tschiptschin, A. P., Batista, N., *Revenimento de Aços Martensíticos 12% Cr Nitretados em alta Temperatura*, **CD-room 14^o CEBECIMAT**, São Pedro, SP, 2000.
- Gavriljuk, V. J., Berns, H., *High Nitrogen Steels*, **Springer-Verlag** Berlin Heilderberg, 1999.
- Gavriljuk, V. J., Shanina, B. D., Berns, H., *On the Correlation Between Electron Structure and Short Range Atomic Order in Iron-Based Alloys*, **Acta Mater.**, V. 48, n. 15, p. 3879-3893, 2000.
- German, R. M., *Powder Metallurgy Science. 2^a ed.*, **Metal Powder Federation**, 1994.
- German, R. M., *Sintering Theory and Practice*, **John Wiley & Sons**, Inc., New York, 1996.
- Graves, B. D., Jensen, K. F., *A Continuum Model of DC and RF Discharges*, **IEEE Transactions on Plasma Science**, V. PS-14, n. 2, p. 78-91, 1986.
- Hansen, M., Anderko, K., *Constitution of Binary Alloys*, **McGraw-Hill**, New York, 1958.
- Hertzman, S., Jarl, M., *A Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-N System*, **Metallurgical Transactions A**, V. 18A, p. 1745-1752, 1987.
- Hollahan, J. and Bell, A. T., *Techniques and Application of Plasma Chemistry*, **Jonh Wiley & Sons**, New York, 1974.

- Horovitz, M. B., Beneduce Neto, F., Garbogin, A., Tschiptschin, A. P., *Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels: Microstructure and Properties*, **ISIJ International**, V. 36, n. 7, p. 840-845, 1996.
- Howatson, A. M., *An Introduction to Gas Discharges*, **Pergamon Press**, Oxford, 1976.
- Huang, C-C., Tsai, W-T. Lee, J-T., *Microstructure and Electrochemical Behavior of Laser Fe-CR and Fe-Cr-Si-N Surface Alloyed Layers on Carbon Steel*, **Materials Science and Engineering**, V. A190, p. 199-205, 1995.
- Jung Wang, Uggowitzer, P. J., Magdowski, R. Speidel, M. O., *Nickel-Free Duplex Stainless Steels*, **Scripta Materialia**, V. 40, n. 1, p. 123-129, 1999.
- Kindlimann, L. E., Ansell, G. S., *Kinetics of the Termal Nitridation of Austenitic Fe-Cr-Ni-Ti Alloys*, **Metallurgical Transactions**, V. 1, p. 163-170, 1970.
- Klotz, U. E., Solenthaler, C., Ernst, P., Uggowitzer, P. J., Speidel, M. O., *Alloy Composition and Mechanical Properties of 9-12% Chromium Steels with Martensitic-Austenitic Microstructure*, **Materials Science and Engineering**, V. A272, p. 292-299, 1999.
- Kubaschewski, O., Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, **Pergamon Press**, 5^a edição, 1979.
- Kubaschewski, O., Alcock, C. B., Spencer, P. J., *Materials Thermochemistry*. **Pergamon Press Ltd**, 6^a edição, 1993.
- Kumar, D., King, A. D., Bell, T., *Mass Transfer of Nitrogen from N₂-H₂ Atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn Alloys*, **Metallurgical Science**, V. 17, n. 1, p. 32-40, 1983.
- Langmuir, I., Mott-Smith, H. M., *Studies of Electric Discharges in Gases at Low Pressures*, **General Electric Review**, V. 27. n. 7, p. 449-454, 538-548, 616-623, 762-771, 810-820, 1924.
- Lawall, I. T., *Estudo do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro em Descarga Elétrica na Configuração Ânodo-catodo Confinado*, **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2001.
- Low Carbon Ferro-chromium (LC FeCr). Disponível em: <http://www.fwwinter.com/low-carb.html> Acesso em 10 mai. 2000.
- Mafra, M., *Sinterização por Plasma de Ar-N₂ do aço Inoxidável 316L Obtido por Moldagem por Injeção*, **Dissertação**, UFSC, Florianópolis, Brasil, 1999.

- Maissel, L. I., Gland, R., *Handbook of Thin Film Technology*, **Mc.Graw-Hill**, New York, 1970.
- Maliska, A. M., *Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados*, **Tese de Doutorado**, PEMC, UFSC, Florianópolis, Brasil, 1995.
- Maliska, A. M. Egert, P. Speller, C. V. and Klein, A. N., *Influence of Oxigening a Plasma Nitriding Process*, **J. Mater. Sci.**, V. 32, p. 6375, 1997.
- Mason, R. S., Pichilingi, M., *Sputtering in a Glow Discharge Ion Source-Pressure Dependence: Theory and Experiment*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** V. 27, p. 2363-2371, 1994.
- Mason, R. S., Allott, R. M., *The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 27, p. 2372-2378, 1994.
- Nakamura, N., Takaki, S., *Structural Control of Stainless Steel by Nitrogen Absorption in Solid State*, **ISIJ International**, V. 36, n. 7, p. 922-926, 1996.
- Nasser, E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronic*, **Wiley Interscience**, N. Y and London, 1971.
- Olefjord, I., Wegrelius, L., *The Influence of Nitrogen on the Passivation of Stainless Steels*, **Corrosion Science**, V. 38, n. 7, p. 1203-1220, 1996.
- Padilha, A. F, e Guedes, L. C., *Aços Inoxidáveis Austeníticos*, **Hemus Editora Limitada**, São Paulo, Brasil, 1994.
- Perren, R. A., Suter, T. A. Uggowitzer, P. J., Weber, L., Magdowski, R., Böhni, H., Speidel, M. O., *Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method*, **Corrosion Science**, V. 43, p. 707-726, 2001.
- Petzow, G., *Metallographic Etching*, **American Society for Metals**, 1978.
- Product Information, Carbonyl Iron Powder CL. Disponível em: http://www.basf.de/basf/img//produkte/anorganika/carbonyl/cip_cl.pdf?id=..2GTSs^{xx}bsf 400 Acesso em 10 mai. 2000.
- Qiu, C., *Thermodynamic Analysis and Evaluation of the Fe-Cr-Mn-N System*, **Metallurgical Transactions A**, V. 24A, p. 2393-2409, 1993.

- Rawers, J. C. Dunning, J. S., Asai, G., Reed, R. P., *Characterization of Stainless Steels Melted Under High Nitrogen Pressure*, **Metallurgical Transaction A**, V. 23A, p. 2061-2068, 1992.
- Rawers, J., Croydon, F. Krabbe, R., Duttlinger, N., *Tensile Characteristics of Nitrogen Enhanced Powder Injection Molded 316L Stainless Steel*, **Powder Metallurgy**, V. 39, n. 2, p. 125, 1996.
- Rawers, J., Croydon, F. Krabbe, R., Duttlinger, N., *Nitrogen Enhanced Stainless Steel by Powder Injection Molding*, **Journal of Powder Metallurgy**, V. 32, n. 4, p. 319, 1996.
- Ricard, A., Czerwiec, T., Belmonte, T., Bockel, S., Michel, H., *Detection by Emission Spectroscopy of Active Species in Plasma-Surface Processes*, **Thin Solid Films**, V. 341, p. 1-8, 1999.
- Rickerby, D. S., Matthews, A. *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*, New York, 1991.
- Rapakoulias, D. E. and Gerassimou, D. E., *Simulation of Energy transfer from a Glow Discharge to a Solid Surface*, **J. Appl. Phys**, V. 62, n. 2, p. 402-408, 1987.
- Santos, M.A., Silva, H.C., Muzart, J. L. R., De Souza, A. R., Maliska, A. M., *Remoção por Plasma de Parafina Em Peças Metálicas Injetadas*, **COCIM-CONAE 2000**, Congresso Chileno de Ingeniería Mecánica - IV Congreso Nacional de Energía, Chile, 2000.
- Sarmiento, S. A., *Diseño y Construcción de un Reactor Plásmico de r.f y Diagnóstico Básico del Plasma Obtenido Mediante la Doble Sonda de Langmuir*, **Proyecto de Grado**, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1991.
- Sarmiento, S. A., *Obtención de Películas Compuestas Polímero-Metal Creadas en Descargas Luminescentes de r.f.*, **Tesis de Maestría**, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998.
- Satir-Kolorz, A., Feichtinger, H. K., Speidel, M. O., *Literaturstudie und Theoretische Betrachtungen zum Lösungsverhalten von Stickstoff in Eisen-, und Stahlguß-Schmelzen*, **Gießereiforschung**, V. 42, n. 1, p. 36-49, 1990.
- Schürmann, E., Kunze, H. D., **Gießereiforschung**, V. 19, p. 101-108, 1967.
- Shedden, B. A., Kaul, F. N., samandi, M., Window, B., *The Role of Energetic Neutrals in Reactive Magnetron Sputtering of Nitrogen-Doped Austenitic Stainless Steel Coating*, **Surface and Coatings Technology**, V. 97, p. 102-108, 1997.

- Shewmon, P. G., *Physical Metallurgy*, Editado por R. W. Cahn, North-Holland, Amsterdam, 1974.
- Sikkens, M., Van Heereveld, A. A. M. T., Vogelzang, E. Boose, C. A., *The Development of High Performance, low Cost Solar-Selective Absorbers*, **Thin Solid Films**, V. 108, p. 229-238, 1983.
- Smith, W. F. *Structure and Properties of Engineering Alloys*. 2^a Edição, **McGraw-Hill**, New York, 1993.
- Spedding, P. L., **Chem. Eng.**, p. 17, 1969.
- Tengzelius, J., Grek, S-E., Blände, C-A., *Limitations and Possibilities in the Utilization of Cr and Mn as Alloy Elements in High Strength Sintered Steels*, **New Perspectives in Powder Metallurgy**, Metal Powder Industries Federation, V. 9, p. 281-301, 1990.
- Thomann, U. I., Uggowitzer, P. J., *Wear-Corrosion Behavior of Biocompatible Austenitic Stainless Steels*, **Wear**, V. 239, p. 48, 2000.
- Thümmler, F., Oberacker, R., *Introduction to Powder Metallurgy*, **The Institute of Materials**, London, 1993.
- Turkdogan, E. T., Ignatowicz, S., **J. Iron Steel Inst.**, V. 199, p. 287-296, 1961.
- Uggowitzer, P. J., Magdowski, R., Speidel, M. O., *Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels*, **ISIJ International**, V. 36, n. 7, p. 901, 1996.
- Uggowitzer, P. J., Bähre, W. F., Speidel, M. O., *Metal Injection Molding of Niquel-Free Stainless Steels*, **Comunicação Pessoal**, 1997.
- Ullako, K., Jakovenko, P. T., Gavriljuk, V. G., *High-Strength Shape Memory Steels Alloyed with Nitrogen*, **Scripta Materialia**, V. 35, n. 4, p. 473, 1996.
- Valentini, L., Di Schino, A., Kenny, J. M., Gerbig, Y. Haefke, H., *Wear Resistance of a High-nitrogen Austenitic Stainless Steel Coated with Amorphous Carbon Films: Influence of Grain Size and Film Composition*, **Materials Letters**, V. 57, p. 1281-1287, 2003.
- Venugopalan, M., *Basic Processes in Glow Discharge Plasmas*, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, V. B23, p. 405-417, 1987.
- Verprek, S., *Thermodynamic and Kinetic Aspects of Heterogeneous Reactions in a Nonisothermal Low Pressure Plasma*, **IEEE, Transaction**, Plasma, Science, V. PS-2, n. 1, p. 25-33, 1974.

- Vepæk, S., Plasma-Induced Plasma –Assisted Chemical Vapour Deposition, **Thin Solid Films**, V. 130, p. 135-154, 1985.
- Wendhausen, P. A. P., Muzart, J. L. R., De Souza, A. R., Fredel, M. C., Klein, A. N., Back, N., Mendes, L. A., *A New Furnace Concept Based on Plasma Technology for Processing PIM Componentes*, **2000 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Proceedings of the 2000**, New York, 2000.
- Whittenberger, E. J., Rosenow, E. R., Carney, D. J., *Elevated Temperature Phase Relationships in the Cr-Ni-Mn-N System*, **Transactions AIME**, p.889-895, 1957.
- Wriedt, H. A., Gokcen, N. A., Nafziger, R. H., *The Fe-N (Iron-Nitrogen) System*, **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, V. 45, n. 4, p. 355, 1987.
- Xu, J., Umehara, H., Kojima, I., *Effect of Deposition Parameters on Composition, Structures, Density and Topography of CrN Films Deposited by rf Magnetron Sputtering*, **Applied Surface Science**, V. 201, p. 208-218, 2002.
- Zeng, XH, Satir-Kolorz, A., Feichtinger, H. K., *HNS'88-High Nitrogen Steels*, p. 75, **Ins. Met.**, London, 1989.
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., *SRIM-2003.20*. Disponível em: <http://www.SRIM.com>
Acesso em 14 mai. 2003.
- Zitter, H. Habel, L., **Arch. Eisenhüttenwes**, V. 44, p. 181-188, 1973.