

TATIANA BENDO

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERRO PURO ENRIQUECIDO
SUPERFICIALMENTE COM MOLIBDÊNIO.**

Florianópolis – SC
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERRO PURO ENRIQUECIDO
SUPERFICIALMENTE COM MOLIBDÊNIO.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

TATIANA BENDO

Orientador: Prof. Ana Maria Maliska, Dr.Eng.

Co-orientador: Prof. Henrique Cezar Pavanati, Dr. Eng.

Florianópolis, março 2009

NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERRO PURO ENRIQUECIDO
SUPERFICIALMENTE COM MOLIBDÊNIO.

TATIANA BENDO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE:
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROF^a. ANA MARIA MALISKA, Dr. Eng.
UFSC – DEPTO. ENG. MECÂNICA
ORIENTADOR

PROF. HENRIQUE CEZAR PAVANATI, Dr. Eng.
IF-SC - DEPTO. ACADÊMICO DE METAL
MECÂNICA
CO-ORIENTADOR

PROF. CARLOS AUGUSTO SILVA DE OLIVEIRA, Dr. Sc.
UFSC - DEPTO. ENG. MECÂNICA
COORDENADOR DO PGMAT

BANCA EXAMINADORA

PROF. ALOÍSIO NELMO KLEIN, Dr. Ing.
UFSC - DEPTO. ENG. MECÂNICA
(PRESIDENTE)

PROF. VALDERES DRAGO, Dr.
UFSC – DEPTO. FÍSICA
(MEMBRO)

PROF. LUIS CESAR FONTANA, Dr.
UDESC – DEPTO. FÍSICA
(MEMBRO EXTERNO)

Dedicatória

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por suas bênçãos em minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação em nível de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, especialmente ao PGMAT do departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico.

À professora Dr. Ana Maria Maliska apresento meus sinceros agradecimentos pela sua solicitude e prestimosa colaboração no decorrer da supervisão de meus trabalhos, além da sincera gratidão por compartilhar seus conhecimentos e buscar soluções para os problemas que surgiram durante o desenvolvimento de minha pesquisa.

Ao professor Dr. Henrique Cezar Pavanati, co-orientador, por sua competente orientação e inestimável colaboração no desenvolvimento e discussão do trabalho.

Ao professor Dr. Aloísio Nelmo Klein pela amizade, incentivo e apoio no meu aprimoramento acadêmico a quem devo grande respeito e especial gratidão.

Aos colegas e amigos do LabMat que me acompanharam nesta caminhada, companheiros de discussões e entretenimento e pelo ótimo ambiente de trabalho que me proporcionaram: Euclides, Wagner, Misleine, Patrícia, Deise, Galiotto, Fábio, Emerson, Gustavo, Paulo, Cristiano, Gisele, Irene, Nilda, Ciro, Renan, Alexandre, Ota, Keila, Perito.

Aos bolsistas de Iniciação Científica: Walter, Leonardo e Paulo pela grande colaboração que desempenharam.

A todos os demais colegas que fazem parte do PGMAT e do LABMAT, que não mediram esforços em oferecer todas as condições necessárias à realização de meu trabalho de investigação; meu muito obrigado.

À FINEP e a empresa EMBRACO, pelo apoio financeiro, financiamento de infra-estrutura e disposição para utilização de equipamentos.

Ao CNPQ, pela bolsa concedida.

A Höganäs do Brasil.

A todos meus amigos, que sempre me apoiaram durante esta importante etapa de minha vida, em especial a Ledilege, Maria Gliolanda, Manoela, Ana, Cateane, Priscila, Mis, Deise, Pati e Euclides.

A minha família.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
SUMÁRIO.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Metalurgia do Pó Ferrosa.....	3
2.1.1 Introdução.....	3
2.1.2 Etapas básicas da MPF.....	3
2.1.3 Sinterização	4
2.2 Considerações gerais sobre Plasma	6
2.2.1 Introdução.....	6
2.2.2 Interação plasma/superfície cátodo	8
2.2.3 Interação plasma/superfície ânodo	8
2.3 Tratamentos termoquímicos por plasma	9
2.3.1 Introdução.....	9
2.3.2 O processo de nitretação por plasma pulsado.....	10
2.3.3 Enriquecimento superficial a plasma.....	14
2.3.4 Nitretação de aços com molibdênio.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Amostras	22
3.2 Reator de sinterização, enriquecimento e nitretação por plasma	23

3.2.1	Sinterização e enriquecimento a plasma das amostras	25
3.2.2	Nitretação a plasma	25
3.3	Caracterização Microestrutural	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Sinterização de amostras de Fe puro e Fe puro enriquecido superficialmente com Mo.....	29
4.1.1	Análise superficial das amostras sinterizadas.....	29
4.1.2	Análise da camada enriquecida com Mo.....	30
4.2	Nitretação de Fe puro	33
4.2.1	Análise superficial das amostras nitretadas	33
4.2.2	Microestrutura das amostras de ferro puro nitretadas.....	34
4.2.3	Difração de raios X.....	36
4.2.4	Perfil de microdureza das camadas	39
4.3	Nitretação de Fe puro enriquecido superficialmente com Mo	40
4.3.1	Análise superficial das amostras nitretadas	40
4.3.2	Microestrutura das amostras enriquecidas e nitretadas.....	41
4.3.3	Difração de raios X.....	45
4.3.4	Microdureza	47
4.3.5	Análise microestrutural: detalhes das camadas obtidos por MEV.....	49
4.4	Nitretação de Mo puro.....	52
4.4.1	Aspecto superficial das amostras de Mo puro nitretadas.....	53
4.4.2	Difração de raios X.....	53
4.4.3	Microdureza	54
5	CONCLUSÕES	57
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas básicas de produção de peças através da Metalurgia do Pó (MP).....	4
Figura 2 - estágios da sinterização a) partículas soltas de pó; b) estágio inicial com formação dos contatos; c) estágio intermediário, geração de continuidade de matéria; d) estágio final, coalescimento e arredondamento dos poros [12].	5
Figura 3 – Curva Tensão (V) x Corrente (A) para diferentes regimes de descargas [14].	6
Figura 4– Distribuição do potencial em uma descarga luminescente anormal [13].....	7
Figura 5 - Desenho esquemático do mecanismo de formação dos nitretos (Modelo de Kölbel) [18]	11
Figura 6 – Desenho esquemático do mecanismo de enriquecimento superficial [4]	17
Figura 7 – Sistema de enriquecimento e nitretação a plasma.....	23
Figura 8 – Esquema do suporte utilizado nos tratamentos termoquímicos (sinterização, enriquecimento e nitretação a plasma) [24].....	24
Figura 9 - Imagem de MEV da superfície das amostras de Fe puro sinterizado (a) e Fe sinterizado e enriquecido com Mo (b).	29
Figura 10 - Microscopia ótica da seção transversal de uma amostra de ferro sinterizada e enriquecida com molibdênio via plasma.	31
Figura 11 - Perfil de concentração médio de molibdênio de amostras de ferro sinterizado e enriquecido superficialmente a plasma.	31
Figura 12 – Diagrama de fase binário Fe-Mo [26].....	32
Figura 13 - Micrografia superficial das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de N, (a) 540°C (N5TA) - (b) 450°C (N5TB) e em atmosfera com 75% de N, (c) 540°C (N75TA) - (d) 450°C (N75TB).....	33
Figura 14 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de N ₂ , 540°C (a) 200x e (c) 500x ; 450°C (b) 200x e (d) 500x.....	35
Figura 15 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 75% de N ₂ , 540°C (a) 200x e (c) 500x ; 450°C (b) 200x e (d) 500x.	36
Figura 16 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma em atmosfera com 5% de nitrogênio (a) N5TA, (b) N5TB.	37
Figura 17 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma em atmosfera com 75% de nitrogênio (a) N75TA, (b) N75TB.	38

Figura 18 - Perfil de microdureza das amostras de ferro puro nitretadas (a) N5TA, (b) N5TB, (c) N75TA, (d) N75TB	39
Figura 19 - Imagens MEV da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas, atmosfera com 5% de N ₂ (a) 540°C (E5TA) e (b) 450°C (E5TB); 75% de N ₂ (c) 540°C (E75TA) e (d) 450°C (E75TB)	40
Figura 20 - E5TA: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 540 °C em mistura gasosa 5% de N ₂ balanço H ₂	42
Figura 21 - E5TB: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 450 °C em mistura gasosa 5% de N ₂ balanço H ₂	42
Figura 22 - E75TA: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 540 °C em mistura gasosa 75% de N ₂ balanço H ₂	44
Figura 23 - E75TB: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 450 °C em mistura gasosa 75% de N ₂ balanço H ₂	45
Figura 24 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas a plasma.....	46
Figura 25 - Perfil de microdureza das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 5% de N ₂ (a) E5TA, (b) E5TB.....	47
Figura 26 - Perfil de microdureza das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 75% de N ₂ (a) E75TA, (b) E75TB.....	48
Figura 27 - Micrografia MEV da secção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas E75TA.....	50
Figura 28 - Micrografia MEV da secção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas E75TB.	52
Figura 29 - Micrografia superficial da amostras de Mo puro nitretadas em atmosfera com 75% de N a 540° C (M75TA)	53
Figura 30- Espectro DRX com identificação das fases das amostras de Mo puro nitretadas a plasma em diferentes condições (a) M5TA, (b) M5TB, (c) M75TA, (d) M75TB.....	54
Figura 31 – Perfil de microdureza das amostras de ferro puro nitretadas (a) M5TA, (b) M5TB, (c) M75TA, (d) M75TB	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Entalpia livre de formação de alguns nitretos.....	18
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos ciclos de nitretação a plasma das amostras.....	26
Tabela 3 – Nomenclatura adotada para as amostras relacionadas aos processos realizados:..	26

RESUMO

Neste trabalho, amostras de ferro puro, sinterizadas e enriquecidas superficialmente com molibdênio via plasma, foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação por plasma, visando melhorar as propriedades mecânicas na região superficial das amostras. Foram realizados estudos em diferentes condições para tratamento superficial de nitretação por plasma variando-se a mistura gasosa N_2-H_2 e a temperatura de nitretação. Duas temperaturas de nitretação ($450^\circ C$ e $540^\circ C$) e duas concentrações de nitrogênio na mistura nitretante N_2-H_2 (baixa concentração 5% de N_2 e alta concentração 75% de N_2) foram empregadas para realização do trabalho. Com a escolha dessas variáveis no processo de nitretação foi possível definir a melhor condição de nitretação para endurecimento da camada enriquecida com Mo. A caracterização microestrutural das camadas enriquecidas e nitretadas foram realizadas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as fases presentes por difração de raios X (DRX). Testes de microdureza avaliaram o endurecimento das camadas obtidas. Os resultados mostram que ocorre um aumento significativo na dureza da camada enriquecida com molibdênio e nitretada. A presença de Mo na região superficial da amostra leva a formação de microestruturas com diferentes morfologias dependentes da temperatura e do teor de nitrogênio no processo de nitretação. Não foi possível identificar fases relativas à formação de nitretos de molibdênio ou nitretos mistos de Fe-Mo-N nas análises de DRX para as amostras enriquecidas e nitretadas por plasma, mas acredita-se que eles estão presentes devido ao aumento no perfil de microdureza das amostras enriquecidas. Amostras de Mo puro também foram nitretadas nas mesmas condições com a finalidade de comparar as amostras, verificar a formação de MoN e avaliar o comportamento do perfil de microdureza. Este trabalho mostrou que a nitretação de compactados metálicos enriquecidos superficialmente com Mo, melhora a dureza da camada nitretada.

Palavras chave: Nitretação por plasma, enriquecimento superficial, metalurgia do pó.

ABSTRACT

In this work, aiming to improve the surface properties, unalloyed iron samples, sintered and enriched superficially with molybdenum by Plasma, were subjected to the thermochemical treatment of nitriding by Plasma. Studies of the nitriding treatments by plasma were carried out in different conditions: varying to gas mixture (H_2-N_2) and temperature of nitriding. Two different temperatures ($450^\circ C$ and $540^\circ C$) and two concentrations of nitrogen in the gas mixture N_2-H_2 (low concentration 5% of N_2 and high concentration 75% N_2) were investigated. With the choice of the variables to the realized nitriding process, it was possible to define the best condition of nitriding process to hardening of the molybdenum enriched layer. The surfaces of the samples were characterized by Electronic Scanning Microscopy (SEM). The microstructural characterizations of the enriched and nitrated layers were done by optical microscopy (OM) and SEM and the phases present by X-ray (XRD) diffraction. Tests of hardness were done to assess the properties of layers obtained. The results show that there is a significant increase in the hardness of the nitrated molybdenum enriched surface layer. The presence of Mo in the surface of the samples leads to the formation of microstructures with different morphologies dependents on temperature and nitrogen content used in the nitriding process. It was not possible to identify the formation of molybdenum nitrides phases (MoN) or mixed nitrides (Fe-Mo-N) in the analysis of XRD for the nitrated enriched samples by plasma. In spit of this, it is believed that they are present, due to the increase in the hardness nitrated enriched layer. Samples of unalloyed Mo were also nitrated under the same conditions in order to compare and to verify the formation of MoN and to evaluate the behavior of the microhardness profile. This study showed that nitriding of sintered metals and superficially molybdenum enriched, improves the hardness of the nitrated layer.

Keywords: Plasma nitriding; surface enrichment, powder metallurgy

1 INTRODUÇÃO

Metalurgia do pó (MP) tem se apresentado como uma solução tecnológica para a produção de componentes estruturais diversos, já na forma acabada e com precisão dimensional. Há duas razões principais que conferem crescente importância a materiais produzidos a partir da MP. A primeira é de ordem tecnológica e abrange os materiais sinterizados que são inviáveis de produzir por técnicas alternativas, por exemplo, pastilhas de metal duro, buchas autolubrificantes, ímãs orientados, entre outros. A segunda é de ordem econômica e se justifica por abranger os materiais sinterizados que são produzidos a partir dos seus pós devido a menores custos de produção, redução do consumo unitário de energia, uso de ampla variação de matérias primas, alta produtividade e principalmente, minimização do custo final do produto. A metalurgia do pó ferrosa (MPF) é uma técnica de obtenção de peças metálicas que ocupa uma parcela significativa no cenário mundial, principalmente na indústria automobilística [1-3].

A adição controlada de elementos de liga ao componente é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade desejada aos componentes sinterizados. Os elementos de liga usualmente adicionados ao pó de ferro são: C, Cu, Ni, P, Al, Cr, W, Co, Mo, entre outros [1]. No entanto, alguns elementos de liga apresentam dificuldades para serem utilizados em metalurgia do pó ferrosa (MPF), exigindo altas temperaturas de sinterização e maiores tempos para alcançar um grau satisfatório de homogeneização. Muitas vezes apenas um tratamento de modificação superficial é suficiente para conferir à peça aumento da dureza, resistência à corrosão e ao desgaste [2,4,5].

Modificações da composição e morfologia de superfícies de peças produzidas por MPF têm sido também obtidas usando técnicas baseadas na tecnologia de plasma. Nos últimos anos, uma nova forma de adição de elementos de liga em componentes sinterizados vem sendo estudada e desenvolvida pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Nesta técnica, realizada em reator a plasma, átomos do elemento de liga são pulverizados por bombardeamento de íons e neutros rápidos e depositados na superfície dos componentes submetidos a elevadas temperaturas. Os átomos depositados difundem-se para o interior da peça formando uma camada, de alguns micrometros, enriquecida com o elemento de liga. As alterações superficiais como a composição química e rearranjo estrutural, nos permitem alcançar diferentes propriedades

entre a nova superfície enriquecida e o interior do componente sinterizado, podendo levar a melhoria de propriedades como resistência ao desgaste e à corrosão [4,6,7,8].

A nitretação por plasma também é um tratamento termoquímico de enriquecimento superficial, que consiste no endurecimento do material pela incorporação de nitrogênio intersticial numa região superficial do material e pela precipitação de nitretos (mais duros que a matriz) na região modificada pela incorporação do nitrogênio. Em geral, esse processo de endurecimento superficial através da nitretação, também tende a aumentar a resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga [6,7]. O processo de nitretação a plasma apresenta algumas vantagens quando comparado aos processos de nitretação líquida e gasosa. A nitretação a plasma é um processo não poluente, possui curto tempo de tratamento, pode ser realizada em temperaturas relativamente baixas, apresentando muito baixa distorção dimensional em peças e componentes sendo por isso, mais adequada aos materiais sinterizados [8, 9].

Neste trabalho estudou-se o efeito da nitretação a plasma em amostras de ferro puro produzidas via MP e enriquecidas superficialmente com molibdênio. Os microconstituintes obtidos através de tratamentos termoquímicos são influenciados pela presença de elementos de liga no material ferroso. A adição de Mo como elemento de liga na forma de pós pré ligados, ou na forma de pós elementares, resulta em baixa compressibilidade ou baixa homogeneização, respectivamente [5]. O enriquecimento superficial com Mo por plasma, ao contrário, leva a formação de uma camada superficial homogênea [10]. Por se tratar de um processo recente, pouco se conhece dos efeitos que um material enriquecido superficialmente teria após um tratamento termoquímico superficial. Os experimentos de nitretação foram realizados após os tratamentos de sinterização e enriquecimento superficial e estudaram a formação de compostos duros (formação de nitretos) na superfície enriquecida. Cabe enfatizar aqui, que todos os tratamentos foram realizados no mesmo reator a plasma. As características da camada obtida foram analisadas por técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX), Difractometria de raios-X (DRX) e Microdureza.

Resumindo, neste trabalho pretende-se estudar a influência da nitretação a plasma em ferro puro enriquecido superficialmente com Mo, avaliando as modificações microestruturais obtidas após o tratamento de nitretação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia do Pó Ferrosa

2.1.1 Introdução

O grande crescimento da metalurgia do pó ferrosa (MPF) nas últimas três décadas está estritamente relacionado com a possibilidade de redução de custos na obtenção de componentes quando comparados aos processos de usinagem, fundição, forjamento e outros. Os avanços na obtenção de novas ligas, na fabricação de pós com maior controle estrutural, ligantes, lubrificantes e, sobretudo modernos métodos de sinterização, foram decisivos para a condição atual que se encontra a MPF [11].

Outra característica que torna a MPF, bastante atraente, sob o ponto de vista tecnológico, é a capacidade de controle microestrutural da peça processada, sobressaindo-se em relação a outras técnicas como, por exemplo, materiais obtidos por fundição [3].

A MPF atual possui um diversificado mercado consumidor como a indústria automobilística, indústria de eletrodomésticos, motores e controladores hidráulicos, indústria de máquinas em geral, ferramentas e outros. Entretanto, a maior fatia desse mercado, cerca de 70 a 75%, destina-se à indústria automobilística, fazendo com que este ramo domine o crescimento da MPF. [11].

2.1.2 Etapas básicas da MPF

A produção de pós é a etapa inicial da metalurgia do pó. Há atualmente diversas técnicas de produção de pós e diversos processos têm se consolidado como tecnologias bem desenvolvidas. Após a produção de pós vem a etapa de mistura de pós, que está relacionada com a variação das características do componente compactado. Nessa etapa pode-se obter um compactado com propriedades otimizadas (escolha correta da distribuição de tamanho de partículas, forma, superfície específica livre e escoabilidade adequada) a fim de se ter o componente final (após sinterização) com as características pretendidas, consumindo o mínimo de energia possível. [2].

A figura abaixo, Figura 1, mostra um esquema básico das etapas de fabricação de peças via MPF. [2]

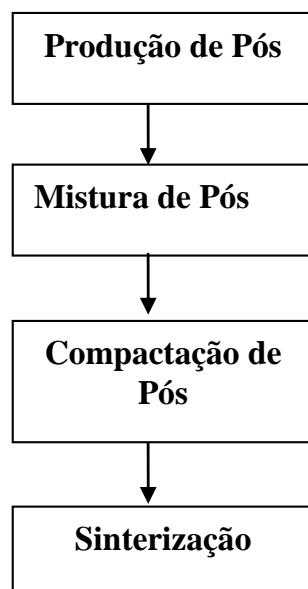


Figura 1 – Etapas básicas de produção de peças através da Metalurgia do Pó (MP)

Durante a mistura dos pós escolhidos deve ser adicionado um lubrificante sólido, em concentrações que variam entre 0,5 a 1,5% em peso. Segundo German [1], entre os lubrificantes mais comumente utilizados em MP está o estearato de zinco, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Zn}$. Estes lubrificantes sólidos são facilmente removidos do compactado em um ciclo preliminar à sinterização e não influenciam na composição química final da liga. Os lubrificantes têm a função de facilitar a retirada do componente da cavidade da matriz, minimizar o desgaste das paredes da matriz, reduzir o atrito entre as partículas e entre o compactado e as paredes da matriz, diminuindo assim, os gradientes de densidade. [2].

2.1.3 Sinterização

A sinterização, de forma resumida, é um tratamento térmico com controle de temperatura, atmosfera e tempos de aquecimento, tratamento e resfriamento, no qual a peça adquire a sua resistência pela formação de continuidade da matéria entre as partículas (formação e crescimento de “pescoços”).

Segundo Thümmler e Oberacker [3] “... a sinterização é entendida como sendo o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros”.

Com o decorrer do tempo e aumento da temperatura, a microestrutura do material processado se altera passando por alguns estágios que podem ser ilustrados na Figura 2.

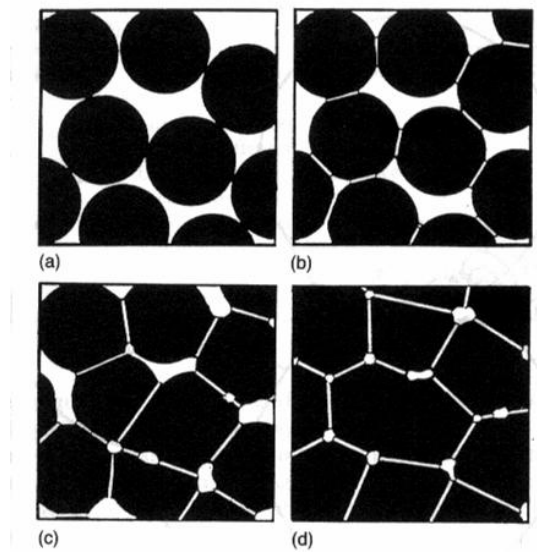


Figura 2 - estágios da sinterização a) partículas soltas de pó; b) estágio inicial com formação dos contatos; c) estágio intermediário, geração de continuidade de matéria; d) estágio final, coalescimento e arredondamento dos poros [12].

Quando o sistema é aquecido este reduz gradativamente o excesso de energia livre pela redução da superfície livre e dos defeitos, à medida que o calor passa a ativar os mecanismos de transporte de matéria. Os mecanismos de transporte, responsáveis pela sinterização (formação de continuidade de matéria entre as partículas e densificação) são: [2,3,12].

- Escoamento plástico ou viscoso
- Evaporação e recondensação
- Difusão
- Fase líquida

Na sinterização de compactados de misturas de pós, deve-se observar as solubilidades características de cada componente, pois esta irá depender da relação entre as tensões superficiais dos componentes. Em sistemas multicomponentes, diferentemente de sistemas monocomponentes, onde a força motriz do processo de sinterização é apenas a energia livre superficial ($\Delta G = \gamma A$) e a dos defeitos cristalinos em excesso, existe ainda a energia livre em excesso ocasionada pelos gradientes químicos do sistema heterogêneo (mistura de componentes ou pós) [2,12].

A sinterização convencionalmente é realizada em forno resistivo. No entanto, com o objetivo de melhorar o desempenho do processo, assegurando retração uniforme, homogeneidade e densificação próxima da teórica (quando necessário), técnicas alternativas,

mais modernas, de sinterização de pós foram desenvolvidas. Entre estas se podem citar: Spark Plasma Sintering (SPS), Selective Laser Sintering (SLS), Microwave Sintering (MS) e Sinterização por Plasma em Descarga DC. Estes novos métodos de sinterização promovem de forma mais rápida e uniforme o aquecimento da amostra, em consequência, a diminuição de superfície livre específica do compactado (crescimento dos contatos entre as partículas) ocorre com maior velocidade [3,12].

2.2 Considerações gerais sobre Plasma

2.2.1 Introdução

A descarga elétrica em um gás neutro, contido em um recipiente fechado a baixa pressão, pode ser entendida como a passagem de uma corrente elétrica neste gás, que é estabelecida pela diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) imersos no recipiente ao se aplicar uma determinada tensão. Tanto as características da descarga elétrica quanto a manutenção da mesma dependem da geometria dos eletrodos, do material do qual são constituídos o ânodo e o cátodo, da tensão elétrica aplicada, da pressão de trabalho e da natureza do gás. [13,14].

Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente, vários tipos de descargas podem ser obtidos, conforme pode ser visto na Figura 3.

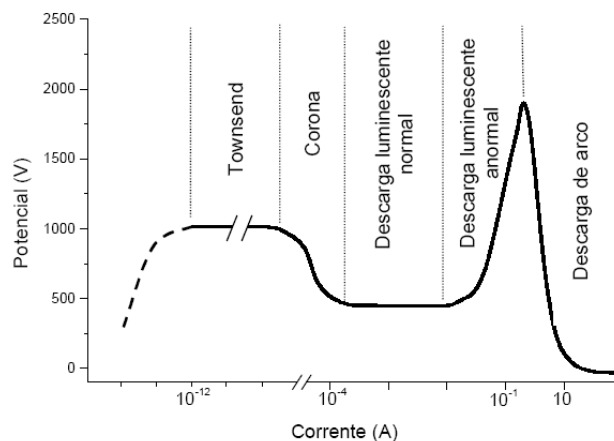


Figura 3 – Curva Tensão (V) x Corrente (A) para diferentes regimes de descargas [14].

Em geral, no processamento de materiais, os plasmas utilizados são pouco ionizados (ou também denominados de plasmas frios), apresentando um grau de ionização da ordem de $\eta=10^{-5}$ a $\eta=10^{-4}$, isto é, um íon para cerca de 10 a 100 mil átomos ou moléculas neutras. Segundo Chapman [13], a idéia de plasma frio é colocada como sendo a de um gás parcialmente ionizado consistindo de um número igual de cargas positivas e negativas, e um

diferente número de átomos ou moléculas neutras não ionizadas. A região de descarga luminescente anormal é caracterizada pela variação interdependente (escala logarítmica) da corrente com a voltagem, e o cátodo é completamente envolto pela descarga. Esse fato é muito importante, pois faz dos processamentos de materiais muito mais uniformes [13,14].

No regime de descarga luminescente anormal, formada entre dois eletrodos, a descarga apresenta três regiões distintas, conforme representado na Figura 4.

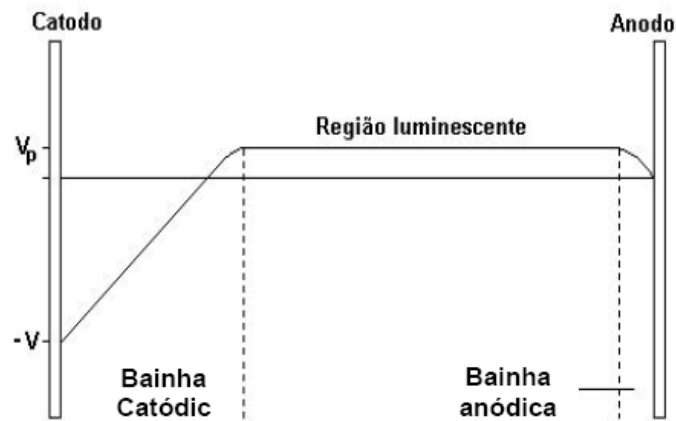


Figura 4– Distribuição do potencial em uma descarga luminescente anormal [13]

Na Figura 4 observa-se a existência de um campo elétrico nas regiões anódica e catódica. Na região luminescente o campo elétrico é nulo. Desta forma, nesta região tem-se um potencial constante V_p (potencial de plasma), que é da ordem de 10 V. Isso ocorre devido ao fato da energia cinética média dos elétrons ser muito maior do que a dos íons, fazendo com que os elétrons escapem mais rapidamente dessa região, deixando-a com um potencial ligeiramente positivo [13].

Na bainha catódica (ou escura) ocorre a aceleração das espécies carregadas eletricamente devido ao forte campo elétrico formado próximo ao cátodo. Na bainha anódica o campo elétrico produzido é de baixa intensidade. Este campo elétrico é capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região luminescente, possibilitando assim a existência de descarga [13].

O potencial na região anódica decresce de V_p até zero, e na região catódica, o potencial decresce de V_p até o potencial negativo do cátodo. Isso nos mostra que o campo elétrico na região catódica é, portanto, muito mais intenso que na região anódica, possibilitando aos elétrons e íons adquirirem energia de magnitude muito superior na região catódica. Dessa maneira, quando um íon proveniente da região luminescente se encontra na

bainha catódica, ele é acelerado em direção ao cátodo, podendo chocar-se contra esse. O bombardeamento da superfície catódica produz diversos tipos de reações, entre elas, a emissão de elétrons secundários. Esses elétrons são então acelerados em direção a região luminescente sofrendo uma série de colisões com os átomos e/ou moléculas do gás causando ionizações, dissociações ou excitações [13,15].

Quando um íon se encontra na região anódica, ele é acelerado em direção ao ânodo, produzindo, de maneira análoga ao cátodo, elétrons secundários. Estes elétrons serão, também, acelerados em direção a região luminescente, porém com energia muito menor que os elétrons secundários provenientes do cátodo. Por isso, a região anódica contribui muito pouco para a manutenção da descarga. Já os elétrons provenientes da região luminescente, só alcançarão o ânodo se tiverem energia maior ou igual à V_p [13,15].

2.2.2 Interação plasma/superfície cátodo

Quando um íon atinge a superfície do cátodo, além do aquecimento, podem ocorrer os seguintes fenômenos: [13].

- O íon pode ser refletido e provavelmente ser neutralizado no processo;
- O bombardeamento dos íons sobre o alvo provoca a emissão de elétrons secundários;
- Um íon pode ser implantado na estrutura cristalina do alvo (desde que o íon tenha energia suficiente para que ocorra a implantação $\sim E > 1 \text{ keV}$);
- O impacto de íons pode causar rearranjo atômico e/ou microestrutural no interior do material;
- O bombardeamento de íons sobre o cátodo pode provocar uma cascata colisional dos átomos superficiais do cátodo, possibilitando a pulverização destes (sputtering);
- O impacto dos íons pode causar ondas de choque no volume do material;

2.2.3 Interação plasma/superfície ânodo

Entre o ânodo e a região luminescente há a formação de um campo elétrico de baixa densidade, referente à queda de tensão equivalente ao potencial do plasma V_p . Este campo elétrico impede que a maioria dos elétrons alcance o ânodo, onde somente elétrons mais energéticos conseguem atingir o ânodo [13]. Pode-se dizer que o bombardeamento iônico

sobre a superfície do ânodo, praticamente não produz interação relevante sobre este, devido sua energia relativamente baixa. Dessa forma, os íons que bombardeiam o ânodo não são capazes de produzir a maioria das reações com a superfície observadas no cátodo.

Cabe ressaltar aqui, que estes fenômenos são válidos para uma condição de regime permanente do potencial do plasma. Quando se faz uso de fontes de potencial pulsadas, que são empregadas com o intuito de diminuir as instabilidades da descarga, o potencial do plasma pode apresentar uma variação temporal. Descargas elétricas geradas por fonte de tensão pulsada podem produzir significativo bombardeamento de íons, com energias da ordem de grandeza do potencial do cátodo, sobre o ânodo. Esse bombardeamento é causado pela redistribuição de potencial com o tempo, dentro do período de pulso em que a corrente é desligada. Essa redistribuição do potencial faz com que os íons sejam acelerados contra o cátodo e o ânodo que se encontram no potencial nulo. Quanto maior o potencial aplicado ao cátodo no tempo de pulso ligado, maior será a energia média dos íons bombardeando o ânodo no período de pulso nulo (fonte desligada) [15,16].

2.3 Tratamentos termoquímicos por plasma

2.3.1 Introdução

Os tratamentos termoquímicos por plasma visam na sua maioria, o endurecimento superficial de componentes pela modificação da composição química e microestrutura de regiões da superfície. O principal objetivo dos tratamentos termoquímicos é conferir boas propriedades tribológicas a camada superficial mantendo o núcleo tenaz. Esses tratamentos combinam a ação do calor com a ação química entre elementos e substrato e o resultado é o enriquecimento de uma camada, ou mesmo de todo o volume da peça, dependendo das dimensões da mesma [5,17].

Atualmente existem vários processos a plasma que trabalham com essa finalidade, como exemplo pode-se citar: a cementação, nitretação, implantação iônica e nitrocementação [17-20].

Neste trabalho será dado enfoque aos tratamentos termoquímicos de enriquecimento superficial com elemento metálico (nosso caso Mo) e nitretação a plasma. Esses processos serão detalhados a seguir.

2.3.2 O processo de nitretação por plasma pulsado

O tratamento superficial de nitretação realizado pela indústria é geralmente realizado por meios convencionais, como a nitretação gasosa e a nitretação líquida em banho de sais. A nitretação sob plasma é um processo mais recente, que devido sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, baixo custo de operação e adequação à legislação ambiental, vem fazendo com que este processo assuma uma posição de destaque dentre os tratamentos superficiais atuais [18].

O tratamento superficial de nitretação é definido como um tratamento termoquímico que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, no campo de estabilidade da ferrita, em temperaturas normalmente na faixa de 500 a 590°C. Conseqüentemente, no processo de nitretação não ocorre nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos, quando presente também o carbono na liga ou no meio nitretante [19].

Em processos de nitretação por plasma, geralmente se utiliza os gases: nitrogênio, hidrogênio, argônio e metano, em misturas específicas entre si. Uma vez ionizada, a mistura gasosa atua como meio nitretante e agente de aquecimento [13,18].

Apesar das grandes vantagens e recentes aplicações tecnológicas do processo de nitretação por plasma, ainda não se conhece a totalidade dos efeitos microestruturais desse mecanismo, bem como dos processos físico-químicos que ocorrem no plasma. Muitos estudos têm sido realizados com objetivos de definir e elucidar o mecanismo.

A Figura 5 apresenta de forma esquemática, o modelo proposto por Kölbel [18] que se propõe a explicar a formação dos nitretos através de processos onde os átomos de ferro pulverizados da superfície do cátodo se combinariam com o nitrogênio ativo do plasma (N , N_2^* , N_2^+), formando FeN no espaço catódico. Kölbel propôs um mecanismo mais genérico, tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Este modelo é aceito por uma grande parte de pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem, entretanto, apontar qual efeito é dominante.

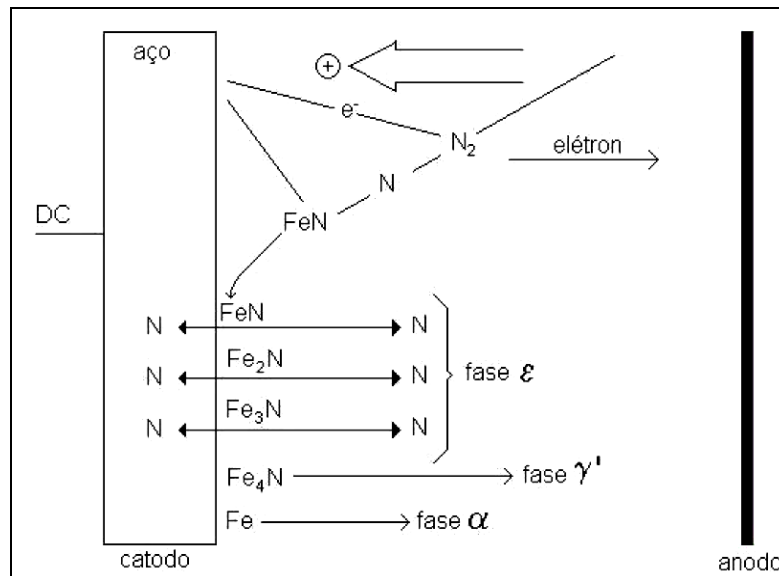


Figura 5 - Desenho esquemático do mecanismo de formação dos nitretos (Modelo de Kölbel) [18]

Os íons acelerados para a superfície da peça (cátodo) bombardeiam-na, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da superfície (*sputtering*). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Como esse nitreto é metaestável para temperaturas entre 350°C e 600°C, ele dissocia-se e forma fases com menor teor de nitrogênio (Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N). Esta formação se dá pelos seguintes passos:

- Ionização da mistura;
- Pulverização do ferro pelas espécies ionizadas;
- Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
- Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

Este mecanismo de formação dos nitretos no estado vapor e condensação na superfície do cátodo, proposto por Kölbel, é também corroborado por Edenhofer [18]. Há outros modelos que buscam elucidar o mecanismo de nitretação iônica, assim como o papel do hidrogênio no processo. Por exemplo, o modelo de Metim e Inal (1988) [20] e Petitjean e Ricard (1984) [21].

Nitretando amostras de ferro puro num plasma N₂-H₂, em temperaturas entre 500 e 600°C, Metim e Inal [20] observaram, por REED (Reflection Electron Diffraction), a

formação de nitretos ξ (Fe_2N) na superfície da amostra já no início do processo. Segundo os autores, a formação desses nitretos logo nos primeiros estágios do processo, indica que esses nitretos são formados por pulverização de átomos de ferro da superfície do cátodo, formando os nitretos numa região muito próxima do cátodo os quais se condensam na superfície do cátodo. Posteriormente, as reações continuam com a decomposição de ξ (Fe_2N) para γ' (Fe_4N) ou ϵ (Fe_{2-3}N), dependendo da temperatura. Essa interpretação está de acordo com o mecanismo proposto por Kölbel.

Petitjean e Ricard [21] utilizando a análise de espectroscopia de emissão ótica em plasma de N-H, mantendo todos os outros parâmetros do plasma constantes, variando apenas o percentual de H_2 na mistura gasosa, demonstraram que um aumento pequeno na quantidade de hidrogênio (-10%) leva a um aumento relevante na corrente da descarga e na temperatura da amostra. Porém quando o percentual de hidrogênio é maior do que 20-30%, a corrente da descarga diminui com o aumento do hidrogênio. A variação da temperatura do cátodo também segue o comportamento da corrente. A temperatura máxima é obtida para 10-20% de H_2 . Ainda comparando a distribuição espacial das linhas espectrais dos átomos e dos radicais eles ponderam que os radicais NH não são produzidos em todo o volume do plasma e sim mais concentrados na região próxima ao cátodo (bainha catódica ou região escura do cátodo).

2.3.2.1 Crescimento e características da camada nitretada

A espessura da camada nitretada como um todo cresce com o aumento da temperatura e o tempo de nitretação. Entretanto, regiões da camada possuem comportamento diferente. A camada nitretada é formada de duas regiões diferentes, a camada composta (camada branca) e a zona de difusão. Ao contrário dos processos de nitretação convencionais, nitretação líquida e gasosa, onde a espessura destas duas regiões pode apresentar um limite muito pequeno de variação; a nitretação a plasma oferece uma larga possibilidade de realizar modificações controláveis nessas duas regiões da camada nitretada [18,20].

Metin e Inal [20] observaram na nitretação a plasma, que a camada composta é formada numa etapa anterior a zona de difusão, contrariamente aos processos convencionais, onde a camada branca surge após a saturação da matriz. No início da nitretação a plasma o crescimento da camada branca é muito mais rápido, ou seja, a taxa de crescimento não é parabólica com o tempo, o que evidencia um processo não difusivo. A explicação para o crescimento acelerado, segundo Metin e Inal [20], é que no início do processo a quantidade de átomos de ferro pulverizadas da superfície do cátodo é muito grande e o nitrogênio facilmente

se combina com o ferro no espaço catódico, se condensando no cátodo. Com o decorrer do tempo de nitretação, a concentração de ferro da superfície diminui, pois esta está cada vez mais recoberta de nitretos. Com isso, tem-se uma diminuição com o tempo, de átomos de ferro pulverizados da superfície, diminuindo, conseqüentemente, a quantidade de átomos de ferro disponíveis no espaço catódico, resultando na desaceleração da formação de nitretos na superfície. A partir desse momento, o crescimento da camada composta se torna um processo predominantemente térmico, porém o crescimento é menor do que nos processos de nitretação convencionais, devido ao *sputtering* da superfície.

A variação de parâmetros como voltagem, corrente, pressão do gás, composição da mistura gasosa, temperatura de nitretação, influencia diretamente nas características da camada nitretada [5]. De acordo com Edenhofer [18] em atmosferas com menos de 5% de N_2 , forma-se uma leve ou nenhuma camada branca. À medida que se aumenta o teor de nitrogênio (15-30%) da mistura, a camada branca se torna mais espessa com a predominância da fase γ' - (Fe_4N). Quando o teor de nitrogênio da mistura é elevado (60-70%), e com a adição de gás carbônico, a camada branca apresenta-se constituída principalmente por nitretos ϵ - ($Fe_{2-3}N$). A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se com facilidade, produzir uma fina e tenaz camada monofásica γ' - (Fe_4N), ou então uma espessa camada monofásica ϵ - ($Fe_{2-3}N$), as quais são escolhidas dependendo da aplicação. Não existe uma camada única, ideal, que atenda a todas as necessidades, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada em determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação por plasma, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente possível de se obter.

O endurecimento superficial por nitretação a plasma é o resultado da interação de elementos de liga substitucionais no ferro com o nitrogênio em solução sólida intersticial, e a formação dos nitretos finamente dispersos e carbonitretos que distorcem a rede ferrítica [5]. Quando um átomo de soluto (no caso C e N) tem um raio bem menor que o do solvente (no caso Fe), ele ocupa um dos sítios intersticiais entre os átomos do solvente [22]. Como o raio do carbono ($r_C = 0,077$ nm) e o do nitrogênio ($r_N = 0,071$ nm) são apreciavelmente menores que o do ferro, tanto na estrutura CCC (0,1241 nm) quanto na estrutura CFC (0,1269 nm), o carbono e o nitrogênio são átomos intersticiais quando estão dissolvidos na rede cristalina do ferro.

Para Edenhofer [18], a ductilidade da camada composta depende principalmente de dois fatores:

- Homogeneidade da camada, ou seja, a camada deve ser monofásica;
- Espessura da camada, que deve ser menor possível para se obter a resistência necessária ao desgaste e a corrosão. O aumento da espessura da camada branca diminui a ductilidade da camada nitretada.

As características para a camada da zona de difusão devem ser semelhantes às aquelas requeridas para a camada branca, alta dureza com ductilidade [18].

2.3.3 Enriquecimento superficial a plasma

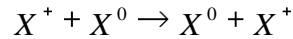
A nitretação por plasma também é uma forma de enriquecimento superficial. Mas foi somente a partir de 1980 que o enriquecimento de superfícies metálicas por plasma através de outros elementos químicos que não os elementos não-metálicos (N, C, S, por exemplo) tornou-se popular. Desde a década de 80 a possibilidade de tratamentos de enriquecimento superficial através de plasma com elementos metálicos (Mo, Cr, Si, Mn, etc) vem atraindo cada vez mais pesquisadores e sendo objeto de muitos estudos atuais sobre o assunto [23-26]. Em muitas aplicações tecnológicas, melhorar o desempenho superficial do componente é suficiente para garantir a funcionalidade deste como um todo. O processo de nitretação a plasma melhora propriedades superficiais de muitos aços, entre elas aumento da resistência ao desgaste, aumento da dureza superficial e maior resistência à corrosão e oxidação. A introdução de um elemento de liga, em nosso caso o Mo, pode conferir melhorias ainda maiores no desempenho microestrutural do material. O Mo é um elemento com alta afinidade pelo nitrogênio, ou seja, um bom formador de nitretos. Além disso, em atmosferas redutoras com pequena quantidade de H_2 , o Mo praticamente não reage com o oxigênio, o que resulta na facilidade de realizar tratamentos termoquímicos sem a necessidade de atmosferas completamente livres de oxigênio.

2.3.3.1 Enriquecimento superficial e sinterização a plasma simultâneos

No processo de sinterização por plasma DC, a amostra pode ser posicionada sobre o cátodo, ou sobre o ânodo da descarga. Em qualquer dessas posições a amostra é aquecida até temperaturas elevadas, necessárias para a sinterização. Sendo disposta sobre o cátodo, a amostra é bombardeada pelos íons e átomos neutros rápidos, o que resulta em várias reações como geração de calor e aquecimento da amostra. Quando posicionada sobre o ânodo, a amostra permanece aterrada e o aquecimento se dá principalmente por radiação térmica,

devido ao ânodo estar envolvido pelo cátodo que sofre bombardeamento das espécies energéticas [24,27].

Os íons e neutros rápidos originários da região luminescente da descarga são acelerados em direção ao cátodo pela brusca queda de potencial da curta região escura do cátodo (bainha catódica). A energia cinética dos íons é moderada pela transferência de carga simétrica, isto é:



Na bainha catódica, o íon rápido (X^+) pode colidir com um átomo ou molécula neutra do gás (X^0) que não sofre os efeitos do campo elétrico, sendo por isso lento. Nesta colisão o íon rouba um elétron da partícula neutra, ou seja, ocorre a troca de cargas simétrica. Forma-se assim, um novo íon (X^+) não tão energético. Este íon é então acelerado do ponto onde ocorreu a colisão. O íon que perdeu carga, transformando-se em um átomo neutro (X^0), segue como partícula neutra rápida em direção ao cátodo [28].

A importância dos neutros rápidos produzidos nas colisões de troca simétrica de carga foi evidenciada nas pesquisas de Mason e Allott [29]. Os autores estudaram a importância do fluxo de energia dos íons e formularam expressões matemáticas para estimar o fluxo de energia desses íons bombardeando o cátodo. Eles observaram que o fluxo total de neutros rápidos que bombardeiam o cátodo é, pelo menos, duas vezes superior ao fluxo de íons. Embora a energia dos neutros rápidos seja inferior a dos íons, ela é suficientemente grande para produzir as principais reações físicas observadas no cátodo, como a emissão de elétrons secundários e a pulverização catódica.

Foi verificada a distribuição de energia de íons do material do cátodo ejetados por pulverização catódica. Os autores van Straaten, Bogaers e Gijbels [30] observaram que a maioria desses íons atinge o cátodo com a energia máxima possível, isto é, equivalente à tensão aplicada ao cátodo. Pode-se dizer, dessa maneira, que a maioria dos íons metálicos não perde energia ao atravessarem a bainha catódica. Os íons metálicos energéticos, apesar de estarem presentes em quantidades muito menores do que os íons e neutros rápidos de X possuem energia maior.

Mason e Pichiling [31] sugerem que a auto-pulverização catódica em descargas elétricas, trabalhando com pressões relativamente elevadas (acima de 650 Pa) se torne um mecanismo bastante importante no processo de erosão do cátodo. Outras reações de grande importância devido ao bombardeamento catódico são o aquecimento do cátodo, implantação da espécie no interior do material bombardeado com rearranjo estrutural (aumento da densidade de defeitos) e reflexão ou neutralização dos íons.

Como já citado, o bombardeamento do cátodo produz aquecimento deste. Se a temperatura do cátodo for maior que a do ânodo (o que geralmente ocorre) então existe um fluxo de calor sentido cátodo-ânodo. O calor é transmitido ao ânodo por convecção e radiação térmica [13,15,31].

Os átomos pulverizados do cátodo são termalizados a uma determinada distância do cátodo, sendo que a partir deste momento a movimentação dos mesmos é dominada principalmente pela difusão em fase gasosa. A maior parte desses átomos difunde em direção ao cátodo. Segundo Mason e Pichiling [31], 90% dos átomos pulverizados retornam ao cátodo, tanto por difusão como por ionização. A fração menor destes átomos difunde em direção ao ânodo, sendo então depositados em sua superfície. Os átomos termalizados que chegam ao ânodo se depositam com temperatura equivalente à temperatura do ânodo. Segundo Chapman [13], esse fenômeno denominado de nucleação do “filme” conduz à formação de ilhas de átomos (10 a 100 átomos) que por sua vez crescem até que uma ilha entre em contato com a outra atingindo a condição de continuidade do “filme”.

Em temperaturas mais elevadas os átomos possuem maior mobilidade fazendo que ocorra a difusão de átomos do “filme” para o substrato e vice-versa, favorecendo a homogeneização do “filme” [13].

Esse mecanismo, onde átomos metálicos termalizados atravessam o espaço entre o cátodo e a amostra, depositando-se na superfície da mesma e difundindo-se para o interior do componente, pode ser entendido como um enriquecimento superficial. A Figura 6 ilustra esse mecanismo.

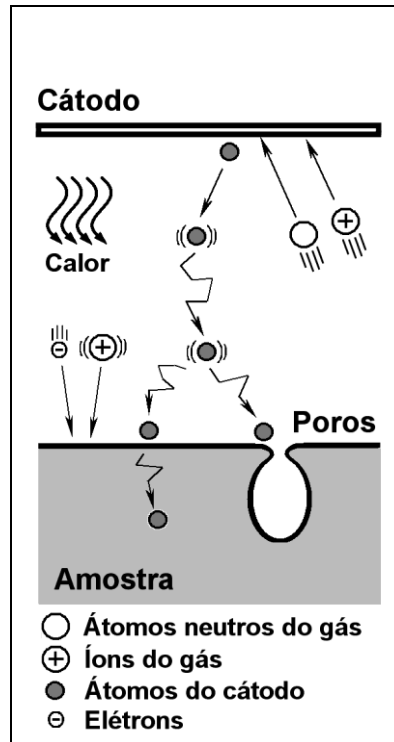


Figura 6 – Desenho esquemático do mecanismo de enriquecimento superficial [4]

A amostra nestas condições passa por processo de aquecimento e deposição de átomos provenientes do cátodo. Assim, é possível realizar a sinterização de componentes com enriquecimento superficial simultaneamente, com o elemento de liga determinado pela composição química do cátodo.

Há muitos trabalhos atuais que desenvolvem o processo de enriquecimento superficial a plasma com elementos de liga metálicos [24,32]. Atualmente tem se buscado potencializar o uso para algumas ligas importantes correlacionando processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Pode-se citar o processo de enriquecimento superficial a plasma com Mo, por exemplo, da liga Ti_2AlNb que tem ampla utilização na indústria aeroespacial, principalmente em altas temperaturas, mas que apresenta baixa resistência ao desgaste. Nesse sentido, com o tratamento termoquímico a plasma de enriquecimento superficial foi possível contornar esse problema, já que Mo é um elemento resistente a altas temperaturas e elevou a microdureza do material em duas vezes o valor do substrato, aumentando assim sua resistência ao desgaste [33]. Outras ligas como os aços Q235 (%massa é: 0.16C, 0.53Mn, 0.30Si, <0.045P, <0.055S, balanço Fe) também foram estudados após processos de enriquecimento superficial com elementos metálicos por plasma, apresentando também bons resultados nas propriedades mecânicas e desempenho tribológico [32, 34, 35].

2.3.4 Nitretação de aços com molibdênio

Como já citado anteriormente, a nitretação é um tratamento termoquímico amplamente usado para modificar as propriedades mecânicas de aços, entre elas resistência ao desgaste, a corrosão e resistência a fadiga. Entretanto, para aperfeiçoar as propriedades das camadas nitretadas, é possível escolher elementos de liga que contribuem com o fenômeno de precipitação, interferindo positivamente na dureza e na tensão residual do material nitretado. Alguns elementos como titânio, cromo, molibdênio e vanádio têm alta afinidade com nitrogênio para a formação de nitretos estáveis nas camadas nitretadas. Tais elementos de liga, além de aumentar a resistência à corrosão, produzem o endurecimento da matriz com elementos de liga em solução, estabilização de fases martensíticas e/ou bainíticas, entre outros. Nitretos de metais de transição são conhecidos por apresentarem valores altos de durezas, por isso, têm sido muito estudados em vista do uso de camadas duras para melhorar o desempenho de componentes mecânicos. A interação entre nitrogênio e elementos ligantes está relacionada com a entalpia de formação dos nitretos. Nitretos com alta entalpia de formação são termodinamicamente mais estáveis. Algumas entalpias de formação de nitretos são apresentadas na Tabela 1. A escolha de um elemento ligante também depende da estrutura cristalográfica dos nitretos formados e da quantidade percentual de elemento ligante adicionada. O aumento na dureza, na resistência à fadiga e resistência ao desgaste dependem da composição química dos precipitados, sua coerência com a matriz, seu tamanho e sua morfologia [36-38].

Tabela 1 – Entalpia livre de formação de alguns nitretos [citado por 36]

Nitretos	Entalpia de formação (kJ.mol⁻¹)	Energia Livre de Gibbs (kJ.mol⁻¹)
Fe ₂₋₃ N	-3,76	-
Fe ₄ N	-10,9	-4,2
CrN	-114	-96,7
Cr ₂ N	-118	-93,8
Mo ₂ N	-69,4	-70,8
VN	-251	-

A nitretação do Mo foi muito investigada anteriormente, devido principalmente ao advento dos supercondutores. Ligas de molibdênio também são candidatas como materiais estruturais para aplicações na indústria nuclear e aeroespacial. Nitretos de molibdênio como MoN e Mo₂N são materiais que apresentam alta dureza e propriedades de supercondutividade

a certas temperaturas críticas. Além disso, camadas de nitretos de molibdênio demonstram excelente resistência à corrosão em vapor de ácido sulfúrico quando comparada ao metal não tratado e apresentam também bom desempenho tribológico, melhorando o tempo de vida útil para algumas ferramentas de corte [39,40].

Existem muitos processos atualmente para a formação e obtenção de camadas com nitretos de molibdênio, entre eles pode-se citar: implantação iônica por imersão a plasma (PIII), nitretação em plasma dc em várias atmosferas gasosas (N_2+H_2), (N_2+Ar), (N_2+Ar+H_2), deposição química a vapor (CVD) e também nitretação gasosa em NH_3 , N_2 , N_2+H_2 , entre outros ainda. Os processos apresentam grande variação nos parâmetros empregados, principalmente, ampla variação nas temperaturas e pressões de processamento. Alguns estudos sobre a formação e propriedades obtidas com nitretos de molibdênio através da nitretação gasosa de ligas de Mo e Mo puro apresentam resultados semelhantes quanto às fases formadas, formação de precipitados, aumento da dureza e alta concentração de N_2 em solução sólida na matriz [38,39,41].

Nagae [41], relatou em seus estudos sobre nitretação de Mo puro e Mo-0,5% de Ti em massa, a formação de duas camadas de nitretos de molibdênio, γ - Mo_2N , mais externa e β - Mo_2N , mais interna, obtidas para uma temperatura de $1100^\circ C$ durante 4h e 16h de nitretação em fluxo de NH_3 a 1 atm (760 Torr). Seus resultados mostraram uma camada superficial com microdureza de até 1800 HV para a liga Mo-0,5% Ti em massa. A amostra de Mo puro também apresentou valores elevados de microdureza, porém uma queda brusca no perfil de microdureza entre a camada de nitretos e o substrato foi observada para esta amostra. Embora não tenha sido possível observar a presença de TiN nas análises de DRX, o autor acredita que eles estão presentes na forma de precipitados de TiN muito finos, devido ao grande aumento nos valores para o perfil de microdureza da liga quando comparado com Mo puro nitretado.

Investigações sobre as propriedades supercondutoras de Mo_2N hexagonal, em processos realizados em atmosfera de NH_3 -Ar, resultaram na obtenção de nitretos de Mo em temperaturas entre $500^\circ C$ e $900^\circ C$. Nesse trabalho, o filme de Mo puro foi depositado por *sputtering* rf reativo (UHV rf sputtering) e obteve-se a formação de duas fases estáveis, misturadas: γ - Mo_2N cúbica e a hexagonal δ - MoN [42]. Em outro trabalho, nitretação de Mo puro usando atmosferas gasosa de N_2 ou ($N_2 + H_2$), não foi constatado a formação de nitretos de Mo até que temperaturas maiores do que $1000^\circ C$ fossem alcançadas [39,41]. Nos processos de nitretação são muitas as variáveis envolvidas como pressão, mistura gasosa, geometria do sistema, temperatura, etc. Nesse sentido, os resultados obtidos também variam,

apresentando resultados muito diferentes entre os processos quanto à obtenção de nitretos de Mo.

A difusão do N₂ em Mo alcança valores bastante altos. Estudos sobre formação de fases e comportamento da difusão do N₂ em Mo utilizando processos envolvendo plasma fazem uso de temperaturas menores do que nos processos de nitretação gasosa. As temperaturas variam bastante, dependendo do sistema de plasma utilizado, geralmente entre 400° C e 900° C. As distribuições das concentrações de nitrogênio para uma determinada região superficial do Mo, ou da liga com Mo também são altas nos processos envolvendo plasma, podem encontrar-se entre 35-40% atômico [38, 43, 44].

Segundo Murayama [37], em seus estudos sobre o efeito combinado de nitrogênio e molibdênio sobre a microestrutura do aço inox austenítico 316, há uma forte interação entre os átomos de Mo e N, formando o par atômico Mo-N. Segundo o autor, Mo-N formam fortes pares de ligações atômicas I-S (Intersticial (N) – Substitucional (Mo)) sendo que cerca de 30% dos átomos de N são detectados como pares Mo-N nas investigações atômicas e estão uniformemente distribuídos na fase austenítica. Em seus dados, Murayama observou que a densidade dos pares atômicos Mo-N na matriz é estimada ser de $\sim 0,2 \text{ nm}^{-3}$. Isso significa que a distância de separação média entre os pares adjacentes Mo-N é $\sim 2,28 \text{ nm}$ o que corresponde aproximadamente a 7,9 vetores de Burgers, isso dificulta grandemente o movimento das discordâncias através da rede cristalina, resultando em aumento da dureza do material.

Estudos sobre a formação de nitretos em ligas binárias, Fe-Cr, Fe-Mo e Fe-V, [36], demonstraram que embora a afinidade química e interação entre N e esses elementos de liga seja muito alta, isso ainda não é suficiente para explicar totalmente a formação dos precipitados nestas ligas. A estrutura cristalográfica e quantidade percentual entre os elementos também precisam ser levadas em conta. Por razões termodinâmicas, nitretos desses elementos de liga (V, Cr, Mo) são esperados formarem-se antes dos nitretos de ferro (γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N). A formação desses precipitados induz tensão residual na matriz que aparecem durante a difusão do N devido ao aumento de volume na matriz. De fato, os precipitados de nitretos formados têm, geralmente, volume específico maiores do que os da matriz ferrítica. As análises de DRX apresentaram a formação das fases de nitretos para todos os elementos de liga (α -Fe, Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, CrN, VN, Mo₂N). A dureza da camada nitretada aumenta com o aumento da concentração de elemento ligante, mas esse aumento se deve principalmente ao fenômeno de precipitação dos nitretos. Concentrações máximas para os elementos ligantes nas ligas binárias estudadas não foram verificadas nesse estudo. O

tamanho e volume mássico dos nitretos formados são função direta para o aumento da dureza. [36].

Estas pesquisas demonstraram a possibilidade de precipitação de nitretos de molibdênio utilizando tecnologias envolvendo plasma. Apresentaram resultados que indicam alta concentração de nitrogênio na região superficial das amostras de Mo puro, ou em amostras com Mo na composição, nesse sentido, influenciando no aumento dos valores de dureza nos materiais analisados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat), do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, fazendo parte os tratamentos de sinterização, nitretação, enriquecimento por plasma e a caracterização microestrutural das amostras. Os tratamentos foram realizados em condições particulares, variando parâmetros do plasma para nitretação com o objetivo de comparar as microestruturas entre as camadas obtidas. É importante esclarecer que todos os tratamentos termoquímicos (sinterização, enriquecimento superficial e nitretação) foram realizados no mesmo reator a plasma.

3.1 Amostras

As amostras utilizadas nesse trabalho foram preparadas com pó de ferro puro AHC – 100.29 atomizado em água, produzido pela Höganäs do Brasil Ltda, com tamanho de partícula na faixa de 30 a 200 μm , sendo que o tamanho médio de partícula é de 100 μm . Ao pó de ferro foram adicionados 0,8% em massa de estearato de zinco, com a finalidade de diminuir o desgaste entre as paredes da matriz e o atrito entre as partículas, melhorando o processo de compactação das amostras. O estearato de zinco e o pó de ferro foram misturados por 1 hora num misturador tipo “Y” com 35 rpm. As amostras foram compactadas em uma matriz uniaxial de duplo efeito em uma prensa hidráulica (Gabrielli – L4 Press). A compactação foi realizada a 600 MPa, produzindo amostras com dimensões aproximadas de 6,0 x 6,0 x 25,0 mm^3 .

Após a compactação, as amostras de ferro puro foram submetidas aos tratamentos térmicos de sinterização, enriquecimento superficial e nitretação.

Amostras convencionais de Mo puro e amostras sinterizadas de Fe puro também foram preparadas para estudos comparativos. As amostras de Mo puro sob formato cilíndrico com dimensões 6,0 mm de altura e diâmetro 6,0 mm e foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma nas mesmas condições que as demais amostras.

3.2 Reator de sinterização, enriquecimento e nitretação por plasma

O reator a plasma apresentado na Figura 7 foi desenvolvido para tratamentos de enriquecimento superficial [10]. O sistema completo consiste de:

- Câmara de plasma;
- Fonte de plasma;
- Fonte de aquecimento por resistências;
- Linhas de fornecimento dos gases com controladores de fluxo;
- Bomba de vácuo mecânica de duplo estágio;
- Controlador de pressão interna da câmara;
- Sistema de elevação para movimentação da câmara;
- Suportes para disposição das amostras (peças).

A câmara de plasma foi confeccionada em de aço inoxidável AISI 304, com parede dupla, para circulação de água (refrigeração). A parte interna possui anteparos térmicos para evitar o aquecimento excessivo da câmara. Na câmara também estão localizadas as entradas de energia e termopares, saída de gases, sensores de medição (pressão), válvulas de quebra de vácuo e entradas e saídas de água para refrigeração. A fonte de plasma possui saída pulsada e tensões de pico de 300, 400, 500, 600 e 700 V. O tempo de aplicação de pulsos (Ton) varia de 10 μ s (mínimo) a 240 μ s (máximo). A corrente de saída é variável, podendo atingir o valor médio nominal de até 20 A em 700 e 600 V e 30 A, para tensões iguais e/ou inferiores a 500 V.

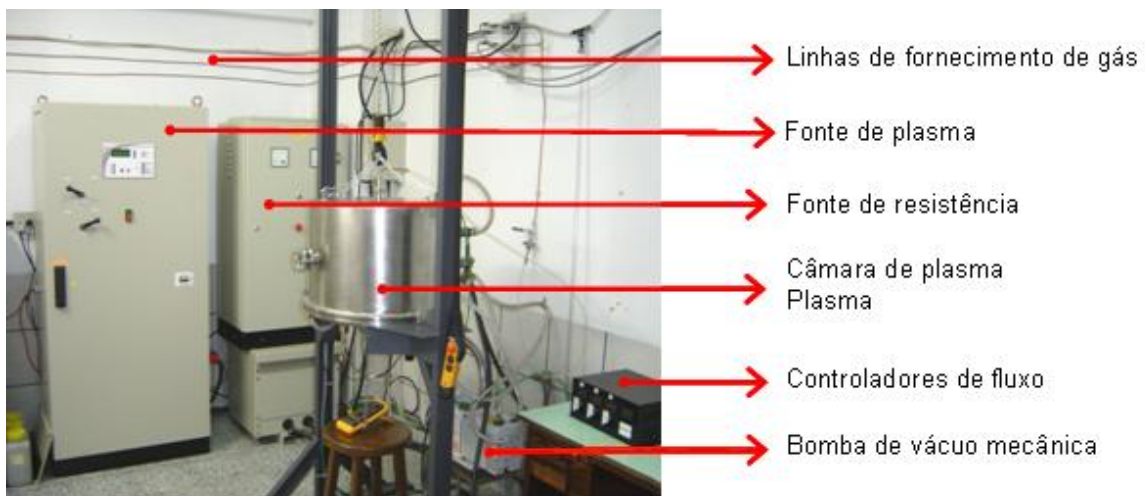


Figura 7 – Sistema de enriquecimento e nitretação a plasma

A fonte de aquecimento resistivo é monofásica de 12,5 kW de potência total. A corrente máxima, no primário do transformador da fonte chega a 56 A e no secundário (aplicada nos elementos resistivos), 420 A. O controle da fonte é feito através de um potenciômetro manual.

Os gases utilizados no processo são fornecidos por um sistema de tubulações e válvulas, ligados a controladores de fluxo que permitem o ajuste da proporção de mistura dos gases e do fluxo total.

O sistema está ligado a uma bomba de vácuo mecânica, de duplo estágio, com capacidade de bombeamento de 25 m³/h, permitindo obter pressão mínima de 1,3 Pa (0,01 Torr).

Para o monitoramento da temperatura dentro da câmara de plasma emprega-se termopares do tipo K (chromel-alumel). A leitura do sinal fornecido pelo termopar é realizada por um multímetro digital.

Uma talha elétrica possibilita o movimento vertical do reator (câmara de plasma), com capacidade de carga de 250 kg, com duas velocidades de elevação (9,6 e 2,4 m/min).

O sistema conta com um conjunto de suportes para a disposição das amostras durante a realização dos tratamentos termoquímicos. A Figura 8 ilustra o modelo de suporte adotado para os tratamentos. Para a realização da sinterização com enriquecimento simultâneo a plasma, o suporte utilizado foi construído com a liga de molibdênio TZM (~ 99,4% de Mo em massa). Um suporte semelhante, com as mesmas dimensões, foi construído com aço ao carbono ABNT 1020 para sinterização das amostras de ferro puro, não enriquecidas com Mo.

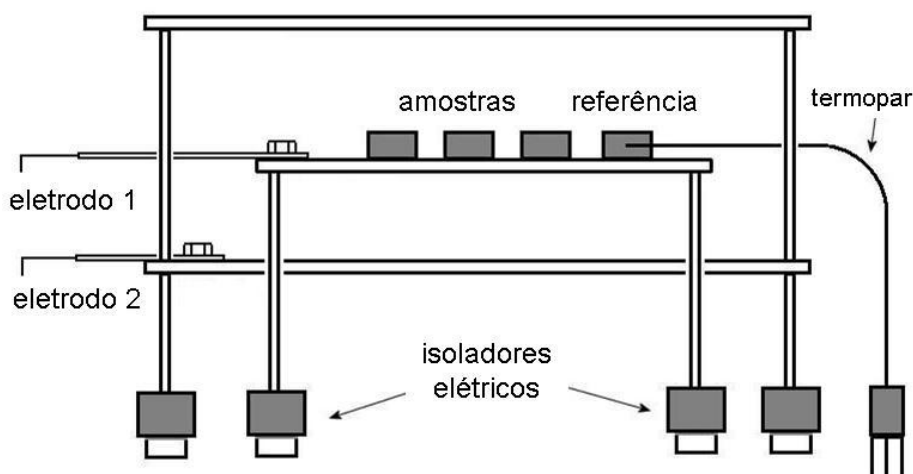


Figura 8 – Esquema do suporte utilizado nos tratamentos termoquímicos (sinterização, enriquecimento e nitretação a plasma) [24].

3.2.1 Sinterização e enriquecimento a plasma das amostras

Para o processo de sinterização a plasma, o sistema é evacuado empregando-se para isso uma bomba de vácuo de duplo estágio mecânico, até alcançar uma pressão residual de 1,3 Pa (0,01 Torr).

Em um momento inicial, prévio à sinterização, é realizada a extração do lubrificante (estearato de zinco), a uma temperatura de 400 °C durante 30 min., sendo utilizado plasma em atmosfera de H₂.

Durante a sinterização com enriquecimento simultâneo de Mo é utilizada uma mistura gasosa de 80% de argônio (99,999% de pureza) e 20% de hidrogênio (99,999% de pureza) ajustada por dois controladores de fluxo gasoso com valores de fundo de escala $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (500 sccm). O fluxo total utilizado da mistura gasosa foi de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (240 sccm) respectivamente.

Como citado anteriormente, para os processos de enriquecimento com Mo, utilizou-se um suporte confeccionado na liga TZM (~ 99,4% de Mo em massa) e para os processos de sinterização das amostras de referência, utilizou-se um suporte de aço ABNT 1020. Todas as demais variáveis dos processos foram mantidas iguais.

A tensão negativa aplicada ao cátodo foi de 500 V, obtida através de uma fonte de tensão pulsada, com tempo de pulso ligado (T_{on}) de 180 μs . Todas as amostras foram sinterizadas a plasma em uma temperatura de 1150° C por 60 min., durante este período a pressão do sistema foi mantida a $2,6 \cdot 10^2$ Pa (2,0 Torr). Para as medidas de temperatura, foi empregado um termopar tipo K (chromel-alumel), inserido 5,0 mm dentro de uma amostra de referência. A leitura do sinal fornecido pelo termopar foi realizada por um multímetro digital.

As amostras, nos processos de sinterização com enriquecimento simultâneo a plasma, são dispostas sobre o ânodo (eletrodo 1 do suporte) que é aterrado. O cátodo (eletrodo 2 do suporte) foi polarizado com uma tensão negativa de 500 V.

Após serem enriquecidas as amostras foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma, tanto as amostras enriquecidas superficialmente com molibdênio como também as amostras de ferro puro (somente sinterizadas).

3.2.2 Nitretação a plasma

Todas as amostras (Fe puro sinterizado, Fe sinterizado e enriquecido superficialmente com Mo e Mo puro) foram nitretadas por um período de duas horas. Nos ciclos de nitretação apenas foram variadas as temperaturas (450° C e 540° C) e a concentração de nitrogênio na

mistura gasosa (75% e 5% de N₂ com balanço H₂). A pressão (3,0 Torr), voltagem (500 V) e duração de pulso da fonte - T_{on} (180 μs) foram mantidos constantes. A Tabela 2 mostra um resumo dos ciclos de nitretação realizados e a Tabela 3 mostra o esquema de nomenclaturas adotado para referenciar as amostras. No processo de nitretação a plasma, as amostras são dispostas sobre o cátodo (eletrodo 2 do suporte) polarizado negativamente, sendo bombardeadas pelas espécies reativas do plasma.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos ciclos de nitretação a plasma das amostras.

Temperatura de Nitretação	540° C	450° C
Composição gasosa	75% de N ₂ + 25% de H ₂ 5% de N ₂ + 95% de H ₂	75% de N ₂ + 25% de H ₂ 5% de N ₂ + 95% de H ₂
Pressão de trabalho	4,0 10 ² Pa (3,0 Torr)	4,0 10 ² Pa (3,0 Torr)
Voltagem de saída da fonte	500 V	500 V
T _{on} (tempo de pulso ligado)	180 μs	180 μs
Tempo de patamar	2 h	2 h

Tabela 3 – Nomenclatura adotada para as amostras relacionadas aos processos realizados:

Temperatura de tratamento (Nitretação)		450°C	540°C
Mistura gasosa	5% N ₂ + 95% H ₂	*N5TB*	N5TA*
		*E5TB	E5TA
		*M5TB	M5TA
	75% N ₂ + 25% H ₂	N75TB	N75TA
		E75TB	E75TA
		M75TB	M75TA

**E – Amostra de ferro enriquecido com molibdênio e nitretada*

**N – Amostra de ferro puro nitretada*

**M – Amostra de molibdênio puro nitretado.*

TA – Temperatura Alta*

TB – Temperatura Baixa.*

3.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das camadas obtidas nas amostras nitretadas foi realizada através de metalografia convencional que abrange as seguintes etapas: corte da amostra, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. Uma amostra apenas enriquecida superficialmente com Mo, sem passar pelo processo de nitretação, foi separada e preparada com a finalidade de demonstrar a morfologia da superfície e a camada superficial enriquecida com Mo.

Primeiramente foi realizada a caracterização superficial das amostras com a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Após análise superficial, as amostras foram seccionadas transversalmente com disco de corte adiamantado e envoltas em uma lâmina de cobre recozido para evitar o abaulamento das bordas. Em seguida as amostras foram preparadas metalograficamente com uma resina especial para embutimento, sendo então, lixadas, polidas e atacadas com Nital 2% com o objetivo de revelar a microestrutura.

A avaliação microestrutural foi então realizada através das técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, além das técnicas de difratometria de raios-X (análise de fases presentes) e espectrometria de energia dispersiva (composição química das fases). Os equipamentos utilizados para a caracterização microestrutural das amostras foram:

- Microscopia Ótica (MO): a análise ótica das amostras foi realizada através de microscópio ótico Leica DM-400M.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): para a análise detalhada da microestrutura e das superfícies das amostras foi utilizado um microscópio Philips XL-30.
- Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX): para a análise composicional das camadas nitretadas foi utilizado uma microsonda modelo EDAX, acoplada ao Philips XL-30.
- Difratometria de Raios-X (DRX): a identificação das fases nas amostras nitretadas foi realizada por difração de raios X (Philips X'Pert MPD) utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre. As análises dos difratogramas foram realizadas com o auxílio do programa computacional Philips – PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001.
- Microdureza: o perfil de microdureza das amostras nitretadas foi medido em um microdurômetro Shimadzu HMV 2000 através de um indentador Vickers com carga de 25 gf e tempo de permanência de 15 s. Foram realizados três

perfis de indentações em cada amostra. Estabeleceu-se distâncias seguras entre cada indentação, respeitando, o espaço necessário para que cada nova indentação não fosse afetada pela anterior e o limite entre cada camada. A carga de 25 gf foi adotada para a medida dos perfis de microdureza devido ao menor tamanho das indentações para essa carga, necessário devido à espessura das camadas formadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais relacionados ao enriquecimento superficial com molibdênio via deposição por plasma, em amostras de ferro puro, posteriormente submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma. Resultados referentes às amostras de ferro puro somente sinterizadas e sinterizadas e nitretadas, também são apresentados. Para avaliar os tratamentos realizados as amostras foram analisadas utilizando técnicas de MEV, MO e difratometria de raios X. Os perfis de microdureza são apresentados para caracterizar o comportamento da camada nitretada e como técnica complementar para a análise das fases e microestruturas formadas. Resultados de DRX e microdureza são apresentados para as amostras de molibdênio puro com finalidade de comparação.

4.1 Sinterização de amostras de Fe puro e Fe puro enriquecido superficialmente com Mo

4.1.1 Análise superficial das amostras sinterizadas

A Figura 9 apresenta uma imagem obtida via MEV da superfície das amostras de Fe puro sinterizado (Figura 9 (a)) e Fe sinterizado enriquecido com Mo (Figura 9 (b)) antes do processo de nitretação.

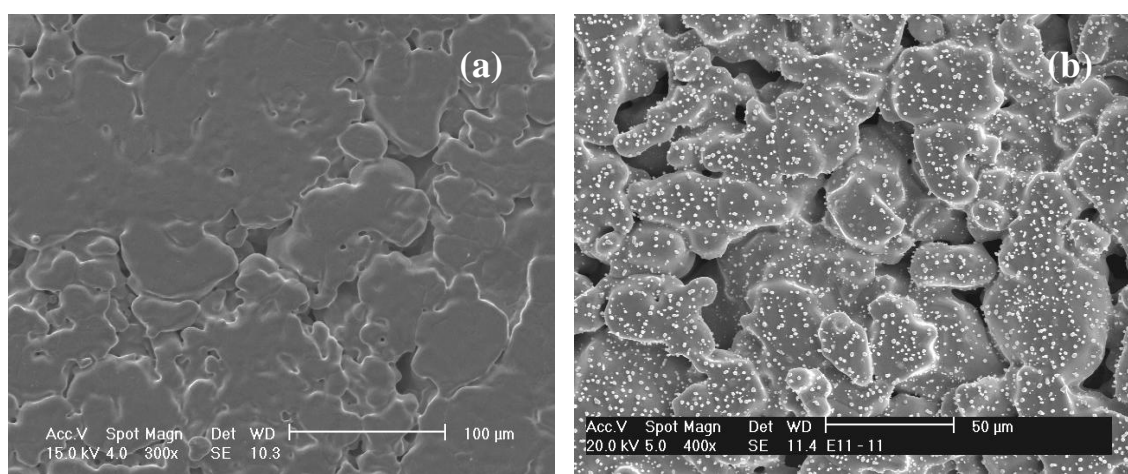


Figura 9 - Imagem de MEV da superfície das amostras de Fe puro sinterizado (a) e Fe sinterizado e enriquecido com Mo (b).

É possível observar a formação de pequenos aglomerados (regiões mais claras) sobre a amostra enriquecida. A formação destes aglomerados (ou clusters) é atribuída à pulverização e retrodeposição de átomos de Fe e Mo que se agrupam na forma de pequenas partículas esféricas. Como já observado em outro trabalho, para a amostra enriquecida, esses aglomerados são constituídos principalmente de Mo [10]. Isto se deve à difusão dos átomos de Mo pulverizados do cátodo em direção ao ânodo e da difusão do Mo na matriz ferrítica ser menor do que o do Fe (coeficientes de difusão: $4,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ para Mo e $2,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ para o Fe a 1150° C) [45].

Segundo Chapman [13], o átomo depositado no ânodo pode re-evaporar, difundir no substrato ou migrar sobre a superfície combinando-se com outros átomos da mesma espécie, formando “ilhas”. A formação e crescimento dessas ilhas caracterizam o desenvolvimento e continuidade do filme depositado. A morfologia desses aglomerados (teor e tamanhos médios) depende principalmente da temperatura. [4,5,10]. Quanto maior a temperatura de sinterização, menor a quantidade de aglomerados que se formam na superfície do material durante o processo. Isso se deve ao aumento da difusão de Mo para o interior do material com o aumento da temperatura. A espessura da camada de difusão de Mo apresentada na Figura 10, também é influenciada pela temperatura, mais do que o tempo de patamar, devido à maior difusividade para maiores temperaturas como verificado em outros trabalhos [4,10].

4.1.2 Análise da camada enriquecida com Mo

A Figura 10 apresenta uma imagem de MO da seção transversal de uma amostra de ferro enriquecida superficialmente com molibdênio via plasma. A camada enriquecida com Mo pode ser notada na micrografia, essa seção corresponde a um corte transversal da superfície (topo) da amostra.

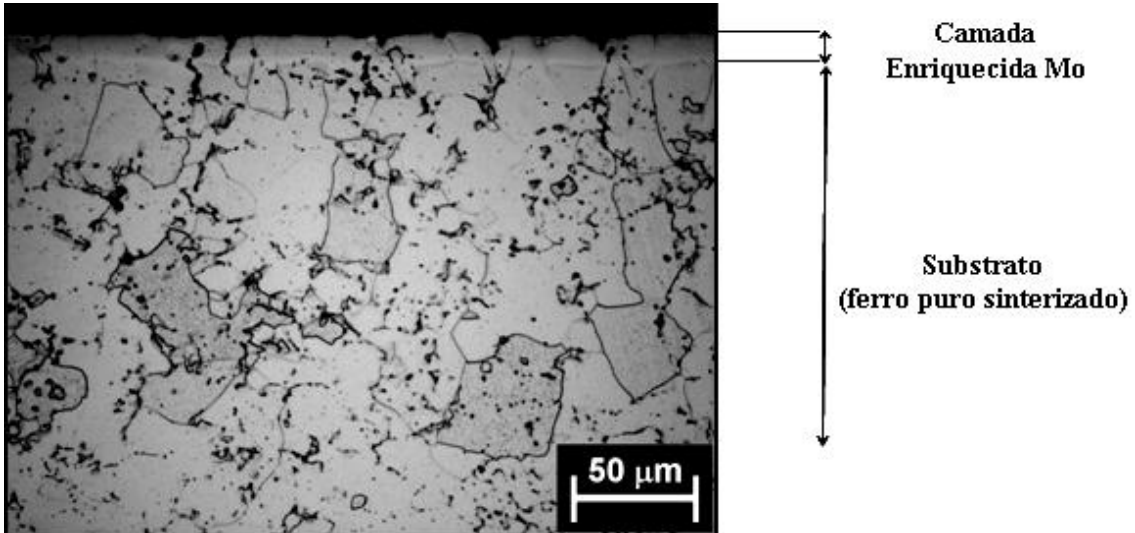


Figura 10 - Microscopia ótica da seção transversal de uma amostra de ferro sinterizada e enriquecida com molibdênio via plasma.

A espessura da camada enriquecida tem aproximadamente 25 μm . Próximo à superfície a concentração de molibdênio atinge valores da ordem de 3,5% em massa. O perfil de concentração médio de molibdênio para as amostras pode ser observado na Figura 11.

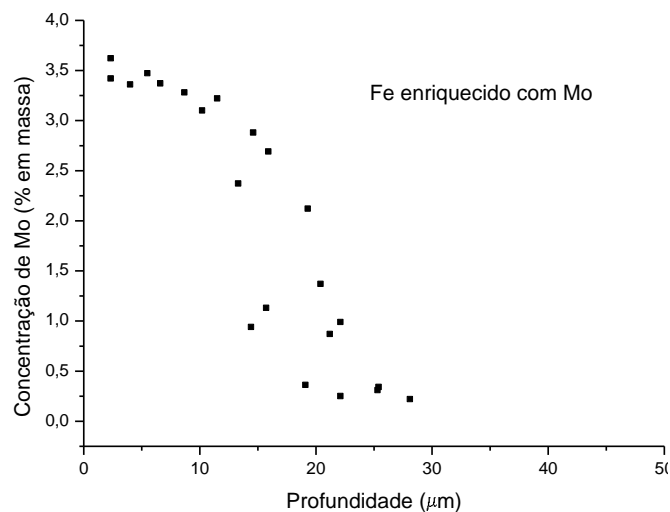


Figura 11 - Perfil de concentração médio de molibdênio de amostras de ferro sinterizado e enriquecido superficialmente a plasma.

Observando o perfil de Mo da Figura 11, nota-se que a concentração de molibdênio se mantém em torno de 3,0 a 3,5 % até uma profundidade de 15 μm . A partir deste ponto observa-se uma queda abrupta do teor de molibdênio até a uma profundidade de 25 μm . Este efeito já observado por Pavanati e Hammes [10,24] e diz respeito à estabilização da fase alfa do ferro na temperatura de sinterização (Figura 12). Quando a concentração de Mo atinge

valores superiores ao limite termodinamicamente estável de concentração, a fase se altera (neste caso de γ -Fe para a fase α -Fe). Como na fase α -Fe o Mo se difunde com maior velocidade que a taxa de deposição do mesmo, o perfil de concentração apresenta uma saturação, tendo-se somente o crescimento da camada enriquecida. Na profundidade onde a concentração não atinge o limite para transformação de fase (na temperatura de sinterização) observa-se uma redução do perfil de concentração, pois a difusão de Mo nesta fase é mais lenta.

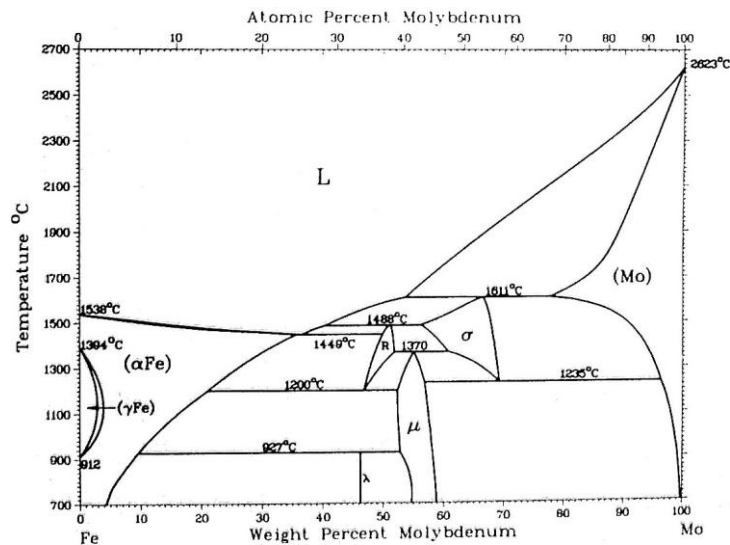


Figura 12 – Diagrama de fase binário Fe-Mo [26].

A alteração superficial no material processado, visível na Figura 10, produz variações em suas propriedades mecânicas e também mudança da composição química nesta região. Como o processo de enriquecimento com Mo ocorre átomo por átomo, admite-se que a camada obtida com este processo apresenta uma composição praticamente homogênea ao longo de uma mesma profundidade (Figura 10 e Figura 11). A homogeneidade do Mo na matriz ferrítica não é observada quando a sinterização é realizada utilizando-se pós pré-ligados, ou pós elementares, que geralmente, resultam em gradientes de concentração no material. A não homogeneidade composicional pode trazer conseqüências indesejadas quando o material é submetido a um tratamento termoquímico posterior, levando a modificações microestruturais e, conseqüentemente, propriedades mecânicas não homogêneas [5].

4.2 Nitretação de Fe puro

4.2.1 Análise superficial das amostras nitretadas

Na Figura 13 são apresentadas micrografias obtidas através de MEV das amostras de ferro puro nitretadas. Pode-se observar uma variação na morfologia dos precipitados superficiais em função da concentração de nitrogênio na mistura gasosa e da temperatura de tratamento dos ciclos. As variações da concentração de nitrogênio na mistura gasosa (5% e 75% N₂, balanço H₂) e da temperatura dos ciclos de nitretação (450° C e 540° C) visam à obtenção ou não da camada branca (camada composta). De acordo com Edenhofer [18], em atmosfera com 5% ou menos de nitrogênio, forma-se uma camada de compostos muito fina, ou até mesmo nenhuma.

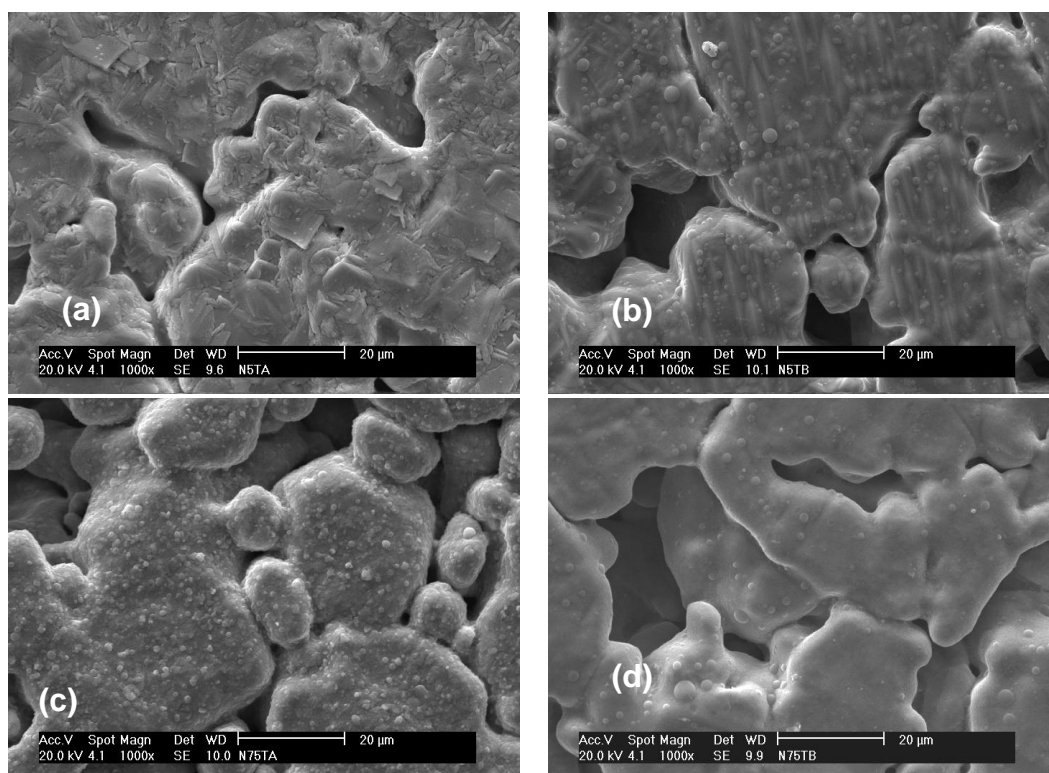


Figura 13 - Micrografia superficial das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de N, (a) 540°C (N5TA) - (b) 450°C (N5TB) e em atmosfera com 75% de N, (c) 540°C (N75TA) - (d) 450°C (N75TB).

Analisando a superfície das amostras nitretadas observa-se que para as amostras N5TA e N5TB (Figura 13(a) e (b)) a topografia da superfície possui aspectos diferentes. Algumas partículas esféricas são observadas na amostra N5TB. Já para a amostra N5TA a morfologia dos precipitados é semelhante a placas, que difere dos precipitados normalmente

encontrados em amostras de Fe puro sinterizadas e nitretadas. Uma hipótese seria que essas placas sejam na verdade agulhas de nitretos γ' -Fe₄N aparentes na superfície que para a amostra N5TA (Figura 13(a) Figura 14 (a)) são maiores do que na amostra N5TB (Figura 13 (b) e Figura 14 (b)). Nessas condições de nitretação (5% de N₂ e 450° C), a camada de compostos que se forma pode ser muito fina e irregular. Pode-se sugerir neste caso, que em menor temperatura há menor difusão do N para o interior da matriz, mas, além disso, sugere-se que a taxa de nucleação e crescimento dos precipitados também seja menor. Para a amostra N75TA (Figura 13 (c)) onde a temperatura é maior e a concentração de nitrogênio na mistura é alta (75% em massa), o mecanismo de nucleação e crescimento desses precipitados torna-se mais importante do que a taxa de difusão do N para a matriz ferrítica, aumentando a formação dos aglomerados. Para a amostra N75TB, a difusão do N na matriz deve ser maior do que a taxa de nucleação e crescimento. Além disso, a formação desses precipitados também é influenciada pela taxa de formação da camada composta, pois a difusão do nitrogênio no Fe puro é maior do que no Fe nitretado [20,22].

4.2.2 Microestrutura das amostras de ferro puro nitretadas

A morfologia da microestrutura das camadas nitretadas corrobora com a formação dos precipitados observados na superfície das amostras nitretadas.

Para o caso das amostras nitretadas em baixa concentração de nitrogênio e baixa temperatura (N5TB), observa-se nas micrografias da seção transversal (Figura 14(b) e (d)) que a camada de compostos é bastante fina e irregular, formada por nitretos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N. A zona de difusão também é pouco profunda, da ordem de 200 μ m, e formada principalmente por nitretos γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂, além de ϵ -Fe₂₋₃N como sugerido por Metin e Inal [20]. Já para a amostra nitretada em temperatura mais elevada (N5TA), observa-se na Figura 14 (a) e (c) que a camada de compostos é mais regular do que a da amostra tratada em temperatura mais baixa (Figura 14 (b) e (d)). A zona de difusão se apresenta muito mais profunda para a N5TA apresentando grande quantidade de nitretos de ferro na forma de agulhas, γ' , ϵ e possivelmente, em menor quantidade, de α'' -Fe₁₆N₂, que é precursor do nitreto γ' [20].

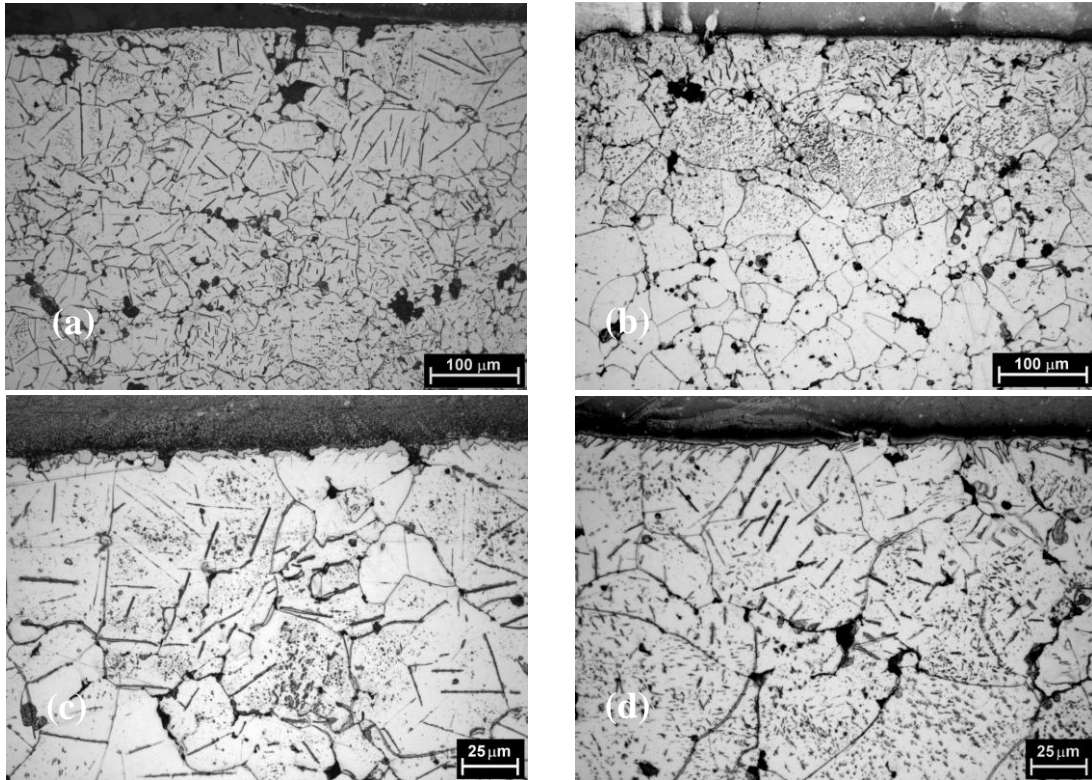


Figura 14 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 5% de N_2 , 540°C (a) 200x e (c) 500x ; 450°C (b) 200x e (d) 500x.

Para o caso das amostras nitretadas em atmosfera rica em nitrogênio e em elevada temperatura (N75TA) observa-se na Figura 15 (a) e (c) a formação da camada de compostos de forma homogênea e espessa. A zona de difusão é bastante profunda atingindo aproximadamente 500 μm de profundidade, não sendo possível sua visualização total nas micrografias óticas apresentadas.

Já para a amostra nitretada a baixa temperatura (N75TB) a camada de compostos apresenta-se irregular e pouco espessa. A zona de difusão também é menos profunda, da ordem de 200 μm , predominando a formação dos nitretos de ferro com morfologia semelhantes aos ϵ - $Fe_{2-3}N$ ou α'' - $Fe_{16}N_2$ e poucos nitretos γ' - Fe_4N . Este comportamento é semelhante ao observado pela amostra N5TB. Comparando as amostras N75TA e N75TB é possível sugerir através dos resultados da análise ótica (Figura 15 (a) e (b)), que o crescimento da camada de difusão é mais susceptível à variação da temperatura que ao aumento do teor de nitrogênio na mistura gasosa.

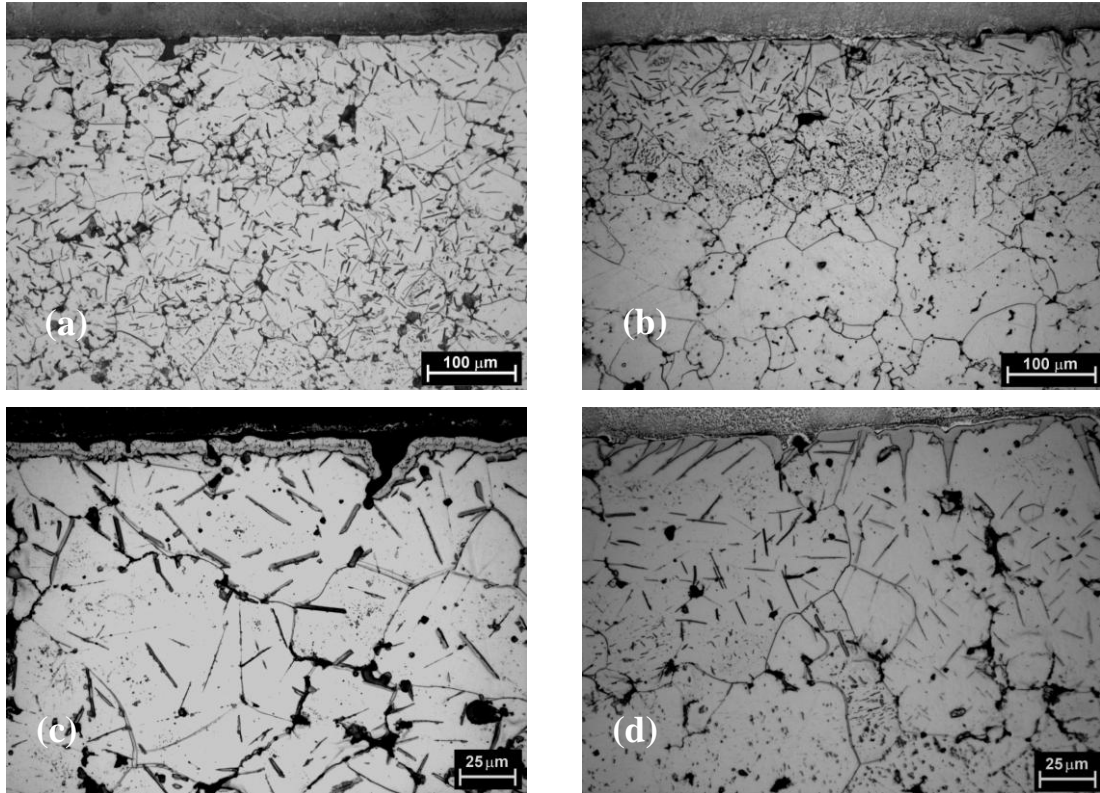


Figura 15 - MO das amostras de ferro puro nitretadas em atmosfera com 75% de N_2 , 540°C (a) 200x e (c) 500x ; 450°C (b) 200x e (d) 500x.

4.2.3 Difração de raios X

Com a finalidade de estudar as fases presentes nas camadas formadas, principalmente a camada de compostos, foram realizadas análises de DRX.

Na Figura 16 são apresentados os espectros de raios-X para as amostras N5TA e N5TB. Os picos referentes à formação da camada de compostos (camada branca) estão presentes nos dois espectros. Deve-se notar que para a amostra N5TB o pico do α -Fe é bastante intenso, ao contrário da amostra N5TA onde os picos das fases ϵ e γ' são proporcionalmente mais intensos. Essa observação é condizente com as micrografias óticas apresentadas para essas amostras, que revelam uma camada branca pouco espessa e irregular para a amostra N5TB.

Na Figura 17 são apresentados os espectros de raios-X para as amostras N75TA e N75TB. Os picos relativos às fases da camada composta são identificados e há predominância da fase ϵ , como pode ser observado. Nota-se também que para a amostra N75TB, o pico referente ao α -Fe é proporcionalmente mais intenso do que aquele apresentado para a amostra N75TA. Como discutido anteriormente a temperatura exerce uma grande influência no

processo de nitretação quando se deseja uma camada branca mais espessa e homogênea. Utilizando mistura gasosa (N_2-H_2) de baixo teor de nitrogênio (5% de N_2) ocorre uma predominância da fase γ' - Fe_4N na camada composta, apresentando picos mais intensos nos espectros de DRX (Figura 16).

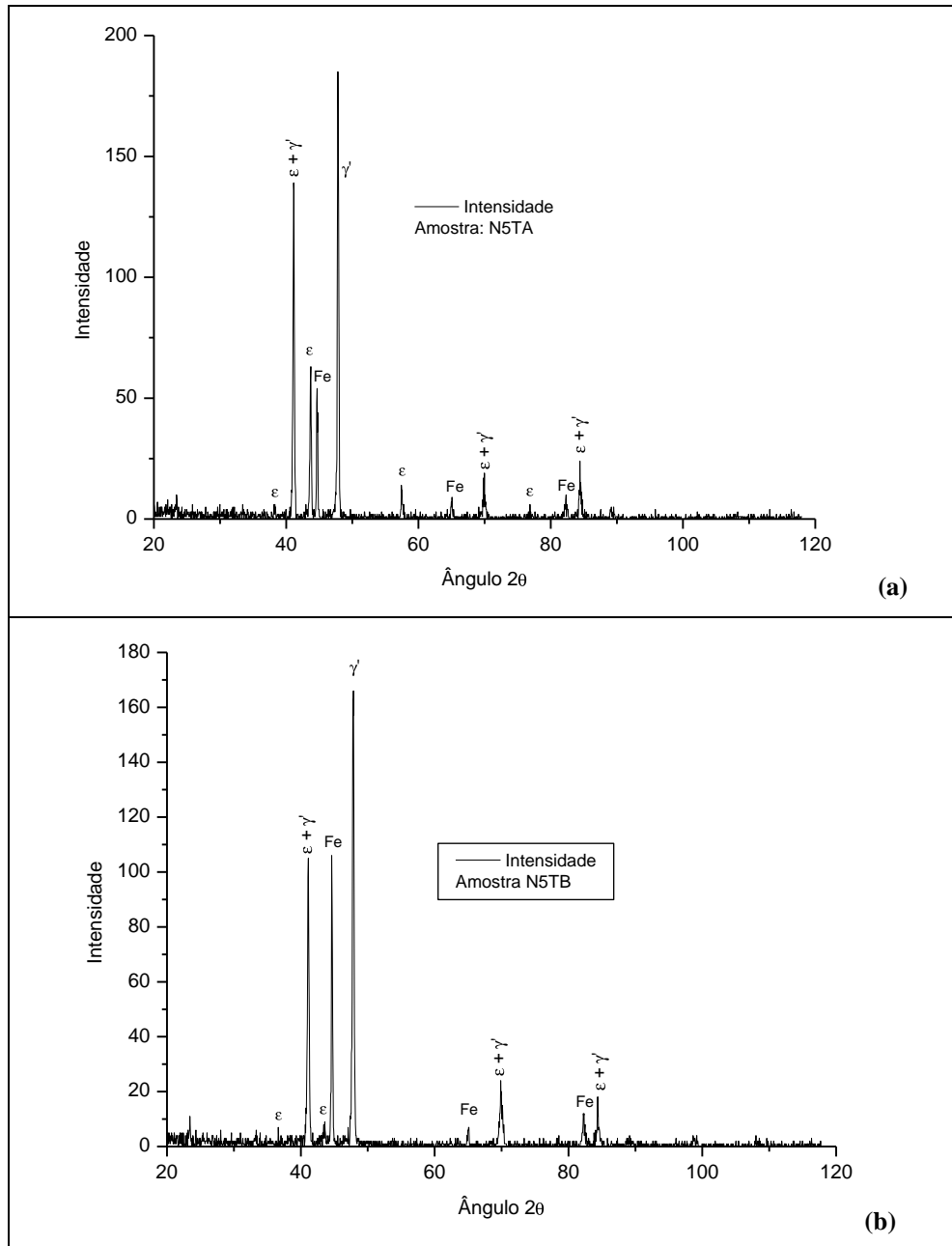


Figura 16 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma em atmosfera com 5% de nitrogênio (a) N5TA, (b) N5TB.

Utilizando-se uma mistura gasosa (N_2-H_2) com alto teor de nitrogênio (75% de N_2) há predominância da fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ na camada composta, observada nas análises de DRX, Figura

17. Essa característica também foi comprovada em trabalhos anteriores [46]. Observa-se também para a amostra E75TA que o pico α -Fe quase não aparece (Figura 17), enquanto para a amostra E75TB, tratada em menor temperatura, o pico α -Fe fica mais evidente. Com uma camada de compostos pouco espessa e irregular, como as obtidas para as amostras N5TA, N5TB e N75TB (Figura 14 e Figura 15 (b) e (d)), é de se esperar que regiões mais profundas dessas amostras, como a fase α -Fe sejam reveladas, por isso os picos referentes ao α -Fe ficaram visíveis nas análises de DRX dessas amostras.

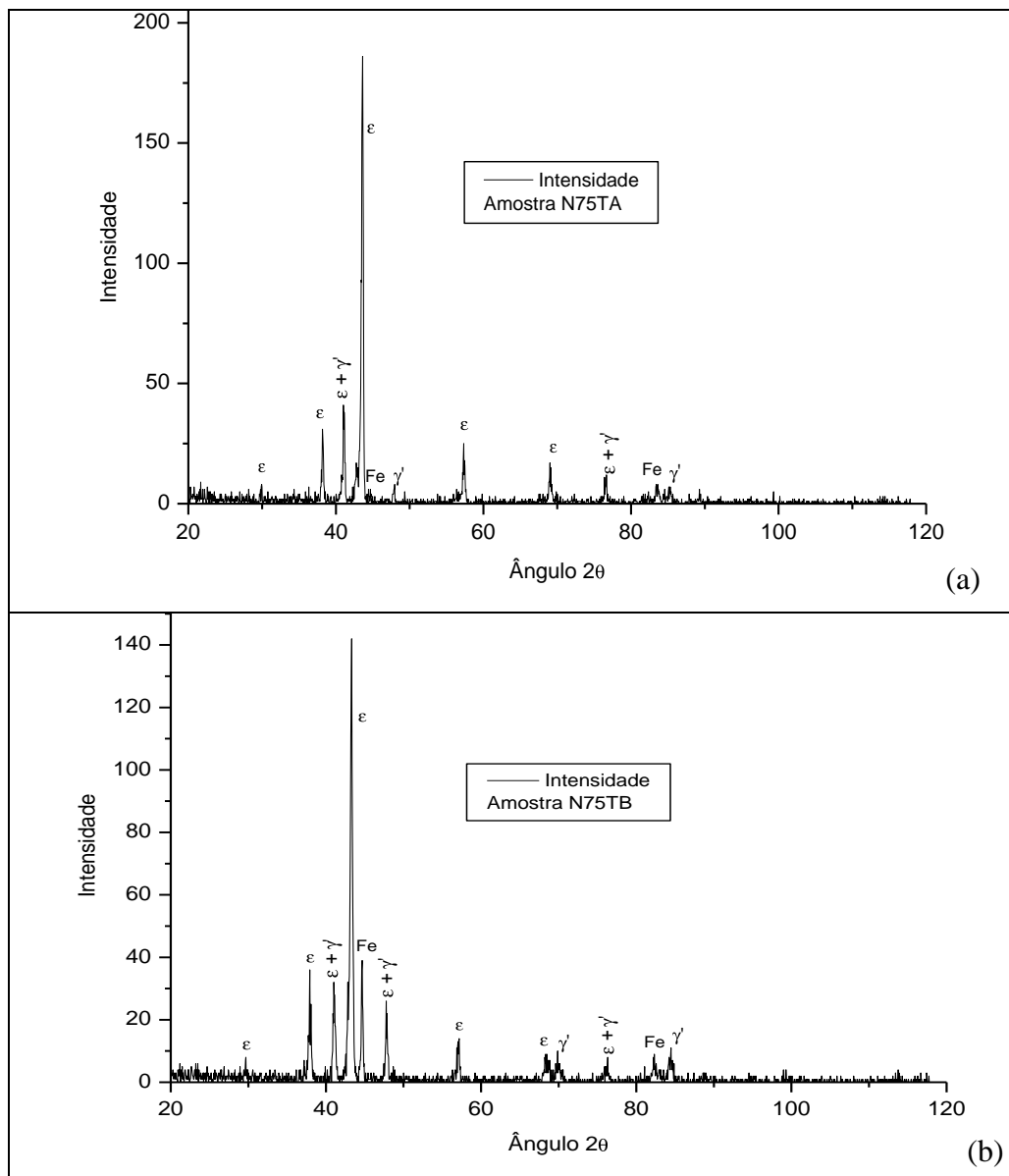


Figura 17 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras de ferro puro nitretadas a plasma em atmosfera com 75% de nitrogênio (a) N75TA, (b) N75TB.

4.2.4 Perfil de microdureza das camadas

Devido à pequena espessura das camadas compostas obtidas nos tratamentos de nitretação das amostras de Fe puro, da ordem de 2 a 6 μm as medidas de microdureza para essa camada não foram satisfatórias. As marcas das indentações se mostravam maiores do que a espessura total da camada composta, prejudicando as medidas dessa região. Mesmo assim, resultados foram obtidos para a espessura da camada de difusão.

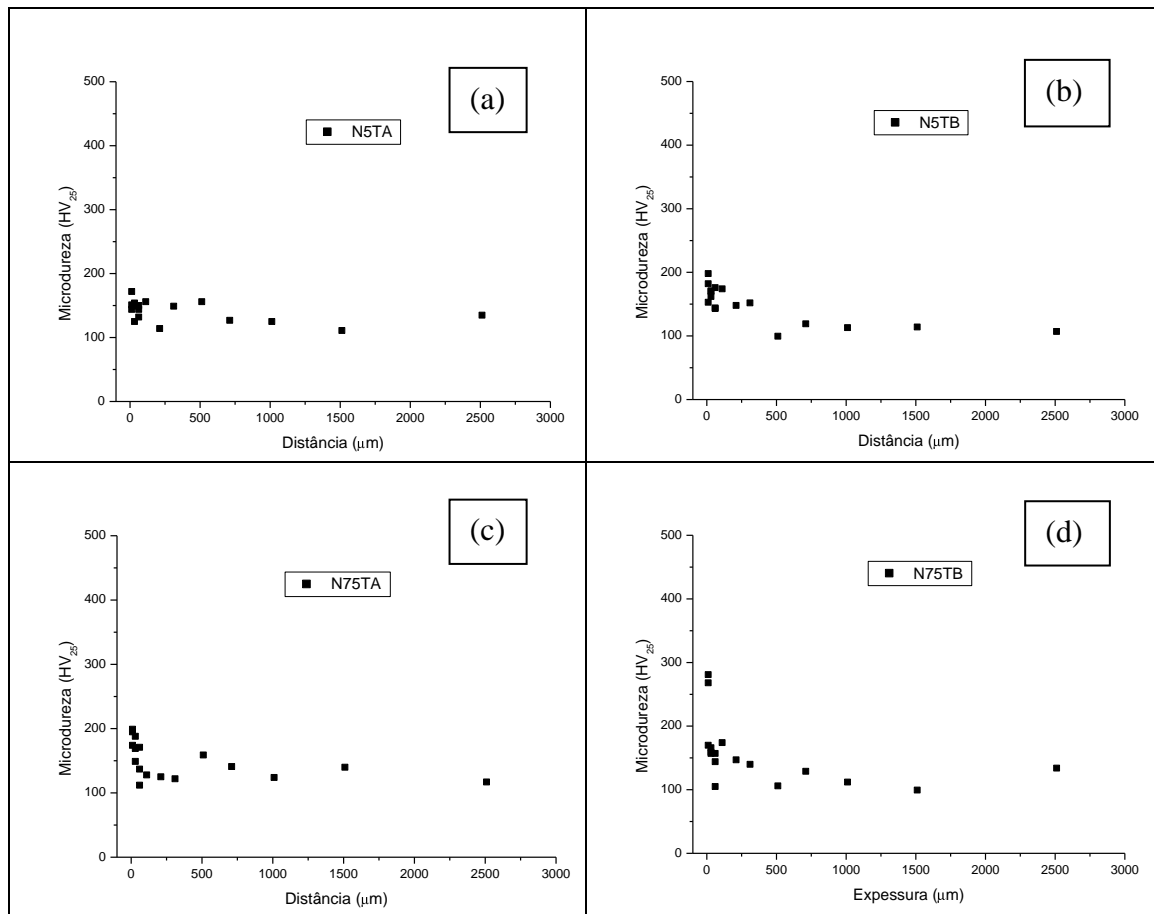


Figura 18 - Perfil de microdureza das amostras de ferro puro nitretadas (a) N5TA, (b) N5TB, (c) N75TA, (d) N75TB

Pode-se observar na Figura 18 para as amostras N5TA e N75TA (Figura 18 (a) e (c)) que a redução dos valores de dureza observada no perfil de microdureza é um pouco menos brusca do que para as amostras N5TB e N75TB (Figura 18 (b) e (d)). Isso se deve a maior camada de difusão observada nas micrografias óticas para essas amostras, como já citado no item 5.3.1. Os valores de microdureza para as amostras apresentaram valores parecidos entre si, com máximos de 200 a 250 HV. Cabe ressaltar aqui que valores típicos de microdureza para amostras de ferro puro nitretadas nessas condições podem alcançar 500 a 700 HV para a

camada composta e da ordem de 200 a 300 HV para a zona de difusão. Amostras de ferro puro somente sinterizadas apresentam microdureza média de 110 HV [4,5,47,48].

4.3 Nitretação de Fe puro enriquecido superficialmente com Mo

4.3.1 Análise superficial das amostras nitretadas

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às amostras de ferro sinterizadas e enriquecidas superficialmente com molibdênio e submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação a plasma.

A Figura 19 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas em atmosferas com 5% e 75% de nitrogênio em duas temperaturas diferentes, 540°C e 450°C.

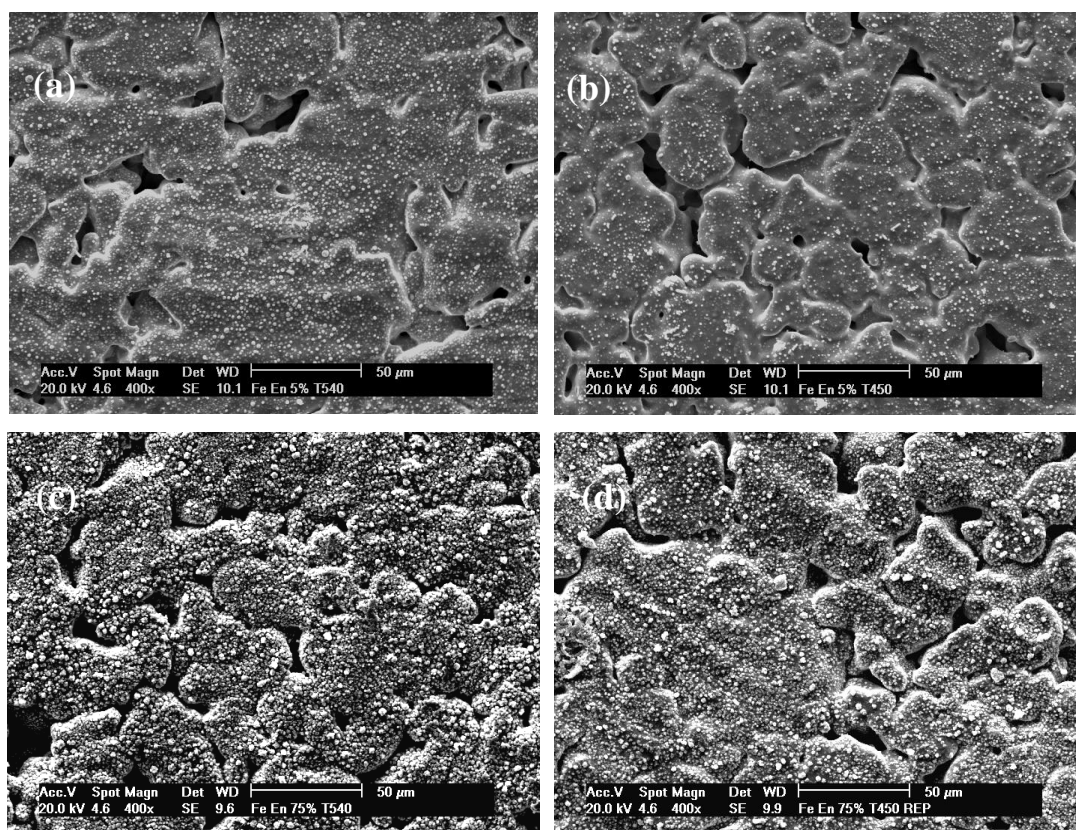


Figura 19 - Imagens MEV da superfície das amostras enriquecidas e nitretadas, atmosfera com 5% de N₂ (a) 540°C (E5TA) e (b) 450°C (E5TB); 75% de N₂ (c) 540°C (E75TA) e (d) 450°C (E75TB)

A morfologia superficial dessas amostras apresenta uma grande quantidade de precipitados. Uma quantidade maior desses precipitados é observada nas amostras nitretadas

em atmosferas com maior concentração de nitrogênio (Figura 19 (c) e (d)). Como discutido anteriormente, essas regiões mais claras, na forma de aglomerados esféricos, também podem ser atribuídas aos fenômenos de pulverização da superfície do material e retrodeposição dos átomos. Segundo Kolbel [18] os átomos de Fe pulverizados da superfície do cátodo (na nitretação a amostra é posicionada como cátodo) se combinam no espaço catódico, formando FeN. No caso de amostras enriquecidas com Mo, que é um elemento formador de nitretos, esses nitretos de ferro, possivelmente também, nitretos de Mo ou nitretos mistos de Fe-Mo-N, são retro- espalhados devido às colisões do material pulverizado com as partículas do gás, e se condensam na superfície do cátodo [18]. No processo de nitretação, além de ocorrer intensa formação de nitretos que se depositam na superfície do material, as temperaturas de processamento são muito menores do que o processo de sinterização. Por isso, é de se esperar que a quantidade desses aglomerados formados durante o processo de nitretação seja muito maior se comparado aos originados durante o processo de sinterização com enriquecimento simultâneo a plasma (Figura 9 (b)). Comparando a formação desses aglomerados esféricos ou clusters entre amostras de Fe puro enriquecidas superficialmente com Mo e nitretadas, pode-se sugerir que o mecanismo de nucleação e crescimento dos precipitados é fortemente influenciado pela temperatura. O aumento na temperatura de nitretação contribui com o aumento na taxa de nucleação dos precipitados. Como pode ser observado na Figura 19 para uma mesma concentração de N na mistura gasosa (N – H), maiores temperaturas resultaram em precipitados maiores e maior quantidade de precipitados. Quanto ao aumento da concentração de nitrogênio na mistura gasosa, observando a Figura 19, nota-se que aumentando a concentração de nitrogênio também há um aumento na concentração de aglomerados esféricos na superfície das amostras.

4.3.2 Microestrutura das amostras enriquecidas e nitretadas

As micrografias óticas da seção transversal para as amostras enriquecidas e nitretadas em atmosfera com 5% de nitrogênio são apresentadas na Figura 20 e na Figura 21.

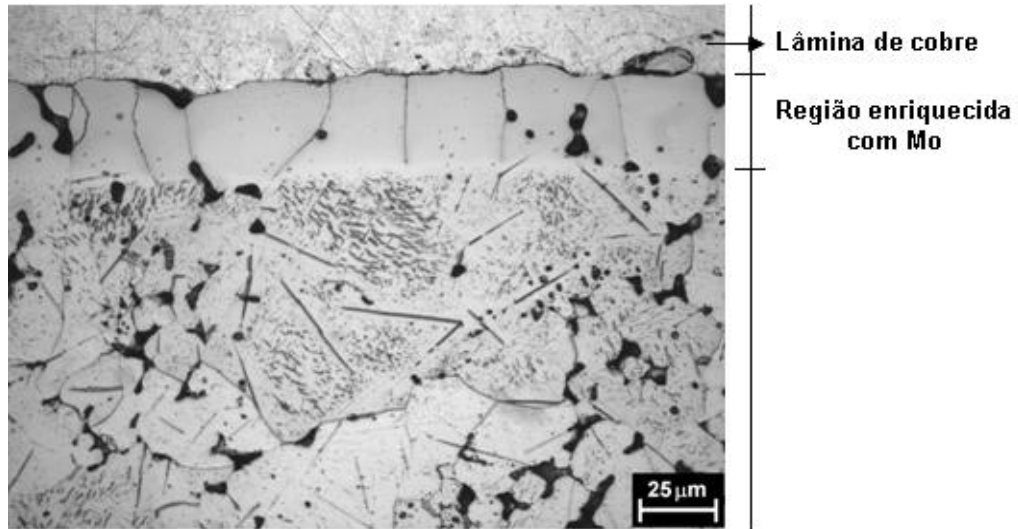


Figura 20 - E5TA: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 540 °C em mistura gasosa 5% de N₂ balanço H₂.

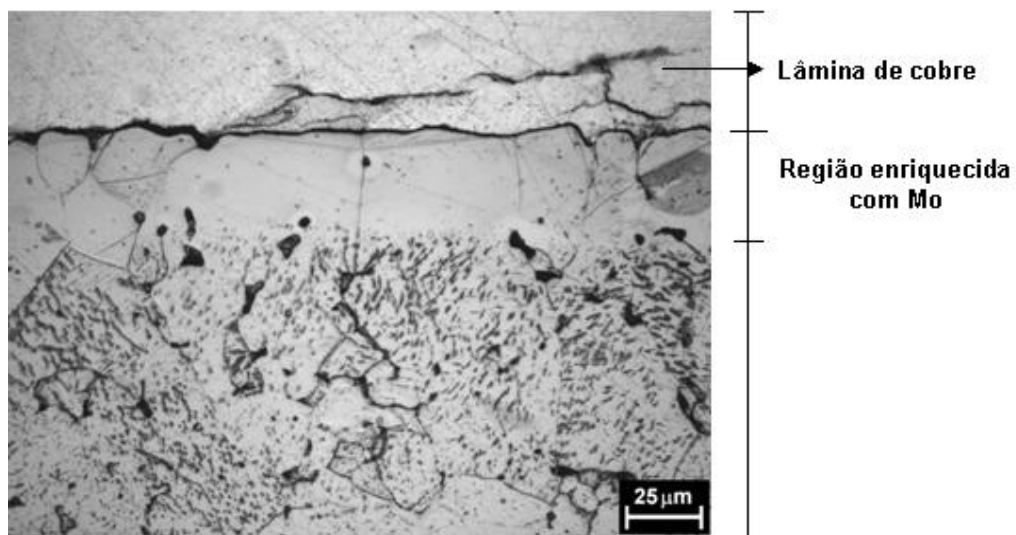


Figura 21 - E5TB: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 450 °C em mistura gasosa 5% de N₂ balanço H₂.

Nestas amostras, nitretadas com menor concentração de nitrogênio, nota-se a presença de uma região próxima à superfície (equivalente à região enriquecida com Mo) isenta de precipitados que sejam visíveis por técnicas de microscopia ótica. Abaixo desta camada, é possível notar a presença de precipitados finos com morfologia acicular, muito semelhante aos precipitados da camada de difusão para as amostras de Fe puro. Como a concentração de Mo nesta região é baixa supõe-se que estes precipitados sejam agulhas de nitreto de ferro. Nas amostras E5TA e E5TB observa-se uma região isenta de precipitados, ou seja, a camada superior, muito semelhante a camada composta, ou ainda uma camada de ferrita (α -Fe) com

nitrogênio presente em solução sólida. Essa região nas amostras é seguida por uma zona de difusão, com precipitados que se acredita serem nitretos de Fe, pois a concentração de Mo nessa região é muito baixa, como vista na (Figura 11). De maneira geral, observando a microestrutura dessas amostras, elas se assemelham bastante a amostras de ferro puro nitretado com formação de camada de compostos mais homogênea, seguida pela camada de difusão [5,20,53]. Análises adicionais fazem-se necessárias para a correta caracterização dessa camada superficial com o intuito de confirmar ou excluir a possibilidade desta ser realmente uma camada de compostos, ou ainda indicar a presença de nitretos de molibdênio.

A camada de difusão se caracteriza pela região onde nitrogênio se difundiu e devido sua baixa solubilidade na fase α do Fe ocorre sua precipitação na forma de nitretos. Segundo Metin e Inal [20], estas agulhas seriam, principalmente, precipitados de nitretos de ferro do tipo γ' -Fe₄N e também precipitados menores do tipo α'' -Fe₁₆N₂. A camada de difusão na amostra E5TA apresenta nitretos de ferro, tanto da fase γ' -Fe₄N como da fase α'' -Fe₁₆N₂, a profundidade desta camada é da ordem de 300 μm . Já para a amostra E5TB a formação de nitretos γ' -Fe₄N é menor, sendo essa região formada basicamente por nitretos que se assemelham a α'' -Fe₁₆N₂ e menos profunda, em torno de 150 a 200 μm . A formação de nitretos ϵ – Fe_{2,3}N também pode ser considerada, visto que sua morfologia é muito semelhante aos nitretos α'' -Fe₁₆N₂. A confirmação da presença ou não destes nitretos de ferro nas amostras, somente poderia ser confirmada através de análise de TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão).

Essa diferença entre as camadas de difusão das amostras E5TA e E5TB está ligada à temperatura. A camada mais profunda é obtida para a amostra nitretada em temperatura mais alta, assim como observado para as amostras de ferro puro (não enriquecidas).

As amostras nitretadas utilizando atmosfera rica em nitrogênio, E75TA e E75TB (Figura 22 e Figura 23, respectivamente), apresentaram uma região superficial, que também pode ser comparada à camada composta (região 1 indicada na Figura 22), como em amostras de Fe puro nitretadas [5,20,53].

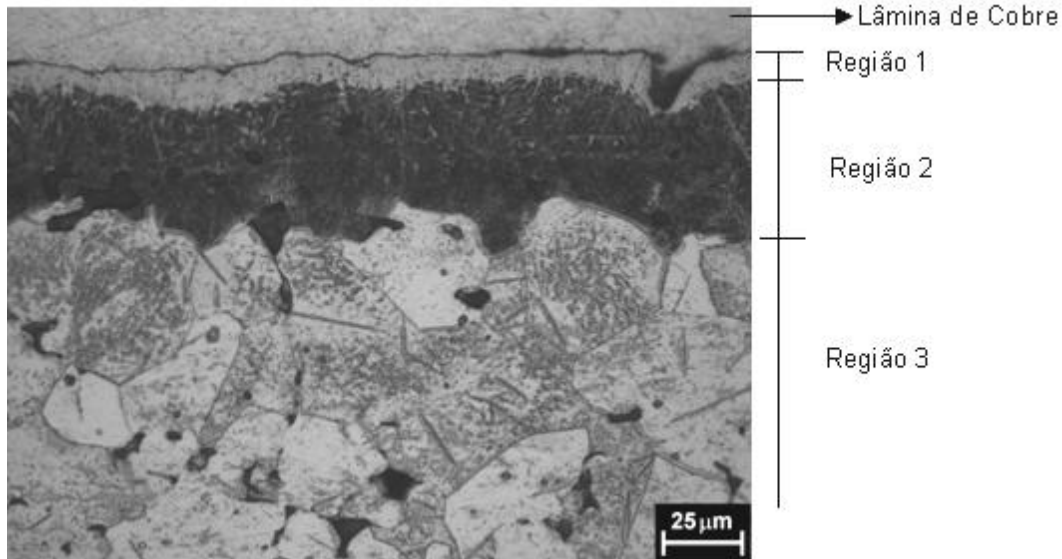


Figura 22 - E75TA: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 540 °C em mistura gasosa 75% de N₂ balanço H₂.

Para a E75TA, a camada composta, indicada como sendo a região 1, chega a alcançar ~10 μm de espessura, sendo bastante homogênea, e na amostra E75TB a camada composta é menor, da ordem de 5 μm. Nesta amostra, E75TB, tem-se um crescimento colunar a partir da camada composta em direção ao substrato de forma não tão homogênea quando comparada à amostra nitretada em 540° C. Uma camada escura, identificada como região 2 na Figura 22, chama a atenção na amostra enriquecida E75TA. Essa camada intermediária apresenta uma microestrutura distinta e se forma logo abaixo da camada superficial (região 1). A separação entre as três regiões nessa amostra é bastante nítida. A espessura formada com a região 1 e a região 2 é da ordem da região enriquecida com Mo, que já foi apresentada na Figura 11. Regiões intermediárias, entre a camada enriquecida com Mo e a zona de difusão, são também observadas para a amostra E75TB (Figura 23). Estes precipitados mais escurecidos são similares a precipitação de uma nova fase, e parecem iniciarem-se a partir dos contornos de grão. Acredita-se que, neste último caso, a microestrutura escura aparente na Figura 22 estaria iniciando sua nucleação, mas como a temperatura de tratamento é mais baixa, não houve tempo suficiente para que o desenvolvimento dessa região ocorresse totalmente.

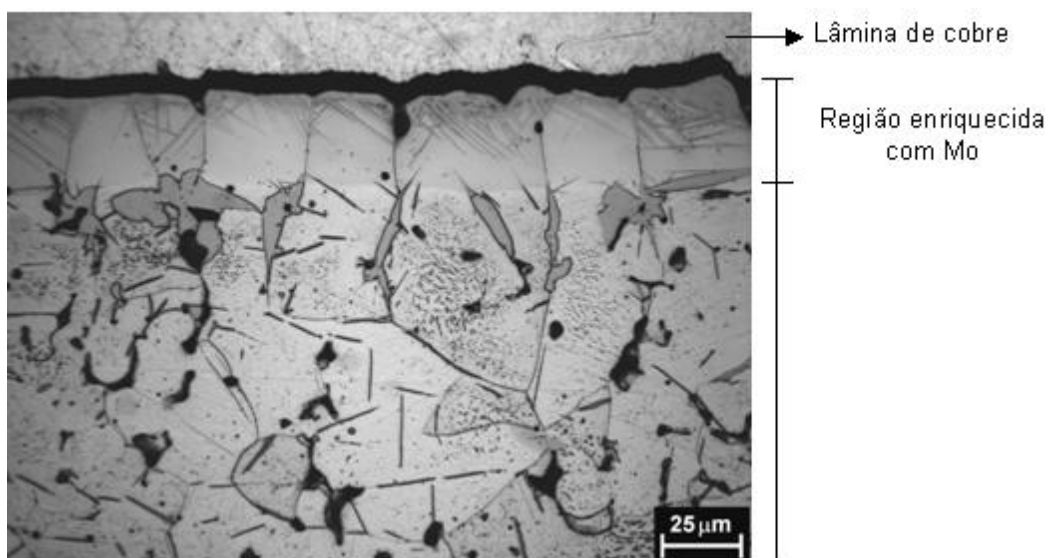


Figura 23 - E75TB: Amostra de ferro enriquecido nitretada a 450 °C em mistura gasosa 75% de N₂ balanço H₂.

É possível observar, na amostra E75TB (Figura 23), que a região enriquecida com Mo aparece mais nitidamente, como nas amostras E5TA e E5TB. A microestrutura que se apresenta na amostra E75TA está relacionada a maior temperatura de tratamento utilizada.

Nas duas micrografias, Figura 22 e Figura 23, é possível notar a presença de precipitados característicos de nitretos de ferro γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂ na zona de difusão. A profundidade da zona de difusão depende mais fortemente da temperatura de tratamento. Ela é maior para as amostras nitretadas em 540° C podendo alcançar até 500 μ m de profundidade no caso da amostra E75TA e da ordem de 300 μ m para E75TB.

As amostras nitretadas em atmosfera com alto (75%) e baixo (5%) de nitrogênio apresentam semelhança quanto a espessura da camada de difusão quando nitretadas nas mesmas temperaturas. Isto é, a camada de difusão apresenta-se mais espessa nas amostras nitretadas em 540° C (E5TA e E75TA).

4.3.3 Difração de raios X

Com a finalidade de identificar a formação de fases características da camada branca e ainda outras fases possíveis realizou-se também a análise por DRX. Com a utilização desta técnica de análise será possível confirmar se a camada superficial apresentada nas micrografias óticas das amostras enriquecidas se trata mesmo da camada composta. Além

disso, com esta técnica, procura-se identificar nitretos de Mo ou talvez, nitretos mistos Fe-Mo-N, que podem estar presentes na região enriquecida com Mo.

Na Figura 24 são apresentados os espectros de difração de raios-X para as amostras enriquecidas com Mo.

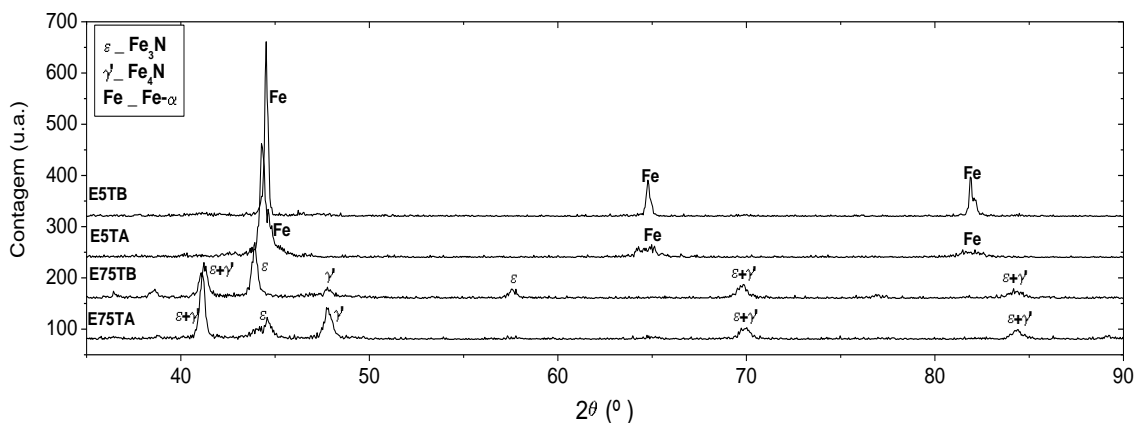


Figura 24 - Espectro DRX com identificação das fases das amostras enriquecidas com Mo e nitretadas a plasma

Foram identificadas as fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N para as amostras enriquecidas e nitretadas com 75% de nitrogênio na mistura gasosa N₂-H₂ (amostras E75TA e E75TB), sugerindo que a camada superficial visível nessas amostras trata-se da camada composta. Para as amostras enriquecidas e nitretadas com 5% de nitrogênio foram identificados apenas os picos característicos da ferrita (Fe- α). Como citado anteriormente, nas amostras E5TA e E5TB, (Figura 20 e Figura 21, respectivamente) observa-se uma região homogênea, isenta de precipitados. A análise por DRX sugere que esta região não se trate de camada de compostos e sim uma camada de ferrita (Fe- α). Imagina-se neste caso, que o nitrogênio esteja presente em solução sólida com a matriz ou na forma de precipitados muito finos, não visíveis por microscopia ótica e não detectáveis pela técnica de DRX. Essa possibilidade do nitrogênio estar em solução sólida com a matriz, pode ser aceita se observarmos os picos de ferrita Fe- α nos difratogramas das amostras E5TA e E5TB. Nota-se para a amostra E5TA que os picos Fe- α são mais alargados do que os presentes na amostra E5TB. Pode-se sugerir que devido ao alargamento dos picos, o nitrogênio esteja em solução sólida com a matriz enriquecida, podendo também formar finos precipitados, não visíveis, mas que distorcem a rede cristalina, resultando no alargamento dos picos. Devido à diferença nas temperaturas de tratamento, 450 °C e 540 °C, admite-se que essas possibilidades de formação de finos precipitados e solução

sólida do nitrogênio com a matriz enriquecida desenvolvam-se mais fortemente para a amostra E5TA, tratada em 540 °C.

Conforme a Figura 10, o Mo está presente apenas em uma região superficial da amostra, da ordem de 25 μm de profundidade. Nestas condições o nitrogênio tende a reagir mais facilmente com a região enriquecida com Mo, visto que sua afinidade com Mo é maior [36,41]. Embora tenham sido comprovados somente os picos Fe-α para as amostras enriquecidas e nitretadas com 5% de N₂, pode-se sugerir, que nitretos de molibdênio também estejam presentes nessa região. O mesmo deve ocorrer para as amostras enriquecidas e nitretadas em atmosfera rica em nitrogênio (75% de N₂), onde foram detectados somente os nitretos de ferro. O fato dos nitretos de Mo não serem visíveis através das análises de DRX, pode ser compreendido se considerarmos a baixa concentração de Mo nessa região (3 a 4% em massa).

4.3.4 Microdureza

Perfis de microdureza foram obtidos com a finalidade de complementar a análise microestrutural das camadas observadas. A Figura 25 apresenta os perfis de microdureza E5TA e E5TB, a Figura 26 apresenta os perfis para as amostras E75TA e E75TB.

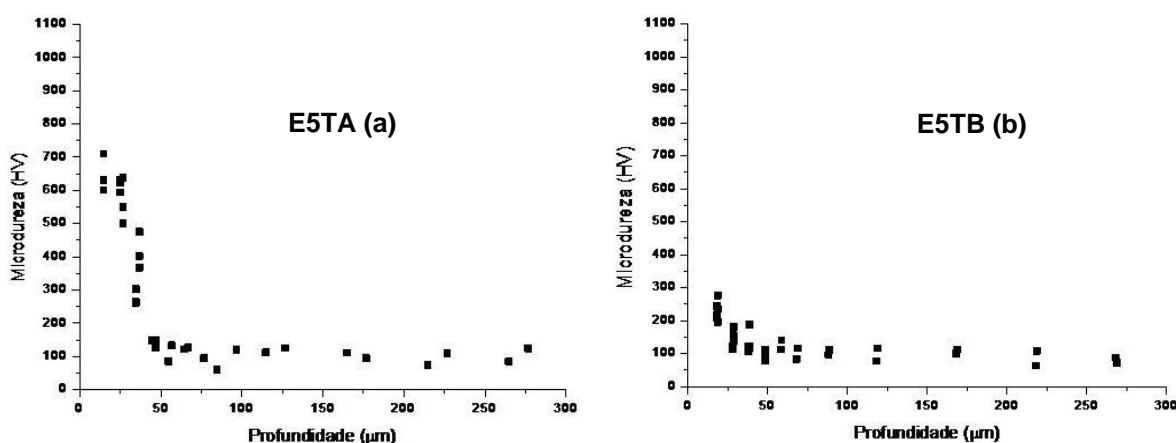


Figura 25 - Perfil de microdureza das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 5% de N₂ (a) E5TA, (b) E5TB.

Todas as amostras enriquecidas e nitretada apresentaram microdureza Vickers (HV) maiores quando comparadas às amostras de Fe puro nitretado. Pode-se dizer, observando o comportamento do perfil de microdureza, que a presença de uma camada enriquecida com Mo

influencia positivamente, após tratamento de nitretação, no aumento da dureza na camada de compostos. Através dos perfis de microdureza observa-se que essa região mais endurecida é da ordem de ~ 20 a $30 \mu\text{m}$. Após essa região, os valores de microdureza caem para valores intermediários, referentes a zona de difusão de nitretos de ferro como já sugeridos e depois, diminuindo bruscamente, alcançando valores do substrato típicos de Fe puro sinterizado (~ 100 HV) [4,5,49,50]

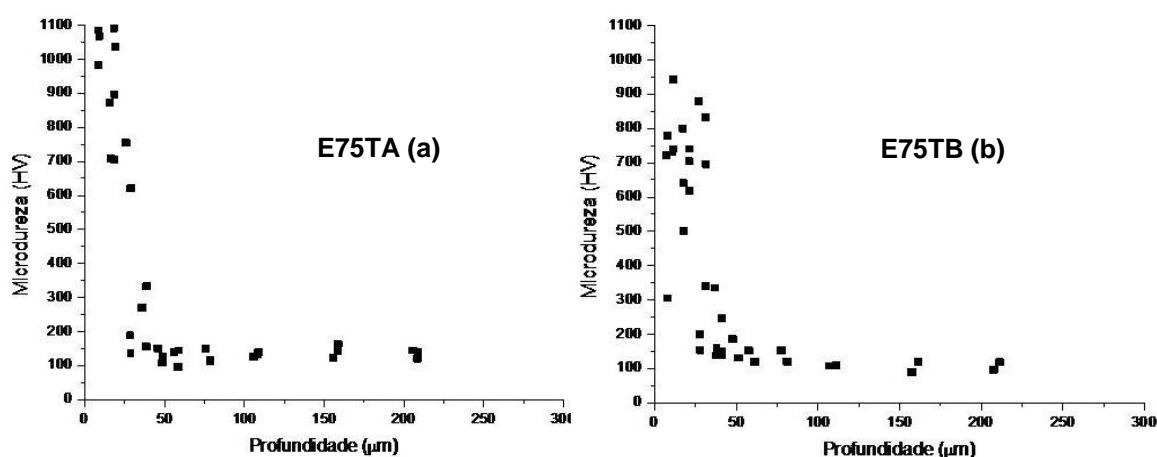


Figura 26 - Perfil de microdureza das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas com 75% de N_2 (a) E75TA, (b) E75TB.

Formada a camada de compostos, visível nas amostras E75TA e E75TB, os valores de microdureza para estas amostras alcançam 1100 HV e 950 HV respectivamente, (Figura 26). Esses valores são superiores aos de amostras enriquecidas e nitretadas com 5% de nitrogênio e também são superiores as amostras de ferro puro somente nitretadas, que apresentam camada composta geralmente não ultrapassando 700 HV [4,5]. Provavelmente esses valores mais altos de dureza da camada composta das amostras enriquecidas e nitretadas devem ser devido à presença do Mo. Neste caso, além da presença dos nitretos de Fe, imagina-se estarem presentes também nitretos de Mo ou ainda nitretos mistos de Fe e Mo. Conforme já comentado anteriormente, as análises de DRX não detectaram esses nitretos, possivelmente devido à baixa concentração de Mo na camada enriquecida. Uma possibilidade para confirmar a formação de MoN ou nitretos mistos Fe-Mo-N seria a realização dos tratamentos de nitretação sobre uma camada enriquecida com maior teor de Mo, podendo eventualmente serem testadas camadas com até $\sim 100\%$ de Mo que já foi obtida em outros estudos [10,34].

As amostras E5TA e E5TB apresentaram valores menores, alcançando máximos de 700 HV e 300 HV, respectivamente. Mesmo a amostra E5TB apresentou um leve aumento no

perfil de microdureza quando comparado à amostra de Fe puro tratada nestas condições. Embora não tenha sido possível verificar, através das análises de DRX, a presença de outras fases além da Fe- α para as amostras E5TA e E5TB, sabe-se que há mudanças na microestrutura. Esse comportamento de aumento do perfil de microdureza pode ser associado às possibilidades de formação de finos precipitados e presença de nitrogênio em solução sólida na matriz. Essas mudanças ainda não claras através da microscopia ótica (Figura 20 e Figura 21) podem ser consideradas agora devido ao aumento dos valores do perfil de microdureza (Figura 25). No caso da amostra E5TA, nitretada em 540 °C, o perfil de microdureza alcançou valores mais altos do que a amostra nitretada em 450 °C.

Como apresentado na Figura 24, as amostras nitretadas com 5% de nitrogênio, apresentaram somente os picos de Fe- α . Para a amostra E5TA, os picos são um pouco mais alargados, embora as fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N não tenham sido identificadas na camada de compostos nas análises de DRX (Figura 24), a análise do aumento da dureza deve ser realizada considerando-se também o alargamento dos picos Fe- α . O aumento na dureza pode ser associado à formação de solução sólida de nitrogênio com a matriz ferrítica enriquecida e de precipitados muito finos e dispersos que atuam distorcendo a rede cristalina da matriz, resultando no alargamento dos picos Fe- α . Além disso, sendo Mo um átomo muito maior do que o átomo de Fe, ele pode atuar influenciando o aumento da concentração de nitrogênio em solução na matriz [37,39,41], e pode-se considerar a possibilidade de que nitretos de Mo e/ou nitretos mistos de Fe-Mo-N também estejam presentes, porém não detectáveis através das análises de DRX.

Outro indício para sugerir que também esteja ocorrendo a formação de nitretos de Mo é por este ser um elemento formador de nitretos, estando presente nas camadas superficiais das amostras enriquecidas [36,37].

Uma maior discussão sobre como o Mo atua aumentando a dureza superficial das amostras após a nitretação se faz necessária. Com o intuito de entender melhor a interação Fe-N-Mo, análises de MEV e EDX nas camadas e em regiões específicas para as amostras E75TA e E75TB também foram realizadas.

4.3.5 Análise microestrutural: detalhes das camadas obtidos por MEV

A Figura 27 apresenta uma micrografia MEV destacando a formação das camadas para a amostra E75TA. Nessa micrografia (Figura 27) é possível identificar três regiões bastante diferentes. A camada superior, ou região 1, abaixo desta camada observa-se uma camada distinta, identificada como região 2 sendo referente à região escurecida observada na

MO apresentada anteriormente (Figura 22). A última, região 3, é referente a zona de difusão. Análises de EDX realizadas para as 3 regiões identificaram a presença de Mo nas regiões 1 e 2 (~2% em massa), para a região 3 a presença de Mo não foi identificada. A região 3 vista de forma mais abrangente na Figura 22, corresponde à camada de difusão, que se caracteriza pela presença de precipitados de nitretos de ferro, principalmente do tipo γ' (Fe_4N) e também apresenta menor dureza.

As amostras E75TA e E75TB foram nitretadas em mistura gasosa $\text{N}_2\text{-H}_2$ com alta concentração de N_2 (75%). Sabe-se que para altas concentrações de nitrogênio na atmosfera nitretante, o gradiente de concentração de N_2 na matriz aumenta muito em direção à superfície. Quando o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz é excedido, os precipitados são formados [52,53]. Esses precipitados podem se formar contínuos ou descontínuos com a matriz. Como já sugerido anteriormente, embora a concentração de Mo na matriz seja baixa, este elemento é um forte formador de nitretos e espera-se que na região enriquecida, nitretos de Mo também estejam presentes.

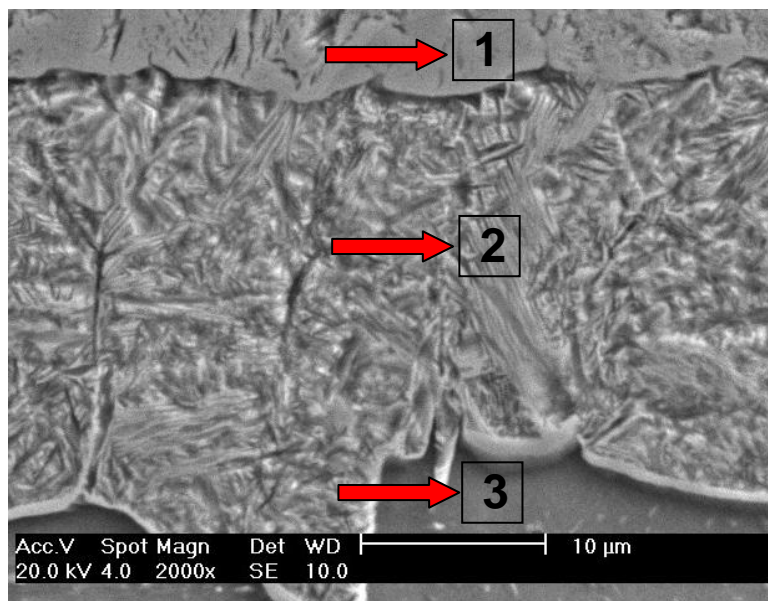


Figura 27 - Micrografia MEV da seção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas E75TA.

É possível observar que a região 2 da Figura 27 possui aparência de uma microestrutura lamelar, com um espaçamento muito pequeno entre as lamelas. Esse aspecto microestrutural se assemelha à precipitação descontínua de nitretos de ferro e, que por sua vez, são muito similares aos precipitados de nitretos de cromo. Essa formação lamelar foi

identificada em outros estudos [54,55], onde foi denominado de precipitação lamelar ou ainda perlita de nitrogênio, por estar associada a regiões com grande saturação de nitrogênio.

De acordo com pesquisas sobre a nitretação de Fe puro, a região total que forma toda a camada nitretada pode, algumas vezes de acordo com as variáveis do processo de nitretação, apresentar 3 regiões: a camada composta, uma região intermediária, ou zona de austenita transformada (γ_N), e a camada de difusão [52-56]. A região 2 na Figura 27 se assemelha a microestrutura referente a austenita transformada (γ_N) [53-56], que se caracteriza por ser uma fase metaestável. Provavelmente esta região se forma no início do tratamento de nitretação a plasma, principalmente devido à grande concentração de nitrogênio na superfície da amostra durante os estágios iniciais da nitretação. Com a formação da camada composta, a difusão do nitrogênio para a matriz diminui, pois a difusão do N no ferro puro é maior do que no ferro nitretado [20], de tal maneira que não se tem tempo suficiente para que toda a fase metaestável γ_N se transforme em fases mais estáveis, como a fase γ' -Fe₄N. No caso presente, em que as amostras estão enriquecidas superficialmente com Mo, a presença deste elemento deve favorecer a formação da fase metaestável γ_N , pois, conforme já citado anteriormente, o Mo aumenta a concentração de nitrogênio na matriz ferrítica.

É difícil concluir se estes precipitados nas amostras enriquecidas e nitretadas são coerentes ou incoerentes com a matriz ferrítica. Como estas regiões apresentam valores elevados de dureza, acredita-se tratar-se de precipitados de nitretos de ferro e molibdênio ou ainda precipitados mistos (Fe,Mo)N, porém defini-los como precipitados coerentes ou incoerentes com a matriz exigiriam outras técnicas de análises e maiores estudos sobre o fenômeno de precipitação.

A Figura 28 apresenta uma micrografia MEV da amostra E75TB. As regiões 1 e 2 identificadas nesta amostra também apresentaram Mo em sua composição, a região 3, assim como na amostra E75TA, não apresenta Mo nas análises de EDX. Acredita-se que a região 2 da Figura 28 seja uma fase intermediária ou metaestável, e que a partir dela tem início a formação da região 2 vista na Figura 27.

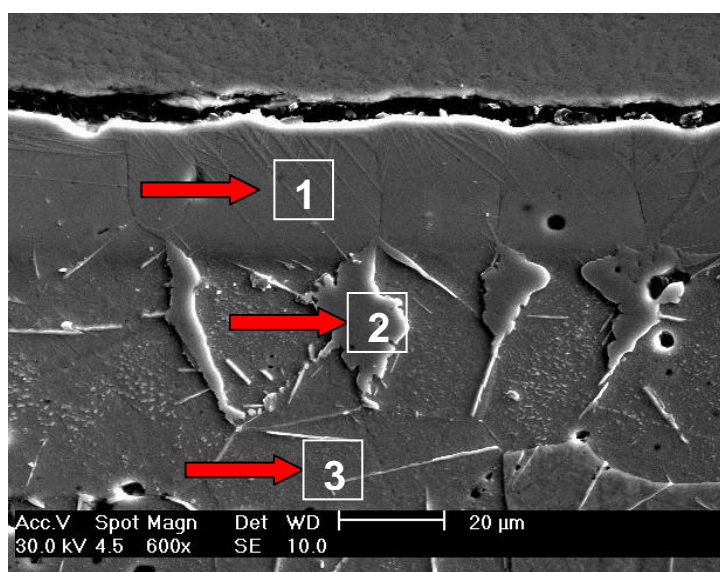


Figura 28 - Micrografia MEV da secção transversal das amostras de ferro enriquecidas com molibdênio e nitretadas E75TB.

Como sugerido anteriormente, acredita-se que devido à baixa concentração de Mo na matriz ferrítica (em torno de 3 a 4 % em massa, Figura 11), tenham se formado muito poucos e dispersos nitretos de Mo (MoN) e/ou nitretos mistos (Fe-Mo-N). Pode ser que se a concentração de Mo na matriz fosse mais alta, esses nitretos pudessem ser detectados nas análises de DRX.

Para o melhor entendimento dos resultados até aqui apresentados, seria interessante verificar se há a ocorrência de precipitados de nitretos de molibdênio quando a nitretação é realizada nas condições utilizadas neste trabalho. Uma possibilidade seria fazer o enriquecimento de ferro puro obtendo-se na superfície teores elevados de Mo, ou até mesmo obter uma camada pura de Mo na superfície das amostras de Fe-puro. Desta forma, antes da realização do enriquecimento superficial com maiores teores de Mo (pode-se alcançar ~100% em massa de Mo para uma camada superficial [10]), optou-se por realizar os tratamentos de nitretação em amostras de Mo puro, para se verificar o comportamento deste material frente às condições de tratamento utilizadas.

4.4 Nitretação de Mo puro

Amostras de Mo puro foram então nitretadas com a finalidade buscar comparações entre os resultados obtidos com as amostra de Fe puro enriquecidas superficialmente com Mo. O objetivo de nitretar estas amostras nas mesmas condições que as demais era verificar,

principalmente, a formação de MoN e se esses possíveis nitretos influenciariam nos perfis de microdureza.

4.4.1 Aspecto superficial das amostras de Mo puro nitretadas

A Figura 29 apresenta uma micrografia obtida através de MEV para a superfície da amostra de Mo puro nitretada com 75% de nitrogênio na mistura gasosa e em 540° C. Pode-se observar que não há formação de precipitados na superfície da amostra. As amostras foram levemente lixadas numa etapa anterior à nitretação, por isso são visíveis riscos na superfície. Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento, a mesma morfologia superficial, independente da temperatura de tratamento e da concentração de nitrogênio na mistura gasosa.

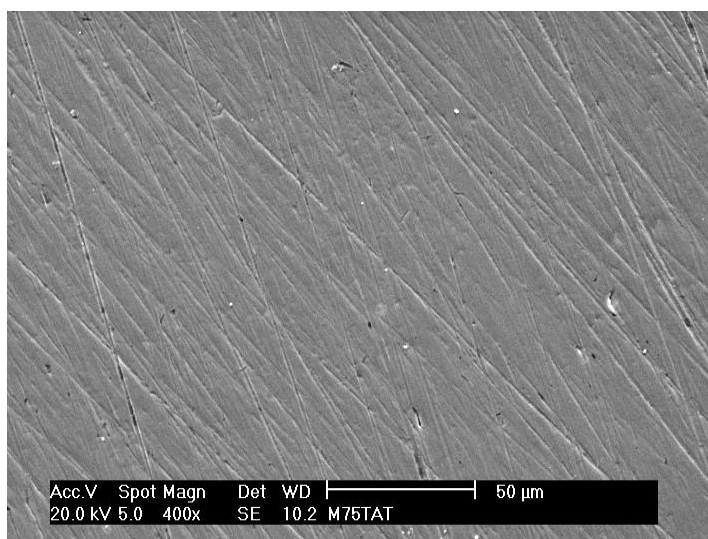


Figura 29 - Micrografia superficial das amostras de Mo puro nitretadas em atmosfera com 75% de N a 540° C (M75TA)

4.4.2 Difração de raios X

Embora não tenha sido possível observar nenhum precipitado na superfície das amostras de Mo puro nitretadas, mesmo assim optou-se pela realização da difração de raios X com objetivo de verificar a possibilidade de formação de nitretos de Mo.

A Figura 30 apresenta os resultados dos espectros de DRX para as amostras de Mo puro nitretadas nas mesmas condições que as demais amostras.

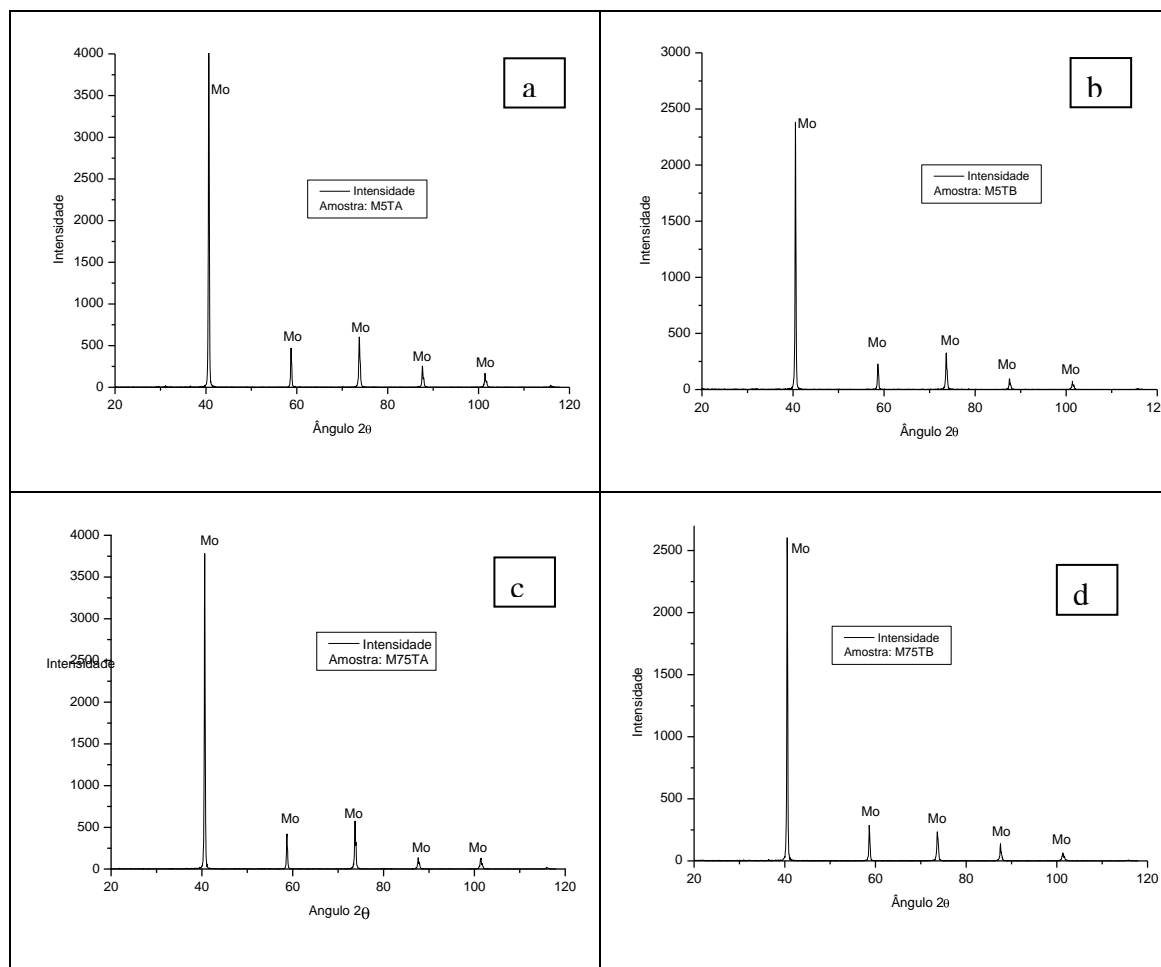


Figura 30- Espectro DRX com identificação das fases das amostras de Mo puro nitretadas a plasma em diferentes condições (a) M5TA, (b) M5TB, (c) M75TA, (d) M75TB.

Como se pode observar na Figura 30 não foi detectado a presença de nitretos de Mo nas amostras. Somente os picos referentes ao Mo foram detectados. Esse resultado indica que possivelmente nas condições de nitretação a plasma, utilizadas nesse trabalho, não há formação de MoN.

4.4.3 Microdureza

Análises do perfil de microdureza foram realizadas para amostras de Mo puro submetidas aos processos de nitretação nas mesmas condições utilizadas nas amostras anteriores. Embora não foram detectadas nas análises de DRX fases referentes aos nitretos de Mo, ainda assim procurou-se realizar as medidas de microdureza, para confirmar se de alguma forma, o nitrogênio poderia agir aumentando a dureza das amostras de Mo. Os resultados obtidos para o perfil de microdureza das amostras de Mo puro nitretado é apresentado na Figura 31.

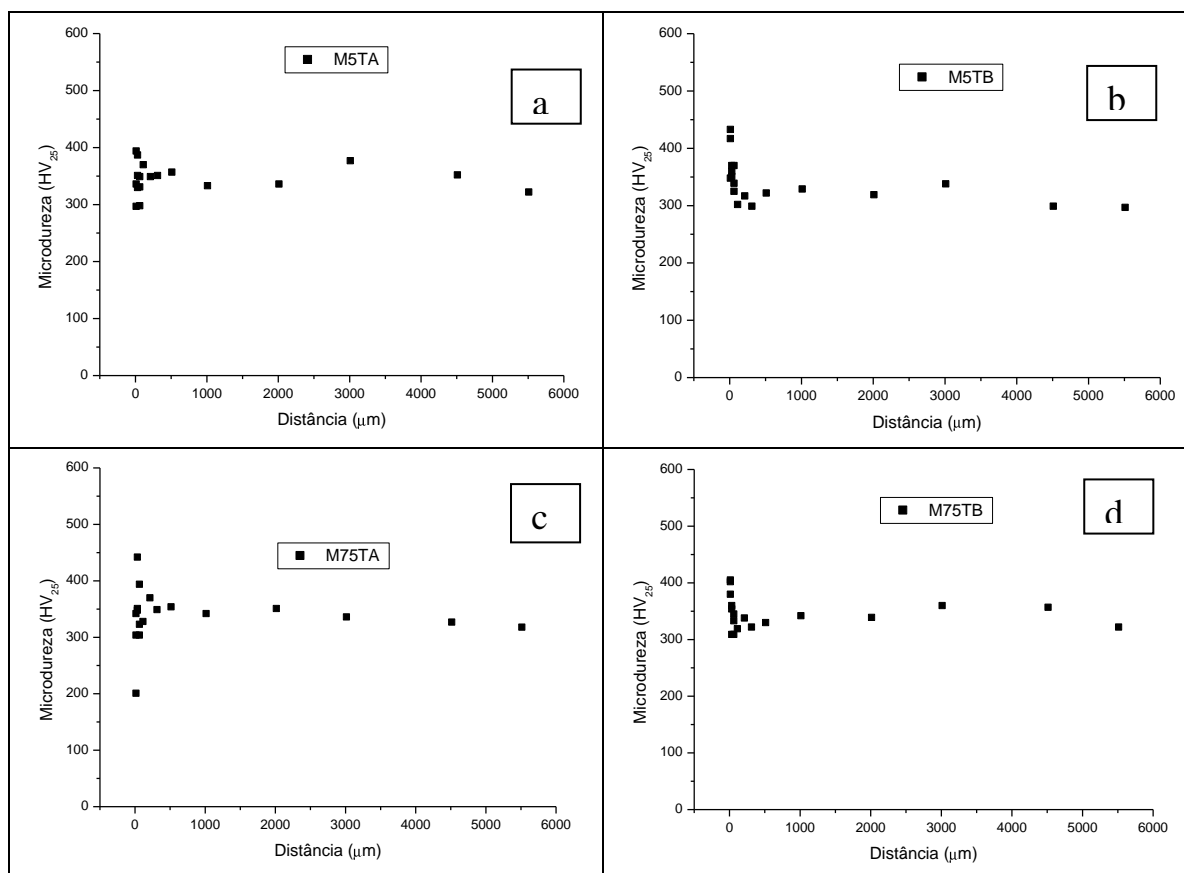


Figura 31 – Perfil de microdureza das amostras de ferro puro nitretadas (a) M5TA, (b) M5TB, (c) M75TA, (d) M75TB

Pode-se observar (Figura 31) que não houve variação significativa nos perfis de microdureza dessas amostras, independente do teor de nitrogênio e da temperatura utilizados nos processos de nitretação. A dureza máxima ficou da mesma ordem para todas as amostras, aproximadamente 400 e 420 HV. Nota-se numa região superficial um leve aumento da microdureza, possivelmente esse endurecimento é devido à presença de nitrogênio intersticial na rede cristalina do Mo, essa camada é pouco espessa (da ordem de $\sim 20 \mu\text{m}$) e parece ser independente da temperatura e concentração de nitrogênio no processo de nitretação. Em profundidades maiores que essa região, o perfil de microdureza cai bruscamente, semelhante ao comportamento apresentado nas camadas nitretadas, atingindo valores para substrato de Mo puro, aproximadamente 300 HV [57]. Esse resultado da queda brusca do perfil de microdureza também foi observado em outro trabalho [41].

Através dos resultados obtidos para Mo puro nitretado, e com base em outras literaturas sobre nitretação de Mo [38,41,57,58] pode-se afirmar que nas condições de nitretação a plasma utilizadas neste trabalho, o nitrogênio, mesmo presente em elevados

teores, deve se encontrar dissolvido na camada nitretada, endurecendo-a até uma determinada profundidade. A formação de nitretos de Mo não foi verificada através das análises de DRX, nem mesmo para as amostras de Mo puro nitretadas, onde se esperava observar a formação de nitretos de Mo. Com as análises de microdureza, observa-se que ocorre um leve aumento da microdureza na superfície das amostras de Mo puro nitretadas o que pode ser atribuído a interação entre N e Mo, provavelmente N em solução sólida intersticial com a matriz de Mo.

Os resultados mostram que a camada modificada e endurecida no tratamento de nitretação nas condições estudadas mostra-se mais eficiente para a região superficial contendo entre 3,0 e 3,5% de Mo. Tanto, nas amostras de ferro puro, quanto nas de Mo puro esta modificação não foi tão significativa quanto nas observadas nas amostras enriquecidas com Mo.

Estes resultados permitem afirmar que a interação conjunta entre os átomos de Fe-Mo-N atuam aumentando a dureza da camada enriquecida com Mo. Este fenômeno foi também observado no trabalho realizado por Murayama [37], no qual o autor atribui o aumento da dureza do material (base Fe) devido à alta concentração de N na matriz e as fortes ligações entre Mo-N que dificultam grandemente o movimento das discordâncias. É possível que a presença de nitretos mistos Fe-Mo-N (ainda que não detectáveis) seja mais facilmente formada que nitretos simples de ferro ou molibdênio. Supõe-se que os nitretos mistos de Fe-Mo-N apresentem maior dureza que os nitretos de ferro ou molibdênio individualmente, formando uma camada mista mais dura que a camada formada somente por nitretos de ferro. Na ausência de ferro não se observa a presença de nitretos de Mo, logo não há formação de camada de compostos e a dureza superficial não pode ser significativamente elevada nas condições de estudo.

Supõe-se ainda, que uma pequena concentração de elementos que possuem alta afinidade com N, pode elevar muito a concentração de N na matriz ferrítica [36,37,51]. Assim, para as amostras de ferro puro enriquecidas superficialmente, acredita-se que uma elevada concentração de N esteja em solução sólida intersticial com a região enriquecida com Mo, distorcendo a rede cristalina nessa região, provocando tensões compressivas que resultam no aumento da dureza na região.

5 CONCLUSÕES

Nesta etapa do trabalho serão apresentadas as conclusões de forma resumida, visto que os resultados obtidos foram discutidos no item 4.

As seguintes conclusões podem ser feitas com base nos resultados apresentados:

Quanto às amostras de ferro puro enriquecidas com Mo:

- As amostras de ferro puro sinterizadas e enriquecidas superficialmente com molibdênio a plasma, para as condições empregadas, apresentaram características (homogeneidade, espessura e concentração de Mo) similares às aquelas obtidas em trabalhos anteriores, indicando que o mesmo foi realizado adequadamente.

Quanto às amostras de ferro puro nitretadas:

- De uma forma geral, os resultados obtidos na nitretação de ferro puro, estão razoavelmente de acordo com estudos realizados em condições similares.
- Não foi possível realizar a medição dos valores de microdureza da camada branca das amostras nitretadas, devido à pequena espessura obtida para esta camada.
- Utilizando-se baixa concentração de nitrogênio obteve-se principalmente a fase γ' (fina e irregular) enquanto que com alta concentração de nitrogênio obteve-se predominância da fase ϵ .
- A temperatura de nitretação exerce maior influência sobre a profundidade da camada de difusão. Para as condições utilizadas, obteve-se maior espessura na condição de maior temperatura (540 °C).
- A composição gasosa exerce maior influência sobre a espessura da camada de compostos. Para alta concentração de nitrogênio (75%) obteve-se camada de compostos mais espessa.

Quanto às amostras de Mo puro nitretadas:

- Nenhuma amostra de Mo puro submetidas aos tratamentos de nitretação a plasma, nas condições adotadas para este trabalho, apresentaram a formação de nitretos de Mo.
- Houve um leve aumento nos valores de microdureza superficial para as amostras de Mo sendo este atribuído à difusão de nitrogênio intersticial na região próxima à superfície.

Quanto às amostras de Fe puro enriquecidas superficialmente com Mo e nitretadas:

- As amostras enriquecidas com molibdênio e nitretadas em alta concentração de nitrogênio apresentaram a formação da camada branca.
- As amostras enriquecidas e nitretadas em atmosfera com 5% de nitrogênio apresentaram uma região isenta de precipitados visíveis e de espessura da ordem da camada enriquecida com Mo, sugerindo que o nitrogênio esteja presente intersticialmente ou na forma de precipitados muito finos.
- Nas amostras nitretadas com alta concentração de nitrogênio há formação da camada branca composta pelas fases ϵ -Fe_{2,3}N e γ' -Fe₄N.
- Para as amostras de ferro enriquecidas com molibdênio, pode-se dizer que a concentração de nitrogênio na mistura gasosa H₂/N₂ no tratamento de nitretação é o fator determinante para a obtenção de maiores valores de dureza. Os maiores valores de dureza foram obtidos para as amostras nitretadas com 75% de nitrogênio, com pequena variação com relação às temperaturas de tratamento.
- Em condições onde se tem elevada temperatura e alta concentração de nitrogênio observou-se a formação de uma camada escura entre a camada branca e a camada de difusão, sendo esta atribuída à formação de perlita de nitrogênio e/ou austenita retida.
- A presença da camada escura entre a camada branca e de difusão, aumenta a profundidade endurecida da região nitretada e suaviza o perfil de microdureza minimizando a redução abrupta do mesmo entre as camadas.
- Em geral, as amostras enriquecidas superficialmente com molibdênio e nitretadas a plasma apresentaram valores de dureza superiores às amostras de

ferro puro nitretadas a plasma e também que as amostras de Mo puro nitretadas a plasma, indicando que a presença de Mo em pequenas quantidades no ferro favorece a formação de compostos duros durante a nitretação por plasma.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar de maneira mais aprofundada os mecanismos de evolução microestrutural das fases formadas e desenvolvimento dos precipitados presentes no sistema Fe-Mo-N utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (MEV/FEG).

Realizar um estudo detalhado da formação das fases de nitretos de ferro e molibdênio, com estudos de aspectos cristalográficos, por meio de análises realizadas ponto a ponto nas regiões de interesse, bem como a morfologia das fases e precipitados em vários estágios de transformação.

Realizar a nitretação amostras de ferro puro enriquecidas com concentrações de Mo maiores a fim de verificar uma concentração ótima com relação ao tratamento de nitretação, procurando obterem-se melhorias microestruturais e mecânicas.

Realizar outros tratamentos de nitretação, utilizando maiores temperaturas.

Realizar ensaios tribológicos para avaliar o efeito dos tratamentos termoquímicos de enriquecimento superficial com Mo e nitretação a plasma, sobre o comportamento do material quanto à resistência ao desgaste e corrosão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERMAN, R.M. **Powder metallurgy science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 472 p., 1994.
- [2] KLEIN, A.N. **Meturgia do pó**. [Notas de Aula da Disciplina Processamento de Materiais a Partir do Pó], Florianópolis, 2007. Digitalizado.
- [3] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Cambridge: The Institute of Materials, 332 p., 1993.
- [4] PAVANATI, H.C. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 190 f., 2005.
- [5] MALISKA, A. M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados**. Florianópolis, 1995. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [6] UMA DEVI, M.; MOHANTY, O.N. Plasma-nitriding of tool steels for combined percussive impact and Rolling fatigue wear applications, **Surface and Coatings Technology**, n.107, p.55-64, 1998.
- [7] UMA DEVI, M.; CHAKRABORTY, T.K., MOHANTY, O.N. Wear behavior of plasma nitrided toll steels, **Surface and Coatings Technology**, n. 116-119, p. 212-221, 1999.
- [8] MALISKA, A.M., OLIVEIRA, A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R., Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron, **Surface and Coatings Technology**, n.141, p. 128-134, 2001.
- [9] MALISKA, A.M., PAVANATI, H.C., A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R., The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron, **Materials Science and Engineering**, n. A352, p. 273-278, 2003.
- [10] HAMMES, G. **Modificação da Composição Química da Superfície de Componentes Metálicos Via Pulverização Catódica em Plasma: Projeto de Equipamento e Desenvolvimento de Processo**. Florianópolis, 2006. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [11] NARASIMHAN, K.S. Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy, **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 56-65, 2001.

- [12] GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: J. Wiley & Sons, 550 p., 1996.
- [13] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**. New York: J. Wiley & Sons, 406 p., 1980.
- [14] CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma Generation and plasma sources, **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 9, p. 441-454, 2000.
- [15] LIEBERMAN, M.A.; LICHTENBERG, A.L. **Principles of plasma discharges and materials processing**. New Jersey: J. Wiley & Sons, 757 p., 2005.
- [16] BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 104-110, 2001.
- [17] SCHNATBAUM, G.; SCHMITT, K.; LÖSER, K.; et al. Plasma carburizing, vacuum carburizing, and quenching in the cold chamber: basics and applications. **Industrial Heating**, p. 83-88, 1987.
- [18] EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionitriding, **Heat Treatment of Metals**, v. 1, Part. II, p. 59-67, 1974.
- [19] THELNING, K.E. **Steels and its Heat Treatment**. 2nd ed. Butterworths, 450 p., 1984.
- [20] METIN, E.; INAL, T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding, **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 8, p. 2783-2788, 1987.
- [21] PETITJEAN, L.; RICARD, A., Emission spectroscopy study of N₂ – H₂ glow discharge for metal surface nitriding, **Journal Phys. D : Appl. Phys.**, v. 17, p. 919-929, 1984.
- [22] PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. **Phase Transformations en Metals and Alloys**. Ed. Press. Ltd, Grã Bretanha, 1981
- [23] JIANG, X., JIAHE, A., XIE, X., XU, Z., Multi-element Ni-Cr-Mo-Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process, **Surface and Coatings technology**, n.168, p.142-147, 2003.
- [24] PAVANATI, H.C.; LOURENÇO, J.M.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in a abnormal glow discharge, **Applied Surface Science**, n. 253, p. 9105-9111, 2007.
- [25] XU, Z.; LIU, X.; ZHANG, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, G.; HE, Z.; Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4822-4825, 2007.
- [26] ASM HANDBOOK, v. 5, Surface Engineering, p. 835.

- [27] LAWAL, I.T., **Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado**. Florianópolis, 2001. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [28] DAVIS, W.D.; VANDERSLICE, T.A.; Ion energies at the cathode of a glow discharge, **Physical Review**. v. 131, n.1, p. 219-228, 1963.
- [29] MASON, R.S.; ALLOTT, R.M., The Theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2372-2378, 1994.
- [30] VAN STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GIJBELS, R.; Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge, **Spectrochimica Acta**, v. 50B, n. 4-7, p. 587-605, 1995.
- [31] MASON, R.S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: theory and experiment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994.
- [32] GAO, Y.,GAO, Q., XU, J.Y., LIAO, H.Y., XU, Z., Morphology and composition of plasma alloying of Cr-Mo layer, **Surface and Coatings Technology**, n.201, p. 5526-5528, 2007.
- [33] LIANG, W., XU, Z., MIAO, Q., LIU, X., HE, Z.Y., Double glow plasma surface molybdenizing of Ti₂AlNb, **Surface and Coatings Technology**, n.201, p. 5068-5071, 2007.
- [34] HAMMES, G.; BINDER, C.; PERIN, L.L.; PAVANATI, H.C.; KLEIN, A.N. Sinterização de ferro puro por plasma com enriquecimento superficial simultâneo de Mo com amostras posicionadas no cátodo, ânodo, ou em potencial flutuante. In: 61^º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2006, Rio de Janeiro, RJ.
- [35] KAZMANLI, M.K., URGEN, M., ÇAKIR, A.F., Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc pvd, **Surface and Coatings Technology**, n.167, p.77-82, 2003.
- [36] DJEGHLAL, M.E., BARRALLIER, L., Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys, **Ann. Chim. Sci. Mat.**, n.28, p. 43-52, 2003.
- [37] MURAYAMA, M., HONO, K., HIRUKAWA, H., OHMURA, T., MATSUOKA, S., The combined effect of molybdenum and nitrogen on the fatigued microstructure of 316 type austenitic stainless steel., **Scripta Materialia**, n.40, p. 1999.
- [38] JAUBERTEAU, I., JAUBERTEAU, J.L., SÉMÉRIA, M.N., LARRÉ, A., PIAGUET, J., AUBRETON, J., Plasma nitriding of thin molybdenum layers at

- low temperature, **Surface and Coatings Technology**, n.116-119, p.222-228, 1999.
- [39] NAGAE, M., YOSHIO, T., TAKEMOTO, Y., TAKADA, J., Microstructure of a molybdenum nitride layer formed by nitriding molybdenum metal, **J.Am. Ceram.**, n.84 [5], p. 1175-1177, 2001.
- [40] SOLAK, N., USTEL, F., URGEN, M., AYDIN, S., CAKIR, A.F., Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings, **Surface and Coatings Technology**, n. 174-175, p. 713-719, 2003.
- [41] NAGAE, M., OKADA, S., NAKANISHI, M., TAKADA, J., HIRAOKA, Y., TAKEMOTO, Y., HIDA, M., YOO, K.M., Nitriding of dilute Mo-Ti alloys at low temperature of 1373 K., **Internationa Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, n. 16, p.127-132, 1998.
- [42] FULLER, W.W., WOLF, S.A., GUBSER, D.U., SKELTON, E.F., FRANCAVILLA, T.L., Properties of a new molybdenum nitrogen phase, **J. Vac. Sci. Technol. A.**, v.1, n.2, p. 517-519, 1982.
- [43] MOLINARI, A., MARCHETTI, F., STRAFFELINI, G., Aes study of ion-nitrided Fe-Mo and Fe-Mo-P P/M alloys, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, n. 6, p. 871-876, 1995.
- [44] MANDL, S., GERLACH, J.W., ASSMANN, W., RAUSCHENBACH, B., Phase formation and diffusion after nitrogen PIII in molybdenum, **Surface and Coating Technology**, n. 174-175, p. 1283-1242, 2003.
- [45] BRANDES, E.A., BROOK, G.B., **Smithells metals reference book**. 7th ed., Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.
- [46] SPALVINS, T., Frictional and structural characterization of ion-nitried low and high chromium steels, 12th INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS, 1985. Los Angeles, California.
- [47] MIOLA, E.J., SOUZA, S.D., OLZON, M.D., Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron superficial layer properties. **Surface and Coating Technology**, n. 167, p. 33-40, 2003.
- [48] GAO, Y., GUO, X.P., WEI, R., Rapid nitriding of pure iron by thermal plasma Jet irradiation. **Surface and Coatings Technology**, n.201, p. 2829-2834, 2006.
- [49] LEI, M.K., ZHANG, Z.L., Plasma source ion nitriding of pure iron: formation of an iron nitride layer and hardened diffusion layer at low temperature. **Surface and Coatings technology**, n. 91, p.25-31, 1997.
- [50] PAVANATI, H.C., STRAFFELINI, G., MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in dc plasma. **Materials Science and Engineering A**, n. 474, p. 15-23, 2008.

- [51] MENZEL, J.; KIRSCHNER, W.; STEIN, G. High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications, **ISIJ International**, v. 36, p. 893-900, 1996.
- [52] DOS REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C. Nitretação a plasma do aço ISO 5832-1: influência de temperaturas elevadas de processamento. **Rev. Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.26, p.205-210, 2007.
- [53] GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS, **Surface Coatings and Technology**, v.183, p.10-17, 2004.
- [54] GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ALCÂNTARA, N.G.; NASCENTE, P.A.P. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel, **Materials Science and Engineering A**, v.431, p. 315-321, 2006.
- [55] MENTHE, E.; RIE, K.T. Further investigations of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 199-204, 1999.
- [56] REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C. Nitretação a plasma do aço iso 5832-1: influência de temperaturas elevadas de processamento, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 4, p. 205-210, 2007.
- [57] INOUE, T., HIRAOKA, Y., SUKEDAI, E., NAGAE, M., TAKADA, J., Hardening behavior of dilute Mo-Ti alloys by two-step heat treatment. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, n. 25, p. 138-143, 2007.
- [58] MANDL, S., GERLACH, J.W., RAUSCHENBACH, B., Nitride formation in transition metals during high fluence high temperature implantation. **Surface and Coatings Technology**, n.200, p. 584-588, 2005.