

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERRO SINTERIZADO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1993


NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERRO SINTERIZADO

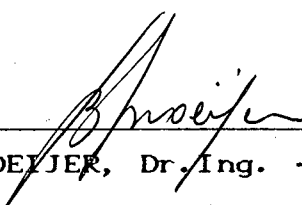
SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE


MESTRE EM ENGENHARIA


ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO,  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA MECÂNICA.

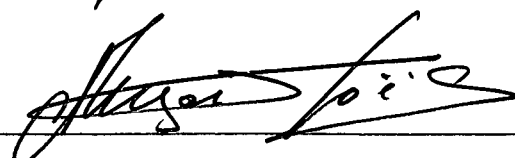
  
\_\_\_\_\_  
ALOÍSIO NELMO KLEIN, Dr. Ing. - ORIENTADOR

  
\_\_\_\_\_  
BEREND SNOEIJER, Dr. Ing. - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
PROF. ALOÍSIO NELMO KLEIN, Dr. Ing. - PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
PROF. BEREND SNOEIJER, Dr. Ing.

  
\_\_\_\_\_  
PROF. JOEL LOUIS R. MUZART, Dr.

A JESUS, MARIA E JOSÉ

MEUS PAIS E IRMÃOS

MINHA NOIVA

MINHA AVÓ

AGRADECIMENTOS:

- A MEUS ORIENTADORES KLEIN E JOEL
- A MINHA FAMÍLIA EM FLORIANÓPOLIS, REYNALDO, MÁRCIA, ANITA, HELOISA, ANDRÉ, CLÁUDIA E RUBENS
- A AMIZADE COM OS PROFESSORES E PESQUISADORES DO LABMAT
- A CNPQ/RHAE

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
2. METALURGIA DO PÓ FERROSA .....	3
2.1 - ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES EM	
FERRO E AÇO POR METALURGIA DO PÓ .....	5
2.1.1 - OBTENÇÃO DOS PÓS DE FERRO .....	7
2.1.2 - MISTURA DOS PÓS .....	8
2.1.3 - COMPACTAÇÃO DOS PÓS .....	8
2.1.4 - SINTERIZAÇÃO .....	10
2.1.5 - CALIBRAÇÃO .....	11
2.2 - AÇOS SINTERIZADOS NITRETADOS POR PLASMA .....	11
3. NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	18
3.1 - ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA DESCARGA ELÉTRICA .....	18
3.1.1 - REGIME DE DESCARGA .....	19
3.1.2 - POTENCIAL DO PLASMA .....	21
3.1.3 - COLISÕES NA BAINHA CATÓDICA .....	23
3.1.4 - REGIÃO LUMINESCENTE DA DESCARGA ELÉTRICA .....	24
3.1.5 - INTERAÇÃO PLASMA - SUPERFÍCIE .....	25
3.2 - ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS	
NITRETADAS POR PLASMA EM MATERIAIS FERROSOS .....	26
3.2.1 - SISTEMA BINÁRIO FERRO-NITROGÊNIO .....	27
3.2.2 - SISTEMA TERNÁRIO FERRO-CARBONO-NITROGÊNIO .....	29
3.2.3 - TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS	
FERROSOS .....	30

3.2.4 - INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DO PLASMA SOBRE AS FASES QUE COMPÕEM A CAMADA BRANCA .....	32
3.3 - ANÁLISE COMPARATIVA COM OS PROCESSOS CONVENCIONAIS DE NITRETAÇÃO .....	33
3.3.1 - NITRETAÇÃO LÍQUIDA .....	33
3.3.2 - NITRETAÇÃO GASOSA .....	33
3.3.3 - VANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	34
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
4.1 - OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO E Fe-C POR METALURGIA DO PÓ .....	36
4.1.1 - MATÉRIAS-PRIMAS, MISTURA E COMPACTAÇÃO DOS PÓS .....	37
4.1.2 - SINTERIZAÇÃO (DESCRIÇÃO DO PROCESSO) .....	38
4.2 - NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	42
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS .....	45
4.3.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS .....	45
4.3.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	46
4.3.3 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	46
4.3.4 - ANÁLISE QUÍMICA E DE FASES PRESENTES .....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
5.1 - CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DA MATÉRIA-PRIMA .....	49
5.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	49
5.2.1 - ANÁLISE QUÍMICA .....	49

5.2.2 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	50
5.2.3 - TAMANHO DE GRÃO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE FERRO .....	52
5.2.4 - QUANTIDADE RELATIVA DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS DE Fe-C .....	53
5.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM MISTURA RICA EM NITROGÊNIO .....	54
5.3.1 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A ESPESSURA DA CAMADA BRANCA .....	54
5.3.2 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A DUREZA DA CAMADA BRANCA .....	57
5.3.3 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE AGULHAS DE NITRETO DE FERRO .....	59
5.3.4 - CARACTERIZAÇÃO DA ZONA DE DIFUSÃO - PERFIS DE MICRODUREZA .....	61
5.3.5 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NA PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO .....	65
5.3.6 - ASPECTOS DA CAMADA BRANCA QUANTO A OBSERVAÇÃO EM MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	66
5.3.7 - FASES PRESENTES NA CAMADA BRANCA .....	69
5.3.8 - INFLUÊNCIA DO ENCRUAMENTO SUPERFICIAL NA NITRETAÇÃO .....	71
5.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM MISTURA POBRE EM NITROGÊNIO .....	73
5.4.1 - ASPECTOS OBSERVADOS EM MICROSCOPIA ÓTICA .....	73

5.4.2 - FASES PRESENTES NA CAMADA BRANCA .....	74
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
ANEXO I - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EM TABELAS	



## RESUMO

Foram revistos os principais aspectos relacionados a produção de componentes de ferro e aço por metalurgia do pó, bem como os aspectos referentes ao processo de tratamento superficial de nitretação por plasma destes componentes.

Estudou-se o efeito da porosidade na obtenção de camadas nitretadas por plasma em ferro puro sinterizado e a influência do carbono, na forma de carboneto de ferro, na formação destas camadas. Para tanto, produziu-se amostras de ferro puro em três porosidades distintas (18, 9 e 4.5 %) e de ferro com 0.55 % C em peso na porosidade de 6.5 %. As nitretações foram realizadas em descarga em regime anormal, nas misturas 90 % N<sub>2</sub> + 10 % H<sub>2</sub> e 25 % N<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>, a 3 Torr e a 540°C, entre 1 e 8 horas.

Na caracterização das amostras sinterizadas e nitretadas, dispôs-se da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raio-x. Foram realizados perfis e medidas de microdureza e espessura de camada em todas as amostras.

Constatou-se a viabilidade da utilização do processo de nitretação por plasma no tratamento de componentes ferrosos sinterizados, uma vez que a porosidade, quando baixa (da ordem de até 10 %), não compromete o desenvolvimento das camadas de nitretos. Além disso, observou-se que a perlita é um constituinte que promove a formação de camadas brancas mais espessas, comparando-se àquelas obtidas na ferrita.

## ABSTRACT

This dissertation deals with the plasma nitriding of sintered iron and carbon steel parts. The effect of porosity in sintered iron and the influence of carbon, in carbide form, on the plasma-nitrided layer formation has been also studied.

Pure iron samples were produced with porosity of 18, 9 and 4.5 %. In samples with 0.55 % carbon content (in weight), the porosity was 6.5 %. Nitriding was carried out in abnormal glow discharge in two mixtures, 90 % N<sub>2</sub> + 10 % H<sub>2</sub> and 25 % N<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>, under a pressure of 3 Torr and at 540°C. The nitriding time varied between 1 and 8 hours. The samples were characterized by means of light and scanning electron microscopy and x-ray diffractometry. Microhardness measurements and profiles were also made.

Results showed that the sintered iron and steel samples can be successfully treated by plasma nitriding. A normal plasma-nitrided layer formation is noted in sintered iron samples with porosity of the order of until 10 %. Finally, the results showed that the perlite is responsible by thicker white-layers formation than that obtained by ferrite.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A metalurgia do pó ferrosa (MPF) vem apresentando, nas últimas décadas, uma crescente demanda em função de sua economicidade e por permitir a fabricação de componentes estruturais, de ferro e aço, com precisão dimensional e boas propriedades mecânicas.

Novos campos de aplicação podem ser vislumbrados, aliando elevada resistência ao desgaste a estes componentes, através de tratamento termoquímico. Dada uma peculiaridade destes componentes, - a presença de poros residuais -, os tratamentos termoquímicos convencionais são pouco recomendados por causarem distorções nas peças (nitretação gasosa) e exsudação posterior de sais retidos nos poros (nitretação líquida). O processo de nitretação por plasma, de desenvolvimento mais recente, é um tratamento termoquímico especialmente indicado para componentes de ferro e aço sinterizados [1,2,3], pois não apresenta os inconvenientes característicos da nitretação convencional acima citados [2,3]. Outra vantagem perante os demais tratamentos termoquímicos de nitretação, está na grande facilidade de se controlar os parâmetros tecnológicos do processo

[1,2].

Apesar de, na literatura técnica especializada, já existir um considerado número de trabalhos direcionados a nitretação por plasma de ligas ferrosas complexas, obtidas por metalurgia do pó [1-8], esta se recente da falta de um estudo básico fundamental, documentando a evolução deste processo em ferro puro sinterizado, principalmente com relação à sua porosidade residual.

Neste trabalho, procurou-se revisar os principais aspectos relacionados com a produção de componentes estruturais ferrosos, obtidos por metalurgia do pó (MP), bem como os aspectos diretamente ligados à técnica de tratamento superficial de nitretação por plasma (NPP) destes componentes.

Em termos experimentais, procurou-se analisar a influência da porosidade, na obtenção de camadas nitretadas por plasma em ferro puro sinterizado. A influência do carbono, na forma de carboneto de ferro, na formação destas camadas também foi estudada. Por último, considerável atenção foi dispensada, buscando verificar possíveis modificações nas superfícies dos compactados assim tratados.

## CAPITULO 2

### METALURGIA DO PÓ FERROSA

A técnica de processamento de componentes mecânicos de ferro e de ligas ferrosas a partir do pó é conhecida por metalurgia do pó ferrosa (MPF). Este processo de fabricação é especialmente indicado na produção em grandes séries, de peças de pequeno porte (geralmente até 250 g). Além de ser um processo de baixo consumo de energia, as perdas de matérias - primas, muito comuns nos demais processos de fabricação, são praticamente eliminadas. A grande vantagem desta técnica consiste na obtenção de produtos com estreitas tolerâncias dimensionais, na forma final desejada. De modo geral, quanto maior for a complexidade geométrica do componente, tanto mais econômico se torna este processo de fabricação. Geometrias complexas tendem a aumentar os custos de produção das técnicas convencionais de fabricação.

A importância da MPF fica evidenciada na tabela 1. Os dados indicam que este campo da MP é responsável por 72 % da demanda mundial de pós metálicos (600 000 T).

O principal usuário de componentes obtidos pela metalurgia do pó convencional (MPC) é, sem dúvida, a indústria automobilística

[9,10,11]. Na América do Norte este mercado é responsável por 65 % da comercialização de componentes sinterizados. No Japão supera-se a marca de 80 %, ao passo que na Alemanha atinge-se 60 %. Outros usuários, num segundo plano de importância, são os fabricantes de eletrodomésticos, equipamentos de escritório, ferramentas elétricas, armas, implementos agrícolas, entre outros.

Tabela 1 - Demanda mundial estimada de pós metálicos em 1990 [8].

MATERIAL	TONELADAS / ANO
FERRO E AÇO	600 000
COBRE E SUAS LIGAS	48 000
ALUMÍNIO	100 000
AÇO INOXIDÁVEL	15 000
NÍQUEL	22 000
AÇOS RÁPIDO E FERRAMENTA	10 000
TUNGSTÊNIO E WC	30 000
TOTAL	825 000

Deve-se notar que os principais componentes automotivos produzidos por MP, constituem-se em grande parte de peças móveis de motores, sujeitas quase sempre a condições de elevado desgaste. É o caso das bielas, eixos comando de válvulas (excêntricos ou cames), engrenagens de transmissão, guias e incertos de acento de válvulas, etc. [1,9-12].

O endurecimento superficial destes componentes por meio do

processo de NPP, reduz em muito, problemas de desgaste e de fadiga. Outra vantagem imediata do tratamento superficial destes componentes, reside na possibilidade de se produzir componentes similares com ligas mais simples, de boas características à nitretação (redução de custos de matérias - primas).

Atualmente o Brasil produz cerca de 50 milhões de peças de aços sinterizados por ano. Dentre as empresas que utilizam a MP como processo de fabricação de seus componentes destacam-se: Metal Pó, Brassinter, Cofap, Metal Leve e Schunk do Brasil [13].

Em termos de pesquisas no campo da MPF, os esforços na década de 90, parecem buscar a minimização das diferenças de propriedades dos materiais obtidos pela MPC e pela técnica de forjamento de pós (TFP) [9,11]. Para este fim estão sendo desenvolvidos pós de aços ligados apresentando compactabilidades cada vez maiores e materiais pré-misturados de elevada homogeneidade. O uso de equipamentos de alta performance e de estreito controle de qualidade, como prensas de comando numérico computadorizado, aliado ao uso de altas temperaturas de sinterização, tornam-se recursos tecnológicos adicionais na busca deste importante objetivo.

## 2.1 - ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES EM FERRO E AÇO POR METALURGIA DO PÓ

As etapas do processamento de ferro e ligas ferrosas a partir do pó já foram descritas detalhadamente por vários autores [13-17]. Em função disto, no presente estudo procurar-se-á dar uma descrição sucinta, para facilitar ao leitor o entendimento do

trabalho como um todo.

Na figura 1, tem-se representado de modo esquemático as etapas do processamento de componentes por MP.

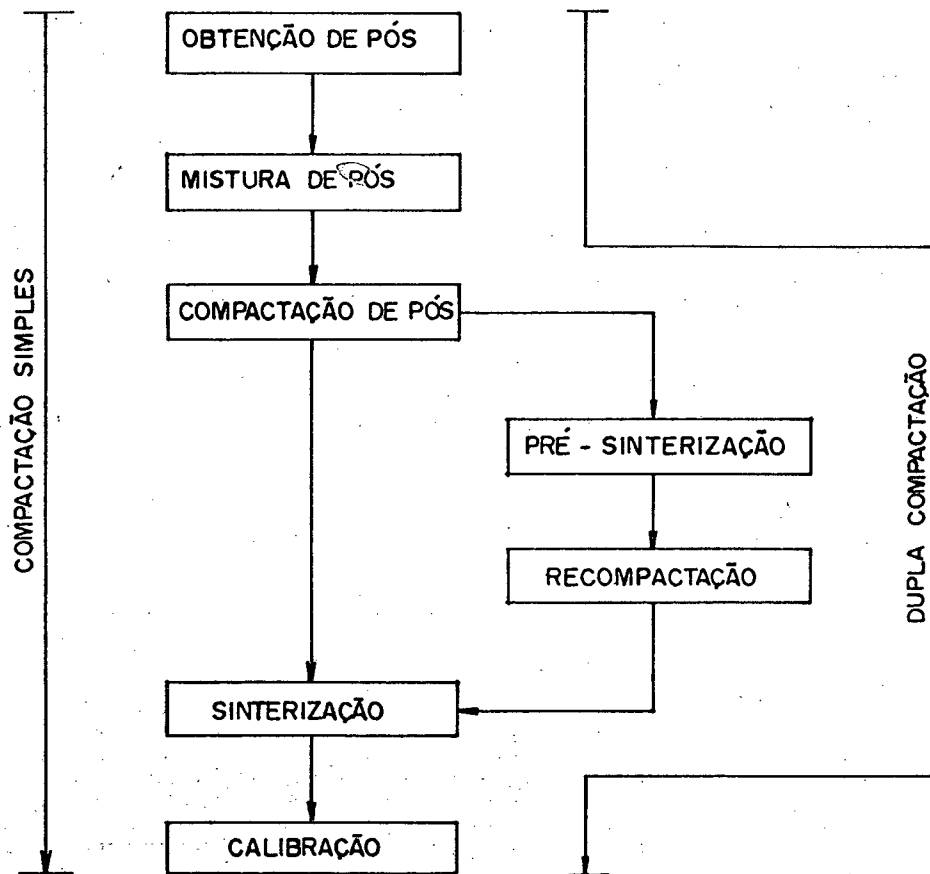


Figura 1 - Fluxograma das etapas do processo de fabricação de componentes por MP.

Uma vez que os materiais estudados no presente trabalho são o ferro puro e o aço ao carbono (Fe-C), a abordagem individual de cada uma dessas etapas será realizada sob o contexto da MPF.



### 2.1.1 - OBTENÇÃO DOS PÓS DE FERRO

Vários são os processos desenvolvidos para a obtenção de pós metálicos. Contudo, a escolha do processo mais adequado depende diretamente do conjunto de propriedades mecânicas, físicas e químicas de cada material [14] e das características requeridas do pó em função da aplicação.

No caso do pó de ferro são desejáveis as seguintes características [15]:

- Boa escoabilidade para o perfeito preenchimento da matriz e redução do tempo necessário para o seu enchimento;

- Conferir ao compactado adequada resistência a verde, a fim de impedir a ruptura deste durante a extração da matriz e o transporte para o forno de sinterização;

- Elevada densidade aparente para que os compactados apresentem variações dimensionais mínimas (inferiores a 0.5 %) após sinterização, pois flutuações neste parâmetro comprometem o controle dimensional de produções seriadas;

- Apresentar alta compactabilidade, pois quanto maior for a densidade a verde do compactado, em materiais que não apresentam grande encolhimento durante a sinterização isotérmica, maior também será a densidade sinterizada deste.

Sob este enfoque, os processos industriais mais importantes na obtenção de pó de ferro são os de atomização a partir do metal líquido, que possibilitam a obtenção de partículas com formato arredondado e os processos de redução de minério via carbono, que conferem às partículas um aspecto esponjoso [14,15,16].

### 2.1.2 - MISTURA DOS PÓS

Nesta etapa do processo é definida a composição química do material desejado, uma vez que no carregamento do misturador, são adicionados os elementos de liga ao pó de ferro nas respectivas proporções.

Mesmo na produção de componentes de ferro puro esta etapa é imprescindível, em função da necessidade de se adicionar à mistura um lubrificante, cuja finalidade é a de reduzir o atrito do pó durante a compactação. Esse lubrificante geralmente é sólido e por ser facilmente removido durante o ciclo de sinterização, não influi na composição química da liga (ex.: estearato de zinco).

### 2.1.3 - COMPACTAÇÃO DOS PÓS

É nesta fase do processo que se obtém a geometria e as dimensões finais do componente desejado. A compactação, de modo convencional, é realizada a frio por meio de um sistema matriz - punções, onde a carga é aplicada de forma uniaxial com efeito duplo (matriz flutuante).

Na MPF esta é a principal etapa em termos de densificação do material, uma vez que o pó de ferro puro possui elevada plasticidade. Conhecida como uma propriedade tecnológica do pó, a alta compactabilidade do pó de ferro permite selecionar o nível de porosidade desejado no sinterizado, pela aplicação de uma maior ou menor pressão de compactação.

Na figura 2 está representada uma curva de compactabilidade do pó de ferro ASC 100.29 (HÖGANÄS) de alta pureza.

Note-se que o ganho na densidade a verde do compactado, para pressões de compactação superiores a 600 MPa, não é significativo. Desta forma, é comum se obter por simples compactação, compactados de ferro com até 90% de sua densidade teórica, pela aplicação de pressões de compactação de até 600 MPa [15,17,18].

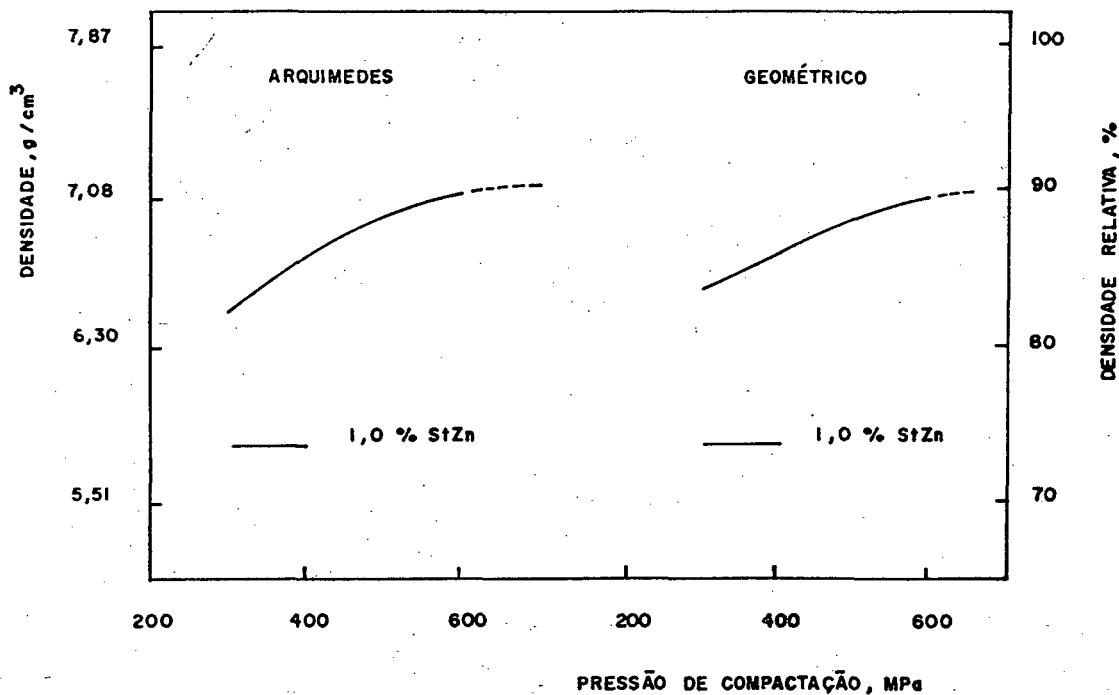


Figura 2 - Curva de compactabilidade do pó de ferro ASC 100.29. Reproduzido de [17].

Densidades maiores, em torno de 95 - 96 % da densidade teórica do ferro, podem ser obtidas por meio de dupla - compactação. Neste caso é realizado um tratamento térmico de recristalização normalmente de 750 a 850°C (pré - sinterização), após a primeira compactação. Este tratamento permite a recuperação da plasticidade

das partículas de pó, perdida no primeiro carregamento, possibilitando uma nova densificação na segunda compactação.

Na obtenção de componentes estruturais sinterizados de aço, as práticas de compactação a quente tornam-se, para a maioria dos casos, inviáveis economicamente por serem técnicas de baixa produtividade [13,15]. Entretanto para aplicações especiais, onde se requer elevada qualidade, essas técnicas são usadas.

#### 2.1.4 - SINTERIZAÇÃO

Esta etapa do processo confere ao compactado as propriedades mecânicas características do componente sinterizado, significativamente influenciadas pela porosidade residual, inerente aos produtos obtidos por MP.

A sinterização [13-15,19] é um processo termicamente ativado, onde se promove a união entre as partículas de pó por meio de difusão atômica, dando continuidade a matéria nas regiões em que as partículas, inicialmente, apresentam contato puramente mecânico.

De modo genérico, o tratamento de sinterização é realizado com controle de tempo, temperatura e atmosfera. No caso de materiais mono - componentes, a temperatura de sinterização pode variar entre  $2/3$  e  $4/5$  do ponto de fusão do material, sendo que a sinterização ocorre necessariamente no estado sólido.

Na prática da MPF, são adotadas como condições usuais, tempos variando entre  $1/2$  e 1 hora à temperaturas entre 1120 e 1300°C.

As atmosferas são usadas para fins protetivos podendo ser de caráter neutro, redutor - oxidante ou carbonetante -

descarbonetante. Na MPF é muito comum o uso de atmosferas contendo hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) e/ou monóxido de carbono ( $CO$ ). O caráter redutor é quase sempre desejável na MPF, pois camadas óxidas na superfície de partículas metálicas dificultam a interdifusão dos átomos metálicos, diminuindo a sinterabilidade do material.

É importante frisar que a sinterização é um processo muito mais complexo do que está sendo apresentado aqui, porém foge do objetivo inicial desta revisão uma abordagem mais aprofundada. Os aspectos de ordem cinética e termodinâmica como a evolução de fases (sólidas, líquidas e poros) e problemas ligados à homogeneização de ligas podem ser encontrados em um número grande de trabalhos, desenvolvidos por diversos autores [17, 20-32].

#### 2.1.5 - CALIBRAÇÃO

A calibração é realizada com o objetivo de corrigir as dimensões e as tolerâncias dimensionais exigidas pelo projeto da peça. É realizada pela aplicação de uma carga de compressão em matriz.

#### 2.2 - AÇOS SINTERIZADOS NITRETADOS POR PLASMA

A NPP de componentes ferrosos sinterizados apresentou um grande desenvolvimento a partir da década de 80 [1,33], quando surgiram os primeiros trabalhos na área. Atualmente a crescente aplicação deste processo em componentes automotivos sinterizados, em escala industrial em toda a Europa [12,34], evidencia a importância desta técnica de nitretação quando aplicada à produtos obtidos por

MP.

Tozic e co-autores [1], trabalhando nesta área desde 1984, procuraram estudar a influência dos parâmetros do processo de NPP, sobre as características das camadas formadas durante o tratamento. Foram nitretadas amostras de aço sinterizado contendo C, Cr, Mo e Cu (em torno de 1.3, 7.3, 4.3 e 1.2 % em peso respectivamente), com densidades variando entre 6.9 e 7.0 g/cm<sup>3</sup>. A mistura gasosa do plasma foi de 80 % N<sub>2</sub> + 20 % H<sub>2</sub>, na temperatura de 520°C, à pressão de 2.66 mbar. Os tempos de tratamento foram de 3, 5, 7.25, 9.25 e 16 horas. Dos resultados obtidos chegaram-se às seguintes conclusões:

- Diminuição da dureza superficial para longos tempos de nitretação;
- Crescimento da camada branca não governado por leis da difusão;
- Crescimento da camada nitretada em acordo com o caráter difusivo do processo de nitretação, uma vez que a profundidade da zona de difusão aumenta prontamente com o tempo de tratamento;
- A possibilidade de descarbonetação superficial;
- Formação da camada branca ao redor dos poros, seguindo a forma destes;
- Fragilização da camada formada pelo fenômeno de nitretação em contornos de grãos.

Rembges [2] em seu trabalho procurou enfatizar a capacidade e confiabilidade do processo de NPP sob condições de produção em série, bem como os significativos ganhos de propriedades (dureza superficial, resistência a fadiga e ao desgaste) em componentes de aços sinterizados nitretados por plasma.

Rosso e co-autores [4] realizaram estudos de nitretação e

carbonitretação por plasma em aço sinterizado ligado ao Ni, Cr e Mo. O objetivo foi o de verificar a influência dos parâmetros do processo e da composição química do material nas características das camadas formadas. Os autores formularam as seguintes conclusões:

- O Ni favorece a formação da fase  $Fe_4N - \gamma$ ;
- O Mo e o C aumentam os valores de microdureza;
- O Cr além de contribuir para valores de microdureza elevados, favorece a formação da solução sólida  $Fe_{2-3}N - \epsilon$  na camada branca;
- As variações dimensionais são mínimas após o tratamento;
- O presente processo não requer um pré - tratamento de redução da porosidade residual do componente sinterizado, como ocorre no processo gasoso convencional.

Molinari e co-autores [5] estudaram os efeitos da densidade, composição química do material e do tempo de nitretação sobre as características das camadas nitretadas por plasma. Foram produzidas amostras de Fe-Cr (1.5 %) e Fe-Cr-Cu (1.5 e 2.5 % em peso respectivamente), nas densidades de 6.7 e 7.1 g/cm<sup>3</sup>. O tratamento foi realizado na mistura de 80 % N<sub>2</sub> + 20 % H<sub>2</sub>, à temperatura de 550°C, na pressão de 5 Torr. Os tempos foram de 4, 8, 24 e 48 horas. Segundo os autores, o tempo de tratamento induz a um aumento da profundidade da camada de difusão e diminuição dos valores de microdureza superficial. A penetração do nitrogênio para profundidades ligeiramente maiores e diminuição dos valores de microdureza tendem a ocorrer em amostras de menor densidade. O Cu, muito comum em aços estruturais sinterizados, reduz a absorção de nitrogênio na microestrutura do material, tornando-se um elemento prejudicial à nitretação.

Bocchini e co-autores [3] fizeram uma revisão de trabalhos de diversos autores, com o objetivo de determinar os materiais sinterizados nitretados por plasma mais indicados em aplicações de elevada solicitação ao desgaste. Desta análise os autores obtiveram as seguintes conclusões:

- As variações dimensionais são mínimas e independentes do grau de porosidade do material;

- A penetração do nitrogênio independe da densidade, quando nenhum traço de carbono está presente na mistura gasosa. - Conclusão contraditória com uma das apresentadas pelos mesmos autores no trabalho anterior [5] -;

- Em função da dificuldade de se obter atmosferas extremamente secas em plantas industriais, as adições de liga limitam-se ao Cr, Mo e C em aços sinterizados para fins de NPP;

- As influências do Cu e do Ni, tradicionais elementos da MPF, não são benéficas;

- A homogeneidade química de materiais sinterizados é um requisito básico na obtenção de camadas com propriedades boas e consistentes;

- Apesar da limitada penetração do nitrogênio, a NPP causa uma notável diminuição do alongamento do material. A fim de se evitar falhas por fragilização, o sinterizado deve ser suficientemente tenaz e apresentar baixa porosidade (densidade superior a 7.0 g/cm<sup>3</sup>);

- Aconselha-se 2 horas como sendo o tempo de tratamento mais indicado na NPP de aço sinterizado.

Bas e Molins [6] procuraram mostrar as vantagens e desvantagens dos processos de nitretação gasosa, líquida e por



plasma em componentes sinterizados. Os experimentos foram realizados em três ligas distintas contendo Fe-Cu-Ni-C, Fe-Cu-Ni-Mo-C e Fe-Cu-P-C, nas densidades 6.6 - 6.9, 7.3 e 6.5 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. Os componentes tratados por nitretação gasosa apresentaram grandes variações dimensionais. A nitretação líquida apresentou o inconveniente da exsudação posterior de sais, quando os poros não eram selados anteriormente. Quanto a NPP, não foi constatado nenhum problema que desabonasse a utilização deste processo.

Rie e co-autores [7] estudaram a carbonitretação por plasma de aços sinterizados contendo C, Ni, Cu, Mo, Mn e Cr. O objetivo básico foi o de verificar a influência da composição química do material e dos parâmetros de tratamento sobre as características das camadas obtidas. O tratamento foi realizado em uma mistura contendo 77.5 % N<sub>2</sub> + 21.48 % H<sub>2</sub> + 1.02 % C (% atômica), à pressão de 6 mbar. As temperaturas variaram entre 500 e 600°C e os tempos entre 0.5 e 10 horas. Segundo os autores, o crescimento da camada branca respeita uma lei de razão parabólica, característico de processos controlados por difusão. - Resultado contrastante com os apresentados em diversos trabalhos [1,4,8,35], cujos autores já estabeleceram praticamente um consenso a este respeito, como sendo um processo não controlado por difusão -. Todos os materiais ensaiados apresentaram camadas brancas polifásicas, constituindo-se das fases Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ , Fe<sub>2-3</sub>N -  $\epsilon$  e pequenas quantidades de cementita. Verificou-se na superfície de um dos materiais estudados, no caso uma liga de Fe-C-Cu-Mo-Mn-Cr, a obtenção de camada branca contínua e quase livre de poros para longos tempos de nitretação. - Infelizmente não consta no trabalho a técnica de produção nem as

densidades dos materiais estudados, impossibilitando qualquer análise comparativa futura -.

Maliska, Klein e Souza [8] estudaram o efeito individual do elemento Si nas características da camada ion - nitretada. Para tanto foram produzidas amostras de Fe - Si (1.5 % em peso) por simples compactação a 600 MPa. A nitretação foi realizada na mistura 75 % N<sub>2</sub> + 25 % H<sub>2</sub>, à temperatura de 540°C e na pressão de 3 Torr. Os tempos foram de 1, 2, 4, 8 e 16 horas. Neste trabalho é frisada a importância do estudo da nitretação de ligas binárias, para melhor conhecer os efeitos dos elementos de liga na obtenção das camadas nitretadas. Isto decorre em função de que alguns pesquisadores [4,7] procuram fazê-lo trabalhando com ligas complexas, o que torna impossível caracterizar o efeito isolado de cada elemento. Esta forma correta de abordar o problema acima foi observada em apenas três trabalhos [5,8,35] da presente revisão. Dos experimentos realizados, os autores puderam concluir o seguinte:

- O aumento da dureza da camada branca em função da presença do Si no Fe;
- Formação da camada branca envolvendo a superfície interna dos poros e reduzindo o volume destes;
- Penetração da camada branca em contornos de partículas enriquecidos por Si, em função da formação de fase líquida;
- Que a perlita no sinterizado parece funcionar como "catalizador" para a precipitação de agulhas de nitretos na zona de difusão.

Bell [34] fez uma revisão abrangendo os vários tipos de tratamentos superficiais e de revestimento utilizados em componentes obtidos por MP. Com relação ao processo de NPP de

componentes sinterizados, o autor aponta um dos únicos argumentos contrários ao uso desta técnica de tratamento, que consiste no efeito negativo de lubrificantes retidos nos poros sobre a característica e a estabilidade da descarga luminescente do plasma, afetando assim a confiabilidade desta tecnologia quando aplicada em peças sinterizadas lubrificadas.

Brunatto, Muzart e Klein [35] publicaram recentemente no X CBECIMAT, os primeiros resultados do trabalho realizado na presente dissertação. Neste estudo foi apresentado o efeito da porosidade e a influência do carbono, na forma de carboneto, na obtenção de camadas nitretadas por plasma em amostras de ferro puro e Fe-C sinterizadas. Na sequência, logo mais, estes resultados serão apresentados e discutidos de forma detalhada e objetiva.

## CAPÍTULO 3

### NITRETAÇÃO POR PLASMA

#### 3.1 - ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA DESCARGA ELÉTRICA

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

O plasma pouco ionizado é constituído de um mesmo número de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons), dispostas aleatoriamente no meio de uma grande quantidade de partículas neutras. Nos plasmas utilizados para tratamentos de superfície, o grau de ionização é da ordem de  $10^{-4}$ . Nestes plasmas a temperatura das partículas neutras e dos íons é pouco superior a temperatura ambiente (100 a 1000°C), enquanto que a energia dos

P  
L  
A  
S  
M  
A

elétrons é muito maior, 2 a 5 eV (1 eV = 11 600 K) [36-38].

Em contra - partida, nos plasmas totalmente ionizados a temperatura dos elétrons é igual a dos íons, podendo alcançar milhões de graus Kelvin. Devido a isso, os plasmas pouco ionizados são também chamados de plasmas frios.

### 3.1.1 - REGIME DE DESCARGA

Na figura 3 estão representados os diversos regimes de descarga, que podem ser estabelecidos variando-se a relação entre tensão e corrente.

De todos os apresentados na figura 3, são de especial interesse para tratamentos de superfície os regimes abnormal e o de arco. Os demais são indicados para estudos fundamentais do plasma [33,36-40].

O regime de descarga abnormal é o único regime em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para se realizar um tratamento uniforme no referido processo. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás. Outro aspecto importante deste, consiste na sua maior densidade de corrente. Segundo Spalvins e Chapman [36,37], a descarga mantém-se no regime abnormal fixando-se o valor da densidade de corrente em torno de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . É no cátodo que são dispostos os componentes a serem tratados (substrato).

Analisando a figura 3, o trabalho em regime abnormal apresenta o risco de entrada da descarga em regime de arco, se a tensão crítica for ultrapassada. No regime de arco, o bombardeamento

de partículas aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. Neste caso a descarga se mantém com baixa tensão e devido a alta densidade de corrente destes arcos, a integridade dos componentes tratados pode também ser comprometida.

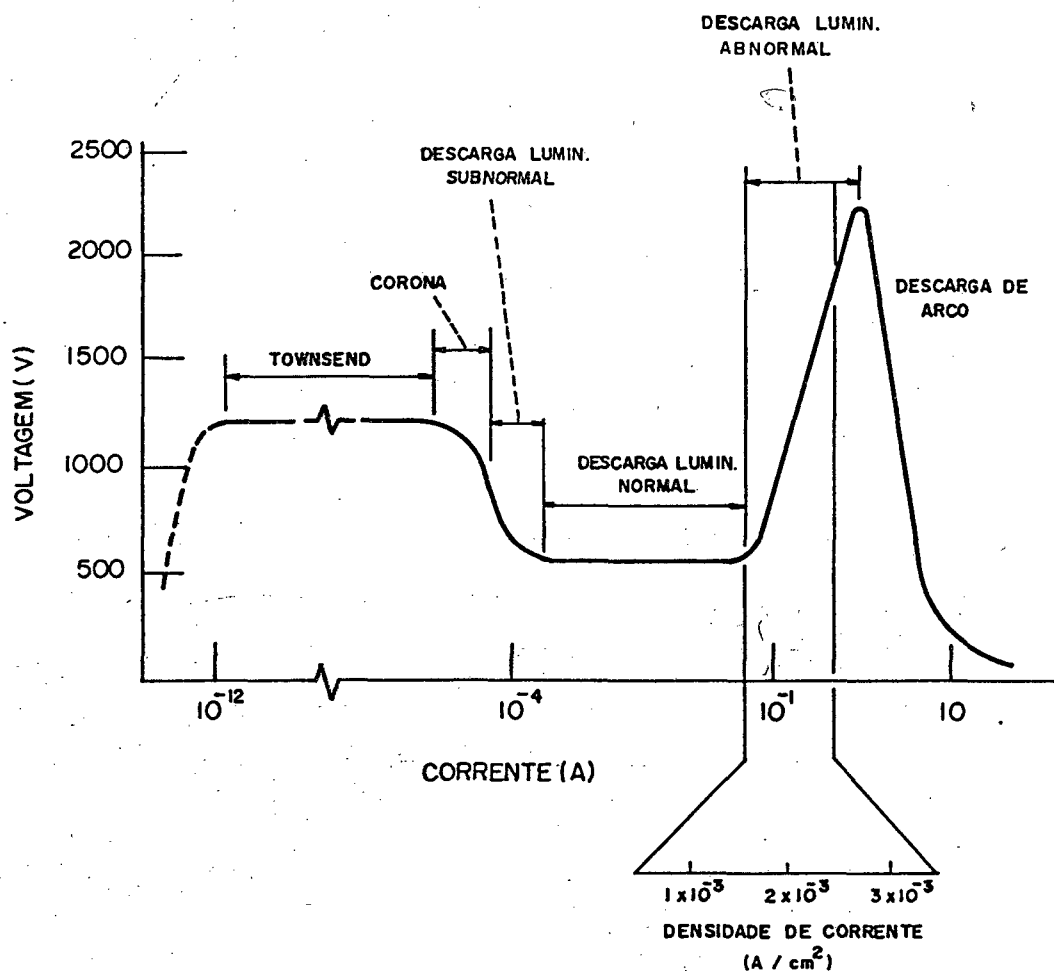


Figura 3 - Curva característica tensão - corrente dos diferentes regimes de descarga. Reproduzido de [33].

Para diminuir este risco na prática, executa-se uma retificação de onda completa na fonte do sistema, fazendo com que a

descarga se apague a cada 8.3 ms aproximadamente. Na figura 4, observa-se que para estes tempos, a tensão cai a valores que não possibilitam a passagem da corrente no sistema.

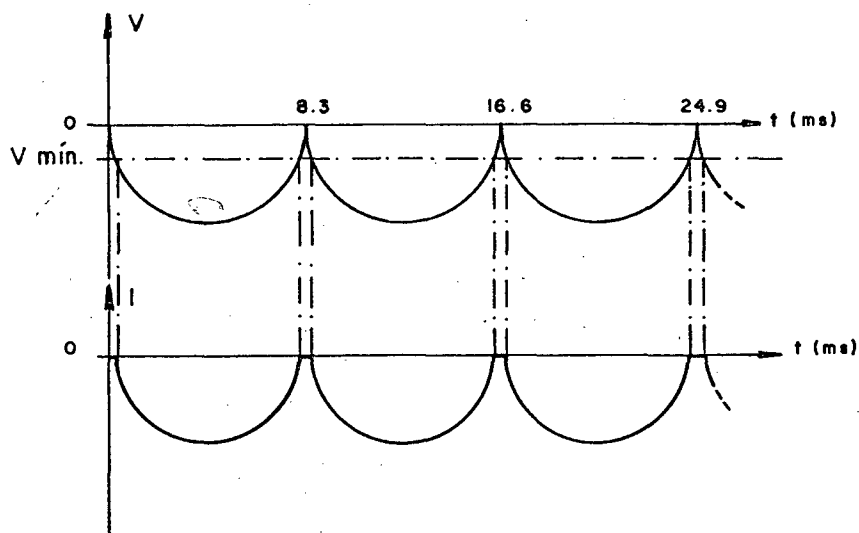


Figura 4 - Representação esquemática da retificação de onda completa do sistema.

Outra medida preventiva, consiste na realização de uma pré - descarga a baixa pressão de Ar ou H<sub>2</sub>, antecedendo ao tratamento, de modo a eliminar possíveis micro - arcos provenientes da fácil ionização de moléculas orgânicas, contidas no sistema, aumentando o risco de entrada da descarga em regime de arco.

### 3.1.2 - POTENCIAL DO PLASMA

Na caracterização da descarga elétrica em regime anormal, um aspecto importante a considerar é a distribuição do potencial do

plasma, conforme representada na figura 5.

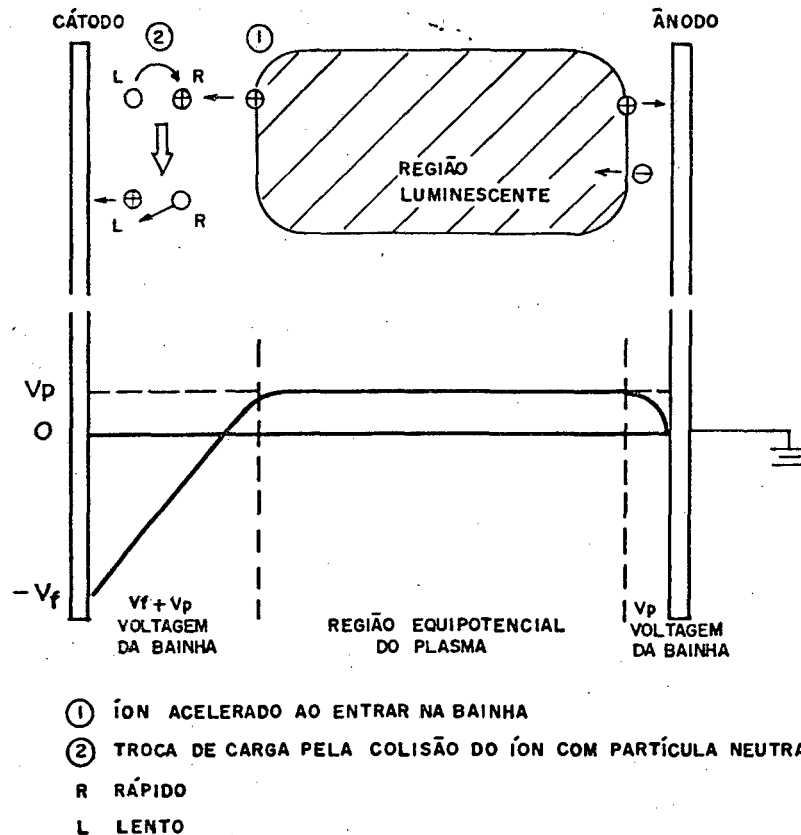


Figura 5 - Distribuição do potencial do plasma (embaixo) e troca de carga na bainha dos eletrodos (acima). Reproduzido de [37].

Na região luminescente observa-se que o potencial é constante, o que caracteriza um plasma. A este potencial, dá-se o nome de potencial do plasma ( $V_p$ ). Assim sendo, os campos elétricos no sistema ficam restritos ao redor dos eletrodos, que são regiões de perturbação do plasma. Junto a estas regiões, formam-se as bainhas catódica e anódica [37] que isolam a região equipotencial



(região luminescente ou o plasma propriamente dito) dos eletrodos.

Uma vez que o ânodo (carcaça do reator), ligado ao positivo da fonte é aterrado, o potencial da bainha anódica decresce de  $+V_p$  até zero. Já o cátodo, conectado ao negativo da fonte, apresenta um potencial flutuante ( $V_f$ ) correspondente a tensão nela aplicada. Deduz-se assim, que a diferença de potencial na bainha catódica é da ordem de  $-(V_f + V_p)$ . Na prática o potencial flutuante varia entre 300 e 800 V [36].

### 3.1.3 - COLISÕES NA BAINHA CATÓDICA

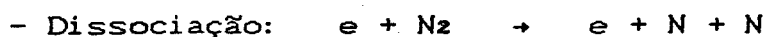
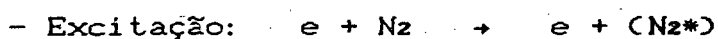
O estudo da bainha catódica é de particular interesse para o entendimento das reações na interface plasma - superfície. Na figura 5 tem-se representado, esquematicamente, os processos de colisões e troca de carga que ocorrem nesta região.

Quando um íon se aproxima aleatoriamente da interface plasma - bainha, o campo elétrico desta tende a acelerá-lo em direção ao eletrodo. Ao longo da bainha, podem ocorrer colisões entre os íons e as partículas (espécies) neutras, causando trocas de carga entre as partículas e/ou mudanças de energia cinética e potencial destas. Como consequência, não são somente os íons que atingem o substrato no cátodo, mas também átomos e moléculas, excitadas ou não. O bombardeamento destas espécies no cátodo promove o aquecimento do substrato, sendo dispensável fonte externa de aquecimento para a realização de tratamento superficial.

### 3.1.4 - REGIÃO LUMINESCENTE DA DESCARGA ELÉTRICA

É na região luminescente (plasma) que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância no processo de nitretação de superfícies.

Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas. Além dos elétrons da região luminescente chamados de primários, existem os elétrons secundários, que são arrancados do cátodo pelo bombardeamento de íons ou moléculas rápidas. Estes elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica e alcançam a região luminescente com grande energia, sendo responsáveis pela manutenção da descarga. Na criação das espécies ativas, destacam-se os seguintes processos colisionais [37]:



$e$  = elétron,  $N_2^+$  = molécula ionizada,  $N_2^*$  = molécula excitada  
 $N$  = átomo de nitrogênio,  $N_2$  = molécula de nitrogênio.

O aspecto brilhante da região luminescente da descarga se deve a emissão de fótons, resultante do processo de relaxação de moléculas ou átomos excitados.

Deve-se frisar que os processos acima descritos, ocorrem tanto para os átomos e moléculas como para os compostos presentes na mistura gasosa. Assim sendo, num plasma formado por  $N_2$  e  $H_2$  podem

ser encontradas as seguintes espécies: N, N<sup>+</sup>, N\*, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>\*, H, H<sup>+</sup>, H\*, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>\*, (NiH<sub>j</sub>), (NiH<sub>j</sub>)<sup>+</sup>, (NiH<sub>j</sub>)\*, entre outras.

A introdução de hidrogênio no plasma é justificada pelos seguintes motivos:

- Devido a seu caráter redutor, pois o oxigênio, quando presente, reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as.

- Por aumentar a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização [45], diminuindo os riscos de formação de arcos.

### 3.1.5 - INTERAÇÃO PLASMA - SUPERFÍCIE

A figura 6 mostra as possíveis modificações que o bombardeamento de partículas (espécies excitadas, neutras e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

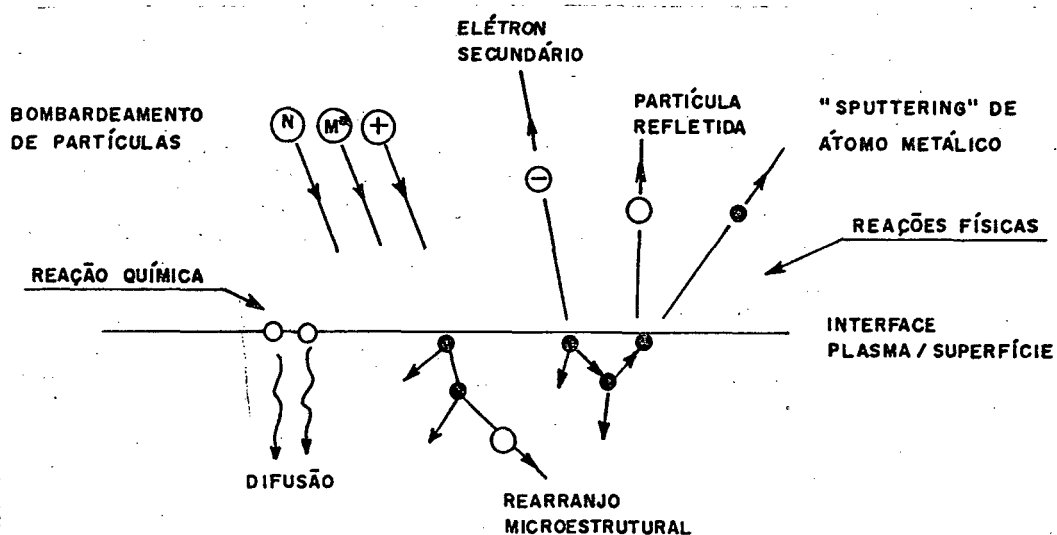


Figura 6 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento. Reproduzido de [37].

Observa-se que uma partícula ao atingir um substrato pode:

- Sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- Causar a emissão de elétrons secundários;
- Ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- Causar a ejeção de átomos metálicos para o plasma;
- Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos (p.ex.: vazios);
- Proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como por exemplo N, N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NiH<sub>j</sub>, (NiH<sub>j</sub>)<sup>+</sup>, entre outras.

Vários são os modelos propostos para explicar os mecanismos envolvidos na formação da camada de nitreto de ferro, porém foge do propósito do presente estudo, a apresentação e discussão destes. Sendo de interesse, o leitor pode pesquisar este assunto nos seguintes trabalhos: [33,36,37,39,41-46].

De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima verificadas formam um meio químico e fisicamente ativo, que interage com a superfície do componente metálico e é responsável pela formação das camadas, no processo de NPP.

### 3.2 - ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS NITRETADAS POR PLASMA EM MATERIAIS FERROSOS

Esta revisão tem por objetivo apresentar os principais aspectos metalúrgicos e termodinâmicos, característicos do processo de NPP de materiais ferrosos.

### 3.2.1 - SISTEMA BINÁRIO FERRO - NITROGÊNIO

O sistema Fe-N [47-51] é similar ao Fe-C [51,52] no que se refere as fases Fe- $\alpha$  (ferrita) e Fe- $\gamma$  (austenita). As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0.1 % N a 592°C e 2.8 % N a 650°C, em peso, respectivamente.

A figura 7 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-N. A austenita, neste sistema, é estável acima de 592°C. A esta temperatura e 2.35 % N, ocorre uma reação invariante eutetóide na qual a austenita se decompõem nas fases Fe- $\alpha$  e Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$ , para resfriamentos dentro do equilíbrio. Para resfriamentos suficientemente rápidos a austenita pode se transformar em martensita.

De modo idêntico ao sistema Fe-C, os elementos de liga exercem influência sobre os campos  $\alpha$  e  $\gamma$  do sistema Fe-N. Em aços apropriados à nitretação, contendo geralmente Cr, Si, Al, Ti, W, Mo e V [53], a temperatura de transformação  $\alpha / \gamma$  situa-se sensivelmente acima de 592°C, podendo superar a 630°C.

Todos os nitretos de ferro são meta - estáveis [50]. A fase Fe<sub>2</sub>N- $\zeta$  é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato. Além disso, em torno de 420°C à pressão de 1 atm esta fase se decompõem, liberando nitrogênio e evoluindo para Fe<sub>2</sub>- $\eta$ N- $\epsilon$ . A solução sólida ordenada Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>- $\alpha''$ , obtida do revenimento da martensita em temperaturas inferiores a 200°C, evolui para a fase Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$  quando em aquecimento [50]. Deste modo, para fins mecânico - metalúrgicos, os nitretos deste sistema ficam restritos às fases Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$  e Fe<sub>2</sub>- $\eta$ N- $\epsilon$ .

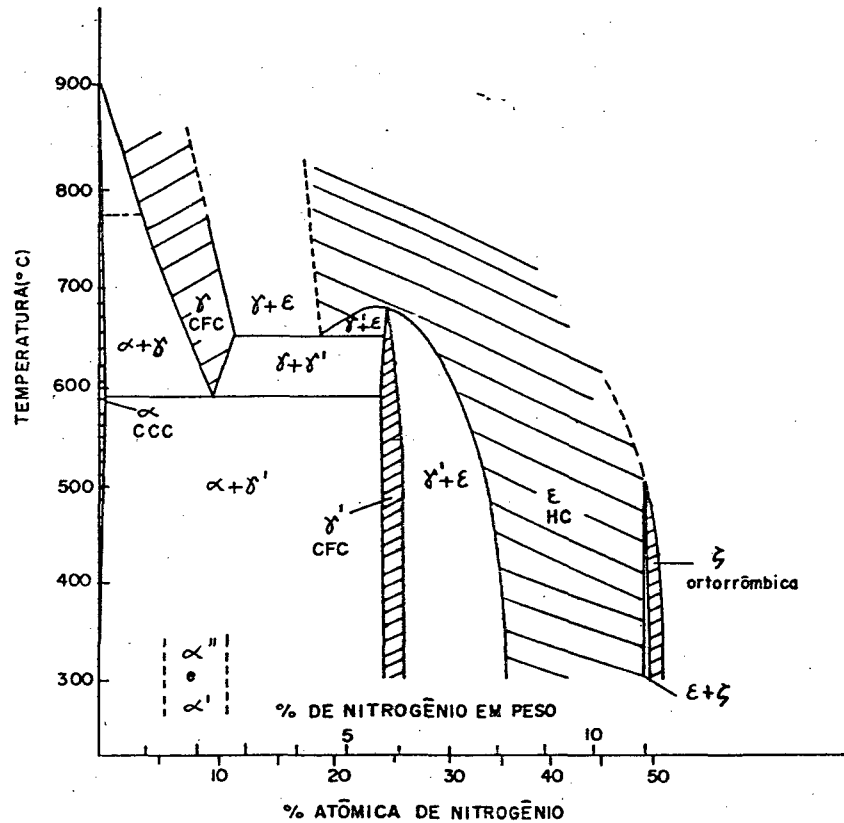


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-N. Reproduzido de [49].

A fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  (CFC) possui uma faixa de estequiometria que varia entre 5.30 e 5.75 % N em peso. É a fase mais estável do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 650°C [54]. Segundo Edenhofer [55], esta fase se caracteriza por uma menor dureza e maior ductilidade na interface camada branca - matriz, comparativamente com a fase  $\text{Fe}_2-3\text{N}-\varepsilon$ , apresentando portanto melhores características mecânicas.

A fase  $\text{Fe}_2-3\text{N}-\varepsilon$  (HC) apresenta uma faixa estequiométrica muito larga, variando de 5.75 a 11 % N em peso, à temperatura

ambiente. É estável termicamente até 580°C, evoluindo para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  em temperaturas superiores [50]. Por ser mais dura, apresenta também maior fragilidade em relação a fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  [55].

### 3.2.2 - SISTEMA TERNÁRIO FERRO - CARBONO - NITROGÊNIO

O estudo do sistema Fe-C-N [56] é especialmente indicado na análise de materiais ferrosos carbonitretados. Na figura 8, são apresentadas duas seções isotérmicas a 500 e a 550°C do diagrama de equilíbrio Fe-C-N.

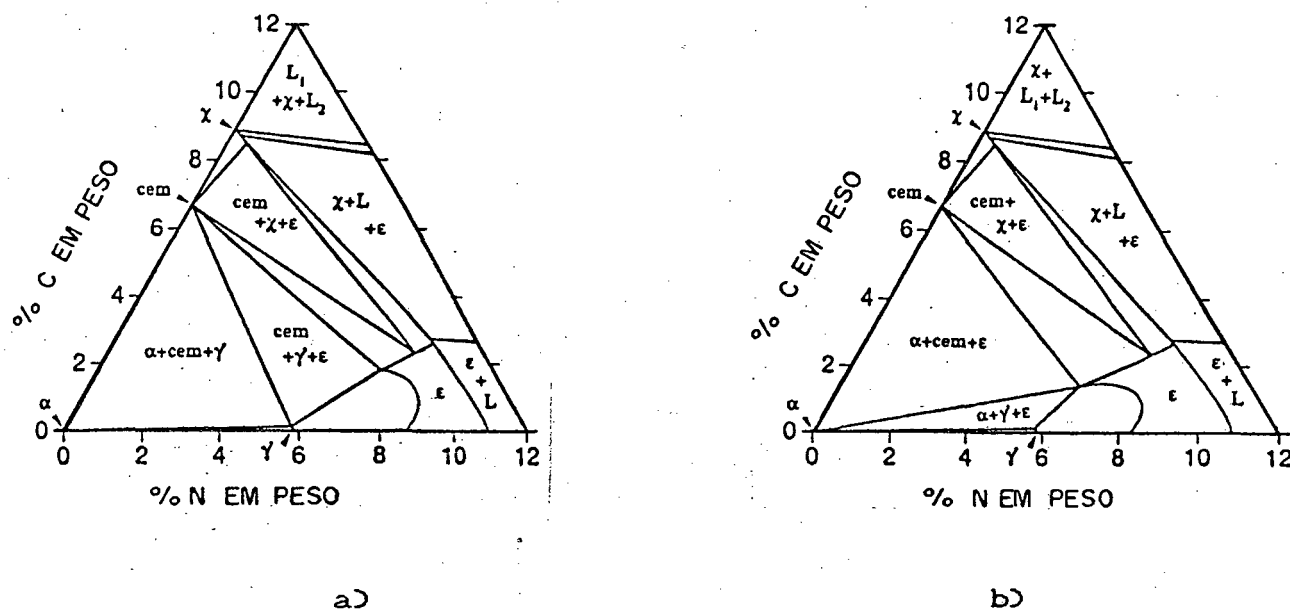


Figura 8 - Seções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-C-N. a) a 500°C, b) a 550°C.

Neste sistema, as solubilidades do nitrogênio na fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) e do carbono na fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  são muito pequenas. Naumann e Langenscheid [56] mostraram que a solubilidade do nitrogênio na cementita é da ordem de partes por milhão, mesmo

quando a austenita apresenta cerca de 2 % N em peso. A fase  $Fe_4N - \gamma'$  aceita no máximo 0.1 % C em peso. Em contra - partida, verifica-se uma grande solubilidade do carbono na fase  $Fe_{2-3}N - \epsilon$ , a qual aceita uma grande substituição de nitrogênio por carbono, no caso até 16 % C (% atômica) [50].

O carbono, portanto, é responsável pela estabilização e aumento do campo relativo a fase  $Fe_{2-3}(C,N) - \epsilon$  [3], bem como pela restrição do campo relativo a fase  $Fe_4(C,N) - \gamma'$ . Segundo Figueiredo [50], a fase  $Fe_4(C,N) - \gamma'$  por ser instável, tende a evoluir para a cementita por um processo de liberação de nitrogênio e enriquecimento em carbono. Em função de suas propriedades mecânicas e estabilidade, a fase  $Fe_{2-3}(C,N) - \epsilon$  é o carbonitreto de ferro mais difundido no campo metalúrgico.

Os demais carbonitretos deste sistema não apresentam nenhum interesse prático. A fase  $Fe_{2.2}(C,N) - \chi$  é muito frágil em função de seu elevado teor de carbono (aproximadamente 9 % C em peso) e segundo Jack [57], a fase  $Fe_2(C,N) - \zeta$  começa a se decompor em temperaturas da ordem de 350°C, evoluindo para a fase  $Fe_{2-3}(C,N) - \epsilon$ .

### 3.2.3 - TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS FERROSOS

Conforme pode-se verificar nos trabalhos de Edenhofer [53,58], a faixa normal para temperaturas de tratamento no processo de NPP ocorre entre 500 e 580°C. Figueiredo [50] considera estes limites como sendo a faixa de temperaturas que maximiza a NPP, pois não há condições para formação da fase  $Fe_2N - \zeta$  e o tratamento não ocorre no campo austenítico da liga.



Sob tais condições, ou seja, quando a temperatura de tratamento é inferior à temperatura de transformação  $\alpha/\gamma$ , ocorre geralmente a evolução de duas camadas distintas conhecidas pelos nomes de camada branca e camada de difusão.

A camada branca (ou camada composta) é formada na superfície do componente tratado e é constituída essencialmente de nitreto de ferro. Sua formação é consequência direta do elevado gradiente de concentração de nitrogênio, promovido pelo bombardeamento das espécies na interface plasma - superfície. Caracteriza-se por uma elevada dureza e pode ser constituída pelas fases  $Fe_4N - \gamma'$  e/ou  $Fe_2-3N - \epsilon$ , vindo a ser monofásica ou polifásica. As camadas polifásicas são muito quebradiças e não são aconselhadas em aplicações mecânicas. Na seqüência será visto que é possível evitá-las, bastando selecionar adequadamente a composição da mistura gasosa do plasma.

A camada de difusão situa-se logo abaixo da camada branca. Esta região conhecida também por zona de difusão corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. Caracteriza-se por duas regiões distintas, sendo a primeira rica em nitretos precipitados na forma de agulhas e a segunda, subsequente a primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial.

Quando a temperatura de tratamento é superior a temperatura de transformação  $\alpha/\gamma$  do material tratado, a nitretação ocorre no campo austenítico. Neste caso surge uma camada intermediária entre as camadas branca e de difusão, de aspecto escuro quando revelada metalograficamente por nital. A camada escura ("braunit") é resultante da decomposição eutetóide da austenita nas

fases Fe -  $\alpha$  e Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ , durante o resfriamento desta logo após o término do tratamento [41,53,59].

### 3.2.4 - INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO PLASMA SOBRE AS FASES QUE COMPÕEM A CAMADA BRANCA

Um dos parâmetros mais importantes do processo de NPP é a composição do plasma. Em função da escolha adequada da mistura gasosa, é possível prever e determinar qual a fase nitreto que constituirá a camada branca.

De acordo com os trabalhos de Bocchini e co - autores e Edenhofer [3,60] tem-se a seguinte relação:

- Em atmosferas com muito baixo teor de nitrogênio ocorre a total supressão da camada branca, havendo somente a formação da camada de difusão;

- Em plasmas contendo 15 - 30 % N em volume, ocorre formação de camada branca predominantemente constituída pela fase Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ . Neste caso, a espessura desta camada dificilmente supera 10  $\mu$ m mesmo para longos tempos de tratamento;

- Por último, em atmosferas contendo teores médios ou elevados de nitrogênio predomina a formação de camadas brancas constituídas pela fase Fe<sub>2-3</sub>N -  $\epsilon$ , cujas espessuras podem atingir até 50  $\mu$ m, conforme [55]. Neste caso é comum introduzir à mistura traços de carbono (1 - 3 % C), garantindo a formação de camada branca monofásica Fe<sub>2-3</sub>N -  $\epsilon$  (carbonitretação).

### 3.3 - ANÁLISE COMPARATIVA COM OS PROCESSOS CONVENCIONAIS DE NITRETAÇÃO

#### 3.3.1 - NITRETAÇÃO LÍQUIDA

O processo de nitretação líquida [61] utiliza como meio nitretante banho de sais fundidos, empregando temperaturas entre 510 e 565°C. O tempo de tratamento pode variar entre 4 e 72 horas, sendo o tempo médio de 24 horas. Os sais utilizados geralmente são os cianetos e os carbonatos de sódio e de potássio.

Das técnicas convencionais, esta é a única a produzir satisfatoriamente camadas nitretadas em aços ao carbono. Conforme [6,55], as camadas brancas obtidas na nitretação líquida são constituídas exclusivamente pela fase  $Fe_2-3N - \epsilon$ .

No tratamento de componentes produzidos por MP, devido a porosidade residual destes, é freqüente a retenção de sais nos poros que posteriormente apresentam o problema de exsudação, acarretando a oxidação dos mesmos [8,34]. Este problema exclusivo da nitretação líquida pode ser diminuído aplicando-se onerosas técnicas de lavagem e/ou selagem dos poros [6,12,34]. O expressivo uso deste processo em componentes sinterizados ainda nos dias de hoje [6,12], evidencia a importância desta técnica convencional de nitretação, ainda que esta seja uma técnica extremamente poluente.

#### 3.3.2 - NITRETAÇÃO GASOSA

O processo de nitretação gasosa [61] utiliza a amônia gasosa como meio nitretante, podendo a atmosfera apresentar adições

de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. As temperaturas de tratamento variam entre 500 e 570°C e a duração do processo pode superar 100 horas, dependendo da técnica e do material a tratar.

O grande número de problemas associados a este processo compromete a aplicabilidade e a importância desta técnica de nitretação. Bas e co-autores [6] comprovaram experimentalmente o inchamento inaceitável de componentes sinterizados sujeitos a nitretação gasosa. As camadas brancas obtidas por este processo são sempre polifásicas [6,8,55] apresentando elevada fragilidade. No caso específico do tratamento de ligas ferrosas sinterizadas, soma-se a este último aspecto, o fenômeno de nitretação interna com formação de camada branca junto aos poros, intensificando ainda mais o problema de fragilidade [33,34].

### 3.3.3 - VANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

A principal diferença do processo de NPP frente aos processos convencionais está na maior taxa de crescimento de camadas evidenciadas no referido processo [59]. Este fato permite a diminuição das temperaturas e tempos de tratamento, o que implica na maior economicidade do processo [41].

Além de não apresentar os problemas característicos dos processos convencionais no tratamento de componentes sinterizados, a técnica de NPP apresenta as seguintes vantagens:

- A possibilidade de endurecimento somente nas áreas desejadas;
- A obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores;

- A possibilidade de se escolher o tipo de camada branca, pela grande facilidade de se controlar os parâmetros tecnológicos do processo;

- Processo de repetibilidade garantida;

- Ausência de problemas ambientais pela não existência de resíduos poluentes ou tóxicos.

Todas estas características fazem do processo de NPP uma poderosa técnica de tratamento superficial. No caso particular de componentes ferrosos obtidos por MP, esta técnica apresenta-se como a mais indicada e vantajosa perante as demais [2,6,8,12].

## CAPITULO 4

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos objetivos propostos, o procedimento experimental adotado no presente trabalho foi, necessariamente, dividido em três partes distintas:

- Obtenção das amostras de ferro puro e Fe-C por MP;
- NPP das amostras sinterizadas;
- Caracterização das amostras sinterizadas e nitretadas.

Na sequência, serão descritas, de forma detalhada, as etapas envolvidas em cada experimento.

#### 4.1 - OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO E Fe-C POR METALURGIA DO PÓ

Esta primeira parte do trabalho foi realizada visando-se produzir quatro materiais distintos, constituindo-se de amostras de ferro puro em três porosidades diferentes e amostras de Fe-C em uma única porosidade.

#### 4.1.1 - MATÉRIAS - PRIMAS, MISTURA E COMPACTAÇÃO DE PÓS

Na produção das amostras por MP foi utilizado, como matéria - prima, pó de ferro atomizado ASC 100.29 de alta pureza, grafita comercial e estearato de zinco em pó.

Duas misturas distintas foram preparadas. Misturou-se pó de ferro a 0.8 % de estearato de zinco em peso, durante 1 hora a 45 rpm em um misturador rotativo tipo Y, para o preparo das amostras de ferro. Para a produção das amostras de Fe-C, misturou-se pó de ferro a 0.8 % de grafita comercial e a 0.8 % de estearato de zinco, em peso. Com o intuito de se promover uma mistura mais homogênea da grafita ao pó de ferro, adicionou-se à carga do misturador esferas de aço e aumentou-se o tempo de mistura para 3 horas, conforme procedimento adotado por Khaleghi e Haynes [62].

As compactações foram realizadas em matriz de metal duro cilíndrica, de duplo efeito, com diâmetro de 10 mm, controlando-se a altura de enchimento para a obtenção de amostras com 10 mm de altura. Os compactados de ferro puro foram produzidos em três porosidades distintas, por meio de compactação simples com pressões de 330 e 600 MPa e por dupla - compactação com 600 MPa. Na obtenção dos compactados de Fe-C, utilizou-se igualmente dupla - compactação a 600 MPa, com o objetivo de se reduzir a porosidade e evidenciar a influência do carbono na obtenção das camadas nitretadas. A figura 9 mostra o equipamento utilizado para a compactação das amostras, composto pela matriz e uma prensa manual com capacidade nominal de 12.8 T.

Para verificar a pureza da matéria - prima utilizada, submeteu-se uma amostragem do pó de ferro a uma análise qualitativa

em Espectroscopia Mossbauer.



Figura 9 - Equipamento utilizado para a compactação.

#### 4.1.2 - SINTERIZAÇÃO (DESCRIÇÃO DO PROCESSO)

Com a finalidade de se restringir ao máximo as variáveis de processamento, foram pré - fixadas as seguintes condições de



tratamento térmico:

- Remoção do estearato de zinco ("dewaxing") a  $500 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 45 minutos;

- Pré-sinterização a  $850 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 30 minutos;

- Sinterização a  $1150 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 60 minutos.

As amostras foram sinterizadas num forno resistivo, em tubo de alumina (figura 10) e mantidas sob uma atmosfera redutora de  $\text{H}_2$  pré-purificado (em fluxo), à pressão de 1 atm. O controle de temperatura foi realizado por meio de um termopar Pt-PtRh 10%, situado acima das amostras e acoplado a um multímetro digital.

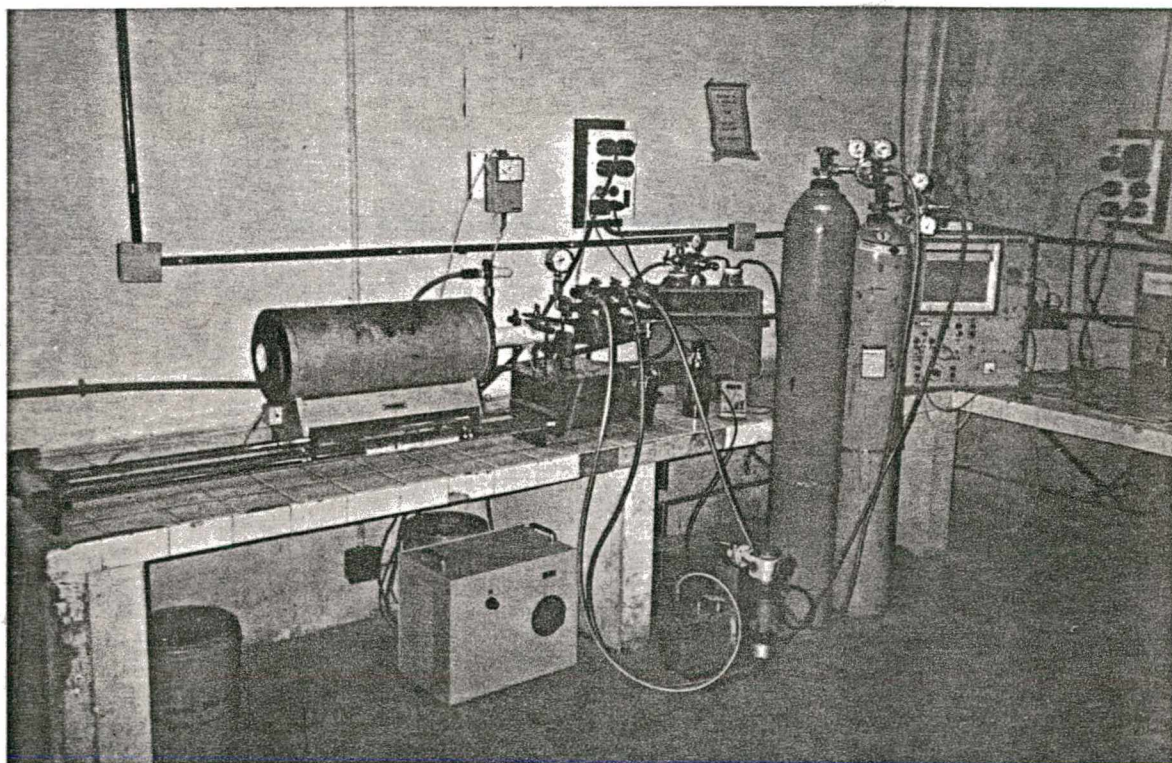


Figura 10 - Forno, tubo e demais acessórios para sinterização.

Na sinterização das amostras de Fe-C, a fim de se diminuir

o risco de descarbonetação superficial, estas foram encobertas com uma mistura de partículas de grafita e alumina de baixa granulometria.

Como medida de segurança; antes do início de cada tratamento, o sistema de sinterização teve sua estanqueidade e limpeza garantidas por aplicações alternadas de vácuo e pressurização por Hz.

As taxas de aquecimento e resfriamento observadas durante os tratamentos podem ser deduzidas das figuras 11, 12 e 13.

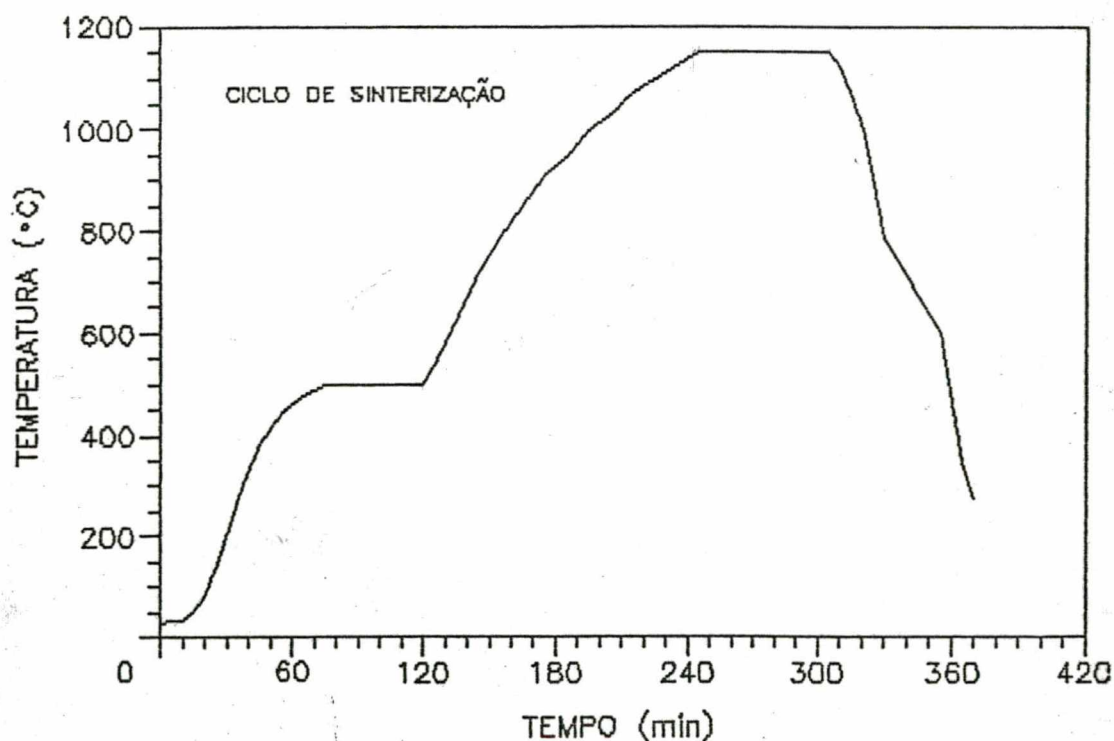


Figura 11 - Ciclo térmico de sinterização das amostras de ferro puro obtidas por compactação simples a 330 e a 600 MPa.

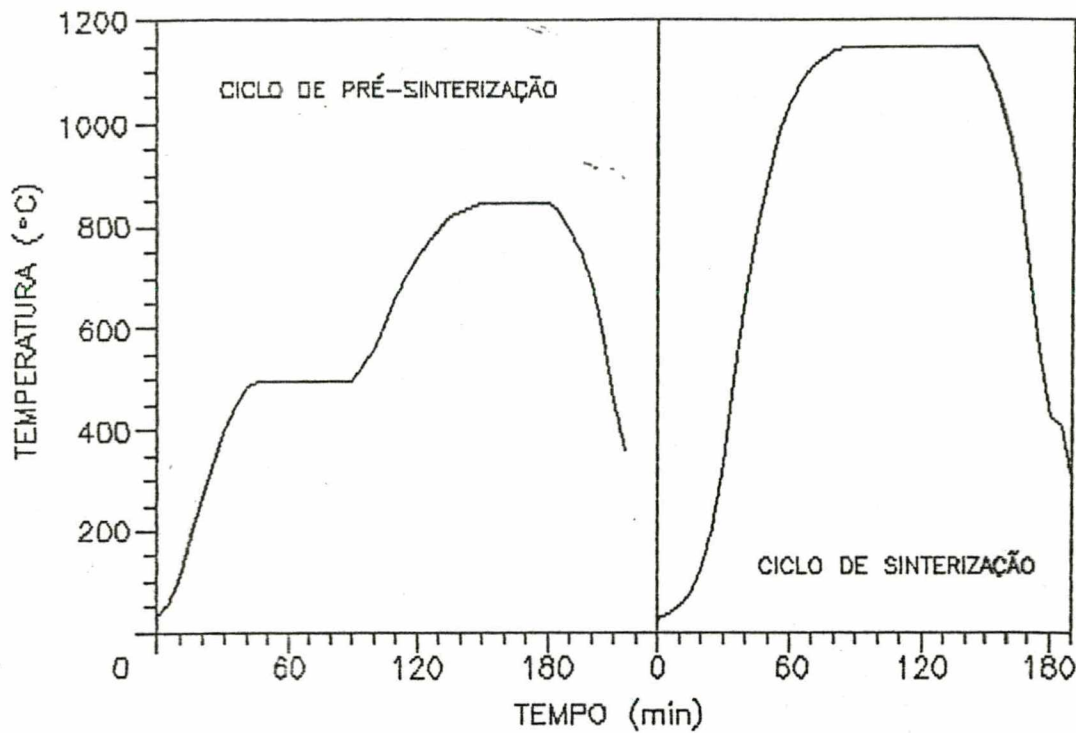


Figura 12 - Ciclos térmicos de pré-sinterização e sinterização das amostras de ferro puro obtidas por dupla - compactação a 600 MPa.

O controle das velocidades de aquecimento e resfriamento nos diversos ciclos térmicos foi realizado de modo indireto, introduzindo-se o tubo, com as amostras, no interior do forno a uma razão de 1.0 a 1.5 cm/min.

As amostras de ferro puro obtidas por compactação simples a 330 e a 600 MPa foram sinterizadas na mesma corrida. Já as amostras de ferro puro e Fe-C duplo - compactadas foram pré-sinterizadas e sinterizadas em separado.

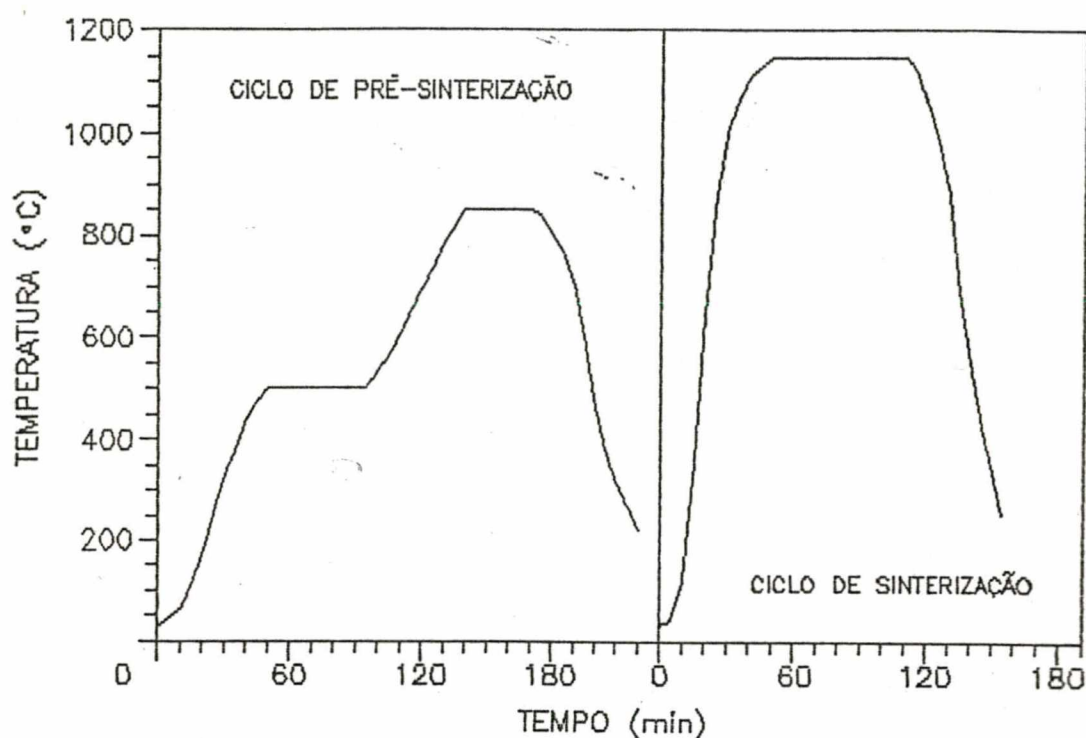


Figura 13 - Ciclos térmicos de pré-sinterização e sinterização das amostras de Fe-C obtidas por dupla - compactação a 600 MPa.

#### 4.2 - NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

O processo de nitretação foi realizado em um reator, constituído de uma câmara formada por uma campânula de vidro, apoiada sobre um prato de aço inoxidável, cuja estanqueidade é realizada por um anel de vedação. Uma bomba mecânica de duplo estágio, com vácuo limite de  $10 \text{ (exp-2) Torr}$ , processava a evacuação desta câmara. O positivo da fonte, aterrado, foi ligado à carcaça do reator (ânodo) enquanto que o negativo foi ligado ao substrato (cátodo), onde são colocadas as amostras (figuras 14 e 15).

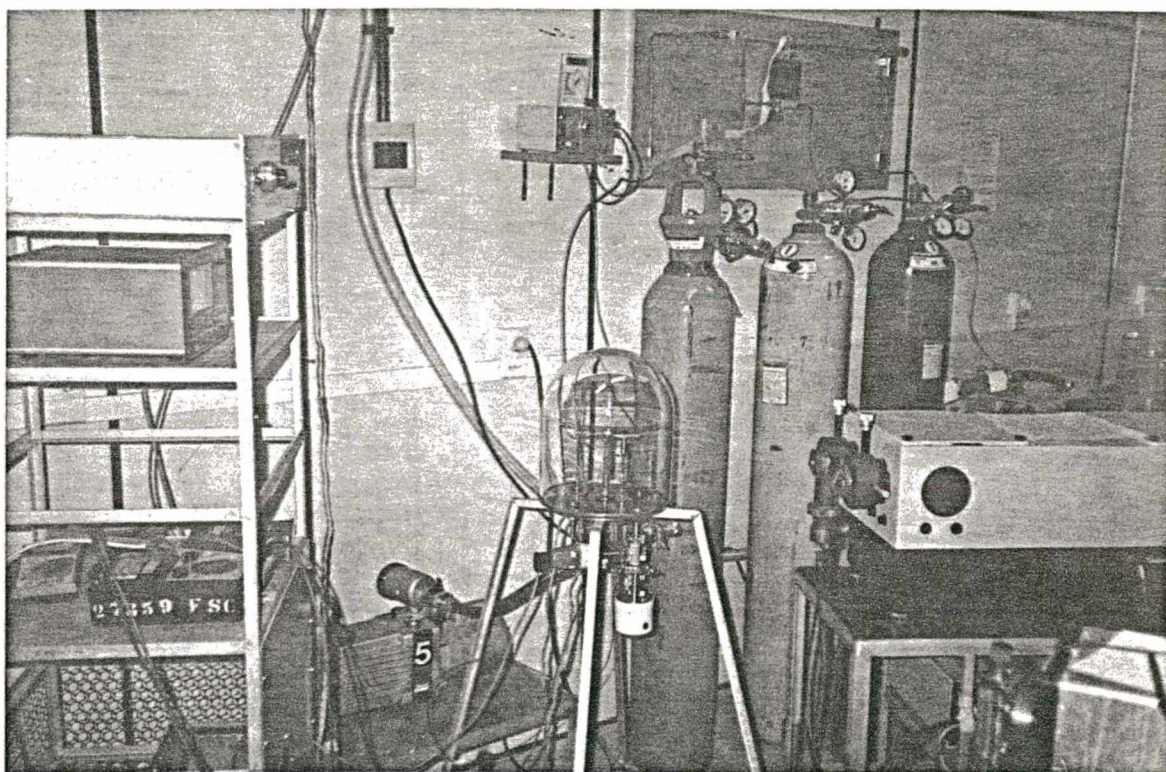


Figura 14.- Reator e demais acessórios de nitretação.

As amostras foram nitretadas em descarga em regime abnormal, usando duas misturas gasosas:

- 90 %  $N_2$  + 10 %  $H_2$ , para tempos de tratamento de 1, 2, 4 e 8 horas;

- 25 %  $N_2$  + 75 %  $H_2$ , para o tempo de tratamento de 8 horas.

Os parâmetros de pressão e temperatura foram fixados em 3 Torr e  $540^\circ C$ , respectivamente. Os gases utilizados foram  $N_2$  ultra-puro e  $H_2$  super-seco, apresentando pureza superior a 99.97 %. O controle de temperatura foi feito por meio de um termopar cromel - alumel, tendo uma extremidade encaixada no substrato.

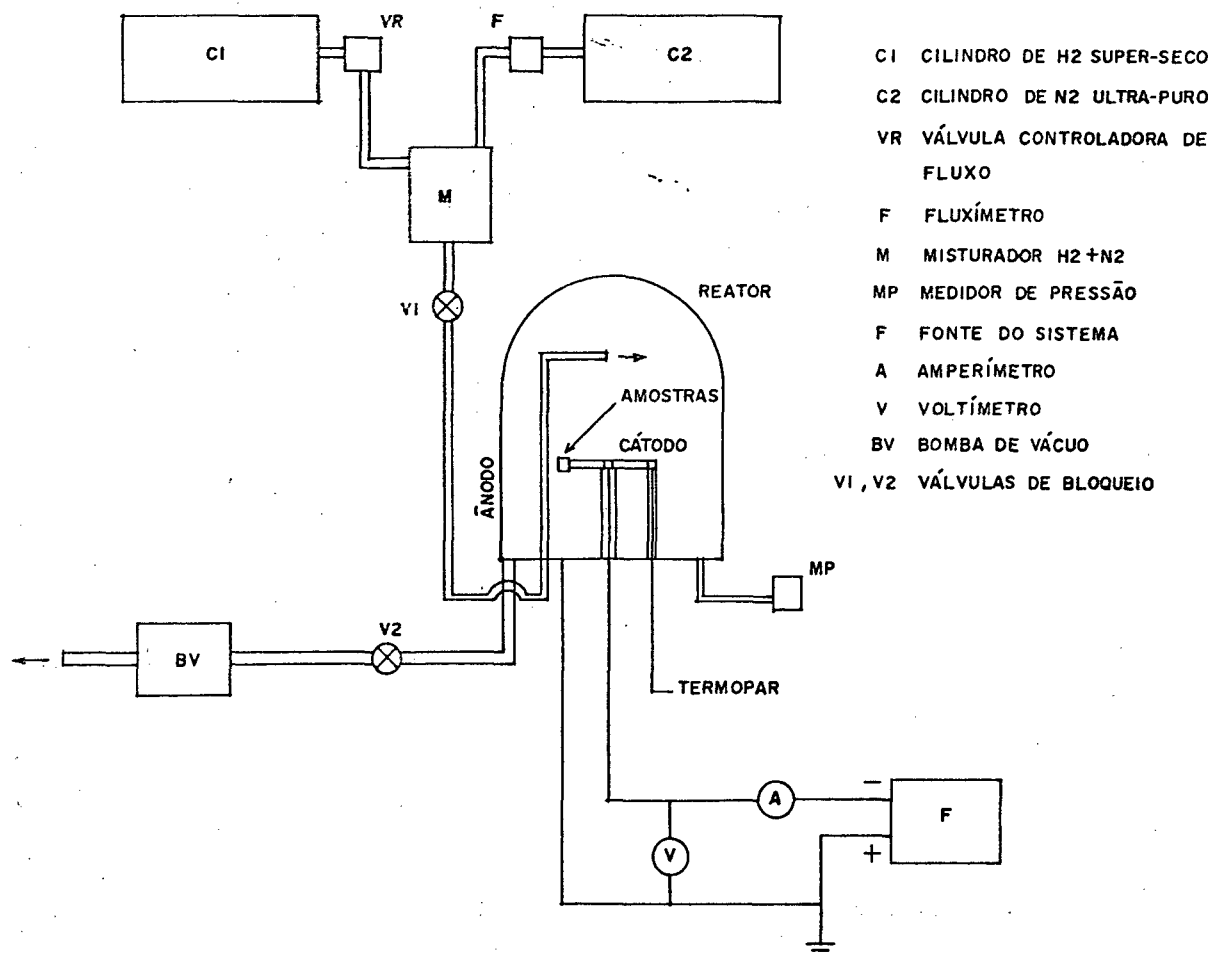


Figura 15 - Detalhe esquemático da instalação para nitretação.

O fluxo da mistura gasosa foi mantido a 5.00 cm<sup>3</sup>/s para a mistura rica em N<sub>2</sub> e a 3.35 cm<sup>3</sup>/s para a mistura pobre em N<sub>2</sub>. A tensão de trabalho durante as nitretações manteve-se em 420 V para a mistura rica em N<sub>2</sub> e em 555 V para a mistura pobre em N<sub>2</sub>.

O procedimento de limpeza das amostras, antes de cada nitretação, consistiu de limpeza em éter de petróleo e ultrassom durante 15 minutos e em descarga de H<sub>2</sub>, pelo bombardeamento de partículas, até atingir-se a temperatura de 310°C.

O resfriamento das amostras, no final de cada tratamento, foi realizado sob a mistura gasosa estanque.

É importante ressaltar que as amostras de ferro foram nitretadas em conjunto (garantindo-se as mesmas condições de tratamento) e separadamente das amostras de Fe-C (evitando-se qualquer possibilidade de contaminação por carbono). Amostras de aço ABNT 4340 foram utilizadas como amostras de referência do sistema de nitretação, em função da larga experiência do grupo de plasma na nitretação destes aços.

#### 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS

Na obtenção de característicos mecânicos, físicos, e microestruturais dispôs-se, basicamente, das seguintes técnicas de análise:

- Microscopia Ótica (MO);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Difractometria de Raio - X (DRX);

##### 4.3.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS

A determinação da densidade das amostras sinterizadas (porosidade relativa) foi obtida geometricamente e pelo princípio de Arquimedes, segundo a norma ISO 2738-87, utilizando-se uma balança analítica de precisão com resolução de 0.1 mg.

O procedimento adotado foi idêntico ao descrito em [17].

#### 4.3.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os perfis de microdureza das amostras nitretadas foram obtidos usando-se um microdurômetro Vickers acoplado a um microscópio ótico NEOPHOT 21. A carga utilizada para realizar as impressões de microdureza foi de 10 g.

Os valores finais para dureza e espessura da camada branca foram obtidos da média de valores médios de três medidas, tomadas em cinco regiões distintas de uma seção transversal, para cada amostra. Impressões imperfeitas foram desconsideradas.

#### 4.3.3 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Através da MO foi possível verificar os principais aspectos da microestrutura das amostras sinterizadas e nitretadas (porosidades, fases presentes, tamanho de grão, camada branca e de difusão). Já a MEV foi fundamental na comparação dos aspectos superficiais destas amostras (relevo e porosidade).

##### a) Determinação do tamanho de grão médio

A determinação do tamanho de grão médio das amostras de ferro puro sinterizadas consistiu na obtenção do diâmetro de Ferret médio. As medidas foram direcionadas próximas à superfície, na seção transversal, tendo sido medido em torno de 170 grãos para cada amostra. O tratamento estatístico respeitou o item 12 da norma ANSI/ASTM E112-80.

##### b) Determinação da quantidade relativa de fases presentes

A quantidade relativa de ferrita e perlita presentes nas



amostras de Fe-C sinterizadas foi obtida pelo método da contagem de pontos em microscópio ótico. Para tanto utilizou-se de uma malha contendo 99 pontos e um aumento de 500 vezes, tendo sido analisada a seção transversal da amostra.

Através da observação metalográfica foi possível também verificar o grau de homogeneização alcançado na fase de mistura do pó de ferro à grafita.

As medidas acima, assim como a verificação e documentação da porosidade, camada branca e de difusão das amostras, foram todas realizadas em microscópio ótico NEOPHOT 30.

#### c) Preparo das amostras para análise metalográfica

O preparo das amostras nitretadas para análise metalográfica foi especialmente importante, em função da fragilidade da camada branca que tende a ser arrancada durante o polimento destas. As seguintes etapas foram realizadas:

- Corte na seção transversal média da amostra com disco de diamante;
- Proteção da camada branca com uma lâmina de cobre de 0.1 mm de espessura, envolvendo-a totalmente;
- Embutimento em baquelite;
- Lixamento em lixas 120, 240, 320, 400, 600, 1000 e 2400;
- Polimento em pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ ;
- Ataque químico com reagente nital a 2 %.

#### 4.3.4 - ANÁLISE QUÍMICA E DE FASES PRESENTES

A fim de se comprovar a pureza das amostras de ferro sinterizadas, foi providenciada a análise química destas.

As fases constituintes das camadas brancas das amostras nitretadas foram determinadas por DRX.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 - CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DA MATÉRIA - PRIMA

Na figura 16 encontra-se o espectro obtido por Espectroscopia Mössbauer de uma amostragem do pó de ferro ASC 100.29. Seu aspecto característico de ferro de elevada pureza e boa cristalinidade, garante a qualidade da matéria - prima utilizada.

#### 5.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

##### 5.2.1 - ANÁLISE QUÍMICA

A análise química das amostras de ferro sinterizadas apresentou o seguinte resultado:

- teor de Carbono: 0.0068 %
- teor de Silício: 0.054 %
- teor de Manganês: 0.060 %
- teor de Fósforo: 0.0088 %
- teor de Enxofre: não detectado

- teor de Alumínio: não detectado

Pode-se, portanto, estimar uma pureza superior a 99.85 % para as amostras de ferro sinterizadas.

As amostras de Fe-C não foram submetidas a análise química.

C110392 FERRO PO da Engenharia 4,999 mV

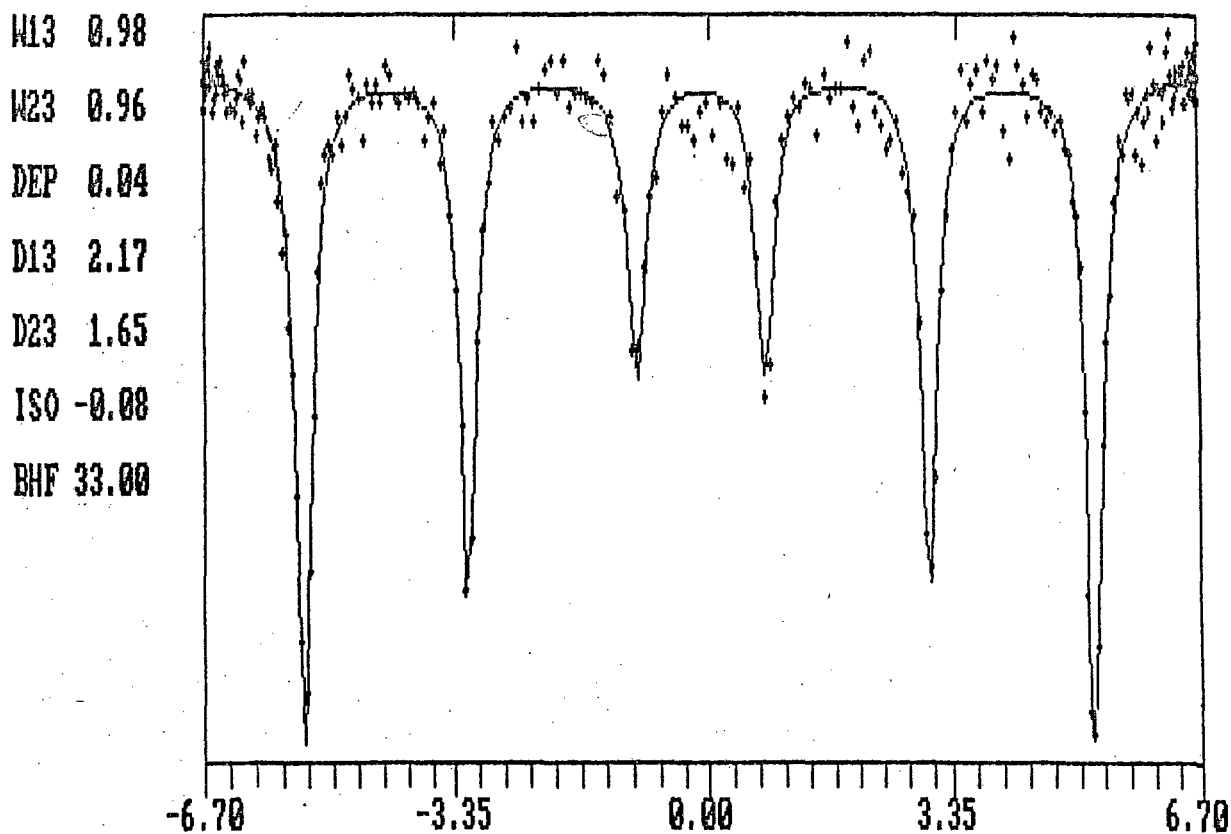


Figura 16 - Espectro de uma amostragem de pó de ferro ASC 100.29 obtida por Espectroscopia Mössbauer.

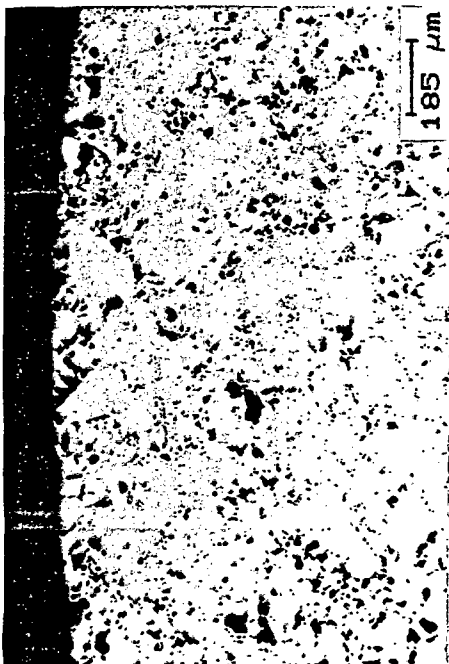
### 5.2.2 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Foram produzidas amostras de ferro com densidades de  $6.45 \pm 0.05$ ,  $7.15 \pm 0.05$  e  $7.50 \pm 0.05$  g/cm<sup>3</sup>, apresentando porosidades relativas de 18, 9 e 4.5 %, obtidas por compactação simples a 330 e

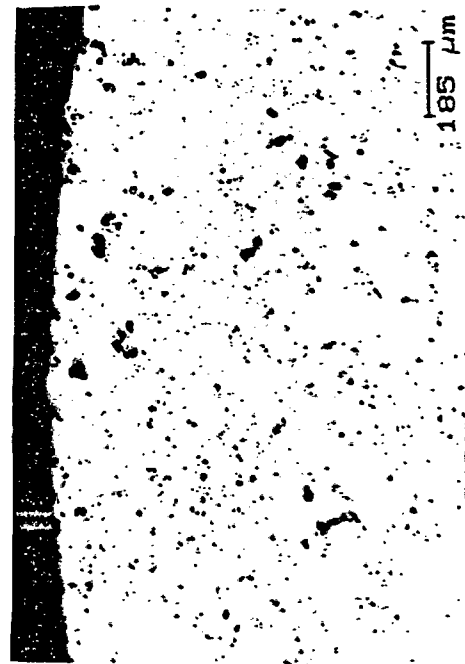
a 600 MPa e por dupla compactação a 600 MPa, respectivamente.

As amostras de Fe-C sinterizadas foram produzidas por dupla compactação a 600 MPa, obtendo-se valores de densidade de  $7.35 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$  e porosidade relativa de  $6.5 \%$ .

A porosidade das amostras produzidas pode ser observada nas fotografias da figura 17. Apesar das amostras de ferro de baixa porosidade, bem como as de Fe-C, terem sido produzidas em condições idênticas, estas últimas apresentaram porosidade relativa ligeiramente maior. Isto pode ser explicado pela presença do carbono, que por ser um elemento gamagêneo, tende a estabilizar a austenita durante sua difusão para o interior das partículas de ferro. Sendo o coeficiente de auto - difusão do ferro duas ordens de grandeza maior na ferrita do que na austenita, a sinterabilidade das amostras contendo carbono é ligeiramente menor, o que se reflete numa maior porosidade residual do sinterizado.



a)



b)

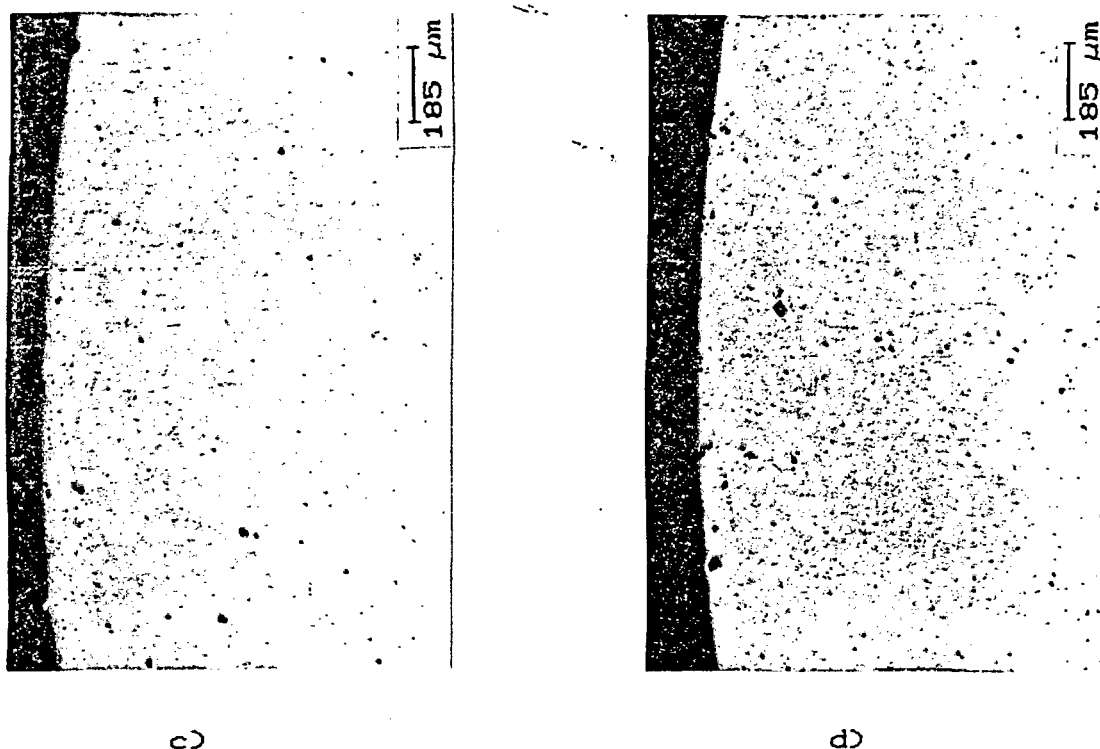


Figura 17 - Aspecto da porosidade junto a superfície. Ferro puro com a) 18 % de poros, b) 9 % de poros e c) 4.5 % de poros, d) Fe-C com 6.5 % de poros. Aumento 63x.

### 5.2.3 - TAMANHO DE GRÃO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE FERRO

Procurou-se direcionar as medidas na região superficial das amostras. Foram determinados os seguintes valores:

- $45 \pm 5 \mu\text{m}$  para as amostras de ferro com 18 % de poros;
- $55 \pm 6 \mu\text{m}$  para as amostras de ferro com 9 % de poros;
- $70 \pm 8 \mu\text{m}$  para as amostras de ferro com 4.5 % de poros.

O tamanho de grão de um material sinterizado depende basicamente das características do pó (por ex.: tamanho de grão médio de partícula) e das condições de processamento. Observa-se, portanto, um tamanho de grão maior nas amostras mais densas, o que

deve ser esperado uma vez que os poros atuam como inibidores do crescimento de grão. Além disso, a maior quantidade de energia de deformação acumulada na compactação com pressão maior, favorece o crescimento de grão quando esta é insuficiente para promover a recristalização.

Deve-se salientar ainda que a etapa de pré-sinterização, sendo realizada a uma temperatura inferior à de transformação alotrópica do ferro  $\alpha/\gamma$ , tende a favorecer significativamente o crescimento de grão do material, em função da maior difusividade dos átomos de ferro no campo ferrítico.

#### 5.2.4 - QUANTIDADE RELATIVA DE FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS DE Fe-C

A análise metalográfica das amostras de Fe-C indicou que as medidas tomadas para se obter um material químico e microestruturalmente homogêneo (aço ao carbono perlítico ou com 0.8 % de carbono em peso) não foram suficientes. Além disso, pôde-se constatar uma distribuição não uniforme dos grãos de perlita, evidenciando uma mistura de pós não homogênea ou problemas de descarbonetação superficial durante a sinterização.

Para uma mesma amostra, a quantidade de ferrita variou de 13 a 20 % no núcleo e de 20 a 50 % na região superficial de uma seção transversal. Como no processo de NPP é de fundamental importância a região superficial do material, é interessante frisar que a quantidade de perlita nesta região variou entre 50 e 80 %.

No caso de uma mistura de pós não homogênea, resultados mais positivos teriam sido obtidos se, antes da realização da

mistura, a grafita em pó fosse submetida a um processo de secagem e peneiramento. Este procedimento reduziria a possibilidade de ocorrência de grânulos de grafita.

### 5.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM MISTURA RICA EM NITROGÊNIO

#### 5.3.1 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A ESPESSURA DA CAMADA BRANCA

Pode-se observar na figura 18, a evolução da espessura da camada branca (CB) em função do tempo de nitretação em mistura rica

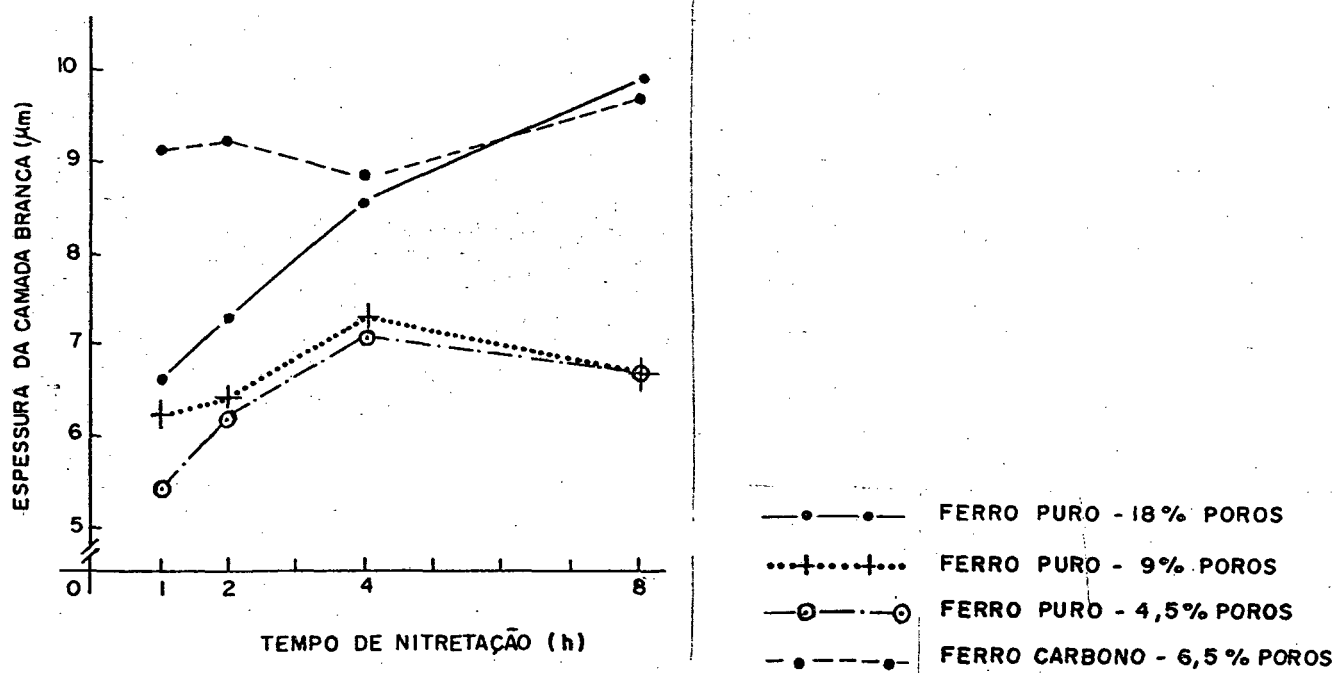


Figura 18 - Evolução da espessura da CB em função do tempo de nitretação em mistura rica em  $N_2$ , para ferro com 18, 9 e 4.5 % de poros e Fe-C com 6.5 % de poros.



em N<sub>2</sub>, para as quatro situações estudadas (amostras de ferro com 18, 9 e 4.5 % de poros e Fe-C com 6.5 % de poros).

Os resultados obtidos mostram que o crescimento desta não é governado pelas leis da difusão, o que está de acordo com os trabalhos sobre NPP de diversos autores [1,4,8]. Apesar do nitrogênio atômico ser, provavelmente, o principal responsável pela nitretação do ferro, as complexas reações (físicas e químicas) na interface plasma - superfície impedem que a evolução da CB, ocorra respeitando o caráter difusivo do processo de nitretação.

Fica evidenciado que a espessura da CB aumenta com a porosidade e com a presença do carbono no material. As medidas de espessura variaram entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , conforme indicado na figura 18.

As amostras de ferro com porosidade de 9 e 4.5 % apresentaram um comportamento similar, com relação ao tempo de nitretação. Verificou-se pois, um crescimento da camada para tempos de 1, 2 e 4 horas, bem como a diminuição desta para 8 horas de nitretação. Strydom e co-autores [63], estudando a NPP de ferro puro convencional, explicam o retrocesso na espessura da camada, tendo observado a formação de uma camada óxida, Fe<sub>4</sub>(O,N), no topo da CB constituída pela fase Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ , para tempo de nitretação superior a 4 horas. Esta possibilidade pode ser questionada uma vez que, pelas condições de nitretação utilizadas, pode ter ocorrido formação de CB polifásica (Fe<sub>2-3</sub>N -  $\epsilon$  + Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ ). Uma segunda hipótese seria o efeito de "sputtering" de átomos de ferro da CB para o plasma, reduzindo a espessura desta para longos tempos de tratamento.

Para as amostras de ferro com 18 % de poros, foi observado um crescimento contínuo na espessura da CB, o que pode ser explicado

pelo aumento da área específica de nitretação em superfícies altamente porosas.

Apesar de Bocchini [3] concluir que a penetração do nitrogênio independe da densidade do material, Chen (referenciado por Bocchini) afirma que o crescimento da CB aumenta com a diminuição da densidade. Esta última afirmação está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho. Na figura 19 tem-se ilustrado o aspecto da CB em ferro com 9 % de poros.



Figura 19 - Aspecto da CB em ferro com 9 % de poros, nitretado em mistura rica em N<sub>2</sub> durante 1 hora. Aumento 500x.

Nas amostras de Fe-C não notou-se mudanças significativas na espessura da camada em função do tempo. Porém, na média, a CB das amostras de Fe-C (6.5 % de poros) é consideravelmente mais espessa que as de ferro puro com porosidades similares (4.5 e 9 %). Isto decorre, provavelmente, em função das interfaces entre as lamelas da perlita, tornarem-se caminhos adicionais na difusão do N atômico. Além disso, o carbono poderia ser responsável pela formação de CB

mais espessas por ser um forte estabilizador da fase  $\epsilon$  no sistema Fe-C-N, a qual segundo Edenhofer [55] se desenvolve de modo mais efetivo que a fase  $\gamma'$ . Já, devido a baixíssima solubilidade do N no  $\text{Fe}_3\text{C}$  [56], poder-se-ia pressupor a formação de CB menos espessas em Fe-C, apresentando-se aqui um vasto campo para pesquisas futuras. A figura 20 mostra uma região nitretada, rica em ferrita, onde nota-se que nos grãos perlíticos a CB se desenvolve de modo mais efetivo.



Figura 20 - Aspecto da CB em amostra de Fe-C, nitretada em mistura rica em  $\text{N}_2$  durante 8 horas. Aumento 500x.

### 5.3.2 - INFLUENCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A DUREZA DA CAMADA BRANCA

A dureza da CB em função do tempo de nitretação em mistura rica em  $\text{N}_2$ , para ferro com 18, 9 e 4.5 % de poros e Fe-C com 6.5 % de poros, está representada na figura 21. Observa-se que os valores variam de 720 a 850 MHV10 para as amostras de ferro e de 800 a 940 MHV10 para as amostras de Fe-C.

Pode-se constatar uma tendência de diminuição da dureza da CB com o aumento do tempo de nitretação, tanto para as amostras de ferro como para as de Fe-C. Ocorrência semelhante foi verificada no trabalho de Molinari e co-autores [5]. Este fato sugere uma possível degradação das propriedades da CB sob efeito térmico prolongado, o que é passível de ocorrer em função da meta - estabilidade dos nitretos de ferro.

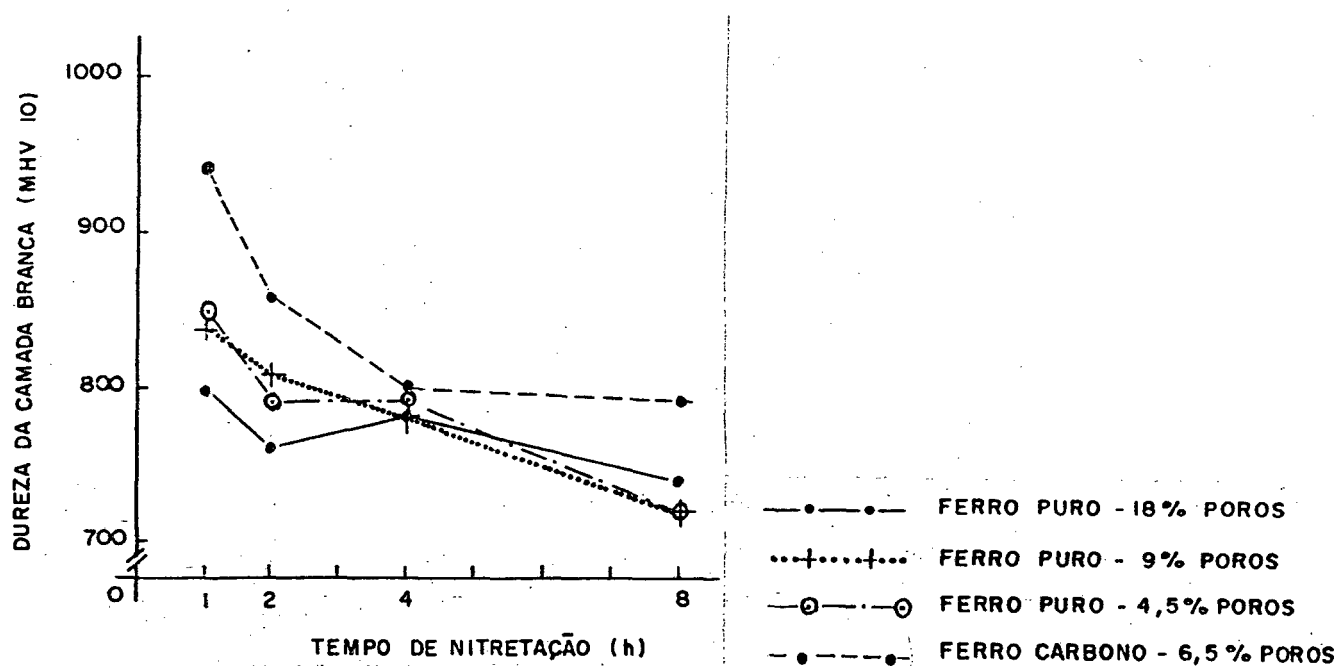


Figura 21 - Microdureza da CB em função do tempo de nitretação em mistura rica em  $N_2$ , para ferro com 18, 9 e 4,5 % de poros e Fe-C com 6,5 % de poros.

Observa-se ainda que a porosidade não influencia de modo relevante a dureza da CB nas amostras de ferro puro. O carbono, por sua vez, tende a aumentar consideravelmente a dureza da CB, o que

também foi observado no trabalho de Rosso e co-autores [4].

### 5.3.3 - INFLUENCIA DA POROSIDADE E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE AGULHAS DE NITRETO DE FERRO

A figura 22 mostra a profundidade em que ocorreu a precipitação de agulhas de nitreto em função do tempo de nitretação. Os dados foram obtidos por observação metalográfica usando-se aumento de 500 vezes. Devido a dificuldade de se distinguir os precipitados de nitreto na rede perlítica, não foi obtida uma curva para as amostras de Fe-C.

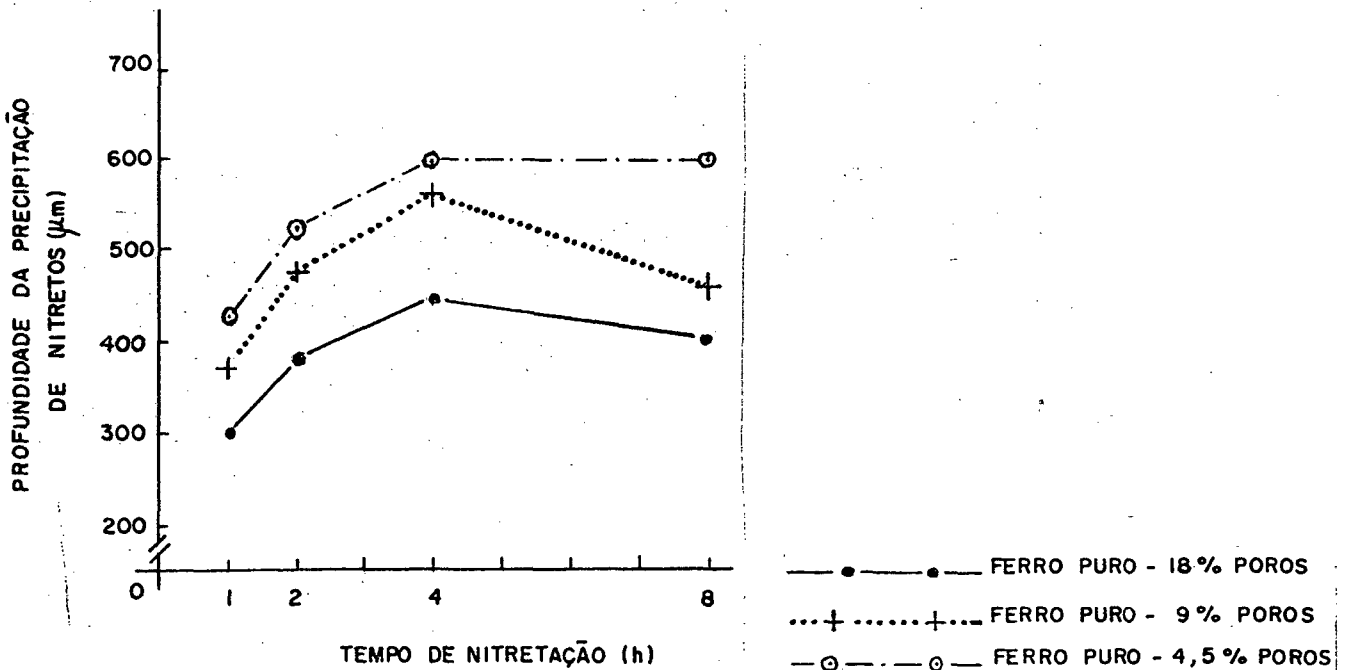


Figura 22 - Profundidade de precipitação de nitreto de ferro em função do tempo de nitretação em mistura rica em  $N_2$ , para ferro com 18, 9 e 4,5 % de poros.

A análise das curvas na figura 22 indica que a precipitação de nitreto na forma de agulhas atinge um máximo para 4 horas de tratamento. Para 8 horas observa-se a tendência de diminuição desta profundidade. É provável que para 4 horas ocorra a máxima saturação do reticulado, sendo que para tempos mais longos, o gradiente de concentração de nitrogênio é incapaz de promover precipitação mais profunda.

Observando a mesma figura (22), evidencia-se uma relação entre a porosidade do material e a profundidade de precipitação de nitreto. Nota-se que esta aumenta com a densidade do material. Os valores máximos medidos foram de 450, 560 e 600  $\mu\text{m}$  para as amostras de ferro com porosidade de 18, 9 e 4.5 %, respectivamente. Este fato sugere que em ferro com alta porosidade, o nitrogênio atômico teria a preferência de se difundir para o interior do material através da porosidade interconectada. Seria provável um gradiente de nitrogênio mais profundo e rico ao longo da porosidade, porém uma menor saturação das regiões densificadas pela difusão cristalina do nitrogênio. Sob este enfoque, a hipótese acima concordaria com Tomic e Molinari [1,5] e respectivos co-autores, que consideram a difusão do nitrogênio para maiores profundidades em materiais menos densos.

A figura 23 mostra a região de precipitação, detalhando o aspecto das agulhas de nitreto. Na seqüência será observado que o efeito endurecedor do nitrogênio na região de difusão, seja por formação de precipitado ou por solução sólida intersticial, não é muito acentuado.

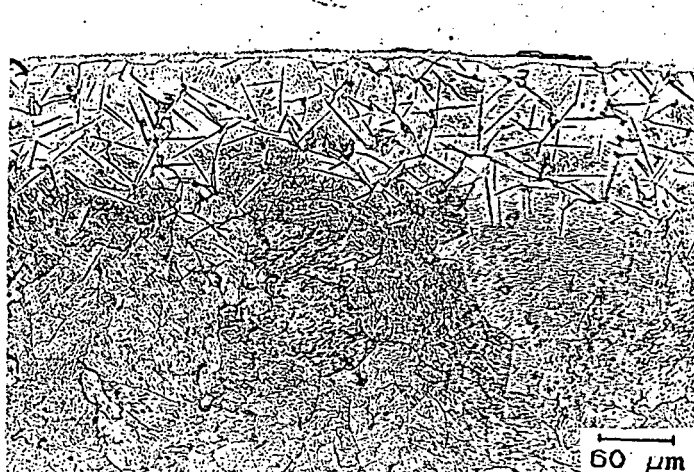


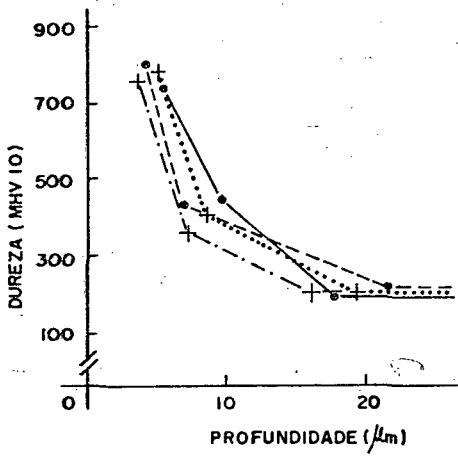
Figura 23 - Aspecto da precipitação de nitretos na região de difusão. Ferro com 4.5 % de poros, nitretado em mistura rica em N<sub>2</sub> durante 4 horas. Aumento 200x.

#### 5.3.4 - CARACTERIZAÇÃO DA ZONA DE DIFUSÃO - PERFIS DE MICRODUREZA

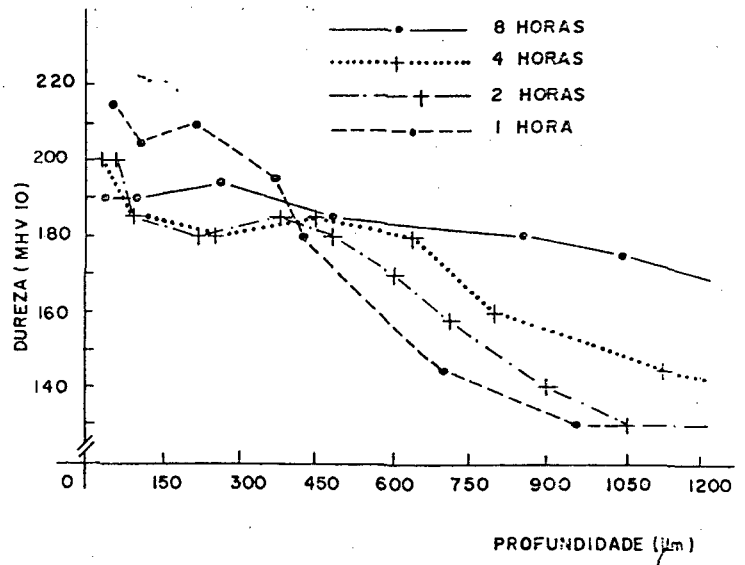
Os perfis de microdureza obtidos para as amostras de ferro com 18, 9 e 4.5 % de poros, nitretados em mistura rica em N<sub>2</sub> durante 1, 2, 4 e 8 horas estão representados na figura 24.

Pode-se observar que em todas as amostras de ferro nitretado houve uma queda muito abrupta da dureza, diminuindo em média de 800 para 200 MHV10, referente a transição da CB para o início da zona de difusão.

Nas figuras com sub-índice (1), as medidas intermediárias com valores entre 400 e 500 MHV10 correspondem à dureza da interface CB - zona de difusão. Nas demais figuras, pode-se notar que o endurecimento na zona de difusão não é muito efetivo e nem



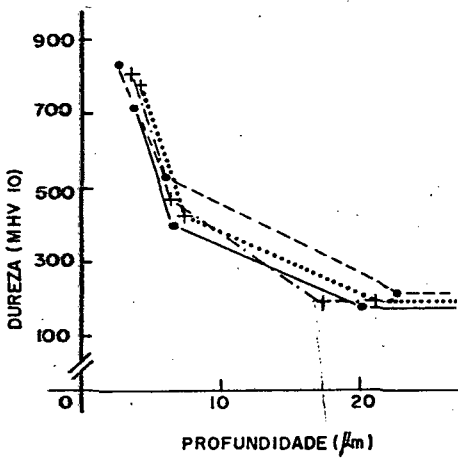
AMOSTRAS DE FERRO - 18% POROS



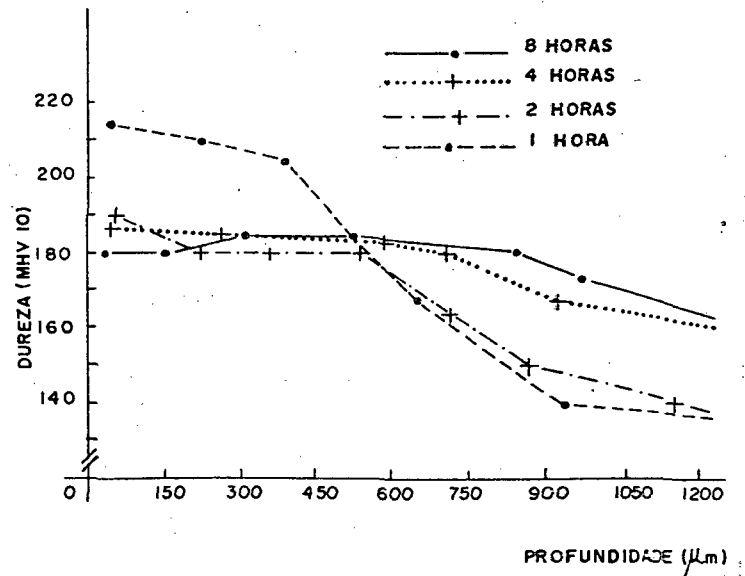
PROFUNDIDADE ( $\mu\text{m}$ )

a1)

a2)



AMOSTRAS DE FERRO - 9% POROS

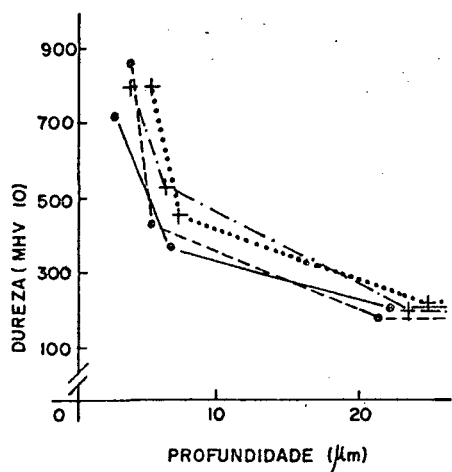


PROFUNDIDADE ( $\mu\text{m}$ )

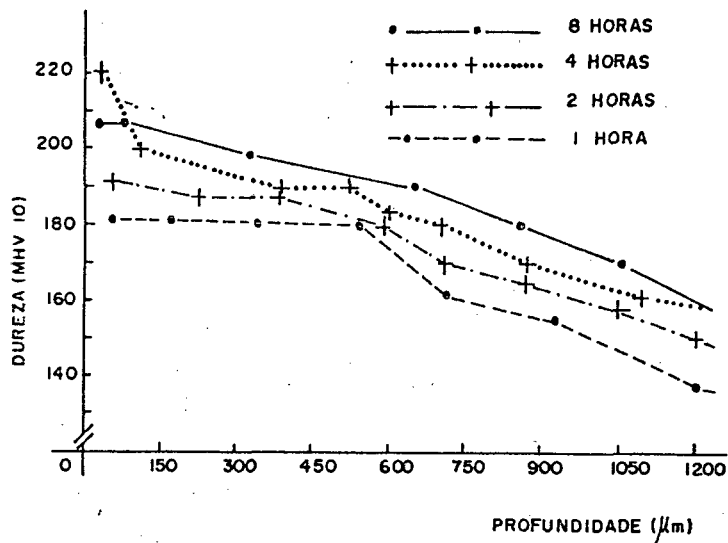
b1)

b2)





AMOSTRAS DE FERRO - 4,5% POROS



c1)

c2)

Figura 24 - Perfis de microdureza das amostras de ferro nitretadas em mistura rica em  $N_2$  durante 1, 2, 4 e 8 horas. Ferro com porosidade de a) 18 %, b) 9 %, c) 4.5 %. a1, b1, c1) Detalhe dos primeiros 20  $\mu m$  de profundidade. a2, b2, c2) A partir de 20  $\mu m$  de profundidade.

influenciado significativamente pela porosidade do material. Fica também caracterizado o crescimento da zona de difusão, chegando a superar a profundidade de 1000  $\mu m$  para longos tempos de tratamento. A dureza média do ferro no núcleo foi de 130 MHV10. Na seqüência será confirmado que a evolução desta zona respeita os princípios do processo de difusão, conforme foi observado para as amostras de ferro nas três porosidades.

Na figura 25 encontram-se os perfis de microdureza das amostras de Fe-C, nitretadas em mistura rica em  $N_2$  durante 1, 2, 4 e

8 horas.

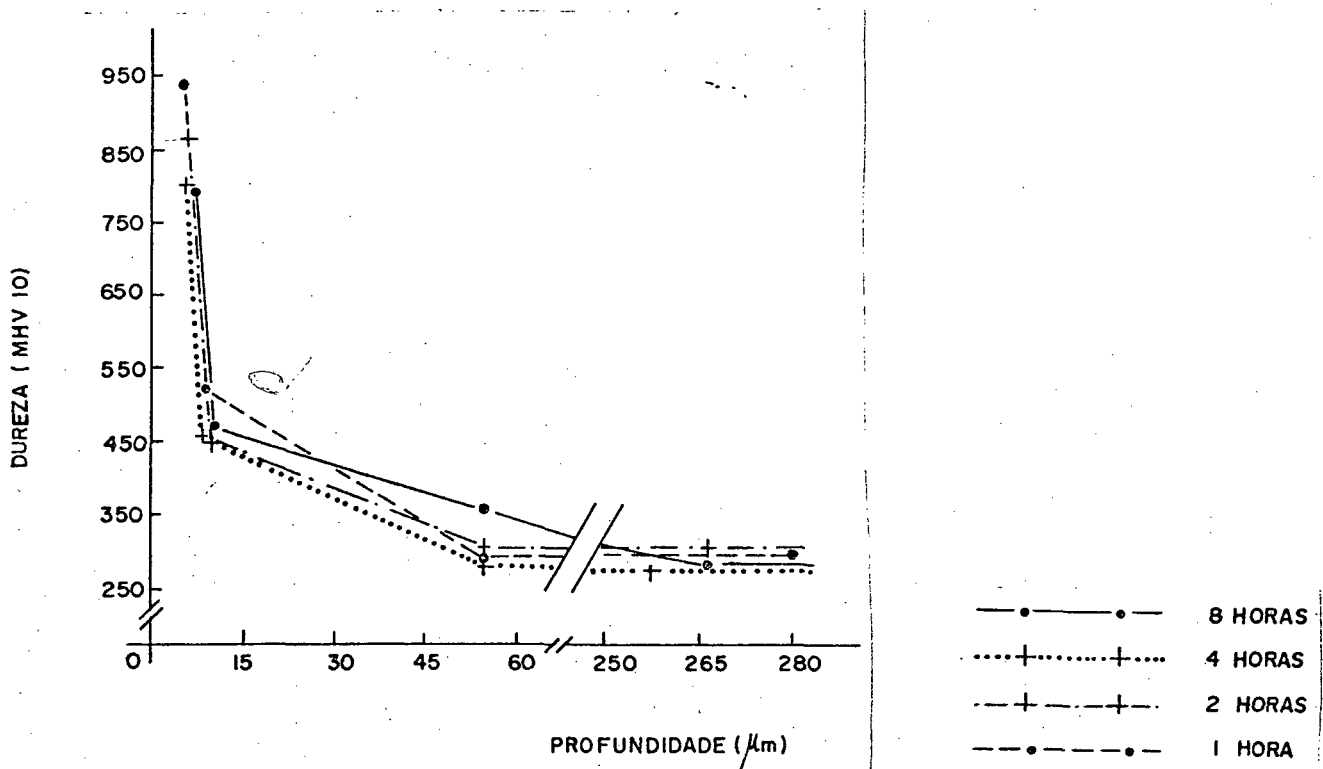


Figura 25 - Perfis de microdureza das amostras de Fe-C, nitretadas em mistura rica em N<sub>2</sub> durante 1, 2, 4 e 8 horas.

Observa-se a diminuição abrupta da dureza, idêntica à verificada nas amostras de ferro, caindo em média de 850 para 285 MHV10. Segundo Chen [3], esta transição abrupta de dureza da CB para o interior do material é característica do processo de NPP, não sendo evidente quando o material é tratado convencionalmente.

No caso das amostras de Fe-C não se conseguiu, por meio de microdureza, diferenciar a profundidade de difusão para os diferentes tempos de tratamento. Provavelmente devido a heterogeneidade microestrutural das amostras.

### 5.3.5 - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NA PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO

Respeitou-se a definição de profundidade de nitretação, ou da camada nitretada, dada por Tosic e co-autores [1] como sendo a profundidade na qual uma dureza mínima pré-determinada pode ser obtida (geralmente 50 HV maior que a dureza do núcleo do metal). Deste modo, obteve-se os resultados apresentados na figura 26, que relacionam a profundidade da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação. As profundidades (correspondentes, portanto, a dureza de 180 MHV10) foram obtidas dos perfis de microdureza das amostras de ferro, apresentados na figura 24.

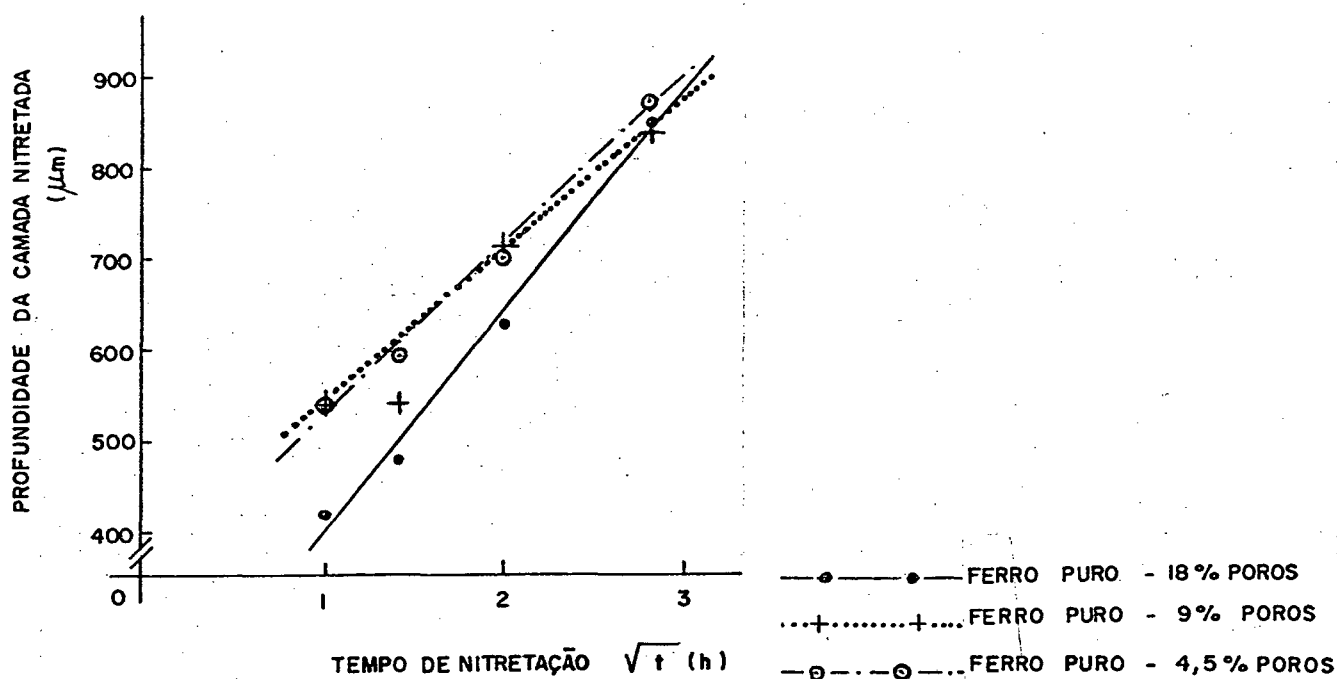


Figura 26 - Profundidade da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação, para as amostras de ferro nas porosidades de 18, 9 e 4,5 %.

Para os tempos estudados, esta figura evidencia o caráter difusivo do processo de NPP, provindo daí o nome de zona de difusão. Tozic e co-autores [1] obtiveram a mesma linearização para aço ligado sinterizado. Resultados semelhantes foram obtidos por Metin e Inal [41] trabalhando com ferro puro convencional.

Fica também caracterizada a tendência do endurecimento por solução sólida ocorrer, de modo mais efetivo, para o ferro com baixa porosidade, no caso da ordem de até 10 %. A menor profundidade alcançada para o ferro com 18 % de poros, para os tempos de 1, 2 e 4 horas de nitretação, provavelmente deve-se a grande parcela de porosidade interconectada [26] neste material. Para 8 horas de nitretação pode-se dizer que a profundidade, para as amostras de ferro nas três porosidades, foi aproximadamente a mesma.

Estes últimos resultados são de grande importância, pois convergem a favor da hipótese apresentada no ponto 5.3.3 deste mesmo capítulo, ou seja, de que em ferro com alta porosidade, o nitrogênio atômico teria a preferência de se difundir para o interior do material através da porosidade interconectada.

#### 5.3.6 - ASPECTOS DA CAMADA BRANCA QUANTO A OBSERVAÇÃO EM MICROSCOPIA ÓTICA (MO) E ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Da observação das amostras nitretadas, verifica-se a tendência da CB projetar-se para o interior do material pelos contornos de grãos, partículas, como também pelos espaços vazios deixados pelos poros mais superficiais. Sob este aspecto, as amostras de ferro com elevada porosidade (18 %) foram de grande

importância. A título de ilustração observe-se as figuras 27 e 28.



Figura 27 - Ferro com 18 % de poros, nitretado em mistura rica em  $N_2$  durante 1 hora. Note-se a fase nitreto formada junto a um poro interior. Aumento 1000x.



Figura 28 - Ferro com 18 % de poros, nitretado em mistura rica em  $N_2$  durante 4 horas. Note-se a fase nitreto desenvolvida ao longo de um provável contorno de partícula. Aumento 500x.

Ambas as figuras (27 e 28) sugerem que a concentração de nitrogênio junto a estas regiões de descontinuidades é significativamente elevada, caso contrário a CB não se formaria. A possibilidade de se relacionar esta ocorrência com a diminuição da energia de superfície não pode ser totalmente desconsiderada, porém dependeria de um estudo mais aprofundado.

A análise por MEV das superfícies nitretadas permitiu verificar o não preenchimento de poros nas superfícies tratadas. Na figura 29 são comparadas as superfícies de duas amostras de ferro com 4.5 % de poros, uma apenas sinterizada e a outra nitretada, mostrando as diferenças do relevo de cada superfície.



a)



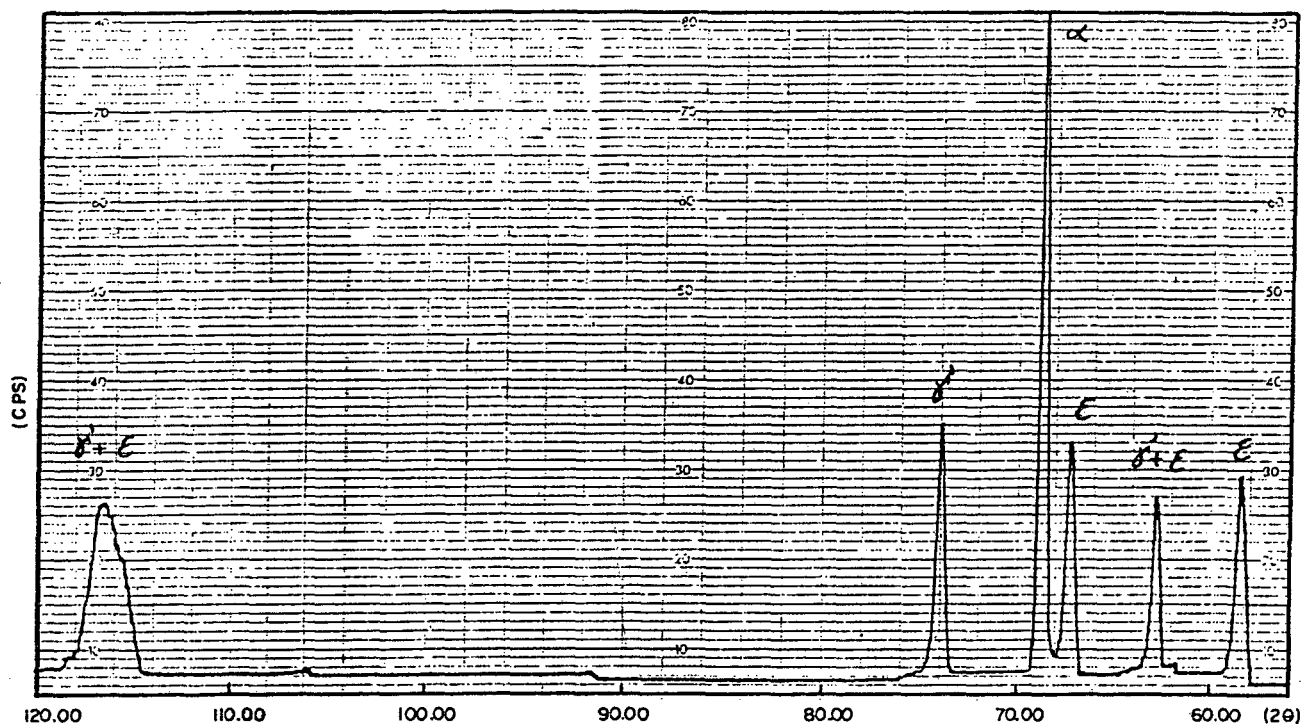
b)

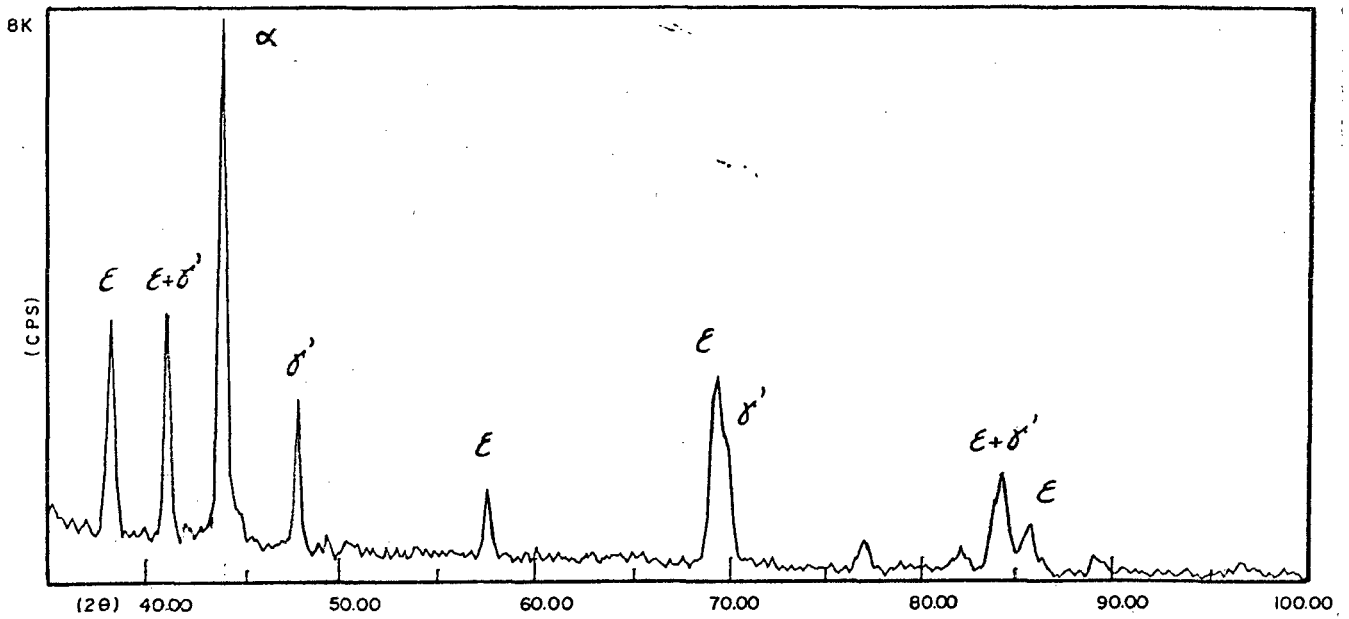
Figura 29 - Aspecto superficial de amostras de ferro com 4.5 % de poros, obtidas por MEV. a) Apenas sinterizada, b) Nitretada em mistura rica em N<sub>2</sub> (4 horas). Aumento 1000x

Das observações realizadas tanto por MO como por MEV, parece que a obtenção de uma CB contínua na superfície do material tratado, depende fundamentalmente do tamanho dos poros contidos nesta superfície.

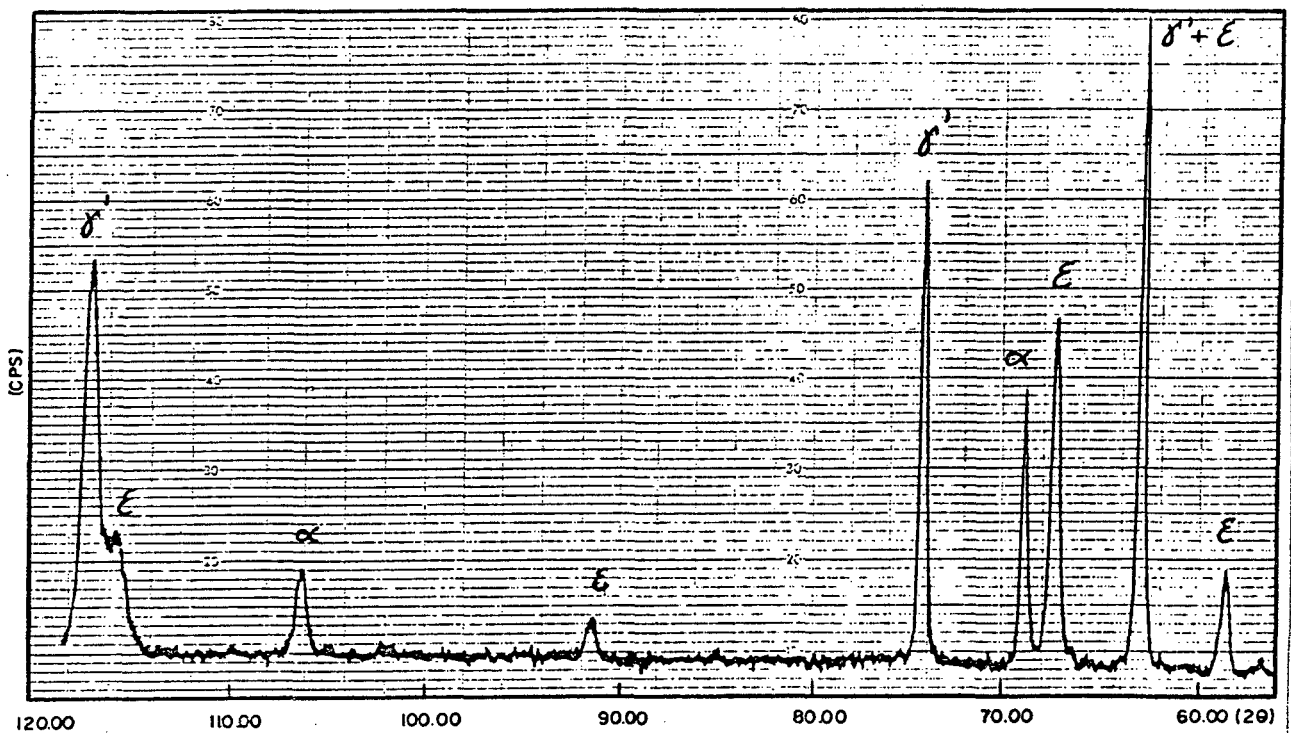
### 5.3.7 - FASES PRESENTES NA CAMADA BRANCA

A determinação das fases constituintes da CB foi realizada pela análise dos difratogramas apresentados na figura 30, os quais foram obtidos por DRX.





b)



c)

Figura 30 - Raios-x das superfícies das amostras nitretadas em mistura rica em N<sub>2</sub>. Ferro com 18 % de poros nitretado



durante a) 1 hora, b) 4 horas. c) Fe-C nitretado durante 4 horas.

Conforme observa-se na figura 30, tanto as amostras de Fe-C como as de ferro com 18 % de poros apresentaram CB polifásicas, constituídas pelas fases  $Fe_{2-3}N - \epsilon + Fe_4N - \gamma'$ . A presença da fase  $Fe_{2-3}N - \epsilon$  na camada branca era esperada, em decorrência da mistura gasosa rica em  $N_2$  utilizada no plasma. Supostamente este resultado é válido para os demais tempos de nitretação, posto que resultados similares foram obtidos para tempos de tratamento de 1 e 4 horas em ferro com alta porosidade (18 %). As CB das amostras de ferro com 9 e 4.5 % de poros não foram analisadas.

### 5.3.8 - INFLUÊNCIA DO ENCRUAMENTO SUPERFICIAL NA NITRETAÇÃO

A fim de se verificar a influência do encruamento superficial na NPP, uma amostra de ferro com 4.5 % de poros contendo traços de carbono foi extrudada com uma redução de área de 15 %. A figura 31 apresenta a microestrutura da amostra antes e depois do tratamento de nitretação.

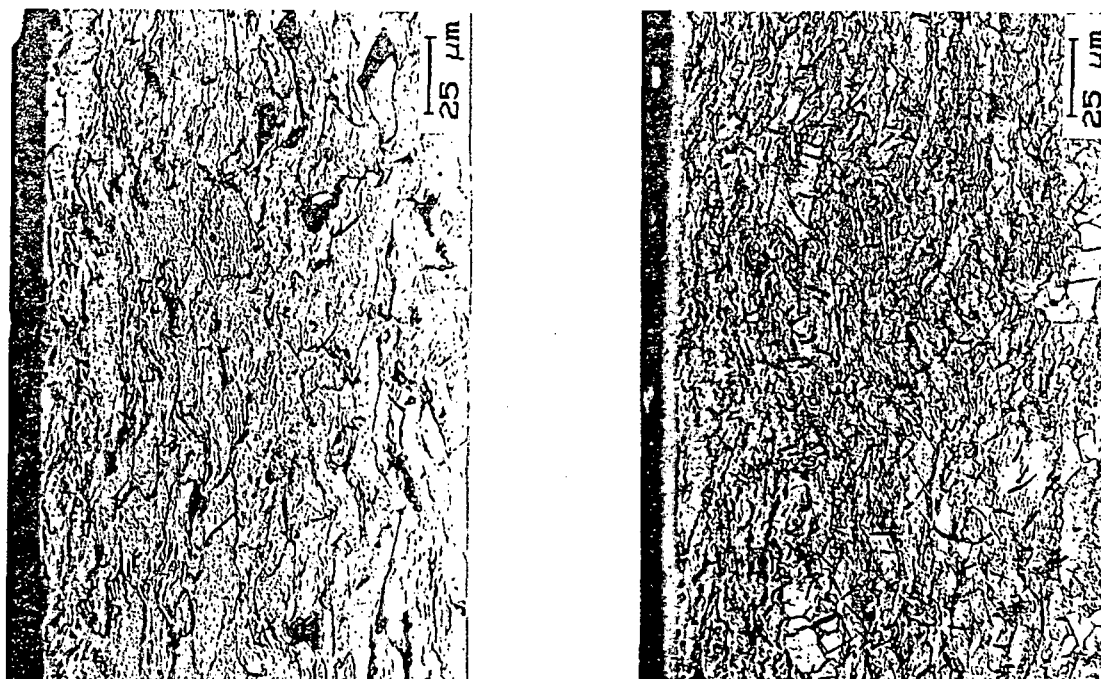
Comparando-se as duas micrografias, observam-se as seguintes características:

- A temperatura e o tempo de nitretação (540°C, 1 hora) não foram suficientes para promover a recristalização da microestrutura;

- A extrusão do material reduz o volume dos poros na superfície de modo significativo, resultando aparentemente numa CB

continua na superfície;

- Na zona de difusão observam-se fases de nitretos precipitadas, igualmente ao material recristalizado.



a)

b)

Figura 31 - Aspecto microestrutural da amostra de ferro extrudada com 15 % de redução em área. a) Apenas encruada, b) Nitretada em mistura rica em N<sub>2</sub> durante 1 hora. Aumento 500x.

O fato de não ter ocorrido a recristalização da região encruada sugere que as reações na interface plasma - superfície são de caráter puramente atômico, não fornecendo energia suficiente para alterações de ordem microscópica (caso da recristalização). A possibilidade de obtenção de CB contínua na superfície do material

tratado, devido a extrusão, poderia garantir a eficiência da CB em serviço. A ausência de descontinuidades nesta camada diminuiria os riscos de arrancamento de material localizado e surgimento de falhas (trincas).

Fica claro que qualquer conclusão obtida a partir deste experimento seria precipitada. Porém, um estudo mais detalhado seria muito interessante. Fica, portanto, como sugestão para trabalhos futuros.

#### 5.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS EM MISTURA POBRE EM NITROGÊNIO

##### 5.4.1 - ASPECTOS OBSERVADOS EM MICROSCOPIA ÓTICA

A análise metalográfica das amostras de ferro com porosidade de 18, 9 e 4.5 % e de Fe-C, nitretadas em mistura pobre em N<sub>2</sub> durante 8 horas, evidenciou a formação de CB muito irregulares, praticamente inexistentes em certos pontos (espessuras inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ) e consideravelmente espessas em outros (espessuras superiores a 10  $\mu\text{m}$ ). A figura 32 detalha este fato.

Apesar da irregularidade na CB, notou-se um desenvolvimento normal da zona de difusão, tendo sido observada precipitação de nitreto para profundidades de 340, 460 e 620  $\mu\text{m}$  para as amostras de ferro com 18, 9 e 4.5% de poros respectivamente.

Os perfis de microdureza realizados nestas amostras não são aqui apresentados na forma de gráficos, porém estes perfis podem ser encontrados no anexo 1, na forma de tabelas, juntamente com os demais resultados.

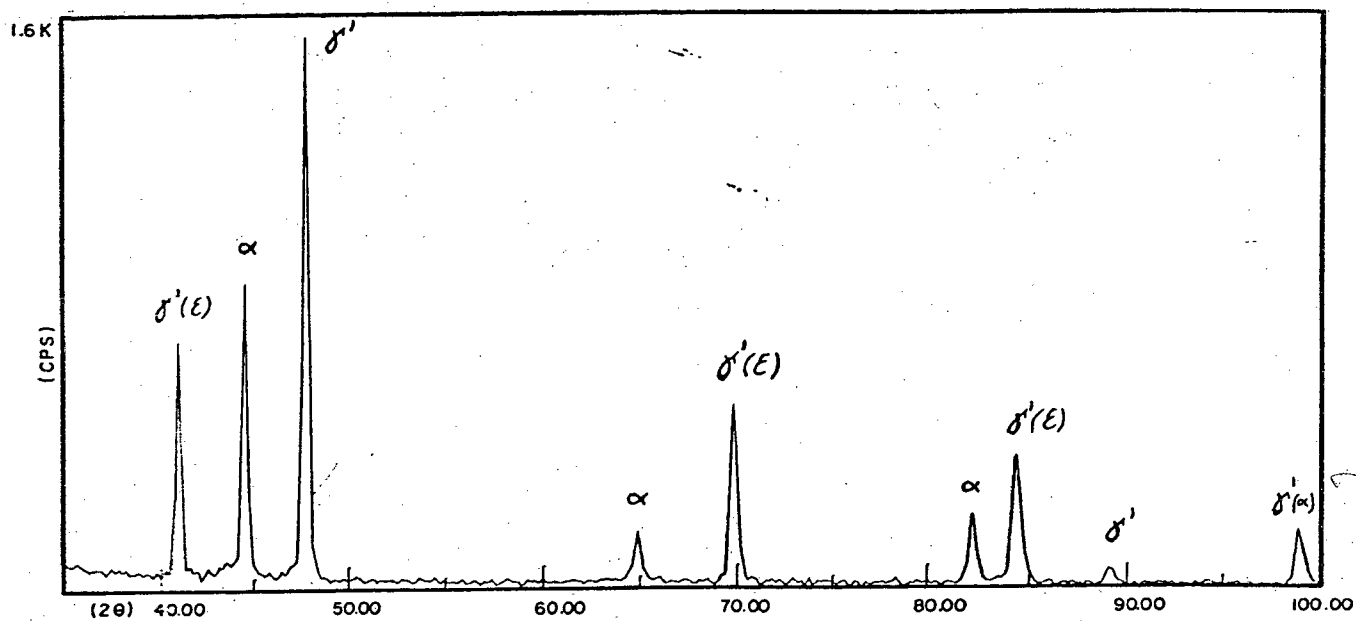


Figura 32 - Aspecto da CB em ferro com 4.5 % de poros, nitretado em mistura pobre em N<sub>2</sub> durante 8 horas. Aumento 500x.

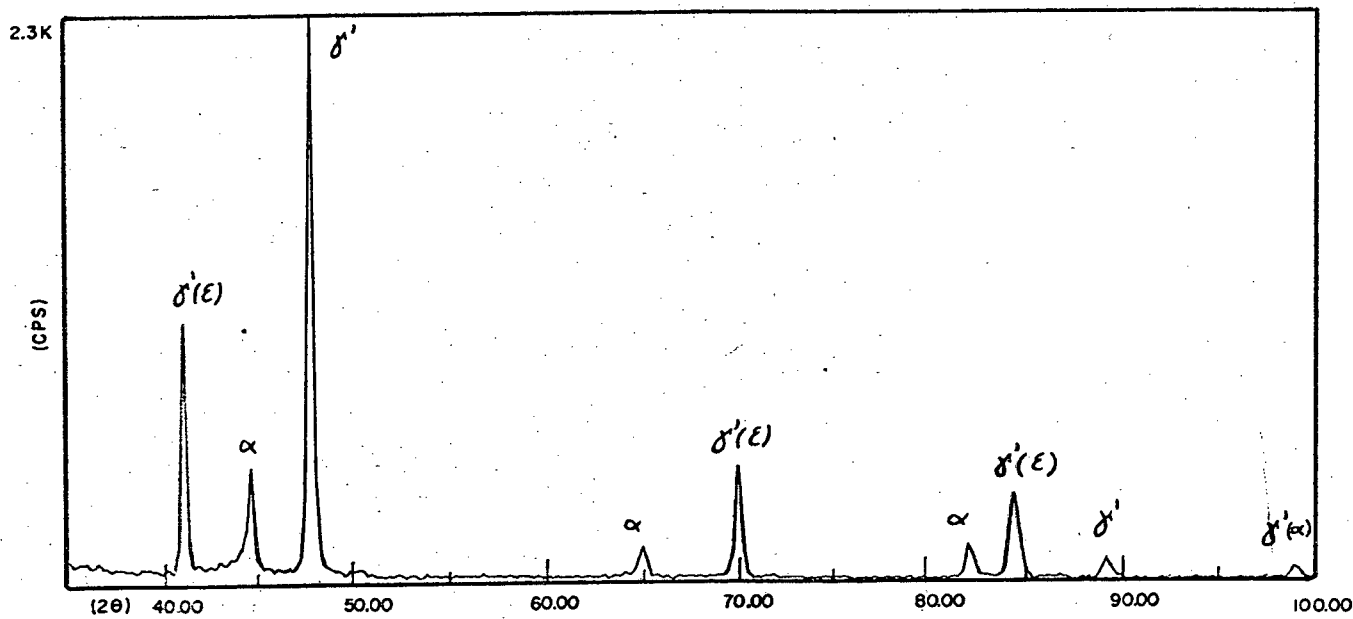
#### 5.4.2 - FASES PRESENTES NA CAMADA BRANCA

Foram analisadas duas amostras por difratometria de raio-x (DRX), uma de ferro e a outra de Fe-C, a fim de se determinar as fases constituintes da CB. Na figura 33 encontram-se os difratogramas obtidos.

Observa-se que ambas as amostras apresentaram CB monofásicas, constituídas pela fase Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ . Este resultado é importante por mostrar a tendência acertada da relação existente entre a composição do plasma e as fases formadoras da CB, apresentada por [3,60], conforme visto no ponto 3.2.4. Apesar disto, esta relação deve servir apenas como indicativo e não ser usada como regra, uma vez que a formação de diferentes fases nitretos na CB é função também dos demais parâmetros do plasma, além da composição do material tratado. A ocorrência da fase Fe- $\alpha$  confirma a pequena espessura da CB.



a)



b)

Figura 33 - Raios-x de amostras nitretadas em mistura pobre em N<sub>2</sub>.

a) Ferro com 4.5 % de poros, b) Fe-C (6.5 % de poros).

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### ASPECTOS GERAIS

Constatou-se a viabilidade da utilização do processo de NPP no tratamento de componentes de ferro e aço - carbono obtidos por MP.

De um modo geral, pôde-se observar ainda que, a porosidade residual inerente a estes materiais não compromete de modo significativo o desenvolvimento das camadas de nitreto.

O tamanho de grão tende a aumentar com a densidade do material. As duas etapas adicionais do processo de dupla compactação, a pré-sinterização e a recompactação, acabam favorecendo o fenômeno de crescimento de grão.

As providências tomadas para se produzir amostras de Fe-C microestrutural e quimicamente homogêneas (aço - carbono perlítico, ou com 0.8 % C em peso) não foram suficientes. Sugere-se previamente à etapa de mistura, a realização de secagem e peneiramento da grafita comercial, além do uso de atmosfera com potencial levemente carbonetante na etapa de sinterização.

## NITRETAÇÃO POR PLASMA EM MISTURA RICA EM NITROGÊNIO

### - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A ESPESSURA DA CAMADA BRANCA

a) Quanto maior a porosidade do material, tanto maior se apresenta a espessura da camada branca.

b) Com relação a presença do carbono no ferro, a perlita é um constituinte que promove a formação de camadas brancas mais espessas, se comparadas àquelas obtidas na ferrita.

c) O crescimento da camada branca, a qual apresenta elevados valores de microdureza, não é governado pelo processo de difusão.

d) Em amostras de ferro puro com porosidade da ordem de até 10 %, as máximas espessuras de CB ocorrem para 4 horas de tratamento.

e) Nas amostras de Fe-C, o tempo de tratamento aparentemente não é um parâmetro de grande influência sobre a espessura da camada branca (para tempos superiores a 1 hora).

### - INFLUÊNCIA DA POROSIDADE, DO CARBONO E DO TEMPO DE TRATAMENTO SOBRE A DUREZA DA CAMADA BRANCA

a) O aumento do tempo de tratamento leva a uma diminuição da dureza da camada branca.

b) Pode-se considerar que a porosidade do material não exerce influência na microdureza das camadas.

c) A camada branca tem sua dureza aumentada quando o

carbono está presente no material.

**- INFLUÊNCIA DA POROSIDADE SOBRE A PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE AGULHAS DE NITRETO NAS AMOSTRAS DE FERRO PURO**

A profundidade de precipitação de agulhas de nitreto mostrou a tendência de diminuir com o aumento da porosidade do material e teve seus máximos verificados para 4 horas de tratamento.

**- ASPECTOS RELATIVOS À ZONA DE DIFUSÃO**

a) É característico dos materiais estudados uma queda abrupta da dureza, referente à transição da camada branca para o início da zona de difusão ao longo da seção transversal do componente.

b) O endurecimento desta camada não é muito acentuado, superando em média apenas 50 MHV10 a dureza do núcleo das amostras de ferro puro.

c) As técnicas de medição utilizadas não foram adequadas para a determinação da profundidade de difusão do nitrogênio nas amostras de Fe-C.

d) O aumento da profundidade de nitretação, ou camada nitretada, respeita o caráter difusivo do processo de nitretação.

e) Evidenciou-se a tendência do endurecimento por solução sólida ocorrer, de modo mais efetivo, para o ferro com baixa porosidade, da ordem de até 10 %.



## - ASPECTOS MICROESTRUTURAIS E SUPERFICIAIS DA CAMADA BRANCA EM AMOSTRAS DE FERRO PURO

Em amostras com porosidade superior a 5 % admite-se o fechamento, pela camada branca, de canais que interligam os poros situados nos primeiros microns de profundidade. A possibilidade de preenchimento destes na superfície nitretada é moderada, mesmo nas amostras de 4.5 %, sendo o tamanho do poro o principal limitante na obtenção de camadas brancas contínuas.

### NITRETAÇÃO POR PLASMA EM MISTURA POBRE EM NITROGÊNIO

a) A nitretação em mistura pobre em N<sub>2</sub>, para os parâmetros estudados, tende a produzir formação de camada branca muito irregular, comparando-se àquelas obtidas na nitretação em mistura rica em N<sub>2</sub>.

b) Observou-se um desenvolvimento normal da camada de difusão nesta mistura de tratamento, apesar da não uniformidade da camada branca.

### INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DO PLASMA SOBRE AS FASES QUE COMPÕEM A CAMADA BRANCA

a) Para nitretação em mistura pobre em N<sub>2</sub>, a camada branca tende a se constituir essencialmente da fase Fe<sub>4</sub>N - γ'.

b) Para nitretação em mistura rica em N<sub>2</sub>, tende a ocorrer a formação de camada branca polifásica (Fe<sub>2-3</sub>N - ε + Fe<sub>4</sub>N - γ').

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Da análise final, considerando-se todos os resultados, pode-se ainda obter as seguintes conclusões de caráter prático:

a) Como pôde ser verificado, os resultados obtidos para as amostras de ferro puro duplo - compactadas (4.5 % de poros) e para as produzidas por simples compactação a 600 MPa (9 % de poros) foram muito similares. Portanto, do ponto de vista deste trabalho, conclui-se que na fabricação de componentes de ferro obtidos por MP, para fins de tratamento superficial de NPP, o processamento do material por dupla compactação pode ser dispensado. Este resultado garante a manutenção dos custos de produção destes componentes a níveis competitivos, sem a ocorrência de gastos adicionais.

b) Os resultados confirmam que o tempo de nitretação de 2 horas pode ser adotado como o mais indicado, tanto por aspectos econômicos como pelas propriedades obtidas.

## SUGESTÕES

1- Verificar a influência do carbono na forma de solução sólida supersaturada (martensita), na obtenção de camadas nitretadas por plasma.

2- Verificar a influência do tamanho de grão.

3- Utilizar outras técnicas de análise como microsonda, para obtenção de perfis de concentração de nitrogênio e determinação das fases precipitadas.

4- Através de estudo cristalográfico, verificar a existência de planos ou direções preferenciais de precipitação das

agulhas de nitreto de ferro, pois são muito prováveis.

5- Buscar a otimização das condições de nitretação que possibilitem a obtenção de camadas brancas monofásicas no ferro puro sinterizado.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [ 1] TOSIC, M.M., et alli. *Plasma Nitriding of Powder Metal Steel*. Vacuum, V.40, N.1, pp.131-134, 1990.
- [ 2] REMBGES, W.. *Plasmanitriding of PM Parts*. MPR, pp.765-768, Nov. 1988.
- [ 3] BOCCHINI, G.F., et alli. *Ion Nitriding of Sintered Steel - Present Situation and Perspectives*. MPR, V.45, N.11, pp.772-778 1990.
- [ 4] ROSSO, M., et alli. *Plasma Nitriding and Nitrocarburising of Sintered Steels*. Proc. "PM into 1990's" - Londres, pp. 264-265, July 1990.
- [ 5] MOLINARI, A., BOCCHINI, G.F., et alli. *Microstructural and Mechanical Characterization of Ion - Nitrided Surfaces of Sintered Steels*. Proc. "PM into 1990's" - Londres, pp.407-414, July 1990.
- [ 6] BAS, J.A., et alli. *Nitriding Applied to P/M Parts*. PM 86, International Powder Metallurgy Conference and Exhibition. Dusseldorf, Germany, "Horizons of Powder Metallurgy", Part 1 - Verlag Schmid GmbH, Freiburg, pp.365-368, 1986.

- [ 7] RIE, K. T., et alli. *Surface Treatment of PM - Materials by Plasma Nitrocarburizing*. PM 86, Intern. Powder Metallurgy Conf. and Exhibition. Dusseldorf, Germany, Part 1 - Verlag Schmid GmbH, Freiburg, pp.361-364, 1986.
- [ 8] MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., et alli. *Aços Sinterizados Nitretados por Plasma: Efeito do Elemento Si nas Características da Camada Nitretada*. Anais X CBECIMAT, UNICAMP, Águas de Lindóia - SP, Dez 1992.
- [ 9] JOHNSON, P. K.. *Powder Metallurgy Technology Review - 1991*. The International Journal of Powder Metallurgy, V.27, N.2, pp.163 - 167, 1991.
- [10] KOHNO, T., et alli. *Powder Metallurgy in Japan*. The Intern. Journal of Powder Metallurgy, V.28, N.1, pp.87-92, 1992.
- [11] WHITE, D. G.. *Exploring New P/M Horizons*. The International Journal of Powder Metallurgy, V.28, N.3, pp.229-232, 1992.
- [12] REMBGES, W., et alli. *Ion Nitriding Application Growth for Automotive Components*. Metallurgia, pp.177-178, May 1991.
- [13] KLEIN, A. N.. *Desenvolvimento de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma*. PADCT - Projeto de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1991.

- [14] KLEIN, A. N. . *Notas de Aula da Cadeira "Metalurgia do Pó"*. CPGEM-UFSC, 1990.
- [15] LENEL, F. V. . *Powder Metallurgy - Principles and Applications*. Metals Powder Industry Federation, 1980.
- [16] ZAPATA, W. C. . *Estado Atual da Metalurgia do Pó*. *Metalurgia - ABM* V. 43, N. 361, Dez 1987.
- [17] MARCONDES, P. V. P. . *Caracterização Mecânico - Microestrutural de Liga Ferrosa Sinterizada em Baixa Temperatura*. Dissertação, CPGEM-UFSC, Dez 1991.
- [18] HOEGANAES IRON POWDER. *Catálogo do pó ASC 100.29*, Oct 1980.
- [19] ASTM, METALS HANDBOOK. *Powder Metallurgy*, V.7, 9th ed. 1984.
- [20] BERNARDINI, P. A. N. . *Projeto, Desenvolvimento e Avaliação de Liga Ferrosa Sinterizada Vizando Redução de Custo de Fabricação*. Tese, CPGEM-UFSC, Nov 1992.
- [21] GERMAN, R. M. . *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press - New York, 1985.
- [22] KLEIN, A. N. , et alli. *Development of New High Strength Sintered Steels Containing Silicon and Manganese*. *MPR*, V.39, N.6, Jun 1984.

- [23] WILYMAN, P.R.. *Sintering with Nitrogen Based Atmospheres*. Powder Metallurgy, V.28, N.2, pp.85-89, 1985.
- [24] BERNARDINI, P.A.N.. *Cinética de Sinterização em Baixa Temperatura*. Proposta de tese submetida ao CPGEM-UFSC, Dez 1990
- [25] KUHN-ARROYO, I., KLEIN, A.N.. *Propriedades Mecânicas de Aços Sinterizados: Parâmetros de Influência*. Anais III ETUAN, V.2, pp.173-183, Dez 1989.
- [26] BOCCHINI, G.F.. *Influences of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials*. MPR, pp.829-832, Nov 1986.
- [27] HAMIUDDIN, Md.. *Correlation between Mechanical Properties and Porosity of Sintered Iron and Steels - A Review*. Powder Metallurgy International, V.18, N.2, pp.73-76, 1986.
- [28] DRUDOVA, E., et alii. *Influence of Sintering Conditions upon the Porosity and the Strength of Compacts*. Powder Metallurgy International, V.3, N.4, pp.183-185, 1971.
- [29] SALAK, A., et alii. *The Dependence of Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts upon Porosity*. Powder Metallurgy, V.6, N.3, pp.128-132, 1974.
- [30] HAYNES, R., et alii. *Effect of Porosity and Sintered Conditions on Elastic Constants of Sintered Irons*. Powder Metallurgy, V.32 N.1, pp.47-52, 1989.

- [31] KÜHN-ARROYO, I., KLEIN, A. N., et alli. *Recentes Avanços na Técnica de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa*. Anais VII CBECIMAT UFSC, Florianópolis - SC, pp.357-361, Dez 1986.
- [32] KÜHN-ARROYO, I.. *Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós: Estudo da Cinética, Modelação e Determinação Experimental*. Tese, CPGEM-UFSC, Out 1992.
- [33] MALISKA, A. M.. *Mecanismo de Nitretação Iônica em Aços Sinterizados na Presença de Fase  $\alpha$  e/ou  $\gamma$* . Proposta de tese submetida ao CPGEM-UFSC, Out 1991.
- [34] BELL, T.. *Surface Treatment and Coating of PM Components*. Powder Metallurgy, V.34, N.4, pp.253-258, 1991.
- [35] BRUNATTO, S. F., MUZART, J. R. L., KLEIN, A. N.. *Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado*. Anais X CBECIMAT, UNICAMP, Águas de Lindóia - SP, Dez 1992.
- [36] SPALVINS, T.. *Plasma Assisted Surface Coating / Modification Processes: An Emerging Technology*. International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, USA, Sep 1986. ASM, pp.189-198, 1987.
- [37] CHAPMAN, B. N.. *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1980.



- [38] MUZART, J. R. L. . *Notas de aula da cadeira "Tópicos Especiais em Física: Plasma"*. CPGFIS-UFSC, 1990.
- [39] EDENHOFER, B. . *Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding Part 1. Heat Treatment of Metals, V.1, pp.23-29, 1974.*
- [40] GRÜN, R. , et alli. *Plasma Nitriding in Industry - Problems, New Solutions and Limits. Materials Science and Engineering, A 140, pp.435-441, 1991.*
- [41] METIN, E. , et alli. *Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion - Nitriding. Journal of Materials Science, V.22, pp.2782-2788, 1987.*
- [42] HUDIS, M. . *Study of Ion - Nitriding. J. Appl. Phys., V.44, N.4, pp.1489-1496, Apr 1973.*
- [43] TIBBETTS, G. G. . *Role of Nitrogen Atoms in "Ion - Nitriding". J. Appl. Phys., V.45, N.11, pp.5072-5073, Nov 1974.*
- [44] RICARD, A. . *Discharges in N<sub>2</sub> Flowing Gas for Steel Surface Nitriding. Revue Phys. Appl., V.24, pp.251-256, Mar 1989.*
- [45] PETITJEAN, L. , et alli. *Emission Spectroscopy Study of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Glow Discharge for Metal Surface Nitriding. J. Phys. D: Appl. Phys., V.17, pp.919-929, 1984.*

- [46] BOUGDIRA, J., et alii. *Effects of Hydrogen on Iron Nitriding in a Pulsed Plasma*. J. Phys. D: Appl. Phys., V.24, pp.1076-1080, 1991.
- [47] HANSEM, M., et alii. *Constitution of Binary Alloys*. New York, McGraw-Hill, 1958.
- [48] FRISK, K.. *A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems*. Calphad, V.15, N.1, pp.79-106, 1991.
- [49] JACK, K. H.. *The Iron - Nitrogen System: The Crystal Structures of  $\epsilon$  - Phase Iron Nitrides*. Acta Cryst., V.5, pp.404-411, 1952.
- [50] FIGUEIREDO, R. S.. *Análise de Superfície em Aços Nitretados por Espectroscopia Mossbauer*. Dissertação, CPGFIS-UFSC, Jun 1991.
- [51] HONEYCOMBE, R. W. K.. *Aços, Microestruturas e Propriedades*. Lisboa Fund. Calouste Gulbenkian, 1982.
- [52] CHIAVERINI, V.. *Aços e Ferros Fundidos*. SP, ABM - 5 ed., 1987.
- [53] EDENHOFER, B.. *Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen Außerhalb des Gewöhnlichen Temperaturbereichs - Teil 2: Behandlungen bei Hohen Temperaturen (oberhalb von 580°C)*. HTM, V. 30, N. 4, pp.204-208, 1975.

- [54] ECKSTEIN, H. J.. *Wärmebehandlung von Stahl - Metallkundliche Grundlagen*. Leipzig, VEB Deutscher, Verlag für Grundstoffindustrie, 1980.
- [55] EDENHOFER, B.. *Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding Part 2*. HTM, V.2, pp.59-67, 1974.
- [56] DU, H., et alli. *An Assessment of the Fe-C-N System*. Z. Metallkde, V.82, N.4, pp.310-316, 1991.
- [57] JACK, K. H.. *Binary and Ternary Interstitial Alloys - Part 2: The Iron-Carbon-Nitrogen System*. Proc. Roy. Soc., A, V.195, pp.41-55, 1948.
- [58] EDENHOFER, B.. *Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen Außerhalb des Gewöhnlichen Temperaturbereiches - Teil 2: Behandlungen bei Niedrigen Temperaturen (unterhalb von 500°C)*. HTM, V.30, N.1, pp.21-24, 1975.
- [59] ROBINO, C. V., et alli. *Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels*. Materials Science and Engineering, V.59, pp.79-90 1983.
- [60] EDENHOFER, B.. *Production Ionitriding*. Metal Progress, pp.38-42, Mar 1976.
- [61] ASM COMMITTEE ON NITRIDING. *Case Hardening of Steel*. Metals Handbook, pp.146-163, 1986.

[62] KHALEGHI, M., et alii. *Sintering and Heat Treatment of Steels Made from a Partially Prealloyed Iron Powder*. Powder Metallurgy V.28, N.4, pp.217-223, 1985.

[63] STRYDOM, I.R., et alii. *Surface Layer on Fe Formed During Plasma Nitriding Studied by XPS and Reflection EELS*. Surface and Interface Analysis, V.12, pp.211-217, 1988.

## ANEXO I

### 1) CICLO TÉRMICO DE SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO OBTIDAS POR SIMPLES COMPACTAÇÃO A 330 E A 600 MPa

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	28	65	477	225	1098
5	30	75	500	235	1127
10	32	120	500	245	1150
15	46	125	535	305	1150
20	80	135	623	310	1119
25	136	145	715	315	1068
30	205	155	784	320	1001
35	272	165	847	325	905
40	331	175	905	330	785
45	382	185	945	355	599
50	415	195	997	365	351
55	442	205	1028	370	276
60	461	215	1069		

### 2) CICLOS TÉRMICOS DE PRÉ-SINTERIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO OBTIDAS POR DUPLA COMPACTAÇÃO A 600 MPa

#### PRÉ-SINTERIZAÇÃO

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	31	90	500	150	850
5	58	100	564	180	850
10	113	105	617	185	829
15	191	110	664	190	796
20	270	115	707	195	752
25	346	120	742	200	689
30	402	125	776	205	598
35	452	130	813	210	460
40	485	135	839	215	360
45	500	140	845		

### SINTERIZAÇÃO

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	28	50	902	155	1063
5	36	55	986	160	995
10	52	60	1045	165	902
15	77	65	1085	170	742
20	123	70	1113	175	560
25	205	75	1128	180	427
30	332	80	1142	185	407
35	496	85	1150	190	318
40	661	145	1150	195	254
45	795	150	1118		

### 3) CICLOS TÉRMICOS DE PRÉ-SINTERIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE Fe-C OBTIDAS POR DUPLA COMPACTAÇÃO A 600 MPa

#### PRÉ-SINTERIZAÇÃO

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	28	95	500	175	842
5	46	100	532	180	805
10	64	105	563	185	764
15	116	110	607	190	704
20	169	115	650	195	601
25	251	120	694	200	465
30	333	125	737	205	367
35	384	130	781	210	318
40	436	135	814	215	270
45	473	140	850	220	222
50	500	170	850		

#### SINTERIZAÇÃO

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	30	35	1076	125	988
5	41	40	1110	130	880
10	123	45	1131	135	693
15	357	50	1150	140	553
20	643	110	1150	145	426
25	883	115	1121	150	340
30	1015	120	1056	155	253

4) MEDIDAS DA ESPESSURA E DUREZA DA CAMADA BRANCA DE AMOSTRAS  
NITRETADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 1 HORA

MATERIAL	ESPESSURA (μm)	MICRODUREZA (MHV10)
Ferro puro 18 % poros	6.6 ± 0.5	800 ± 70
Ferro puro 9 % poros	6.2 ± 0.6	840 ± 50
Ferro puro 4.5 % poros	5.4 ± 0.7	850 ± 40
Ferro - Carbono	9.1 ± 1.5	940 ± 90

5) MEDIDAS DA ESPESSURA E DUREZA DA CAMADA BRANCA DE AMOSTRAS  
NITRETADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 2 HORAS

MATERIAL	ESPESSURA (μm)	MICRODUREZA (MHV10)
Ferro puro 18 % poros	7.3 ± 0.8	760 ± 40
Ferro puro 9 % poros	6.4 ± 0.4	810 ± 60
Ferro puro 4.5 % poros	6.2 ± 0.8	790 ± 60
Ferro - Carbono	9.2 ± 1.1	860 ± 80

6) MEDIDAS DA ESPESSURA E DUREZA DA CAMADA BRANCA DE AMOSTRAS  
NITRETADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 4 HORAS

MATERIAL	ESPESSURA (μm)	MICRODUREZA (MHV10)
Ferro puro 18 % poros	8.6 ± 1.0	780 ± 40
Ferro puro 9 % poros	7.3 ± 0.7	780 ± 80
Ferro puro 4.5 % poros	7.1 ± 0.9	790 ± 10
Ferro - Carbono	8.8 ± 1.3	800 ± 40

7) MEDIDAS DA ESPESSURA E DUREZA DA CAMADA BRANCA DE AMOSTRAS  
NITRETADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 8 HORAS

MATERIAL	ESPESSURA (μm)	MICRODUREZA (MHV10)
Ferro puro 18 % poros	9.9 ± 2.5	740 ± 50
Ferro puro 9 % poros	6.7 ± 0.7	720 ± 40
Ferro puro 4.5 % poros	6.7 ± 1.4	720 ± 30
Ferro - Carbono	9.7 ± 1.2	790 ± 25

8) MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE NITRETO E DA  
PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO EM AMOSTRAS TRATADAS EM MISTURA RICA  
EM N<sub>2</sub> DURANTE 1 HORA

MATERIAL	PROF. PRECIPIT. (μm)	PROF. NITRET. (μm)
Ferro puro 18 % poros	300 ± 30	420
Ferro puro 9 % poros	370 ± 30	540
Ferro puro 4.5 % poros	430 ± 15	540

9) MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE NITRETO E DA  
PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO EM AMOSTRAS TRATADAS EM MISTURA RICA  
EM N<sub>2</sub> DURANTE 2 HORAS

MATERIAL	PROF. PRECIPIT. (μm)	PROF. NITRET. (μm)
Ferro puro 18 % poros	380 ± 25	480
Ferro puro 9 % poros	475 ± 35	540
Ferro puro 4.5 % poros	520 ± 70	590



10) MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE NITRETO E DA PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO EM AMOSTRAS TRATADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 4 HORAS

MATERIAL	PROF. PRECIPIT. (μm)	PROF. NITRET. (μm)
Ferro puro 18 % poros	445 ± 40	630
Ferro puro 9 % poros	560 ± 30	710
Ferro puro 4.5 % poros	600 ± 30	700

11) MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DE PRECIPITAÇÃO DE NITRETO E DA PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO EM AMOSTRAS TRATADAS EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub> DURANTE 8 HORAS

MATERIAL	PROF. PRECIPIT. (μm)	PROF. NITRET. (μm)
Ferro puro 18 % poros	400 ± 40	850
Ferro puro 9 % poros	445 ± 55	840
Ferro puro 4.5 % poros	600 ± 55	890

12) PERFIS DE MICRODUREZA

(MHV = MICRODUREZA VICKERS, x(μm) = PROFUNDIDADE DA IMPRESSÃO)

FERRO PURO 18 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 1 HORA

MHV10	800	430	215	215	205	210	195	180	150	145	130
x(μm)	4	6.6	20	45	100	210	370	420	540	700	950

FERRO PURO 18 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 2 HORAS

MHV10	760	360	200	200	180	185	180	170	158	140	130
x(μm)	3.6	7.3	15	55	220	380	480	600	710	900	1050

FERRO PURO 18 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 4 HORAS

MHV10	780	400	200	200	185	180	185	180	160	145
x(μm)	5.1	8.6	15	30	85	250	450	630	780	1120

FERRO PURO 18 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	740	445	190	190	190	195	185	180	175	165
x(μm)	5.6	9.9	15	30	90	250	470	850	1032	1320

FERRO PURO 9 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 1 HORA

MHV10	840	530	215	215	210	205	180	168	140	135
x(μm)	2.7	6.2	20	55	110	380	540	650	930	1350

FERRO PURO 9 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 2 HORAS

MHV10	810	470	190	190	180	180	180	164	150	140
x(μm)	3.6	6.4	15	55	220	380	540	712	870	1150

FERRO PURO 9 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 4 HORAS

MHV10	780	430	187	187	185	183	180	167	160	
x(μm)	4	7.3	20	45	265	590	710	920	1245	

FERRO PURO 9 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	720	400	180	180	180	185	185	180	174	160
x(μm)	3.8	6.7	15	35	150	310	520	840	960	1300

FERRO PURO 4.5 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 1 HORA

MHV10	850	440	182	183	181	183	180	163	156	137
x(μm)	3.5	5.4	50	160	330	490	540	710	930	1200

FERRO PURO 4.5 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 2 HORAS

MHV10	790	500	192	183	187	187	180	173	164	158	143
x(μm)	3.5	6.2	50	220	380	540	590	710	870	1030	1200

FERRO PURO 4.5 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 4 HORAS

MHV10	790	495	220	200	190	190	184	180	171	162	156
x(μm)	5.0	7.1	25	120	380	520	600	700	870	1090	1350

FERRO PURO 4.5 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	720	360	207	207	198	190	180	170	160	150
x(μm)	3.0	6.7	20	80	320	620	890	1050	1220	1350

DESVIO PADRÃO MÉDIO DAS MEDIDAS DE DUREZA NA CAMADA DE DIFUSÃO PARA AS AMOSTRAS DE FERRO PURO = ± 10 MHV10

DUREZA DA FERRITA NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO = 130 MHV10

FERRO - CARBONO, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 1 HORA

MHV10	940	520	290	288	300	245
x(μm)	4.5	9.1	20	50	220	450

FERRO - CARBONO, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 2 HORAS

MHV10	860	450	257	302	307	285
x(μm)	5.6	9.2	30	60	200	380

FERRO - CARBONO, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 4 HORAS

MHV10	800	450	260	234	250
x(μm)	5.5	8.8	50	200	450

FERRO - CARBONO, NITRETAÇÃO EM MISTURA RICA EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	790	470	358	277	289	271	325	274
x(μm)	6.5	9.7	50	160	270	550	800	1000

DUREZA DA PERLITA NAS AMOSTRAS DE Fe-C = 280 ± 25 MHV10

FERRO PURO 18 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA POBRE EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	207	207	196	188	188	185	175	165	160	156
x(μm)	15	50	160	270	380	540	700	930	1140	1360

FERRO PURO 9 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA POBRE EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	186	189	184	178	172	166	159	140
x(μm)	50	220	380	600	820	1035	1250	1400

FERRO PURO 4.5 % POROS, NITRETAÇÃO EM MISTURA POBRE EM N<sub>2</sub>, 8 HORAS

MHV10	190	188	185	170	160	140
x(μm)	50	320	540	700	930	1200