

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

**INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA E DO
OXIGÊNIO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO
POR PLASMA EM AÇOS SINTERIZADOS**

**Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Mecânica**

ANA MARIA MALISKA

OUTUBRO DE 1995

**INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA E DO OXIGÊNIO
NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA
EM AÇOS SINTERIZADOS**

ANA MARIA MALISKA

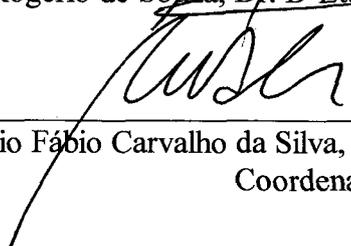
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

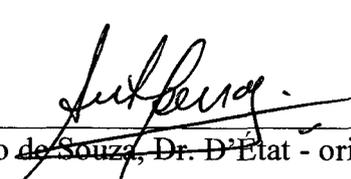


Prof. Antônio Rogério de Souza, Dr. D'Etat - Orientador

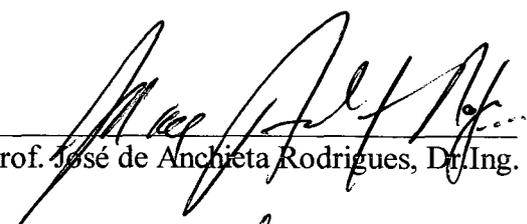


Prof. Antônio Fábio Carvalho da Silva, Dr. Eng. Mec.,
Coordenador do Curso

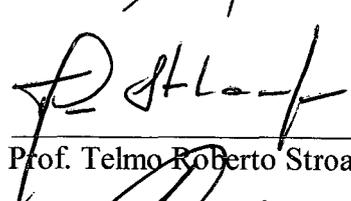
BANCA EXAMINADORA



Prof. Antônio Rogério de Souza, Dr. D'Etat - orientador



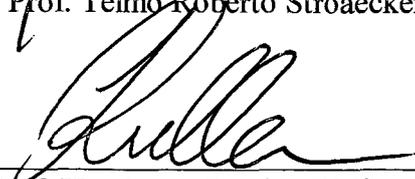
Prof. José de Anchieta Rodrigues, Dr. Ing.



Prof. Telmo Roberto Stroaecker, Dr.



Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.



Prof. Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.

*Ao Clovis,
Karina e Clovis Jr.*

Agradecimentos

Aos professores Antônio Rogério de Souza e Aloísio Nelmo Klein pela proposição do tema e orientação.

Ao prof. Joel L. R. Muzart pelas sugestões e discussões de idéias.

Aos bolsistas Adriano Moreno e Giovani Tosi pela ajuda na preparação das metalografias e ao Hannes na preparação das figuras.

Ao Clovis Jr. sempre prestativo na solução dos problemas digitação com o TEX.

A todos os colegas do LABMAT que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese.

A CAPES pela bolsa de estudos e a FINEP pelo apoio financeiro concedido.

Aos meus filhos, Karina e Clovis Jr., pelo incentivo.

E, sobretudo, agradeço ao meu esposo Clovis pela motivação e muita paciência durante estes anos de realização do trabalho.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
1. Introdução	01
1.1. Introdução	01
1.2. Revisão Bibliográfica e Objetivos	03
1.3. Delineamento da Tese	06
2. Fundamentação teórica	07
2.1. Metalurgia do Pó Ferrosa	07
2.1.1. Importância e Aplicações dos Aços Sinterizados	07
2.1.2. Obtenção de Componentes à partir da Metalurgia do Pó (MP)	08
2.1.3. Elementos de liga, Homogeneização e Propriedades Mecânicas	11
2.2. Tratamentos Termoquímicos de Nitretação	13
2.2.1. Características dos Processos Convencionais de Nitretação	14
2.2.2. Técnicas Convencionais de Nitretação	21
2.2.3. Nitretação em Descargas Elétricas	25
2.2.4. Tratamentos Superficiais em Componentes Obtidos pela MP	28
2.3. Nitretação por Plasma	30
2.3.1. Descargas Elétricas	30
2.3.2. Reações no Plasma	33
2.3.3. Reações na Bainha Catódica	35
2.3.4. Reações do Plasma com a Superfície	36
2.3.5. Mecanismo de Formação da Camada Nitretada	39
2.3.6. Crescimento da Camada Nitretada	44
2.3.7. Características da Camada Nitretada	45

3. Procedimento experimental	48
3.1. Seleção dos Sistemas de Ligas	48
3.2. Obtenção das Ligas por Metalurgia do Pó	49
3.3. Nitretação por Plasma das Amostras	53
3.4. Caracterização do Plasma e das Amostras	57
4. Caracterização das amostras e discussão dos resultados	58
4.1. Introdução	58
4.2. Sinterização das ligas	58
4.3. Microestrutura das Amostras Sinterizadas	60
4.3.1. Densidade das Amostras Sinterizadas	63
4.4. Microestrutura das Amostras Nitretadas por Plasma	64
4.4.1. Amostras de Fe-puro e de Fe-0,1%C	65
4.4.2. Liga Fe-1,5%Si	66
4.4.3. Liga Fe-4,0%Mn	68
4.4.4. Ligas Fe-1,4%Si-3,2%Mn e Fe-1,4%Si-3,2%Mn- 0,4%C	70
4.4.5. Liga Fe-3,0%Ni	71
4.4.6. Liga Fe-1,5%Mo	73
4.5. Difratoograma de raios-X das Amostras Nitretadas	74
4.6. Microdureza das Amostras Nitretadas	78
4.6.1. Camada Composta	78
4.6.2. Zona de Difusão	80
4.7. Evolução da Camada Nitretada	83
4.7.1. Camada Composta	84
4.7.2. Zona de Difusão	85
4.8. Superfície das Amostras Sinterizadas e Nitretadas	86
4.9. Influência da nitretação por plasma na resistência a corrosão	91

5. Influência do oxigênio na nitretação por plasma	94
5.1. Introdução	94
5.2. Análise microestrutural das amostras	94
5.2.1. Amostras nitretadas por plasma sem adição de oxigênio	94
5.2.2. Amostras nitretadas por plasma com adição de oxigênio	95
5.3. Análise química do plasma	103
5.3.1. Misturas sem oxigênio	104
5.3.2. Misturas com oxigênio	107
5.4. Parâmetros da nitretação por plasma	111
5.5. Correlação entre os parâmetros e as espécies do plasma com a camada nitretada formada	114
6. Conclusões	115
Apêndice 1. Sistemas em Estudo	117
1.1. Sistema Binário Fe-N	117
1.2. Sistemas Metal-Nitrogênio	120
1.3. Sistema Ternário Fe-C-N	122
1.4. Manganês-nitrogênio	123
1.5. Níquel-nitrogênio	124
1.6. Molibdênio-nitrogênio	125
Apêndice 2. Tratamentos Termoquímicos Superficiais	126
2.1. Cementação	126
2.2. Cementação Sólida, líquida e gasosa	129
2.3. Nitrocementação	131
Apêndice 3. Medida de temperatura rotacional	132
3.1. Introdução	132
3.2. Determinação da temperatura rotacional do estado $N_2^+(B)$	133
Referências bibliográficas	137

Resumo

O tratamento superficial de nitretação por plasma em ligas binárias Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Mo e Fe-Ni, obtidas por metalurgia do pó, foi realizado com o objetivo de estudar a influência individual desses elementos de liga nas características da camada nitretada. Foi também estudado o efeito da adição concomitante dos elementos Si-Mn e Si-Mn-C. As amostras foram nitretadas por plasma a 540°C por diferentes tempos (1, 2, 4, 8 e 16 h), numa mistura gasosa 75% N_2 /25% H_2 .

Resultados de microdureza, difratometria de raios-X, microscopia ótica e eletrônica de varredura revelaram que a presença de elementos formadores de nitretos (Si, Mn e Mo) aumenta a dureza da camada nitretada. Já a presença de elemento não formador de nitretos (Ni) possui efeito negativo apesar da grande quantidade de agulhas de nitretos na camada de difusão. A presença de Si na liga provoca uma acentuada penetração da camada composta pelos contornos de partículas e em torno dos poros situados próximos a superfície. O mesmo não ocorre com os demais elementos. Melhores resultados de endurecimento e homogeneização da camada nitretada foram obtidos nas ligas contendo Mn e Mo.

Ensaio de corrosão eletroquímica realizados nas diversas ligas mostraram que o processo de nitretação reduz consideravelmente a velocidade de corrosão nas amostras que contém elementos de liga.

Com o objetivo de analisar a influência de impurezas na formação de camadas nitretadas de Fe puro e ligas Fe-Si e Fe-Ni, foi adicionado oxigênio durante o processo de nitretação, realizada em diferentes misturas N_2/H_2 . Simultaneamente, durante o tratamento, foram realizadas análises do plasma através de espectrometria de massa e espectroscopia ótica, com a finalidade de determinar as concentrações de radicais e a temperatura do plasma. Medidas de impurezas na camada nitretada foram realizadas através de microanálise por energia dispersiva (EDX). Os resultados mostraram que em atmosfera nitretante contendo H_2 a adição de oxigênio praticamente não afeta a formação da camada nitretada. Entretanto, em atmosfera com somente N_2 , a presença de oxigênio tem um efeito negativo acentuado no processo de nitretação.

Abstract

A plasma nitriding treatment has been carried out on binary Fe-Si, Fe-Mn and Fe-Ni sintered steels with emphasis on the individual influence of each element on the behavior of the nitrided layer. The alloys were plasma nitrided at 540°C in mixture ratio of 75% N_2 /25% H_2 for different times (1/2/4/8 and 16 hours).

Results of microhardness, X-ray diffractometry, optical and scanning electron microscopy show that the presence of alloying elements that have high affinity for Nitrogen (Si, Mn and Mo) increases considerably the hardness of the nitrided layer. Meanwhile, the presence of the no nitriding element (Ni) has a negative effect on the microhardness of the nitrided surface despite the great number of nitrided needles in the diffusion layer. In the Fe-Si alloy, the compound layer penetrates through the grain boundaries and surround the pores situated in the diffusion zone near to the surface. Better results of microhardness and homogenization of the nitrided layer were obtained in the alloys containing Mn and Mo.

Corrosion tests carried out in those steels showed that nitriding reduces considerably the corrosion activity in the samples containing some alloy element.

The purpose of this work is also to investigate the influence of oxygen on the nitride layer formation of plain sintered iron, Fe-Si and Fe-Ni sintered alloy. Oxygen was added to the system during the nitriding process, realized in different N_2/H_2 mixture. Simultaneous optical spectroscopy and mass spectrometry analysis were used to monitor the plasma-temperature and the influence of the oxygen during the process in the discharge. The amount of impurities on the nitrided layer was estimated by energy X-Ray microprobe analysis. The results showed that the presence of hydrogen in the mixture inhibit the effect of oxygen, with little modifications on the behavior of the nitrided layer. However, in the pure N_2 atmosphere the presence of oxygen affects significantly the formation of nitrided layer.

Lista de Figuras

Fig. 2.1 - Diagrama de Leher	15
Fig. 2.2 - Concentração calculada C_s no Fe puro em função do tempo de nitre- tação para diversas misturas	16
Fig. 2.3 - Perfil de microdureza esquemático para elementos com diferentes afini- dades pelo nitrogênio	17
Fig. 2.4 - Efeito do Mn, Mo e Si no coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro a 500°C	19
Fig. 2.5 - Efeito do teor de carbono e do elemen. de liga na difusão do nitrogênio .	21
Fig. 2.6 - Dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço	22
Fig. 2.7 - Mudanças de usuários nos diversos processos de tratamento superficial .	29
Fig. 2.8 - Curva característica de descarga luminescente	31
Fig. 2.9 - Distribuição do potencial numa descarga dc	32
Fig. 2.10 - Colisões íon-partícula na bainha catódica	36
Fig. 2.11 - Processos em função da pressão	38
Fig. 2.12 - Mecanismo de formação dos nitretos	40
Fig. 2.13 - Condições para formação de nitretos	44
Fig. 3.1 - Microscopia eletrônica dos pós utilizados	51
Fig. 3.2 - Esquema do dispositivo experimental de nitretação	53
Fig. 3.3 - Onda aplicada na descarga elétrica por plasma	54
Fig. 4.1 - Variação dimensional durante a sinterização de compactados Fe, Fe-Si, Fe-Mn e Fe-Mo	59
Fig. 4.2 - Microscopia ótica das amostras sinteriz.(a) Fe-puro e (b)Fe-0,1%C	60
Fig. 4.3 - Microscopia ótica das ligas sinteriz.(a) Fe-1,5%Si e (b)Fe-4,0%Mn	61
Fig. 4.4 - Microscopia ótica das ligas sinterizadas (a)Fe-1,4%Si-3,2%Mn e (b) Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C	62
Fig. 4.5 - Microscopia ótica das ligas sinteriz.(a) Fe-3,0%Ni e (b)Fe-1,5%Mo	63
Fig. 4.6 - Microscopia ótica das amostras nitret.(a) Fe-puro e (b)Fe-0,1%C	65
Fig. 4.7 - Microscopia ótica da amostra Fe-1,5%Si nitretada durante 2,0 h	66

Fig. 4.8 - Microscopia eletrônica das perlitas situadas na zona de difusão da liga Fe-1,5%Si (a) próxima a superfície e (b) interior	67
Fig. 4.9 - Microscopia eletrônica (a) e ótica (b) da região superficial da camada nitretada da liga Fe-1,5%Si	68
Fig. 4.10 - Microscopia ótica da cam. nitretada da liga Fe-4,0%Mn (a). Em (b) detalhe da superfície com grão de ferrita	69
Fig. 4.11 - Microscopia ótica de secção junto à superfície nitretada da liga Fe-1,5%Si-3,2%Mn (a) e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C (b)	70
Fig. 4.12 - Microscopia ótica da amostra nitretada Fe-3,0%Ni nitretada durante 2,0 h	71
Fig. 4.13 - Região superficial da ca. nitretada da liga Fe-3,0%Ni. Em (a) microscopia ótica da cam. composta dupla e em (b) espectros desta região ...	72
Fig. 4.14 - Microscopia ótica da cam. nitretada por plasma da liga Fe-1,5%Mo ...	73
Fig. 4.15 - Difratoograma da liga sinterizada Fe-1,5%Si	74
Fig. 4.16 - Difratoogramas da liga Fe-1,5%Si nitretada em 2, 4 e 16 h	75
Fig. 4.17 - Difratoogramas da liga Fe-4,0%Mn nitretada em 2, 4 e 8 h	76
Fig. 4.18 - Difratoogramas da liga Fe-3,0%Ni nitretada em 2 e 8 h	77
Fig. 4.19 - Difrato. das ligas Fe-1,4%Si-3,2%Mn (a) e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C nitretadas durante 2 e 16 h	77
Fig. 4.20 - Espectro da camada composta da liga Fe-1,5%Si e Fe-4,0%Mn	79
Fig. 4.21 - Perfil de microdureza das amostras nitretadas por 2 h	81
Fig. 4.22 - Perfil de microdureza das ligas nitretadas durante 2 h	82
Fig. 4.23 - Variação da espessura da camada composta com o aumento do tempo de nitretação para a amostra Fe-1,5%Si	83
Fig. 4.24 - Perfil de microdureza da liga Fe-1,5%Si nitretada por 1, 4 e 16 h	85
Fig. 4.25 - Perfil de microdureza da liga Fe-4,0%Mn nitretada por 1, 4 e 16 h	86
Fig. 4.26 - Microscopia eletrônica da superfície das amostras sinterizadas Fe-puro(a), Fe-1,5%Mo(b), Fe-3,0%Ni(c) e Fe-4,0%Mn(d)	87
Fig. 4.27 - Microscopia eletrônica da superfície sinterizada (a) e nitretada (b) da amostra Fe-puro	88
Fig. 4.28 - Microscopia eletrônica da superfície das amostras nitretadas Fe-3,0%Ni(a), Fe-1,5%Si(b), Fe-4,0%Mn(c) e Fe-1,5%Mo(d)	89

Fig. 4.29 - Microscopia eletrônica da superfície sinterizada da liga Fe-1,5%Mo (a) e espectro da partícula de óxido	90
Fig. 4.30 - Microscopia eletrônica da superfície nitretada da liga Fe-1,5%Mo (a) e espectro da partícula de óxido	90
Fig. 4.31 - Microscopia eletrônica da superfície nitretada da liga Fe-1,5%Si (a) e espectro da partícula de óxido	91
Fig. 4.32 - Microscopia eletrônica da superfície da amostra Fe-puro sinterizada submetida a teste de corrosão	92
Fig. 4.33 - Microscopia eletrônica da superfície das amostras nitretadas antes (a) e após testes de corrosão (b)	93
Fig. 4.34 - Superfície corroída na amostra nitretada Fe-1,5%Mo (a). Em detalhe da mesma região	93
Fig. 5.1 - Microscopia eletrônica da cam. nitretada do Fe puro nitretado durante 2 h na mistura 100%N ₂ (a). Em (b) detalhe da camada composta	95
Fig. 5.2 - Microscopia eletrônica da cam. nitretada(a) e da camada composta(b) da liga Fe-3,0%Ni nitretada durante 2 h na mistura 100%N ₂	96
Fig. 5.3 - Cam. nitretada(a) e cam. composta(b) da amostra de Fe puro nitre- tada na mistura 75%N ₂ /25%H ₂ contendo 4,5%O ₂	98
Fig. 5.4 - Camada nitretada da amostra de Fe puro(a) e Fe-1,5%Si(b), nitretada na mistura 90%N ₂ /10%H ₂ com 3,3% de O ₂	99
Fig. 5.5 - Camada nitretada da amostra de Fe puro, nitretada em 100%N ₂ com 1,9%O ₂ em (a) e com 3,3% de O ₂ em (b)	100
Fig. 5.6 - Espectro da cam. composta(a) e da região externa da zona de difusão(b) na amostra de Fe puro nitretada com 1,9%O ₂ na mistura 100%N ₂	100
Fig. 5.7 - Cam. nitretada(a) e espectro da zona de difusão próximo a cam. com- posta(b) da liga Fe-3,0%Ni em mistura 100%N ₂ contendo 1,9%O ₂	101
Fig. 5.8 - Camada nitretada da amostra Fe-1,5%Si em mistura 100%N ₂ com 1,9%O ₂ (a) e 3,3%O ₂ (b)	102
Fig. 5.9 - Espectro de massa do gás residual na câmara (a), na descarga 90%N ₂ /10%H ₂ (b) e na descarga N ₂ puro (c)	105
Fig. 5.10 - Espec. de massa residual da câmara (a), da descarga 90%N ₂ /10%H ₂ com 1,3%O ₂ (b) e da descarga N ₂ puro contendo 1,3%O ₂ (c)	108

Fig. 5.11 - Espec. de massa residual da câmara (a), da descarga 90% N_2 /10% H_2 com 4,5% O_2 (b) e para descarga N_2 puro contendo 4,5% O_2 (c)	108
Fig. 5.12 - Parâmetros da descarga	112
Fig. 7.1 - Diagrama de equilíbrio Fe-N	118
Fig. 7.2 - Estrutura cristalográfica da fase γ (a), fase ϵ (b) e fase ξ (c)	119
Fig. 7.3 - Transições da fase γ a baixas temperaturas	119
Fig. 7.4 - Célula CFC de nitretos (a) MeN , (b) Me_4N e (c) célula HCP de nitretos Me_3N	121
Fig. 7.5 - Energia livre de formação dos nitretos	122
Fig. 7.6 - Secções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-C-N a 500°C(a) e a 550°C(b)	123
Fig. 7.7 - Diagrama de equilíbrio Mn-N	124
Fig. 7.8 - Diagrama de equilíbrio Mo-N	125
Fig. 8.1 - Perfis de dureza de camadas cementadas com temperaturas de têmpera direta de 925°C (a) e de 800°C (b) dotfill 128	
Fig. 9.1 - Espectro rotacional de emissão do ramo R da banda 0-0 do primeiro sistema negativo do N_2/H_2	134
Fig. 9.2 - Gráfico experimental de $I(N')/N'$ em função de $N'(N' + 1)$	135

Lista de Tabelas

Tab. 3.1 - Composição dos pós usados em % em peso	49
Tab. 3.1 - Composições das ligas e parâmetros de sinterização	50
Tab. 3.3 - Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 75% N_2 /25% H_2	56
Tab. 3.4 - Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 90% N_2 /10% H_2	56
Tab. 3.3 - Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 100% N_2	56
Tab. 4.1 - Densidade e porosidade das amostras sinterizadas	64
Tab. 4.2 - Microdureza e espessura da camada composta nas diversas ligas estudadas	78
Tab. 4.3 - Microdureza e espessura da camada composta nas diversas ligas estudadas	84
Tab. 5.1 - Caracterização da camada nitretada do Fe puro com adição de impureza	96
Tab. 5.2 - Caracterização da camada nitretada do Fe-1,5%Si com adição de impureza	97
Tab. 5.3 - Caracterização da camada nitretada do Fe-3,0%Ni com adição de impureza	97
Tab. 7.1 - Fases do sistema Fe-N em temperatura inferior a 590°C	120
Tab. 9.1 - Temperaturas rotacionais obtidas na mistura 75% N_2 /25% H_2 com diferentes concentrações de O_2	136
Tab. 9.2 - Temperaturas rotacionais obtidas na mistura 90% N_2 /10% H_2 com diferentes concentrações de O_2	136
Tab. 9.1 - Temperaturas rotacionais obtidas na mistura 100% N_2 com diferentes concentrações de O_2	136

CAPÍTULO UM

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

A produção em série de peças de ferro e aço por metalurgia do pó, por ser uma alternativa atraente do ponto de vista econômico, encontra atualmente ampla utilização industrial. Além da economia de matéria prima e energia, uma das grandes vantagens deste processo é a produção de componentes na forma acabada, com precisão dimensional e, na maioria dos casos, sem necessidade de operações de usinagem.

Apesar dos poros presentes nos aços sinterizados, decorrentes do processo, estes aços apresentam propriedades adequadas para uma variada gama de aplicações em engenharia. No entanto, a sua aplicação em componentes resistentes ao desgaste, requer tratamento de endurecimento superficial, da mesma forma como ocorre com os aços obtidos por metalurgia convencional. Os poros presentes nos aços sinterizados exercem influência, não somente sobre as propriedades finais dos mesmos, mas também sobre o tratamento de endurecimento a ser utilizado.

O aumento de demanda de peças produzidas por metalurgia do pó, juntamente com a necessidade de otimização de propriedades mecânicas, tem levado à procura de técnicas mais eficientes de tratamento superficial dos aços sinterizados. [Dentre as técnicas, a nitretação se apresenta como a mais adequada para o tratamento superficial de aços sinterizados, pois as peças ficam menos susceptíveis a empenamentos ou distorções. A não necessidade de tratamento térmico posterior a nitretação, como ocorre em diversos tratamentos termoquímicos (cementação, cianetação) também reduz as possíveis distorções das peças. Além disso, a temperatura em que se processa a nitretação (500 – 570°C) é bem inferior aos demais processos de endurecimento superficial acima mencionados (700 – 900°C).

As técnicas convencionais de nitretação apresentam certos inconvenientes quando aplicados aos aços sinterizados, devido a porosidade remanescente nos mesmos. Na nitretação

gasosa, por exemplo, além de ocorrer a penetração da camada composta para o interior do material, fragilizando-o, a camada composta formada neste processo é muito espessa e quebradiça, causando variações dimensionais inaceitáveis na peça sinterizada.

A nitretação líquida, ao contrário da gasosa, não causa deformações na peça. Entretanto, devido a presença dos poros residuais, deve-se evitar a utilização de meio líquido no tratamento de aços sinterizados. No caso da nitretação líquida os sais retidos no interior dos poros podem acarretar a corrosão dos mesmos e a sua posterior exsudação, quando a peça estiver em uso.

Desta forma, a nitretação por plasma se apresenta como a técnica mais adequada para o tratamento superficial de aços sinterizados [1-7]. Este processo apresenta uma série de vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação. Dentre estas, destacam-se a redução do tempo de tratamento, a não geração de resíduos poluentes, o menor consumo de gás e energia, e a reprodutibilidade. Os parâmetros que requerem controle são a temperatura, pressão, mistura dos gases, fluxo do gás, corrente e voltagem. Todos estes parâmetros podem ser monitorados por computador, aumentando ainda mais o controle deste processo. Esta facilidade de controle das variáveis permite a obtenção de camadas superficiais com espessura, microestrutura e propriedades definidas [8-13].

Outro aspecto a ser considerado, de fundamental importância no tratamento de nitretação, consiste na presença dos elementos de liga, pois são estes que irão determinar o comportamento da camada nitretada. Melhores resultados de endurecimento e crescimento de camada são obtidos em ligas contendo elementos formadores de nitretos, tais como Cr, Al, Mo, Si, Mn, V. Os nitretos formados por estes elementos provocam um aumento da dureza da camada nitretada pela formação de precipitados finamente dispersos de elementos de liga. A influência dos elementos de liga sobre as características da camada nitretada, é um dos tópicos que será abordado neste trabalho. É estudado o efeito da adição individual e conjunta, de elementos formadores e não formadores de nitretos no comportamento da camada nitretada por plasma.

No processo de nitretação por plasma tem-se como norma o uso de gases de alta pureza. Se considera que sendo as espécies do plasma muito ativas, qualquer contaminação presente na mistura irá reagir com a superfície do aço a ser nitretado, prejudicando a formação de uma boa camada. O reator também deve ser muito bem vedado, para que o ar atmosférico, contendo grande quantidade de oxigênio, não contamine a atmosfera nitretante. Logo,

sendo o oxigênio a contaminação mais comum nos gases nitretantes, e o elemento em maior quantidade no ar, além do nitrogênio, neste trabalho também foi estudado sua influência sobre o processo de nitretação por plasma.

1.2. Revisão Bibliográfica e Objetivos

A técnica de nitretação por plasma em aços convencionais é bem conhecida e muitos trabalhos têm sido publicados sobre este assunto. No entanto a sua utilização e o estudo das características no tratamento de aços sinterizados é bastante recente. Somente no início dos anos 80 foi que surgiram os primeiros trabalhos relacionando as condições de tratamentos com a composição química de diferentes aços sinterizados.

Os trabalhos realizados nesta área apresentam os resultados das propriedades mecânicas e o comportamento da camada nitretada em relação as condições de nitretação por plasma (temperatura, duração do processo, mistura do gás), e do processamento das ligas sinterizadas (compactação, elementos de liga usados, temperatura e tempo de sinterização).

Um dos primeiros trabalhos publicados neste assunto foi o de Rie et al [2], onde é analisada a influência dos elementos de liga no processo de nitretação por plasma. Três aços sinterizados com diferentes composições químicas (0,5%C/4,0%Ni/4,0%Cu/0,5%Mo, 0,5%C/2,5%Cu/0,25%Mo,0,8%Mn/1,0%Cr e 0,3%C/4,0%Ni/1,0%Cu), foram nitretados numa mistura de 77,5%N₂, 21,48%H₂ e 1,02% de C, com temperatura entre 500 – 600° C e tempos de 0,5 e 10 horas. Nas três ligas a camada composta era formada principalmente por fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e cementita -Fe₃C. A liga que melhores resultados apresentou foi aquela contendo Cr, Mn, Mo, Cu e C. Os autores concluem que a nitrocarbonetação é muito útil para aumentar a dureza e fechar os poros da camada superficial. Além disso, o aumento da temperatura e do tempo de nitretação leva a um aumento da espessura da camada nitretada implicando, porém, numa diminuição da microdureza.

Já o trabalho de Tomic et al [1], enfatiza as condições de nitretação. O aço sinterizado nitretado possui os elementos de liga C, Cr, Mo e Cu. A mistura do gás foi mantida constante em 80%N₂/20%H₂, bem como a temperatura de nitretação em 520°C. Os tempos foram de 3, 5 e 16 horas. Como no trabalho de Rie, Tomic et al observaram que a microdureza da camada nitretada, camada composta+zona de difusão, diminui com o

aumento do tempo de nitretação, e que o crescimento da camada nitretada tem as mesmas características do processo de difusão, ou seja, o mecanismo de nitretação é controlado por difusão. O mesmo não ocorre com a camada composta, cujo crescimento não obedece as leis de difusão. Foi observado, também, que a camada composta se forma em torno dos poros presentes na camada superficial, melhorando a resistência ao desgaste dos aços sinterizados. No entanto, se a densidade do material for baixa, a camada branca se forma também em torno dos contornos de grão, fragilizando-os. Foi também observada descarbonetação na superfície da peça.

O trabalho de Molinari et al [4], teve como finalidade estudar a influência do cobre, elemento muito usado na Metalurgia do Pó, na microestrutura e nas propriedades das superfícies endurecidas de aços sinterizados após a nitretação por plasma. Ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Cu, com diferentes densidades de compactação ($6,7-7,1 \text{ g/cm}^3$) e diferentes temperaturas de sinterização (1150 e 1250°C) foram nitretadas a 550°C com tempos variáveis numa mistura de $80\%N_2/20\%H_2$. Observou-se, também neste caso, que o mecanismo da nitretação por plasma é controlado por difusão para longos tempos de nitretação. Diminuindo a densidade da liga, ocorre uma maior penetração do nitrogênio, reduzindo a microdureza superficial. Relevante neste trabalho foi a constatação de que a presença do Cu diminui a absorção do N, favorecendo a sua diluição por toda a amostra. Com isso, tem-se uma diminuição na concentração do N na região superficial e uma consequente diminuição na microdureza da camada nitretada. Logo, o cobre, que é um elemento tão benéfico na sinterização, reduz os efeitos da nitretação.

Rosso et al [5] analisam a influência dos elementos Ni, Cr, Mo e C no tempo de tratamento na constituição da camada branca, perfil de microdureza e características da microestrutura. O Ni provoca uma maior formação da fase γ' , enquanto que o C e o Mo aumentam a microdureza da camada nitretada. Já o Cr endurece a camada nitretada mais profundamente, semelhante ao que acontece nos aços convencionais [11-16], desde que usado em baixos teores.

Enfoque tecnológico é dado por Rembges [6], quando analisa a influência da nitretação por plasma em polias sinterizadas colocadas no girabrequin de automóveis. Devido as melhorias obtidas na dureza, resistência ao desgaste e fadiga, através da nitretação por plasma, esses componentes sinterizados substituíram com segurança os componentes de precisão fabricados com aços convencionais.

Bas e Molins [7] comparam os vários métodos de nitretação (líquida, gasosa e por plasma) em aços sinterizados contendo Ni, Cu, Mo e C. Pelas análises realizadas (espessura de camada, microdureza e variação dimensional), concluem que os melhores métodos de tratamento superficial são a nitretação líquida (quando os poros forem previamente selados), e a nitretação por plasma.

Como foi visto, as propriedades mecânicas possíveis de serem obtidas, variam amplamente de acordo com a composição química do aço e os parâmetros do processo de fabricação. Entretanto, apesar da importância dos elementos de liga, os trabalhos realizados sobre nitretação por plasma, tanto na metalurgia convencional como na metalurgia do pó, ao analisarem a influência dos elementos de liga sobre o comportamento da camada nitretada, o fazem adicionando concomitantemente vários elementos. Desta maneira não é possível identificar com precisão a influência individual de cada elemento sobre as características microestruturais da camada nitretada resultante.

Este trabalho apresenta dois objetivos principais:

- analisar a influência dos elementos de liga sobre as características da camada nitretada por plasma em aços sinterizados.
- avaliar o efeito do oxigênio sobre o processo de nitretação e sobre as características da camada nitretada.

Para analisar a influência dos elementos de liga foram adicionados, individualmente, os elementos Si, Mn, Ni e Mo. Além disso, foi também estudado o efeito da adição concomitante dos elementos Si e Mn, e Si, Mn e C, no comportamento da camada nitretada por plasma.

Para avaliar o efeito da presença do oxigênio sobre o processo de nitretação por plasma, amostras de ferro puro e ligas Fe-Si e Fe-Ni foram nitretadas em diferentes misturas N_2/H_2 com a adição de oxigênio.

Os elementos Mo e Ni foram escolhidos por serem bastante usados na produção industrial de aços sinterizados, e apresentarem comportamento adverso quanto a nitretação. Já os elementos Si e Mn, são formadores de nitretos e, apesar de pouco usados na M/P (Metalurgia do Pó), produzem efeitos benéficos sobre as propriedades mecânicas do Fe. Ligas ternárias, utilizando simultaneamente Si, Mn e C, foram desenvolvidas por Klein [17,18,19], obtendo elevada resistência mecânica sem qualquer tratamento térmico posterior.

Além disso, foi avaliada a corrosão eletroquímica das ligas sinterizadas nitretadas e não nitretadas, contendo diferentes elementos de liga.

1.3. Delineamento da tese

Esta é a primeira tese de doutorado em de nitretação por plasma de aços sinterizados realizada no LABMAT e por esta razão/ ao no capítulo dois será apresentado a fundamentação teórica sobre os processos básicos da metalurgia do pó ferrosa e do tratamento termoquímico de nitretação. As técnicas convencionais de nitretação e seus desempenhos são brevemente analisadas e comparadas. Uma abordagem mais detalhada é dada sobre a nitretação por plasma, onde são apresentados os principais fenômenos que regem o processo bem como os vários modelos propostos sobre este processo.

No capítulo três é descrita a parte experimental desenvolvida no trabalho. As ligas selecionadas, as condições experimentais em que foram obtidas, bem como as condições de nitretação, são aqui apresentadas. São também relacionadas as diversas técnicas que foram utilizadas para analisar o material.

Os resultados obtidos, as discussões e comparações, devido a interdependência dos resultados foram divididos em dois capítulos: quatro e cinco.

No capítulo quatro são caracterizadas por metalografia as diversas amostras sinterizadas e nitretadas. Medidas de microdureza juntamente com a metalografia permitem analisar, comparar e discutir os resultados sobre o efeito dos elementos de liga e do tempo de nitretação na formação da camada nitretada. São também caracterizadas as superfícies das amostras sinterizadas, nitretadas e submetidas a testes de corrosão.

A influência do oxigênio na formação da camada nitretada é analisada no capítulo cinco. Através das medidas de espectroscopia e espectrometria do plasma realizadas durante a nitretação onde é analisado o comportamento dos diversos parâmetros e das espécies reativas do plasma. Através de medidas de microsonda com energia dispersiva e de microscopia eletrônica da camada nitretada nas diferentes ligas, é avaliado o efeito do oxigênio, em diferentes teores, para as diversas misturas.

No capítulo seis é apresentado um breve resumo das conclusões obtidas no decorrer deste trabalho.

CAPÍTULO DOIS

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. METALURGIA DO PÓ

No processo de fabricação de componentes a partir do pó, a área de ferro e aços sinterizados tem apresentado grande desenvolvimento científico e tecnológico. A medida que novos procedimentos foram sendo desenvolvidos para o aprimoramento desta técnica, foi possível obter materiais menos porosos e com melhores propriedades mecânicas. A evolução tecnológica foi bastante acentuada, a ponto de existir uma competição em relação aos aços convencionais.

O maior usuário dos componentes obtidos via metalurgia do pó (M/P) é a indústria automobilística, que consome 60-70% do total produzido. Neste caso, as peças mais usadas estão no motor, amortecedores e na caixa de câmbio. Outros usuários importantes são os fabricantes de eletrodomésticos, equipamentos de escritório, armas leves, indústria aeronáutica, etc. [20].

2.1.1. Importância e aplicações dos aços sinterizados

Há cerca de duas décadas o sucesso da metalurgia do pó residia na possibilidade de se poder obter grandes quantidades de componentes com formas complicadas, e com rigorosa tolerância dimensional. A economia do processo neste caso era evidente frente aos demais processos. Entretanto, os componentes mecânicos obtidos pela metalurgia do pó eram usados em aplicações onde não havia necessidade de excelentes propriedades mecânicas.

Nos últimos tempos, devido a grande importância que vem tendo este processo, bem como a concorrência com os demais, tem crescido as pesquisas com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos componentes obtidos por metalurgia do pó. A introdução de elementos pouco usados na metalurgia do pó, bem como a maneira de introduzi-los, por

exemplo, na forma de portadores e ligas mestras, tem sido amplamente investigado [17, 21 - 27]. A adição de elementos de liga na forma de portadores reduz a atividade química dos elementos, e permite o uso de elementos de liga que, embora sejam abundantes e mais baratos, apresentam grande afinidade pelo oxigênio.

Nos aços convencionais (materiais metálicos completamente densos), as propriedades mecânicas são determinadas pela composição química do material, sua estrutura e pela geometria da superfície. Nos aços sinterizados, além desses parâmetros, tem-se a porosidade do material. É justamente a porosidade residual a principal causa do menor desempenho dos aços sinterizados em relação aos aços convencionais. Basicamente, a estrutura dos aços sinterizados se comporta como um material de dupla fase: poros mais material denso. Na tentativa de reduzir a porosidade dos aços sinterizados foram adotados uma série de procedimentos [28 - 37] tais como:

- aumento da temperatura de sinterização
- aumento do tempo de sinterização
- uso de pós finos
- dupla compactação
- forjamento
- sinterização ativada
- uso de infiltrantes
- adição de elementos de liga

Em muitas aplicações, no entanto, não é necessário que se tenha uma melhoria das propriedades do material como um todo, mas somente na região superficial, como é o caso do aumento da resistência ao desgaste. Neste caso, a nitretação por plasma aparece como o método mais plausível para os aços sinterizados, na medida em que atua não somente no endurecimento superficial, mas também na diminuição da porosidade nesta região.

2.1.2. Obtenção de Componentes à partir da Metalurgia do Pó

O material a ser estudado neste trabalho será obtido via M/P, fazendo-se necessário apresentar rapidamente as várias etapas de obtenção dos aços sinterizados que serão aqui adotadas. Basicamente as etapas seguidas no processo de fabricação de materiais a partir do pó são:

- produção dos pós
- obtenção da mistura de pós desejada
- compactação
- sinterização

A produção do pó é a etapa preliminar da metalurgia do pó. O controle das características do pó, que são função do processo de obtenção, é fundamental no processo de fabricação via M/P, pois dele dependem as propriedades físicas e mecânicas do material sinterizado.

As tecnologias básicas para a fabricação de pó de ferro são: atomização de metal líquido, redução do Fe ou óxido de Fe no estado sólido através de C e H_2 , ou a combinação desses dois métodos. Além desses, existem outros processos de menor importância, como os processos mecânicos, eletrolíticos e de redução química. Os pós usados neste trabalho não foram produzidos no nosso laboratório, mas adquiridos de empresas especializadas. A maioria dos pós usados foi obtido pelo processo de atomização e redução.

Outra característica do pó, que influencia na homogeneização da liga durante a sinterização, é a sua distribuição granulométrica. O uso de pós finos, é fundamental na sinterização no estado sólido, onde a homogeneização normalmente é lenta. Neste caso, além de diminuir a distância de difusão, tem-se um aumento da força motriz do processo, uma vez que esta é inversamente proporcional ao tamanho da partícula [38].

A mistura adequada dos pós, na proporção desejada, é essencial durante a formação da liga na sinterização. Uma mistura não uniforme originará uma microestrutura não homogênea. Nesta etapa, além de ser adicionado os elementos de liga, é também adicionado um lubrificante cuja função é diminuir o atrito entre as partículas e das partículas com a parede durante a compactação.

Na etapa de compactação é dada a forma e as dimensões da peça. As propriedades do produto final irão depender, além de outros fatores, da pressão utilizada e da sua forma de aplicação, já que estes fatores estão diretamente relacionados com a porosidade e distribuição dos poros no material.

A maneira usual de se proceder a compactação consiste na aplicação de uma pressão de forma uniaxial em matriz de efeito duplo. Neste caso a densidade pode alcançar até 92% da densidade teórica (entre $6,5-7,3 \text{ g.cm}^{-3}$).

Quando se deseja um material com baixa porosidade, o procedimento mais simples é aumentar a pressão de compactação. Entretanto, este método é válido até um determinado limite de pressão, a partir do qual o ganho em densidade não é mais significativo.

O método mais usado para diminuir a porosidade é o da dupla compactação, cuja sequência é: compactação - pré-sinterização - compactação - sinterização. Neste caso, alcança-se até 94% da densidade teórica. Entretanto, quando se deseja um material com densidade da ordem de 96%, usa-se a compactação à quente, que, em contrapartida é muito dispendiosa [31 - 33]. No presente trabalho, a pressão usada para todas as amostras foi de 600 MPa, que é um valor mediano de pressão.

A sinterização é a etapa fundamental do processo de fabricação via M/P onde, através de um tratamento térmico, tem-se a união das partículas, formando assim uma estrutura típica bifásica - poros mais matéria densa. No caso de ligas é um processo complexo, resultando em mudanças estruturais (formação de novas fases), decorrentes das reações físico-químicas entre as partículas. Esses fenômenos podem ocorrer tanto no estado sólido, quanto na presença de fase líquida.

No estado sólido, para materiais monocomponentes, a força motriz do processo é o excesso de energia livre associada a energia superficial e a energia dos defeitos cristalinos maximizados quando da compactação. Os mecanismos de transporte de matéria são o escoamento plástico ou viscoso, evaporação e recondensação, e a difusão atômica (volumétrica, superficial e de contorno de grão), sendo este último o mais importante nos metais.

Em presença de mais de um componente, tem-se o aparecimento de uma força motora, o gradiente químico, causado pela diferença de composição. Neste caso, tem-se um mecanismo adicional de difusão dos elementos, além dos mencionados anteriormente, que é a interdifusão dos elementos e que leva a formação de soluções sólidas e/ou reações de fases.

A sinterização em presença de fase líquida adequada, por introduzir mecanismo adicional, escoamento viscoso, é muito usada para se obter maior densificação do material. Neste caso, além de se ter uma intensificação dos mecanismos de difusão, pode ocorrer também dissolução e reprecipitação [31-34,37,39,40].

2.1.3. Elementos de liga, Homogeneização e Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos aços sinterizados estão relacionadas diretamente com a composição química e a densidade do material (quantidade relativa, forma, tamanho e distribuição de poros). Os elementos de liga são responsáveis pela microestrutura do material, através das fases presentes, quantidade relativa e distribuição das mesmas.

Os elementos de liga mais usados na produção de aços sinterizados são em ordem de importância: C, Cu, Ni, Mo, Cr, Mn, P e Sn [41]. Os pré-requisitos para que o elemento possa ser usado como elemento de liga são:

- não possuir elevada afinidade pelo oxigênio,
- possuir boa compressibilidade e desgastar o mínimo possível a matriz de compactação,
- não apresentar dificuldades na homogeneização requerida para a aplicação da peça.

A dutilidade do pó é fundamental durante a compactação, pois se deseja obter um compactado com elevada densidade, usando a menor pressão de compactação possível.

Os elementos que formam óxidos muito estáveis, dificultam o processo tecnologicamente devido a facilidade de formação de óxidos destes durante a sinterização. Para evitar que a mesma ocorra é necessário uma atmosfera de sinterização com pureza elevada, que é excessivamente cara. Além disso, tais elementos poderão carregar óxidos para a peça compactada, os quais não são possíveis de serem reduzidos e dificultam a sinterização.

Em relação a afinidade pelo oxigênio, como por exemplo com os elementos Al, Cr, Si, é tão alta que os mesmos tendem a se oxidar durante a sinterização, mesmo em atmosferas altamente redutoras. Estes elementos são, então, introduzidos na forma de portadores [19,22]. O alumínio não é usado ainda por outras razões, como por exemplo o elevado inchamento causado na homogeneização.

Além do C, os elementos de liga mais usados na M/P são o Cu e o Ni, pois os mesmos não impõem exigências quanto a atmosfera de sinterização, uma vez que seus óxidos são facilmente redutíveis. O Cu, além de promover arredondamento dos poros pela fase líquida, tem a função de diminuir o encolhimento durante a sinterização, de tal maneira a manter a estabilidade dimensional da peça.

Ni e Mo são elementos extremamente importantes na M/P; junto com o cobre têm o mesmo papel que o Cr e o Mn na metalurgia convencional. Esses elementos aumentam a resistência do sinterizado, e junto com o carbono, melhoram bastante a temperabilidade.

O fósforo, apesar de ser um elemento prejudicial na metalurgia convencional, porque se dissolve na ferrita fragilizando-a, na M/P é bastante usado em aplicações magnéticas "soft". Além disso, é muito eficiente durante a sinterização pois forma fase líquida e ainda acelera a cinética de sinterização por ser estabilizador da fase α do Fe, onde o coeficiente de auto difusão é maior.

Já a presença dos poros no sinterizado fragiliza o material, pois estes atuam como pontos de concentração de tensões. Algumas propriedades dos materiais são independentes da porosidade, dependendo apenas do tipo de célula elementar. É o caso do coeficiente de dilatação térmica, da temperatura de fusão, das temperaturas de transformações alotrópicas e dureza real (não aparente). Entretanto, a maioria das propriedades é dependente da densidade do material. É o caso da condutividade elétrica, condutividade térmica, da permeabilidade magnética, resistência à fadiga, ductilidade, dureza aparente, rugosidade superficial, endurecimento, profundidade de endurecimento, etc. [42,43].

Para minimizar o efeito prejudicial da porosidade, os poros devem ser os menores possíveis e possuir morfologia arredondada. Estas características são obtidas usando uma forma adequada de compactação, conforme visto na secção anterior, aumentando o tempo e a temperatura de sinterização, usando pós finos e compressíveis e elementos de ligas que sejam ativadores e causem a presença de fase líquida durante a sinterização [32,34,36].

A homogeneização da liga é também um parâmetro de influência fundamental nas propriedades do material. A falta de homogeneização está associada com variações na microestrutura do material, sendo que essas variações são prejudiciais para as propriedades mecânicas e a temperabilidade do material [44-48]. Desta forma, o coeficiente de interdifusão dos elementos de liga com a matriz é de importância fundamental quando se deseja obter solução sólida da mistura dos pós "in situ" durante a sinterização.

O aumento do tempo de sinterização, aumenta a homogeneização e o grau de arredondamento dos poros. Além do tempo e da temperatura de sinterização, outras variáveis que influenciam diretamente no processo de homogeneização são a pressão de compactação, a forma, tamanho, e características das partículas dos pós, bem como o método empregado na adição de elementos de liga. O uso de pós pré-ligados, que apresentam a composição

final da liga, favorece a homogeneização. Entretanto, na maioria dos casos, devido a sua elevada dureza, apresentam baixa compressibilidade, produzindo componentes com elevada porosidade. Na mistura de pós elementares tem-se uma diminuição da porosidade, devido a alta compressibilidade dos pós, mas com baixa homogeneização do material. A mistura conjunta de pós elementares e pós portadores de liga, favorece a homogeneização da liga. Neste caso, o pó presente em maior quantidade, o ferro, não apresenta endurecimento pelos elementos de liga, aumentando a compactabilidade dos pós. Como resultado da porosidade e da homogeneização, as propriedades mecânicas irão variar para uma liga de mesma composição e sob as mesmas condições de procedimento, em função da forma como foram adicionados os elementos de liga.

De modo geral, tem-se que o aumento do grau de homogeneização, juntamente com a diminuição da porosidade, levam a uma melhora nas propriedades mecânicas do material.

2.2. Tratamentos Termoquímicos de Nitretação

As características superficiais dos aços contribuem para as propriedades mecânicas (dureza, ductilidade, tenacidade, fluência, elasticidade), propriedades químicas (corrosão, oxidação) e tribológicas (atrito, desgaste adesivo, abrasivo e erosivo). Através de mudanças estruturais ou de composição da superfície do material, essas propriedades podem ser modificadas. Os tratamentos termoquímicos têm como finalidade o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial da composição química nesta região. A modificação química do aço em tratamento e a profundidade de penetração do elemento endurecedor, irão depender da composição do aço, da natureza e do potencial do elemento endurecedor, do tempo e da temperatura de tratamento. Os elementos mais usados para o tratamento superficial dos aços são o C e/ou N e, em menor escala B.

O resultado deste tipo de tratamento é o aumento da dureza e da resistência ao desgaste superficial, mantendo o núcleo tenaz. Como consequência da formação de forças compressíveis nas camadas superficiais durante o tratamento de endurecimento superficial, tem-se também uma melhora na resistência à fadiga.

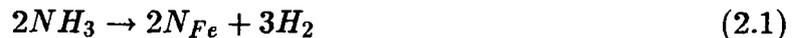
Os métodos de tratamentos termoquímicos superficiais mais usados na indústria são a cementação, nitrocementação, carbonitretação e nitretação. A seguir serão apresentadas

as características básicas dos processos convencionais de nitretação e em seguida o processo de nitretação em descarga elétrica (nitretação por plasma). O processo de cementação está descrito no apêndice 2.

2.2.1. Características dos Processos Convencionais de nitretação.

Os tratamentos de cementação, são tratamentos termoquímicos austeníticos, onde o elemento de liga intersticial é adicionado via fase austenítica - fase- γ (830 – 940°C). Pelo posterior resfriamento da peça, a fase γ se transforma na fase endurecedora martensita.

Na nitretação de aços a introdução do nitrogênio na superfície do material ferroso, é efetuada na temperatura característica da fase ferrítica (500 – 570°C). O limite superior é pré-requisito para que não ocorra mudança de fase. O limite inferior é estabelecido como requerimento para que ocorra dissociação da amônia. Nesta temperatura a amônia (NH_3), que é metaestável, ao entrar em contato com a superfície aquecida do aço, se dissocia liberando nitrogênio:



No instante da dissociação, o nitrogênio ocorre na forma atômica e pode ser absorvido pelo aço. Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento.

A camada nitretada é formada, basicamente, por duas regiões distintas: a camada mais externa, chamada de camada composta e formada por nitretos $\gamma' - Fe_4N$ e $\epsilon - Fe_{2+x}N$ ($0 < x < 1.2$). Após preparação metalográfica os nitretos γ' e ϵ formam na superfície do aço uma região de cor branca, e por isso a camada composta é conhecida também como camada branca. Abaixo desta camada forma-se a zona de difusão, onde o nitrogênio se encontra na forma intersticial ou na forma de nitretos de ferro ou de elemento de liga finamente dispersos [9,49].

Nos processos convencionais de nitretação, inicialmente, é necessário um determinado tempo para que a concentração de nitrogênio na superfície (C_s) seja elevada o suficiente para que ocorra a precipitação de nitretos. No caso da concentração alcançar um determinado valor (concentração crítica - C^{cr}), o primeiro nitreto a se formar é o nitreto $\gamma' - Fe_4N$, conforme pode ser observado no diagrama de Leher, Fig. 2.1. Para que se forme o nitreto

ϵ , é necessário que se eleve o potencial de nitrogênio na mistura gasosa, ou aumentar a temperatura de nitretação.

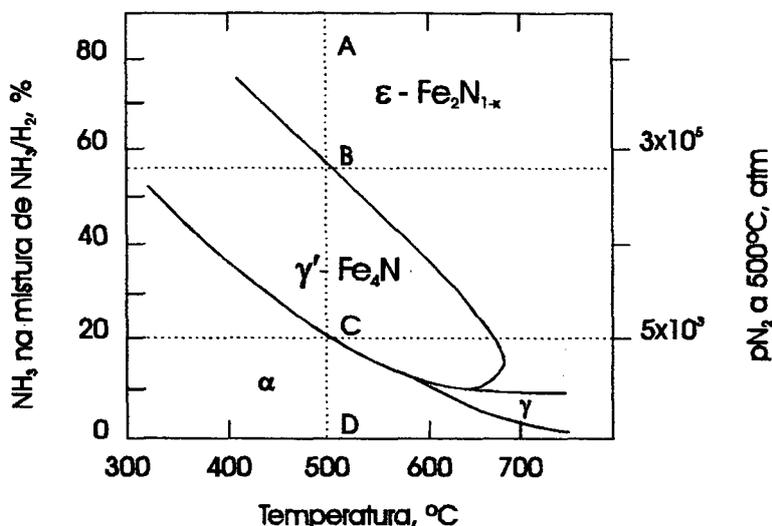


Figura 2.1: Diagrama de Lehner relacionando a proporção de amônia na mistura gasosa com as fases presentes em equilíbrio na superfície do ferro [50].

O tempo necessário para que a superfície alcance a concentração crítica para a formação de nitretos, tempo de incubação, irá depender do potencial de nitrogênio na mistura gasosa, isto é, da maior ou menor quantidade de amônia na mistura [50,51,52]. Quanto maior a concentração de amônia na mistura, menor será o tempo necessário para que a superfície atinja o teor de nitrogênio necessário para a precipitação dos nitretos. A Fig. 2.2 apresenta a concentração superficial de nitrogênio no Fe em função do tempo para diversas misturas gasosas [53]. A linha pontilhada mostra a concentração crítica para a formação dos nitretos γ' na superfície da amostra.

Na prática a fase γ' não ocorre sempre nas condições esperadas. Nem sempre quando o potencial de nitrogênio é elevado o suficiente, ocorrendo a formação de uma camada superficial de nitretos ϵ , tem-se abaixo desta camada a presença de nitretos γ' . Isto ocorre, segundo Prenosil [50], porque sendo a concentração de nitrogênio na interface gás/superfície(ϵ), muito elevada, o gradiente de concentração na interface entre a fase ϵ e a matriz é também muito elevado. Existe nesta interface uma região onde a fase γ' é termodinamicamente estável. Entretanto, se o nitrogênio é rapidamente consumido pela fase ϵ antes que γ' tenha tempo de nuclear, não se tem a formação desta fase. Logo, a

formação da fase γ' irá ocorrer sempre que o gradiente de concentração do nitrogênio cair abaixo da concentração crítica para a formação do nitreto ϵ , ou porque a concentração no gás é baixa ou porque a camada atingiu uma determinada espessura.

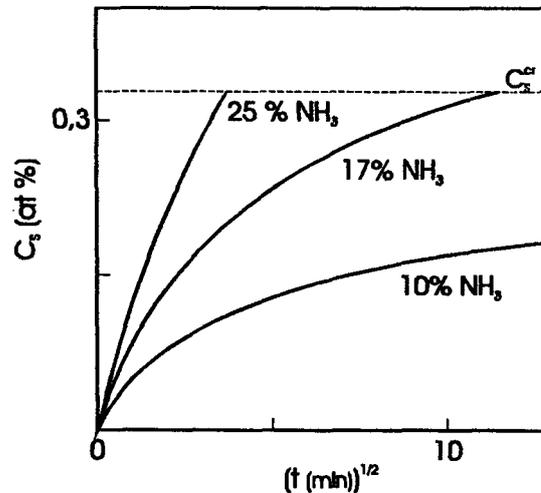


Figura 2.2: Concentração do nitrogênio na superfície C_s do Fe em função do tempo de nitretação para diversas misturas NH_3/H_2 a $560^\circ C$. A linha tracejada indica a concentração crítica C_s^{cr} para formação de γ' [53].

O diagrama apresentado na Fig. 2.1 se refere a ação da amônia no ferro puro, e a concentração do nitrogênio dissolvido em equilíbrio com uma determinada mistura gasosa é a concentração na superfície. A concentração em qualquer profundidade da amostra é função do tempo e pode ser calculada pela equação da difusão do nitrogênio no ferro. Se a matriz possui elementos de liga que interagem com o nitrogênio, então a velocidade de nitretação da liga irá depender do:

- grau de interação entre o elemento de liga e o nitrogênio
- facilidade de nucleação e crescimento do precipitado
- concentração do elemento de liga
- potencial de nitretação da mistura gasosa
- temperatura de nitretação

Tratamentos térmicos de tempêra e revenido a que foi submetido o aço também irão influenciar na formação da camada da camada nitretada, pois estes modificam a microestrutura do material [54].

A dureza da camada nitretada e a forma do perfil de microdureza irão depender da forma de interação entre o elemento de liga presente e o nitrogênio. Elementos de liga que possuem forte afinidade pelo nitrogênio, como por exemplo no caso do titânio*, apresentam o perfil de microdureza com uma variação muito abrupta entre a região nitretada e não nitretada, conforme fica claro na Fig. 2.3(a). Isto ocorre porque a frente de concentração do nitrogênio não se desloca enquanto todos os elementos de liga nesta região não tiverem reagido com o mesmo. Neste caso, a solubilidade do nitrogênio na matriz é muito baixa, pois todo o nitrogênio livre rapidamente se combina com o elemento de liga, precipitando o nitreto. Quanto maior for a concentração de elementos de liga presentes, mais descontínuo o perfil de concentração do nitrogênio na interface e mais lentamente se deslocará a frente de nitretação. Como consequência, a camada nitretada se apresentará mais endurecida e menos espessa.

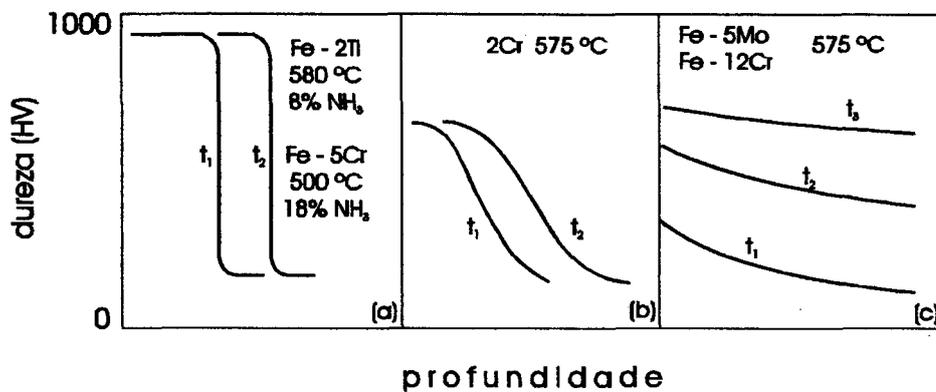


Figura 2.3: Perfil de microdureza esquemático para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio. Em (a) forte interação, em (b) média interação e em (c) fraca interação [50].

Se a afinidade for fraca, a nucleação dos precipitados é mais difícil e não ocorrerá enquanto a região não estiver supersaturada de nitrogênio. Se a solubilidade do nitrogênio na matriz for alta, resulta uma interface difusa (Fig. 2.3(c)). Neste caso se a concentração de amônia na mistura for aumentada, a região superficial da camada irá apresentar dureza máxima com maior rapidez e a interface se tornará mais definida. Esse comportamento é observado com elementos como Mo, Mn e Al, entre outros.

* A energia livre de formação para o nitreto de titânio é bem baixa, conforme pode ser visto no diagrama de Ellingham (apêndice 1 - Fig. 6.5), evidenciando uma forte interação entre esses elementos.

O Cr possui um comportamento característico, conforme o percentual presente na liga. A temperatura de nitretação e a concentração de nitrogênio na mistura gasosa também contribuem para o seu comportamento. Dependendo da quantidade de Cr presente, ligas contendo Cr, poderão apresentar um perfil de dureza com variação mais ou menos abrupta. Para teores de Cr acima de 5% e elevada concentração de nitrogênio na mistura, o perfil de microdureza será muito abrupto [15,50] Fig. 2.3(a). Isto ocorre porque a solubilidade crítica para a nucleação de precipitados é mais elevada no caso do Cr do que no caso do Ti. O perfil será menos abrupto para teores em torno de 3%, Fig. 2.3(b); neste caso, dureza máxima é obtida se a concentração de nitrogênio na mistura for também elevada.

O aumento da temperatura causa um aumento da difusividade na interface, tornando a interface mais difusa Fig. 2.3(b). Com o aumento da quantidade de amônia na mistura gasosa e o aumento na quantidade do elemento de liga, a interface se torna mais definida.

Os elementos de liga atuam também sobre a formação dos nitretos de ferro. Com excessão do Si e C, a maioria dos elementos de transição (Mo, Mn, Cr, Nb, V), diminuem o coeficiente de atividade (f_N^x) do nitrogênio no ferro, aumentando a solubilidade do nitrogênio na ferrita. Como consequência, tem-se uma diminuição na quantidade de precipitados de nitretos de ferro. Além disso, os elementos de liga influenciam na velocidade de precipitação dos nitretos, no tamanho e na distribuição dos nitretos de ferro precipitados.

A Fig. 2.4 mostra que o plote do $\log f_N^x$ em função da % em peso do elemento de liga é aproximadamente linear. Os resultados mostram que o gradiente de $\log f_N^x$ versus wt-%X para o caso do Mo e Mn é negativo. Como a solubilidade do nitrogênio na ferrita aumenta quando o gradiente é negativo, a tendência de precipitação de nitretos de Fe em ligas contendo estes elementos diminui. Comportamento oposto ocorre com o Si, que apresenta gradiente de concentração positivo.

Logo, a quantidade de nitretos formados e a dureza da camada nitretada dependem da temperatura de nitretação, da concentração dos elementos de liga, da composição da mistura gasosa e do tratamento térmico a que foi submetido o aço anteriormente ao tratamento de nitretação.

Com o aumento da espessura da camada composta durante o processo de nitretação, o nitrogênio se difunde para o interior do aço. Quando o limite de solubilidade é ultrapassado nitretos precipitam nos contornos de grãos ou ao longo de certos planos cristalográficos. Inokuti et al [55], estudando a formação dos nitretos, observaram que a fase Fe_3N tem a

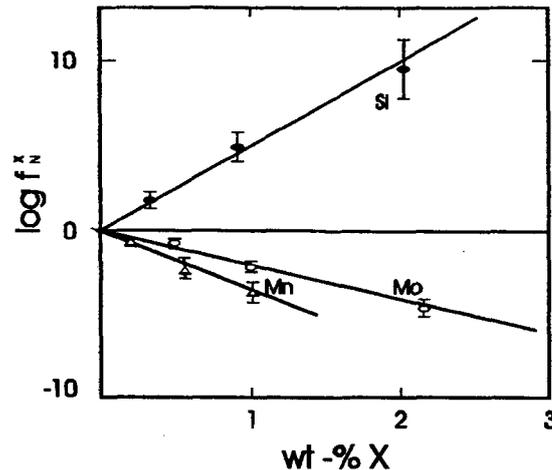


Figura 2.4: Efeito do Mn, Mo e Si no coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro a 500°C [52].

forma de cunha e cresce da superfície para o interior do material. Durante o tratamento de nitretação na temperatura entre 450 – 550°C, esses nitretos formam-se somente na superfície dos grãos $\{111\}_\alpha$ ou próximo a estes grãos e crescem na direção $\langle 112 \rangle_\alpha$. Como não foram observados estes precipitados no interior do material, concluíram que a formação do Fe_3N ocorre somente na superfície. Observaram também que as agulhas de Fe_4N crescem a partir das extremidades das cunhas dos nitretos Fe_3N , formam-se preferencialmente na superfície dos grãos $\{210\}_\alpha$ e crescem nas direções $\langle 100 \rangle_\alpha$ e $\langle 210 \rangle_\alpha$ a temperaturas entre 350–700°C. Os nitretos $Fe_{16}N_2$ formam-se preferencialmente na superfície dos grãos $\{100\}_\alpha$ e crescem na direção $\langle 100 \rangle_\alpha$ a temperaturas entre 450–500°C. A morfologia e o tamanho dos nitretos Fe_4N e $Fe_{16}N_2$ formados na superfície do ferro é diferente da dos nitretos que se precipitam no interior do ferro.

A alta dureza obtida na camada nitretada é devida a formação dos nitretos finamente dispersos e carbonitretos que distorcem a rede ferrítica. Esta superfície é descrita como altamente endurecida e resistente a oxidação e a corrosão. O grau de endurecimento dessa camada depende do teor e do elemento de liga presente no aço. O aumento da resistência a fadiga se deve as distorções da rede na zona de difusão. Devido a difusão do nitrogênio para o interior do material, a região superficial da zona de difusão tende a se expandir, sendo contrabalançada pela parte mais interna que é menos nitretada. Como resultado formam-se tensões residuais compressivas responsáveis pelo aumento da resistência à fadiga [53].

Em princípio qualquer aço que contém elementos formadores de nitretos pode ser nitretado. Na indústria os aços mais usados para a nitretação são aqueles contendo Al, Cr e Mo, sendo que o Al é mais efetivo no endurecimento da camada do que o Mo e Cr [49]. Pequenas quantidades de elementos formadores de nitretos como V, Mn, Nb, W, Si e Ti, também provocam o endurecimento do aço [52], pois estes elementos formam nitretos finamente dispersos e estáveis na temperatura de nitretação.

Os aço inoxidáveis contém alto teor de Cr, e em alguns casos Mo e W. Portanto, sua superfície pode ser endurecida por nitretação. Entretanto, caso dos aços inoxidáveis a nitretação age de maneira adversa em relação a resistência a corrosão. Isto ocorre porque a resistência a corrosão apresentada pelos aços inoxidáveis se deve a presença de elevado teor de Cr (12%) em solução sólida no ferro. Na nitretação parte deste Cr se precipita na forma de nitreto de Cr, diminuindo o teor de Cr na superfície necessário para a passivação da peça. Como consequência a superfície fica endurecida, mas não oferece a mesma resistência a corrosão.

Trabalhos realizados por Inal e Ozbaysal [56], mostraram que nos aços convencionais nitretados por plasma contendo Cr, melhores resultados de dureza e profundidade de camada são obtidos para teores em torno de 2%. No caso da presença conjunta de Cr e Al estes valores devem ser de 1%. Segundo Spalvins [11] para que não ocorra uma queda muito brusca no perfil de microdureza e para que a camada formada não seja muito fina, o teor de Cr não deve ultrapassar 5%.

A difusão do nitrogênio em aços carbono depende do teor de carbono e dos elementos de liga formadores de nitretos. Junto com o carbono, o nitrogênio forma carbonitretos. A difusão do nitrogênio diminui com o aumento do C e do elemento de liga, conforme pode ser visto na Fig. 2.5. Portanto, a profundidade da camada nitretada diminui com o aumento do teor de elemento de liga.

Vários são os processos existentes de nitretação. Na indústria, os mais usados são os processos convencionais de nitretação a gás e nitretação líquida ou banho de sal.

A nitretação por plasma ou nitretação iônica é um processo industrial relativamente recente, apesar de sua primeira patente ter sido requerida em 1930 [14]. Outros métodos que se encontram em desenvolvimento são a nitretação de aços via feixes iônicos (Ion Beam Nitriding) e implantação iônica (Ion Implantation).

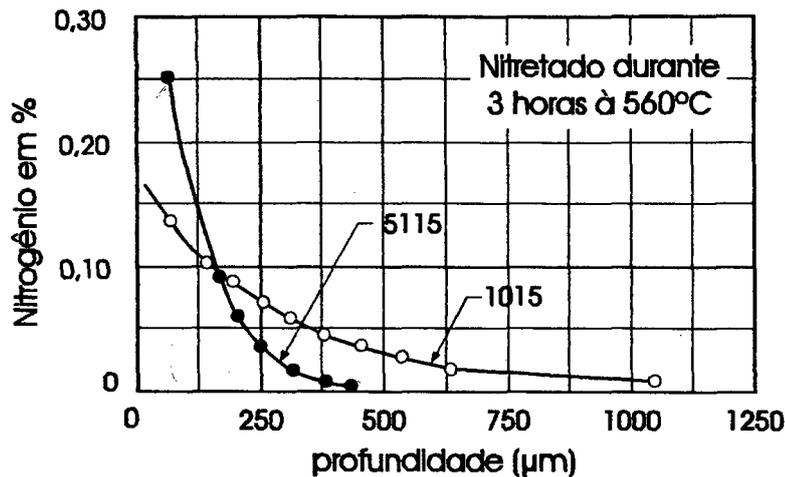


Figura 2.5: Efeito do teor de carbono e do elemento de liga na difusão do nitrogênio [57].

Na sequência, esses processos serão rapidamente descritos e comparados, sendo que o processo de nitretação por plasma será analisado mais detalhadamente na secção seguinte.

2.2.2. Técnicas Convencionais de Nitretação

No tratamento termoquímico de nitretação, o nitrogênio é adicionado via fase ferrítica com a temperatura variando entre 500 – 590°C. Conseqüentemente não ocorre transformação de fase quando do seu resfriamento até a temperatura ambiente. Logo, peças tratadas por este método praticamente não sofrem variações dimensionais.

A vantagem da nitretação sobre as outras técnicas de tratamento superficiais é o reduzido risco de distorções e a não necessidade de tratamentos térmicos posteriores. A desvantagem é o longo tempo de tratamento (tipicamente entre 24-72h) formando uma camada composta frágil.

Com o intuito de diminuir o longo tempo de nitretação, foram desenvolvidos pequenos ciclos de nitretação, reduzindo o tempo em alguns casos para 4,0 h. Neste caso a camada composta é formada basicamente por nitretos ϵ - Fe_3N , muito duro e resistente ao desgaste, e estável entre 6-10% de N. A medida que o teor de nitrogênio aumenta começam a se formar os nitretos ϵ - Fe_2N , diminuindo a aderência da camada nitretada.

O tratamento dos aços via nitretação é um processo bastante usado na indústria e que produz resultados significativos quanto à melhoria superficial de ligas de aço. Processos

de difusão e reações químicas produzem camadas de nitretos na superfície, fornecendo propriedades superficiais significativamente superiores como aumento de dureza, resistência à corrosão e à fadiga.

Nitretação gasosa

O tratamento superficial dos aços via nitretação gasosa é o mais clássico dos processos de nitretação e cuja primeira patente foi requisitada em março de 1908, por Adolph W. Machlet [49]. Peças de ferro e aço foram colocadas numa retorta e aquecidos entre 900 e 1800°F com um fluxo corrente de amônia. O resultado foi a formação de um revestimento superficial que quando polido se assemelhava a cor fosca da prata.

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



No instante da dissociação, o nitrogênio ocorre na forma atômica e pode ser absorvido pelo aço, dissolvido intersticialmente no ferro. A representação esquemática deste fenômeno pode ser vista na Fig. 2.6.

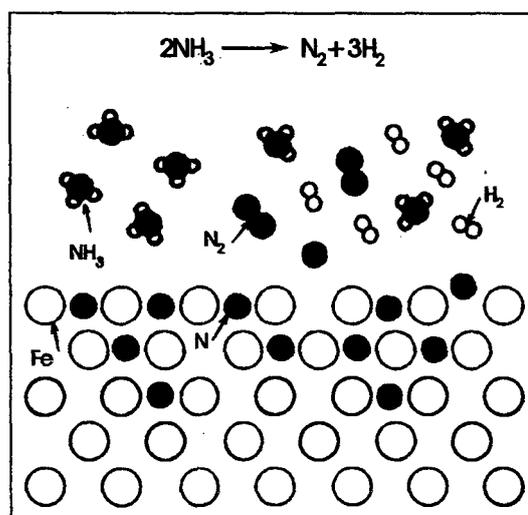


Figura 2.6: Dissociação da amônia em nitrogênio e absorção pelo aço (Thelning [58]).

Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento, requerendo um determinado tempo de incubação [59]. Parte do nitrogênio se difunde de maneira muito lenta para o interior do aço com a conseqüente precipitação de nitretos.

Os aços mais usados para a nitretação gasosa são aqueles contendo Al (entre 0,85% e 1,50%). Aços contendo cromo também são usados sendo que neste caso o teor de Cr deve ser elevado. Entre os aços comerciais contendo cromo, o aço 4140 é o que apresenta melhores características para a nitretação devido ao seu alto teor de carbono. Aços carbono sem elementos de liga não são usados na nitretação gasosa porque a camada composta formada é muito quebradiça e se desloca com facilidade [57,60].

Nesta técnica o tempo de nitretação é muito longo, variando entre 12 e 90 h [14], e a camada formada chega a alcançar 800 μm para tempos muito longos. Como resultado tem-se o crescimento do material, que pode ser deduzido na usinagem prévia da peça ou retirado na retificação após a nitretação.

É importante ressaltar que os aços, antes de sofrerem a nitretação gasosa, devem ser submetidos ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, a fim de garantir estabilidade estrutural a temperatura de nitretação [57].

A nitretação gasosa é usada para peças com camadas entre 0,2 a 0,7 mm. A camada branca formada por esta técnica por ser quebradiça e se desprender com o uso da peça, deve ser removida. No entanto o custo desta remoção é tão alto quanto o próprio custo do tratamento de nitretação [61].

Nitretação líquida

Neste processo de endurecimento superficial, o aço é colocado em um meio líquido de cianeto fundido em temperatura semelhante a usada na nitretação a gás (550 a 570°C). Este meio é bem similar ao usado na cementação líquida e na cianetação, variando apenas as proporções das misturas dos sais de sódio e potássio. A temperatura de nitretação é bem inferior a usada na cementação e, como conseqüência, tem-se na nitretação líquida uma maior absorção de nitrogênio do que a que ocorre no processo de nitrocarbonetação. Já a dissolução de carbono é bem menor [57].

Ao contrário da nitretação gasosa, a nitretação líquida pode ser usada para uma variedade de aços baixo carbono, baixa liga e aços ferramenta. Esta é a técnica mais usada

para a nitretação de aços carbono. Na nitretação líquida do aço 1015, por exemplo, a camada composta obtida é mais profunda do que a produzida pela nitretação gasosa e a zona de difusão menos espessa. A camada composta é formada pela fase ϵ , conferindo maior resistência ao desgaste, enquanto que a zona de difusão melhora a resistência à fadiga [57].

A literatura diverge bastante em relação ao tempo de nitretação líquida. Segundo Thelning [58], entre 1-4 h, para ASM [57] o ciclo médio fica em torno de 24 h. De modo geral, a nitretação líquida é bem mais eficiente que a gasosa e permite obter, em tempos bem menores, camadas de espessura semelhante. Por exemplo, para um mesmo aço a camada obtida por nitretação líquida durante 4 h a 570°C apresenta endurecimento e crescimento de camada semelhante a obtida por nitretação gasosa durante 10 h a 510°C. Segundo Thelning [58] o tempo de nitretação fica limitado as 4 h devido a formação de poros na camada e que tende a aumentar com o tempo de nitretação. O mesmo não ocorre com a nitretação gasosa, onde tempos longos podem ser usados. Portanto, quando se deseja uma camada mais profunda deve-se optar pela nitretação gasosa.

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

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

Carbonitretação

Durante a nitretação com amônia, hidrocarbonetos podem ser adicionados, de tal maneira que além da absorção do nitrogênio, tem-se também a absorção de carbono. A carbonitretação é efetuada a uma temperatura superior a da nitretação, normalmente em torno de 570°C. O carbono e o nitrogênio advindos da atmosfera se difundem para o interior e juntos formam os carbonitretos. A presença do carbono, conforme pode ser visto no apêndice 1, Fig. 6.6, provoca a estabilização da fase ϵ . Logo, na carbonitretação a camada composta é formada, principalmente, pela fase hexagonal compacta ϵ -carbonitreto, cuja composição varia entre $Fe_3(CN)$ e $Fe_2(CN)$.

Elementos de liga presentes no material irão determinar as características da camada. Assim, por exemplo, a presença do níquel favorece a formação de carbonitreto γ' . Camadas nitretadas de amostras contendo Cr ou Cr e Al são formadas principalmente por carbonitreto ϵ [62].

2.2.3. Nitretação em Descargas Elétricas

Tanto a nitretação por plasma como a nitretação por feixes iônicos e por implantação iônica, são processos onde ocorrem modificações na superfície da amostra através da interação com o plasma sem a formação de depósito. Já nos processos de bombardeamento (sputtering) e revestimento iônico (ion plating), tem-se a formação de um leve depósito (filme) na superfície.

Nitretação por plasma

Nesta secção serão rapidamente apresentadas as características deste processo. Maiores detalhes do mecanismo de nitretação por plasma serão vistos no próximo capítulo.

A nitretação por plasma é um processo relativamente recente, apesar de sua primeira patente ter sido requerida em 1930 [14]. Inicialmente seu uso foi bastante inibido pelas dificuldades apresentadas em manter a descarga elétrica estável, pois esta rapidamente se deteriorava formando arcos. Isto fez com que os usuários de tratamentos térmicos continuassem optando pelos processos convencionais existentes com a mesma função. Somente no início dos anos 70 é que o processo começou a ser utilizado em escala industrial.

O processo de nitretação através de descarga elétrica oferece uma série de vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação, entre elas a não formação de resíduos poluentes. Atualmente o grau de poluição ambiental é um fator muito relevante quando da utilização de uma técnica em escala industrial. Outro item também muito importante é o conforto do operador. No caso da nitretação por plasma como o ambiente deve ser necessariamente limpo e a quantidade de gases liberado para o meio ambiente é muito pequena, tem-se um ambiente de trabalho confortável e não insalubre [13,63,64].

Os custos de instalações de um equipamento de nitretação por plasma são mais elevados que o convencional. Estes incluem a câmara de vácuo, o sistema de gases, a bomba de vácuo, a unidade eletrônica de controle, a fonte de energia e o transformador. Apesar destes custos iniciais, o consumo de gases e energia é bem menor que nos processos convencionais,

já que é operado a baixas pressões e é necessário aquecer apenas a peça a ser nitretada e não um forno. Além disso o tempo de nitretação é cerca de um terço menor que o da nitretação convencional.

Outra vantagem muito importante da nitretação por plasma é a facilidade de controle dos parâmetros do processo. Parâmetros como temperatura, corrente, pressão e voltagem, podem ser facilmente controlados por equipamentos eletrônicos, se tornando fácil a sua reprodução.

Com relação a formação da camada nitretada, o processo de nitretação por plasma é bem mais eficiente que os demais, necessitando de um tempo bem menor, praticamente sem distorções estruturais, uniforme penetração da camada formada e controle do crescimento da camada branca [11,64].

A nitretação por plasma é um processo termo-químico no qual o nitrogênio (atômico, ionizado ou excitado) reage na superfície do aço com átomos de Fe e de outros elementos de liga, formando os nitretos metálicos. Na maioria dos processos térmicos de tratamentos superficiais para que ocorra a reação entre o meio e a superfície, com a formação de compostos mais duros que o material base, é necessário a presença de calor de ativação. Nos processos convencionais de nitretação este calor é fornecido por fornos. No caso da nitretação por plasma este calor é suprido pela energia dos íons e das espécies reativas bombardeando a amostra (a energia sendo potencial ou cinética e potencial e cinética).

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

Ao contrário da nitretação gasosa e líquida, na nitretação por plasma é possível controlar a fase cristalina da camada simplesmente variando a mistura do gás [65].

Implantação iônica

A nitretação por implantação iônica é um processo físico no qual os íons nitrogênio, altamente acelerados penetram no material e aí permanecem como átomos da rede. É um processo em que as variáveis termodinâmicas difusividade e solubilidade são praticamente irrelevantes. A profundidade de penetração do íon na camada superficial depende da sua energia e das características do material a ser implantado [66]. A energia necessária para que o nitrogênio seja implantado na rede, de 10 a 500 KeV, é muito maior do que a necessária para que ocorra a reação de nitretação, que é menor que 1 KeV. Na implantação iônica, para que não ocorra a reação entre os íons implantados e os átomos da rede, a peça a ser implantada deve permanecer numa temperatura inferior a 300°C [67].

Sendo a energia necessária para que ocorra a implantação do átomo de nitrogênio muito alta, e como não se deseja que ocorra o aquecimento da peça acima de 300°C, é necessário então que o tempo do processo seja curto, para que não ocorra reação química com a formação de nitretos. Uma das maneiras de contornar este problema é o uso de canhão de íons que permite que uma alta dose de íons seja injetada sobre uma pequena área antes que a temperatura aumente. O nível de vácuo no processo de implantação iônica deve ser mantido muito mais baixo que na nitretação por plasma. Este deve estar na ordem de 10^{-5} Torr, para que não ocorra espalhamento do feixe.

Como a profundidade de penetração do íon é muito pequena, menor que 1 μm , a zona de implantação do nitrogênio é muito menor que a camada nitretada na nitretação por plasma, isto é, cerca de centenas de microns. A maior aplicação da implantação iônica está na melhoria da resistência ao desgaste. Os íons nitrogênio, ao serem implantados na camada superficial do metal, se acoplam aos defeitos da rede, impedindo que estes se propaguem. Os defeitos, como por exemplo as discordâncias, ao se propagarem, originam microtrincas causando o desgaste da peça [68].

Assim como na nitretação convencional onde se tem um aumento na resistência à fadiga devido a precipitação dos nitretos na camada de difusão, na implantação iônica ocorre o mesmo pela formação de precipitados muito pequenos na matriz. Segundo Santos [61] a implantação iônica pode ser usada também como uma técnica de acabamento aos processos de nitretação gasosa e líquida. O bombardeamento da amostra nitretada pelos íons nitrogênio leva a formação de nitretos dispersos ao mesmo tempo que transforma os precipitados grosseiros de nitretos da camada composta em grãos finamente dispersos.

Apesar de todas as vantagens que oferece, esta técnica ainda não é muito utilizada pois é um processo industrialmente muito mais caro que a nitretação por plasma.

Nitretação por feixes iônicos

A nitretação por feixes iônicos é um processo intermediário entre a nitretação por plasma e a implantação iônica. É um processo físico-químico, onde os íons acelerados penetram no material causando a nitretação. A pressão utilizada é muito menor ($3,0 \times 10^{-4}$ Torr), que as necessárias para a nitretação por plasma (1 a 10 Torr). A baixa pressão usada no processo é tida como muito benéfica pois impede que impurezas penetrem no material [69]. Já a voltagem é bem menor que a usada na implantação iônica, mas mais elevada do que na nitretação por plasma, de maneira que se tem o aumento da temperatura, ocorrendo a reação química entre o nitrogênio e o material base.

A descarga na nitretação por feixes iônicos é bem mais estável. Este processo permite também o controle independente da voltagem e corrente, o que não é possível na nitretação por plasma, onde estes parâmetros são interdependentes na pressão utilizada.

Peças nitretadas por este método não apresentam formação de camada composta, pois os íons, devido a alta voltagem aplicada, são mais energéticos penetrando mais para o interior do material desde o início do processo, além do baixo potencial de nitretação.

O diagrama da Fig. 2.7 compara o crescimento dos diversos processos de tratamentos térmicos na década de 90 [70]. Fica evidente a potencialidade da nitretação iônica perante os demais processos.

2.2.4. Tratamentos Superficiais em Componentes Obtidos por M/P

Quando se trabalha com materiais porosos a densidade do material é um fator decisivo na técnica a ser usada para o tratamento do material. Componentes obtidos à partir da Metalurgia do Pó (M/P) apresentam uma série de dificuldades quando da aplicação dos tratamentos superficiais justamente devido a porosidade remanescente. Tratamentos superficiais realizados em banhos de sal ou que necessitem de tratamento térmico posterior aceleram o processo de corrosão e, conseqüentemente, deterioram a camada formada durante o tratamento. A variação de porosidade no material sinterizado também provocará uma não uniformidade de penetração da camada.

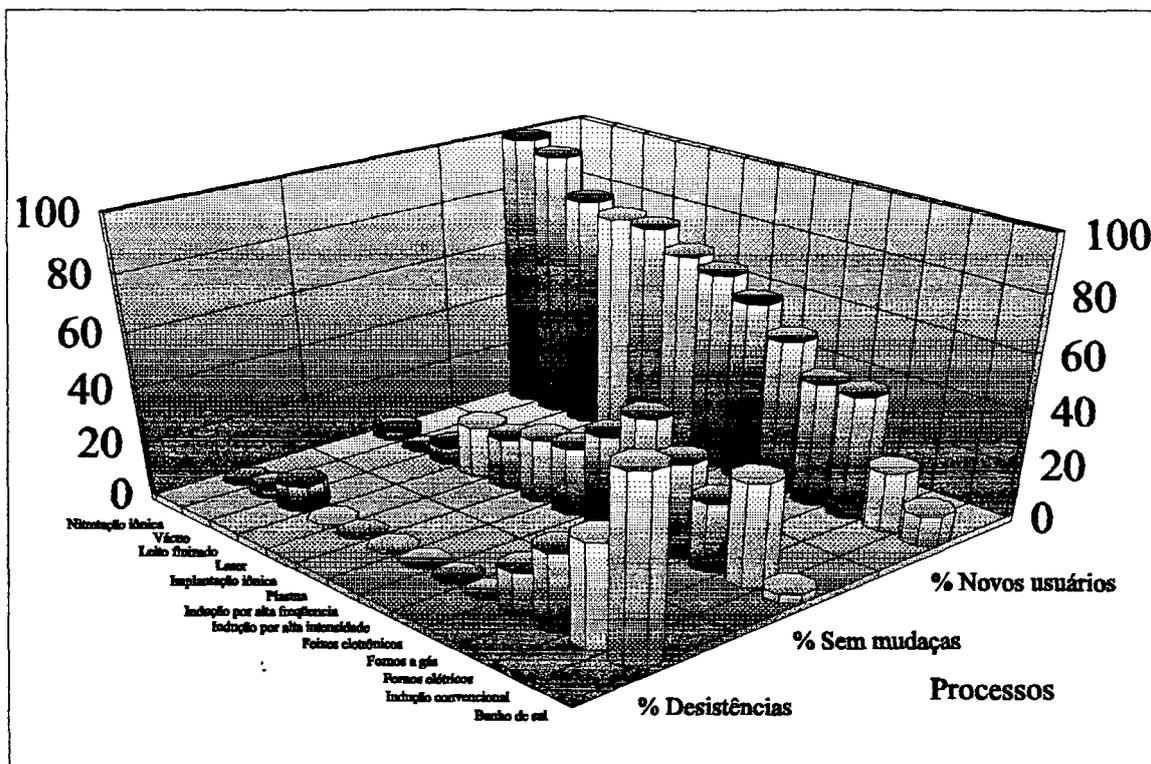


Figura 2.7: Mudanças de usuários nos diversos processos de tratamento superficial [70].

Nos tratamentos termoquímicos austeníticos que envolvam banho de sal, mesmo nos banhos mais modernos, pouco tóxicos, é necessário que seja efetuada a remoção completa dos sais dos poros; e isto, além de ser muito difícil, torna o processo muito oneroso.

Outra característica muito importante dos materiais obtidos a partir da M/P é que estes são produzidos na sua forma acabada e com precisão dimensional. Logo as peças não são submetidas a operações posteriores de usinagem. Na cementação a camada formada causa na maioria dos casos um crescimento inaceitável nos componentes sinterizados.

Os tratamentos térmicos posteriores a cementação são também uma das causas da menor utilização desta para o endurecimento superficial dos aços sinterizados. Além de alguns resfriamentos serem realizados em meio líquido, ocorrem distorções, devido as mudanças de fases. Já os tratamentos ferríticos não apresentam estes problemas de distorções pois são efetuados a baixas temperaturas sem que ocorra mudança de fases.

O tratamento de nitretação líquida apresenta os mesmos problemas de corrosão dos poros. Já na nitretação gasosa o crescimento da camada branca é inaceitável quando se

deseja obter aços sinterizados com precisão dimensional. Além disso, na amostra sinterizada, tem-se um aumento da superfície de contato com a atmosfera nitretante devido a interconectividade dos poros a partir da superfície. A penetração do material nitretante para o interior da amostra resulta na formação de uma camada irregular e com variação de dureza [6,62]. Alguns métodos, como adição de S e P no pó antes da sinterização e a infiltração de Cu, são usados para reduzir a porosidade do material sinterizado. Entretanto o Cu, S e P, não são benéficos na nitretação, reduzindo a espessura da camada nitretada [5].

Entre os tratamentos termoquímicos efetuados em descarga elétrica, a nitretação por plasma é a que se encontra mais desenvolvida e é a mais utilizada pelas indústrias européias, japonesas e americanas no tratamento de componentes sinterizados. A maturidade do processo de nitretação por plasma se reflete na habilidade dos fabricantes em fornecerem equipamentos que respondem as necessidades das altas qualidades exigidas no produto.

2.3. Nitretação por Plasma

Antes de descrever o processo de nitretação por plasma, se faz necessário apresentar um breve resumo sobre este meio reativo (plasma). Inicialmente serão abordadas as características da descarga e em seguida serão analisadas as principais reações que ocorrem no meio nitretante e as interações com a superfície.

2.3.1. Descargas Elétricas

Ao se aplicar uma determinada tensão entre dois eletrodos, colocados num recipiente contendo gás a baixa pressão, ocorre a formação de uma descarga elétrica. A natureza desta descarga elétrica depende das dimensões da amostra, da natureza do gás, da pressão e da tensão aplicada.

Dependendo da relação entre a voltagem aplicada e a corrente, vários tipos de descarga podem ser obtidos, conforme pode ser visto na Fig. 2.8 [10,66].

As descargas de Townsend e corona não são de interesse para a nitretação de metais pois as correntes são muito fracas. A descarga luminescente normal, embora seja estável e apresente um aumento da corrente sem variação da tensão, possui uma densidade de corrente muito baixa para processar a nitretação da amostra.

Desta forma a região luminescente anormal se apresenta como a mais indicada. Nesta região, a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o cátodo (amostra) é completamente envolto pela descarga. Este fato é de extrema importância para o processo de nitretação, pois permite que se tenha uma boa uniformidade da camada nitretada. Entretanto, o fator mais importante que caracteriza a região de descarga como meio nitretante é a densidade de corrente. Esta deve se situar entre $0,5 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$, conforme Fig. 2.8.

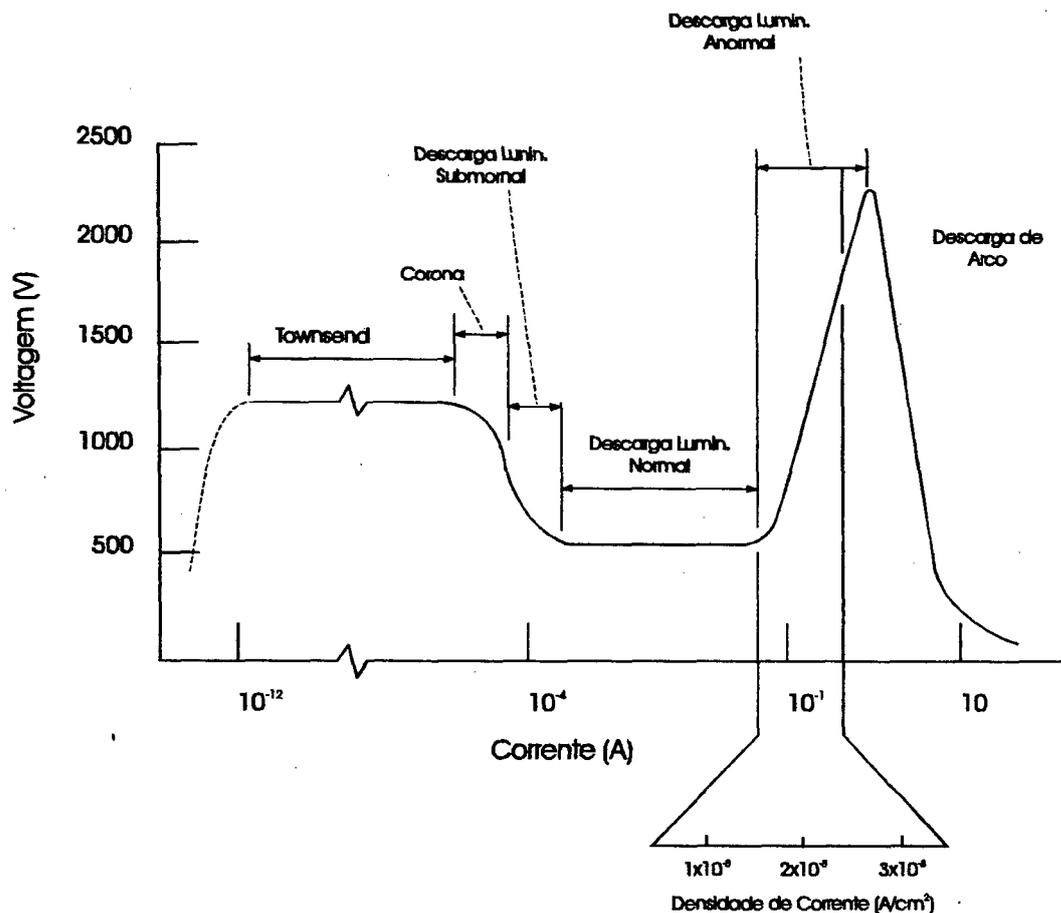


Figura 2.8: Curva característica de descarga luminescente [10].

A medida que se aumenta o tamanho da peça a ser nitretada e conseqüentemente a área (A), a corrente total (i) tem que ser aumentada para que se tenha a mesma densidade de corrente (j), uma vez que $j = i/A$.

Na região anormal, a corrente total alcança valores elevados, de modo que qualquer aumento localizado da densidade de corrente poderá resultar num aumento da concentração

de elétrons na descarga, dando origem a uma descarga de arco localizada. Esta descarga de arco poderá causar pequenas danificações localizadas na peça, devendo assim ser evitada.

A descarga dc luminescente anormal é formada por íons, elétrons e partículas neutras (átomos e moléculas), muitas delas nos seus estados excitados. A densidade de elétrons e íons é em média igual, sendo bem inferior a densidade de partículas neutras. Esta mistura aproximadamente neutra de partículas carregadas e neutras é chamada de plasma, de onde vem o nome nitretação por plasma.

Potencial do plasma

A variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) numa descarga dc luminescente anormal está representada na Fig. 2.9.

Na região central, região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (íons e elétrons) e partículas neutras. Esta região se assemelha ao plasma cujo potencial V_p (potencial do plasma) é da ordem de 10 eV. Próximo ao cátodo o campo elétrico é intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica.

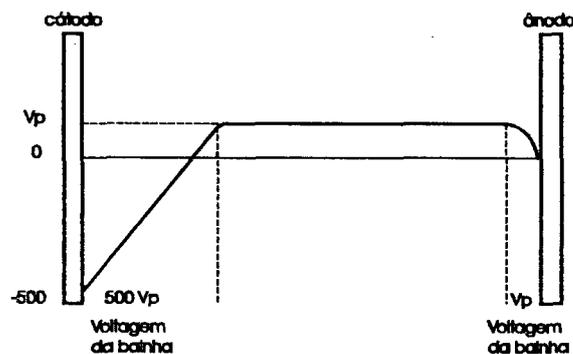


Figura 2.9: Distribuição do potencial numa descarga dc [71].

A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo, é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Na bainha catódica, o potencial é da ordem de V_p até o potencial negativo do cátodo (V), dado pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de 500 V, o potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V.

2.3.2. Reações no plasma

A principal vantagem de se usar um plasma para tratamento de superfície, advém do fato que em seu meio são geradas uma série de radicais quimicamente ativos com energias superiores a 1 eV. Neste meio, ocorre uma série de reações que têm influência direta sobre o material a ser nitretado. Para efeito didático estas reações que ocorrem nas diversas regiões da descarga anormal, quais sejam: luminescente, catódica e anódica, serão descritas a seguir.

No processo de nitreção por plasma, a amostra funciona como cátodo, e as paredes do reator como anodo. Portanto a região de maior interesse é a região catódica pois é nesta região que irá se processar a nitreção propriamente dita. A região catódica pode ser dividida em duas partes, a bainha catódica e a superfície, onde irão se processar as reações de nitreção. É também de grande importância a região luminescente, já que nela irão se formar os íons e as espécies excitadas que irão reagir na superfície do cátodo. A região anódica, devido sua pouca importância, não será abordada em maiores detalhes.

Região Luminescente

Na região luminescente elétrons energéticos colidem com moléculas do gás podendo causar ionização, dissociação e excitação das moléculas tornando-as mais reativas. Num meio nitretante (mistura N_2/H_2) as reações que mais ocorrem na região luminescente são as reações determinadas pelas colisões elétron-molécula.

Ionização

Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons



O potencial de ionização dessas espécies é, normalmente, pouco superior a uma dezena de eV.

Excitação

As colisões elétron-molécula, cuja energia é inferior aquela necessária para ionização, podem excitar os diversos componentes da descarga.



onde * representa estados excitados.

Como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária para ocorrer (potencial de excitação), e é variável para cada estado excitado.

Relaxação ou emissão

Como o estado excitado é um estado instável, a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores resultando na emissão de luz (fótons de energia) pela descarga. Esta emissão de fótons é que dá a característica luminescente da descarga.



A análise espectrocópica da luz emitida pela descarga, permite determinar as espécies presentes no processo.

Dissociação

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



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

Recombinação

Assim como a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização. Normalmente esta reação necessita de um terceiro corpo para ocorrer. Por isto as recombinações ocorrem na parede do reator.



2.3.3. Reações na Bainha Catódica

Os íons formados na região luminescente são acelerados em direção ao cátodo. Esses íons, ao colidirem com o cátodo podem causar a emissão de elétrons (elétrons secundários) que são acelerados na bainha em direção a região luminescente. Com isto, adquirem energia necessária para causarem novas ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas.

Na bainha catódica, em razão do forte campo elétrico, os elétrons secundários adquirem uma grande energia cinética (podendo chegar no limite a $500eV$). Em razão desta grande energia dos elétrons, a secção de choque elétron-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões de ionização e excitação. É por esta razão que a bainha catódica é escura comparada com a região luminescente. No entanto os elétrons energéticos provenientes da bainha catódica por colisões elásticas com os elétrons primários da região luminescente transferem energia para estes, proporcionando as reações de ionizações ($16 eV$), responsáveis pela manutenção da descarga. Além disso, esses elétrons também são responsáveis pelas reações de excitação ($\sim 12eV$) com a conseqüente relaxação descritas no item anterior (região luminescente).

Quanto aos íons, em razão da massa, suas velocidades são bem inferiores, e conseqüentemente a secção de choque elástica não é desprezível. Como resultado, várias colisões íon-molécula ocorrem na bainha catódica e em conseqüência obtém-se uma distribuição de velocidade dos íons que irão colidir no cátodo. Estas colisões íon-molécula produzem também um fluxo de moléculas rápidas em direção ao cátodo, conforme pode ser visto na (Fig. 2.10). Outros processos como transferências de cargas, são menos prováveis.

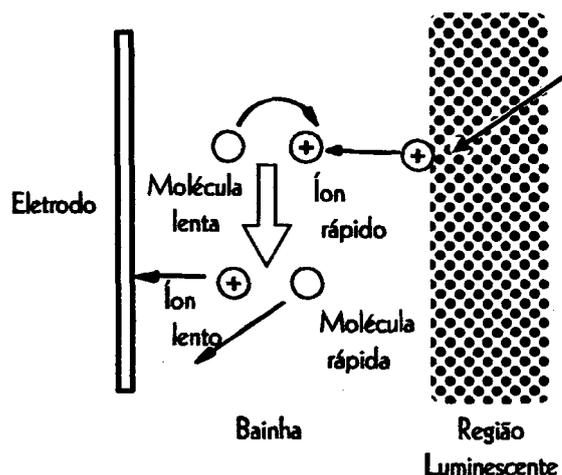


Figura 2.10: Colisões íon-partícula na bainha catódica [71].

2.3.4. Reações do Plasma com a Superfície

As reações que ocorrem na interface plasma-superfície são muito complexas. De modo geral pode-se dizer que o plasma é usado como ativador de uma série de reações químicas e fornecedor de energia livre para a superfície (substrato). Nos diversos tipos de processos à partir do plasma, todos os seus componentes, ou seja, os elétrons, íons negativos e positivos, partículas neutras e radicais livres, fazem parte do processo. O gás ao ser introduzido na descarga é dissociado pelo impacto com os elétrons formando os radicais livres e íons. Essas espécies formadas podem também reagir com o gás que está sendo introduzido no reator a medida que estes se dirigem para o substrato.

Como o potencial da bainha catódica é grande ($V + V_p$), os íons ou moléculas rápidas são acelerados fortemente em direção ao cátodo adquirindo energia suficiente para causarem modificações na sua superfície. Ao colidirem com a superfície da amostra (cátodo), parte da energia do íon é convertida em calor, aquecendo-a, e parte é usada nos seguintes processos:

- Emissão de elétrons do alvo (elétrons secundários).
- Pulverização (sputtering), ou seja, ejeção de átomos da amostra como consequência das sucessivas colisões entre átomos provocados pelo impacto iônico.

- Reflexão ou neutralização de íons - os íons podem ser refletidos ou neutralizados no cátodo pela combinação com elétrons Auger.
- Implantação - os íons podem penetrar na amostra onde ficarão implantados. Na nitretação iônica, este processo é pouco relevante devido a baixa energia dos íons, conforme mencionado anteriormente.
- Rearranjo estrutural - o impacto pode causar rearranjo estrutural da camada superficial, podendo ocorrer desde a formação de vacâncias e intersticiais, até mudanças estequiométricas.

Como foi visto, no substrato, os radicais e os íons podem ser absorvidos, ejetados, ligados ou reagir com o mesmo, modificando-o. Produtos desta interação com o substrato podem também ser liberados de volta para o plasma. Reações químicas na superfície podem ser resultado da combinação de absorção de espécies neutras e bombardeamento de íons positivos. Caso este produto da reação química que ocorre na superfície seja volátil, o mesmo é liberado resultando no etching. Se o produto da reação com a superfície não for volátil ocorre o crescimento de um filme (depósito). Se as partículas se localizarem logo abaixo da superfície tem-se o processo de implantação.

Os parâmetros externos ao processo (fluxo de gás, composição gasosa, pressão, voltagem e frequência, temperatura do substrato e geometria do reator) estão diretamente relacionados com as variáveis internas do plasma (energia, densidade, fluxo de elétrons e neutrons, moléculas neutras de gás, e radicais livres), produzidos no reator em função da posição e do tempo. A relação entre esses parâmetros externos e as variáveis internas do plasma devem ser bem conhecidas para que as diversas técnicas de tratamento por plasma sejam baseadas em princípios fundamentais e não em bases empíricas. Por exemplo, na nitretação por plasma a pressão deve se situar entre 1 a 10 Torr, condição necessária para a manutenção da descarga, pois a mesma depende das colisões elétron-molécula na região luminescente. Se a pressão for baixa, ocorrem menos colisões elétron-molécula, aumentando o livre percurso médio (LPM) dos elétrons, e conseqüentemente, as dimensões da região luminescente. Com o aumento da pressão, o LPM diminui, ocorrendo muitos choques elétron-molécula. Desta maneira os elétrons provenientes da bainha catódica, ao alcançarem a região luminescente, colidem imediatamente com moléculas, perdendo energia. Como esses elétrons não possuem energia suficiente para ionizar moléculas mais distantes, a descarga irá se extinguir.

O principal objetivo das diversas técnicas de produção por plasma é controlar a geração e o fluxo de íons, elétrons, radicais livres e partículas que incidem na superfície e que irão modificá-la através do depósito de materiais na superfície (deposição), pela remoção de material (etching ou sputtering), ou pela penetração de partículas (implantação iônica).

Os plasmas industriais normalmente são parcialmente ionizados e além das partículas carregadas contêm também partículas neutras e/ou radicais livres. Estes plasmas podem ser divididos em duas categorias: plasmas térmicos e plasmas fora do equilíbrio (descargas elétricas). A diferença básica é que os plasmas térmicos possuem as temperaturas dos íons e dos elétrons aproximadamente iguais, e são produzidos a altas pressões de operação. Nos plasmas fora do equilíbrio a temperatura dos elétrons é muito mais elevada que a dos íons.

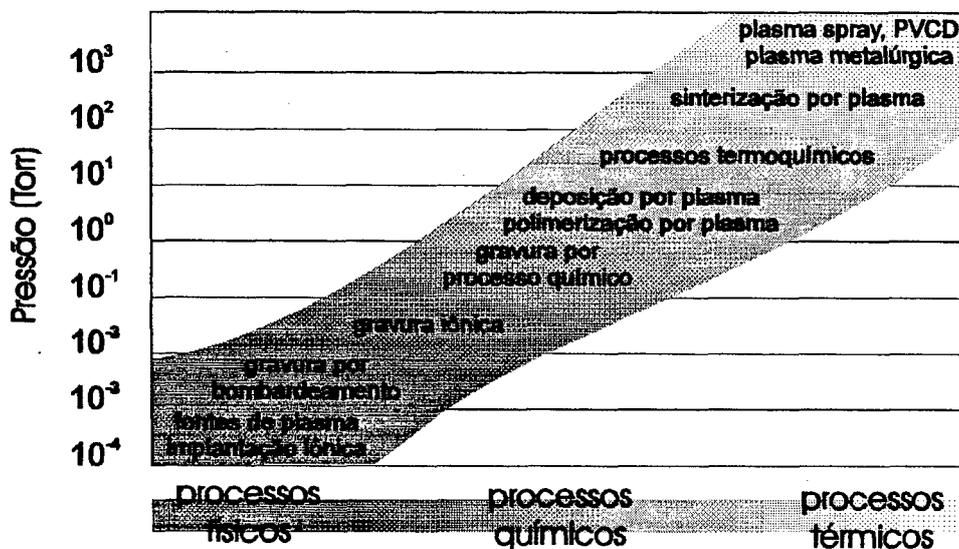


Figura 2.11: Processos em função da pressão [72].

Os plasmas industriais abrangem uma ampla faixa de processos e podem ser classificados em função da pressão de operação. A Fig. 2.11 mostra as várias técnicas existentes em função da pressão de operação. No eixo vertical tem-se o logaritmo da pressão de operação e no eixo horizontal a natureza dos vários processos. Em baixa pressão, devido a alta energia dos íons, a frequência de colisão é baixa, as interações primárias ocorrem entre as partículas carregadas e o material a ser processado, de tal maneira que o processo é de natureza física. A medida que a pressão aumenta, alcançando 1 atm, o plasma

começa atuar mais como uma fonte térmica ou de calor, substituindo em muitos casos a combustão. Nesta pressão (plasmas térmicos), a temperatura dos elétrons e dos íons são aproximadamente iguais e com densidade mais alta que os de baixa pressão (plasma fora do equilíbrio), onde a temperatura dos elétrons tende a ser mais alta que a dos íons.

2.3.5. Mecanismo de Formação da Camada Nitretada

Apesar das grandes vantagens e recentes aplicações tecnológicas do processo de nitretação iônica, muito pouco se conhece a cerca dos efeitos micro-estruturais deste processo, bem como dos processos físico-químicos que ocorrem no plasma. Muitas questões têm sido levantadas:

- Por que a nitretação é mais efetiva que a nitretação gasosa ou líquida, se a amostra se encontra imersa em um meio com menor densidade de nitrogênio/hidrogênio?
- Por que a nitretação iônica requer menor tempo de nitretação?
- Qual o papel do hidrogênio na mistura do gás no plasma, onde a presença deste ativa a nitretação?

O mecanismo da absorção gasosa, seguida da difusão intersticial, que explica o mecanismo da nitretação gasosa, não é suficiente para explicar a formação e a cinética de crescimento da camada nitretada no tratamento por plasma.

Muitos estudos têm sido realizados com objetivos de elucidar o mecanismo. A partir dos resultados obtidos, alguns modelos foram propostos. Um destes, proposto por Kolbel (1965) [15,63,73], Fig. 2.12, se propõe a explicar a formação dos nitretos através de processos onde os átomos de Fe pulverizados da superfície do cátodo se combinariam com o nitrogênio ativo do plasma (N, N_2^*, N_2^+), formando FeN no espaço catódico. Os nitretos formados são retro-espalhados, devido a colisões do material pulverizado com partículas do gás, e se condensam na superfície do cátodo. Esses nitretos são instáveis na temperatura em que se encontra o cátodo (entre 400° e 600°C) e se decompõem em nitretos com menor teor de nitrogênio (Fe_2N, Fe_3N, Fe_4N). Parte do nitrogênio que é liberado neste processo irá se difundir na estrutura do material, e parte volta novamente para o plasma.

Esse mecanismo de formação dos nitretos no estado vapor e condensação na superfície do cátodo, proposto por Kolbel, é também corroborado por Edenhofer (1974) [73] que, além

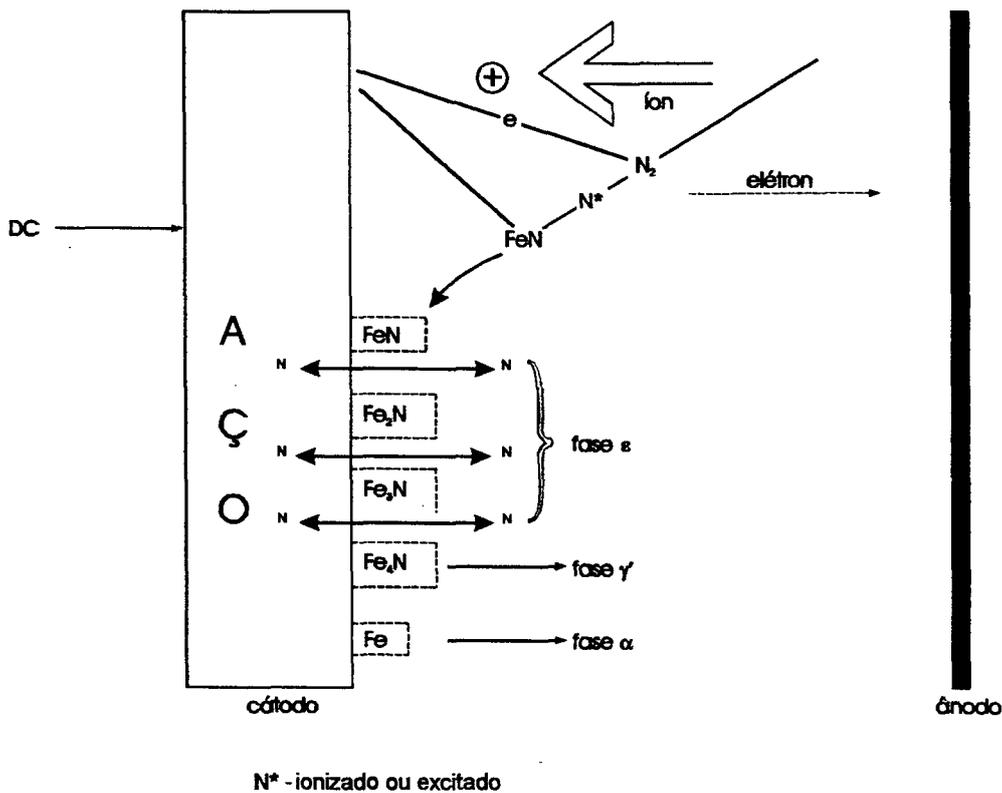


Figura 2.12: Mecanismo de formação dos nitretos (Modelo de Kolbel).

disto, analisa a cinética de crescimento dos nitretos. Com base nos resultados obtidos, Edenhofer afirma que a causa da acelerada difusão do nitrogênio é devido não somente a difusão intercrystalina, mas também, em grande parte, devido a difusão transcristalina (através dos grãos). Na nitretação por plasma a difusão transcristalina do nitrogênio ocorre desde o início do processo em função do rápido gradiente de concentração de nitrogênio que se forma. Ao contrário, na nitretação gasosa, a difusão do nitrogênio praticamente se dá somente ao longo dos contornos de grão (intercrystalina) devido a alta energia necessária para a dissociação da amônia.

Baseados no modelo de Kolbel, Metim e Inal (1988) [59], através de medidas de difração de elétrons refletidos (RED), sugeriram que o mecanismo de formação dos nitretos se dá por pulverização (sputtering) de átomos de Fe do cátodo, formação de nitretos no estado vapor e condensação destes na superfície do cátodo. Analisando a cinética de crescimento dos nitretos de Fe, concluem que esta é muito maior que na nitretação gasosa pois rapidamente se forma um gradiente de concentração de nitrogênio. Este gradiente de concentração de

nitrogênio é a força motriz para a difusão do mesmo no aço. Outra causa da aceleração da difusão do nitrogênio seria o aumento da quantidade de defeitos na camada nitretada, causado pelo bombardeamento iônico. Além disso, o pequeno tamanho dos grãos nesta região causa um aumento na quantidade de contornos de grãos, facilitando também a difusão do nitrogênio.

Contrário ao modelo proposto por Kobel, em 1973 Hudis [74] afirmou que a pulverização não é o principal mecanismo de formação dos nitretos, podendo haver formação destes sem que ocorra pulverização do Fe. Medidas feitas mostram que justamente na mistura N_2/Ar , onde o argônio causa maior pulverização do Fe do que na mistura N_2/H_2 , tem-se uma menor formação de nitretos. Hudis propôs também que a formação dos nitretos se dá na superfície do cátodo, pelo bombardeamento iônico. As espécies iônicas que mais contribuem para o transporte de nitrogênio reativo seriam os íons NH_j^+ . Estes íons se dissociam na superfície do cátodo, liberando nitrogênio. Mesmo para teores de hidrogênio muito baixo a eficiência do processo é muito aumentada, provavelmente, devido ao perfil redutor do hidrogênio [16].

Um ano após Hudis ter apresentado seu modelo iônico, Tibbets(1974) [75], colocando uma grade positivamente carregada em frente ao cátodo, de maneira que só as espécies neutras alcançassem a amostra, obtém uma camada nitretada com espessura da mesma ordem que a obtida num plasma com íons. Segundo Tibbets o papel do H_2 na descarga N_2/H_2 é reduzir os óxidos na superfície. Na realidade as espécies ativas da nitretação são os átomos neutros de nitrogênio, originados da dissociação das moléculas de N_2 .

Logo, existe uma controvérsia quanto ao papel do H_2 na nitretação. Uma proposição é que o hidrogênio simplesmente reduz os óxidos na superfície, sem participar no processo de nitretação. Esta teoria é baseada no fato de que a nitretação pode ser efetuada em descarga nitrogênio-argônio, mas não é consistente com o fato de que a eficiência da nitretação aumenta com a presença do hidrogênio. Mesmo a adição de 1% de hidrogênio, quantidade insuficiente para reduzir os óxidos presentes na superfície ou para produzir um aumento significativo no fluxo de íons, tem um efeito muito grande na velocidade de nitretação. A razão disto pode talvez ser explicada por estudos recentes feitos em nossos laboratórios [76] que mostram que o H_2 exerce um papel fundamental na dissociação do nitrogênio, aumentando a concentração de átomos que atingem a peça e portanto a eficiência do

processo. Neste trabalho, foi demonstrado que pequenas porcentagens de H_2 aumentam em mais de 100 a dissociação do nitrogênio.

Em 1984, Petitjean e Ricard [77], através de medidas de espectroscopia de emissão, estabeleceram que as espécies preponderantes na nitretação por plasma são os radicais NH. Estas espécies participariam da nitretação por serem pouco estáveis, e por haver um acréscimo no rendimento da nitretação por plasma pela adição de pequena quantidade de H_2 na mistura gasosa. A adição de 5-10% de hidrogênio no plasma de nitrogênio causa um aumento na corrente da descarga, na temperatura do cátodo e nas espécies excitadas NH^* e Fe^* . Este aumento no rendimento ocorre porque o hidrogênio, além de aumentar a dissociação do nitrogênio, tornando mais fácil a obtenção do nitreto (já que a molécula de N_2 é muito estável), permite o aparecimento de radicais N-H, que reagem facilmente com a superfície metálica.

Continuando seus estudos em pós-descarga, em 1990, Ricard et al [78] obtiveram resultados bem diferentes ao nitretar com e sem a presença de hidrogênio. Primeiramente foi realizado uma descarga de H_2 para remover os possíveis óxidos da superfície do material. O hidrogênio é retirado e a nitretação realizada numa atmosfera N_2/H_2 . O resultado é a formação de uma camada bem menos espessa quando a nitretação é realizada na presença de hidrogênio do que sem hidrogênio, indicando que os radicais NH formados são espécies menos ativas que os átomos N.

Em 1989 Szasz [79] e colaboradores propuseram um modelo explicando o papel do hidrogênio na descarga, cujo modelo fundamentalmente envolve 3 estágios:

- *Fixação superficial do nitrogênio* - Em descarga contendo somente nitrogênio a função trabalho do metal (energia necessária para remover um átomo do metal) possui um valor elevado dificultando a absorção do nitrogênio. Pequenas quantidades de hidrogênio causam uma diminuição no valor da função trabalho do metal influenciando diretamente no processo de nitretação.
- *Absorção e criação do par vazio-nitrogênio* - A presença do hidrogênio causa a formação de grandes quantidades de vazios na superfície do metal com a formação de pares hidrogênio-vazios. Os átomos de nitrogênio trocam de posição com o hidrogênio, formando pares nitrogênio-vazios e liberando o hidrogênio para a formação de novos pares hidrogênio-vazios

- *Difusão dos pares nitrogênio-vazio* - A formação de pares vazios-nitrogênio diminui a barreira de potencial para a migração do nitrogênio, acelerando a difusão do nitrogênio na amostra.

Estes resultados foram corroborados por Figueiredo [80] que, estudando a cinética de formação da camada nitretada, observou que em atmosferas com N_2 puro o coeficiente de difusão do nitrogênio é bem menor do que para mistura N_2/H_2 .

A precipitação inicial dos nitretos de ferro, segundo Jack [52], não ocorre por simples difusão do nitrogênio seguida de saturação e precipitação de fase, mas sim, é precedida pela formação de aglomerados (clusters), que são as fases mais ricas em nitrogênio. Esses clusters, que são conhecidos como zonas de Guinier-Preston - zonas de GP, têm composição e estrutura definidas, que não são as mesmas do precipitado estável final. Essas partículas são evidentemente mais fáceis de nuclear do que o precipitado final e, assim, se formam primeiro. Estas fases metaestáveis são precursoras da fase $\xi - Fe_2N$ e que desaparecerão evoluindo para outras fases intermediárias mais estáveis. Essas podem também desaparecer, sendo substituídas por outras fases ainda mais estáveis.

Para que ocorra a formação de uma zona de GP, o potencial de nitrogênio deve exceder ao da curva solvus, mas deve ser insuficiente para precipitar nitretos de ferro Fig. 2.13. Deve haver uma interação entre o nitrogênio e os átomos de soluto substitucionais. Os solutos mais eficientes são aqueles que aumentam a solubilidade do nitrogênio antes da precipitação, isto é, que diminuem o coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro. Deste modo, com a presença de elementos como Ti, V, e Nb na liga, somente pequenas concentrações de átomos são necessárias.

Silva Sobrinho [81], através do estudo de espectroscopia Mossbauer da formação dos nitretos em pós-descarga, mostra que existe a formação dos aglomerados anteriormente a precipitação dos nitretos.

Estudos realizados por Kuwahara [82], em aço inox, mostraram que, devido a pulverização (sputtering), a concentração de nitrogênio na superfície é menor do que na região interna da camada nitretada. Se o sputtering não ocorresse a concentração máxima de nitrogênio se daria na superfície. É importante observar que apesar da pulverização, a concentração de nitrogênio na superfície da amostra nitretada por plasma é muito maior que na amostra nitretada via gasosa.

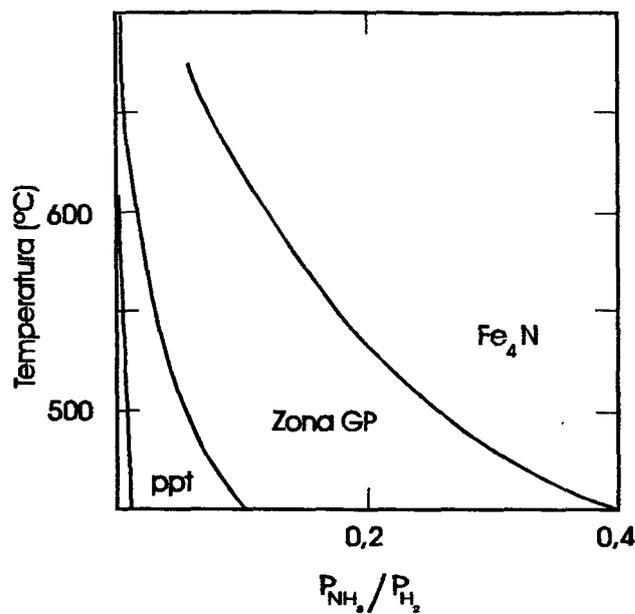


Figura 2.13: Condições para formação de nitretos [52].

2.3.6. Crescimento da Camada Nitretada

A espessura da camada nitretada como um todo cresce com o aumento da temperatura e do tempo de nitretação. Entretanto, as duas regiões da camada apresentam comportamento diferente. No início da nitretação o crescimento da camada composta é muito acelerado, não sendo parabólico com o tempo, evidenciando um processo não difusivo. Segundo Metin e Inal [59], este acelerado crescimento ocorre pois no início do processo a quantidade de átomos de ferro pulverizadas da superfície é muito grande e o nitrogênio facilmente se combina com o ferro, formando os nitretos de ferro no espaço catódico, e se condensando no cátodo. Com o aumento do tempo de nitretação a concentração de ferro na superfície diminui, pois esta se encontra recoberta por nitretos. Com isto tem-se uma diminuição na quantidade de átomos de ferro arrancados da superfície. Conseqüentemente a quantidade de átomos de ferro disponíveis no espaço catódico diminui, desacelerando a formação de nitretos na superfície. A partir deste estágio o crescimento da camada composta se torna um processo basicamente térmico, sendo menor que na nitretação convencional devido ao sputtering da superfície [16]. Na nitretação gasosa o crescimento da camada branca é lento

mas contínuo. Logo, a camada branca formada na nitretação gasosa é mais espessa que na nitretação por plasma.

Para Edenhofer [9], o fator principal para o não crescimento exagerado da camada branca é a intensidade do sputtering. Afirma inclusive, que, para casos extremos de sputtering muito intenso, isto é, alta voltagem, camadas nitretadas por longo tempo podem ser obtidas sem camada branca.

Segundo Metin e Inal [59] a espessura da camada composta formada em plasma de nitrogênio puro é um pouco mais espessa que na mistura N_2/H_2 .

O crescimento da camada de difusão é parabólico com o tempo, indicando um processo difusivo. Entretanto, a cinética de crescimento da camada na nitretação por plasma é muito mais acelerada que na nitretação convencional. A nitretação gasosa é um processo desde o início puramente térmico, onde os nitretos se formam por nucleação e crescimento, quando a superfície alcança um determinado nível de saturação de nitrogênio. Na nitretação por plasma, devido a rápida formação dos nitretos na superfície e subsequente transformação para nitretos mais estáveis e mais pobres em nitrogênio, tem-se logo no início do processo a formação de um elevado gradiente de concentração de nitrogênio. Logo, a quantidade de nitrogênio disponível na nitretação gasosa é muito menor do que na nitretação por plasma. Além disso, na nitretação por plasma a difusão do nitrogênio na camada composta é aumentada, pois o bombardeamento iônico da superfície aumenta a densidade de defeitos nesta região. O pequeno tamanho dos grãos na camada composta, é outra causa para o aumento da difusividade do nitrogênio através da camada composta aumentando a cinética da nitretação da matriz. Esta cinética é ainda mais acelerada no caso de mistura N_2/H_2 .

2.3.7. Características da Camada Nitretada

A variação de parâmetros como voltagem, corrente, pressão do gás, composição da mistura, temperatura de nitretação, influencia diretamente nas características da camada nitretada. De acordo com Bocchini et al [3], Edenhofer [13] e Kovacs e Russel [65], em atmosfera com menos de 5% de N_2 , forma-se uma leve ou nenhuma camada branca. A medida que se aumenta o teor de nitrogênio (15-30%) da mistura, a camada composta se torna mais espessa com a predominância de fase γ' . Quando o teor de nitrogênio da mistura é elevado (60-70%), e com a adição de gás carbônico, a camada composta

apresenta-se constituída principalmente por nitretos ϵ . A fase γ' também é predominante quando o teor de nitrogênio é alto e com traços de carbono. Segundo Spalvins [11], a fase γ' se forma apenas quando a mistura for semelhante a da amônia e sem contaminação de carbono.

A presença de carbono, tanto na atmosfera nitretante como no material a ser nitretado, promove a precipitação de fase ϵ , possivelmente $Fe_{3-2}N_xC_y$. Os elementos de liga presentes na amostra apresentam-se como outro fator que influencia na formação das fases γ' e ϵ . Além disso a presença de elementos de liga na amostra pode causar a precipitação de nitretos de elementos de liga, quando existir uma forte interação entre os elementos. Se essas partículas de nitretos forem homoganeamente distribuídas na matriz tem-se, como já mencionado anteriormente, a formação de tensões internas causando um grande aumento na dureza. Esse elevado aumento na dureza do metal ocorre porque essas fases nitretos (de ferro, ϵ e γ' ou de elemento de liga) possuem maior volume específico que a matriz do aço no qual os mesmos se formaram, dando origem a tensões de compressão. Para o interior da camada nitretada onde o potencial de nitrogênio se torna insuficiente para formar nitretos de ferro, o endurecimento ocorre pela solução sólida, causada pela distorção da matriz pelo nitrogênio nos interstícios octaedraes.

O endurecimento superficial por nitretação por plasma é o resultado da interação de elementos de liga substitucionais no ferro com o nitrogênio em solução sólida intersticial, e a formação dos nitretos finamente dispersos e carbonitretos que distorcem a rede ferrítica. Como a quantidade de nitrogênio disponível no processo de nitretação por plasma é muito maior do que na nitretação convencional, tem-se uma maior quantidade de nitretos [83]. Como resultado, amostras nitretadas por plasma apresentam maiores valores de dureza do que na nitretação convencional.

A distribuição de fases na microestrutura produzida na nitretação por plasma é semelhante àquela produzida na nitretação convencional. Entretanto, devido ao aumento de solubilidade e difusividade do nitrogênio produzidos no processo de nitretação por plasma, a microestrutura é mais fina, originando maiores valores de dureza.

Existe controvérsia sobre quais fases apresentam melhores propriedades mecânicas. Segundo Edenhofer [9] e Spalvins [11], os nitretos γ' são mais dúteis que os nitretos ϵ . A fase γ' é mais dútil pois possui estrutura CFC, contendo mais planos de escorregamento do que a estrutura HCP da fase ϵ . Thelning [58], afirma que a fase γ' é menos resistente ao

desgaste, ou seja, possui menor dureza que a fase ε . Já Spalvins [11] afirma que a fase γ' é mais resistente ao desgaste. O consenso existente é que a ductilidade da camada nitretada diminui com o aumento da espessura da camada branca.

Para Edenhofer a ductilidade da camada composta depende principalmente de dois fatores:

- homogeneidade da camada - a camada composta deve ser monofásica, isto é, constituída por somente um tipo de nitreto. Se a camada branca for polifásica ($\gamma' + \varepsilon$) irão se criar altas tensões nas regiões de transição entre as diferentes estruturas, tensões estas que poderão originar microtrincas se tensões externas forem aplicadas.
- espessura da camada - a espessura deve ser a menor possível para se obter a necessária resistência ao desgaste e a corrosão. O aumento da espessura da camada branca diminui a ductilidade da camada nitretada.

A camada composta formada na nitretação por plasma é menos porosa e mais compacta que a camada formada nos processos convencionais de nitretação. Como resultado, tem-se um aumento na resistência a corrosão e ao desgaste, de tal maneira que a peça sinterizada pode ser estocada sem problemas de corrosão [8].

As características da zona de difusão devem ser semelhantes àsquelas requeridas para a camada branca; alta dureza com ductilidade. Quanto maior a quantidade e mais finamente dispersos forem os nitretos, melhores serão estas propriedades. A quantidade de nitretos precipitados irá depender da quantidade de elementos de liga presentes, do potencial de nitrogênio e da temperatura de nitretação.

CAPÍTULO TRÊS

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Seleção dos Sistemas de Ligas

Como ficou evidenciado nos capítulos anteriores os elementos de liga presentes no material são um fator determinante na microestrutura do sinterizado, e, conseqüentemente, sobre as posteriores características da camada nitretada. Considerando-se a importância dos elementos de liga, torna-se necessário avaliar a influência dos mesmos no processo de formação da camada nitretada. Foram selecionados alguns elementos com características nitretantes (Mo, Si e Mn) e não nitretante (Ni). Dos elementos formadores de nitretos o Mo é bastante usado na M/P e os elementos Si e Mn são pouco usados, mas produzem efeitos benéficos sobre as propriedades do Fe.

O Ni, juntamente com o Cu, são os elementos de liga mais usados na indústria da metalurgia do pó ferrosa. Estes elementos não impõem muitas exigências quanto a pureza da atmosfera de sinterização, pois seus óxidos são facilmente redutíveis. O Ni melhora as propriedades mecânicas, aumentando a resistência sem variar muito a ductilidade. Além de melhorar a resistência a corrosão, e de refinar o tamanho de grão.

O Mo é um elemento estabilizador da fase α , endurecendo a ferrita pela precipitação. Além disso, este elemento responde muito bem aos tratamentos termoquímicos na formação de camadas superficiais endurecidas.

Si e Mn são elementos abundantes na natureza, e, que melhoram as propriedades do Fe. Embora o Mn e Si sejam elementos bastante usados na metalurgia convencional, seu uso na M/P é restrito, pois formam óxidos muito estáveis. Desta forma, para diminuir sua atividade química, são adicionados na forma de portador de liga. Mesmo assim, esses elementos continuam exigindo atmosferas de sinterização altamente puras.

O Si, além de ser um estabilizador da fase α , endurecendo a ferrita, melhora a resistência do Fe à oxidação, pois forma uma camada estável e aderente de SiO_2 . Além de

possuir alta afinidade pelo oxigênio, o Si apresenta tendência a formação de porosidade de difusão, devido ao seu alto coeficiente de difusão, sendo por isso normalmente usado na forma de portador binário ferrosilício, com baixo teor de Si (15 a 20%).

O elemento de liga Mn é estabilizador da fase γ , melhorando a temperabilidade do aço e, conseqüentemente, aumentando sua resistência mecânica e sua dureza. Apesar do Mn ser muito mais efetivo no aumento da resistência mecânica do que o Ni (quatro vezes mais), devido a formação da martensita, ocorre uma fragilização do material. A alta pressão de vapor também o torna muito volátil na temperatura de sinterização.

Cabe salientar que, sendo o Si um forte estabilizador da fase α , nas temperaturas e composições normalmente usadas na M/P, este provoca um excessivo encolhimento do sinterizado. Este efeito é compensado pela adição de outro elemento de efeito contrário, tal como um estabilizador da fase γ do Fe. Ligas ternárias sinterizadas utilizando simultaneamente Si e Mn, como estabilizador da fase γ foram desenvolvidas por Klein [17,19] obtendo elevada resistência mecânica sem qualquer tratamento térmico posterior. Estas ligas foram nitretadas com a finalidade de analisar o comportamento conjunto dos elementos Si e Mn. O estudo com adição de C também foi efetuado.

3.2. Obtenção das Ligas por Metalurgia do Pó

As composições químicas dos pós utilizados para produção das ligas se encontram na Tabela 3.1, conforme o catálogo dos fornecedores.

Tabela 3.1: Composição dos pós usados em % em peso.

Pó	C	O	Si	Mn	Mo	P	S	Fe
ASC 100.29	0,01	0,09	0,01	0,10	–	0,005	.009	rest.
Ferromanganês	0,02	–	1,0-1,5	77,0	–	0,20	.021	rest.
Ferrosilício	0,40	0,027	15,4	–	–	0,09	–	rest.
Ferromolibdênio	0,026	0,88	–	–	72,5	–	–	rest.
Liga Mestre SM	0,22	–	17,9	40,0	0,26	0,23	–	rest

As ligas sinterizadas, com a composição química desejada, foram obtidas usando como material base o pó de ferro Hoeganaes ASC 100.29. Os elementos Si, Mn e Mo foram introduzidos na forma de ferroligas binárias e o Ni na forma de pó elementar (níquel carbonila). Para a obtenção da liga ternária foi utilizado uma liga mestra (master alloy) contendo 18%Si-40%Mn-42%Fe, denominada Liga Mestre SM. Esta liga foi obtida por fusão e moagem, no laboratório.

O aspecto morfológico dos pós pode ser observado nas fotografias da Fig. 3.1. Observa-se que o pó de ferro e as ferroligas Fe-Si e Fe-Mo são pós atomizados. A liga mestra SM e o ferromangânês foram obtidos por quebra e moagem. O pó de Ni pelo método carbonila.

A composição resultante de cada liga foi estabelecida conforme os critérios de sinterabilidade, e as condições usadas estão na Tabela 3.2. A temperatura elevada e o tempo relativamente longo de sinterização foram usados visando obter um grau de homogeneização elevado durante a sinterização.

Tabela 3.2: Composições das ligas e parâmetros de sinterização

Liga	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Atmosfera
Fe-puro	1150	1,0	H ₂ pré-purificado
Fe-0,1%C	1150	1,0	H ₂ pré-purificado
Fe-3,0%Ni	1250	2,0	H ₂ pré-purificado
Fe-1,5%Si*	1200	2,0	H ₂ ultra-puro
Fe-4,0%Mn	1200	2,0	H ₂ ultra-puro
Fe-1,5%Mo	1250	2,0	H ₂ ultra-puro
Fe-1,4%Si-3,2%Mn*	1200	2,0	H ₂ ultra-puro
Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C*	1200	2,0	H ₂ ultra-puro

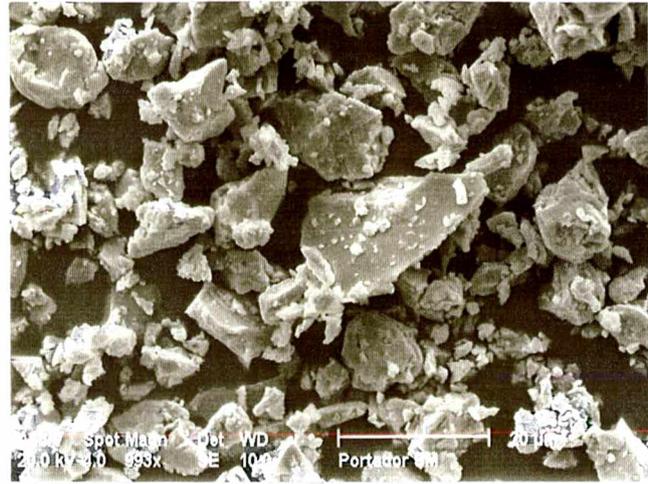
* sinterização com fase líquida transiente, restante possivelmente não.

As amostras foram preparadas na seguinte sequência:

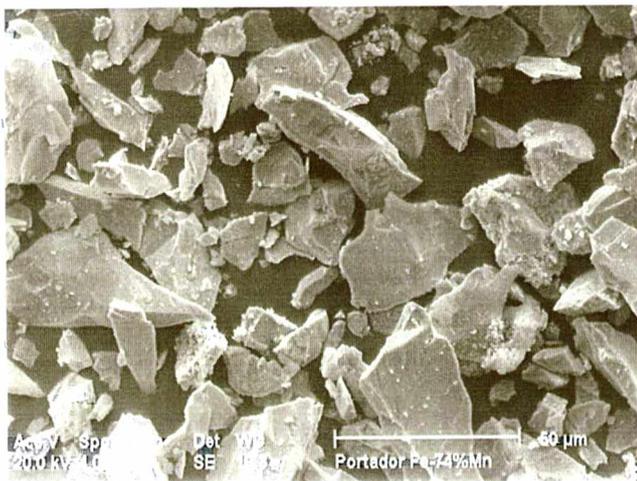
- *Mistura dos pós* - realizada num misturador em Y, com adição na mistura de 0,6% de estearato de Zn como lubrificante sólido.



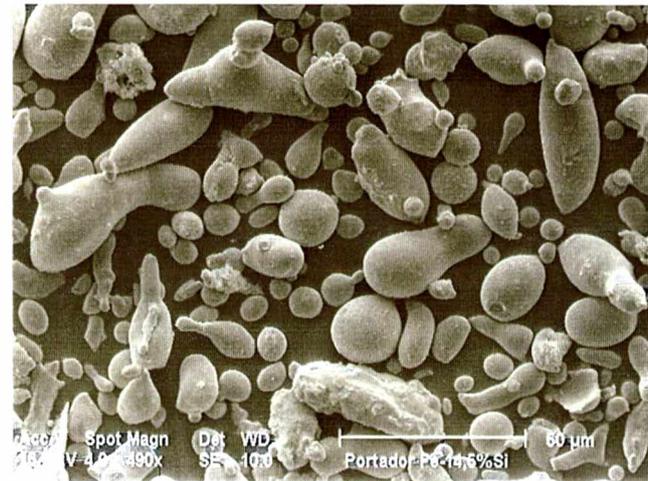
(a)



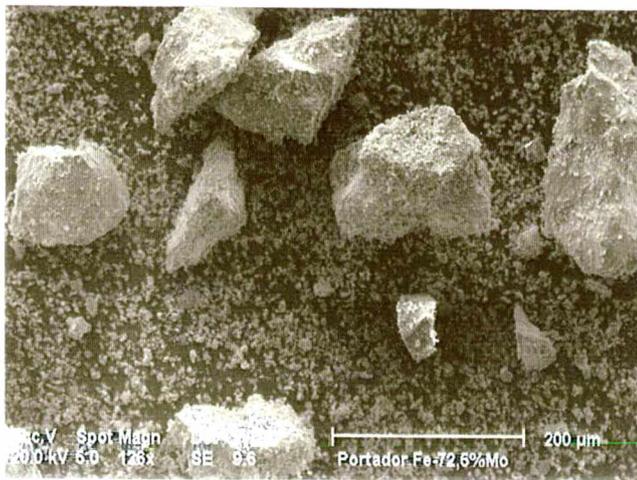
(b)



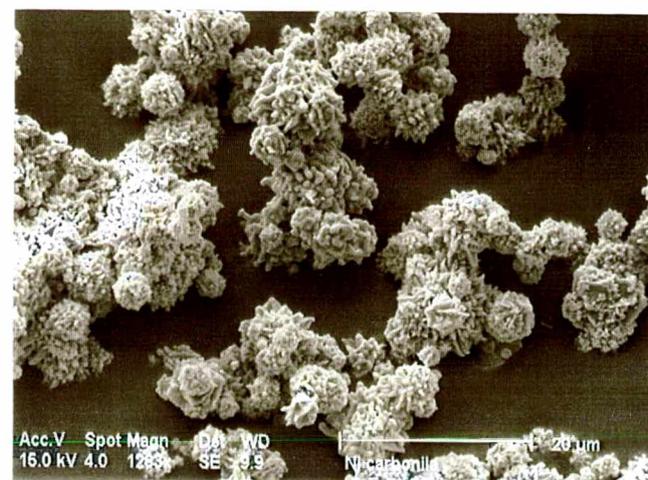
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 3.1 - Microscopia eletrônica dos pós utilizados. Em (a) Fe-ASC 100.29, (b) liga mestra SM, (c) ferromanganês, (d) ferrosilício, (e) ferromolibdênio e em (f) níquel carbonila.

- **Compactação** - os corpos de prova cilíndricos, foram compactados a frio numa pressão de 600 MPa. A compactação foi realizada numa matriz cilíndrica, de dupla ação, de $1,0 \times 10^{-2}$ m de diâmetro.

- **Sinterização** - realizada em um forno tubular de resistências elétricas, com sistema de aquecimento Haraeus tipo ROK/F7/60, no interior de um tubo de alumina, com atmosfera controlada. O controle da temperatura foi realizado por um termopar do tipo Pt/10Rh-Pt, colocado próximo as amostras. A atmosfera de sinterização usada, dependendo da liga, foi H_2 pré-purificado ou ultra-puro.

As condições de sinterização (tempo, temperatura, atmosfera), foram distintas, dependendo do material à ser sinterizado, pois a finalidade era obter ligas homogêneas. Visando avaliar a cinética do processo de sinterização, antes de proceder a sinterização das ligas no forno tubular, foi sinterizada uma amostra de cada composição no dilatômetro. Este procedimento permite identificar a melhor temperatura de sinterização, bem como eventual formação de fase líquida nas misturas a serem sinterizadas, em função dos portadores utilizados.

Devido as características dos elementos que compõem as ligas, certos cuidados foram tomados durante a sinterização. Na sinterização da liga Fe-1,5%Si, por exemplo, devido ao seu elevado grau de oxidação, além de ter sido usado atmosfera de H_2 ultra-puro, foi usado Ti como material de sacrifício para purificar adicionalmente o gás. A liga Fe-4,0%Mn, também foi sinterizada em atmosfera de H_2 ultra-puro, sendo neste caso, usados cavacos de Mn como material de sacrifício. Este procedimento foi adotado ainda com o objetivo de evitar excessiva perda superficial de manganês pelas amostras, devido a sua alta pressão de vapor.

A composição resultante das diversas ligas e os parâmetros de sinterização se encontram na Tabela 3.2.

Para caracterizar o resultado do processo de sinterização as amostras foram submetidas a testes de densidade pelo princípio de Arquimedes e análises microestruturais por microscopia ótica (Neophot 30 da Carl Zeiss-Jena).

3.3. Nitretação por plasma das amostras

O sistema de nitretação é basicamente constituído da câmara de nitretação (onde é produzido o plasma), do sistema de vácuo (bomba mecânica), e da fonte de alimentação elétrica (transformador e varivolt ligado à rede elétrica).

A câmara de nitretação (reator) é feita de aço inox ABNT 310, conforme esquema da Fig. 3.2. A câmara tem dimensões de $3,5 \times 10^{-1}$ m de diâmetro e $3,0 \times 10^{-1}$ m de altura, e apresenta na parte lateral uma abertura onde foi acoplado o espectrômetro de massa. Possui também três janelas laterais de $5,0 \times 10^{-2}$ m; uma de quartzo para adaptar o espectroscópio e outras duas de vidro para observação da descarga.

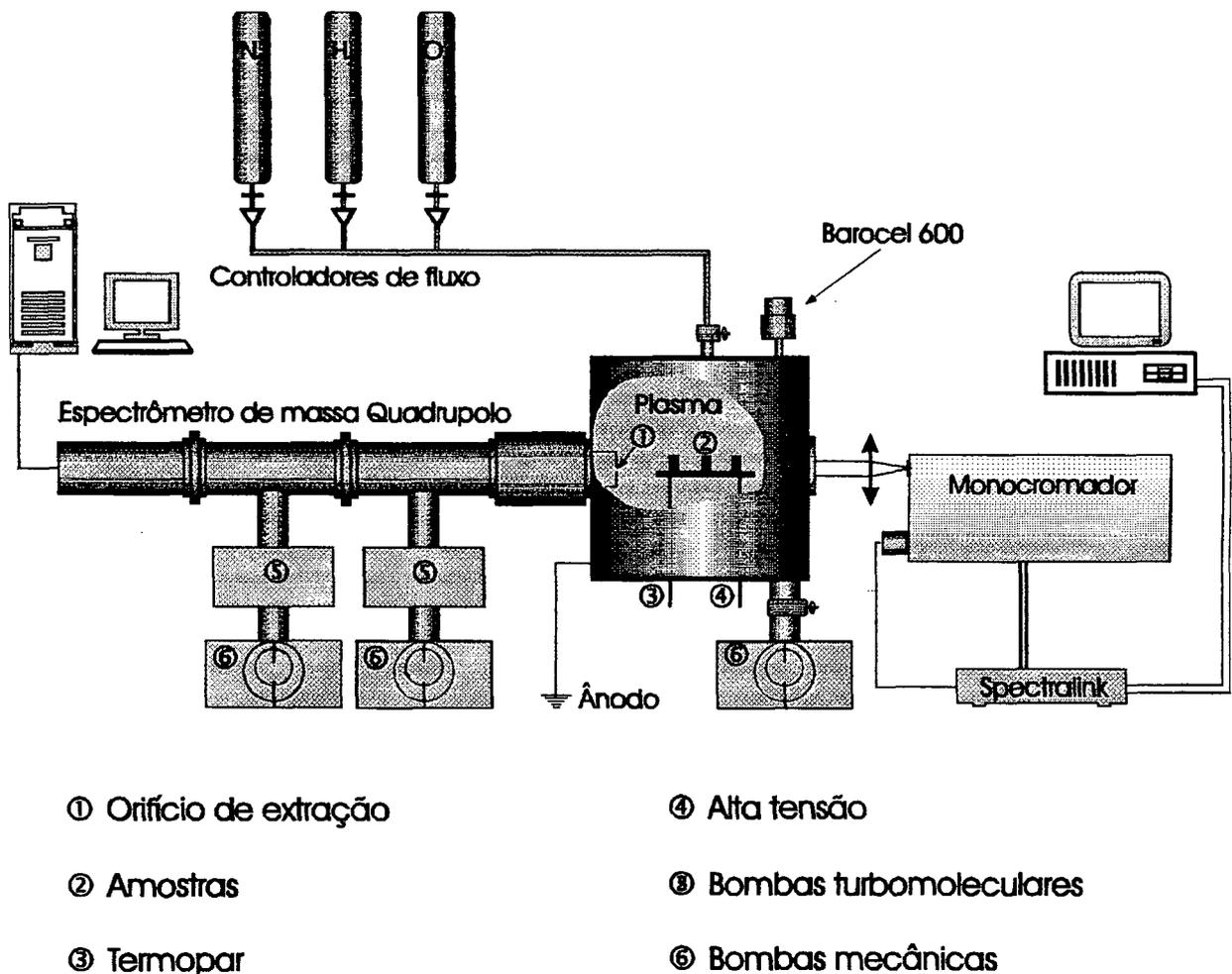


Figura 3.2: Esquema do dispositivo experimental de nitretação.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (Edwards, E2M5-duplo estágio, com velocidade de bombeamento de $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$), e que permite obter uma pressão final na câmara de nitretação de 3×10^{-2} Torr. Na parte superior do reator está localizado o medidor absoluto de pressão do tipo barocel (Datametrics ≤ 10 Torr), e uma válvula de diafragma, que permite a entrada da mistura gasosa na câmara. O controle da mistura gasosa é feito através de três fluxímetros Datametrics que controlam simultaneamente a entrada do N_2 , H_2 e O_2 . Para os gases N_2 e H_2 , fluxímetros de 500 SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute), e para O_2 , de 20 SCCM.

Na parte inferior, outra válvula manual conecta a câmara com a bomba mecânica, permitindo o controle do vácuo e da pressão no interior do reator. O porta amostras de aço inox, é adaptado na parte inferior da câmara, isolado eletricamente da parede do reator. A parte superior deste tem a forma de roseta com capacidade para seis amostras. Um termopar (Cromel-Alumel) é acoplado à parte superior do porta amostra, permitindo um controle da temperatura em tempo real.

A fonte de alimentação elétrica é formada por um gerador de alta tensão, que consiste de um varivolt, ligado à rede elétrica, que controla a tensão de entrada para o transformador. A tensão de saída do transformador pode alcançar 1000 V, e é retificada através de um retificador de ondas afim de obter-se uma descarga ac pulsante. A descarga luminiscente, neste caso, é totalmente cortada cada vez que o potencial se aproxima de zero, de modo que a corrente na descarga varia conforme Fig. 3.3, o que evita a formação de arcos.

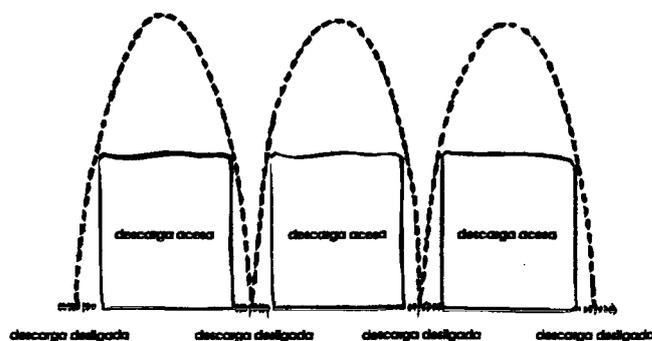


Figura 3.3: Onda aplicada na descarga elétrica por plasma

Além das características elétricas da descarga, determinadas através da corrente e tensão média, foi também controlado durante o processo, a temperatura do plasma. Para tanto, foi usado o monocromador Jobin Yvon HR640 acoplado a um sistema de detecção e contagem de ftons que permite a determinação da distribuição de populações dos níveis rotacionais de estados eletrônicos do nitrogênio. Através destas distribuições é possível determinar a temperatura do plasma e correlacioná-la com a temperatura das amostras. A análise química dos radicais não emissivos foi feita por um espectrômetro de massa, VG-Quadrupole SXP 600.

Antes de serem introduzidas no reator, as amostras foram submetidas à um processo de limpeza em éter de petróleo ou acetona, sob ultrassom, durante 20 minutos, para eliminar contaminantes, como gorduras, provenientes do manuseio. Após a colocação das mesmas no reator foi feito vácuo (aproximadamente 10^{-3} Torr) e efetuada uma descarga de H_2 , com a finalidade de remover possíveis óxidos ainda existentes na superfície da amostra. Essa descarga é realizada numa pressão de 2,0 Torr, com fluxo de $0,14 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, e voltagem e corrente aproximadamente de 550 V e 110 mA, respectivamente. Nessas condições a amostra atinge uma temperatura em torno de 320°C .

As amostras usadas para estudar a influência dos elementos de liga no processo de nitretação foram nitretadas sob as seguintes condições:

temperatura	540°C
pressão	3,0 Torr
tempo	1,0/2,0/4,0/8,0/16,0 h
voltagem	450 - 500 V
mistura gasosa	$75\%N_2/25\%H_2$

Em experimentos específicos para avaliar a influência da adição de impurezas sobre a nitretação em diferentes misturas gasosas, as amostras foram nitretadas durante 2 h a 540°C nas seguintes proporções N_2/H_2 : $75\%N_2/25\%H_2$, $90\%N_2/10\%H_2$ e $100\%N_2$. Em cada uma dessas misturas foram adicionados teores de oxigênio variando entre 0 e 4,5%.

Os gases utilizados no tratamento de nitretação possuem as seguintes purezas mínimas: $N_2 = 99,999\%$, $H_2 = 99,995\%$ e $O_2 = 99,999\%$.

Os percentuais exatos de $N_2/H_2/O_2$ em cada mistura são apresentados nas Tabela 3.3 e Tabela 3.4. A nitretação em 100% N_2 , devido a instabilidade do plasma, foi realizada em somente três misturas, cujas composições são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.3: Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 75% $N_2/25\%H_2$

$\Phi_{N_2}(cm^3/s)$	$\Phi_{H_2}(cm^3/s)$	$\Phi_{O_2}(cm^3/s)$	$\phi_T(cm^3/s)$	% N_2	% H_2	% O_2
0,8667	0,3000	0,0000	1,1667	74,29	25,71	0,00
0,8847	0,2917	0,0003	1,1767	75,19	24,81	0,03
0,8367	0,2917	0,0008	1,1292	74,10	25,82	0,08
0,8517	0,2917	0,0017	1,1500	74,06	25,36	0,14
0,8600	0,3000	0,0025	1,1625	73,98	25,81	0,22
0,8133	0,2667	0,0033	1,0833	75,08	24,61	0,31
0,7950	0,2667	0,0050	1,0667	74,53	25,00	0,47
0,8767	0,2917	0,0067	1,1750	74,61	24,82	0,57
0,9233	0,2917	0,0100	1,2250	75,37	23,81	0,82
0,9367	0,2917	0,0133	1,2417	75,44	23,49	1,07
0,9500	0,2917	0,0167	1,2583	75,50	23,18	1,32
0,8833	0,3000	0,0267	1,2100	73,00	24,79	2,20
0,9000	0,3000	0,0533	1,2533	71,81	23,94	4,26

Tabela 3.4: Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 90% $N_2/10\%H_2$

$\Phi_{N_2}(cm^3/s)$	$\Phi_{H_2}(cm^3/s)$	$\Phi_{O_2}(cm^3/s)$	$\Phi_T(cm^3/s)$	% N_2	% H_2	% O_2
1,5000	0,1667	0,0000	1,6667	90,00	10,00	0,00
1,3720	0,1583	0,0013	1,5263	89,58	10,34	0,09
1,4213	0,1500	0,0053	1,5767	90,15	09,51	0,34
1,5000	0,1666	0,0107	1,6773	89,43	09,94	0,63
1,4957	0,1583	0,0260	1,6800	89,03	09,42	1,55
1,4166	0,1583	0,0333	1,6083	88,08	09,84	2,07
1,4000	0,1500	0,0533	1,6033	87,32	09,36	3,33

Tabela 3.5: Percentagens dos gases $N_2/H_2/O_2$ na mistura 100% N_2

$\Phi_{N_2}(cm^3/s)$	$\Phi_{O_2}(cm^3/s)$	$\Phi_T(cm^3/s)$	% N_2	% O_2
1,3833	0,0000	1,3833	100,00	00,00
1,4733	0,0267	1,5000	98,22	1,78
1,3333	0,0533	0,1867	96,15	3,85

3.4. Caracterização do plasma e das amostras

Durante o processo de nitretação foram feitas medidas de temperatura da região luminescente do plasma, correlacionando-as com a temperatura medida pelo termopar acoplado a amostra. A temperatura rotacional do plasma foi determinada através da medida das intensidades relativas das linhas do espectro rotacional de emissão dos estados $N_2^+(B, 0, J') \rightarrow N_2^+(X, 0, J'')$. Estas medidas foram realizadas usando o monocromador Jobin-Yvon HR640.

Também durante o tratamento de nitretação foram realizadas medidas de espectrometria de massa para determinar a influência do oxigênio na concentração dos radicais (NH_x , N, NO, etc.) formados durante o processo.

Após a nitretação as amostras foram submetidas as seguintes análises:

- *Corrosão* - as amostras sinterizadas e nitretadas foram também submetidas a testes de corrosão eletroquímica em solução de KNO_3 1.24 M. As medidas eletroquímicas do desempenho das amostras frente a corrosão foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 273A.
- *Microscopia ótica* - utilizando o microscópio ótico Carl Zeiss-Jena Neophot 30.
- *Medidas de microdureza* - para determinação do perfil de microdureza da camada nitretada. Foi utilizado o microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester, equipado com ponteira Vickers e acoplado ao microscópio ótico Carl Zeiss-Jena Neophot 20.
- *Difratometria de raio-X* - os difratogramas das amostras foram realizados no difratômetro Rigaku, na UFSCar, e no difratômetro X'Pert, do LABMAT (UFSC), em ambos os casos utilizando a radiação K_α do Cu. As análises dos difratogramas foram realizadas através do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
- *Microscopia Eletrônica de Varredura* - para análise detalhada da microestrutura e das superfícies das amostras. Neste caso foi usado o microscópio GEOL, da COPESP II, e Philips XL30, do LABMAT (Depto de Eng. Mecânica da UFSC).
- *Espectrometria por energia dispersiva (EDX)* - para análise composicional das camadas nitretadas, usando a microsonda modelo EDAX, acoplada ao Philips XL30.

CAPÍTULO QUATRO

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais relacionados com a adição de elementos de liga sobre o processo de nitretação por plasma. Microscopia ótica e eletrônica de varredura das diversas ligas sinterizadas e sinterizadas/nitretadas são apresentadas para analisar a estrutura resultante das diversas ligas estudadas.

A superfície dessas amostras foi também observada no MEV e submetida a análise por energia dispersiva (EDX) e difratometria de raio-X. Os perfis de microdureza são apresentados para caracterizar o comportamento da camada nitretada nas diversas ligas, bem como sua evolução. Os resultados dos testes de corrosão e a análise das superfícies corroídas são também apresentados neste capítulo.

4.2. Sinterização das ligas

As curvas dilatométricas para as ligas Fe-1,5%Si, Fe-4,0%Mn e Fe-1,5%Mo são apresentadas na Fig. 4.1. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min e a temperatura atingiu cerca de 1300°C. A curva 1 mostra o comportamento já bem conhecido do ferro puro, com a transformação $\alpha - \gamma$.

Com excessão do sistema Fe-Mo, os demais sistemas se encontram bem analisados e vários trabalhos anteriores já foram apresentados [17,19,25,26,47,84]. Analisando as curvas observa-se que:

- Em relação ao compactado de ferro puro, o compactado de Fe-1,5%Si, curva 2, expande-se mais durante o aquecimento. Este fenômeno se deve ao maior coeficiente de

dilatação térmica das partículas de Fe-Si. Já a transformação $\alpha - \gamma$ é menos pronunciada pois o Si é estabilizador da fase α do ferro. Na temperatura em torno de 1180°C aparece um pico de inchamento, o qual é ocasionado pela formação de fase líquida pela fusão do Fe-Si. O Fe-Si usado apresenta este baixo intervalo de fusão devido a presença das impurezas C e P. Este pico é seguido de uma pronunciada retração, devido a fase líquida e a presença de fase α , em parte, na amostra.

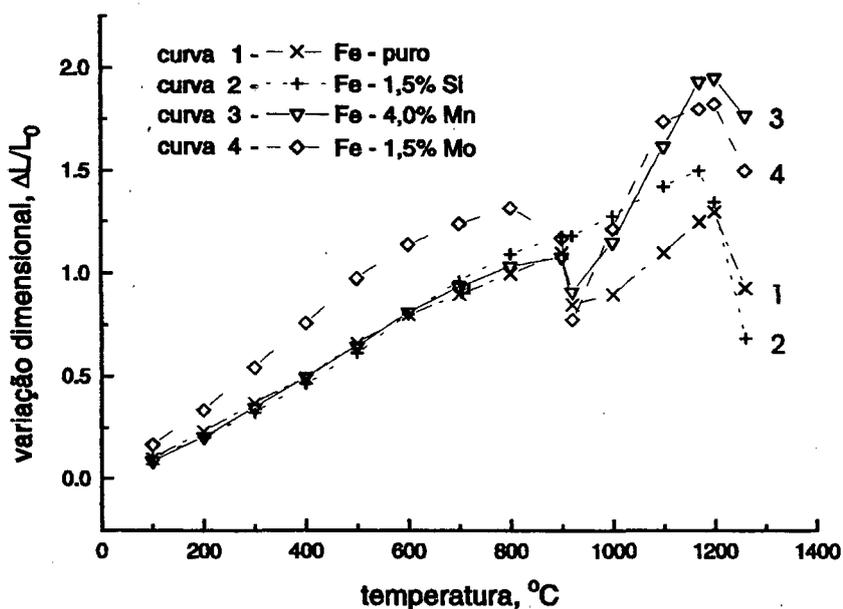


Figura 4.1: Variação dimensional durante a sinterização de compactados Fe, Fe-Si, Fe-Mn e Fe-Mo.

- O compactado da liga binária Fe-4,0%Mn, curva 3, durante o aquecimento também apresenta uma maior dilatação em relação ao ferro puro, devido ao maior coeficiente de dilatação do Fe-Mn. A temperatura de transformação $\alpha - \gamma$ é ligeiramente inferior, pois o Mn é estabilizador da fase γ .

- O compactado Fe-1,5%Mo, curva 4, é o que apresenta maior dilatação térmica durante o aquecimento. Neste caso, a dilatação também é causada pelo elevado coeficiente de dilatação do Fe-Mo usado.

4.3. Microestrutura das amostras sinterizadas

Devido à presença de elementos de liga e à homogeneização incompleta durante o processo de sinterização, a microestrutura das amostras sinterizadas apresenta várias fases, com exceção apenas da amostra de Fe-puro, constituída somente de fase α , conforme pode ser visto na Fig. 4.2 (a).

Na micrografia da Fig. 4.2 (b) observa-se a microestrutura da liga Fe-0,1%C, com a formação de perlita devido a adição de carbono ao ferro.

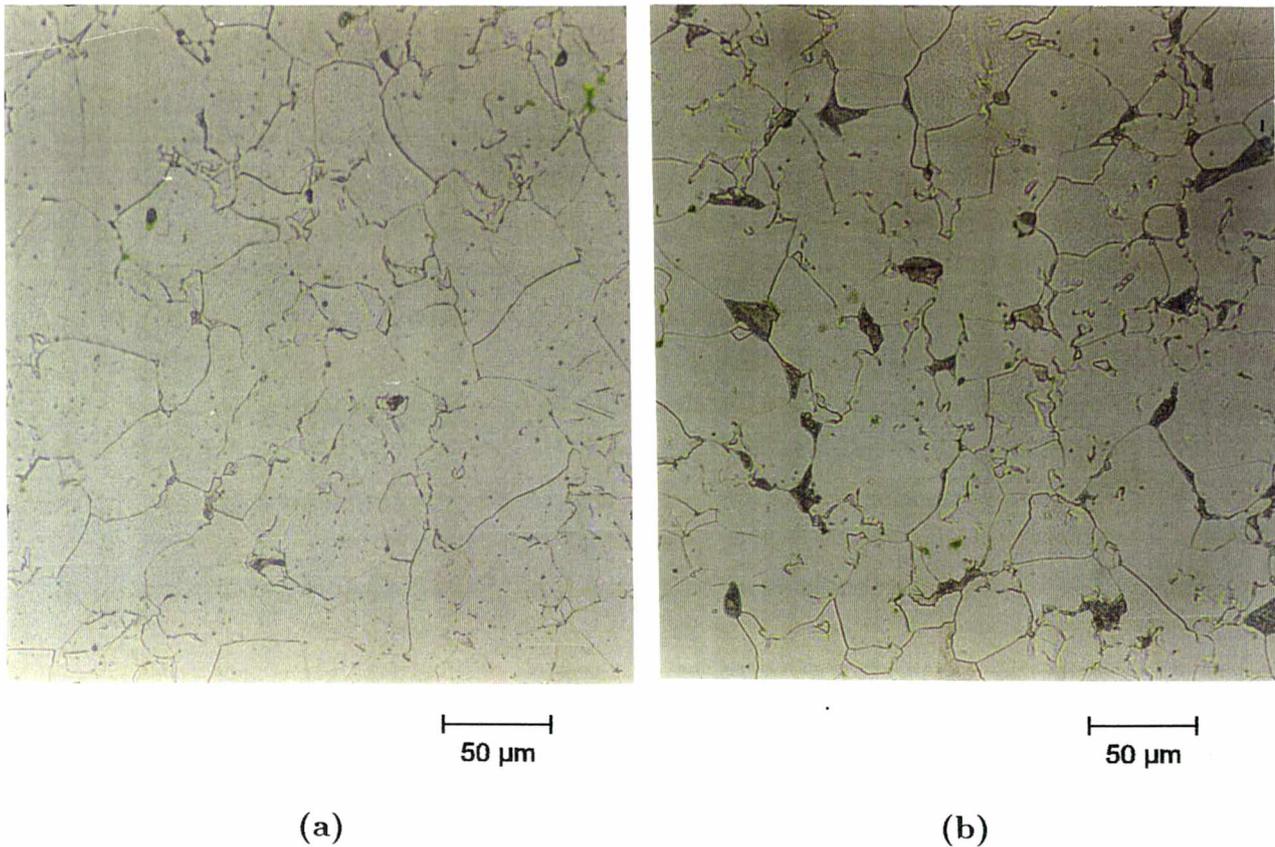


Figura 4.2: Microscopia ótica das amostras sinterizadas (a) Fe-puro e (b) Fe-0,1%C.

A microestrutura do sinterizado de Fe-1,5%Si é formada por uma matriz quase totalmente de ferro α , já que o silício é um forte estabilizador da fase α do Fe. A ocorrência de grãos de perlita (Fig. 4.3 (a)), se deve a presença de carbono como impureza (0,4%) no portador Fe-Si usado.

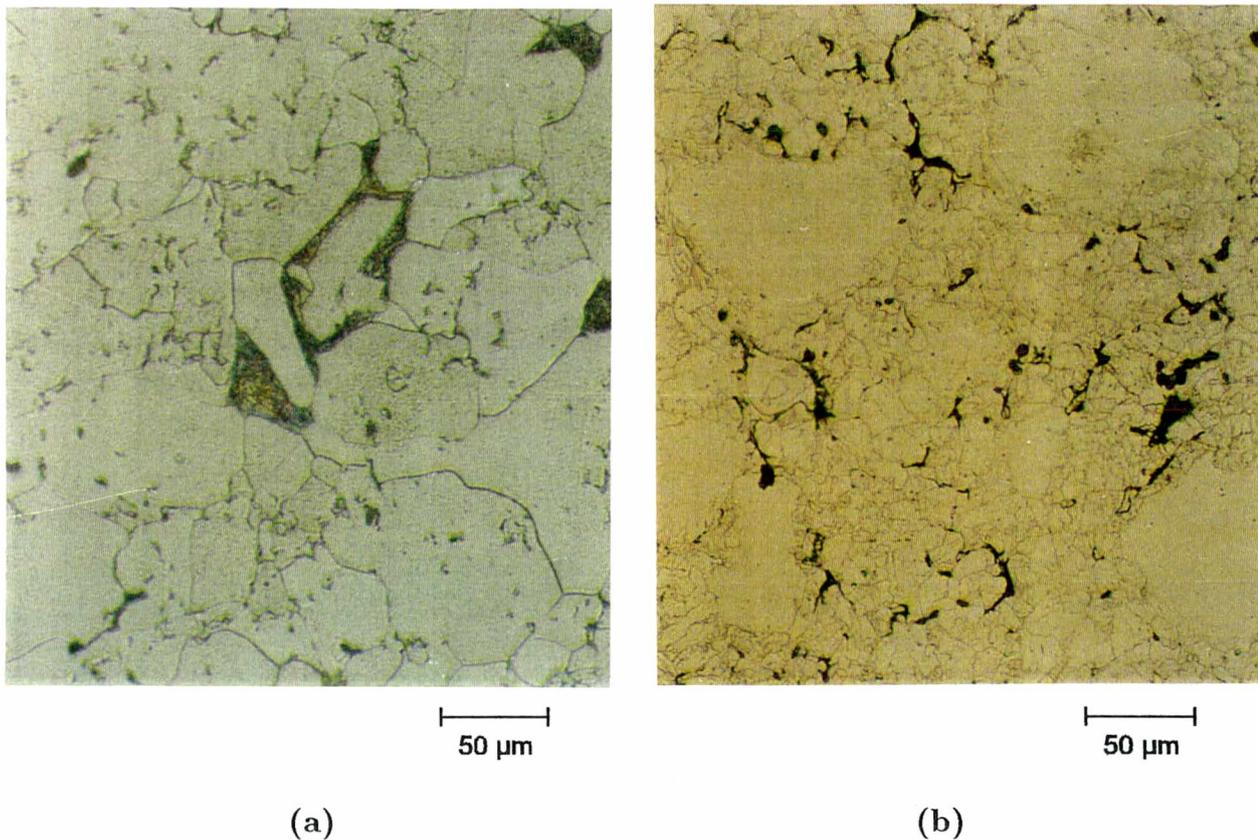


Figura 4.3: Microscopia ótica das ligas sinterizadas (a) Fe-1,5%Si e (b) Fe-4,0%Mn.

Na Fig. 4.3(b) observa-se a microestrutura do sinterizado Fe-4,0%Mn. O Mn por ser estabilizador da austenita e possuir baixo coeficiente de difusão, onde presente em concentrações mais elevadas, leva a formação de martensita (martensita de Mn). Devido ao baixo coeficiente de difusão do Mn no ferro, a homogeneização deste não é completa e tem-se a formação de uma matriz predominantemente martensítica com regiões ferríticas no interior das partículas de Fe onde o teor do elemento de liga é baixo.

A adição concomitante dos elementos Si e Mn melhora a cinética de interdifusão dos elementos. O Si, devido a sua maior difusividade no Fe e seu efeito de estabilização da fase α , acelera a difusão do Mn, o que leva a uma maior homogeneização do Mn na liga ternária Fe-1,4%Si-3,2%Mn, Fig. 4.4(a). Neste caso a matriz formada é quase totalmente martensítica com regiões ferríticas no interior das partículas maiores de Fe. A ferrita e a martensita presentes nesta liga apresentam dureza superior ao da liga contendo somente Mn, já que a presença do Si causa endurecimento adicional.

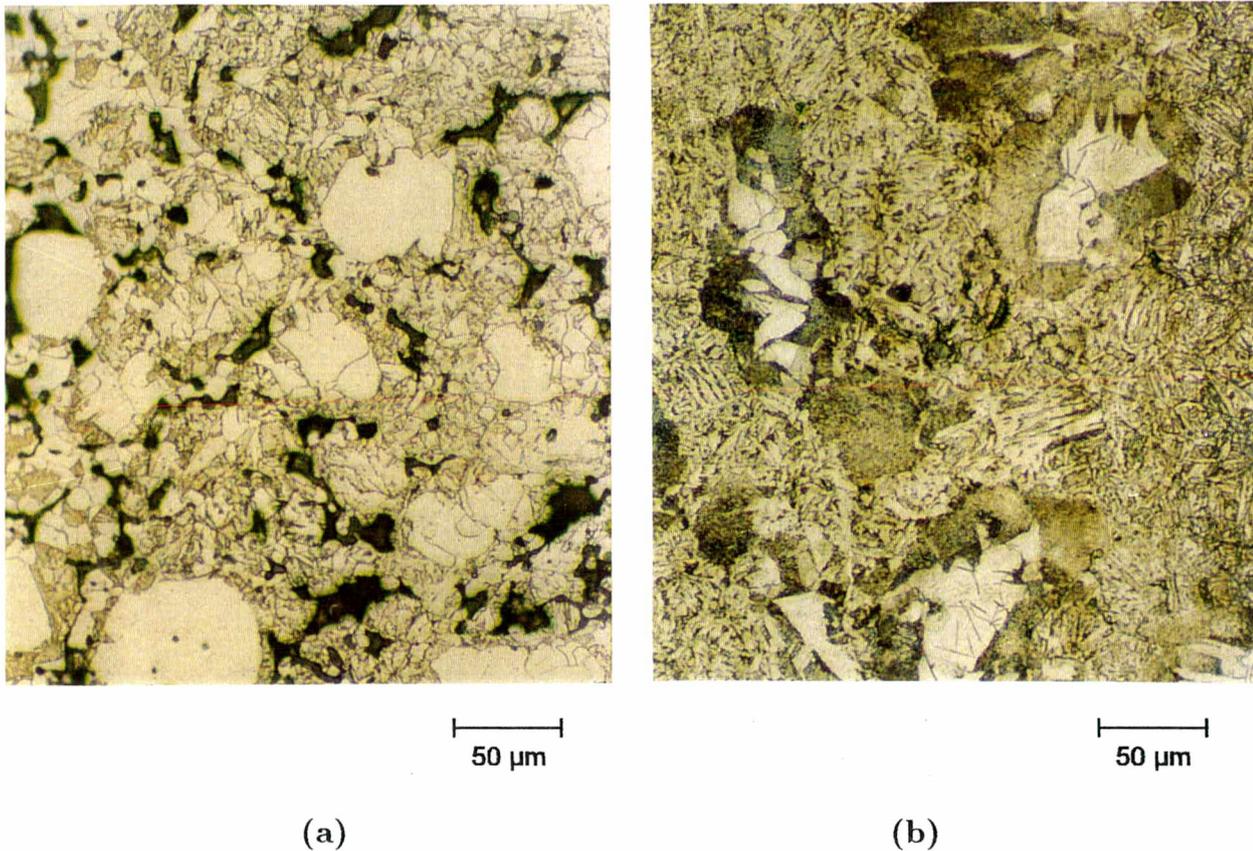


Figura 4.4: Microscopia ótica das ligas sinterizadas (a) Fe-1,4%Si-3,2%Mn e (b) Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C.

A adição de carbono nesta liga, Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C, aumenta ainda mais a dureza da martensita, e causa também o aparecimento de regiões perlíticas, conforme pode ser visto na Fig. 4.4(b). As características microestruturais e o comportamento mecânico dessas ligas, desenvolvidas por Klein à partir do portador SM, foram descritas em [17,18,19,28].

Na liga Fe-3,0%Ni a matriz é predominantemente ferrítica, com pequenas regiões de martensita cúbica e algumas regiões de austenita, Fig. 4.5(a). As regiões martensíticas e austeníticas ocorrem, preferencialmente, junto as partículas originais de níquel. A martensita se forma quando o teor de níquel estiver entre 10 e 28% e a austenita quando for acima de 20%.

Na liga Fe-1,5%Mo, sendo o Mo estabilizador da fase α , apresenta microestrutura ferrítica, Fig. 4.5 (b).

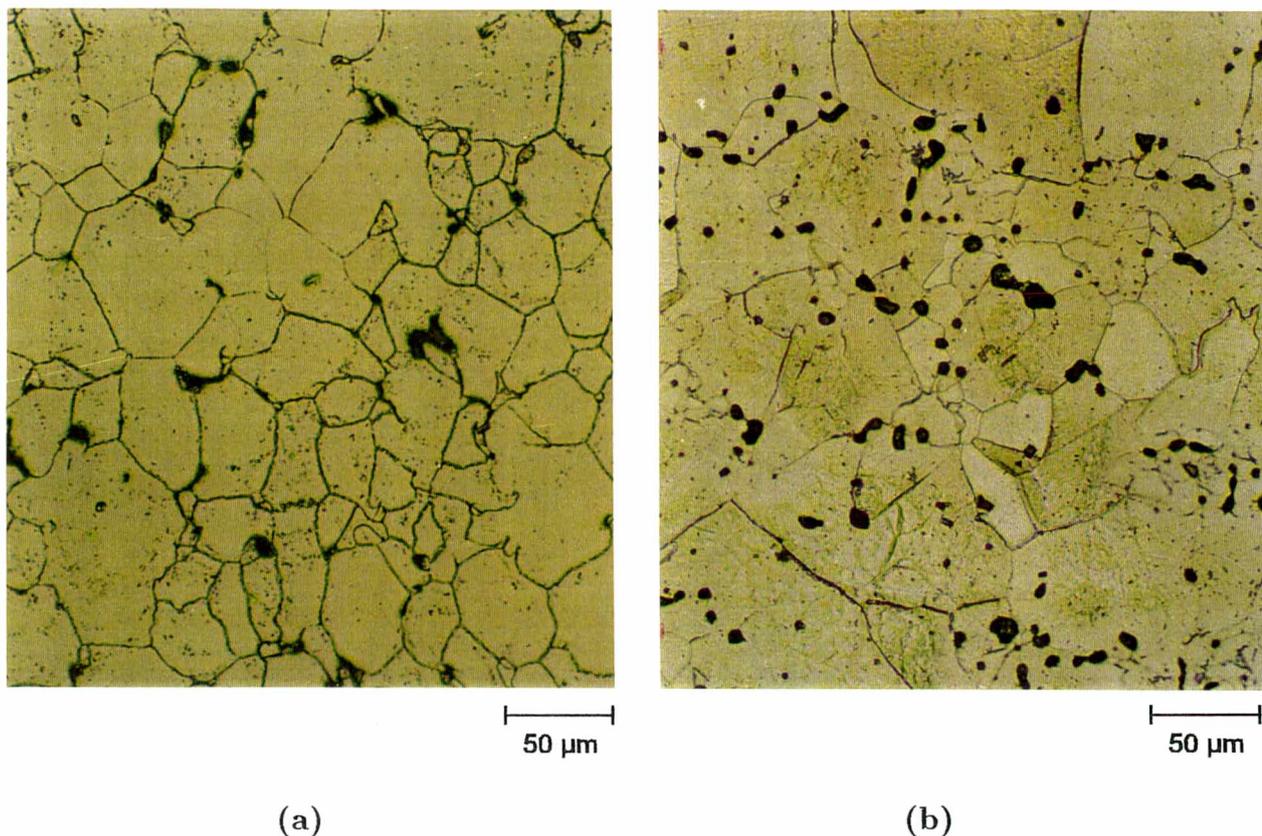


Figura 4.5: Microscopia ótica das ligas sinterizadas (a) Fe-3,0%Ni e (b) Fe-1,5%Mo.

4.3.1. Densidade das amostras sinterizadas

As características da camada nitretada dependem não somente da microestrutura, como foi visto anteriormente, mas também da porosidade do sinterizado. Porosidade elevada é a causa de modificações na camada nitretada como, por exemplo, a penetração da camada composta para o interior da amostra.

Para avaliar grandes variações de porosidade, entre as diferentes ligas, foram realizadas medidas de densidade por Arquimedes nas amostras sinterizadas. A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para as diferentes ligas.

Tabela 4.1: Densidade e porosidade das amostras sinterizadas

Liga Sinterizada	Densidade Teórica g/cm^3	Densidade Arquimedes g/cm^3	Porosidade %
Fe-puro	7,87	7,26	7,50
Fe-0,1%C	7,73	7,21	6,67
Fe-1,5%Si	7,79	7,27	6,68
Fe-3,0%Ni	7,90	7,26	8,10
Fe-4,0%Mn	7,85	7,11	9,43
Fe-1,5%Mo	7,90	7,13	9,75
Fe-1,4%Si-3,2%Mn	7,78	7,09	8,87
Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C	7,76	7,06	8,97

Os resultados de densidade das diversas ligas, mostram que as mesmas se encontram bem sinterizadas, dentro dos valores esperados na M/P ferrosa. Observando a variação da porosidade entre as diversas ligas (Tabela 4.1), vê-se que a mesma é pequena. Desta maneira espera-se não induzir diferenças sensíveis na cinética do processo de nitretação entre as distintas ligas como consequência da variação da porosidade.

4.4. Microestrutura das amostras nitretadas por plasma

Todas as amostras analisadas nesta secção foram nitretadas na mistura 75% N_2 /25% H_2 , durante 2,0 h. Portanto, as características da camada nitretada nas diversas ligas divergem em função da composição química e da homogeneização da matriz. As diferentes amostras nitretadas apresentaram a formação de uma fina camada superficial, camada composta, variando em média de 8 a 12 μm de espessura, seguida da camada de difusão com espessura variável, dependendo da liga, mas podendo alcançar até 500 μm .

A camada composta, conforme mostram os difratogramas das amostras nitretadas, é formada por nitretos γ' - Fe_4N e ϵ - $Fe_{2-3}N$. Abaixo da camada composta se encontra a zona de difusão, onde o elemento N se encontra na forma intersticial e de nitretos de elementos de liga finamente dispersos ou de agulhas de nitretos de Fe.

4.4.1. Amostras de Fe-puro e Fe-0,1%C

A nitretação de amostras sinterizadas de Fe-puro e de Fe-carbono, já foram estudadas por Brunatto [85], e foram incluídas neste trabalho para efeitos comparativos.

As características das camadas nitretadas nas amostras de Fe-puro e de Fe-0,1%C, são muito semelhantes, como pode ser visto na Fig. 4.6(a) e Fig. 4.6(b), respectivamente. A espessura da camada composta fica em torno de $10\ \mu\text{m}$ e a zona de difusão chega a atingir $550\ \mu\text{m}$. A zona de difusão caracteriza-se pela presença abundante de nitretos de ferro, γ' - Fe_4N , na forma de agulhas. Foi detectada, também, a presença de precipitados menores, que segundo Metin e Inal [59] é o nitreto α'' - $Fe_{16}N_2$, precursor do nitreto γ' .

Observando a Fig. 4.6(b) fica claro que a grande quantidade de precipitados menores presentes na liga Fe-0,1%C deve estar relacionada com a presença de perlita nesta liga.

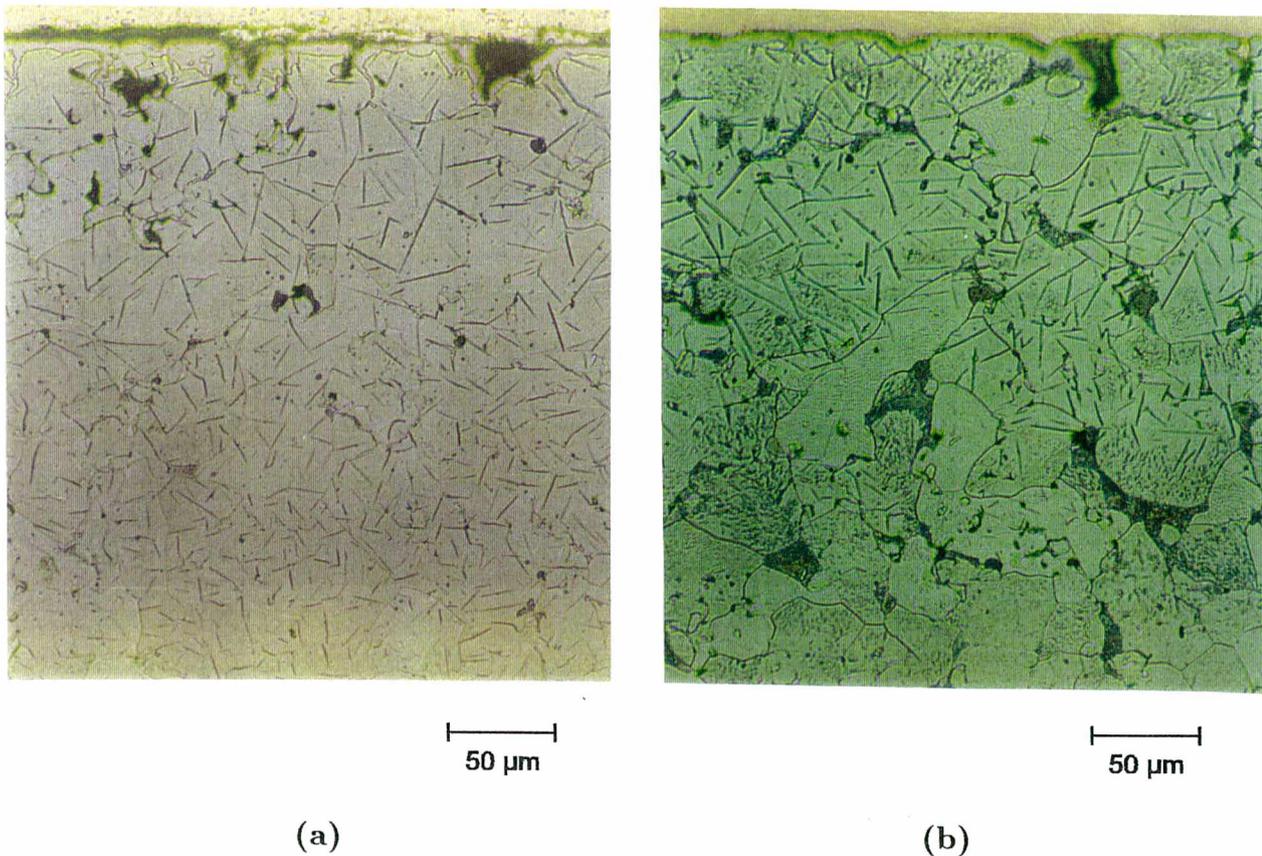


Figura 4.6: Microscopia ótica da amostra nitretada Fe-puro e Fe-0,1%C.

4.4.2. Liga Fe-1,5%Si

Na sinterização das amostras contendo silício, adicionado à mistura dos pós na forma de ferrosilício, ocorre formação de fase líquida (fusão das partículas de ferrosilício) durante a sinterização. A fase líquida molha a superfície das partículas de ferro enriquecendo-a com silício. Como a homogeneização não é completada durante a sinterização, permanecem gradientes de concentração sendo que o teor de Si é mais elevado na interface, ou seja, ao longo dos contatos gerados entre as partículas de ferro durante a sinterização. Na micrografia da Fig. 4.7 (a), percebe-se que a camada composta se forma inclusive ao longo destes contatos (interfaces). Isto se dá porque a presença do silício favorece a formação de nitreto, devido ao aumento do coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro pela presença do silício.

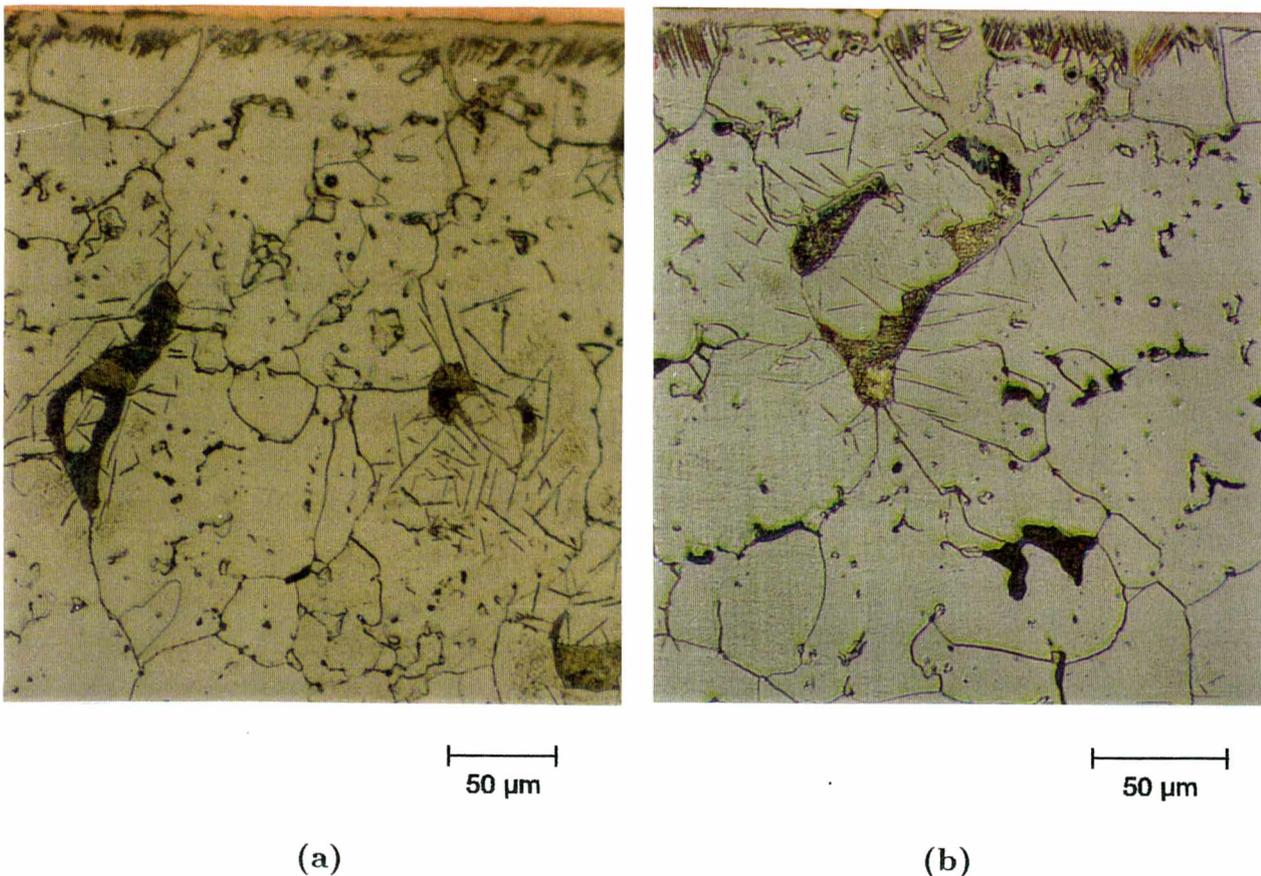


Figura 4.7: Microscopia ótica da amostra Fe-1,5%Si nitretada durante 2,0 h. Em (a) menor aumento com perlitas situadas no interior da camada de difusão. Em (b) maior aumento destacando a penetração da camada composta.

Esta camada composta que penetra pelos contornos também envolve as colônias de perlita, que se encontram nesta região, junto à superfície conforme pode ser visto na Fig. 4.7(a) e Fig. 4.8(a). Observa-se também na Fig. 4.7(a) e Fig. 4.8(b) que na proximidade das colônias de perlita, situados mais para o interior da zona de difusão, ocorre uma tendência de precipitação de agulhas de nitretos, Fe_4N . Além disso a microscopia eletrônica (Fig. 4.8(b)), revelou a precipitação de finos nitretos próximo às agulhas.

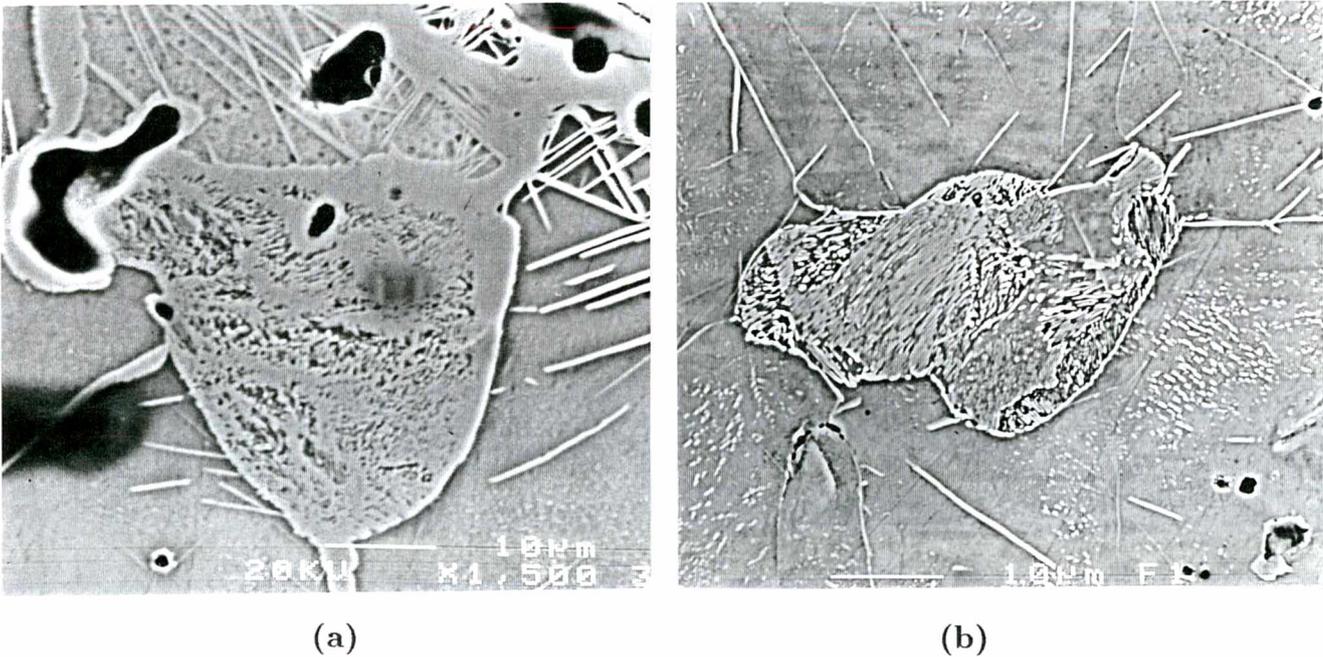


Figura 4.8: Microscopia eletrônica das perlitas situadas na zona de difusão da liga Fe-1,5%Si (a) próxima a superfície e (b) interior.

A camada composta se forma também em torno dos poros próximos a superfície do material sinterizado, envolvendo-os sem alterar sua forma, mas reduzindo seu volume. Observa-se na Fig. 4.9 que a camada composta envolve não somente os poros presentes na superfície, mas também os poros situados mais para o interior, já na zona de difusão [86,87]. É de se esperar que esta formação da camada branca em torno dos poros melhore consideravelmente a resistência ao desgaste dos componentes fabricados por M/P.

A camada nitretada não é um depósito e por isso não ocorre o selamento da porosidade. No entanto, ocorre uma redução do tamanho dos poros e, em caso de poros muito pequenos, ocorre efetivamente o seu fechamento. Assim sendo, a nitretação por plasma não é um processo efetivo para o selamento dos poros, como sugere Rie et al [2], exceto em casos

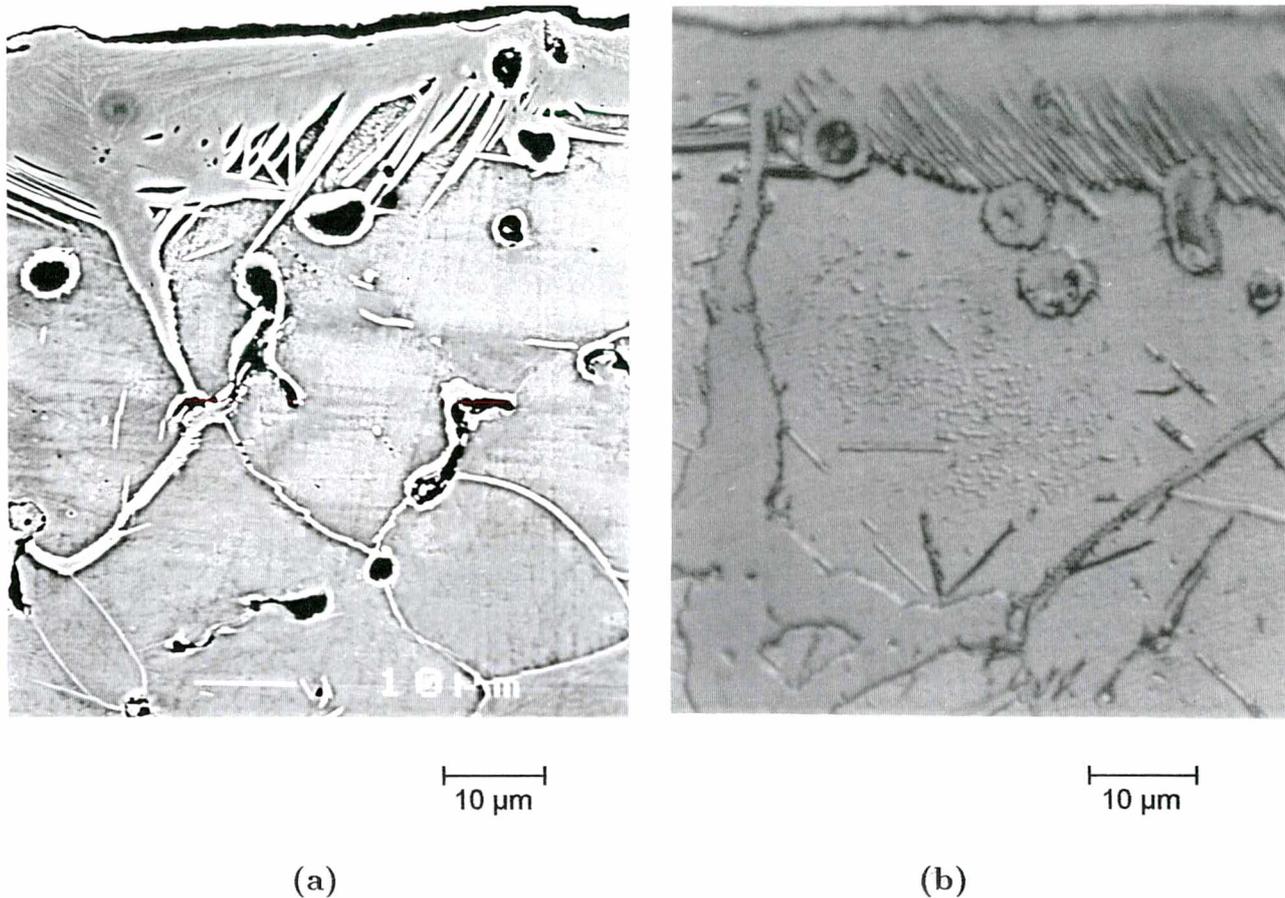


Figura 4.9: Microscopia eletrônica (a) e ótica (b) da região superficial da camada nitretada da liga Fe-1,5%Si.

de aços com poros muito pequenos (poucos micrometros). Isto sugere o uso de pós muito finos, os quais, quando se deseja fechar a porosidade pela nitretação por plasma, resultam em componentes com poros muito pequenos. O fechamento dos poros na região superficial pode melhorar acentuadamente a resistência à corrosão, evitando a penetração do agente corrosivo para o interior da peça.

4.4.3. Liga Fe-4,0%Mn

Ao analisar por microscopia ótica a camada nitretada por plasma da liga Fe-4,0%Mn Fig. 4.10 (a), fica evidenciada a presença da camada composta superficial; o mesmo não ocorrendo com a camada de difusão, pois não se observa a precipitação de agulhas de nitretos [88]. Medidas de microdureza, no entanto, mostraram que a zona de difusão está presente, pois existe uma região intermediária, mais endurecida, entre a camada composta

e o centro da amostra. Provavelmente esta zona de difusão se encontra endurecida pela presença de nitretos de Mn finamente dispersos, não observáveis no microscópio. Sendo o elemento Mn um grande formador de nitretos, e sendo seu teor elevado na liga, o nitrogênio que penetrou por difusão deve se combinar com o mesmo, formando nitretos de Mn.

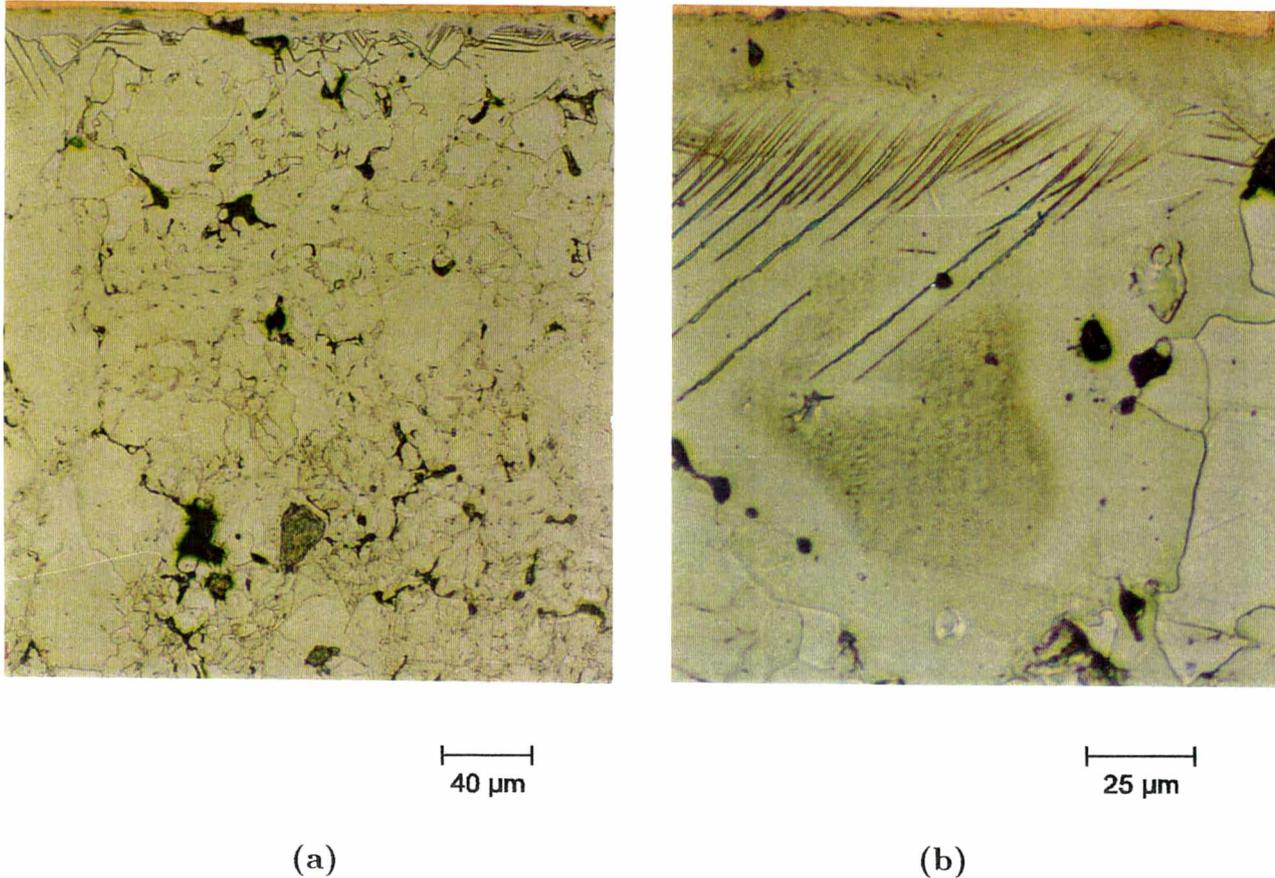


Figura 4.10: Microscopia ótica da camada nitretada da liga Fe-4,0%Mn(a). Em (b) detalhe da superfície com grão de ferrita.

Em alguns grãos maiores de ferrita situados junto a camada composta, Fig. 4.10 (b), devido ao baixo teor de elemento de liga presente, ocorreu a precipitação de nitretos de Fe, na forma de agulhas ou de nitretos finamente dispersos.

Ao contrário do que ocorreu na liga Fe-1,5%Si, os poros situados na parte externa da zona de difusão, próximos a superfície, não se encontram envoltos por camada composta, Fig. 4.10 (b).

4.4.4. Ligas Fe-1,4%Si-3,2%Mn e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C

As ligas Fe-1,4%Si-3,2%Mn (Fig. 4.11 (a)) e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C (Fig. 4.11 (b)), apresentam camada nitretada muito semelhante. Apesar da presença de Si nestas ligas, a camada formada se assemelha muito a da liga Fe-4,0%Mn. Assim como na liga Fe-Mn, nestas ligas não ocorreu a penetração da camada composta (como no caso da liga Fe-Si), e a zona de difusão fica delimitada pelo aumento da microdureza. Neste caso igualmente não ocorreu a precipitação agulhas de nitretos de Fe. Como a microestrutura destas ligas é muito mais homogênea do que a da liga Fe-4,0%Mn, é bem menor a ocorrência de ferrita e foi rara a ocorrência de precipitação de agulhas de nitretos de Fe na zona de difusão. No entanto ocorrem precipitados de carbonitretos finos na amostra contendo carbono.

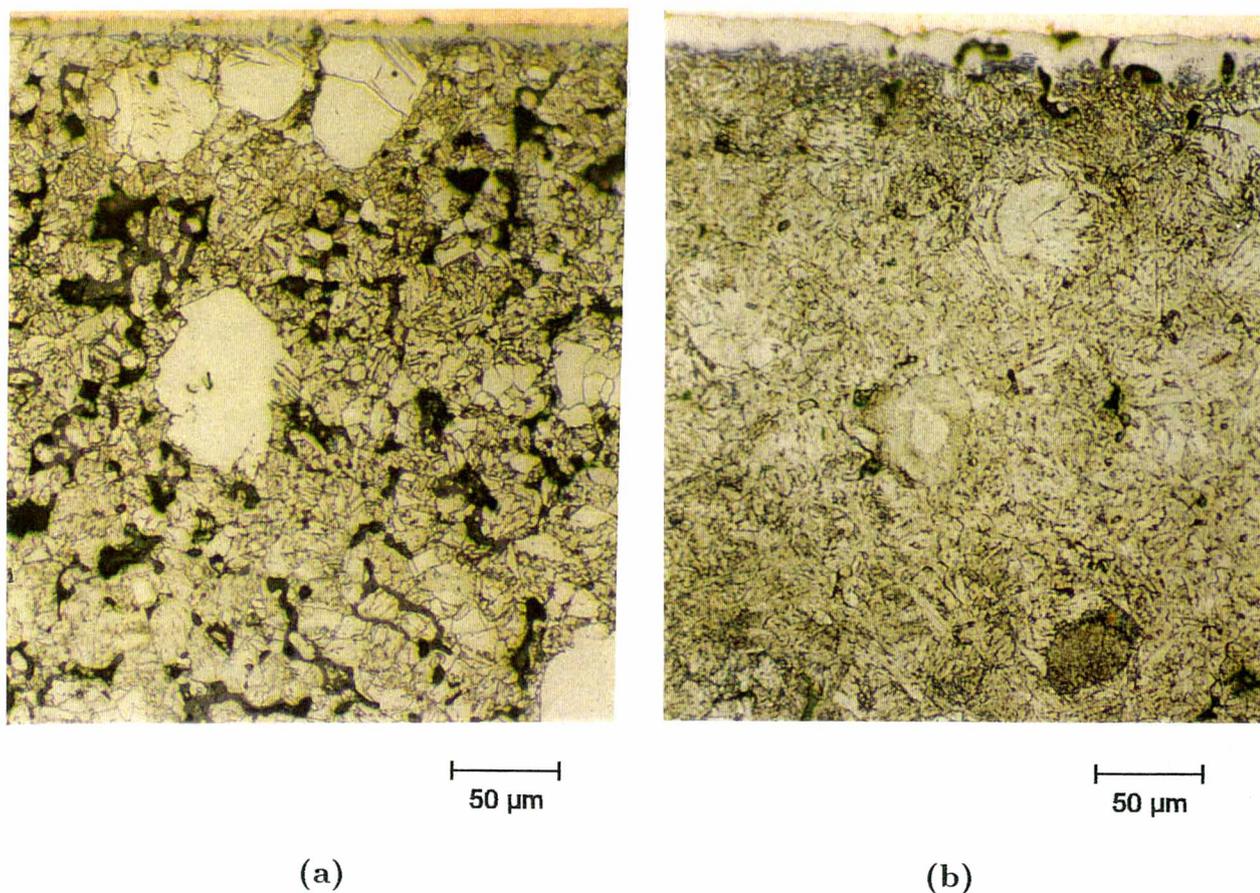


Figura 4.11: Microscopia ótica de seção junto à superfície nitretada da liga Fe-1,4%Si-3,2%Mn (a) e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C (b).

4.4.5. Liga Fe-3,0%Ni

A camada nitretada da liga Fe-3,0%Ni, Fig. 4.12 (a), apresenta microestrutura muito semelhante a amostra de Fe-puro, com acentuada precipitação de agulhas de nitretos, Fe_4N , bem distribuídas em toda a zona de difusão. Além dos nitretos γ' , observa-se também a presença de precipitados bem menores, $Fe_{16}N_2$ (Fig. 4.12 (b)).

Observa-se ainda, na Fig. 4.13 (b), que nas regiões austeníticas, causadas pela presença de elevado teor de Ni, presentes na camada de difusão não ocorreu precipitação de nitretos de Fe. O aspecto metalográfico da austenita é bem semelhante ao da camada composta, pois a mesma também não reage ao ataque de nital, apresentando uma coloração branca.

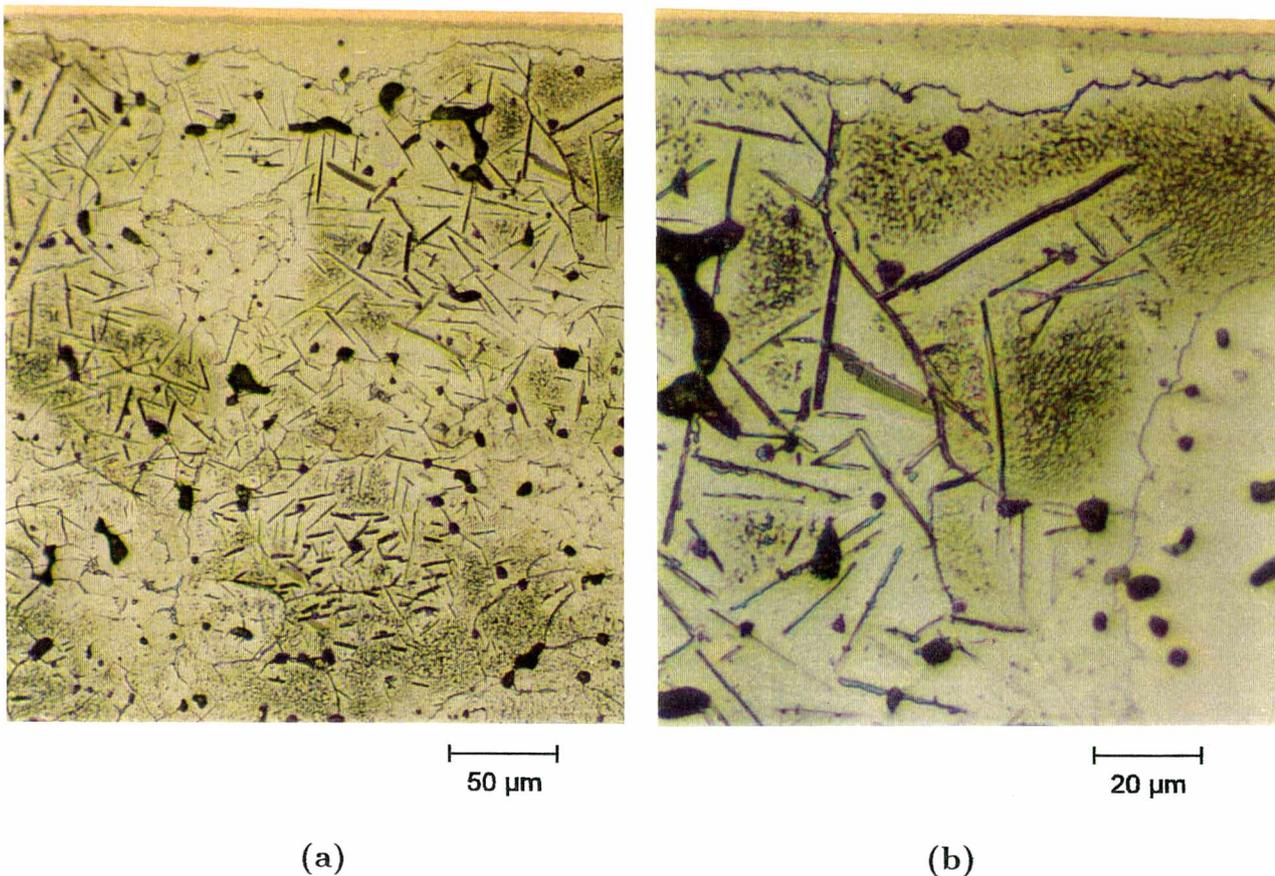


Figura 4.12: Microscopia ótica da amostra nitretada Fe-3,0%Ni nitretada durante 2,0 h. Em (a) menor aumento e em (b) maior aumento com presença de austenita.

Quando observada com aumentos maiores, Fig. 4.13, observa-se que a camada composta desta liga é formada por duas regiões distintas. Medidas de microsonda realizadas,

mostraram que estas regiões apresentam teores diferentes de nitrogênio Fig. 4.13 (b), sendo que a região interna possui um teor de nitrogênio bem menor que a parte externa. Os difratogramas desta liga, que serão apresentados adiante, detectaram a presença, além dos nitretos ε , de grande quantidade de nitretos γ' nesta liga. Portanto, a região externa da camada composta, mais rica em nitrogênio, deve ser formada predominantemente por nitretos ε - $Fe_{2-3}N$, e a região interna, menos rica em nitrogênio, por nitretos γ' - Fe_4N .

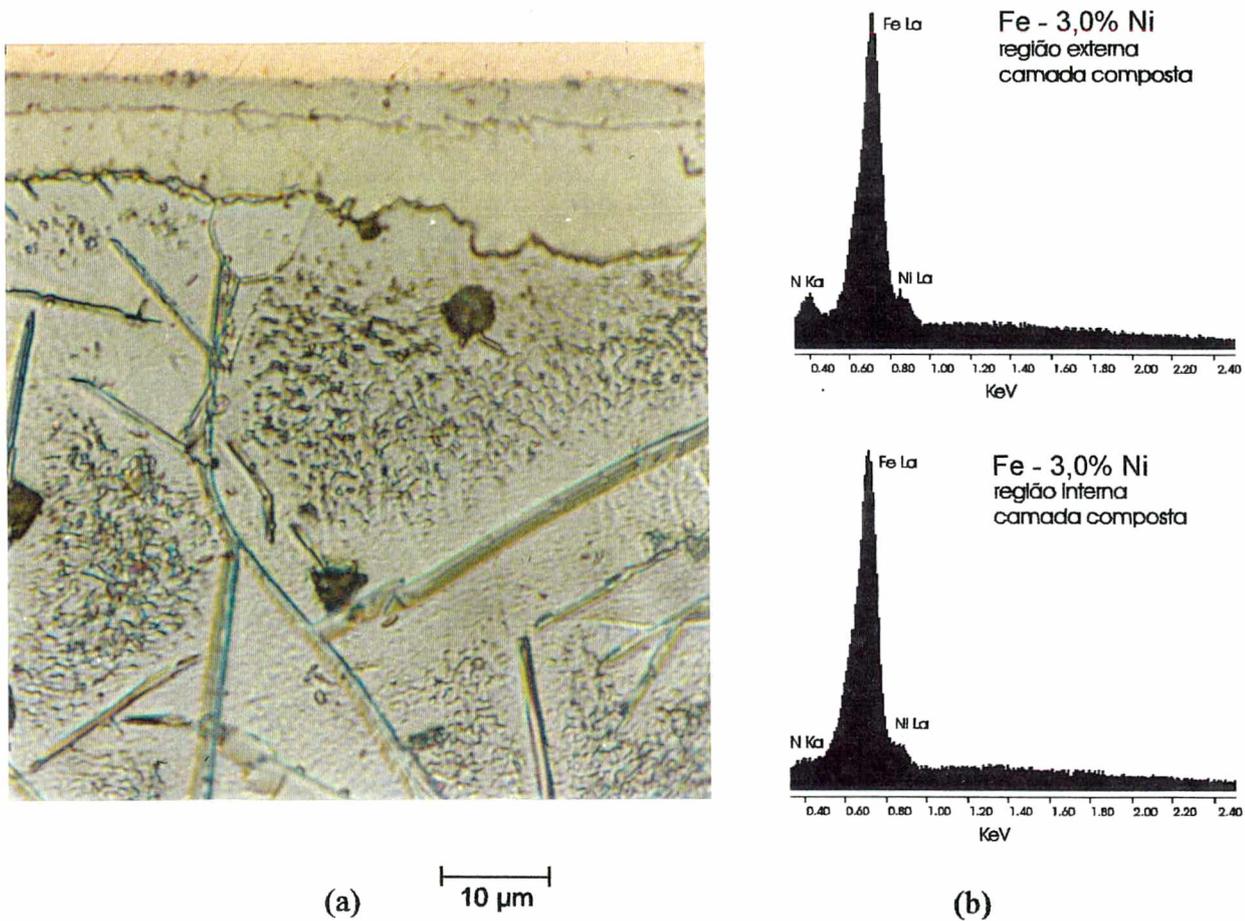


Figura 4.13: Região superficial da camada nitretada da liga Fe-3,0%Ni. Em (a) microscopia ótica da camada composta dupla e em (b) espectros dessa região.

Em algumas regiões a parte interna da camada composta alcança $65 \mu\text{m}$ de espessura. Medidas de microsonda mostraram que essas regiões possuem um elevado teor de Ni, acima de 6%, e portanto, o que parecia ser camada composta nada mais é do que austenita retida.

4.4.6. Liga Fe-1,5%Mo

A camada nitretada da liga Fe-1,5%Mo apresenta microestrutura similar à amostra Fe-3,0%Ni, com menor quantidade de precipitados de nitretos de Fe, conforme pode ser visto na Fig. 4.14(a). A camada composta desta liga é menos espessa, da ordem de 8 μm .

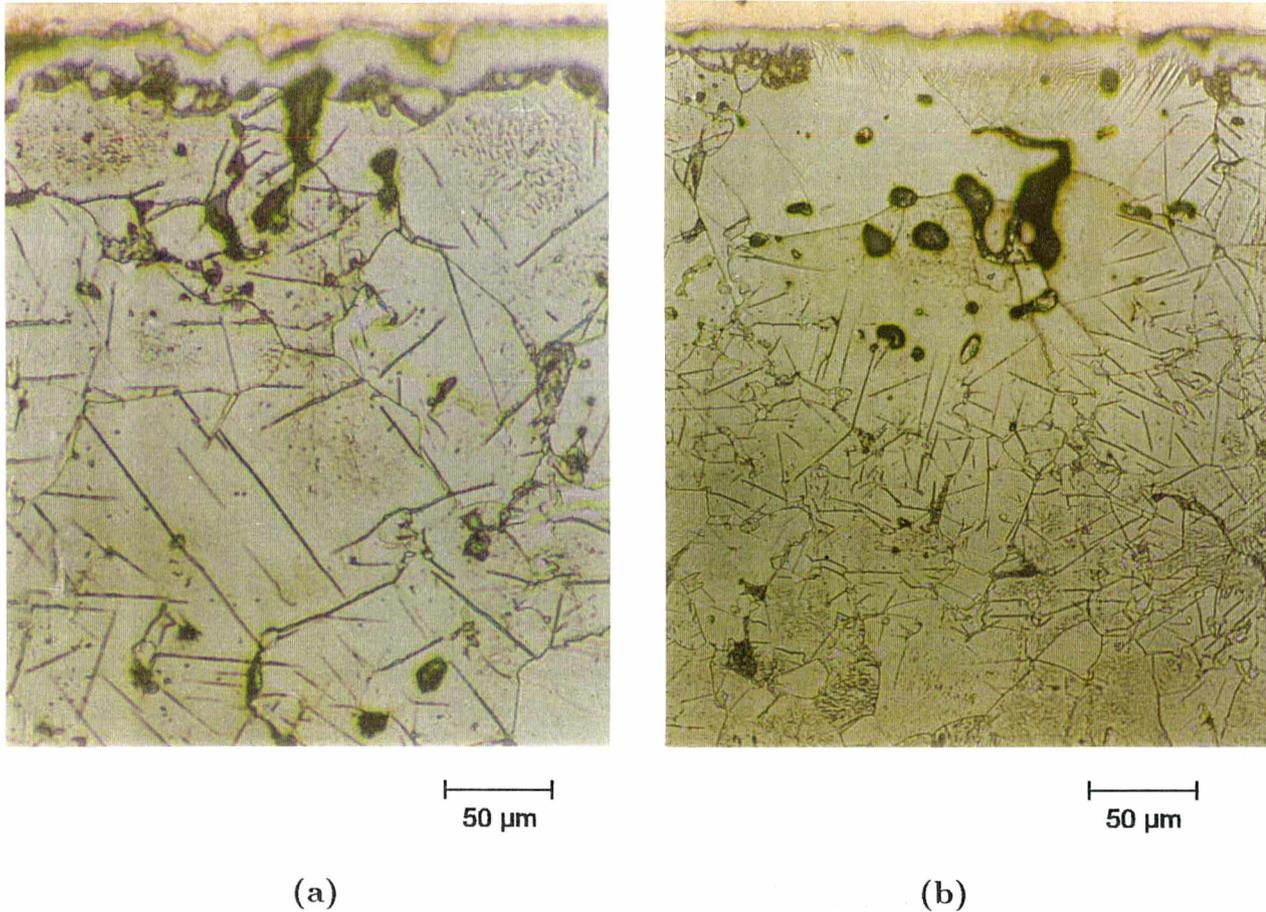


Figura 4.14: Microscopia ótica da camada nitretada por plasma da liga Fe-1,5%Mo. Em (a) região bem homogeneizada e em (b) região rica em Mo.

Observa-se na Fig. 4.14(b) que na liga Fe-1,5%Mo devido a não completa homogeneização da mesma, em determinadas regiões próximas a superfície que se encontram mais enriquecidas com Mo, não ocorre a precipitação de nitretos de Fe. Ao contrário da liga Fe-Si onde para teores de 1,5%Si não se tem a precipitação de nitretos de Fe, na liga Fe-Mo o teor de Mo deve ser mais elevado para que o mesmo ocorra. Isto se deve a maior facilidade de formação de nitretos de Si.

4.5. Difratoograma de raios-X das amostras sinterizadas e nitretadas

Nos difratogramas das diversas ligas sinterizadas foi possível identificar apenas a fase α do Fe. Apesar da microscopia ótica e eletrônica de varredura ter revelado a presença de outras fases relacionadas com os diferentes elementos de liga, e dos mesmos terem sido detectados na análise por EDX, sua presença não foi observada conforme pode ser visto no difratograma da amostra sinterizada Fe-1,5%Si, na Fig. 4.15. Nos difratogramas das amostras nitretadas foram também observados somente os nitretos relacionados com a presença da fase α do ferro (γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N).

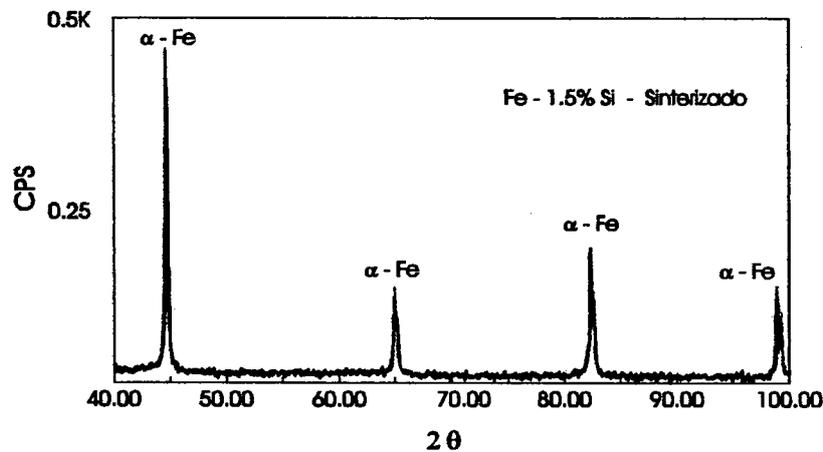


Figura 4.15: Difratoograma da liga sinterizada Fe-1,5%Si

Pelo resultado dos diversos difratogramas pode-se afirmar que a radiação emitida é referente somente a camada composta, e que a mesma é formada, principalmente, pelos nitretos γ' e ϵ . Nas ligas Fe-Si (Fig. 4.16) e Fe-Ni (Fig. 4.18), nitretadas durante 2,0 h, observa-se a precipitação numa proporção igual dessas fases, com uma leve predominância da fase ϵ na amostra contendo Si, Fig. 4.16. O mesmo não ocorre com a amostra Fe-Mn, Fig. 4.17, onde as raias γ' são bem mais intensas do que as raias ϵ .

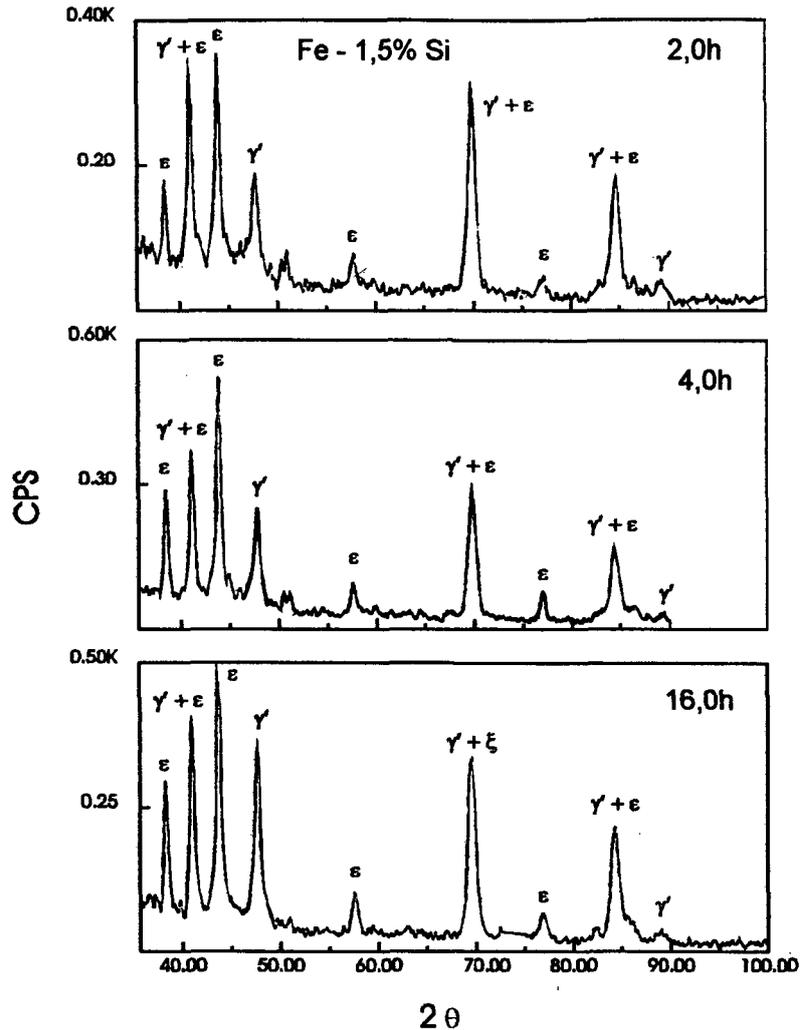


Figura 4.16: Difratoogramas da liga Fe-1,5%Si nitretada em 2, 4 e 16 h.

Já a amostra contendo simultaneamente Si e Mn apresenta comportamento semelhante ao da amostra contendo somente Si, Fig. 4.19, com maior precipitação de ϵ .

Com o aumento do tempo de nitretação as ligas Fe-1,5%Si e Fe-4,0%Mn continuam apresentando a mesma tendência de precipitação de nitretos ϵ e γ' , com uma predominância de ϵ na liga Fe-Si (Fig. 4.16) e de γ' , na liga Fe-Mn (Fig. 4.17). Já a camada composta da liga Fe-3,0%Ni, após 8,0 h de nitretação é formada quase que exclusivamente por nitretos γ' , com o desaparecimento quase total da fase ϵ , conforme observa-se no difratograma da Fig. 4.18. O mesmo não ocorre com a liga Fe-1,5%Si, Fig. 4.16, onde mesmo após 16 h de nitretação, a camada composta praticamente não apresenta variação quanto ao tipo

de nitreto formado. Portanto, na liga Fe-3,0%Ni, com o aumento do tempo de nitretação além de ocorrer a precipitação de nitretos γ' , tem-se a transformação dos nitretos ε em γ' .

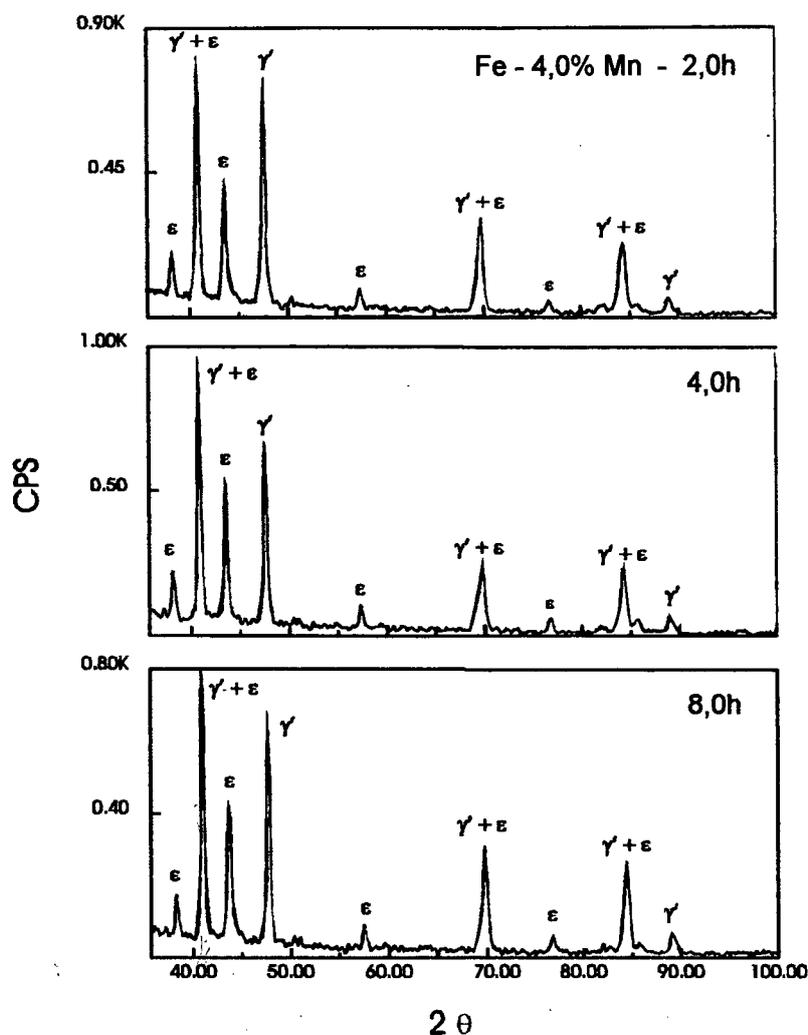


Figura 4.17: Difractogramas da liga Fe-4,0%Mn nitretada em 2, 4 e 8 h.

Desta forma, ocorre uma preferência pela precipitação de nitretos γ' - CFC em elementos γ -geneos (caso do Mn e Ni). Já, o elemento α -geneo, Si, leva a precipitação de nitretos ε -HCP. Portanto, ao contrário do que é afirmado na literatura [3], o aumento do tempo de nitretação nem sempre leva a transformação do nitreto ε em γ' . Esta transformação irá depender também dos elementos de liga presentes.

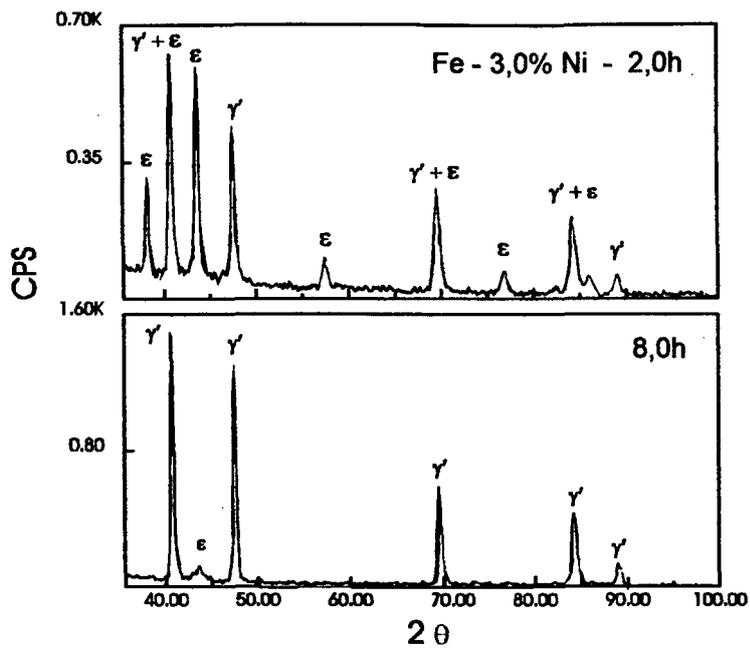


Figura 4.18: Difratoograma da liga Fe-3,0%Ni nitretada em 2 e 8 h.

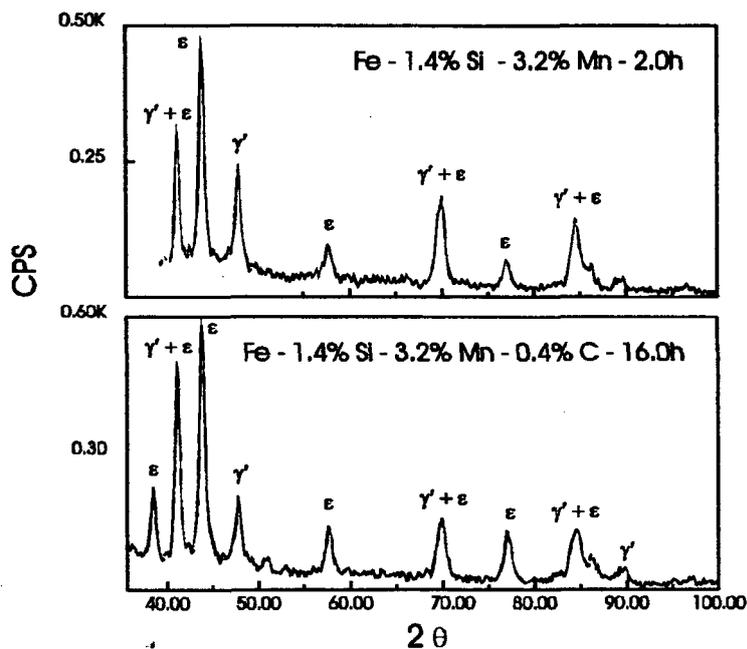


Figura 4.19: Difratoograma das ligas Fe-1,4%Si-3,2%Mn (a) e Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C nitretadas durante 2,0 e 16,0 h.

4.6. Microdureza das amostras sinterizadas/nitretadas

Como a estrutura da camada composta é bastante homogênea, apesar das irregularidades superficiais inerentes ao processo de M/P, os valores de microdureza apresentam poucas variações. Já a camada de difusão, devido a porosidade das amostras e a presença de diferentes fases, apresenta grande variação em seus valores. Por exemplo, uma amostra contendo ferrita e perlita, apresentará diferentes valores de microdureza para uma mesma profundidade dependendo da fase em que foi realizada a medida. Um mesmo único grão de ferrita também poderá apresentar valores diferentes, pois pode ocorrer que exista um poro localizado imediatamente abaixo da região onde foi feita a identificação. Existe, portanto, um grande desvio nos valores de microdureza nos perfis das amostras sinterizadas nitretadas.

4.6.1. Camada Composta

Os resultados das medidas de microdureza da camada composta nas diversas ligas encontram-se na Tabela 4.2. Conforme pode-se observar, as ligas contendo elementos formadores de nitretos (Si, Mn e Mo), apresentam elevados valores de dureza. Já a liga Fe-Ni, onde o Ni não forma nitretos metaestáveis, e os nitretos presentes na camada composta são os nitretos de Fe, se encontra bem menos endurecida.

Tabela 4.2: Microdureza e espessura da camada composta nas diversas ligas estudadas

Amostra Nitretada	Tempo Nitretação (h)	Espessura Camada (μm)	Microdureza (HV 0,020)
Fe-1,5%Si	2,0	8,5	1020
Fe-4,0%Mn	1,0	8,5	990
Fe-1,4%Si-3,2%Mn	2,0	9,6	1040
Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C	2,0	15,2	989
Fe-3,0%Ni	2,0	12,0	360
Fe-1,5%Mo	2,0	8,0	1100

Esta diferença nos valores de microdureza entre as amostras contendo elementos formadores de nitretos e aquelas contendo elementos não formadores de nitretos se deve, justamente, a presença de nitretos de elementos de liga nas primeiras. Apesar dos difratogramas das ligas contendo elementos formadores de nitretos não terem detectado a presença desses nitretos (foram detectados somente os nitretos de Fe), sabe-se que eles existem pois a análise por energia dispersiva, Fig. 4.20, acusou a presença desses elementos de liga na camada composta. Esses dados, juntamente com os elevados valores de microdureza obtidos nestas ligas, confirmam a presença dos nitretos de elementos de liga.

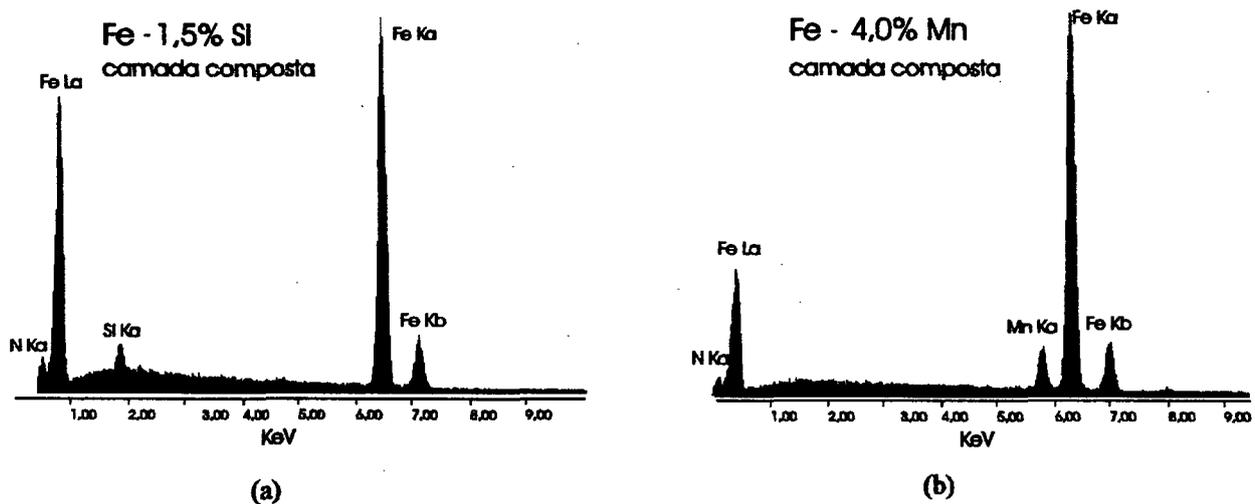


Figura 4.20: Espectro da camada composta da liga Fe-1,5%Si e Fe-4,0%Mn.

Dentre as amostras contendo elementos formadores de nitretos os valores médios de microdureza, são bastante próximos, Tabela 4.2. Entretanto, sabe-se, e ficou claro pelos valores de microdureza da camada composta nas diversas ligas, que a principal causa do elevado endurecimento é a presença desses elementos com elevada afinidade pelo nitrogênio. Sendo assim a liga que apresenta maior quantidade de elementos formadores de nitretos, no caso as amostras contendo Mn, deveriam apresentar camada composta mais endurecidas. Isto não ocorre porque, como foi visto na secção 2.3.1, o Mn diminui o coeficiente de atividade do nitrogênio na ferrita, provocando uma maior dissolução do nitrogênio na ferrita. Como consequência tem-se uma menor precipitação de nitretos de Fe e de elementos de liga. Esta também é a causa da maior presença dos nitretos γ' -Fe₄N do que dos nitretos ϵ -Fe₃N na camada composta.

A espessura da camada composta para as amostras estudadas apresentou pouca variação, mostrando que a mesma depende muito mais das condições do processo de nitretação, do que dos elementos presentes na amostra. No caso da nitretação por plasma devido ao sputtering da amostra formam-se finas camadas compostas. A espessura média nas diversas amostras nitretadas ficou em torno de 10 μm .

4.6.2. Zona de Difusão

Na nitretação gasosa, conforme comentado no capítulo 2, secção 2.3.1., dependendo da concentração da amônia, os elementos formadores de nitretos, caso do Mo, Mn e Al, podem apresentar fraca interação com o nitrogênio. Neste caso, o perfil de microdureza irá apresentar uma interface difusa entre a superfície e o centro da amostra. No entanto, no caso da nitretação por plasma, como o meio é muito reativo, sempre ocorrerá intensa reação entre o nitrogênio e o elemento elemento de liga nitretante, de tal maneira que a interface será mais abrupta.

Medidas de microdureza mostraram que apesar da liga Fe-1,5%Si ter apresentado maiores valores de microdureza da camada composta, e desta ter penetrado pelos contornos próximos a superfície, os grãos da zona de difusão se encontram pouco endurecidos. Existe uma queda muito abrupta no perfil de microdureza entre a camada composta e o início da zona de difusão desta liga, conforme pode ser visto na Fig. 4.21.

A zona de difusão desta liga, apesar da estrutura quase totalmente ferrítica, apresenta variações nos valores de microdureza de um grão ferrítico para outro. Esta variação de microdureza está relacionada com a presença ou não de agulhas de nitretos. Os grãos que não apresentam precipitados na forma de agulhas se encontram mais endurecidos. A análise por microsonda mostrou que esses grãos sem precipitados são mais ricos em silício. Isto leva a concluir que o nitrogênio que penetrou por difusão nos grãos enriquecidos com silício, se combinou com o mesmo formando nitretos de elementos de liga. Energeticamente, conforme pode ser visto no diagrama de Ellingham, Fig. 6.5, o nitreto de silício é mais estável do que o de ferro. A precipitação das agulhas de nitreto de Fe ocorre naqueles grãos que, devido ao problema de homogeneização, não se encontram enriquecidos por Si. Entretanto, apesar da presença dessas agulhas de nitreto, estes grãos se encontram pouco

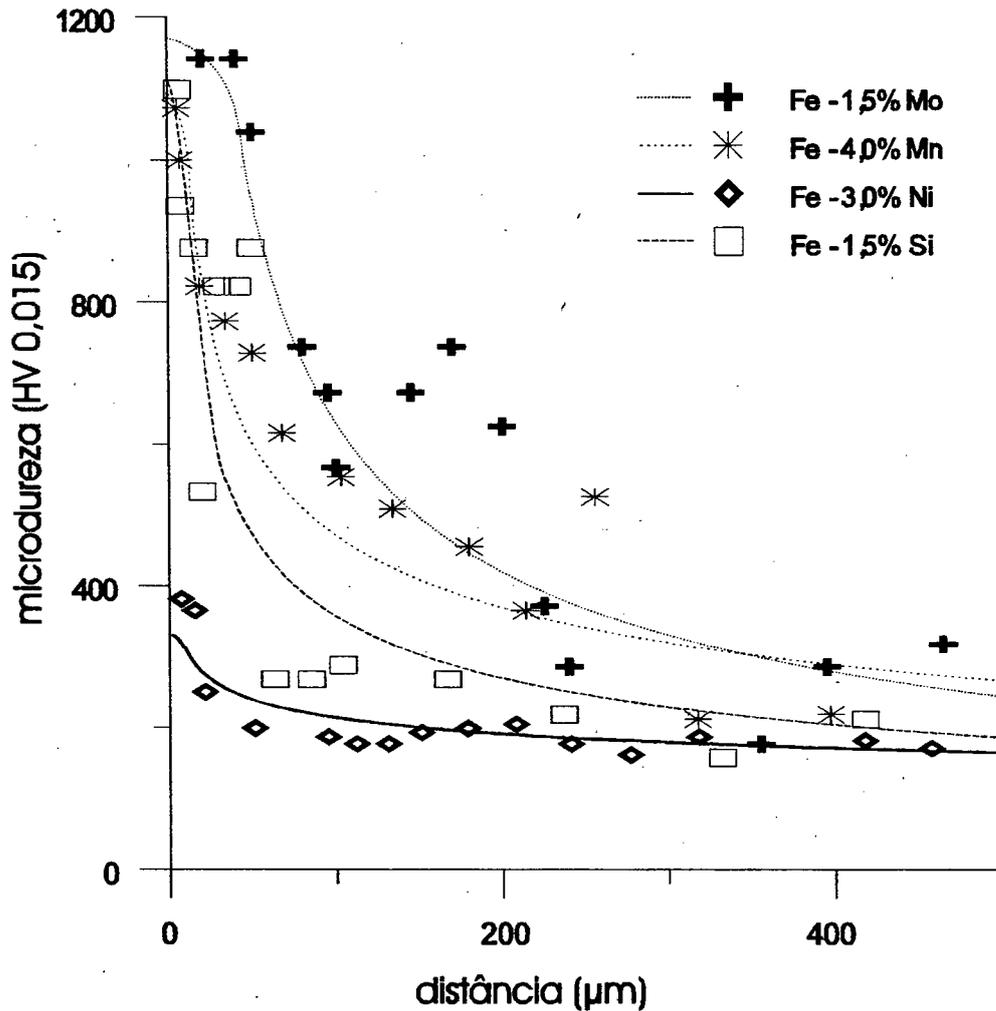


Figura 4.21: Perfil de microdureza das amostras nitretadas por 2,0 h.

endurecidos. Este fato deve-se ao grande caminho médio existente entre as agulhas de nitretos.

Na liga Fe-Si é mais fácil delimitar a zona de difusão pela presença das agulhas de nitretos do que pelos valores de microdureza. A precipitação dessas agulhas pode alcançar até $500\mu\text{m}$ de profundidade.

Na liga Fe-3,0%Ni, como o Ni não forma nitretos metaestáveis, a camada de difusão apresenta endurecimento semelhante ao das amostras de Fe-puro. Apesar da grande precipitação de agulhas de nitretos de Fe em toda a zona de difusão, esta região apresenta endurecimento pequeno em relação ao centro da amostra, Fig. 4.21. Este fato, como foi visto, deve-se ao grande caminho médio e a ausência de nitretos de elementos de liga.

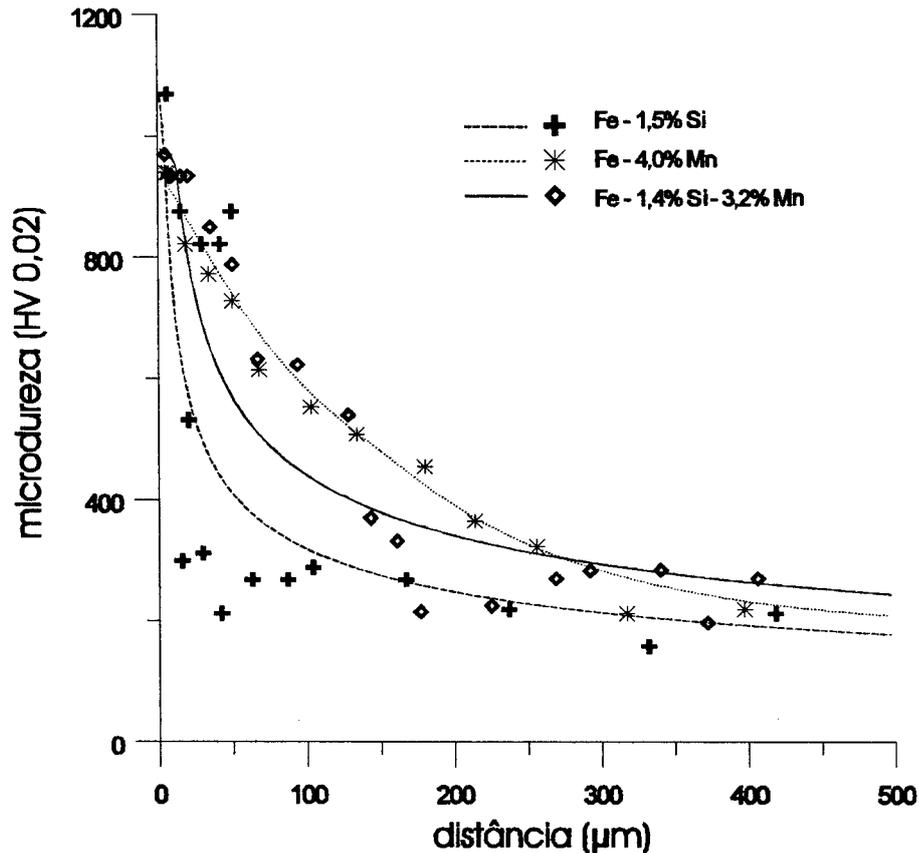


Figura 4.22: Perfil de microdureza das ligas nitretadas por 2,0 h.

Na análise por microscopia ótica e eletrônica da liga Fe-4,0%Mn, conforme visto anteriormente, não foi detectada a presença de agulhas de nitretos de Fe, a não ser em algumas partículas maiores de Fe. Entretanto, o perfil de microdureza desta liga, ao contrário da liga Fe- Si, apresenta uma queda gradual nos valores de microdureza, confirmando a presença da camada composta. Esta liga, com excessão dos grãos ferríticos, apresentou um endurecimento mais homogêneo.

Nas ligas com adição concomitante de Si e Mn, Fig. 4.22, o endurecimento é muito semelhante ao da liga Fe-4,0%Mn. A melhora que se observa na microdureza da camada nitretada desta liga em relação a liga contendo somente Mn é consequência da microestrutura resultante do processo de sinterização, e não da nitretação.

A liga que apresentou melhor endurecimento da zona de difusão foi a liga Fe-1,5%Mo. Esta, apresenta uma microestrutura bastante homogênea, estrutura totalmente ferrítica

e endurecida pela presença do Mo; por isso apresenta pouca dispersão nos valores de microdureza (Fig. 4.21). A região intermediária entre a camada composta e o centro da amostra apresenta uma queda gradativa dos valores de microdureza.

4.7. Evolução da camada nitretada

O processo de formação e crescimento dos nitretos na nitretação gasosa, como foi visto na secção 2.3.1, é um processo difusivo pois estes são formados pelo mecanismo de nucleação e crescimento quando a superfície atinge um nível de saturação de nitrogênio. Já o mecanismo de formação dos nitretos na nitretação por plasma ocorre de acordo com Kolbel [15,63,73] pela pulverização de átomos de Fe do cátodo, formação de nitretos no estado vapor e condensação destes na superfície do cátodo (superfície da amostra).

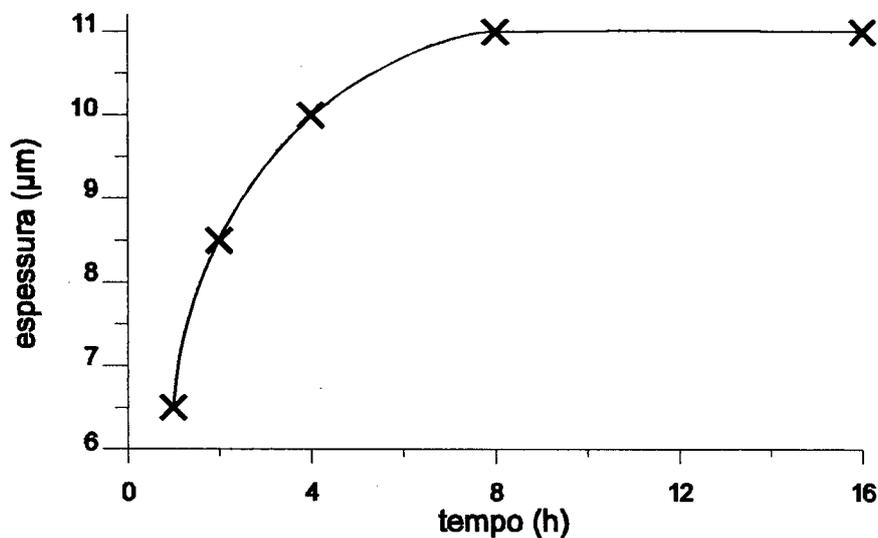


Figura 4.23: Variação da espessura da camada composta com o aumento do tempo de nitretação para a amostra Fe-1,5%Si.

O crescimento da camada composta ocorre de maneira muito rápida no início do processo tendendo a estacionar após determinado período (Fig. 4.23). Isto ocorre assim porque no início do processo a concentração de Fe na superfície da amostra é muito elevada, o que leva a formação imediata de grande quantidade de nitretos na superfície da amostra. Com o decorrer do tempo de nitretação, a concentração de Fe na superfície diminui, pois

a mesma fica encoberta por uma camada de nitretos, ocorrendo uma diminuição na taxa de crescimento desta.

A zona de difusão, como o próprio nome diz, obedece as leis da difusão, e vai aumentando com o tempo de nitretação. Primeiramente o crescimento se dá de maneira acelerada, pois tem-se um elevado gradiente de concentração de nitrogênio entre a camada composta e a zona de difusão. Com o decorrer do tempo aumentam as distâncias a serem percorridas pelo N na difusão e conseqüentemente o crescimento da camada de difusão se torna mais lento.

4.7.1. Camada composta

A espessura da camada composta, de modo geral, apresentou um crescimento muito acentuado no início do processo, tendendo a se estabilizar em torno de 6,0 h de nitretação. A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos para as diversas ligas. A Fig. 4.23, mostra este comportamento para o caso da liga Fe-1,5%Si.

Tabela 4.3: Microdureza e espessura da camada composta nas diversas ligas estudadas

Amostra Nitretada	Tempo Nitretação (h)	Espessura Camada (μm)	Microdureza (HV 0,020)
Fe-1,5%Si	1,0	6,5	1030
	2,0	8,5	1020
	4,0	10,0	1000
	8,0	11,0	990
	16,0	11,0	985
Fe-4,0%Mn	1,0	8,5	978
	2,0	12,0	960
	4,0	13,5	890
	8,0	13,8	880
	16,0	14,0	890
Fe-1,4%Si-3,2%Mn	2,0	9,6	1040
	16,0	12,7	900
Fe-1,4%Si-3,2%Mn-0,4%C	2,0	15,2	989
	16,0	16,6	853

Analisando os valores de microdureza na Tabela 4.3 da camada composta com o aumento do tempo de nitretação, observa-se que existe uma tendência de diminuição nos valores de microdureza com o tempo de nitretação.

4.7.2. Zona de difusão

O perfil de microdureza para as ligas Fe-1,5%Si e Fe-4,0%Mn, nitretadas durante 1, 4 e 16 h, se encontra nas Fig. 4.24 e Fig. 4.25. Conforme pode ser observado existe uma amenização na interface camada composta/zona de difusão com o aumento do tempo de nitretação. A diminuição da queda abrupta nos valores de microdureza, interface amena, depende dos elementos de liga presentes. A liga Fe-Mn apresenta interface mais amena que a liga Fe-Si.

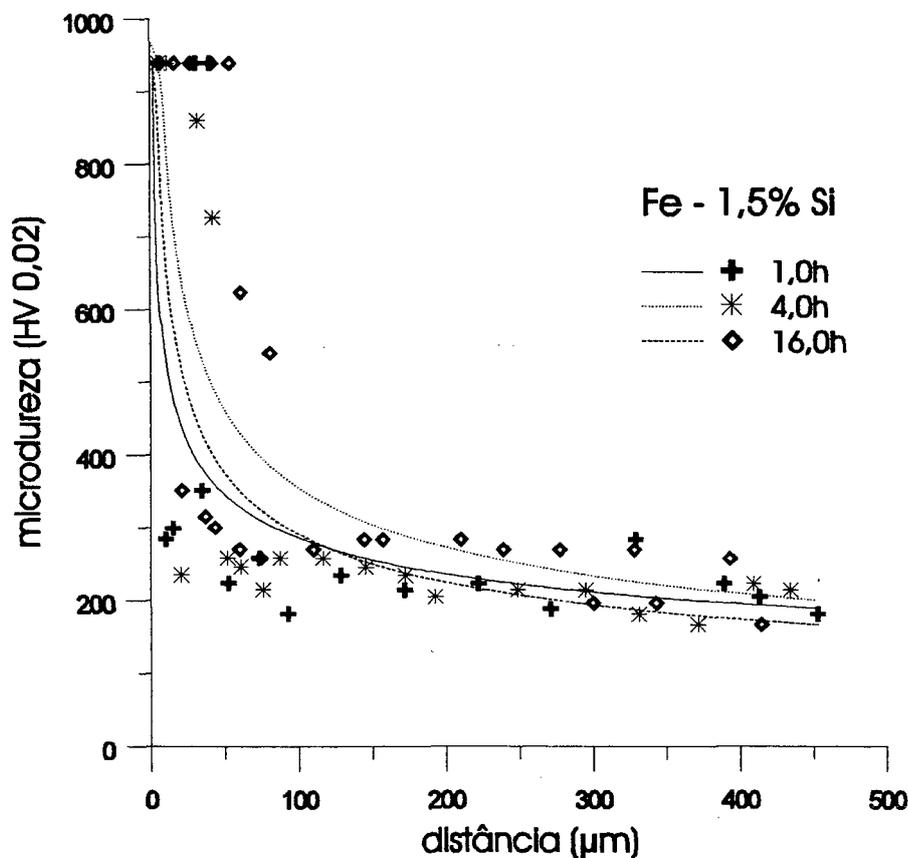


Figura 4.24: Perfil de microdureza da liga Fe-1,5%Si nitretada durante 1, 4 e 16 h.

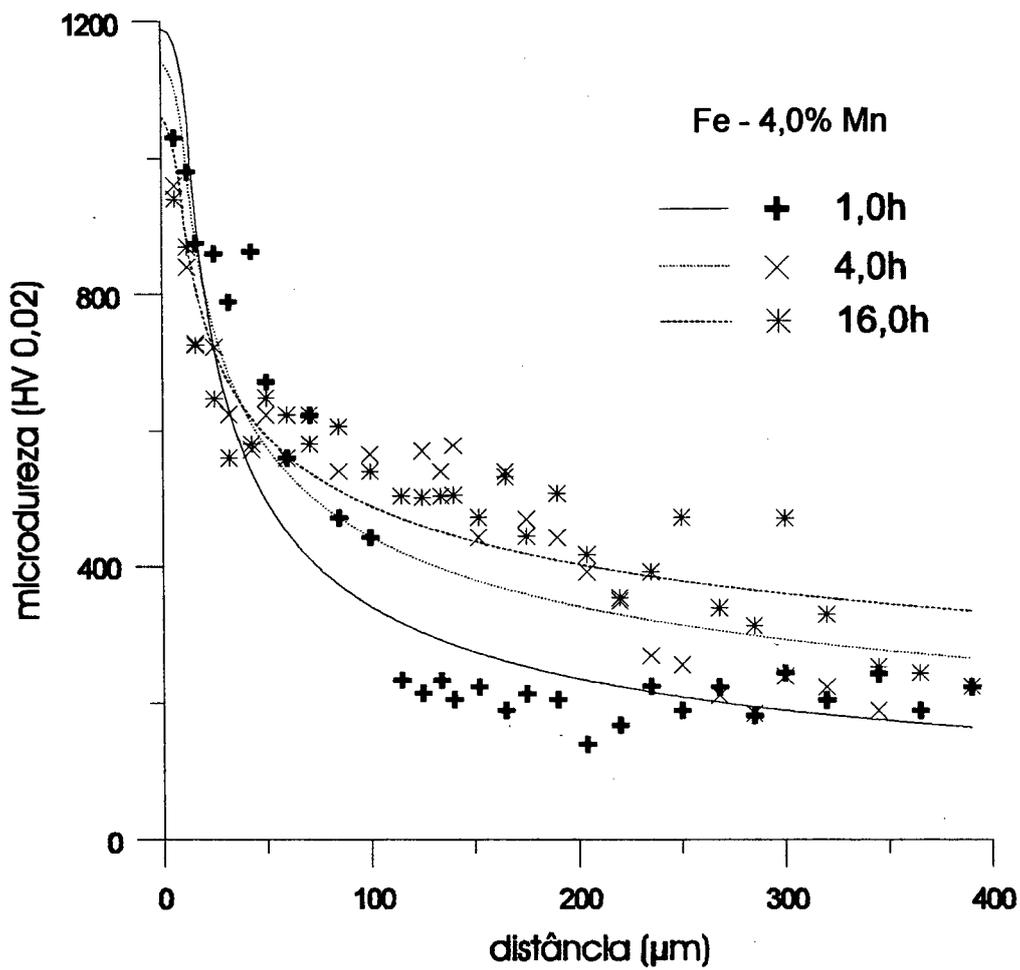


Figura 4.25: Perfil de microdureza da liga Fe-4,0%Mn nitretada durante 1, 4 e 16 h.

4.8. Superfície das amostras sinterizadas e nitretadas

A camada composta, sendo a parte mais externa da camada nitretada, é muito importante no desempenho do material quanto ao desgaste. A estrutura topográfica da camada composta influencia a forma de desgaste que o material irá apresentar.

A Fig. 4.26 mostra a morfologia da superfície das amostras Fe-puro, Fe-1,5%Mo, Fe-3,0%Ni e Fe-4,0%Mn, no estado sinterizado (antes da nitretação), vistas no microscópio eletrônico de varredura. A superfície das outras ligas sinterizadas apresenta aspecto semelhante. Observa-se que, como resultado de um bom processo de sinterização, os poros entre as partículas estão arredondados.

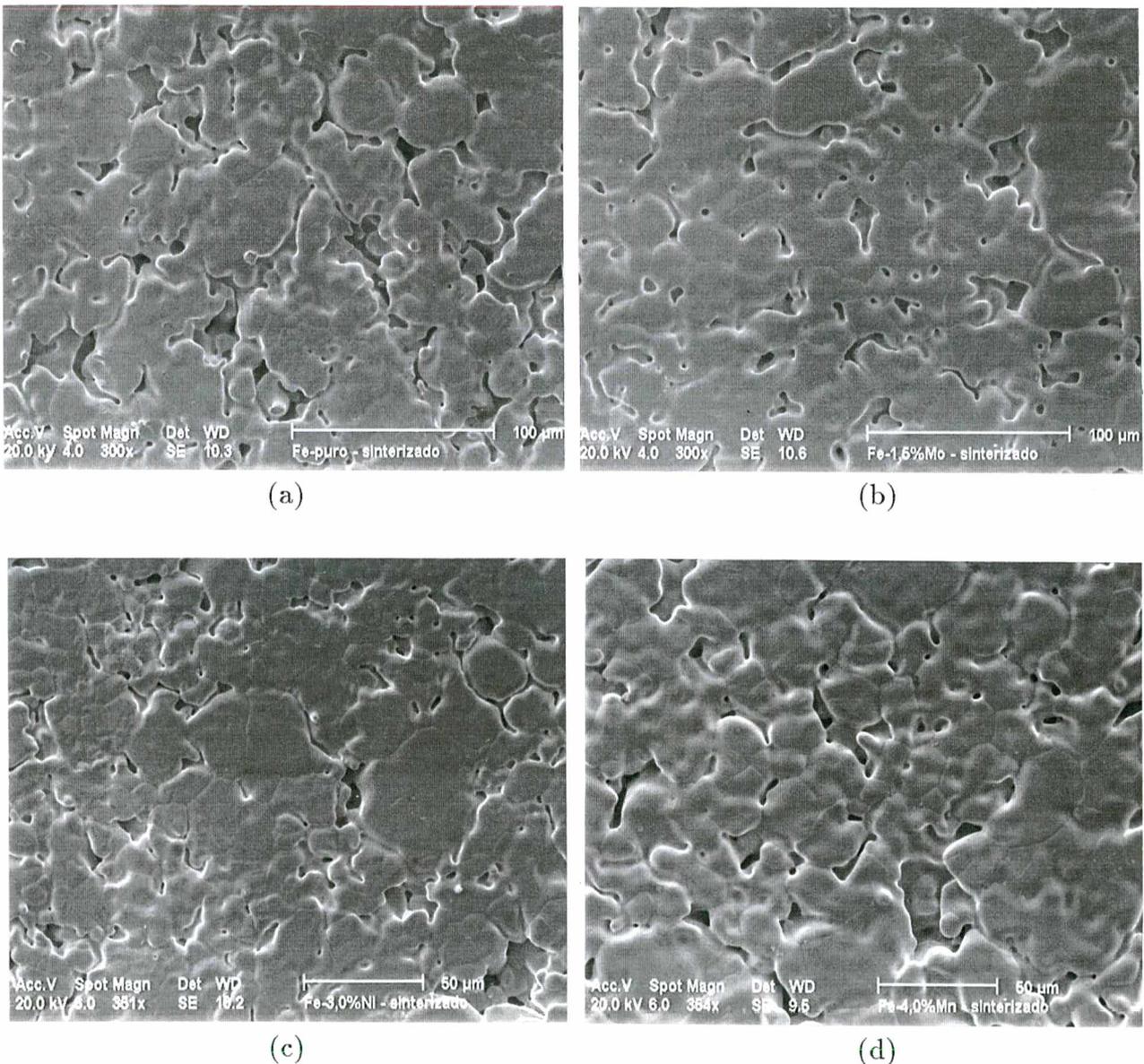


Figura 4.26: Microscopia eletrônica da superfície das amostras sinterizadas Fe-puro(a), Fe-1,5%Mo(b), Fe-3,0%Ni(c) e Fe-4,0%Mn(d).

A Fig. 4.27 mostra a superfície sinterizada (a) e nitretada (b) por plasma durante 2,0 h, a 540°C na mistura $75\%N_2/25\%H_2$, da amostra Fe-puro. Comparando a superfície sinterizada com a nitretada, observa-se que devido a precipitação dos nitretos, apresenta uma formação granular [89]. Essa granulação se encontra homoganeamente distribuída em toda a superfície, penetrando nos poros e reduzindo seu tamanho. É esta formação de camada composta através dos poros que determina a melhora na resistência ao desgaste em aços sinterizados.

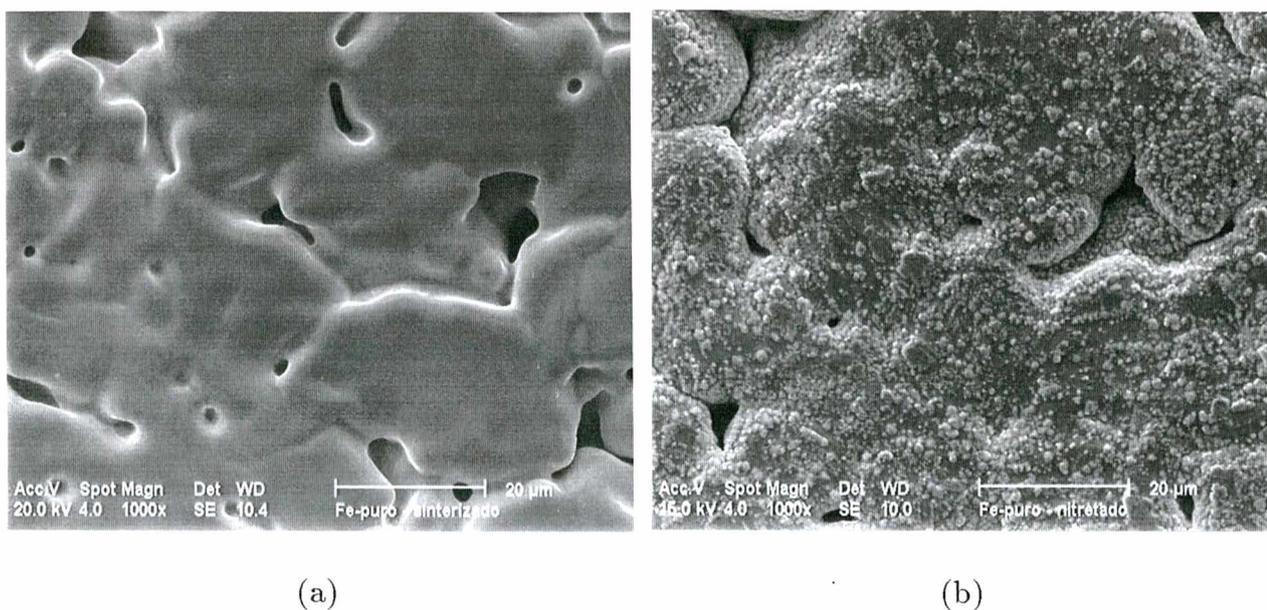


Figura 4.27: Microscopia eletrônica da superfície sinterizada (a) e nitretada (b) da amostra Fe puro.

Analisando-se com mais detalhe o aspecto da superfície das amostras nitretadas, Fig. 4.28, observa-se que nas amostras sem elementos formadores de nitretos a formação granulosa é mais áspera do que naquelas contendo elementos formadores de nitretos. Além disso, nas ligas contendo elementos com elevada afinidade pelo nitrogênio, essa precipitação de nitretos parece estar mais aderida à superfície.

Um dos grandes problemas da M/P, conforme foi visto anteriormente, é a presença de óxidos nos sinterizados. As ligas que contêm elementos que formam óxidos muito estáveis, dependendo da pureza dos pós usados e do controle da sinterização, não têm seus óxidos totalmente reduzidos durante o processo de sinterização; assim, podem apresentar

óxidos na superfície. A Fig. 4.29 mostra a presença de óxidos na superfície da liga Fe-Mo, identificados por análise de raios-X por energia dispersiva.

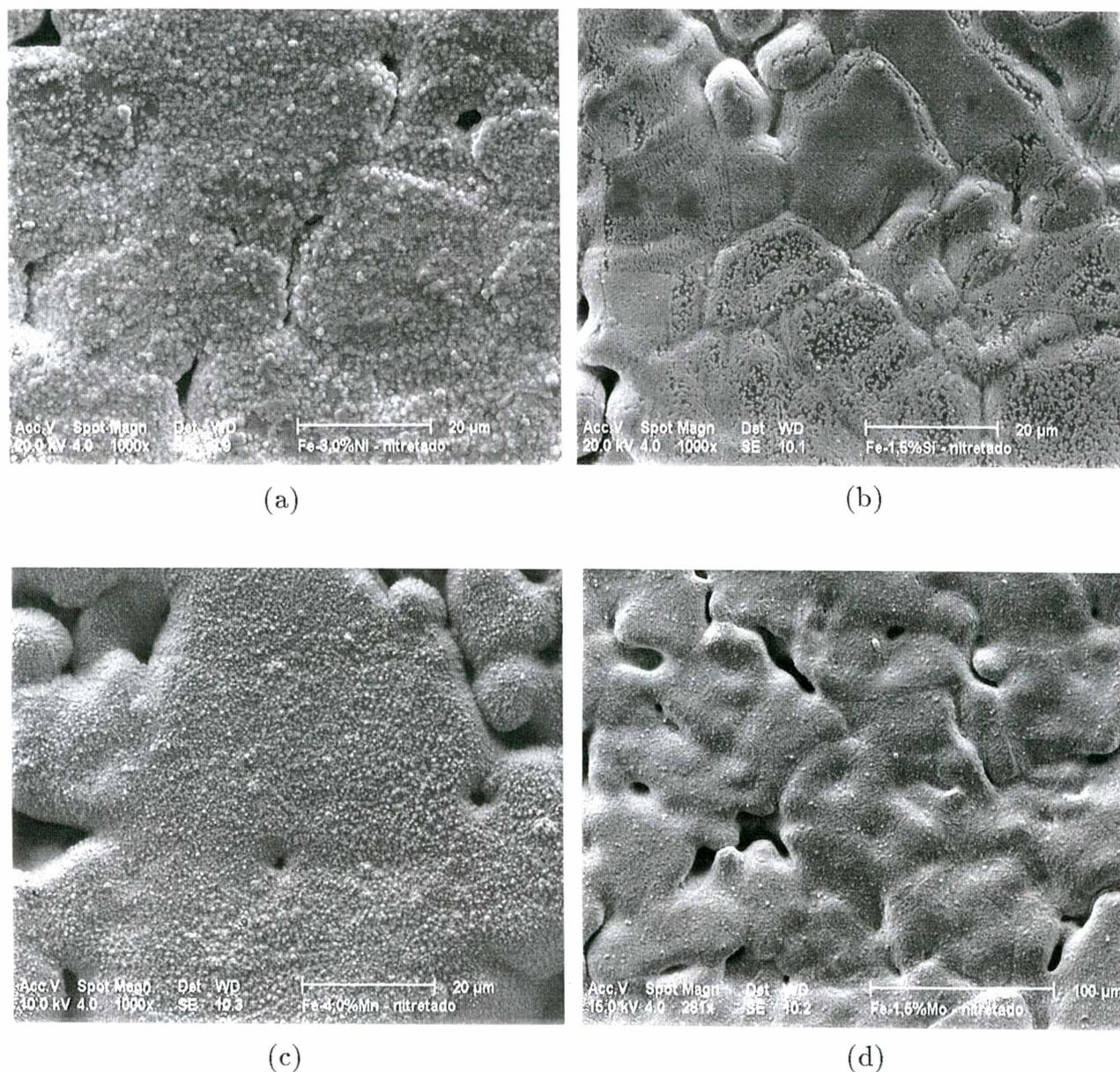


Figura 4.28: Microscopia eletrônica da superfície das amostras nitretadas Fe-3,0%Ni(a), Fe-1,5%Si(b), Fe-4,0%Mn(c) e Fe-1,5%Mo(d).

Algumas dessas amostras, foram também nitretadas com a finalidade de avaliar o desempenho da nitretação por plasma na redução desses óxidos. Observa-se, na Fig. 4.30 e na Fig. 4.31, que os mesmos continuam na superfície após a amostra ter sido nitretada.

Pode-se concluir que, apesar da nitretação por plasma ser um processo ativado, não elimina totalmente os óxidos presentes na superfície.

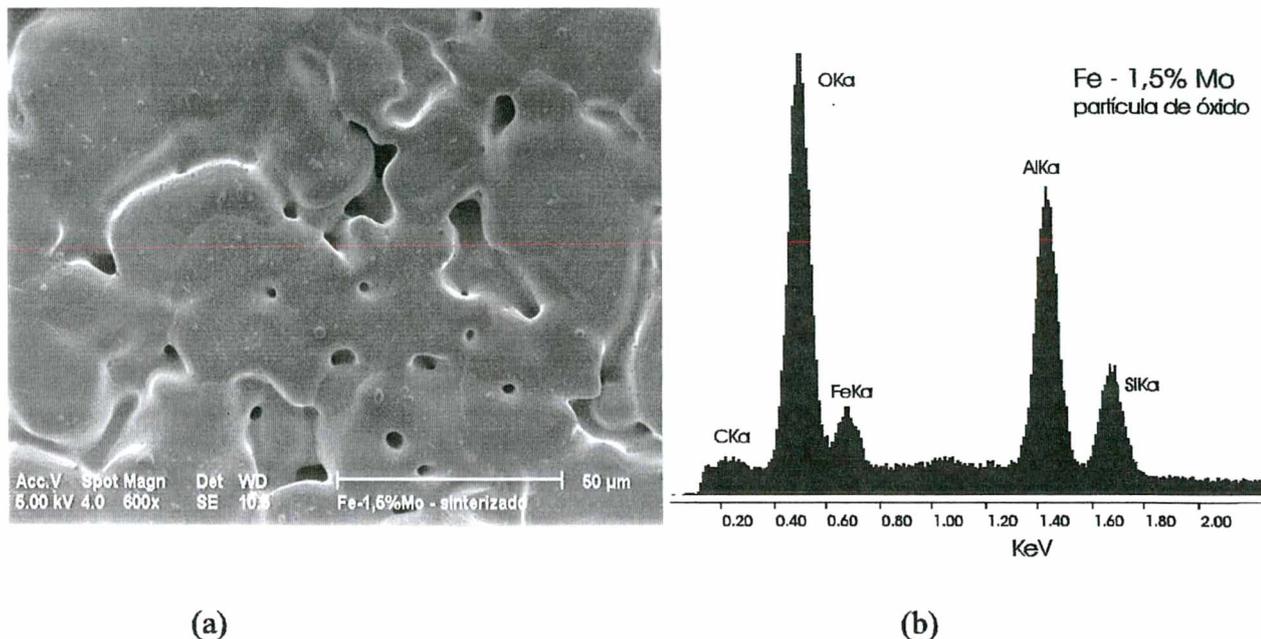


Figura 4.29: Microscopia eletrônica da superfície sinterizada da liga Fe-1,5%Mo (a) e espectro da partícula de óxido (b).

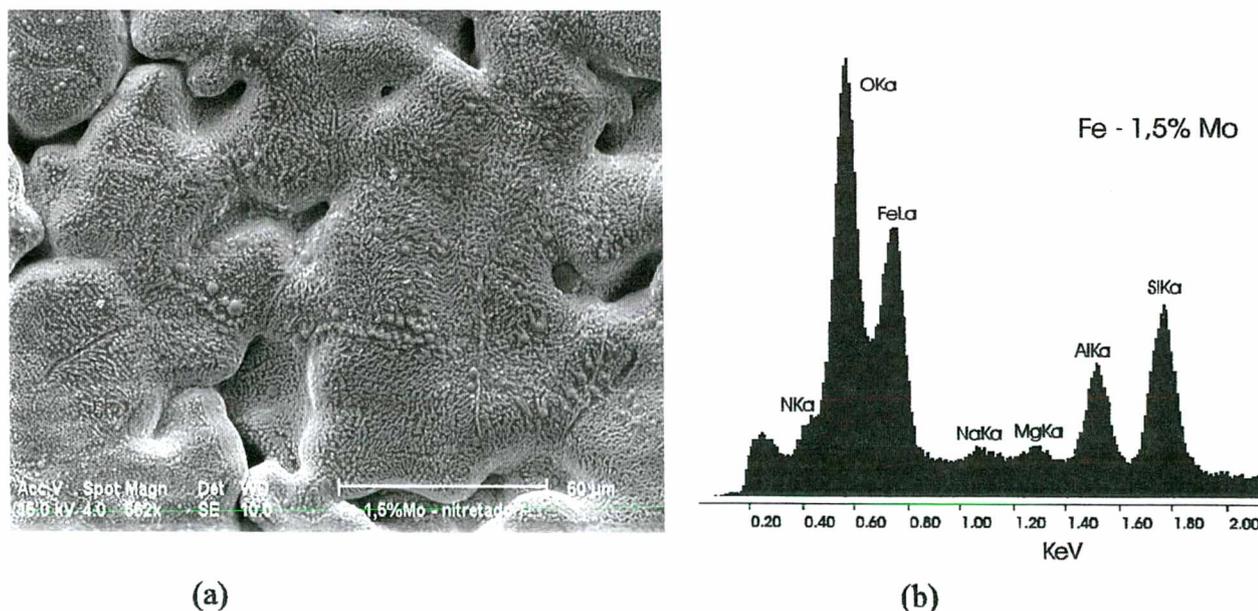


Figura 4.30: Microscopia eletrônica da superfície nitretada da liga Fe-1,5%Mo (a) e espectro da partícula de óxido (b).

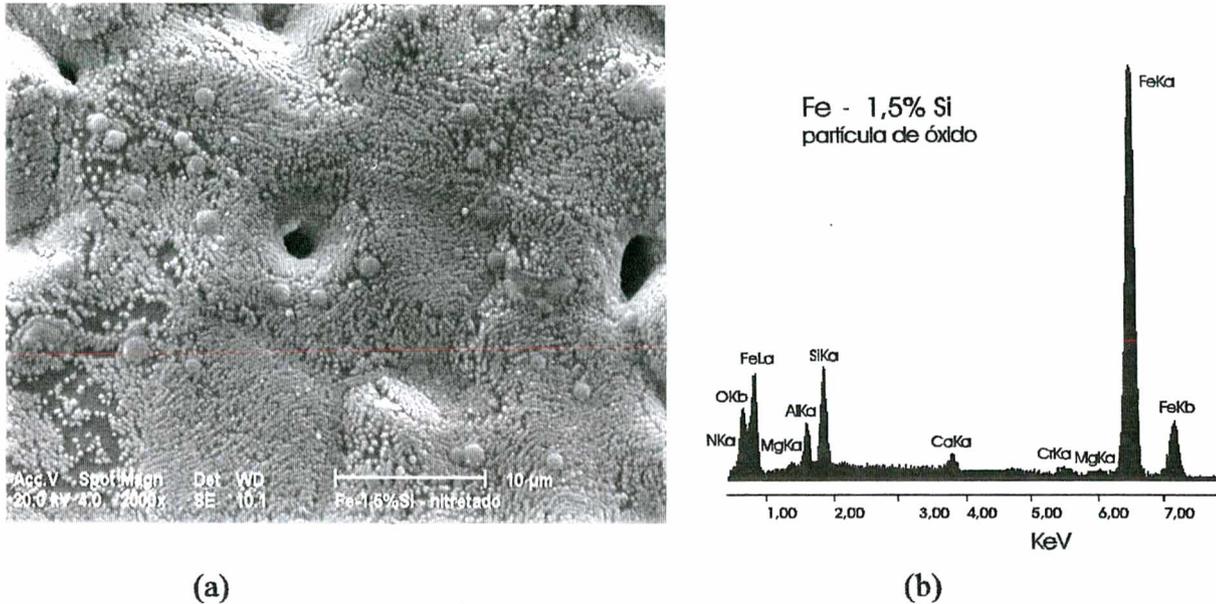


Figura 4.31: Microscopia eletrônica da superfície nitretada da amostra Fe-1,5%Si (a) e espectro da partícula de óxido (b).

4.9. Influência da nitretação por plasma na resistência à corrosão

Com o objetivo de caracterizar o comportamento das ligas estudadas neste trabalho, foram realizados ensaios eletroquímicos de corrosão em meio KNO_3 1,25 M. Numa análise preliminar pode-se dizer que os elementos de liga Ni e C reduzem o processo de corrosão destes aços sinterizados. As ligas Fe-3,0%Ni e Fe-0,1%C sinterizadas tiveram melhor desempenho frente à corrosão eletroquímica que a amostra de ferro puro sinterizada. Já as ligas Fe-4,0%Mn, Fe-1,5%Mo e Fe-1,5%Si tiveram suas densidades de corrente anódica aumentadas em relação à amostra de ferro puro.

Os testes realizados nas amostras nitretadas mostraram que o processo de nitretação reduz consideravelmente a velocidade de corrosão das amostras que contêm elementos de liga. Neste caso as densidades de corrente anódica de todas as amostras diminuíram sensivelmente. A amostra de Fe puro foi a única peça nitretada cuja densidade de corrente aumentou em relação a amostra não nitretada. Esses resultados foram publicados em [90] e em [91], onde são discutidos com mais detalhes.

A superfície das amostras não nitretadas e nitretadas submetidas a ensaios de corrosão, foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Todas as amostras tiveram os poros aumentados e uma diminuição do tamanho dos contatos obtidos durante a sinterização. A Fig. 4.32 mostra o aspecto superficial da amostra de Fe puro sinterizada depois de

submetida ao ensaio de corrosão. Comparando esta superfície com a superfície mostrada na Fig. 4.26 observa-se que, como resultado do processo de corrosão existe uma redução da continuidade de matéria entre as partículas. Além disso, nota-se que esta dissolução ocorre preferencialmente nos poros e ao longo dos contatos formados entre as partículas durante a sinterização. As demais amostras (ligas) apresentaram o mesmo efeito.

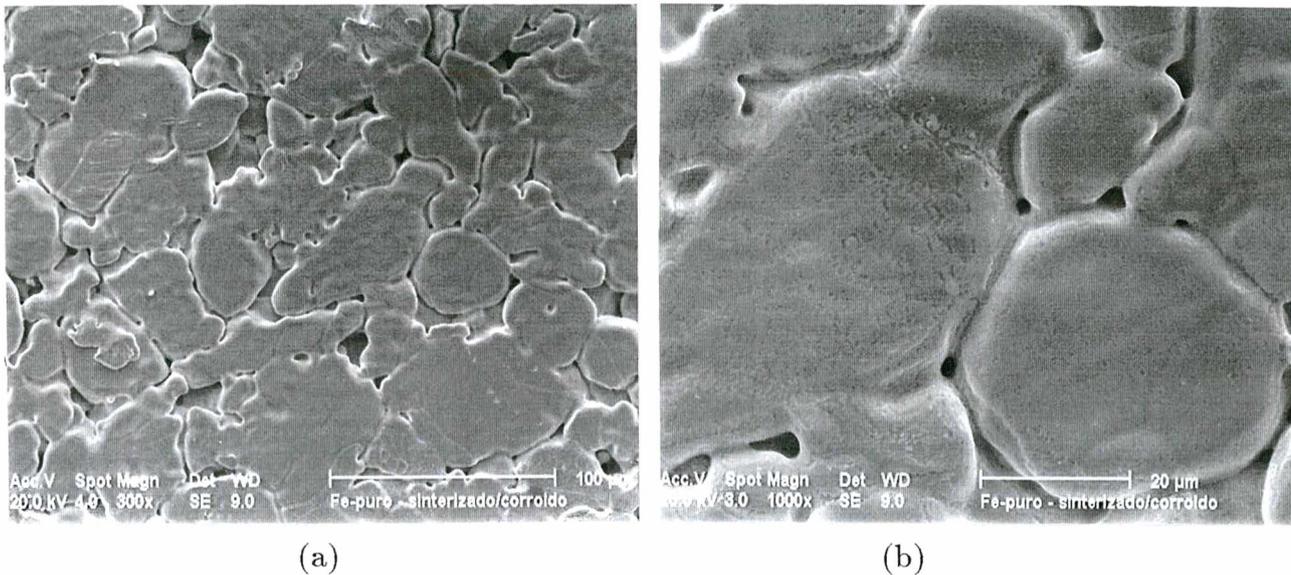


Figura 4.32: Microscopia eletrônica da superfície da amostra de Fe-puro sinterizada submetida a teste de corrosão (a). Em (b) detalhe da mesma região.

A nitretação das amostras sinterizadas reduz o volume dos poros, sem no entanto, formar um filme contínuo sobre a superfície recobrando os poros. Como consequência, a corrosão ocorre preferencialmente nestes pontos onde a camada de nitretos se encontra interrompida, resultando num aumento do volume poroso na região superficial (Fig. 4.33). Além disso, os contatos de sinterização continuam alvo preferencial de ataque pelo agente corrosivo, tendendo a separar as partículas, ou seja, destruir gradativamente os contatos sinterizados entre as partículas.

De modo geral, observa-se que a nitretação em aços sinterizados não produz uma passivação tão efetiva quanto nos aços convencionais. O efeito da passivação alcançado, neste caso, depende do grau de continuidade da camada nitretada, a qual por sua vez, depende da cinética de crescimento da camada, do tamanho e do percentual de poros presentes no aço.

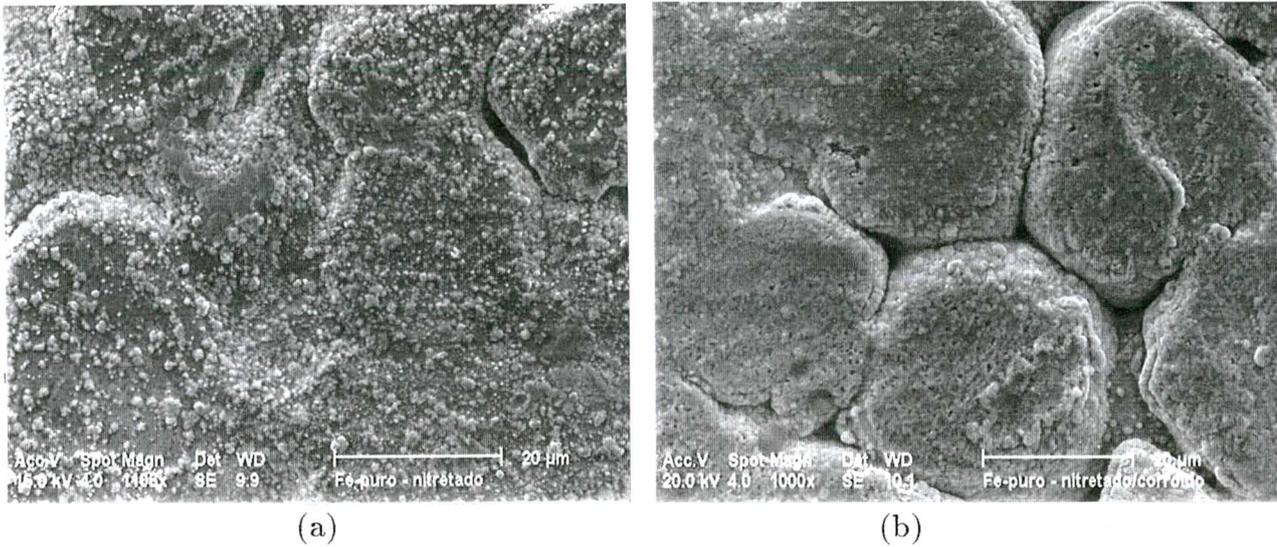


Figura 4.33: Microscopia eletrônica da superfície das amostras nitretadas antes (a) e após testes de corrosão (b). corroidas

Amostras nitretadas com presença de partículas de óxidos na superfície foram também submetidas a ensaios de corrosão eletroquímica. O efeito da corrosão sobre essas amostras apresenta características diferentes. Neste caso, além das características apresentadas anteriormente, tem-se uma dissolução do material nestes pontos, Fig. 4.34.

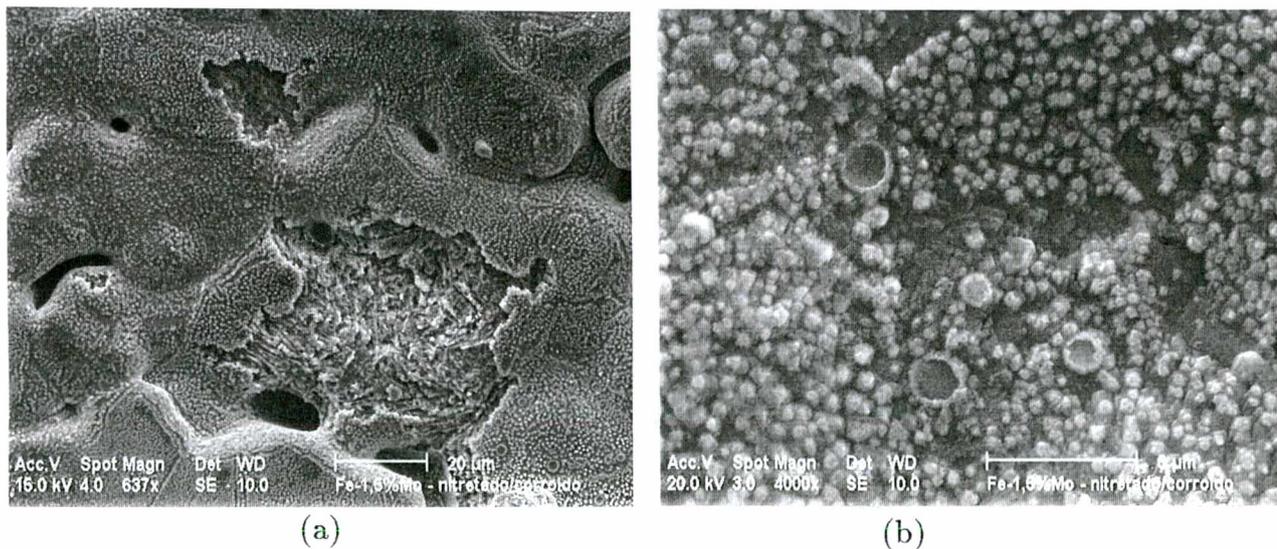


Figura 4.34: Superfície corroida na amostra nitretada Fe-1,5%Mo(a). Em (b) detalhe da mesma região.

CAPÍTULO CINCO

INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA NITRETAÇÃO POR PLASMA

5.1. Introdução

O oxigênio é a principal impureza presente no processo de nitretação por plasma, proveniente ou dos gases da mistura, ou de ar atmosférico, devido a não completa vedação do reator. O procedimento normalmente adotado é o uso de gases com alta pureza (99,999%), o que é uma grande limitação deste método. É portanto, muito importante determinar os limites de impurezas dos gases permitidos, bem como sua influência no processo de nitretação.

Neste capítulo é analisado o comportamento da camada nitretada frente a adição de oxigênio na nitretação de Fe puro, Fe-1,5%Si e Fe- 3,0%Ni, em diferentes misturas nitretantes, com adição de oxigênio variando entre 0 a 4% em volume. A influência do oxigênio sobre os parâmetros elétricos do plasma e a temperatura do plasma (obtida por espectroscopia ótica), são também analisados.

5.2. Análise microestrutural das amostras

5.2.1. Amostras Nitretadas por Plasma, sem Adição de Oxigênio

As características microestruturais das amostras sinterizadas foram apresentadas no capítulo anterior. No processo normal de nitretação, sem adição de impurezas, em todas as ligas nitretadas, tem-se a formação de uma fina camada superficial, camada composta, variando entre 6,0 e 12,0 μm . A camada nitretada da liga Fe-1,5%Si apresenta aspecto semelhante para as diferentes misturas usadas na nitretação ($75\%N_2/25\%H_2$, $90\%N_2/10\%H_2$ e

100% N_2). Em todas as misturas, ocorreu a penetração da camada composta pelos contornos de partículas junto a superfície, envolvendo inclusive os grãos de perlita situadas próximas da mesma.

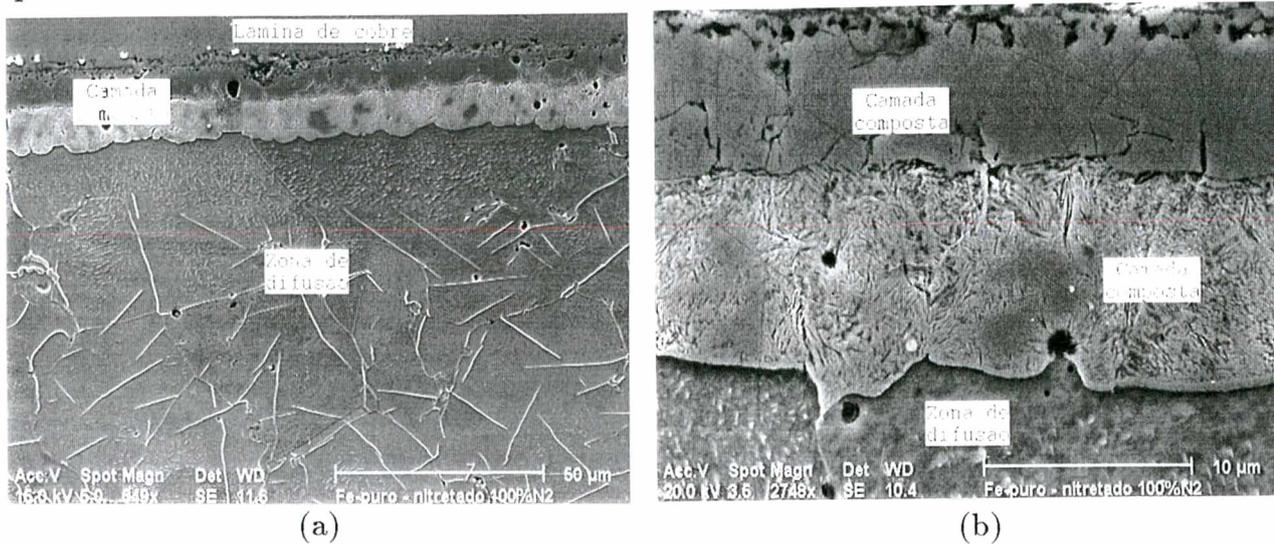


Figura 5.1: Microscopia eletrônica da camada nitretada do Fe puro nitretado durante 2.0 h na mistura 100% N_2 (a). Em (b) detalhe da camada composta.

A camada nitretada das amostras de Fe puro e de Fe-3,0%Ni apresentaram aspecto semelhante para as misturas 75% N_2 /25% H_2 e 90% N_2 /10% H_2 , com grande precipitação de nitretos de Fe. Para a mistura 100% N_2 a zona de difusão dessas ligas apresentou também abundante precipitação de nitretos, Fig. 5.1 (a) e Fig. 5.2 (a). A camada composta obtida nesta mistura, para ambas as ligas, além de ser mais espessa, corroborando com os resultados de Metin e Inal obtidos para o Fe-puro convencional [59], revelou a formação de duas regiões distintas, Fig. 5.1 (b) e Fig. 5.2 (b). Estas regiões apresentaram teores diferentes de N_2 , conforme dectado pela microsonda, com a região externa mais rica em nitrogênio. Provavelmente a região externa formada por nitretos ϵ e a interna por γ' .

5.2.2. Amostras Nitretadas por Plasma Com Adição de Oxigênio

A adição de oxigênio durante o processo de nitretação, provocou modificações na camada nitretada, conforme fica evidenciado nas Tabela 5.1, Tabela 5.2 e Tabela 5.3. Nestas tabelas estão resumidas as principais modificações ocorridas nas camadas nitretadas para as diversas condições.

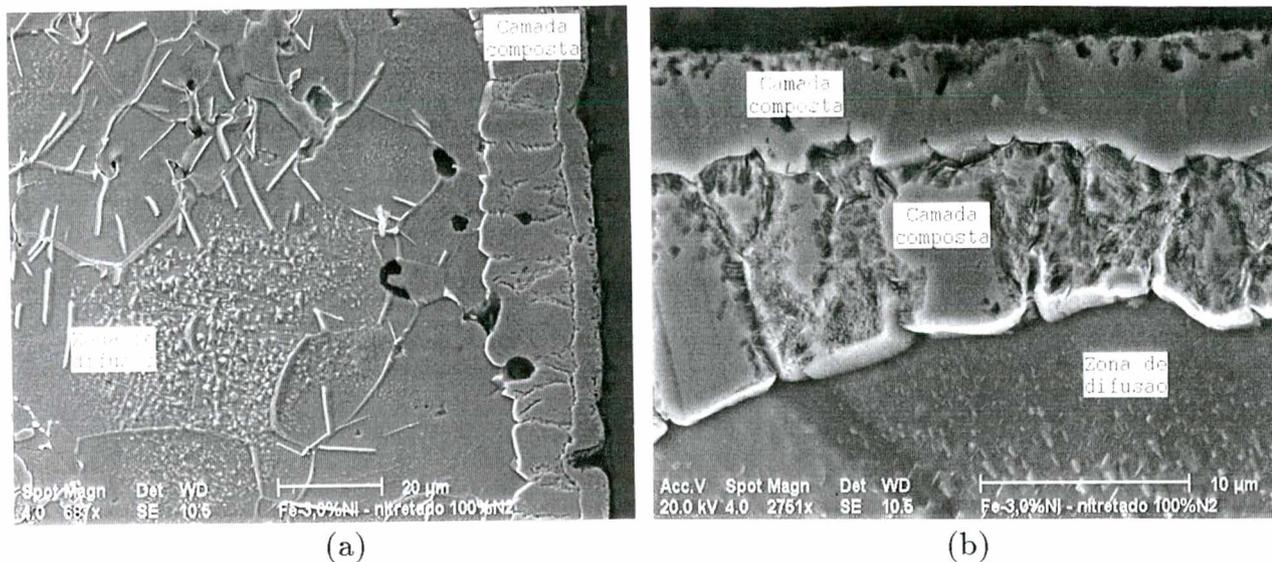


Figura 5.2: Microscopia eletrônica da camada nitretada (a) e da camada composta (b), da liga Fe-3,0%Ni nitretada durante 2.0 h na mistura 100%N₂.

Observando-se os teores de oxigênio adicionados, tem-se a impressão de se estar trabalhando com teores baixos de impurezas. É bom lembrar, entretanto, que a impureza mais frequente no processo de nitretação é o ar e que este basicamente é formado por 80%N₂ e 20%O₂. Por exemplo, na mistura 75%N₂/25%H₂, quando se adiciona 4.2%O₂, na realidade se está adicionando 21,0% de ar, o que representa um elevado teor de impureza.

Tabela 5.1: Caracterização da camada nitretada do *Fe puro* com adição de impureza

Mistura %N ₂ /%H ₂	Impur. %O ₂	Camada Composta			Camada Difusão		
		espes. (µm)	característica	presença O ₂	espes. (µm)	presença nitretos	presença O ₂
75/25	0,00	8,0	mono	ausente	450	abundante	ausente
	1,42	9,0	mono	ausente	400	abundante	ausente
	2,48	8,5	mono	ausente	390	abundante	ausente
	4,25	7,5	mono	ausente	450	abundante	ausente
90/10	0,00	6,0	mono	ausente	350	abundante	ausente
	0,67	8,0	mono	ausente	400	abundante	ausente
	2,00	7,5	mono	ausente	500	acentuada	ausente
100/00	3,33	7,0	dupla/frágil	acentuada	450	acentuada	ausente
	1,90	10,0	dupla/frágil	acentuada	250	raros	presente
	3,85	13,5	tripla/frágil	acentuada	—	ausente	presente

Tabela 5.2: Caracterização da camada nitretada da liga *Fe-1,5%Si* com adição de impureza

Mistura %N ₂ /%H ₂	Impur. %O ₂	Camada Composta			Camada Difusão		
		espes. (μm)	característica	presença O ₂	espes. (μm)	presença nitretos	presença O ₂
75/25	0,00	10,0	mono	ausente	380	normal	ausente
	1,42	10,0	mono	ausente	340	normal	ausente
	2,48	8,0	mono	ausente	350	normal	ausente
	4,25	9,0	mono	ausente	360	normal	ausente
90/10	0,00	10,0	mono	ausente	380	normal	ausente
	0,67	9,0	mono	ausente	350	normal	ausente
	2,00	10,0	mono	ausente	340	normal	ausente
	3,33	8,0	mono/frágil	raros	300	normal	ausente
100/00	0,00	10,0	mono	ausente	350	normal	ausente
	1,90	8,5	mono	ausente	–	ausente	ausente
	3,85	–	ausente	raros	–	ausente	raros

Tabela 5.3: Caracterização da camada nitretada da liga *Fe-3,0%Ni* com adição de impureza

Mistura %N ₂ /%H ₂	Impur. %O ₂	Camada Composta			Camada Difusão		
		espes. (μm)	característica	presença O ₂	espes. (μm)	presença nitretos	presença O ₂
75/25	0,00	12,0	dupla	ausente	330	normal	ausente
	1,42	11,0	dupla	ausente	340	normal	ausente
	2,48	12,0	dupla	ausente	300	normal	ausente
	4,25	11,0	dupla	ausente	310	normal	ausente
90/10	0,00	10,0	dupla	ausente	280	normal	ausente
	0,67	9,0	dupla	ausente	250	normal	ausente
	2,00	10,0	dupla	presente	200	normal	ausente
	3,33	11,0	dupla/frágil	bastante	–	pouco	ausente
100/00	0,00	14,0	dupla	ausente	330	normal	ausente
	1,90	12,0	tripla	presente	–	ausente	ausente
	3,85	12,0	tripla/frágil	bastante	–	ausente	pouco

Analisando os resultados obtidos para as diferentes ligas observa-se que as modificações ocorridas nas amostras nitretadas dependem não somente do teor de impureza adicionado, mas também da mistura (N_2/H_2) e do elemento de liga presente. Para a mistura, com elevado teor de hidrogênio, 75%N₂/25%H₂, a adição de oxigênio durante a nitretação até teores de 4,25% não provocou modificações significativas na camada nitretada [92,93]. Nesta mistura, tanto a camada composta como a camada de difusão das amostras Fe puro, Fe-1,5%Si e Fe-3,0%Ni, apresentaram aspecto metalográfico e tamanhos de camada

semelhante ao das camadas nitretadas sem adição de impureza. Os espectros obtidos com a microsonda destas camadas também não revelaram a presença de O_2 .

Mesmo para elevados teores de impureza, representado pela adição de 4,25% O_2 , somente a região bem externa da camada composta na amostra de Fe puro apresentou modificações microestruturais, conforme pode ser visto na Fig. 5.3 com elevado teor de oxigênio. Apesar da presença dessa capa de óxido na parte externa da camada composta, todo o restante da camada nitretada (composta e difusão) apresentou aspecto normal, inclusive com a precipitação abundante de nitretos de Fe na camada de difusão. Esta formação de óxido na superfície provavelmente ocorreu durante o resfriamento que foi realizado na própria mistura. Durante este período, com a descarga desligada, não ocorre mais o efeito redutor do plasma sobre a mistura do gás contendo oxigênio.

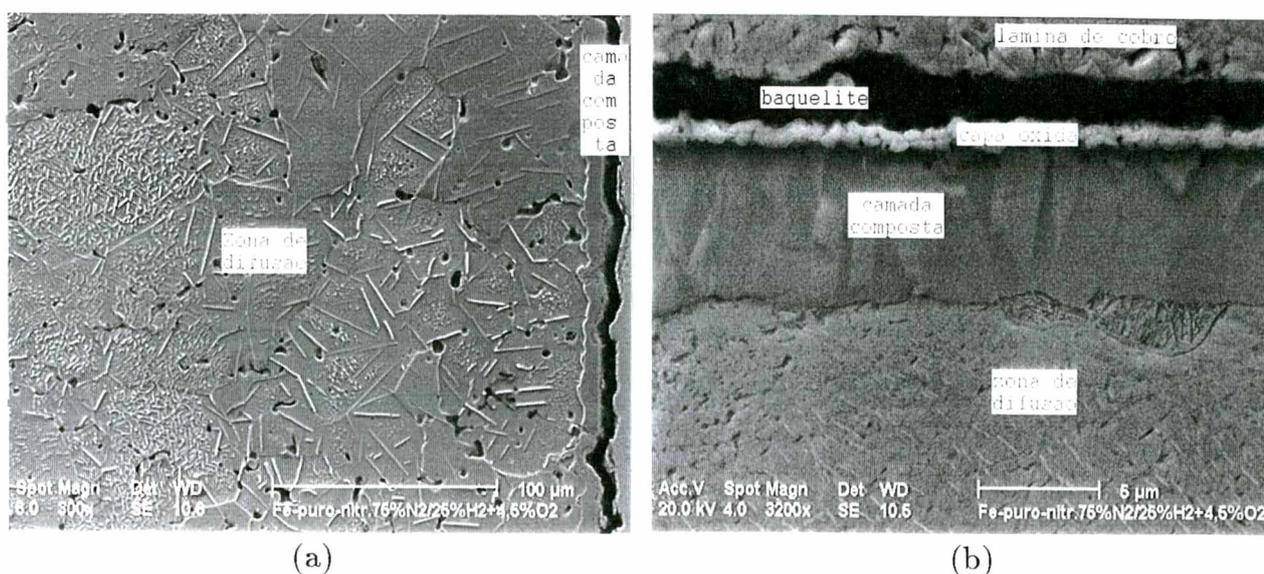


Figura 5.3: Camada nitretada (a) e camada composta (b) da amostra de Fe puro nitretada na mistura 75% N_2 /25% H_2 contendo 4,5% O_2 .

Na mistura 90% N_2 /10% H_2 , onde o teor de H_2 é menor, a adição de oxigênio provocou algumas alterações na camada nitretada das ligas, conforme pode ser observado nas Tabela 5.1, Tabela 5.2 e Tabela 5.3. Estas modificações microestruturais foram mais relevantes na camada composta. No caso da amostra de Fe puro, para baixos teores de oxigênio, da ordem de 3,0%, não foi observado nenhuma alteração. Acima deste valor, a camada composta apresentou duas regiões distintas com teores diferentes de oxigênio, com a região mais externa apresentando teor mais elevado Fig. 5.4(a). Neste caso a camada

composta se tornou mais porosa e frágil. Na camada de difusão não foram detectadas modificações.

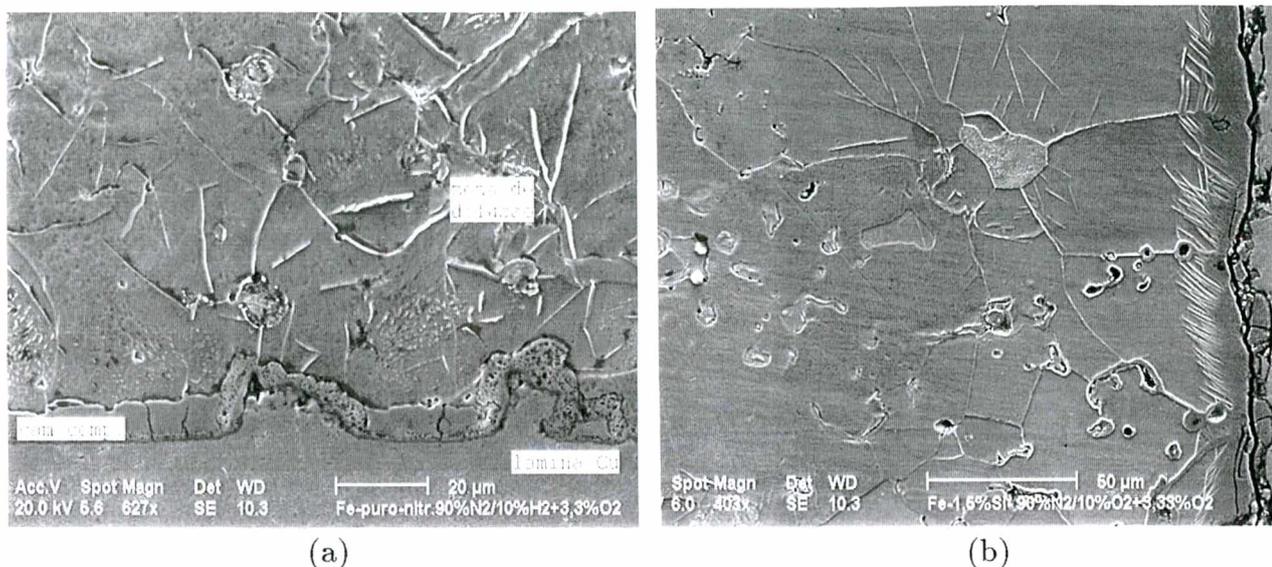


Figura 5.4: Camada nitretada da amostra de Fe puro (a) e Fe-1,5%Si (b), nitretada na mistura 90% N_2 /10% H_2 com 3,3% de O_2 .

A liga Fe-3,0%Ni apresentou comportamento semelhante ao das amostras de Fe puro, sem modificações para concentrações inferiores a 3,0% de O_2 . Para a amostra Fe-Si também não foram detectadas variações microestruturais Fig. 5.4 (b). Tanto a camada composta, como a camada de difusão, apresentaram aspecto normal. Somente para teor de oxigênio da ordem de 3,3% foi observada fragilização da camada composta, onde traços de O_2 foram detectados.

Em atmosfera nitretante contendo somente N_2 , a introdução de O_2 durante o processo de nitretação causa um efeito mais acentuado sobre a formação da camada nitretada. Já para teores da ordem de 2,0%, na amostra de Fe puro, a camada composta se apresenta dupla, Fig. 5.5 (a), com alto teor de oxigênio em ambas as regiões, conforme pode ser observado nos espectros da Fig. 5.6. Esta elevada concentração de oxigênio torna a camada composta bastante frágil. A camada de difusão também se encontra modificada, com pouca precipitação de nitretos e presença de O_2 na região bem próxima a camada branca, Fig. 5.6 (b). Para teores de oxigênio acima de 3,0%, a fragilização da camada composta foi ainda mais acentuada, Fig. 5.5 (b).

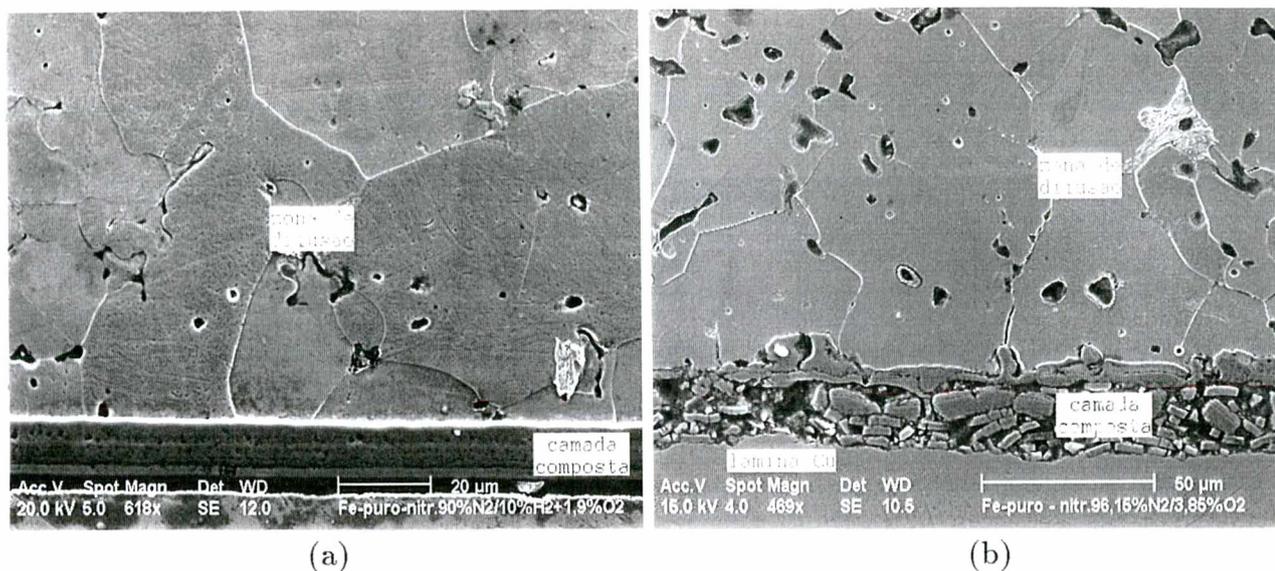


Figura 5.5: Camada nitretada da amostra de Fe puro, nitretada em 100% N_2 com 1,9% O_2 em (a) e com 3,3% O_2 em (b).

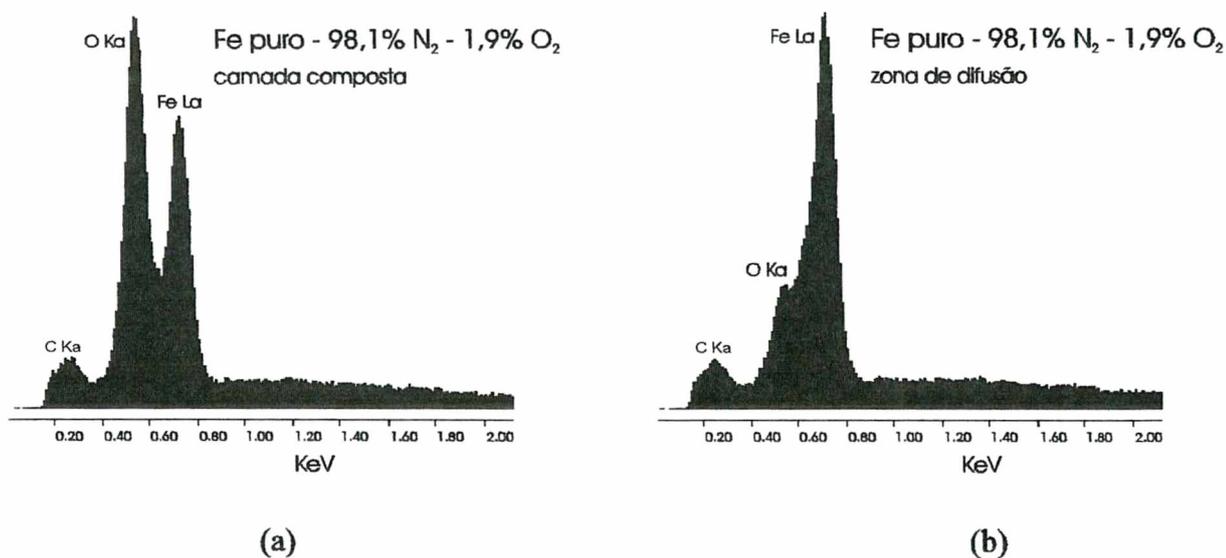


Figura 5.6: Espectro da camada composta (a) e da região externa da zona de difusão (b) na amostra de Fe puro nitretada com 1,9% O_2 na mistura 100% N_2 .

A amostra Fe-3,0%Ni, nitretada em atmosfera de nitrogênio puro, apresentou comportamento semelhante ao da amostra Fe puro. Para teores de oxigênio da ordem de 1,9% O_2 , tem-se a formação de uma camada composta tripla e muito frágil com elevado teor de oxigênio (Fig. 5.7(a)). Nestas condições de nitretação, semelhante ao que ocorreu com a

amostra de Fe puro, não ocorreu precipitação de nitretos na zona de difusão. Neste caso, entretanto, não foi detectada a presença de oxigênio na zona de difusão próxima a camada composta.

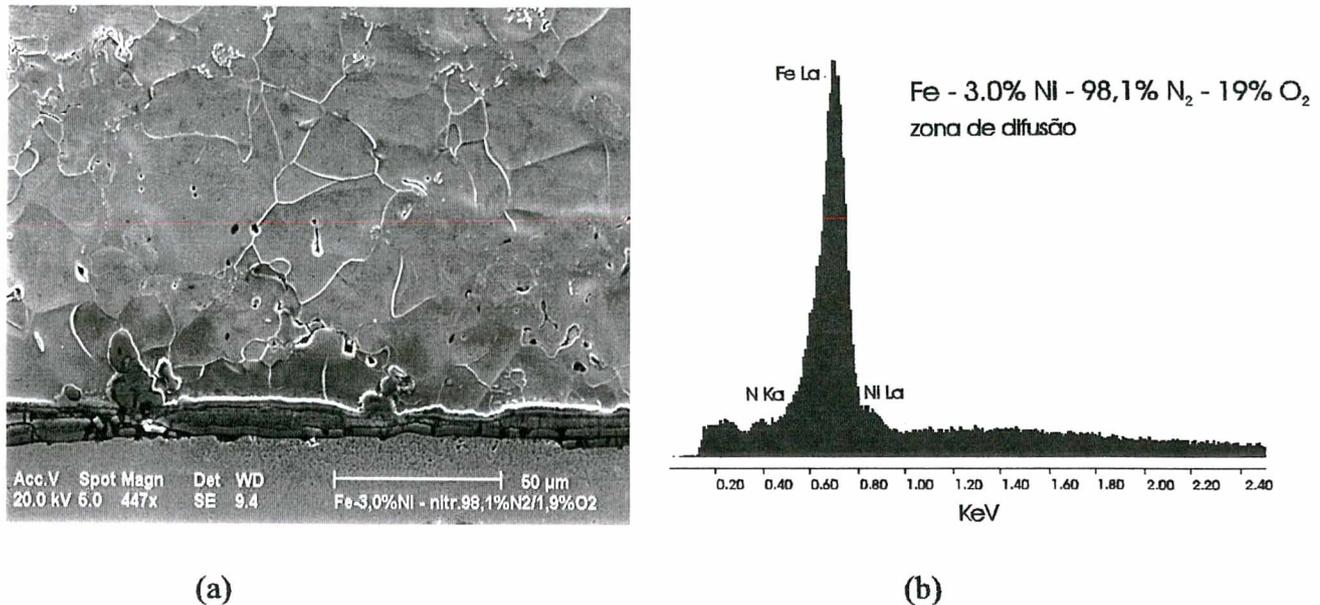
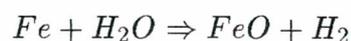


Figura 5.7: Camada nitretada (a) e espectro da zona de difusão próximo a camada composta (b), da liga Fe-3,0%Ni em mistura 100% N_2 contendo 1,9% O_2 .

Para amostra Fe-Si, nitretada na mistura de N_2 puro e contendo 2% O_2 , apesar da presença da camada composta, não foi observada formação da zona de difusão. A camada composta formada se apresentou porosa e frágil, com presença de O_2 , Fig. 5.8, sendo que a região da zona de difusão adjacente a camada composta não apresentou traços de oxigênio. Neste caso a camada composta que penetrou para a zona de difusão, envolvendo os poros, também apresentou elevado teor de oxigênio, Fig. 5.8 (a). Para teores de oxigênio na mistura acima de 3,0% na amostra Fe-Si ocorreu o desaparecimento total da camada nitretada Fig. 5.8 (b).

Se os resultados forem analisados considerando a estabilidade dos óxidos, conforme diagrama de Ellingham (Fig. 6.5) e a constante de equilíbrio em relação a razão H_2/H_2O existente, estes parecem coerentes.

Considerando a estabilidade dos óxidos de ferro (FeO e Fe_3O_4) na temperatura de trabalho (540°C), de acordo com as reações:



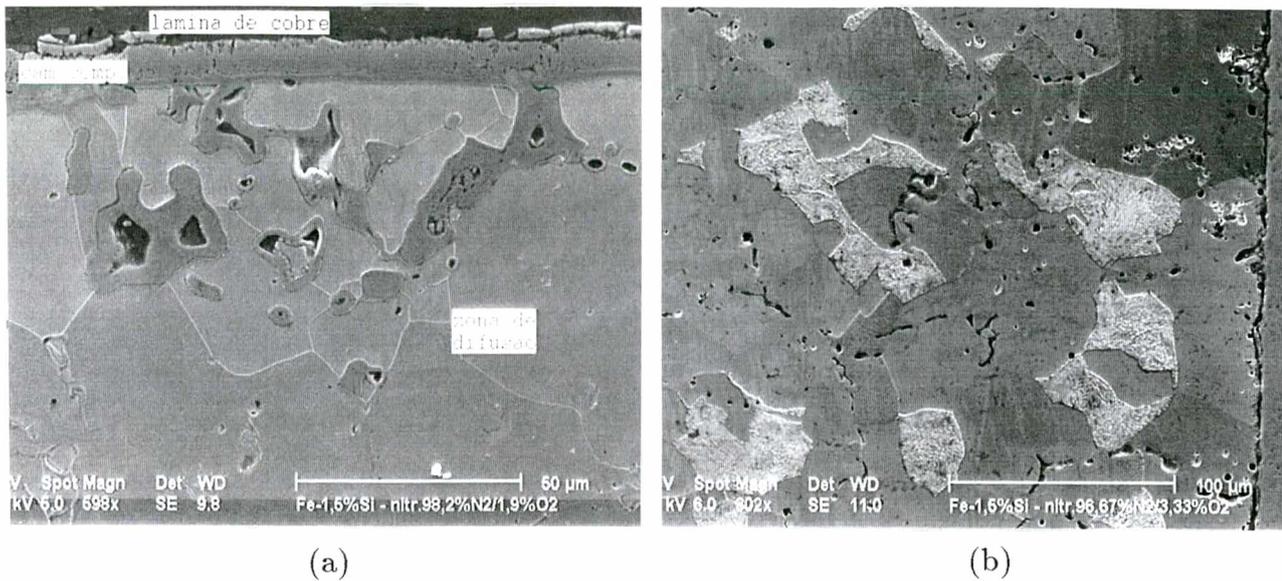
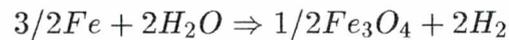


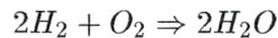
Figura 5.8: Camada nitretada da amostra Fe-1,5%Si em mistura 100% N_2 com 1,9% O_2 (a) e 3,3% O_2 (b).

com energia livre de Gibbs de formação, $\Delta G^\circ \approx -1750 \text{ cal/mol}$, e



com $\Delta G^\circ \approx -3400 \text{ cal/mol}$, pode-se calcular a razão H_2/H_2O para a qual a formação dos óxidos é evitada. No caso, para o FeO encontra-se $H_2/H_2O = 2,96$ e para o Fe_3O_4 , $H_2/H_2O \geq 2,87$.

Considerando que nas condições de trabalho ($T = 540^\circ C$) o oxigênio adicionado é convertido inicialmente em H_2O pela reação



e que para cada mol de O_2 adicionado são consumidos dois mols de H_2 pela formação de H_2O , pode-se calcular, para cada mistura $N_2 + H_2$ usada, qual o teor de O_2 acima do qual a formação do óxido é possível. No caso do FeO (que no caso é um pouco mais estável), a mistura 90% $N_2 + 10\%H_2$ admite no máximo 1,26% de O_2 e a mistura 75% $N_2 + 25\%H_2$ até 3,16% de O_2 .

Como o suporte das amostras, usado na nitretação, é de aço inox, que forma óxido mais estável que o ferro puro, parte do oxigênio deve ter sido desviado pela oxidação parcial do suporte permitindo teores de O_2 maiores que os calculados acima. Nas ligas Fe+3,0%Ni,

como o níquel é menos ativo pelo oxigênio que o ferro, não vem a requerer atmosferas mais puras do que as previstas acima. No entanto, as ligas contendo 1,5% em peso de silício em solução sólida, requerem uma atmosfera mais pura em relação ao O_2 e H_2O . Como a atividade do Si a 1,5% em peso (5,06% atômico) a $540^\circ C$ não foi encontrada na literatura, não foi possível calcular a razão H_2/H_2O exata para o equilíbrio da reação



Se assumirmos, como aproximação grosseira, que a atividade é igual a fração molar (comportamento ideal), ou seja, $a_{Si} = 0,05$, encontramos para o equilíbrio, a razão $H_2/H_2O \approx 2,7 \times 10^9$. Considerando este resultado, qualquer adição de oxigênio (entrada de ar) pode ser crítica para a liga Fe-1,5%Si. No entanto, como a energia livre de formação do nitreto de silício (Si_3N_4), na temperatura de nitretação é, de aproximadamente - 58 Kcal por mol de N_2 consumido, a constante acima não necessita ser tão elevada para a não formação de óxido.

5.3. Análise Química do Plasma

Durante a nitretação análise simultânea por espectrometria de massa foi realizada para monitorar a química do plasma e determinar a influência do oxigênio na concentração dos radicais (NH_x , N, NO, etc.), formados na descarga durante o processo.

No estudo realizado através de espectrometria de massa foram analisadas as espécies neutras (radicais e neutros estáveis), formadas na descarga. Devido a configuração atual do espectrômetro as espécies carregadas não foram analisadas.

A sonda de análise (flange com orifício de extração), foi posicionada a 2 cm da amostra. Apesar desta proximidade, o espectro obtido é representativo do plasma e não das espécies químicas que estão reagindo na superfície da amostra. As espécies que são formadas na superfície não devem ser captadas pela sonda em quantidade significativa, pois seu tempo de residência no reator é da mesma ordem (em torno de 1 min), quando comparado ao tempo de difusão necessário para atingir a sonda. Devido ao constante bombeamento durante a nitretação, existe um fluxo de gás em direção ao orifício da bomba. A probabilidade de que uma espécie formada na superfície da amostra ser captada pela sonda de análise é

bem menor do que a de ser captada pela bomba. Isto é confirmado pelo fato de que, ao retirar-se o suporte contendo as amostras, o espectro de massa não apresenta nenhuma variação perceptível que possa sugerir alguma contribuição correlacionada diretamente com a mesma. Logo, os dados que foram obtidos por espectrometria de massa permitirão correlacionar a química da descarga propriamente dita, com a microestrutura resultante da camada nitretada.

Para que se possa interpretar o espectro e determinar quais as espécies que estão interferindo no processo de nitretação, é necessário coletar os espectros com e sem descarga. Explicações mais detalhadas sobre a calibração do aparelho e as diversas técnicas usadas para identificar as espécies presentes nos espectros são encontrados em [94].

5.3.1. Misturas sem Oxigênio

A Fig. 5.9 apresenta o espectro residual obtido antes da introdução da mistura no reator. Este espectro é realizado após bombeamento da câmara até a mesma atingir um vácuo suficiente para ser realizado o experimento ($\leq 10^{-6}$ Torr), e representa as espécies presentes na câmara do espectrômetro. É também apresentado o espectro da mistura 90% N_2 /10% H_2 e de N_2 puro durante a nitretação. O espectro residual é muito importante para a posterior análise dos resultados. É através dele que se verifica a presença de outras impurezas no processo, além das provenientes da mistura gasosa, e que eventualmente podem participar do processo de nitretação. Apesar do elevado vácuo obtido na câmara do espectrômetro, devido ao grande número de conexões sempre acaba ocorrendo algum tipo de vazamento. Além disso, é provável que moléculas de óleo, provenientes da bomba mecânica, sejam introduzidas no interior do reator por retrodifusão.

Observa-se no espectro residual, Fig. 5.9(a), a presença dos picos referentes a água, $m/z = 18$ (H_2O^+), $m/z = 17$ (OH^+), $m/z = 16$ (O^+), resultantes de sua fragmentação por impacto de elétrons. Esta água é proveniente da parede da câmara, e é preponderante nas condições experimentais utilizadas. Neste caso, para o espectro relativo a dissociação da água, existe uma intensidade relativa bem definida entre o pico $m/z = 18$ e $m/z = 17$, que nas condições de calibração do aparelho ficou em 30%. Quando a descarga é ligada, a intensidade relativa entre esses picos passa de 30% para 40%, espectro (b) da Fig. 5.9.

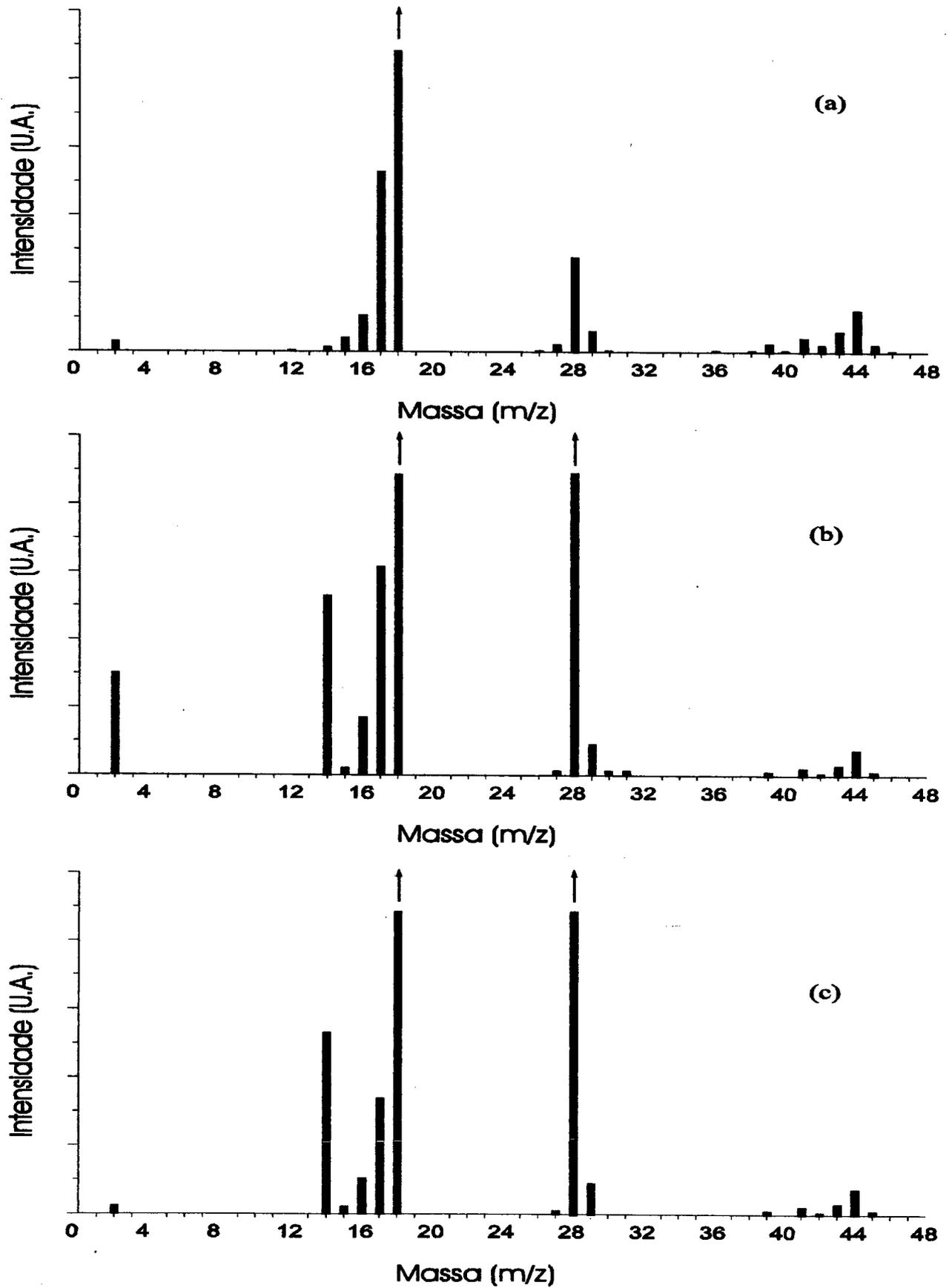


Figura 5.9: Espectro de massa do gás residual na câmara (a), na descarga 90% N_2 /10% H_2 (b) e na descarga N_2 puro (c).

O pico $m/z = 2$ (H_2^+), no caso do espectro residual, não é proveniente da água (onde representa aproximadamente 1% do pico H_2O^+), mas sim do ar remanescente na câmara.

Para que a intensidade dos picos $m/z = 17$ e $m/z = 18$ sejam referentes somente a água residual da câmara, a razão $I(17)/I(18)$ deve permanecer constante. Nas condições experimentais, supõe-se que a espécie responsável por variações nesta razão, é o pico $m/z = 17$. Logo, alguma outra espécie com mesmo m/z deve estar se formando por algum outro mecanismo que não o originário da água.

Analisando os espectros, observa-se que em muitos casos existem picos em que podem estar presentes mais de uma espécie, como ocorre com o pico $m/z = 17$. Além do OH^+ ser oriundo da dissociação da água, este pico pode corresponder tanto ao NH_3^+ como ao OH^+ , resultantes respectivamente da ionização do NH_3 e OH formados no plasma. Neste caso, para determinar a espécie mais provável usa-se o método da identificação através do potencial de ionização. No caso da formação do NH_3^+ o potencial é de 10,2 eV; para o OH^+ proveniente do radical OH é de 13,5 eV, e para o OH^+ da água, 18,1 eV. Como o potencial de ionização para o NH_3^+ é o mais baixo, esta é a espécie mais provável para explicar o aumento da intensidade do pico $m/z = 17$. Além disso, nesta mistura não deve ocorrer a formação do radical OH no plasma, já que a mesma não contém oxigênio.

O oxigênio atômico (O^+) no gás residual é resultante da ionização dissociativa da água. Este pico apresenta-se mais intenso no espectro da mistura N_2/H_2 , devendo, neste caso, estar relacionado também a espécie NH_2 .

A espécie mais provável para o pico $m/z = 15$ é o NH , provavelmente formado no plasma. Já a espécie $m/z = 14$ (N^+) é resultado da fragmentação do nitrogênio $m/z = 28$ (N_2^+), proveniente das moléculas do ar remanescente na câmara do espectrômetro. O espectro residual apresenta uma intensidade relativa entre o pico $m/z = 14$ em relação a $m/z = 28$, de 8%. Quando a descarga é ligada, aumenta para 11%, indicando a presença de outra espécie neutra, ou, ainda, a mesma espécie, porém, de origem distinta do primeiro caso.

Devido a ausência de oxigênio nas misturas N_2/H_2 e N_2 puro, tanto o pico $m/z = 30$, relativo a espécie NO , como o pico $m/z = 44$, referente a espécie CO_2^+ , apresentam-se invariáveis quando estas misturas são introduzidas no reator.

O espectro para a mistura nitrogênio puro é semelhante ao da mistura N_2/H_2 . Apenas a intensidade do pico H_2^+ cai para os mesmos valores do espectro residual, e ocorre um pequeno aumento no pico $m/z = 14$ e $m/z = 28$.

5.3.2. Misturas com Oxigênio

Para a mistura 90% N_2 /10% H_2 , com adição de 1,3% de O_2 , foi observado que, quando a descarga é ligada, a intensidade relativa $I(17)/I(18)$ aumentava de cerca de 33% acima do valor de referência para a água. Novamente, conforme explicado anteriormente, esta variação não deve ser causada pela água residual na câmara.

A presença de NH_3 na descarga originará NH_3^+ ($m/z = 17$) por ionização direta, hipótese confirmada pelo potencial de ionização descrito acima. Entretanto, na mistura com oxigênio a contribuição do NH_3^+ no aumento da intensidade do pico não é suficiente para explicar a diferença observada. Faz-se então necessário levar em conta mais alguma espécie para explicar esta diferença. A espécie mais provável é o OH^+ , resultante da ionização direta do OH. Este radical deve se formar na descarga por reação entre o O_2 e H_2 [95].

O comportamento dos picos O_2 ($m/z = 32$) e H_2 ($m/z = 2$) corroboram esta suposição. Como consequência do aumento do pico 17 ocorre uma diminuição na intensidade relativa (as intensidades dos picos são medidas em relação ao pico do N_2) de $I(32)$ e $I(2)$ quando a descarga é ligada. Tem-se uma diminuição do hidrogênio por um fator de cerca de 3 para adições de oxigênio variando entre 0 e 5%. A análise dos espectros leva a concluir que realmente os picos $m/z = 32$ e $m/z = 2$, correspondem aos picos principais do O_2 e H_2 , respectivamente. A diminuição do pico de hidrogênio é consistente com a suposição feita anteriormente, relacionando-o com a redução do oxigênio. Baseado nestas suposições, qualquer outra possibilidade para explicar o pico $m/z = 17$ fica excluída diante das condições experimentais presentes.

Para concentrações acima de 1,3%, a concentração relativa de $m/z = 17$ (OH^+ originado de OH) diminui continuamente; para $[O_2] \equiv 4\%$ foi de apenas 1% acima do valor de referência para a água, e 0% para $[O_2] \equiv 0\%$. Em outras palavras, a formação do OH pode ser desconsiderada para $[O_2] \geq 4\%$. Estes resultados corroboram os resultados da

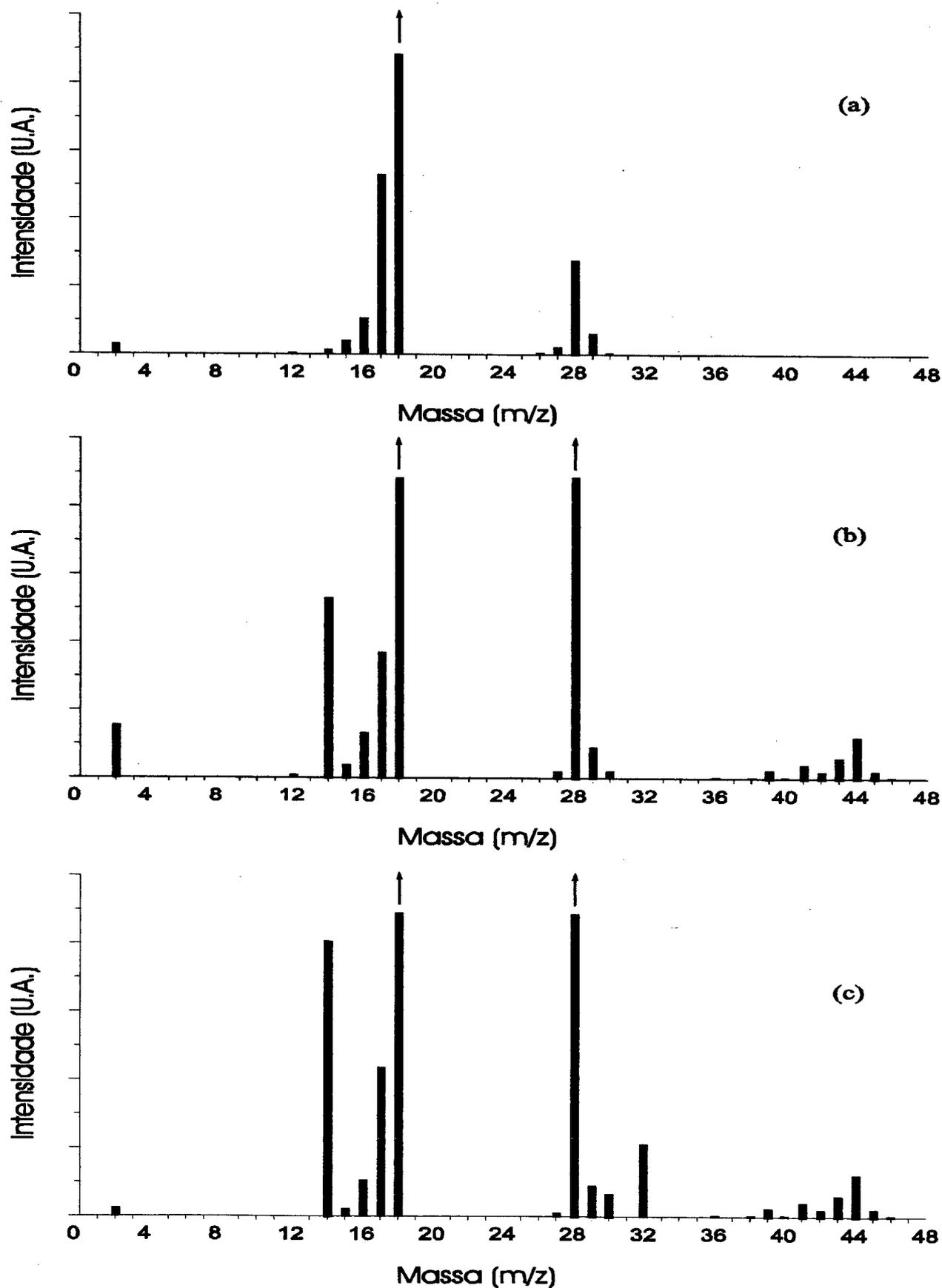


Figura 5.10: Espectro de massa residual da câmara (a), da descarga 90% N_2 /10% H_2 com 1,3% O_2 (b) e da descarga N_2 puro contendo 1,3% O_2 (c).

secção anterior, onde foi observada uma relação entre as modificações da camada nitretada e concentrações de oxigênio entre 3-4%.

É importante observar, que em descarga com nitrogênio puro (Fig. 5.10(c)), a redução observada no oxigênio é muito menos importante do que em descarga N_2/H_2 . Este fato pode ser observado ao analisar-se os espectros da Fig. 5.10(b) e (c), onde também se observa uma relação entre a presença de hidrogênio e a diminuição de oxigênio. Observa-se, neste caso, um aumento na intensidade relativa do pico $m/z = 30$ (provavelmente NO) quando o hidrogênio não está presente na descarga. Este aumento, porém, é muito menos significativo do que o aumento do pico OH^+ em relação a redução por hidrogênio. Estes resultados indicam que quando o hidrogênio está ausente na mistura gasosa, o consumo de oxigênio é menor. A intensidade deste pico aumenta ainda mais para as misturas com maior quantidade de oxigênio, Fig. 5.11.

O aumento do teor de oxigênio em ambas as misturas causa um acentuado aumento na intensidade do pico $m/z = 32$ (O_2^+), conforme pode ser visto na Fig. 5.11(b) e (c), contendo 4,5% O_2 . Portanto, se a mistura gasosa possuir quantidade suficiente de H_2 , a concentração de oxigênio introduzida na descarga diminui significativamente (nas condições presentes por um fator máximo de 4) quando a descarga é ligada. Esta redução do oxigênio é acompanhada por uma diminuição da intensidade do pico de hidrogênio, e por um aumento na intensidade dos picos 17 (provavelmente OH^+) e menos intensamente do pico 30 (identificado como NO^+).

Os resultados obtidos à partir dos espectros realizados para as diferentes misturas com adição de oxigênio podem ser resumidos da seguinte forma:

- Na mistura N_2/H_2 com traços de O_2 , quando a descarga é ligada, tem-se um aumento da intensidade do pico correspondente a $m/z = 17$; provavelmente OH^+ formado pela ionização do radical OH, e um decréscimo dos picos correspondentes a $m/z = 2$ e 32 (identificados como hidrogênio e oxigênio, respectivamente).

- Na mistura sem hidrogênio observa-se, em menor proporção, a formação do pico $m/z = 30$, identificado como NO. A característica deste pico leva a pensar que quando o hidrogênio está ausente da descarga, o consumo de oxigênio é menor.

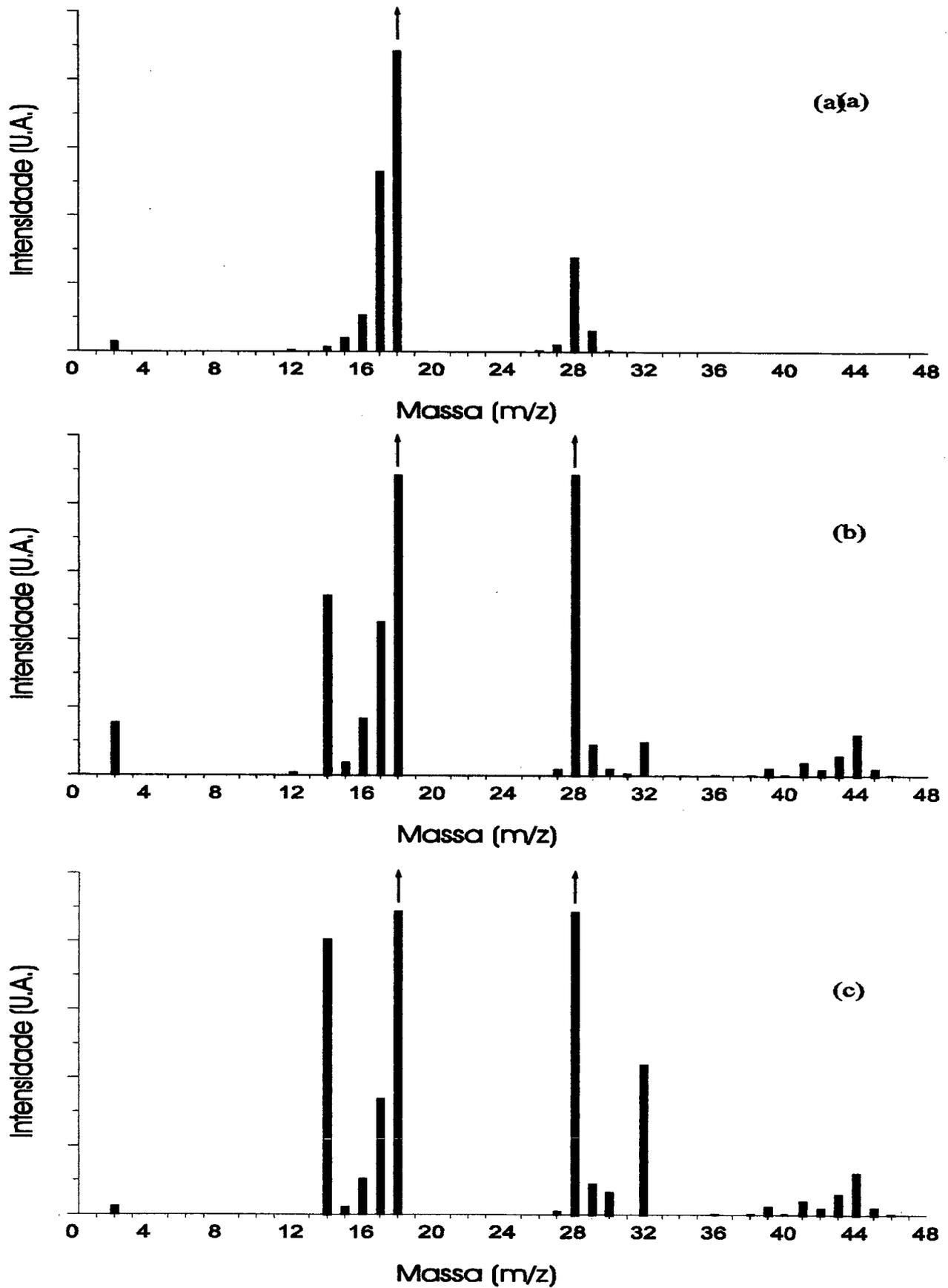


Figura 5.11: Espectro de massa residual da câmara (a), descarga 90% N_2 /10% H_2 com 4,5% O_2 (b) e para descarga N_2 puro contendo 4,5% O_2 (c).

5.4. Parâmetros da nitretação por plasma

Com o objetivo de controlar o processo de nitretação, foi analisada a evolução dos parâmetros da descarga, como voltagem do cátodo, densidade de corrente e temperatura rotacional do gás, em função da concentração de oxigênio.

A presença da grande quantidade de espécies formadas na descarga durante o processo de nitretação torna a análise química do plasma muito complexa. Apesar da mistura gasosa N_2/H_2 ser uma mistura relativamente simples sem a descarga, quando a mesma é ligada um grande número de espécies reativas, neutras e iônicas, são envolvidas. Além disso, a contaminação da mistura com O_2 ou outros gases como CO_2 , provenientes da desgaseificação das paredes, aumenta ainda mais a complexidade da química do plasma, devido a formação de novas espécies reativas. Finalmente, como será visto a seguir, a evolução química do plasma pode causar mudanças que precisam ser controladas durante o processo.

A Fig. 5.12 mostra os resultados obtidos para as misturas 75% N_2 /25% H_2 , 90% N_2 /10% H_2 e 100% N_2 , com a concentração em cada mistura variando entre 0-4,5% O_2 , conforme especificado no capítulo 3, Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5.

Na faixa dos teores de oxigênio usados, para a mistura 75% N_2 /25% H_2 , pode-se considerar que a densidade de corrente é praticamente independente da concentração de oxigênio. Entretanto, o potencial do cátodo necessário para manter a corrente num valor constante, que corresponde a temperatura desejada para a amostra, aumenta linearmente com a concentração de oxigênio. Esta variação é atribuída à mudanças na composição do fluxo de íons na superfície da amostra. Resultados similares foram obtidos para a mistura 90% N_2 /10% H_2 . Observa-se também que nas misturas contendo H_2 , existe uma boa correlação entre a temperatura rotacional e a temperatura medida pelo termopar acoplado diretamente na amostra.

Para a descarga em N_2 puro, o potencial necessário para manter a temperatura em 540°C desde baixas concentrações de oxigênio, foi bem superior ao das misturas contendo hidrogênio. Nesta mistura, confirmando os resultados de [96], a temperatura rotacional não pode ser relacionada com a temperatura da amostra. É importante salientar que nestas condições o plasma não é estável e por esta razão somente três pontos foram medidos.

Em relação ao potencial elétrico e a densidade de corrente, pode-se afirmar que dentro dos intervalos analisados, a temperatura está correlacionada com a densidade de corrente,

independentemente da concentração de oxigênio na mistura. Na descarga anormal, como foi visto anteriormente, o aquecimento da amostra ocorre pelo bombardeamento dos íons acelerados no espaço catódico (que nos experimentos realizados ficou entre 400-500 V), bem como pelas colisões de moléculas neutras rápidas com o cátodo, com transferência de cargas. Como explicado anteriormente, tem-se uma variação do potencial do cátodo para compensar possíveis variações da temperatura.

A diminuição da temperatura em função do aumento da concentração de O_2 pode ser explicada através de mudanças na composição das espécies iônicas e neutras, principalmente no que concerne a excitação vibracional do N_2 . O oxigênio desexcita vibracionalmente o N_2 diminuindo do V-T responsáveis pelo aquecimento [97]. As variações das espécies provavelmente modificam o potencial da bainha na região catódica, e consequentemente o fluxo de íons (densidade de corrente). A transferência de cargas modifica o fluxo das espécies neutras aquecidas causando também variações na temperatura da amostra. O mesmo argumento é válido para o efeito do hidrogênio na temperatura. Entretanto, estas variações não afetam as características da camada, desde que seja mantida a mesma densidade de corrente, isto é, a mesma temperatura do substrato.

É importante observar que tanto a diminuição da concentração do H_2 como o aumento da concentração do O_2 , causam um aumento no potencial característico. Tanto uma quanto outra podem produzir instabilidades na descarga, aumentando a possibilidade de arcos e dificultando o tratamento superficial. Este comportamento é ainda mais crítico em descargas de N_2 puro.

Outro importante resultado está relacionado com a temperatura rotacional (obtida por espectroscopia, conforme explicado no apêndice 3) e a temperatura da amostra (medida pelo termopar acoplado à amostra). Os valores são praticamente coincidentes para a descarga contendo H_2 , mas para mistura de N_2 pura ou mistura de N_2 contendo O_2 , os valores são diferentes. Esses resultados são coincidentes com os obtidos por Brand [96], onde a interpretação é dada em termos de energia cinética do estado $N_2^+(B)$.

5.5. Correlação entre os parâmetros e as espécies do plasma com a camada nitretada formada

Os resultados obtidos à partir da análise por microscopia eletrônica da camada nitretada mostram que a mesma permanece praticamente inalterada quando da adição de oxigênio na descarga contendo hidrogênio. Este resultado, pode ser explicado em função dos resultados obtidos em termos da química do plasma. Para baixa concentração de oxigênio, conforme apresentado anteriormente, não foi detectada presença de oxigênio na camada nitretada. A ausência de oxigênio pode ser correlacionada com os resultados dos espectros da Fig. 5.10 e Fig. 5.11. Observa-se, nestes espectros, uma importante diminuição na concentração do oxigênio pela ação da descarga contendo hidrogênio. Esta diminuição significativa da concentração de oxigênio pela ação do hidrogênio, impede a oxidação da camada nitretada.

A não participação do oxigênio na formação da camada pode ser explicada pela reação envolvendo o hidrogênio e oxigênio no estado molecular ou atômico, produzindo H_2O e OH . De fato, foi observado um aumento dos picos $m/z = 17$ e $m/z = 18$ e uma diminuição do pico $m/z = 2$, que correspondem respectivamente ao OH , H_2O e H_2 . A formação do NO à partir de $N_2(X, v > 13) + O(^3P) \rightarrow N + NO$ é um outro caminho para a diminuição do oxigênio. Entretanto, esta reação não é suficiente para explicar os resultados obtidos, pois na descarga de N_2 , onde ocorreu a formação de NO , ocorreu a oxidação da camada nitretada.

Para concentrações relativamente altas de oxigênio ($O_2 \geq 4\%$), foi detectado oxigênio na região superficial da camada nitretada formada na mistura com hidrogênio. Esse fato, se deve a baixa razão H_2/H_2O , inferior à constante de equilíbrio necessária para evitar oxidação. No caso da mistura sem hidrogênio a ação do oxigênio foi muito mais destrutiva, com, inclusive, a não formação da camada nitretada para a amostra contendo Si. Isto se deve a maior afinidade do Si pelo oxigênio, ou seja, à maior estabilidade do óxido de silício.

Estes resultados são muito importantes tanto no aspecto fundamental como no econômico dos processos industriais. O nível de oxigênio encontrado nos gases comerciais, portanto, não deve afetar o processo de nitretação. Além disso, o sistema de vácuo não precisa ser muito sofisticado. Desta forma, a pureza dos gases e o sistema de vácuo não são fatores limitantes na nitretação por plasma quando quantidades suficientes de H_2 estiverem presentes na mistura gasosa.

CAPÍTULO SEIS

CONCLUSÕES

Os resultados e as conclusões foram apresentados e discutidos no decorrer dos capítulos 4 e 5. Neste capítulo será apresentado um resumo das principais conclusões deste trabalho. A partir dos resultados obtidos da influência dos elementos de liga Si, Mn, Ni e Mo no comportamento da camada nitretada por plasma, conclui-se que:

- A presença de elementos formadores de nitretos Si, Mo e Mn na liga provoca um aumento considerável no endurecimento da camada composta.
- Elementos não formadores de nitretos, caso do Ni, não contribuem para o endurecimento da camada nitretada.
- Apesar da presença das agulhas de nitreto na zona de difusão das ligas contendo Ni e Si, a matriz nesta região praticamente não se encontra endurecida.
- Os poros superficiais da liga Fe-Si encontram-se envoltos por camada branca; o mesmo não ocorrendo com as ligas contendo Mo, Mn e Ni.
- A presença de perlita nas diversas ligas provoca a precipitação de finos nitretos próximo as mesmas.
- As ligas que apresentam melhores resultados de endurecimento superficial são as ligas Fe-Mo e Fe-Mn. Estas ligas, além de apresentarem um endurecimento homogêneo da matriz, possuem um perfil de microdureza com queda gradual, o que deve favorecer as propriedades mecânicas do material.
- A zona de difusão da liga contendo Si, apesar deste ser um elemento formador de nitretos, se encontra muito pouco endurecida. Mesmo as regiões próximas a perlita, e que contém agulhas de nitretos, praticamente não se encontram endurecidas.
- Devido a presença de fase líquida durante o processo de sinterização, o teor de Si nos contornos de partícula é elevado provocando a penetração da camada composta ao longo destes. Este fato pode aumentar a aderência da mesma, podendo, entretanto, tornar a liga mais frágil.

- Os poros situados na zona de difusão próximos à superfície, na liga Fe-Si, encontram-se envoltos por camada composta, o mesmo não ocorrendo com as demais ligas.
- O comportamento da camada nitretada em termos de microestrutura e microdureza, com a adição conjunta dos elementos Si e Mn, é semelhante ao da liga contendo somente Mn. A melhora que se observa na microdureza da matriz é resultante da microestrutura formada durante o processo de sinterização, e não do processo de nitretação.
- A topografia das superfícies das amostras nitretadas revelam a presença de uma formação granulosa. Esta granulidade possui características diferentes dependendo da presença ou não de elementos de liga nitretantes.
- A nitretação por plasma não pode ser usada como um processo para selar poros.
- A nitretação por plasma diminui consideravelmente a corrosão eletroquímica das amostras contendo elementos de liga. O processo de corrosão, tanto em amostras sinterizadas como em amostras sinterizadas/nitretadas, ocorre preferencialmente nos poros e nos contatos gerados entre as partículas durante a sinterização.

Analisando os resultados obtidos na adição de impureza na atmosfera durante a nitretação por plasma de Fe, Fe-1,5%Si e Fe-3,0%Ni, pode-se concluir que:

- O comportamento da camada nitretada frente a adição de O_2 depende não somente do seu teor, mas também da mistura N_2/H_2 e dos elementos de liga presentes.
- A presença de hidrogênio na mistura gasosa inibe bastante o efeito prejudicial do oxigênio na formação da camada nitretada, devido ao seu efeito redutor.
- O aumento do teor de O_2 na mistura nitretante provoca mudança gradual e progressiva na camada nitretada de ferro puro sinterizado.
- Na amostra Fe-puro, o crescente aumento do teor de oxigênio, causa primeiramente a formação de uma capa oxidada, seguida então por modificações microestruturais da camada nitretada.
- Finalmente, concluímos que o grau de pureza dos gases não é um fator limitante na nitretação por plasma desde que se utilize uma quantidade suficiente de H_2 , visto que para $O_2 < 3\%$ praticamente não houve alterações na camada para todas as misturas N_2/H_2 utilizadas.

SISTEMAS EM ESTUDOUM

Neste apêndice são apresentados os sistemas relacionados com as composições das ligas estudadas no trabalho. Como as amostras contêm em média 98% de Fe, o sistema Fe-N será apresentado com maior detalhe. Além da presença em pequena quantidade dos elementos de liga em estudo (sistemas metal-nitrogênio), outro elemento muito presente nas ligas é o carbono, formando o sistema ternário, Fe-C-N.

1.1. Sistema binário Fe-N

O sistema Fe-N [98,99], apresenta um comportamento muito semelhante ao sistema Fe-C. Conforme pode ser visto pelo diagrama de fase Fe-N, Fig. 6.1 o nitrogênio tem uma baixa solubilidade no ferro- α (fase cúbica de corpo centrado - CCC). A solubilidade máxima é de 0,10% em peso e ocorre a temperatura de 590°C, decaindo para 0,004 wt% a 200°C. Os parâmetros de rede da fase α são praticamente idênticos aos do Fe- α com o N se distribuindo nos interstícios da rede CCC.

A fase γ , conhecida como austenita nitrogênio, é estável a temperatura acima de 590°C. Esta fase tem uma estrutura isomorfa a fase CFC (cúbica de face centrado) da austenita do sistema Fe-C com os átomos de nitrogênio se distribuindo aleatoriamente nos interstícios [100,101,102]. A concentração máxima de nitrogênio ocorre a 650°C e é de 2,8% em peso.

Quando o teor de nitrogênio excede este valor começa a se formar a fase $Fe_4N - \gamma'$, numa faixa estequiométrica entre 5,7 a 6,1% em peso (19,4 a 20,6%atômica). A fase γ' possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), Fig. 6.2(a), onde os átomos de nitrogênio se distribuem de maneira ordenada nos interstícios. Ao atingir 6,0% os nitretos γ' começam a se transformar em $\epsilon - Fe_{2-3}N$, com estrutura hexagonal compacta (HC) Fig. 6.2(b). Para temperaturas inferiores a 500°C e concentração em torno de 11,0% forma-se a fase $\xi - Fe_2N$, que possui uma célula unitária ortorrômbica Fig. 6.2(c). A faixa estequiométrica é muito estreita, entre 11,0 a 11,35% em peso (19,4 a 20,6%atômica).

A fase γ a temperatura de 590°C e com teor de 2,35% N sofre a reação eutetóide na qual a austenita de nitrogênio quando resfriada lentamente se decompõe numa mistura das fases Fe- α e $Fe_4N-\gamma'$. Assim como a têmpera da austenita-carbono forma a martensita,

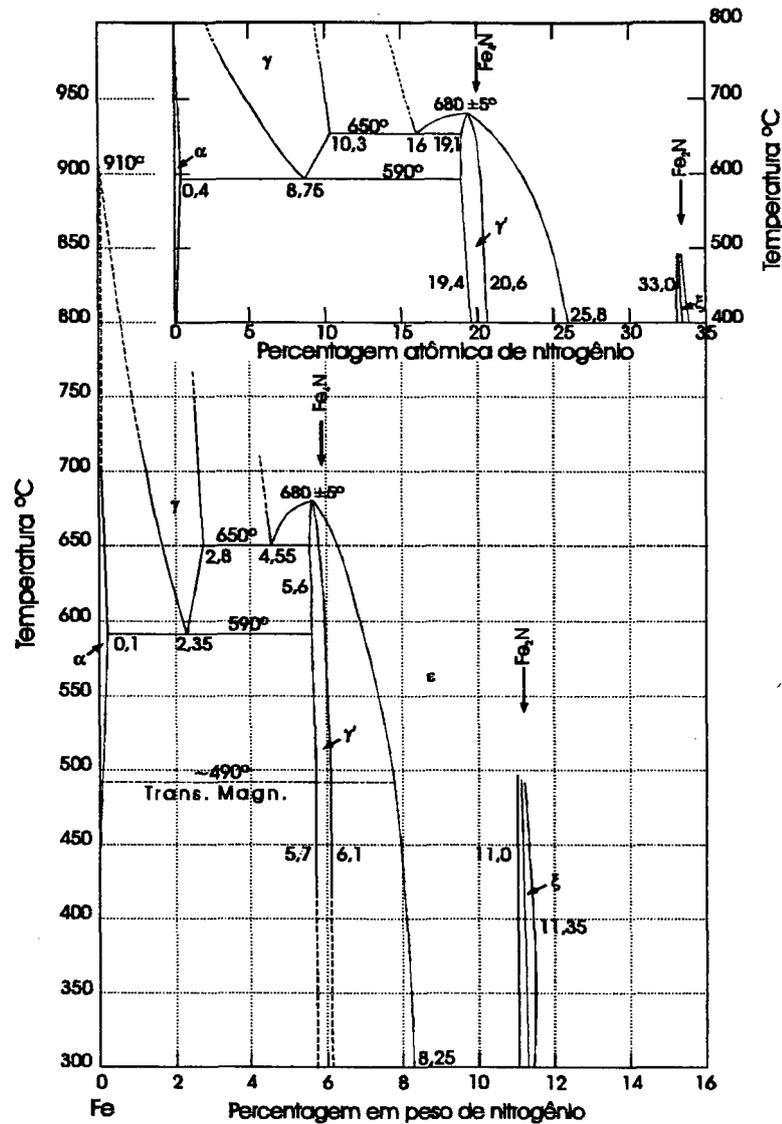


Figura 6.1: Diagrama de equilíbrio Fe-N (Hansen [98]).

o resfriamento rápido da austenita-nitrogênio forma também martensita-nitrogênio cuja microestrutura é semelhante a martensita do carbono. A estrutura martensítica pode ser considerada como a estrutura tetragonal de corpo centrado do Fe- α distorcida devido a presença dos átomos intersticiais de nitrogênio [99].

Quando a martensita de nitrogênio é recozida numa temperatura superior a 200°C esta se converte em Fe_4N e Fe- α , Fig. 6.3 semelhante ao que acontece com a martensita que se transforma em Fe_3C + Fe- α . Quando o recozimento é realizado a uma temperatura mais baixa, em torno de 120°C, forma-se a fase intermediária α'' - $Fe_{16}N_2$, que pode ser considerada como uma martensita ordenada de nitrogênio. A fase- α'' também pode ser

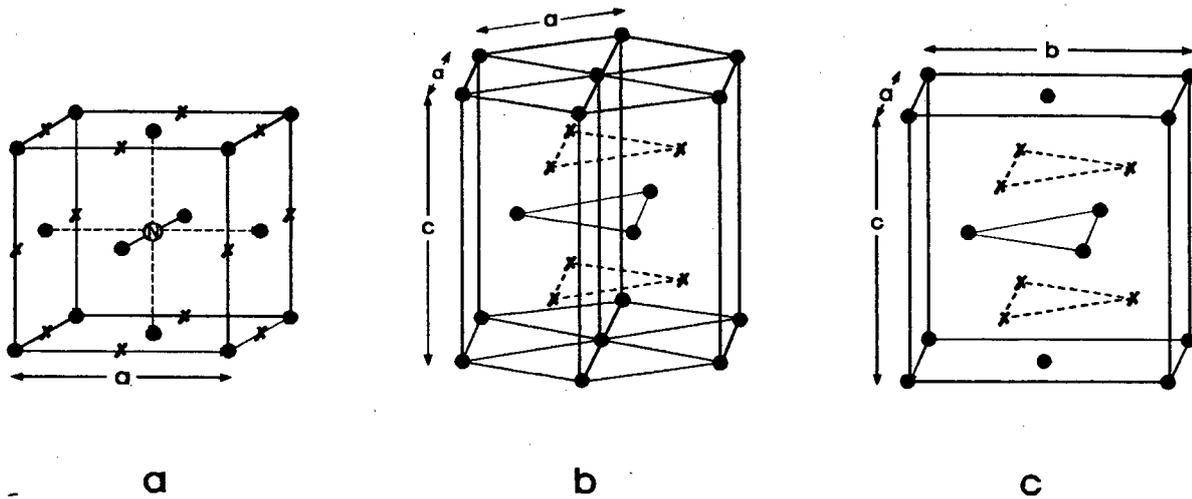


Figura 6.2: Estrutura cristalográfica da fase γ' (a), fase ϵ (b) e fase ξ (c) [103].

originada da fase γ' , sendo considerada como $\gamma' - Fe_4N$ - CFC, na qual foi retirado o nitrogênio em posições alternadas.

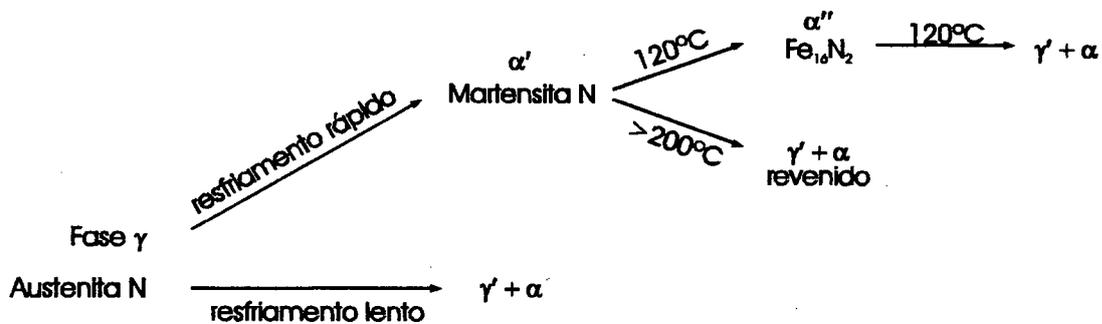


Figura 6.3: Transições da fase γ a baixas temperaturas [104].

A Tabela 6.1 mostra as principais características dos nitretos que podem se formar no sistema Fe-N, em temperatura inferior a eutetóide (590°C).

Diferente do C da martensita Fe-C, o nitrogênio é negativamente carregado, e tem-se uma interação levemente atrativa entre os átomos, na martensita Fe-N [101].

Tabela 6.1: Fases do sistema Fe-N em temperatura inferior a 590°C.

Fase	Fórmula	N (wt %)	Rede de Bravais	parâmetros de rede (Å)
α -ferrita	Fe	max. 0.10 a 590°C	CCC	2.8664
α'	$Fe_{16}N_2$	3.0	TCC	a=5.72 c/a=1.10
γ'	Fe_4N	5.77-5.88 a 500°C	CFC	a=3.795
ϵ	Fe_2N_{1-x}	7.5-11.0 a 500°C	HC	a=2.764 c/a=1.599
ξ	Fe_2N	11.0-11.4	ortor.	a=5.530 b=4.480 c=4.425

1.2. Sistemas metal-nitrogênio

A estrutura dos nitretos metálicos é determinada pelos átomos do metal que são muito maiores que os átomos de nitrogênio. Na maioria dos compostos metálicos os átomos são arranjados em estrutura cúbica ou hexagonal compacta. Os átomos de nitrogênio são intercalados nos espaços octaedraes na estrutura metálica.

Na célula unitária cúbica de face centrada existem quatro vazios octaedraes situados no centro da célula e no meio das arestas, nas posições 1/2, 1/2, 1/2. Dois tipos de compostos podem ser derivados do arranjo cúbico: Me_4N e MeN (Fig. 6.4). Entretanto muitas posições podem permanecer não ocupadas, o que geralmente acontece, e os vazios serem distribuídos estatisticamente. Neste caso a composição irá se desviar do tipo MeN .

Se somente as posições 1/2, 1/2, 1/2 da célula CFC forem ocupadas por átomos de nitrogênio a composição será do tipo Me_4N . Neste caso somente um quarto dos vazios octaedraes disponíveis é que serão ocupados.

Se a estrutura do metal for do tipo hexagonal compacta as composições dos nitretos variam entre Me_3N e Me_2N . Na Fig. 6.4 a célula unitária contém seis espaços indicados

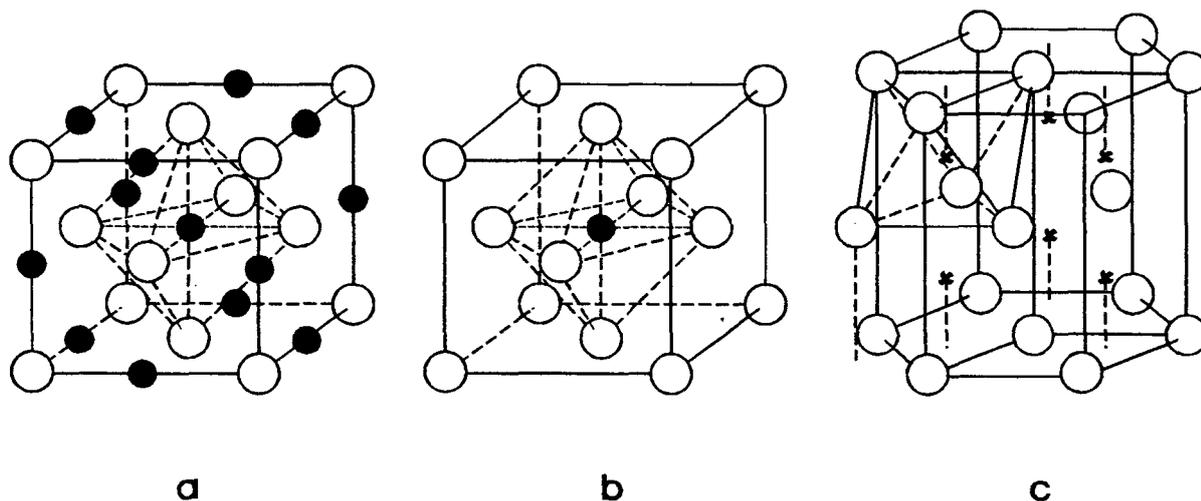


Figura 6.4: Célula CFC de nitretos (a) MeN , (b) Me_4N e (c) célula HCP de nitretos Me_3N [104].

por x onde de 33- 50% deles podem ser preenchidos por átomos de nitrogênio, resultando nas fórmulas Me_3N e Me_2N .

É possível termodinamicamente prever quais os nitretos mais prováveis de ocorrerem. A figura a seguir mostra a energia de formação dos nitretos para metais puros e compostos metálicos. A medida que o valor de ΔG^o se torna negativo maior a probabilidade de que a reação ocorra. Portanto quanto mais negativo for o valor de ΔG^o , maior será a estabilidade do composto.

Analisando as curvas do diagrama da Fig. 6.5, observa-se que os nitretos mais estáveis são: $Ti > Nb > Al > Si > Mn > Mo > Fe$.

1.3. Sistema Ternário Fe-C-N

O carbono é um elemento bastante presente na M/P e a nitretação de amostras ferrosas contendo carbono precipita carbonitretos conforme predito pelos diagramas ternários Fe-C-N [106,107]. A Fig. 6.6 apresenta duas isotermas do diagrama Fe-C-N a 500°C e a 550°C. As estruturas das fases presentes são muito similares aquelas do sistema Fe-N. Por exemplo o carbonitreto ϵ -HC é isomorfo ao nitreto ϵ , com uma faixa de composição segundo Levy [108] entre 26.9 a 33.55% atômica de N mais carbono, de $Fe_{2-3}N$. Na fase

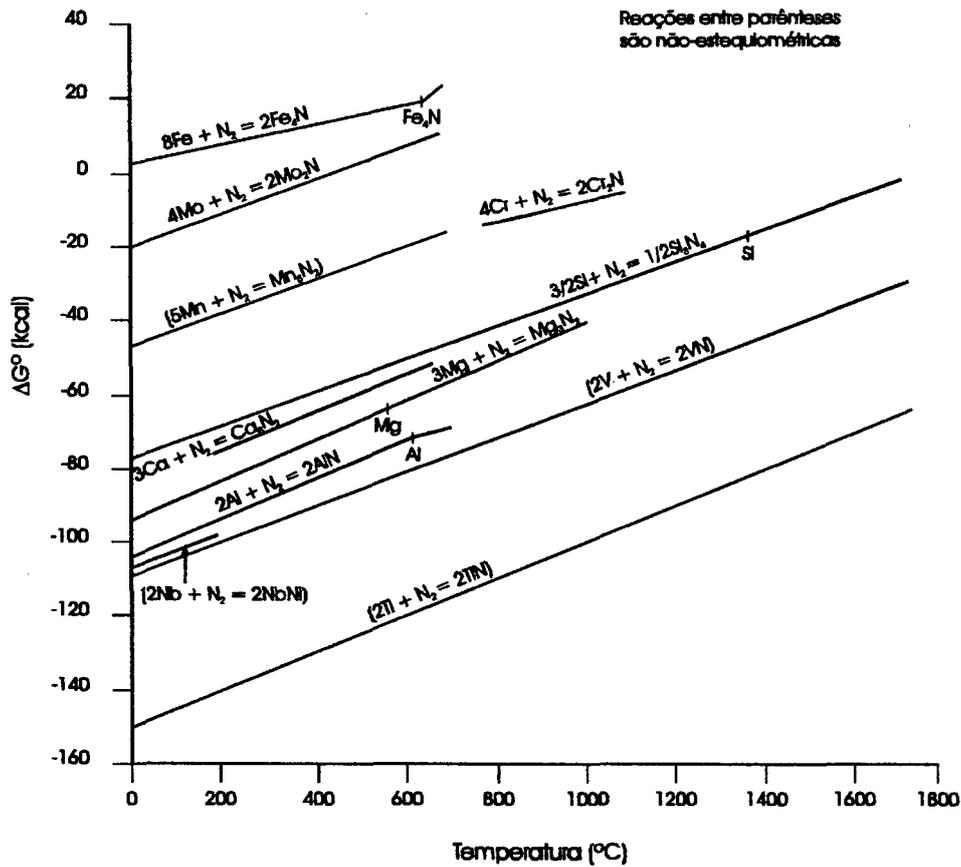


Figura 6.5: Energia livre de formação dos nitretos [105].

γ' -FCC, a soma dos átomos de nitrogênio mais carbono varia entre 19.54 a 20.83% atômica para a composição de $Fe_4(C, N)$.

A presença do carbono é responsável pela estabilização e aumento do campo da fase ϵ no diagrama de fase Fe-C-N e um decréscimo no campo da fase γ' . Segundo Figueiredo [80] a fase γ' - Fe_4N por ser instável, tende a evoluir para cementita por um processo de liberação de nitrogênio e enriquecimento em carbono.

O teor de carbono no plasma também influencia a homogeneidade da camada composta. Segundo Edenhofer [73], a camada composta formada em plasma contendo 0,5% C é monofásica e formada apenas por nitretos ϵ . Quando o teor de carbono aumenta para 1,5% a camada se torna polifásica formada por nitreto $\epsilon + Fe_3C$.

Medidas feitas por Levy [108] mostraram que os carbonitretos ϵ e γ' são frágeis e que a fase γ' é o carbonitreto mais duro. Foi também observado que dureza dos carbonitretos

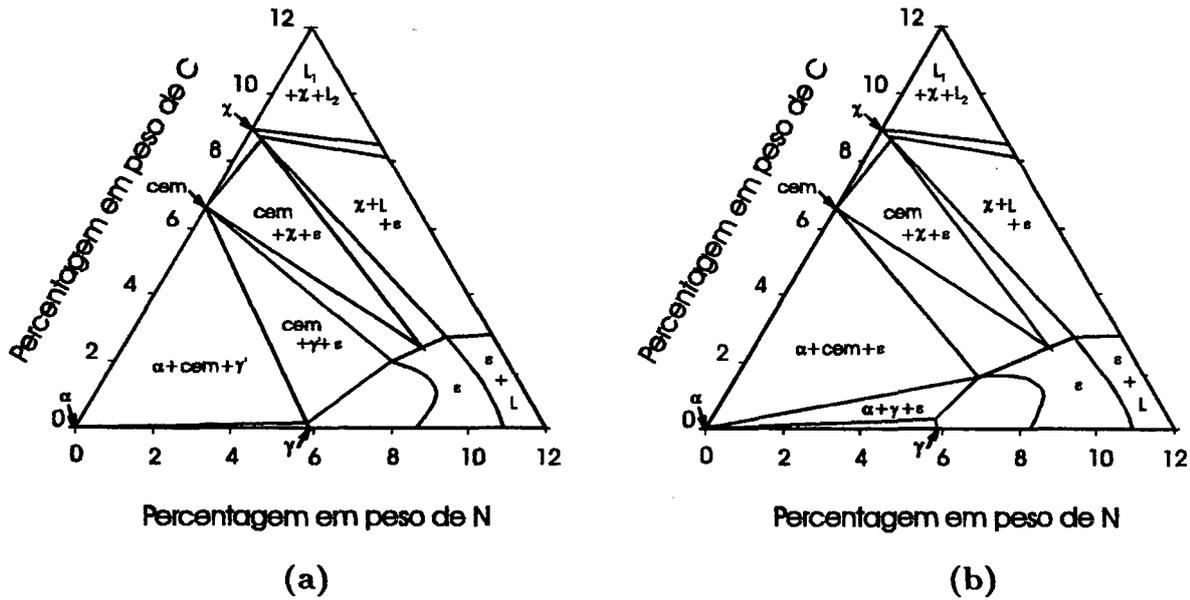


Figura 6.6: Seções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-C-N a 500°C (a) e a 550°C (b) [107].

ε e γ' diminui com o aumento da razão C/N. O carbonitreto χ - $Fe_{2.2}(C, N)$ é muito frágil devido ao seu alto teor de carbono - 9% em peso.

1.4. Sistema Manganês-nitrogênio

O estudo das fases do sistema Mn-N é bem conhecido, Fig. 6.7. A solubilidade do nitrogênio no Mn- α é de 0,23%-peso (0,5%-at), bem maior do que no ferro.

A fase tetragonal de face centrada ϑ (Mn_6N_5) é a mais rica em nitrogênio. A medida que o teor de nitrogênio diminui, forma-se a fase η (Mn_3N_2), também com estrutura tetragonal de face centrada. Para temperatura de 550°C e com teores de nitrogênio entre 9-12%-peso, forma-se a fase ζ com composição Mn_2N e estrutura HC. A faixa de ocorrência das três fases acima diminui com o aumento da temperatura.

A fase ε (CFC) com composição Mn_4N na temperatura de nitretação é metaestável numa faixa de composição muito pequena e que tende a aumentar para uma região de menor teor de nitrogênio a medida que a temperatura aumenta.

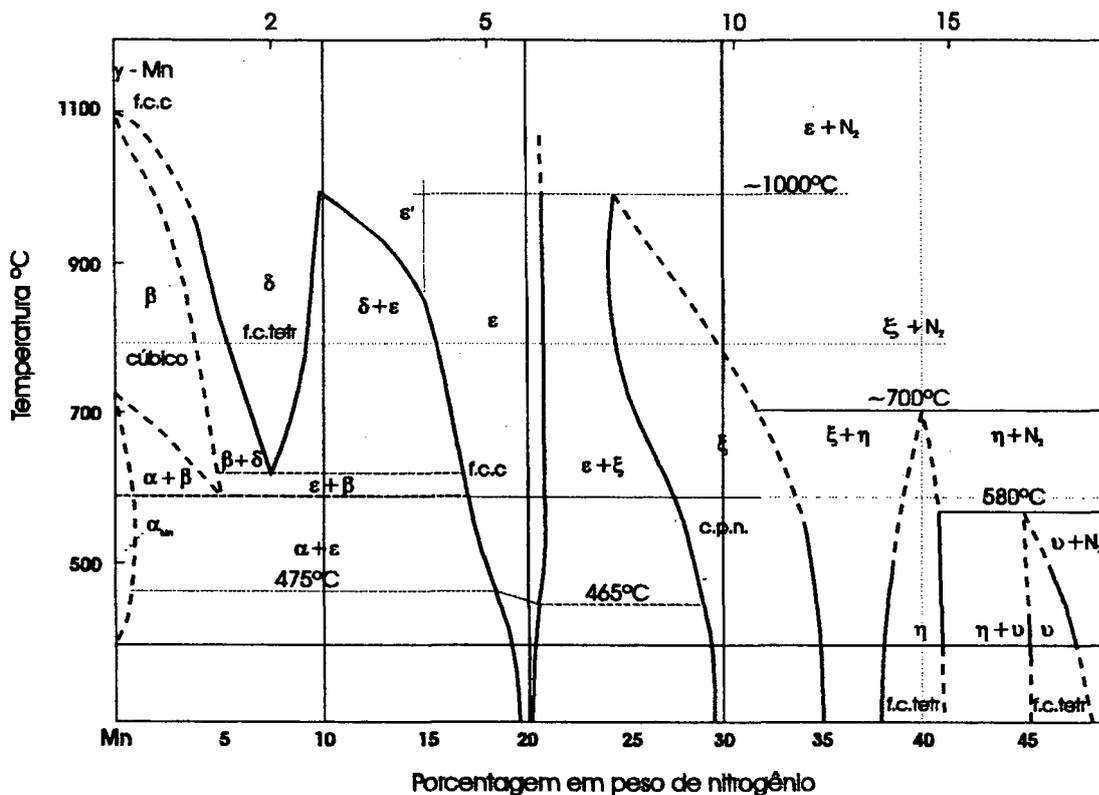


Figura 6.7: Diagrama de equilíbrio Mn-N (Juza [104]).

1.5. Sistema Níquel-nitrogênio

Os dados experimentais sobre a termodinâmica do sistema Ni-N e as informações existentes sobre a estabilidade de suas fases são muito poucas não existindo um diagrama completo sobre este sistema. Análises de raio-X [98] mostrou a existência do nitreto Ni_3N (7,37%- peso N). Juza [104] reporta a existência da fase metaestável Ni_4N . Recentemente Guillermet [e] FriskGuillermet usando cálculos termodinâmicos construíram para um provável diagrama Ni-N, mostrando uma faixa de estabilidade da fase ϵ (Ni_3N) e da fase Ni_4N estável a temperatura em torno de 500 K.

1.6. Sistema Molibdênio-Nitrogênio

O diagrama Mo-N apresenta apenas três fases intermediárias Fig. 6.8. A solubilidade do nitrogênio na fase γ do Mo é praticamente nula.

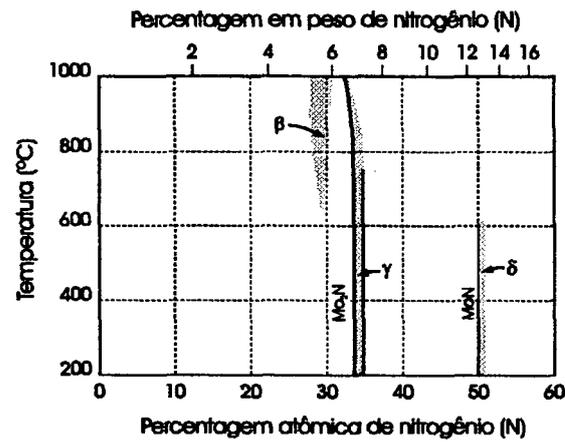


Figura 6.8: Diagrama de equilíbrio Mo-N [98].

A fase β (tetragonal de face centrada) é estável somente a temperaturas acima de 600°C . A fase γ - Mo_2N com estrutura CFC, forma-se a partir de 6,8%-peso N e é estável numa faixa muito reduzida. A fase δ ou MoN possui estrutura HC e estabilidade em 12,74%- peso N.

TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS SUPERFICIAIS DOIS

2.1. Cementação

A cementação é um tratamento térmico austenítico, onde o carbono é introduzido na fase γ (austenita), e que irá originar martensita com o posterior resfriamento da peça. A quantidade máxima de carbono que poderá ser adicionada ao aço é limitada pela taxa de difusão do carbono na austenita.

O tratamento superficial de cementação se destina ao endurecimento de aços baixo carbono, onde após o tratamento de adição de carbono é feito um tratamento de têmpera. Com isto, se obtém um aço com núcleo mole e superfície dura. O fato do núcleo permanecer mole faz com que, mesmo tendo a superfície bem endurecida, o material como um todo apresenta alta resiliência ao impacto. Devido também a formação de forças compressivas na superfície cementada, tem-se um aumento da resistência à fadiga.

A velocidade de enriquecimento de carbono durante a cementação é limitada pelo coeficiente de difusão do carbono no aço. Quanto maior a temperatura e menor a concentração de carbono no aço, maior será a velocidade de carbonetação. Logo, o aço baixo carbono além de fornecer uma combinação de núcleo mole com superfície dura, também é fundamental para se ter uma boa velocidade de carbonetação.

A quantidade de carbono na camada cementada irá depender, além do tempo e da temperatura de cementação, do potencial de carbono no meio carburizante, e da composição original do aço. Quanto maior o potencial, maior a concentração de carbono na superfície do aço, quando o equilíbrio for estabelecido, e maior a espessura da camada cementada. O potencial de carbono pode ser definido, segundo Thelning [58], como a quantidade de carbono que a amostra adquire quando se estabelece o equilíbrio entre o potencial de carbono do meio cementante e a quantidade de carbono do aço.

Como resultado do tratamento de cementação, o aço adquire um certo teor de carbono na superfície. Submetendo este aço a um posterior tratamento térmico, a camada cementada apresentará então as características desejadas. Normalmente o tratamento térmico usado é o de têmpera ou normalização. As condições deste tratamento irão depender da microestrutura que o material apresenta. Caso seja formado grãos finos basta um simples

tratamento posterior de têmpera. Este tratamento de têmpera pode ser um resfriamento direto da temperatura de cementação, ou primeiramente é deixado a peça resfriar no próprio meio de cementação, para em seguida fazer o tratamento de têmpera. Caso contrário, se o aço for formado por grãos grosseiros, é necessário um duplo tratamento térmico: normalização, para refino de grão, seguido de têmpera [58]. Este tratamento posterior de têmpera tem como finalidade a obtenção de estrutura martensítica e, portanto, o resfriamento deve ser feito de maneira que passe à esquerda do cotovelo da curva TTT para evitar a transformação da austenita em outras fases que não seja a martensita.

Normalmente os processos de cementação elevam o teor superficial de carbono até 0,8 ou 1,0%. Máxima dureza no aço é alcançado quando a concentração de carbono fica próxima da composição eutetóide. Abaixo desses valores tem-se a formação, além da martensita, da fase mole ferrita. Acima desse valores tem-se um excesso de formação de carbonetos originando outros produtos que não seja a martensita. A quantidade de carbono deve ser mantida num nível tal que não ocorra precipitados de carbonetos junto aos contornos de grão. Quando a quantidade de carbonetos precipitados é grande, forma-se um rendilhado que pode causar fissuras de retificação, quebras de cantos, etc. O excesso de carbono na austenita também é responsável pelo rebaixamento da linha M_i de início de formação da martensita, causando a retenção da austenita, que em grandes quantidades implicará em diminuição de dureza. É importante observar que quantidades de austenita retida inferiores a 15%, desde que finamente dispersa, não é prejudicial pois sua presença distribui melhor as forças, reduzindo as tensões localizadas [57].

A quantidade de austenita retida, como foi mencionado anteriormente precisa ser bem controlada no tratamento térmico de cementação. Os elementos de liga, com excessão do ço, tendem a estabilizar a austenita aumentando a quantidade de austenita retida, independente do nível de carbono. Outro fator que pode provocar a retenção da austenita é a temperatura de austenitização. Quanto mais alta for a temperatura, maior a quantidade de austenita residual, e que em grandes quantidades podem impedir que se atinja a dureza final desejada. Além disso operações subsequentes de revenimento podem transformar a austenita retida num produto mais mole (ferrita mais carboneto) do que a martensita.

Este comportamento pode ser observado através dos perfis de microdureza na Fig. 6.9. Observa-se que a região bem superficial da camada cementada durante 9,0 h apresenta valores inferiores de dureza em relação a camada cementada durante 3,0 h. Este fenomeno

ocorre porque sob idênticas condições de cementação o aço cementado durante um tempo mais longo apresentará maior teor de carbono. Ao ser temperado em temperaturas elevadas apresentará maior quantidade de austenita retida. Todas as curvas apresentam comportamento semelhante, com maior endurecimento na região intermediária da camada cementada, onde o teor de carbono não é muito elevado. Se entretanto, a temperatura do tratamento térmico for diminuída, Fig. 6.9, menos carbono será dissolvido na austenita, menor a quantidade de austenita retida e maior a quantidade de martensita formada no resfriamento. Conseqüentemente, este aço apresentará dureza mais elevada do que o aço cementado sob mesmas condições, mas com temperatura de tratamento térmico mais elevada.

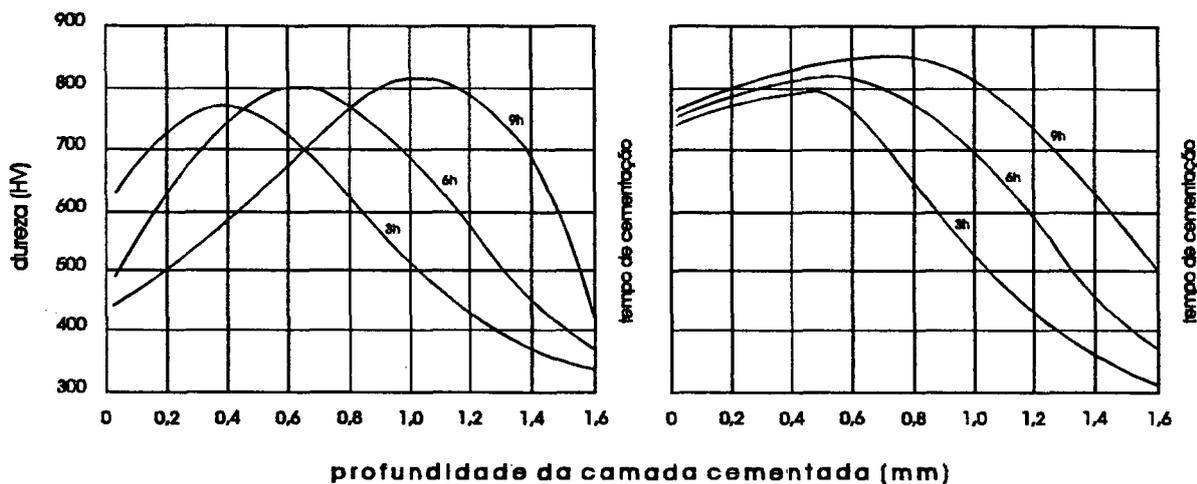


Figura 6.9: Perfis de dureza de camadas cementadas com temperatura de têmpera direta de 925°C (a) e de 830°C (b) [58].

Se entretanto, a camada cementada contiver uma concentração adequada de carbono, isto é, próxima a eutetóide, a temperatura da têmpera será de pouca importância para o endurecimento do aço, desde é claro, que o tamanho de grão não seja alterado. Caso contrário, se houver excesso de carbono, é possível, variando a temperatura do tratamento térmico, controlar a quantidade de carbono que irá se dissolver, e conseqüentemente a quantidade de austenita retida.

A profundidade de penetração da camada endurecida irá depender da quantidade de carbono na camada cementada, da temperatura, do meio em que foi realizado o resfriamento e das dimensões da peça. As dimensões da peça e a velocidade de resfriamento estão diretamente relacionadas, pois quanto maior a peça menor a velocidade de resfriamento,

implicando em mudanças nas condições de formação da martensita. O meio em que foi realizado o tratamento térmico também influencia na profundidade da camada cementada. Resfriamento na água forma camada mais profunda que o resfriamento no óleo.

2.2. Cementação Sólida, Líquida e Gasosa

Independente do método de cementação que será usado, a cementação sempre ocorre via fase gasosa. Entretanto cada método tem suas próprias características originando diferentes camadas.

A cementação sólida e a cementação gasosa são bastante semelhantes, pois ambas usam monóxido de carbono (CO) como fonte de carbono. Na cementação sólida o monóxido de carbono se forma pela reação com o oxigênio atmosférico presente na caixa com o carvão. Durante o aquecimento tem-se a seguinte reação



onde o carbono atômico, ou nascente, liberado se dissolve rapidamente na austenita difundindo para o interior do aço e o dióxido de carbono reage com o carvão formando monóxido. O monóxido pode também reagir com o Fe do aço formando a camada cementada:



No caso da cementação gasosa, o carbono atômico é formado também pela reação com o gás metano e com o vapor d'água.



Na cementação líquida o agente carbonetante é o cianeto de sódio (NaCN) ou cianeto de potássio (KCN), ocorrendo além da formação do CO e do C nascente, a formação de

N que será absorvido em pequenas quantidades pelo aço. A cementação líquida deve ser diferenciada da cianetação ou da nitrocementação, que é efetuada em banho contendo alta concentração de cianeto, originando camadas com composição e características diferentes.

A cementação sólida, líquida e gasosa, devido as condições de processamento, são usadas para diferentes finalidades. No caso da cementação sólida, é usada para obter camadas mais espessas, em torno de 2 mm e que não exijam controle dimensional. Devido as dificuldades de controle deste método, não é possível obter camadas finas com estreitas tolerâncias dimensionais. Como o resfriamento à partir da temperatura de cementação é lento, o método não é adequado para têmperas diretas.

A cementação líquida feita em banhos de convencionais é usada para peças pequenas quando se deseja uma camada menor que 0,8 mm. Quanto menor a camada desejada, maior será a economia obtida na cementação líquida pois a velocidade de aquecimento é muito alta se comparada com a cementação no meio sólido. Camadas até 1,5 mm podem ser obtidas desde que seja feita em banhos ativados e em temperaturas mais elevadas de cementação. Este método é altamente poluente e os sais de cianeto usados no banho extremamente tóxicos.

A cementação gasosa é o método mais usado na indústria, pois além de ser um processo mais limpo, é o que permite melhor controle do teor de carbono e da espessura da camada cementada. Este controle é possível pois a mistura carburizante fica bem definida e estável durante todo o processo de cementação, ao contrário do que ocorre na cementação sólida e líquida onde a mistura vai perdendo a eficiência com o decorrer da cementação.

Informações mais detalhadas sobre estas técnicas, e as condições em que são processadas, poderão ser encontradas em [57,58].

2.3. Nitrocementação

Este processo, também conhecido como nitrocarbonetação ou cianetação gasosa, se realiza sob condições semelhantes a cementação, mas onde também é adicionado amônia. Tem-se então, a absorção simultânea de N e C, com o nitrogênio aumentando ainda mais a dureza da camada cementada. A temperatura do tratamento fica entre 800 - 900°C e, semelhantemente ao que acontece na cementação, é realizado um tratamento de têmpera.

Logo, este tratamento apresenta as mesmas dificuldades de controle do tratamento de cementação.

Este tratamento é realizado em temperatura um pouco mais baixa que a usada no tratamento de cementação, pois temperaturas mais baixas favorecem a absorção do nitrogênio na superfície do aço. Entretanto, concentrações muito elevadas de nitrogênio causam efeito semelhante ao que ocorre com o carbono na cementação, ou seja, excesso de nitrogênio aumenta a quantidade de austenita retida. Este efeito ocorre porque o nitrogênio diminui a temperatura de transformação da austenita. Portanto, o nitrogênio é mais efetivo na estabilização da austenita do que o carbono, e a velocidade crítica de resfriamento para a formação da martensita é menor do que quando somente o carbono é usado como elemento endurecedor. Temperaturas mais elevadas diminuem a absorção de nitrogênio e aumentam a absorção do carbono. A carbonitreção realizada a baixas temperaturas, $790 - 845^{\circ}C$, permite um melhor controle da profundidade da camada [110].

MEDIDA DE TEMPERATURAROTACIONALTRÊS

3.1. Introdução

As reações químicas que ocorrem na superfície da amostra a ser nitretada, bem como a difusão do elemento formador de nitretos dependem da temperatura de nitretação, de modo que um rigoroso controle da temperatura do substrato é fundamental no processo de nitretação. Uma maneira usual de controlar a temperatura da amostra é acoplar um termopar na mesma. No entanto, um acoplamento mal feito, pode resultar em erros significativos na medida da temperatura. Desta forma, em alguns de nossos experimentos, utilizamos a técnica de espectroscopia de emissão para determinar a temperatura do plasma [96,111]. Como esta pode ser correlacionada com a temperatura da amostra, executamos uma série de experimentos afim de constatar o perfeito acoplamento termopar-temperatura.

A temperatura do plasma depende da pressão, da composição da mistura gasosa e da corrente. Devido às múltiplas colisões das moléculas do gás com o cátodo, a temperatura do substrato (T_k) é igual à temperatura rotacional (T_r) de uma molécula, que por sua vez é igual e temperatura do gás (T_g). Isto é verdade desde que exista um equilíbrio térmico entre o gás e a temperatura do substrato, T_k , o que ocorre nas condições de nitretação após um certo período de tempo.

Num plasma de nitretação, a temperatura do plasma é obtida a partir dos espectros rotacionais de emissão do primeiro sistema negativo e do segundo sistema positivo do nitrogênio, [$N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$] e [$N_2(C) \rightarrow N_2(B)$], respectivamente. Para tanto é suposto uma distribuição de Boltzmann das populações dos níveis rotacionais dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$. Este método tem sido descrito por diversos autores [96,111,112], em diferentes condições experimentais.

O método de espectroscopia ótica para medida de temperaturas é válido quando o estado superior, no caso $N_2^+(B)$, é populado por impacto eletrônico direto a partir do nível eletrônico fundamental $N_2(X)$



Neste caso teremos

$$T_R [N_2^+(B)] \equiv T_R [N_2(X)] \equiv T_K$$

Em descargas de misturas N_2/H_2 os processos de população por impacto eletrônico direto é preponderante e neste caso, a medida da temperatura rotacional do nível excitado do estado $N_2(B)$ é igual à temperatura do gás (T_g), que por sua vez é igual a temperatura do cátodo (T_k). Em descarga de N_2 puro e para pressões ≤ 1 Torr, o estado $N_2^+(B)$ é também um bom estado espectroscópico para determinar a temperatura do gás. Neste caso, o campo elétrico reduzido E/N é relativamente alto e o processo de população por impacto eletrônico direto do nível $N_2^+(B)$ é também preponderante.

Para pressões superiores a 1 Torr, na descarga de N_2 puro, a temperatura rotacional do estado $N_2^+(B)$ é superior a T_k . Neste caso os processos de população dos níveis vibracionais superiores por colisões V-V (entre moléculas excitadas nos estados superiores do $N_2(X)$) são também importantes, resultando em $T_R[N_2^+(B)] \neq T_R[N_2(X)]$. O método confiável, neste caso, é a medida da temperatura rotacional do estado $N_2(C)$, que é igual a temperatura do substrato. Entretanto, a obtenção deste espectro exige monocromadores de alta resolução (0,05 Å), enquanto que para a obtenção do espectro rotacional do nível $N_2^+(B)$ a resolução é de 0,3 Å ou melhor. Neste trabalho foi usado apenas o estado $N_2^+(B)$.

3.2. Determinação da temperatura rotacional do estado $N_2^+(B)$

A distribuição rotacional do estado $N_2^+(B)$ pode ser deduzido medindo a intensidade relativa das raias ímpares do ramo R do primeiro sistema negativo do nitrogênio ($N_2^+(B) \rightarrow N_2(X)$).

Na interpretação clássica, assume-se que a distribuição rotacional é Boltzmaniana e as intensidades das raias podem ser escritas segundo Herzberg [113]:

$$I(N') = D \cdot \nu^4 \cdot S(N') \exp(-hcB'N'(N'+1)/kT_r) \quad (6.5)$$

onde:

- D é uma constante,
- N' é o número quântico rotacional do nível superior da transição eletrônica,
- $S(N')$ é o fator de Hönl-London.

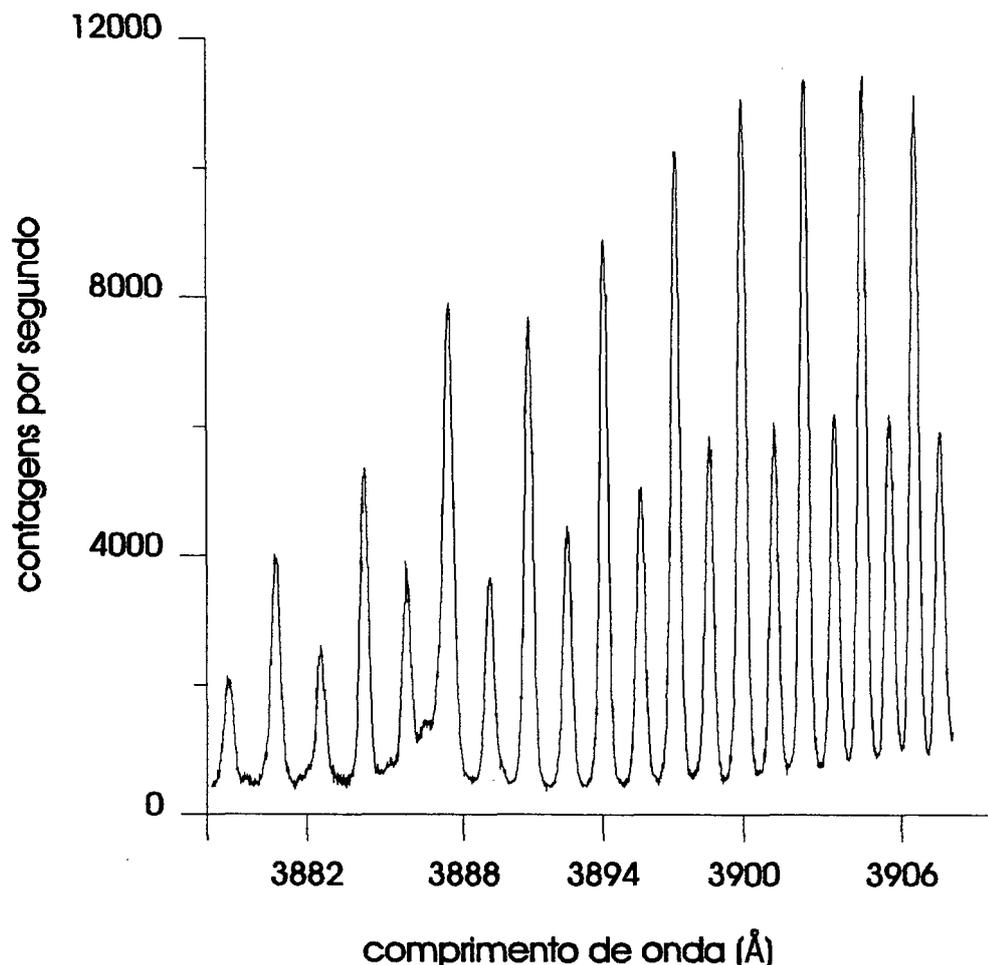


Figura 6.10: Espectro rotacional de emissão do ramo R da banda 0-0 do primeiro sistema negativo do N_2/H_2 .

- $hcB'/k \cong 3K$, a constante rotacional do estado $N^+(B)$.

Esta expressão permite calcular a temperatura rotacional que é obtida a partir do coeficiente angular do gráfico de $\ln[I(N')/N']$ em função de $N'(N' + 1)$.

A intensidade das raias $I(N')$ é obtida do espectro rotacional de emissão do ramo R da banda 0-0 do primeiro sistema negativo. No caso da Fig. 6.10 o espectro foi obtido na mistura 75% N_2 /25% H_2 , com $P = 3,0 \text{ Torr}$ e $T_k = 813 \text{ K}$. A partir desses dados é possível obter o gráfico experimental de $I(N')/N'$ em função de $N'(N' + 1)$, da Fig. 6.11, onde a inclinação da reta é aproximadamente igual a $3/T_R$, quando a temperatura for expressa em Kelvin.

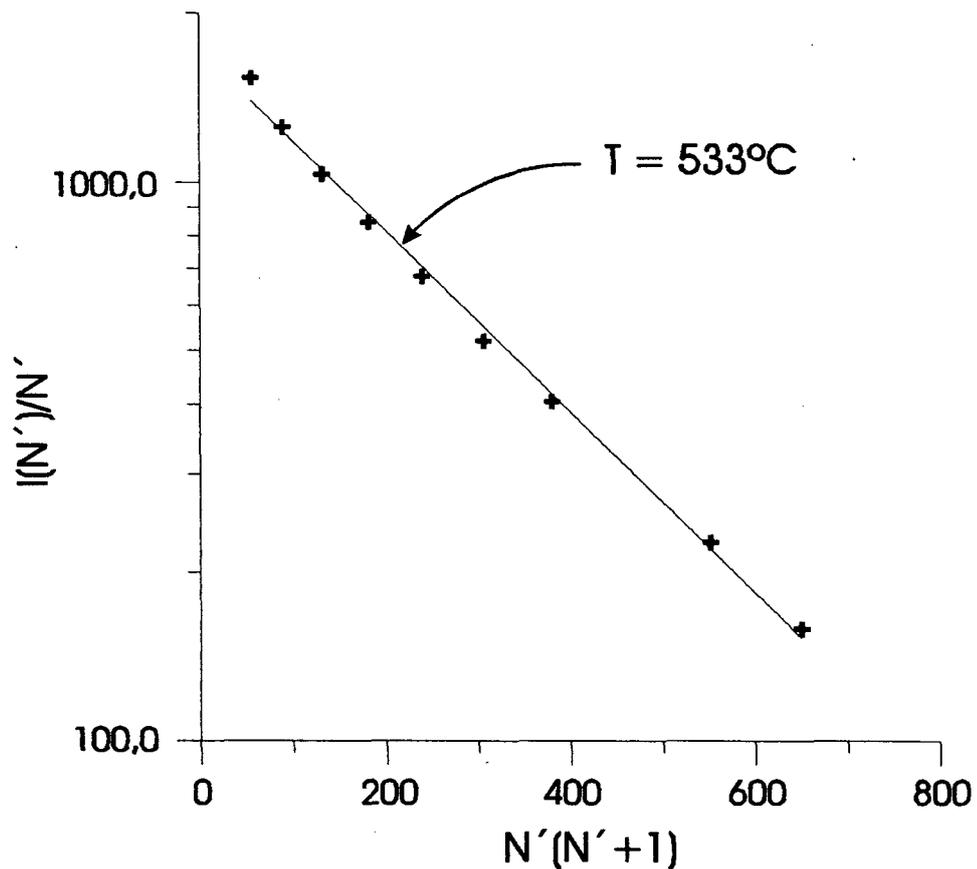


Figura 6.11: Gráfico experimental de $I(N')/N'$ em função de $N'(N'+1)$

No exemplo do gráfico da Fig. 6.11, o valor calculado da temperatura rotacional é de $830^{\circ}K$. O erro da medida, proveniente da dispersão dos pontos, pode ser atribuído a pequenas perturbações da descarga durante a tomada do espectro.

A partir deste método foram determinados os valores de T_R constantes nas Tbl. 9.1-9.3 e plotados na Fig. 5.12 deste trabalho. Em todas as nossas medidas a dispersão dos pontos de T_R em relação a T_K foram inferiores a $30^{\circ}C$. Somente na descarga de N_2 puro, onde a correlação não é válida, estes valores são da ordem de $150^{\circ}C$.

Tabela 6.2: Temperaturas Rotacionais obtidas na mistura 75% N_2 /25% H_2 com diferentes concentrações de O_2

% O_2	$T1(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T2(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T3(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T4(^{\circ}C)^{(espec)}$	Média ($\pm 20^{\circ}C$)
0.00	506/501 ⁽⁵⁾	487/500 ⁽⁶⁾	533/567 ⁽³²⁾	572 ⁽³¹⁾	530
0.028	566 ⁽¹⁰⁾	525 ⁽¹¹⁾	518 ⁽¹²⁾	518 ⁽¹³⁾	532
0.074	473/462 ⁽²⁸⁾	501 ⁽²⁶⁾	504 ⁽²⁷⁾	532 ⁽²⁹⁾	503
0.14	521 ⁽¹⁶⁾	504 ⁽¹⁷⁾	566 ⁽¹⁸⁾	507 ⁽¹⁹⁾	525
0.21	527 ⁽²¹⁾	535 ⁽²²⁾	535 ⁽²³⁾	514 ⁽²⁴⁾	528
0.31	539/562 ⁽³⁸⁾	573 ⁽³⁹⁾	480 ⁽³⁶⁾	452/505 ⁽³⁷⁾	530
0.48	536 ⁽⁴³⁾	515/548 ⁽⁴¹⁾	493 ⁽⁴²⁾	509/550 ⁽⁴⁴⁾	532
0.56	526/531 ⁽⁴⁸⁾	568 ⁽⁵⁰⁾	553 ⁽⁴⁷⁾	543 ⁽⁴⁶⁾	549
0.84	554 ⁽⁵¹⁾	568 ⁽⁵²⁾	469/529 ⁽⁵³⁾	530 ⁽⁵⁴⁾	545
1.12	525 ⁽⁵⁶⁾	546 ⁽⁵⁷⁾	516 ⁽⁵⁹⁾	516 ⁽⁵⁸⁾	526
1.42	538 ⁽⁶²⁾	503 ⁽⁶³⁾	529 ⁽⁶⁴⁾	507 ⁽⁶⁵⁾	519
2.22	565 ⁽⁷²⁾	515 ⁽⁷³⁾	498 ⁽⁷⁴⁾	541 ⁽⁷⁶⁾	530
2.48	527/557 ⁽⁶⁹⁾	554 ⁽⁶⁷⁾	542 ⁽⁷⁰⁾	548 ⁽⁸²⁾	551
4.25	553 ⁽⁷⁸⁾	527 ⁽⁷⁹⁾	553 ⁽⁸⁰⁾	546 ⁽⁸¹⁾	545

Tabela 6.3: Temperaturas Rotacionais obtidas na mistura 90% N_2 /10% H_2 com diferentes concentrações de O_2

% O_2	$T1(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T2(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T3(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T4(^{\circ}C)^{(espec)}$	Média ($^{\circ}C$)
0.00	562 ⁽¹⁰⁶⁾	550 ⁽¹⁰⁸⁾	552 ⁽¹⁰⁹⁾	549 ⁽¹¹⁰⁾	535
0.087	586 ⁽¹⁴⁵⁾	588 ⁽¹⁴⁷⁾	588 ⁽¹⁴⁸⁾		587
0.33	562 ⁽¹³⁹⁾	613 ⁽¹⁴¹⁾	553 ⁽¹⁴²⁾		576
1.55	555 ⁽¹³²⁾	540 ⁽¹³⁴⁾	583 ⁽¹³⁵⁾	531 ⁽¹³⁰⁾	553
3.33	557 ⁽¹²⁵⁾	550 ⁽¹²⁶⁾	550 ⁽¹²⁷⁾	556 ⁽¹²⁹⁾	552

Tabela 6.4: Temperaturas Rotacionais obtidas na mistura 100% N_2 com diferentes concentrações de O_2

% O_2	$T1(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T2(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T3(^{\circ}C)^{(espec)}$	$T4(^{\circ}C)^{(espec)}$	Média ($\pm 20^{\circ}C$)
0.00	620 ⁽¹⁰²⁾	598 ⁽¹⁰³⁾	634 ⁽¹⁰⁴⁾		617
1.90	627 ⁽⁹⁵⁾	588 ⁽⁹⁶⁾	624 ⁽⁹⁷⁾	645 ⁽⁹⁸⁾	615
3.85	600 ⁽⁸⁵⁾	638 ⁽⁸⁶⁾	604 ⁽⁸⁷⁾	629 ⁽⁸⁴⁾	618

Referências Bibliográficas

1. TOSIC, M.M. and TERZIC, I., GLIGORIJEVIC, R., Plasma nitriding of powder metal steel, *Vaccum*, 40(1):131-134, 1990.
2. RIE, K.T., LAMPE, Th., EISENBERG, St., Surface treatment of PM-material by plasma nitriding, *PM 86, International Powder Metallurgy Conference and Exhibition*, Dusseldorf, Germany, Part 1 - Verlag Schmid GmbH Freiburg, pg. 361-364, 1986.
3. BOCCHINI, G.F., MOLINARI, A., TESE, B. and BACCI, T., Ion-nitriding of sintered steels - present situation and perspectives, *Metal Powder Report*, pg. 772-778, 1990.
4. MOLINARI, A., TESI, B., BACCI, T., PRADETELLI, G., and BOCCHINI, G.F., Microstructural and mechanical characterization of ion-nitrided surfaces of sintered steels, *Proc. PM into 1990's*, Londres, pg. 407-414, July 1990.
5. ROSSO, M., SCAVINO, G. and UBERTALLI, G., Plasma nitriding and nitrocarburizing of sintered steels, *Proc. PM into 1990's*, Londres, pg. 264-265, July, 1990.
6. REMBGES, W., Plasma nitriding of PM parts, *Metal Powder Report*, pg. 765-768, November, 1988.
7. BAS, J.A. and MOLINS, C., Nitriding applied to PM parts, *PM 86, International Powder Metallurgy Conference and Exhibition*, Dusseldorf, Germany, Part 1 - Verlag Schmid GmbH Freiburg, pg. 365-368, 1986.
8. REBEMGES, W., Fundamentals, applications and economical considerations of plasma nitriding. *Proc. International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, Sept., 1986. Proc. edited by T. Spalvins, ASM, pg. 189-198, 1987.
9. EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part 2, *Heat Treatment of Metals*, 2:59-67, 1974.
10. JONES, C.K., MARTIN, S.W., STURGS, D.J. AND HUDIS, M., Ion nitriding, *Heat Treatment'73*, London, The Metal Society, London, pg. 71-79, 1975.

11. SPALVINS, T., Tribological and microstructural characteristics of ion nitriding steels, *Intern. Conference on Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, pg. 157-163, April, 1983.
12. ROMBECK, F., Forward view of ion nitriding applications. *Proc. International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, Sept., 1986. Proc. edited by T. Spalvins, ASM, pg. 169-178, 1987.
13. EDENHOFER, B., Production ionitriding, *Metal Progress*, March, pg. 38-42, 1976.
14. JINDAL, P.C., Ion nitriding of steel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(2):313-317, 1978.
15. SPALVINS, T., Frictional and structural characterization of ion-nitrided low and high chromium steels, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(6):2329-2333, 1985.
16. ROBINO, C.V., INAL, O.T., Ion nitriding behavior of several low alloy steels, *Mat. Sci. Eng.*, 59:79-90, 1983.
17. KLEIN, A.N., OBERACKER, R., THÜMMLER, F., High strength Si-Mn-alloyed sintered steels - microstructure and mechanical properties, *Powder Metallurgy International*, 17(1):13-16, 1987.
18. KLEIN, A.N., OBERACKER, R. and THÜMMLER, F. High strength Si-Mn-alloyed sintered steels - sinterability and homogenization, *Powder Metallurgy International*, 17(2):71-74, 1987.
19. KLEIN, A.N., OBERACKER, R. and THÜMMLER, F., Development of new high strength Si- Mn-alloyed sintered steels. *Modern Development Powder Metallurgy*, 15(17):141-152, 1985.
20. ZAPATA, W.C., Estado atual da metalurgia do pó, *Metalurgia - ABM*, 43(361):880-890, 1987.
21. ZAPF, G., HOFFMANN, G., DALAL, K. Effect of additional alloying elements on the properties of sintered manganese steels. *Powder Metallurgy*, 18(35):214-236, 1975.
22. ZAPF, G., HOFFMANN, G., DALAL, K., Introduction of high oxygen affinity elements manganese, chromium and vanadium in the powder metallurgy of P/M parts. *Modern Development in Powder Metallurgy*, 10:129-152, 1977.

23. SALAK, A., Sintered manganese steels, part I: effect of structure of initial iron powders upon mechanical properties, *Powder Metallurgy International*, 22(1):28-31, 1980.
24. DANNINGER, H., Sintering of Mo alloyed P/M structural steels, *Powder Metallurgy International*, 20(4):7-10, 1988.
25. SALCEDO, R.A., KLEIN, A.N., KÜHN-ARROYO, I., Desenvolvimento de aços sinterizados de alta resistência contendo nióbio como elemento de liga, *Anais do 7º CBECIMAT - Cong. Bras. Eng. e Ciências dos Materiais*, Fpolis, S.C., pg. 345-349, Dez., 1986.
26. KLEIN, A.N., SALCEDO, R.A., KÜHN-ARROYO, I., Aços sinterizados de elevada resistência contendo Nb, Mo, Mn e Si, *Anais do 7º CBECIMAT - Cong. Bras. Eng. e Ciências dos Materiais*, Fpolis, S.C., pg. 351-355, Dez., 1986.
27. KÜHN-ARROYO, I., KLEIN, A.N., PALMA, E.S., Recentes avanços na técnica de liga na metalurgia do pó ferrosa, *Anais do 7º CBECIMAT - Cong. Bras. Eng. e Ciências dos Materiais*, Fpolis, S.C., 357-361, Dez., 1986.
28. KLEIN, A.N., KLAUSMANN, R., OBERACKER, R., THÜMMLER, F., Relevance of liquid phases in sintering of high-strength PM-steels. *Proc. Powder Metallurgy Group Meeting*, Harrogate, October 1984.
29. DIXON, H., FLETCHER, A.J. and CUNDILLI, R.T., Relationship between degree of homogeneity and physical and mechanical properties of sintered nickel steels, *Powder Metallurgy*, (3):131-142, 1978.
30. LENEL, F.V., *Powder Metallurgy - Principles and Applications*, Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1980.
31. JAMES, B.A., Liquid phase sintering in ferrous powder metallurgy, *Powder Metallurgy*, 28(3):121-130, 1985.
32. HAYNES, R., Development of sintered low alloy steels, *Powder Metallurgy*, 32(2):140-146, 1989.
33. PICKUS, M.R., Improving properties of P/M steels through liquid phase sintering. *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*. 20(4):311-323, 1984.

34. GERMAN, R.M. & RABIN, B.H., Enhanced sintering through second phase additions, *Powder Metallurgy*, 28(1):7-12, 1985.
35. NAKAMURA, A. & TSUYA, K., Effect of heat treatment on structure and mechanical properties of sintered Fe-Ni alloys, *Powder Metallurgy*, 26(3):149-154, 1983.
36. GERMAN, R.M. & D'ANGELO, K.A., Enhanced sintering treatments for ferrous powders, *International Metals Reviews*, 29(4):249-272, 1984.
37. KANG, S.J.L., Elimination of pores during liquid phase sintering of Mo-Ni. *Powder Metallurgy*, 27(2):97-100, 1984.
38. HUPPMANN, W.J., Sintering to high density, *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, 21(3):183-191, 1985.
39. GERMAN, R.M., Phase diagrams in liquid phase sintering treatments, *Journal of Metals*, pg. 26-29, 1986.
40. KAYSSER, W.A. & PETZOW, G., Present state of liquid phase sintering, *Powder Metallurgy*, 28(3):166-168, 1985.
41. MOSCA, E., *Powder Metallurgy - Criteria for design and inspection* Turin, AMMA - Mechanical, metallurgical and Allied Manufacturers Association, 1984.
42. THÜMMLER, F., OBERACKER, R., *An Introduction to Powder Metallurgy* London, The Institut of Materials, 1993.
43. BOCCHINI, G.F., The Influence of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials, *The International Journal of Powder Metallurgy*, 22(3)185-202, 1986.
44. VITYAZ, P.A. & NASYBULIN, Kh, Homogenization in sintering and its influence on mechanical properties of Fe-Cr-C and Fe-Ni-C steel, *Powder Metallurgy*, 28(3):166-168, 1985.
45. DESNOUES, M. & MOCELLIN, A., Final stage homogenization in sintered Fe-Ni alloys: metallographic analyses of martensite, *PM Conference 74*, Techekoslowki, pg. 153-169, 1974.
46. KÜHN-ARROYO, I., KLEIN, A.N., Propriedades mecânicas de aços sinterizados: parâmetros de influência, *Anais do III ETUAN - Enc. de Tec. e Util. dos Aços Nacionais*, 2:173-183, Dez., 1989.

47. ROSA, C.S., KÜHN-ARROYO, I., KLEIN, A.N., Avaliação das propriedades mecânicas de um aço sinterizado ligado ao Mn como função do grau de homogeneização, *Proc. 42º Cong. da Associação Brasileira de Metais*, 4:395-408, 1987.
48. ROSA, C.S., KLEIN, A.N., KÜHN-ARROYO, I., BLASS, A., Homogeneização de aços sinterizados - parte II - Influência do grau de homogeneização sobre as propriedades mecânicas, *Anais do IX COBEM - Cong. Bras. de Eng. Mecânica*, Fpolis, S.C., 1121-1124, Dez., 1987.
49. MICHAEL, B.B. & FLOE, C.F., Case Hardening of Steel by Nitriding, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, pg. 125-143, Ohio, 1977.
50. LIGHTFOOT, B.J. and JACK, D.H., Kinetics of nitriding with and without white-layer formation, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, Ohio, pg. 248-254, 1977.
51. BELL, T., BIRCH, B.J., KOROTCHENKO, V. and EVANS, S.P., Controlled nitriding in ammonia-hydrogen mixtures, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, Ohio, pg. 259-265, 1977.
52. JACK, K.H., Nitriding, *Heat Treatment'73*, Proc. edited by The Metals Society, London, pg. 39-50, 1975.
53. ROZENDAAL, H.C.F., MITTEMEIJER, E.J., COLIJN, P.F. and VANDERSCHAAF, P.J., The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron, *Metalurgical Transaction A*, 14A:395-399, March 1983.
54. LAWALL, I.T., MUZART, J.L.R., KÜHN-ARROYO, I., SOUSA, A.R., Macroscopic characteristic of plasma nitrided AISI 4340 steel. *Journal of Materials Science*, 28:5036-5039, 1993.
55. INOKUTI, Y., NISHIDA, N. and OHASHI, N., Formation of Fe_3N , Fe_4N and $Fe_{16}N_2$ on the surface of iron, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, Ohio, pg. 303-314, 1977.
56. INAL, O.T. & OZBAYSAL, K., Mechanism of Ion Nitriding in Cr, Al and Cr + Al Containing 1040 Steel, *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pg. 31-36, 1987.
57. ASM Committee on Gas Carburizing - Case Hardening of Steel, *ASM Metals Handbook*, 8ª ed., vol.2.

58. THELNING, K.E., *Steel and its Heat Treatment*, Segunda edição, Great Britain, Mackays of Chatham Ltd, 1984.
59. METIN, E., & INAL, O.T., Formation and growth of iron nitrides during ion nitriding, *J. Mat. Sci.*, 22:2782-2788, 1987.
60. CHIAVERINI, V., *Aços e Ferros Fundidos*, 6^aed., São Paulo, ABM, 1988.
61. SANTOS, C.A. & BAUMVOL, I.J.R., Nitriding of steels: conventional processes and ion implantation, *IV International Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques*, Berchtesgaden, Germany, pg 347-356, Sept., 1982.
62. ROSSO, M., SCAVINO, G. and UBERTALLI, G., Nitrocarburizing ferrous PM materials at low temperatures, *Metal Powder Report*, pg. 42-47, 1992.
63. KWON, S.C., LEE, G.H., YOO, M.C., A comparative study between pulsed and d.c. ion nitriding behavior in specimens with blind holes, *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pg. 77-81, 1987.
64. JONES, C.K., STURGS, D.J. and MARTIN, S.W., Glow-Discharge Nitriding in Production, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, Ohio, pg. 186-187, 1977.
65. KOVACS, W., RUSSEL, W., An introduction to ion nitriding. What is it? Where is used?, *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pg. 9-16, 1987.
66. SPALVINS, T., Plasma assisted surface coating/modification processes: an emerging technology, *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pg. 1-8, 1987.
67. TAYLOR, M.A., HULETT, D.M., A comparison between ion nitriding and ion implantation, *International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceedings edited by T. Spalvins, ASM, pg. 199-202, 1987.
68. SAVAGE, J.E., Adding wear resistance via ion implantation, *Metal Progress*, pg. 41-44, Nov, 1984.
69. SALIK, J., Nitriding steels with ion beams, *Metals Progress*, 127(2):55-56, 1984.
70. CHANDLER, H.E., Heat Treating / Processing Technology in 1990, *Metal Progress*, pg 59-70, Sept, 1984.

71. CHAPMAN, B.N., *Glow Discharge Processes*, New York, John Wiley & Sons, 1980.
72. SHOHET, J.L., Plasma-Aided Manufacturing, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(5):725-733, october, 1991.
73. EDENHOFER, B., Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. Part 1 - *Heat Treatment of Metals* 2:23-28, 1974.
74. HUDIS, M., Study of ion-nitriding, *Journal Applied Physics*, 44(4):1489-96, 1973.
75. TIBBETS, G.G., Role of nitrogen atoms in ion-nitriding, *J. Appl. Phys.*, 45(11):-5072-5073, 1974.
76. DIGIACOMO, M.R., *Influência do hidrogênio na dissociação do nitrogênio em descargas elétricas*, Dissertação, Curso de pós- graduação em Física, UFSC, julho, 1995.
77. PETITJEAN, L., RICARD, A., Emission spectroscopy study of $N_2 - H_2$ glow discharge for metal surface nitriding, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17:919-929, 1984.
78. RICARD, A., OSEGUERA-PENA, J.E., FALK, L., MICHEL, H. and GANTOIS, M., Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 18(6):940-944, 1990.
79. SZASZ, A., FABIAN, D.J., HENDEY, A. and SZASZNE-CSIH, Z., Nitriding of stainless steel in a rf plasma, *J. Appl. Phys.*, 66(11):5598-5601, 1989.
80. FIGUEIREDO, R.S. Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia Mössbauer, Dissertação, CPGFIS-UFSC, Jun 1991.
81. SILVA SOBRINHO, A.S., *Estudo por espectroscopia Mössbauer e ótica da formação de camadas de nitretos de ferro em pós-descarga*, Dissertação, CPGFIS-UFSC, Março 1994.
82. KUWAHARA, H. et all, Effect of plasma on nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy, *J. Mat. Science*, 27:637-640, 1992.
83. TREJO-LUNA, R., ZIRONI, E.P., RICKARDS, J. and ROMERO, G., Some futures of low-temperature ion nitriding of steels, *Scripta Metallurgica*, 23:1493- 1496, 1989.
84. PALMA, E.S., KLEIN, A.N., KÜHN-ARROYO, I. Desenvolvimento de aço sinterizado ligado ao Mn e P. *Proc. VIII COBEM - Cong. Bras. Eng. Mecânica*, S.J. Campos, S.P., 885-888, Dez. 1985.

85. BRUNATO, S.F., MUZART, J.R.L., KLEIN, A.N., Nitretação por plasma de ferro sinterizado, *Anais do 10º Cong. Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais, Águas de Lindóia, SP, Brasil, vol 2, pg 647-650, Dez, 1992.*
86. MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, *Surface and Coating Technology, 70:175-179, 1995.*
87. MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., Aços Sinterizados Nitretados por Plasma: Efeito do Elemento Si nas Características da Camada Nitretada, *Anais do X Cong. Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais, vol 2, pg 667-670, Dez, 1992.*
88. MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., Nitretação por plasma de aços sinterizados contendo Mn, Si e Ni, *Anais do XII Cong. Brasileiro de Eng. Mecânica, vol 3, pg 1723-1726, Dez, 1993.*
89. MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUSA, A.R., MORENO, A., Caracterização superficial e microestrutural de aços ao Mn e Si sinterizados e nitretados por plasma, *Anais da I Semana da Conformação, pg 673- 694, julho, 1993.*
90. PEREIRA, N.C., MITTELSDAT, F.G., SPINELLI, A., MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R., FRANCO, C.V., Electrochemical and microstructural studies of plasma sintered and sintered-plasma nitrided steel containing different elements, *Journal of Material Science, no prelo.*
91. FRANCO, C.V., SOBRAL, A.V.C., MALISKA, A.M., TOSI, G., MUZART, J.L., KLEIN, A.N., Evaluation of corrosion resistance of sintered Fe-1.5%Si with different degrees of homogeneity, *PM²TEC'95, Seattle, Maio, 1995.*
92. MALISKA, A.M., FRANCO, C.V., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., Plasma nitrided of pure iron: the influence of oxygen on the nitrided layer formation, *PM²TEC'95, Seattle, Maio, 1995.*
93. MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., SOUZA, A.R., Influência do oxigênio na formação de camadas nitretadas por plasma em ferro sinterizado, *Anais do XI Cong. Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais, Dez, 1994.*

94. EGERT, P., *Estudo de descargas elétricas para tratamento de superfícies metálicas por técnicas de espectrometria de massas*, dissertação de mestrado, Curso pós-graduação em Física, UFSC, fevereiro, 1995.
95. MALISKA, A.M., EGERT, P., SOUSA, A.R., SPELLER, C.V., KLEIN, A.N., Influence of oxygen in plasma nitriding process, submetido ao Journal of Materials Science.
96. BRAND, A., MUZART, J.L.R., SOUZA, A.R., Note on temperature measurements in surface treatment reactors using the spectroscopic method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, pg 1334-1335, 1990.
97. LOREIRO, J., RICARD, A., Electron and vibrational kinetics in an $N_2 - H_2$ glow discharge with application to surface processes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (26):163-176, 1993.
98. HANSEN, M. & ANDERKO, K., *Constitution of Binary Alloys*, New York, McGraw-Hill, 1958.
99. JACK, By K.H., The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite(γ) and nitrogen- martensite(α'), *Proc. Roy. Soc.A* pg 200-215, 1951.
100. JACK, By K.H., The iron-nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides, *Acta Cryst.*, vol 5, pg 404-411, 1951.
101. RON, M., Iron-carbon and iron-nitrogen systems, *Applications of Mossbauer Spectroscopy*, edited by R.L. Cohen, N.Y., Academic Press, vol 2, cap 7, 1976.
102. DeCRISTOFARO, N. and KAPLOW R., Interstitial atom configurations in stable and metastable Fe-C solid solutions, *Metallurgical Transactions A*, vol 8A, pg 35-44, january, 1977.
103. JACK, By K.H., Binary and ternary interstitial alloys: I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe_4N and Fe_2N , *Acta Cryst.*, vol 195, pg 34-40, 1948.
104. JUZA, R., Nitrides of metals of the first series, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, edited by H.J. Emeléus and A.G. Sharpe; Academic Press, 1966.
105. Vacuum Engineering Tables and Diagrams, edited by Leybold-Heraus.
106. JACK, By K.H., Binary and ternary interstitial alloys. II. The iron-carbon-nitrogen system, *Acta Cryst.*, volvol 105, pg 41-55, 1948.

107. DU H. and HILLERT, H., An Assessment of Fe-C-N system, *Z. Metallkde*, 82(4):310-316, 1991.
108. LEVY, S.A., LIBSCH, J.F. and WOOD, J.D., A Study of Fe-C-N Alloys, *Source Book on Nitriding*, edited by American Society for Metals, Ohio, pg 297-302, 1977.
109. GUILLERMET, A.F. and FRISK, K., Thermodynamic Properties of Ni Nitrides and Phase Stability in Ni-N System, *International Journal of Thermophysics*, 12(2):417-431, March, 1991.
110. BELL, T., Surface Treatment and Coating of PM, *Powder Metallurgy*, 34(4):253-258, 1991.
111. SOUZA, A.R., TOUZEAU, M. and MUZART, J.R.L., Temperature measurement in glow discharge from the rotational spectra of excited N_2 molecules, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 34(1):53-63, 1988.
112. MARCHAND, J.L., MICHEL, M. and GANTOIS, M., Emission spectroscopy of N_2-H_2 dc discharge for metal surface nitriding, *ASM International Conference*, Cleveland, OH, 15-17 Sept, pg 53-60, 1986.
113. HERZBERG, G.F.R.S., *Spectra of diatomic molecules*, second edition, Van Nostrand, Reinold Company, 1971.