

Thiago de Souza Lamim

**CEMENTAÇÃO E NITRETAÇÃO-CEMENTAÇÃO A PLASMA
EM BAIXA TEMPERATURA EM FERRO PURO SINTERIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein
Coorientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

Florianópolis
2016

Lamim, Thiago de Souza

Cementação e nitretação-cementação a plasma em baixa temperatura em ferro puro sinterizado / Thiago de Souza Lamim ; orientador, Aloisio Nelmo Klein ; coorientador, Euclides Alexandre Bernardelli. - Florianópolis, SC, 2016. 123 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Cementação a Plasma. 3. Nitretação a Plasma. 4. Tratamentos Termoquímicos em baixa temperatura. 5. Tratamentos Sequenciais. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Bernardelli, Euclides Alexandre. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Thiago de Souza Lamim

CEMENTAÇÃO E NITRETAÇÃO-CEMENTAÇÃO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA EM FERRO PURO SINTERIZADO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 03 de março de 2016.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein
Orientador

Prof. Dr. Euclides Alexandre
Bernardelli
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ana Maria Maliska
Universidade Federal de Santa
Catarina

Dr. Eng. Cristiano Binder
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Marcio Mafra.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dedicado à minha mãe Nely de Souza,
que nunca economizou esforços para
que tudo isso fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Aloisio Nelmo Klein, pela disponibilidade e oportunidade em desenvolver esse trabalho. Por ser um excelente profissional, o qual me espelho.

Ao amigo e coorientador Euclides Alexandre Bernardelli, pela confiança e por acreditar nesse trabalho. Pela sua dedicação, correções e discussões dos resultados.

À professora Sônia M. Hickel Probst pelo bom humor contagiante e pela generosidade na transmissão do seu conhecimento.

Ao professor José Daniel Biasoli de Mello por se colocar sempre à disposição em discutir sobre os resultados de topografia.

A professora Ana Maria Maliska pela disponibilidade e pelos trabalhos realizados em parceria. Pelo convite para ser seu aluno de iniciação científica em 2008, que veio a despertar meu interesse ao mundo acadêmico.

Ao Cristiano Binder pelas conversas e discussões que auxiliaram no desenvolvimento desse estudo. Pelas oportunidades e desafios propostos ao longo desse período.

Ao Rodrigo Peritto e Fernando Zanetti da UFPR pela realização dos ensaios de nanodureza de superfície.

A amiga Camila Honório Mello pela parceria e ajuda no desenvolvimento de alguns experimentos.

À Milena, Nilda, Maísa, Kaline, Clarisse, Rafaela, Priscila, Tati e Deise pela parceria, jantares e risadas que tornaram o percurso mais leve.

Aos amigos de laboratório Cleber, Gustavo, Renan, Pedro, Antônio, Terscius, Guilherme, Shioga, Diego S, Diego B, Felipe, Haley, Luis, Braulio, Bernardo, Maurício, Stephan, Letícia e Júlia.

Aos amigos Frederico, Anderson e Paulo por todo auxílio prestado na parte técnica dos experimentos.

À minha eterna amiga Dora, por se fazer tão presente nesse período de mestrado e por me ensinar tanto sobre relações humanas.

À minha família, por acreditar tanto em mim.

À minha mãe, Nely de Souza, pelo apoio incondicional e incentivo ao longo dos meus estudos.

A todos que de certa forma encontrei pelo caminho, e contribuíram de forma direta ou indireta ao meu crescimento pessoal e profissional.

Muito Obrigado!

“Eu poderia viver recluso numa casca de noz e me considerar rei do espaço infinito.”

(Shakespeare, “Hamlet”, ato 2, cena 2)

“Talvez o momento mais incrível desta vida seja o da tomada de consciência sobre a liberdade de ser quem se quer ser.”

(Lara Brenner 2015)

RESUMO

A cementação a plasma tem sido utilizada com o intuito de melhorar a qualidade das propriedades superficiais de diferentes materiais, visto as vantagens desse processo quando comparado aos tratamentos convencionais. Normalmente, os tratamentos de cementação são realizados em altas temperaturas, levando a possíveis perdas nas tolerâncias geométricas das peças. Neste trabalho foram investigados tratamentos individuais de cementação e tratamentos sequenciais de nitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas, em amostras de ferro puro produzidas via metalurgia do pó. Os tratamentos de cementação foram realizados a 500 °C em uma atmosfera de 98% H₂ + 2% CH₄, durante 3 horas. As nitretações, por sua vez, foram realizadas a 500 °C durante 3 horas em três diferentes misturas gasosas: (1% N₂ + 99% H₂), (10% N₂ + 90% H₂) e (90% N₂ + 9% H₂ + 1% CH₄), todas seguidas por um tratamento de cementação a plasma. Parâmetros como pressão, fluxo, diferença de potencial (DDP) e tempo de pulso ligado (t_{on}), foram mantidos constantes em todos os tratamentos. A morfologia e as propriedades das camadas cementadas foram avaliadas em função dos diferentes tratamentos de nitretação. A microestrutura das camadas foi avaliada por meio da microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Para a análise de fases foi empregada a difração de raios-x com ângulos rasantes, utilizando 1 e 3° como ângulos de incidência. A caracterização da topografia das camadas foi realizada com o auxílio da técnica de interferometria óptica de luz branca e MEV. E a dureza das camadas foi avaliada através de nanodureza e microdureza Vickers. Os resultados mostram uma influência da mistura gasosa na morfologia, e nas fases das camadas nitretadas. Uma fina camada de cementita foi observada após todos os tratamentos de cementação, tendo seu crescimento e propriedades influenciados pelas diferentes camadas nitretadas. Além disso, o tratamento sequencial de cementação elevou a dureza superficial e aumentou a profundidade de endurecimento das camadas nitretadas.

Palavras-chave: Cementação a plasma; Nitretação a plasma; Tratamentos Sequenciais;

ABSTRACT

Plasma carburizing has been employed in order to improve surface properties of different materials due the many advantages offered by this process when compared to conventional carburizing techniques. Normally, these treatments are realized at high temperatures, which cause loss of dimensional tolerances. In this work plasma carburizing and plasma nitriding-carburizing of sintered pure iron at low temperatures were investigated. The carburizing treatments were performed at 500 °C for 3 hours in a mixed atmosphere of 98% H₂ + 2% CH₄. The nitriding treatment were performed at 500 °C for 3 hours in three different gas mixture: (1%N₂ + 99%H₂), (10%N₂ + 90%H₂) and (90%N₂ + 9% H₂ + 1% CH₄) all followed by a plasma carburizing. Parameters as gas pressure and flow, potential difference and switched-on time (t_{on}) were kept the same in all treatments. Morphology and properties of the carburized layers have been evaluated as a function of the different nitriding treatments. The layer microstructures were evaluated by optical (OM) and scan electron microscopy (SEM). For phase identification, glancing angle x-ray diffraction was conducted, using 1 and 3° as incidence angles. Topography was analysed by white light optical interferometry and SEM. The layers hardness were verified by nanohardness and Vickers microhardness. Results show the influence of the gas mixture to the morphology and phase composition of the nitride compounds layers. Plasma carburizing promotes a formation of a thin and massive cementite layer. The growth and the properties of the carburized layer is influenced by the different nitrated layers. Furthermore, nitriding-carburizing treatments promote harder surface and greater case depth than single nitriding treatment.

Keywords: Plasma carburizing; Plasma nitriding; Double treatments;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Camada de difusão em uma engrenagem cementada.	29
Figura 2- Representação esquemática de um reator a plasma com fonte DC.	30
Figura 3 - Perfis de carbono mostrando que aços com diferentes composições químicas respondem similar a cementação a plasma.....	32
Figura 4 - Perfis de carbono: (A) depois de 15 minutos; (B) ao longo do tempo de tratamento.	32
Figura 5 - Mecanismo da cementação a plasma sugerido por JACOBS.	34
Figura 6 - Esquema do transporte de massa e estrutura da camada limite na cementação a plasma.	37
Figura 7 - Seção transversal mostrando a camada cementada a plasma em 475 °C nos aços austeníticos: (A) AISI 316; (B) AISI 321.....	41
Figura 8 - Superfície dos filmes de Fe ₃ C formados sobre o ferro através da cementação por plasma em: (A) 300 °C; (B) 400 °C.....	41
Figura 9 - Seção Transversal das camadas cementadas formadas em ferro puro sinterizado em: (A) 500 °C; (B) 700 °C.....	42
Figura 10 - Representação esquemática da formação das camadas cementadas em baixas temperaturas em ferro puro sinterizado.	43
Figura 11 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-N.	44
Figura 12 – Micrografia transversal de ferro puro sinterizado nitretado a plasma a 500 °C por 3 h em atmosfera de 80%N ₂ - 20%H ₂	45
Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando em detalhes os precipitados: (A) Agulhas de γ' - Fe ₄ N (B) α'' - Fe ₁₆ N ₂	46
Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo de nitretação segundo Kolbel.....	48
Figura 15 - Influência da temperatura de nitretação a plasma na razão N ₂ ⁺ /N ₂	50
Figura 16 - Espectro de intensidade de emissão das espécies N ₂ ⁺ e N ₂ : (A) Influência da concentração de N ₂ , (B) Influência do tempo de pulso ligado.....	52

Figura 17 - Seção transversal mostrando camadas de compostos formadas por nitrocementação ($N_2 + H_2 + CO$) em 570 °C com: (A) resfriamento lento; (B) resfriamento rápido por têmpera em óleo.	53
Figura 18 - Diagrama da rota de processamento e caracterização do estudo.	55
Figura 19 - Esquema do reator a plasma utilizado nos tratamentos.	57
Figura 20 - Visão operacional dos tratamentos termoquímicos a plasma do estudo.	58
Figura 21 - Representação dos parâmetros estatísticos topográficos: (A) Ssk, (B) Sku	62
Figura 22 - Construção gráfica dos parâmetros Sk, Spk e Svk.	63
Figura 23 - Micrografia transversal do tratamento de cementação CE: (A) MO 1000X (B) MEV 5000X	66
Figura 24 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação difusão ND: (A) MO 200X e; (B) 3500X.....	67
Figura 25 - Estágio inicial de formação da camada composta.	67
Figura 26 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação γ' NG: (A) MO 200X, (B) MEV 3500X.....	68
Figura 27 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação ϵ NE: (A) MO 200X, (B) MEV 3500X.	69
Figura 28 - Ampliação da camada composta do tratamento de nitretação NE.	70
Figura 29 – Comparação entre tratamentos ND, NG e NE: (A) espessura de camada composta, (B) profundidade da zona de difusão.	71
Figura 30 - Micrografia do tratamento nitretação-cementação (ND-CE): (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.	73
Figura 31 - Ampliação da camada formada pelo tratamento de nitretação-cementação ND-CE (10000x).....	74
Figura 32 – Micrografia do tratamento de nitretação-cementação NG-CE: (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.	74
Figura 33 - Ampliação da camada composta formada pelo tratamento de nitretação-cementação NG-CE (20000x).....	75

Figura 34 - Micrografia do tratamento de nitretação-cementação NE-CE: (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.....	76
Figura 35 – Ampliação da camada composta formada pelo tratamento de nitretação-cementação NE-CE (10000x).....	77
Figura 36 – Comparação da espessura de camada composta entre os tratamentos nitretação e nitretação-cementação.	79
Figura 37 - Comparação da profundidade da zona de difusão dos tratamentos de nitretação e nitretação cementação.	79
Figura 38 - DRX do tratamento de cementação CE.	80
Figura 39 - DRX dos tratamentos de nitretação ND, NG e NE.....	82
Figura 40 - Ampliação do difratograma do tratamento de nitretação ND.	82
Figura 41 - Ampliação do difratograma do tratamento de nitretação NE.	84
Figura 42 - DRX dos tratamentos de nitretação-cementação ND-CE, NG-CE e NE-CE.	85
Figura 43 - Ampliação do DRX com 1° de incidência para os tratamentos NG-CE e NE-CE.	86
Figura 44 - Diagrama Ternário Fe-N-C com isoterma em 500 °C.....	87
Figura 45 - Topografia da superfície da amostra sem tratamento: (A) Projeção axonométrica, (B) MEV 1000x.	90
Figura 46 - Topografia da superfície da amostra cementação (CE): (A) Projeção axonométrica, (B) MEV 1000x	91
Figura 47 - Projeções axonométricas das camadas nitretadas: (A) ND, (B) NG, (C) NE.	92
Figura 48 - Imagem da superfície das camadas nitretadas: (A) ND, (B) NG, (C) NE.	93
Figura 49 - Projeções axonométricas das camadas nitretadas-cementadas: (A) ND-CE, (B) NG-CE, (C) NE-CE.....	95
Figura 50 - Imagem da superfície das camadas nitretadas: (A) ND-CE, (B) NG-CE, (C) NE-CE.	96

Figura 51 – Evolução do parâmetro topográfico Sq para cada tratamento.	97
Figura 52 - Evolução do parâmetro Sk para cada tratamento.	98
Figura 53 - Evolução do parâmetro Spk para cada tratamento.	98
Figura 54 - Evolução do parâmetro Svk para cada tratamento.	99
Figura 55- Caminho Morfológico dos diferentes tratamentos.	100
Figura 56 - Dureza de superfície dos tratamentos de cementação e nitretação.....	102
Figura 57 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos ND e ND-CE.	103
Figura 58 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos NG e NG-CE.	104
Figura 59 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos ND e ND-CE.	104
Figura 60 – Perfis de dureza dos tratamentos de cementação e nitretação.	105
Figura 61 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos ND e ND-CE.	107
Figura 62 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos NG e NG-CE.	108
Figura 63 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos NE e NE-CE.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de sinterização das amostras	56
Tabela 2 - Tratamentos termoquímicos a plasma estudados.	59
Tabela 3 - Parâmetros dos tratamentos termoquímicos a plasmas realizados.....	59
Tabela 4 - Síntese dos dados de microdureza dos tratamentos estudados.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASM – *American Society for metals*
AISI – *American Iron and Steel Institut*
CE – Tratamento individual de cementação
DC – *Direct current*
DDP – Diferença de potencial
GDOES – *Glow discharge optical emission spectroscopy*
MPIF – Metal Powder Industries Federation
ND – Nitretação-difusão
NG – Nitretação γ'
NE – Nitretação ϵ
ND-CE – Nitretação-difusão + Cementação
NG-CE – Nitretação γ' + Cementação
NE-CE – Nitretação ϵ + Cementação
MO – Microscopia óptica eletrônica de varredura
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
 t_{on} – tempo de pulso ligado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 CEMENTAÇÃO A PLASMA	29
3.1.1 Cinética e mecanismo da cementação a plasma	32
3.1.2 Parâmetros de controle da cementação a plasma	38
3.1.2.1 Temperatura	38
3.1.2.2 Variáveis dos gases (composição, fluxo e pressão)	39
3.1.2.3 DDP e corrente	40
3.1.3 Cementação a plasma em baixas temperaturas	40
3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA	43
3.2.1 Cinética e mecanismo da nitretação a plasma	47
3.2.2 Parâmetros de controle da nitretação a plasma	50
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS VIA METALURGIA DO PÓ	55
4.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA	56
4.2.1 Reator a plasma	56
4.2.2 Ciclos de tratamentos termoquímicos a plasma	57
4.3 CARACTERIZAÇÃO	60
4.3.1 Microestrutura das camadas	60
4.3.2 Estrutura das camadas	60
4.3.3 Topografia das camadas	61
4.3.4 Dureza das camadas	63
4.5 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 MICROESTRUTURA DAS CAMADAS	65
5.1.1 Cementação (CE)	65
5.1.2 Nitretação (ND, NG, NE)	66

5.1.3 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE)	72
5.2 ESTRUTURA DAS CAMADAS.....	79
5.2.1 Cementação (CE)	80
5.2.2 Nitretação (ND, NG, NE)	81
5.2.3 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE)	84
5.3 TOPOGRAFIA DAS CAMADAS.....	89
5.3.1 Análise qualitativa	89
5.3.1.1 Sem tratamento.....	89
5.3.1.2 Cementação (CE).....	89
5.3.1.3 Nitretação (ND, NG, NE).....	91
5.3.1.4 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE).....	94
5.3.2 Parâmetros topográficos	96
5.4 DUREZA DAS CAMADAS	101
5.4.1 Nanodureza de superfície	101
5.4.2 Perfil de microdureza	105
6 CONCLUSÕES	109
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

A engenharia de superfície representa uma área do conhecimento tecnicamente atraente e economicamente viável que visa melhorar as propriedades de regiões específicas, que normalmente estarão sujeitas a algum tipo de sollicitação. Esse interesse na melhoria das propriedades da superfície de peças e componentes de engenharia está relacionado ao fato de que em muitas aplicações a vida útil do material é controlada pela superfície (CZERWINSKI, 2012).

Nesse contexto surgem os processos de endurecimento de superfície, que consistem em uma extensa variedade de técnicas, cujo objetivo é aumentar a dureza da superfície sem modificar a tenacidade do núcleo. Essa combinação de propriedades, eleva a resistência ao desgaste e à fadiga do componente, concebendo a possibilidade de resistir a impactos que venham ocorrer durante a sollicitação (LAMPMAN; SCHNEIDER; CHATTERJEE, 2013). Entre as técnicas de endurecimento de superfície existentes, os tratamentos termoquímicos empregam a difusão para incorporar átomos metálicos ou não metálicos na superfície do material a fim de modificar a composição química e a microestrutura dessa região (NUNES *et al.*, 1999).

Um dos tratamentos termoquímicos mais utilizados nas indústrias metalúrgicas é o processo de cementação, que consiste na introdução de carbono na superfície do aço em temperaturas entre 900 e 950 °C, seguido por um resfriamento rápido para manter o carbono em solução sólida (CZERWINSKI, 2012). A difusão do carbono para o interior do substrato promove a formação de uma região enriquecida, conferindo elevada dureza à superfície e excelente tenacidade ao núcleo. Os principais meios utilizados nos tratamentos de cementação são o sólido (cementação em caixa), o líquido (cementação em banho de sal) e o gasoso (gás, vácuo e a plasma).

Na cementação a plasma DC os componentes são tratados em uma descarga, estabelecida por uma diferença de potencial entre as peças e um ânodo, em um sistema mantido a baixas pressões e contendo um gás cementante, (GRUBE, 1980). Esse processo tornou-se industrialmente importante no final da década de 1980, ao mostrar suas vantagens em relação aos processos convencionais, como a redução do tempo e do consumo de gás durante o tratamento, devido à sua elevada cinética reacional e por ser menos poluente, (OKUMIYA *et al.*, 2003).

O interesse em realizar a cementação a plasma em temperaturas inferiores as convencionais, consiste em aliar as conhecidas vantagens da tecnologia a plasma com a possibilidade de proporcionar um melhor

controle dimensional das peças, sobretudo as de pequenas dimensões e geometria complexa.

A partir disso, desde 2013 alguns estudos têm sido desenvolvidos no Laboratório de Materiais da UFSC (Labmat-UFSC) a fim de avaliar e desenvolver a potencialidade do processo de cementação a plasma em baixas temperaturas. Dentre esses estudos, (LAMIM et al., 2015) e (MELLO, 2015) observaram a formação de camadas homogêneas de cementita em tratamentos a 500 °C. O aparecimento dessas camadas mostrou a potencialidade da técnica de cementação em baixas temperaturas, uma vez que a cementita é um composto de alta dureza e com papel fundamental nas propriedades mecânicas dos aços e ligas ferrosas (UMEMOTO *et al.*, 2001).

No entanto, a elevada diferença de módulo elástico entre a camada de cementita e o substrato metálico impossibilitaria uma mínima sollicitação normal dessas camadas, fazendo-se necessário um aprimoramento das mesmas. Um modo de diminuir a diferença entre módulos elásticos é o desenvolvimento de multicamadas intermediárias, que atuem como suporte mecânico entre a camada mais dura e o substrato metálico, GAYTHRY apud (SHIOGA, 2013). Entre as opções de suporte mecânico, o tratamento termoquímico de nitretação a plasma é bastante reportado na literatura. Isso ocorre devido ao aumento gradual de dureza promovido por esse tratamento, gerado pela presença de uma camada de compostos na parte mais externa e uma zona de difusão no interior do substrato (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

Com isso, iniciou-se no Labmat-UFSC o desenvolvimento de estudos de tratamentos sequenciais de nitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas, visando avaliar a influência de tratamentos predecessores nas camadas cementadas a baixa temperatura, (DORÉ, 2013), (DAMIN, 2015). Contudo, ainda há muito a entender sobre o processo de formação das camadas a plasma em baixa temperatura a fim de aprimorar a potencialidade desses tratamentos.

Dentro desse contexto, este trabalho propõe avaliar tratamentos individuais de cementação e diferentes tratamentos sequenciais de nitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas, todos em amostras de ferro puro sinterizadas. A relevância do estudo consiste em melhor compreender o processo de formação das camadas cementadas formadas nos diferentes tratamentos sequenciais de nitretação-cementação. Para isso diferentes técnicas de caracterização permitirão analisar a microestrutura, morfologia, topografia, nano e micro dureza das camadas formadas, assim como avaliar a influência dos diferentes tratamentos de nitretação nas camadas cementadas a baixa temperatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de cementação a plasma em baixas temperaturas em amostras de ferro puro sinterizadas (cementação) e amostras de ferro puro sinterizadas e nitretadas (nitretação-cementação).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar três tipos de camadas nitretadas sobre amostras de ferro puro sinterizadas: difusão; γ' e; ϵ ;
- Realizar tratamentos de cementação em amostras de ferro puro e sobre as três camadas nitretadas (difusão, γ' e ϵ);
- Analisar a evolução da microestrutura, estrutura, topografia e dureza de cada camada nitretada após o tratamento sequencial de cementação a plasma;
- Avaliar a influência de cada tratamento predecessor de nitretação nas características e propriedades da camada cementada formada;
- Compreender o processo de formação das camadas cementadas sobre as diferentes condições de nitretação.

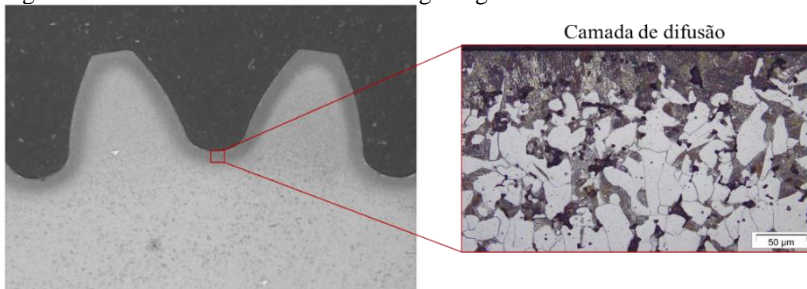
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CEMENTAÇÃO A PLASMA

Os processos de endurecimento superficial visam aumentar a dureza da superfície das peças sem alterar a ductilidade e a tenacidade do núcleo. Um dos métodos utilizados nesses processos são os tratamentos termoquímicos, que, ao combinarem a ação do calor com a ação química, possibilitam a modificação da composição química e da microestrutura das regiões que se deseja endurecer, (CZERWINSKI, 2012).

A cementação é um clássico exemplo de endurecimento superficial. Esse tratamento consiste no enriquecimento superficial dos aços baixo-carbono com carbono, em temperaturas onde a região austenítica é estável (900 – 950 °C), a fim de promover uma maior solubilidade desses átomos no ferro, (NUNES et al., 1999). O resultado, normalmente após a têmpera, é uma camada dura de difusão (Figura 1) que promove uma melhora quanto a resistência ao desgaste e à fadiga.

Figura 1 - Camada de difusão em uma engrenagem cementada.



Fonte: Microestrutura da camada de difusão em (LAMIM, 2013).

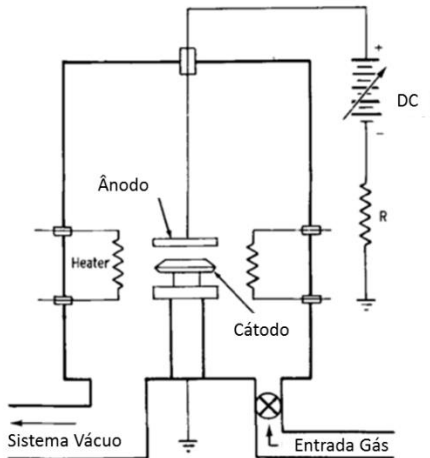
Os principais métodos de cementação utilizados na indústria são definidos pelos meios em que esse tratamento termoquímico é realizado, os quais podem ser: sólido (cementação em caixa); gasoso (cementação a gás, vácuo e a plasma) e líquido (cementação em banho de sal).

O processo de cementação a plasma consiste no tratamento superficial de materiais em uma descarga de plasma produzida quando uma diferença de potencial é aplicada em um sistema mantido a baixas pressões e na presença de gás contendo carbono. Nesse processo, o plasma tem o papel de “ativar” a superfície, criar espécies ativas e facilitar o transporte de carbono para a superfície metálica, onde esses átomos se

difundirão para o interior do material que se encontra aquecido, (LI; MANORY, 1995), (PEHLIVANTURK; INAL; OZBAYSAL, 1988).

Na maior parte das cementações realizadas a plasma, as peças a serem tratadas são colocadas no cátodo e uma diferença de potencial é aplicada no sistema mantido a baixa pressão, permitindo a abertura de uma descarga em regime anormal. Esse regime de descarga é utilizado no processamento de materiais por facilitar o controle do plasma e possibilitar o total recobrimento do cátodo pela descarga, o que permite uma maior uniformidade no processamento (CHAPMAN, 1980). A Figura 2 apresenta de forma esquemática um reator a plasma de corrente contínua, com os principais aparatos.

Figura 2- Representação esquemática de um reator a plasma com fonte DC.



Fonte: (GRUBE, 1980).

A técnica de cementação a plasma foi impulsionada no final da década de 70, pelas vantagens dos processos a plasma observadas nos tratamentos de nitretação: automatização do sistema; redução do tempo de tratamento; diminuição do consumo de gás e menor poluição ambiental. Nessa época, a cementação representava mais de 80% dos tratamentos de endurecimento realizados nos componentes de engenharia, portanto, incorporar as vantagens do processo a plasma representaria um grande avanço comercial (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984). Sendo assim, a década de 1980 foi marcada pelos maiores desenvolvimentos da técnica de cementação a plasma e suas primeiras aplicações industriais, firmando as vantagens desse tratamento sobre os

processos convencionais de cementação (EDENHOFER; GRAFEN, 2001a).

Dentre as principais vantagens (JACOBS; LAW; RIBET, 1985) e (BAEK *et al.*, 2000) descrevem:

- **Camadas cementadas mais uniformes e com melhores propriedades metalúrgicas:**

Características inerentes a descarga de plasma e as condições de vácuo utilizadas dificultam a oxidação da superfície e auxiliam na produção de camada cementadas mais uniformes e com microestruturas de alta qualidade. Ademais, o processo possibilita a redução de no mínimo 50 % do tempo de tratamento.

- **Melhores propriedades de fadiga:**

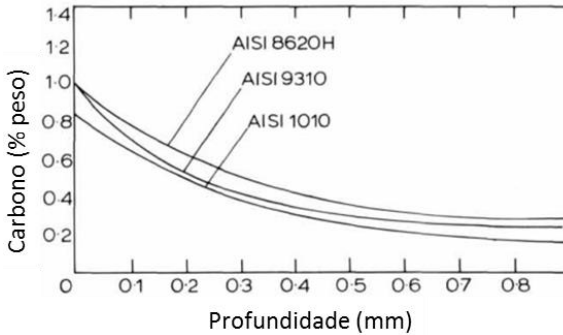
A maior qualidade na microestrutura da camada cementada contribui de forma significativa na melhoria das propriedades de resistência a fadiga dos componentes cementados.

- **Redução da distorção:**

A cementação a plasma apresenta-se como uma técnica competitiva para o tratamento de componentes de alta precisão. Esse fato pode ser atribuído à maior uniformidade das tensões superficiais, resultado sobretudo da melhor qualidade e uniformidade da camada cementada. Além disso, a possibilidade de redução do tempo e da temperatura de processo diminuem o problema de crescimento de grãos do substrato.

A Figura 3 apresenta outro aspecto prático interessante da cementação a plasma destacado por (GRUBE, 1980), (JACOBS; LAW; RIBET, 1985), (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984). Em condições idênticas de processamento (parâmetros de plasma) os autores indicam que a taxa de cementação é pouco influenciada pela composição química do aço, produzindo perfis de carbono muito semelhantes. No entanto, é válido destacar que após a têmpera esses perfis de carbono se transformam em perfis de dureza bastante diferentes, visto a temperabilidade de cada material.

Figura 3 - Perfis de carbono mostrando que aços com diferentes composições químicas respondem similar a cementação a plasma

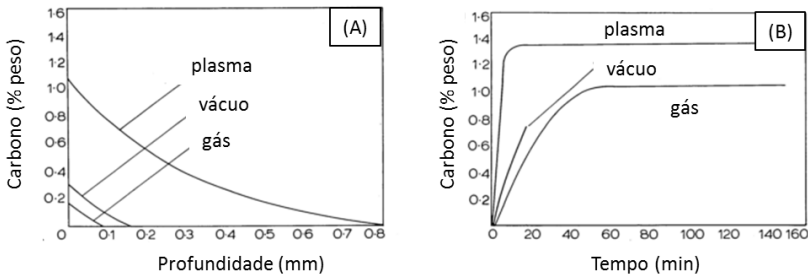


Fonte: (JACOBS; LAW; RIBET, 1985).

3.1.1 Cinética e mecanismo da cementação a plasma

As principais diferenças entre a cementação a plasma e os processos convencionais são a “limpeza” do sistema por meio da descarga, o elevado potencial de carbono, e a maior eficiência no transporte desses átomos para as superfícies tratadas (GRUBE, 1980), (JACOBS; LAW; RIBET, 1985). Isso é demonstrado na Figura 4A, através da comparação de perfis de carbono obtidos após 15 minutos de cementação de ferro puro a 950 °C. De forma semelhante, a Figura 4B evidencia que a saturação de carbono na superfície é estabelecida mais rapidamente no processo a plasma.

Figura 4 - Perfis de carbono: (A) depois de 15 minutos; (B) ao longo do tempo de tratamento.



Fonte: (JACOBS; LAW; RIBET, 1985).

Essas observações indicam que as maiores taxas de cementação observadas no processo a plasma podem ser atribuídas a diferentes mecanismos ocorridos na descarga e na superfície do aço. No entanto, os reais mecanismos que descrevem o processo de transferência de carbono para a peça durante a cementação a plasma não são muito esclarecidos e têm sido estudados desde então.

(GRUBE; GAY, 1978) foram os primeiros a destacar as elevadas taxas de cementação nos tratamentos termoquímicos a plasma. Os autores propuseram um modelo equacional com o objetivo de separar os efeitos do plasma e da alta temperatura. Contudo, o modelo, denominado como “modelo de difusão”, mostrou-se ineficiente em prever as altas taxas de cementação observadas. Com isso, sugeriu-se que a diferença do processo a plasma deveria estar principalmente relacionada a alta taxa de introdução do carbono na superfície do aço durante a cementação, e não a elevadas taxas de difusão ocasionadas pelo processo.

(GRUBE, 1980) relacionou o aumento da taxa de cementação a plasma a um possível acréscimo da atividade do carbono na atmosfera devido a completa dissociação do gás cementante no plasma, mesmo quando a pressão parcial desse gás é muito baixa.

De acordo com (JACOBS, 1983) e (JACOBS; LAW; RIBET, 1985) o potencial de carbono efetivo do plasma, a rápida transferência do carbono para a superfície e o alto gradiente químico superficial contribuem para as altas taxas de cementação no processo de cementação a plasma. Ainda segundo esses autores, os pontos-chaves do mecanismo de cementação a plasma podem ser divididos em três componentes, esquematizados na Figura 5:

- 1) **Propriedades físicas do plasma:** íons e espécies neutras de carbono e hidrogênio bombardeiam a superfície, com energias superiores às observadas nos tratamentos de cementação convencionais. Dessa forma, a ação do plasma promove um elevado potencial de carbono.
- 2) **Reações na superfície da amostra:** o intenso bombardeamento iônico promove uma limpeza superficial por meio da remoção de contaminações via *sputtering* e da redução de óxidos pelo hidrogênio. Junto a isso, o bombardeamento iônico eleva a concentração de defeitos de rede na superfície, e como consequência aumenta a

mobilidade dos átomos adsorvidos. A soma desses fatores permite que o carbono seja rapidamente introduzido na camada superficial da amostra, elevando a concentração superficial por meio de uma solução sólida de carbono na austenita.

- 3) **Difusão do carbono para o interior da peça:** a criação de um alto gradiente de concentração superficial eleva a força motriz da taxa de transporte de massa (J) do carbono para o interior do substrato:

$$J = -D\rho \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_s = K(C_p - C_s)$$

D = coeficiente de difusão do carbono na austenita na temperatura de tratamento.

P = densidade da austenita.

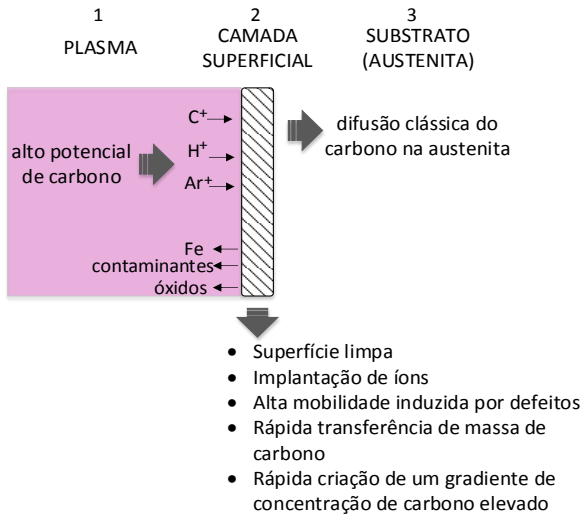
$\left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_s$ = gradiente de concentração de carbono.

K = coeficiente de transporte de massa.

C_p = potencial de carbono efetivo do plasma.

C_s = concentração de carbono superficial da austenita.

Figura 5 - Mecanismo da cementação a plasma sugerido por JACOBS.



Fonte: Adaptado de (JACOBS, 1983) e (JACOBS; LAW; RIBET, 1985).

(CASADESUS; GANTOIS, 1986) estudaram o mecanismo de transferência de carbono no processo de cementação a plasma com auxílio da técnica de espectroscopia de massa. Os autores propuseram que diferentemente da cementação a gás, a transferência de carbono é dada por um fluxo de carbono constante em direção a superfície. Essa taxa de transferência de carbono por sua vez, seria o produto do fluxo de entrada de CH_4 com a eficiência do plasma. A constatação de que a cementação a plasma acontece por meio de um regime constante de transferência de carbono foi reafirmada mais tarde nas investigações de Melber apud (RIE; MENTHE; WÖHLE, 1998) e do próprio (RIE; MENTHE; WÖHLE, 1998).

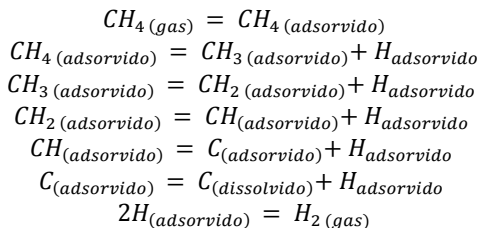
Em 1987 Dexter apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001a) sugeriu que o fluxo de íons não fosse o principal responsável pelo mecanismo de transferência de carbono do metano para a superfície tratada. Em seu trabalho, o autor indica que um fluxo de espécies neutras e radicais, excitados pelo plasma, são os principais responsáveis pelo fluxo de carbono observado na superfície das peças.

Por outro lado, em 1989 Rembges e Luhr apud (LI *et al.*, 2004) indicam que o mecanismo de cementação a plasma inicia através da formação de cementita na descarga, através da reação dos átomos de carbono da atmosfera com os átomos de ferro pulverizados da superfície da peça. Assim, através da condensação e decomposição desse carboneto na superfície tratada, átomos de carbono tornam-se disponíveis para a formação da camada cementada no substrato.

No entanto, Edenhofer apud (SMIRNOV; RYZHOV, 1993) discordou do modelo de REMBGES e LUHR, e retomou a discussão do efeito das espécies neutras no mecanismo de cementação a plasma. Segundo o autor, um fluxo de espécies neutras de carbono ocorre juntamente com o fluxo iônico em direção a superfície tratada. Essas espécies neutras, participariam do transporte de massa de carbono da mesma forma que as espécies iônicas, de forma que estas últimas não poderiam ser consideradas as principais pelo mecanismo de transporte do carbono para a superfície.

Em outro estudo Edenhofer apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001a) atribui a transferência de carbono para os radicais excitados dos hidrocarbonetos, os quais após adsorvidos na superfície, tendem a se decompor e liberar átomos de carbono. Essa verificação contribuiu de forma significativa na compreensão das diferentes taxas de cementação observadas na cementação a plasma e a gás. Pois como sugerido por Grabke apud (GRUBE, 1980), na cementação gasosa a transferência de

carbono é consequência da adsorção de moléculas dos hidrocarbonetos e suas respectivas dissociações térmicas, como visto na série de reações de decomposição do metano descrita pelo autor:



Sendo assim, para Edenhofer apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001a), a descarga anormal de plasma DC acelera esse processo de transferência de carbono para a superfície, pois ativa a formação de radicais livres de hidrocarbonetos na região luminescente antes da adsorção.

Mais tarde, (SMIRNOV; RYZHOV, 1993) aprofundam os possíveis papéis das espécies ionizadas e neutras de carbono no transporte de massa, utilizando a técnica de espectroscopia óptica para caracterizar descargas de plasma (Ar-H₂-C₂H₂) durante tratamentos de cementação. As emissões mais encontradas para a cementação de uma liga ferrosa em uma descarga de argônio-hidrogênio e acetileno foram íons de C⁺, CH⁺, Ar⁺ e Fe⁺ e partículas excitadas de C, CH, H, Ar e Fe. A ausência de emissão de moléculas poliatômicas mais complexas (C_xH_y; x ≥ 1, y > 1), foi relacionada a um alto grau de dissociação do hidrocarboneto na descarga.

Ao comparar as energias de dissociação das moléculas de hidrocarbonetos com as energias de ionização, (SMIRNOV; RYZHOV, 1993) sugerem que seja mais provável a formação de espécies neutras (radicais) do que carregadas na descarga. Para os autores, as partículas ionizadas aceleradas trocam energia e carga com as partículas neutras, como resultado de colisões elásticas. Esse fenômeno faz com que junto com o fluxo de íons que bombardeiam a superfície, um intenso fluxo de partículas neutras excitadas ou não também chegue, levando hidrogênio para a superfície, o qual segundo os autores acelera o transporte de massa do carbono na atmosfera ionizada. Assim, as partículas ionizadas possuiriam a função de fornecer energia para as partículas neutras.

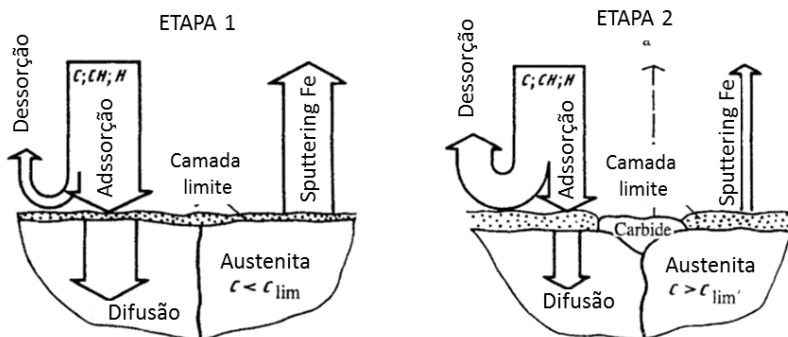
Com essas constatações, (SMIRNOV; RYZHOV, 1993) estabeleceram que o transporte de massa de carbono na descarga acontece

por meio de uma “camada limite” de $Fe_x - C_y - H_z$ adsorvida na superfície saturada, modelo posteriormente destacado por (RYZHOV *et al.*, 2010).

A existência da “camada limite” foi relacionada com a cinética dos espectros de emissão da região do cátodo observada durante a cementação. Na primeira etapa do processo, o gradiente de concentração na superfície do metal é alto, o que promove a rápida difusão do carbono para a solução sólida, fazendo com que a “camada limite” apresente-se fina (Figura 6). Assim, nessa fase ocorre a saturação da solução sólida e observa-se uma elevada intensidade de emissão do ferro.

Na segunda etapa (Figura 6), o limite de solubilidade do carbono na austenita é atingido, o que diminui consideravelmente sua difusão, e leva a um rápido aumento na espessura da “camada limite”. Com isso é observado uma diminuição abrupta da emissão dos átomos de ferro, e um acréscimo na intensidade das linhas espectrais do carbono, que passam a ser desorvidos.

Figura 6 - Esquema do transporte de massa e estrutura da camada limite na cementação a plasma.



Fonte: (SMIRNOV; RYZHOV, 1993).

(RIE; MENTHE; WÖHLE, 1998) também utilizaram a técnica de espectrometria óptica para caracterizar o processo de dissociação do metano em uma descarga $Ar-H_2-CH_4$ durante a cementação a plasma. Esses autores, identificaram as seguintes espécies como sendo as dominantes no processo:

- Moléculas excitadas de CH com bandas moleculares em 314,41 e 431,42 nm;
- Moléculas excitadas C_2 com banda molecular em 501,50 nm;

- Átomos excitados de carbono com linha de emissão em 491,21 nm;
- Íons de carbono com linhas de emissão em 387,17 e 426,70 nm.

Onde a maior intensidade de emissão observada foi a das moléculas excitadas de CH. Por outro lado, as linhas de emissão de outras moléculas de hidrocarbonetos não foram identificadas (C_xH_y ; $x \geq 1$, $y > 1$).

A identificação das espécies excitadas via espectroscopia óptica no trabalho de (RIE; MENTHE; WÖHLE, 1998) reiterou os estudos de Dexter e Edenhofer apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b). Segundo Dexter, a excitação promove uma intensa diminuição da energia de ativação para a quimissorção, o que promoveria o aumento da taxa de cementação no processo a plasma.

Ao sumarizar os trabalhos apresentados nota-se que uma extensa gama de abordagens busca elucidar os mecanismos da cementação a plasma e da transferência de carbono para a superfície. Algumas dessas abordagens são complementares, outras divergentes. No entanto, é importante considerar que o processo de cementação a plasma aconteça por meio de uma parcela individual de cada mecanismo e, que a descarga de plasma promova o aumento da energia livre de superfície, acelerando os processos de quimissorção.

3.1.2 Parâmetros de controle da cementação a plasma

O fluxo de carbono na cementação a plasma é função da temperatura, da diferença de potencial e corrente elétrica e, dos parâmetros relacionados aos gases, como composição, fluxo e pressão (JACOBS; LAW; RIBET, 1985), (LI *et al.*, 2004).

3.1.2.1 Temperatura

O aumento da temperatura acarreta no aumento da extensão da camada cementada e também na quantidade de carbono na superfície, consequência do aumento da difusividade do carbono e de sua solubilidade na austenita. Além disso, em estudos de cementação a plasma sem aquecimento resistivo auxiliar, a temperatura mostrou influenciar o fluxo de carbono em direção a superfície (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984), (ARAÚJO, 1999). Isso ocorre porque nesses tratamentos o aquecimento é promovido pelo plasma, e o aumento de correntes e potência de plasma aumenta a taxa de decomposição

térmica dos gases de cementação, elevando o fluxo de carbono em direção a superfície (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b).

Por tratar-se de um processo termoquímico difusivo, o tempo por sua vez, influencia o fluxo e a difusão do carbono, fazendo com que a espessura da camada cementada seja função da raiz quadrada do tempo (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984), (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b).

3.1.2.2 Variáveis dos gases (composição, fluxo e pressão)

Para (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b) os principais gases utilizados na cementação a plasma são o metano e o propano, algumas vezes diluídos com hidrogênio e/ou argônio. O potencial de cementação do propano é superior ao do gás metano, uma vez que o propano apresenta três vezes mais carbono em sua molécula (ARAÚJO, 1999). É interessante destacar que o plasma pouco influencia os perfis de carbono das amostras cementadas com propano, entretanto, a situação mostra-se bem diferente na utilização do metano, onde a descarga acarreta no aumento da transferência do carbono e a penetração do mesmo nas superfícies tratadas.

O fluxo e a pressão do gás também exercem um papel no potencial de carbono, entretanto, menos pronunciado do que a composição química do gás (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b).

De acordo, com Yuyuan apud (ARAÚJO, 1999) há uma relação linear entre a quantidade de carbono ativo produzido e a quantidade de metano na mistura gasosa. Todavia, Zhao e Gondesén apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b) descrevem que essa relação é válida até que um fluxo crítico mínimo seja atingido, acima disso a influência do fluxo não é mais representativa. Isso acontece porque ao aumentar o fluxo de gás e manter a pressão constante, o tempo de permanência das moléculas no reator é reduzido, diminuindo o tempo de reação e, conseqüentemente, a taxa de decomposição do gás.

O efeito da pressão na oferta de carbono é discrepante na literatura, provavelmente relacionado à dificuldade de se isolar o efeito da variação da pressão da variação da corrente e da diferença de potencial. Para Schnatbaum apud (ARAÚJO, 1999) a relação mostra-se linear, enquanto que para Yuyuan apud (ARAÚJO, 1999) e Gondesén apud (EDENHOFER; GRAFEN, 2001b) existe um valor ótimo situado em 400 Pa, acima disso o fluxo de carbono tende a diminuir.

3.1.2.3 DDP e corrente

No processo de cementação a plasma, a oferta de carbono depende dos processos colisionais que acontecem na descarga. O aumento da DDP e da corrente promove o aumento da densidade eletrônica e da energia dos elétrons, acrescendo o fluxo de carbono em direção a superfície tratada (ARAÚJO, 1999). Isso fica evidente no trabalho de (RIE; MENTHE; WÖHLE, 1998), ao observarem por meio de espectroscopia de emissão óptica o aumento da intensidade das linhas de espécies neutras e ionizadas de carbono, assim como, das bandas das moléculas C_2 e CH com o aumento da DDP. Segundo esses autores, a intensidade das linhas é diretamente proporcional a densidade de espécies excitadas, a densidade eletrônica e, a energia dos elétrons, podendo ser relacionada ao fluxo de carbono.

3.1.3 Cementação a plasma em baixas temperaturas

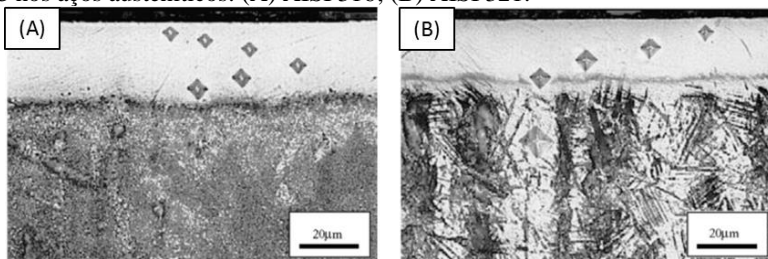
Por se tratar de um processo difusivo, grande parte dos estudos de cementação a plasma encontrados na literatura ainda são focados em temperaturas onde a região austenítica é estável. No entanto, a diminuição dessas temperaturas de tratamento possibilita sobretudo a redução das perdas dimensionais e de processos posteriores.

Dentro dos estudos existentes acerca da cementação a plasma em baixas temperaturas, o endurecimento de aços inoxidáveis tem apresentado o maior foco, por tratar-se de uma alternativa na prevenção do fenômeno de sensitização.

(SUN, 2005) e (SOUZA *et al.*, 2009) estudaram a cementação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos em baixas temperaturas. Nesses estudos, as camadas cementadas eram formadas por uma solução sólida supersaturada de carbono (conforme mostra a Figura 7), denominada austenita expandida. Assim, a dureza dessas camadas é atribuída à expansão do parâmetro de rede, e, por consequência, à introdução de tensões residuais compressivas no retículo expandido.

De forma semelhante, acontece aos aços inoxidáveis martensíticos. (SCHEUER *et al.*, 2012) mostraram que para esses materiais as camadas cementadas são compostas por martensita expandida e cementita, e segundo os autores, a técnica também mostra-se eficiente na prevenção da precipitação de carbonetos de cromo.

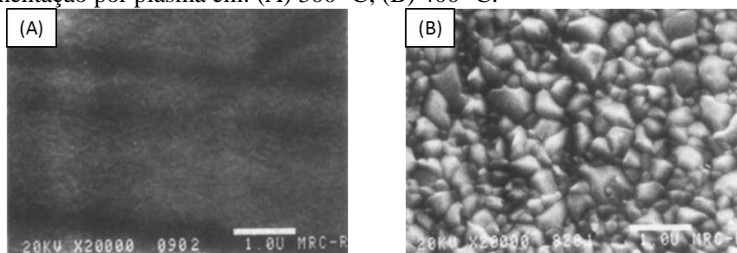
Figura 7 - Seção transversal mostrando a camada cementada a plasma em 475 °C nos aços austeníticos: (A) AISI 316; (B) AISI 321.



Fonte:(SUN, 2005).

Os tratamentos de cementação a plasma em baixas temperaturas também são observados na formação de filmes finos de cementita. (LI; O'KEEFE; JAMES, 1990) utilizaram plasma de rádio frequência para cementar ferro puro entre 225 e 400 °C, e observaram a formação de camadas finas de cementita (Fe_3C) com a morfologia da superfície influenciada pela temperatura de tratamento, Figura 8.

Figura 8 - Superfície dos filmes de Fe_3C formados sobre o ferro através da cementação por plasma em: (A) 300 °C; (B) 400 °C.



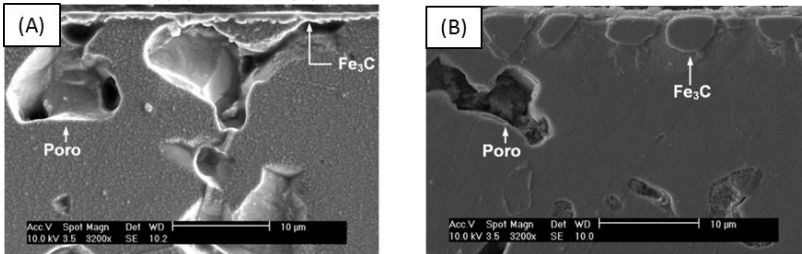
Fonte: (LI; O'KEEFE; JAMES, 1990).

Os autores propuseram um mecanismo de formação dessas camadas, análogo ao modelo de camada limite de (SMIRNOV; RYZHOV, 1993). No início do processo há átomos de ferro do substrato suficientes para a formação de uma fina camada de cementita, atribuída principalmente à baixa solubilidade e difusividade do carbono nessas temperaturas. Entretanto, ao longo do tempo de tratamento há cada vez menos átomos de ferro disponíveis para a formação da camada, ao passo de tornarem-se escassos. Como resultado, há a formação de uma camada de carbono (fuligem) sobre a camada cementada.

Recentemente (LAMIM *et al.*, 2015) investigaram o processo de cementação de ferro puro sinterizado em baixas temperaturas em plasma DC. A morfologia das camadas cementadas mostrou-se fortemente influenciada pela temperatura de tratamento, como observado na Figura 9. As baixas temperaturas e os teores de metano utilizados na mistura gasosa levaram a formação de uma fina camada de fuligem sobre a superfície após os tratamentos, como evidenciado anteriormente por (LI; O'KEEFE; JAMES, 1990).

Os tratamentos realizados a 500 °C promoveram a formação de uma camada fina e homogênea de cementita (Figura 9A), com a espessura influenciada pelo tempo de tratamento. Tais camadas assemelham-se àquelas observadas por (CARPENE; SCHAAF, 2002) e mais tarde por (DAMIN, 2015), estando relacionadas a baixa difusividade e solubilidade do carbono no α -Fe na temperatura de tratamento.

Figura 9 - Seção Transversal das camadas cementadas formadas em ferro puro sinterizado em: (A) 500 °C; (B) 700 °C.



Fonte: (LAMIM *et al.*, 2015).

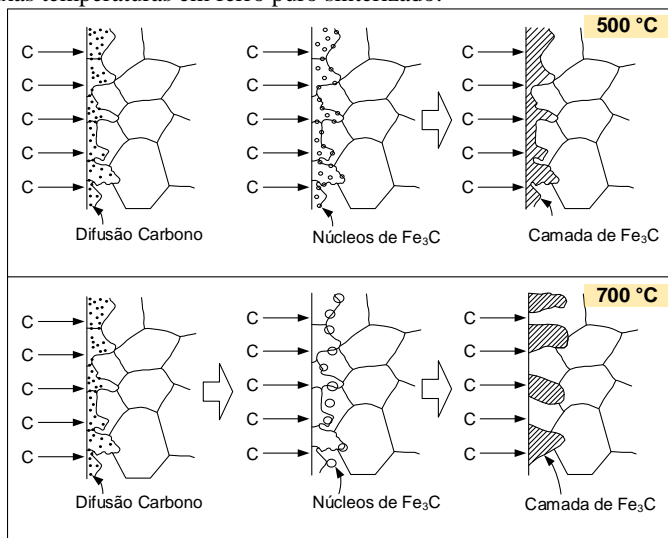
As camadas cementadas obtidas a 700 °C, por sua vez, mostraram-se descontínuas, formadas por partículas irregulares de cementita, (Figura 9B). Segundo os autores, a difusão do carbono a 700 °C e 500 °C acontece nas mesmas condições no início do processo da cementação. Entretanto, a maior difusividade a 700 °C, leva a difusões laterais e para o interior do substrato mais pronunciadas, o que somado a maior solubilidade do carbono nessa temperatura, reduz o número de núcleos de cementita formados. Esse mecanismo resulta na formação da camada descontínua e de maior espessura observada nos tratamentos a 700 °C. A Figura 10 esquematiza o modelo de crescimento das camadas nas diferentes temperaturas.

A influência do teor de metano (0,5, 1 e 2%) da mistura cementante foi avaliada por (MELLO, 2015) na cementação de ferro puro sinterizado a 500 °C. Observou-se em todas as condições a formação de camadas de

cementita semelhante as apresentadas por (LAMIM *et al.*, 2015). No entanto, o tratamento com 2% de metano apresentou a maior espessura de camada e a menor deposição de fuligem na superfície, levando a acreditar que a fuligem possa atuar como uma barreira na penetração do carbono ativo, e influencie diretamente na formação da camada cementada.

Além disso, (MELLO, 2015) evidenciou que o pulso do metano durante o tratamento de cementação, promove um aumento na espessura da camada cementada e melhora a regularidade da mesma. Essa constatação foi relacionada ao fato de que durante o período de corte do gás cementante, a saturação do carbono na superfície e a formação de fuligem sejam reduzidas, como previamente discutido nos trabalhos (EDENHOFER; GRAFEN, 2001a) e (ARAÚJO, 1999).

Figura 10 - Representação esquemática da formação das camadas cementadas em baixas temperaturas em ferro puro sinterizado.



Fonte: (LAMIM *et al.*, 2015).

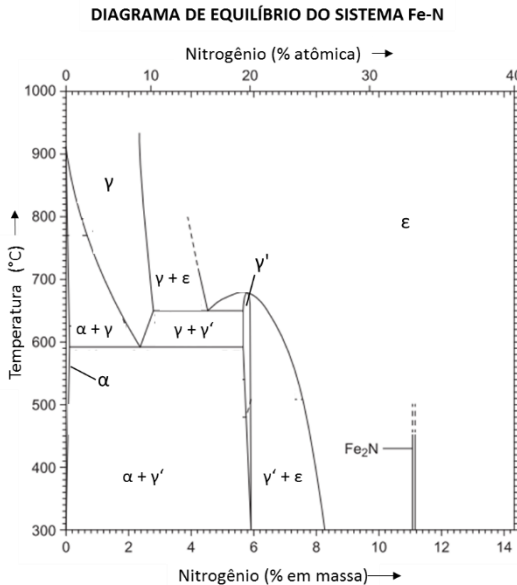
3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

O tratamento termoquímico de nitretação consiste na introdução de nitrogênio na forma atômica, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas. A importância tecnológica desse tratamento está na pronunciada elevação da dureza da superfície e, com isso o aumento da resistência ao

desgaste, corrosão e à fadiga dos componentes nitretados (NUNES et al., 1999), (MITTEMEIJER, 2013).

A interação do nitrogênio com o ferro e/ou elementos de liga presentes, promove a formação de nitretos que modificam as propriedades físicas e superficiais dos componentes. O diagrama de equilíbrio Fe-N (Figura 11) elucida as fases envolvidas no processo de nitretação convencional, e suas respectivas regiões de estabilidade em função da temperatura e da composição das mesmas.

Figura 11 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-N.

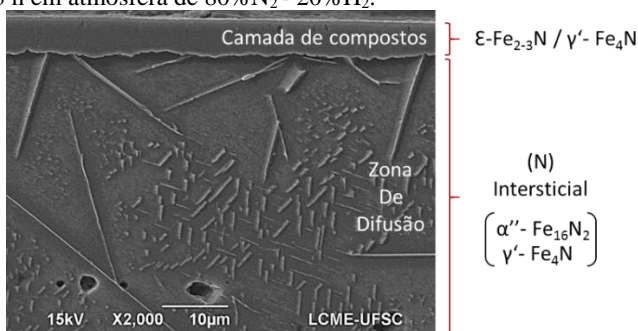


Fonte: Adaptado de (MITTEMEIJER, 2013).

As características da superfície nitretada dependem da composição química do aço, dos parâmetros de processo, como tempo e temperatura e, sobretudo do potencial nitretante do meio de tratamento (MITTEMEIJER, 2013). Com isso, de acordo com (COLIJN; MITTEMEIJER; ROZENDAAL, 1983) e (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) o aspecto microestrutural de componentes nitretados pode ser subdividido em duas zonas ou sub-camadas distintas, conforme esquematizado na Figura 12:

- 1) **Camada de compostos:** camada mais externa, podendo ser monofásica (γ' -Fe₄N ou ϵ -Fe₂₋₃N) ou polifásica (γ' -Fe₄N + ϵ -Fe₂₋₃N + Nitretos de elementos de liga). Apresenta elevada dureza e por isso está associada com a melhoria das propriedades de resistência ao desgaste e corrosão;
- 2) **Zona de difusão:** camada situada abaixo da camada de compostos, formada pela saturação da ferrita pelo nitrogênio, a precipitação de nitretos muito finos e resistentes a coalescência (α'' -Fe₁₆N₂ e γ' -Fe₄N) e a consequente geração de tensões residuais. Contribui significativamente na melhoria das propriedades de resistência de desgaste e fadiga.

Figura 12 – Micrografia transversal de ferro puro sinterizado nitretado a plasma a 500 °C por 3 h em atmosfera de 80%N₂ - 20%H₂.



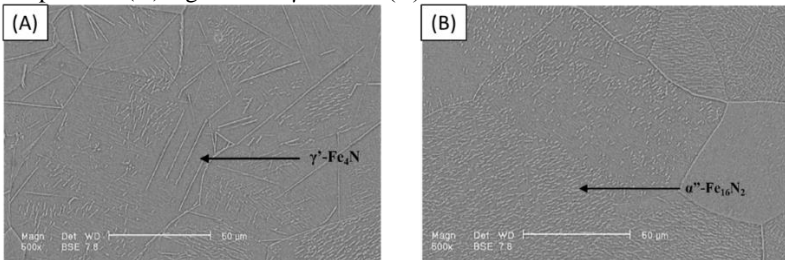
Fonte: Autor.

A fase γ' -Fe₄N é favorecida por atmosferas com baixo teor de nitrogênio e isentas de carbono. Esse nitreto apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo estável para uma estreita faixa de solubilidade (5,7 a 6,1 % em massa) (JACK, 1973) (JACOBS; RECHENBACH; ZACHWIEJA, 1995). Conforme ilustrado na Figura 13A esses nitretos apresentam-se em forma de “agulhas” ou “placas”.

A precipitação do nitreto ϵ -Fe₂₋₃N inicia-se com teores de nitrogênio de aproximadamente de 6,1 % em massa, dessa forma sendo favorecida por atmosferas com elevados teores de nitrogênio e a presença de carbono. Essa fase pode dissolver até 11,5% em massa de nitrogênio em temperaturas abaixo de 500 °C e apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (JACOBS; RECHENBACH; ZACHWIEJA, 1995), (MITTEMEIJER, 2013).

Os nitretos α'' -Fe₁₆N₂ podem formar-se no interior da matriz de ferro em temperaturas entre 450 e 500 °C, apresentando-se como precipitados pequenos e finamente dispersos, conforme mostra a Figura 13B. Essa fase possui estrutura cristalina tetragonal de face centrada, e de acordo com JACK apud (BENDO, 2013) precede a formação de γ' -Fe₄N e α -Fe.

Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando em detalhes os precipitados: (A) Agulhas de γ' -Fe₄N (B) α'' -Fe₁₆N₂



Fonte: (BENDO, 2013).

Dentre os processos industriais de nitretação mais utilizados encontram-se a nitretação a gás, a nitretação em banho de sal e a nitretação a plasma. BERGHAUS apud (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984) foi o primeiro a indicar as vantagens dos tratamentos termoquímicos a plasma ao estudar o processo de nitretação em 1930. No entanto, o aprimoramento comercial da técnica só foi retomado na década de 70 quando os sistemas de controle e equipamentos industriais tornaram-se disponíveis no mercado (BOOTH; FARRELL; JOHNSON, 1984).

Além das conhecidas e discutidas vantagens do processo a plasma (excelente repetibilidade, redução do tempo e temperatura de tratamento, consumo de gás) o maior controle no processo possibilita um maior controle da microestrutura e do crescimento da camada nitretada em relação aos processos convencionais de nitretação (BOCCHINI *et al.*, 1990) (METIN; INAL, 1987). Sendo assim, há uma maior possibilidade de modificação das diferentes zonas da camada nitretada, ao passo de obter uma estrutura e/ou outra (ϵ , γ'), e até mesmo evitar a formação da camada de compostos. Além disso, a nitretação a plasma mostra-se ainda mais adequada para componentes fabricados via metalurgia do pó por duas razões, (BORBA *et al.*, 1999), (MALISKA *et al.*, 2001):

- No caso da nitretação em banhos de sais, os poros tendem a favorecer o acúmulo de sais no ferro, aumentando os riscos de corrosão e também desses sais virem a atuar como abrasivos ao longo do uso do componente;
- No caso da nitretação gasosa, os contornos dos poros atuam como zonas preferenciais para a formação de precipitados de nitretos de ferro, gerando heterogeneidades na peça e consequente fragilidade.

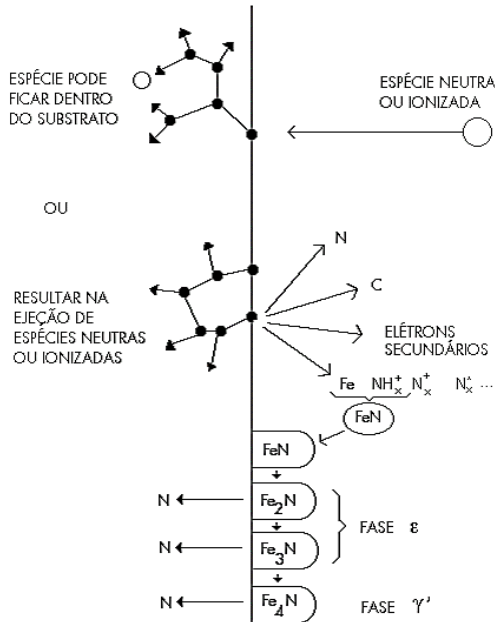
3.2.1 Cinética e mecanismo da nitretação a plasma

A complexidade das espécies presentes na descarga nitretante, somado aos fenômenos de interação dessas com a superfície tratada, faz com que ainda não exista um modelo único que esclareça o mecanismo de nitretação via plasma. Diferentes abordagens são citadas na literatura, entre estas: ativação da superfície; pulverização catódica; adsorção de partículas neutras e iônicas e; a implantação iônica (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

Dentre as abordagens, há o consenso de que haja a ativação da superfície por meio do bombardeamento iônico, e esse seja um dos pontos-chaves do mecanismo de nitretação a plasma. Esse bombardeamento remove impurezas que possam dificultar a difusão do nitrogênio para o substrato, aumenta a densidade de defeitos e a temperatura da superfície. A soma desses efeitos, promove o aumento da energia livre de superfície e acelera os processos de difusão e quimissorção (HUDIS, 1973), (METIN; INAL, 1987), WIERZCHON apud (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

O modelo mais discutido é baseado na pulverização catódica e é descrito no trabalho de Kolbel, realizado entre 1965 e 1968. De acordo com esse modelo (Figura 14), íons de nitrogênio são acelerados em direção a superfície, promovendo defeitos na rede e o arrancamento de átomos de ferro. Esses átomos de ferro são lançados para a atmosfera reativa do plasma, e formam o composto FeN que deposita-se na superfície. Por tratar-se de um composto termicamente instável, o nitreto FeN dissocia-se formando nitretos menores e mais estáveis (Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N), liberando átomos de nitrogênio capazes de difundir-se para o substrato (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo de nitretação segundo Kolbel.



O modelo de pulverização catódica de Kolbel é reiterado na literatura por outros autores como (LI; MANORY, 1999), Keller apud (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993), Edenhofer apud (METIN; INAL, 1987) e (METIN; INAL, 1987). Esses dois últimos, no entanto, sugerem que o mecanismo chave está na formação instantânea de precipitados de ξ (Fe_2N) na superfície, e sua subsequente decomposição para ε (Fe_3N) ou γ' (Fe_4N).

(METIN; INAL, 1987) observaram que o crescimento da camada nitretada a plasma não segue um comportamento parabólico com o tempo. De acordo com os autores, no início do processo a alta concentração de ferro na superfície promove uma alta taxa de formação de nitretos. Entretanto, ao longo do tempo, a taxa de formação de nitretos decresce, pois a concentração de ferro diminui com a formação da camada nitretada na superfície.

A abordagem da adsorção no mecanismo de nitretação a plasma surge no trabalho de (HUDIS, 1973), com o auxílio da técnica de

espectrometria de massa. Segundo o autor, uma superfície eletricamente isolada e imersa em uma descarga de rádio frequência não será nitretada, mesmo na presença de nitrogênio atômico gerado pela descarga. Sendo assim, (HUDIS, 1973) conclui que o mecanismo essencial da nitretação a plasma é o bombardeamento iônico e a adsorção de íons NH_j^+ na superfície de tratamento, contrariando a formação de FeN na fase gasosa proposta por Kolbel.

No entanto, essa afirmação foi revogada por (TIBBETTS, 1974), ao nitretar ferro puro e aço 1020 repelindo as espécies carregadas por uma grade carregada positivamente. Dessa forma, para (TIBBETTS, 1974) a nitretação a plasma ocorre principalmente pela adsorção de espécies neutras na superfície, possivelmente átomos de nitrogênio e moléculas de N_2 .

Ainda na abordagem da adsorção, (SZABO; WILHELMI, 1984) propõem a formação de uma camada limite de FeNH_{2-3} , e não FeN como proposto por Kolbel. A formação dessa camada limite seria o resultado da adsorção de NH_x na superfície e, sua decomposição desempenharia o fornecimento de nitrogênio atômico ativo necessário para a formação da camada nitretada e, o controle do gradiente de difusão para o substrato.

A abordagem da implantação iônica no mecanismo de nitretação a plasma é discutida nos trabalhos de CHIHAYA apud (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993), ROBERTSON apud (SOKOLOWSKA et al., 2001) e (SOKOLOWSKA et al., 2001). Para esse último, a principal diferença entre a nitretação a plasma e a gás, é sua elevada quantidade de nitrogênio na frente de difusão, resultado principalmente da implantação de íons N^+ na superfície.

(KEDDAM, 2007) modelou a cinética de crescimento da camada de compostos na nitretação a plasma de ferro puro, usando um modelo derivado das Leis de Fick. O autor propõe que o primeiro nitreto a formar na superfície do material é a fase γ' (Fe_4N), seguida pela fase ε (Fe_{2-3}N), cuja formação está relacionada a maiores potenciais de nitrogênio na superfície. Assim, a constante da taxa de crescimento é menor para a fase ε do que para a γ' .

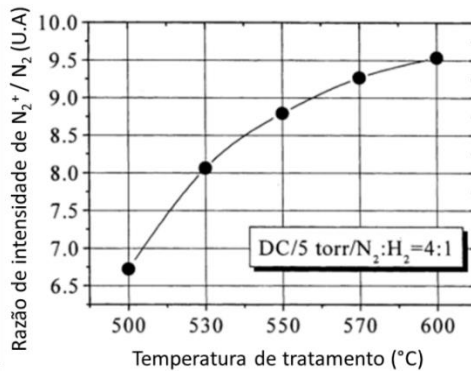
Embora haja divergência entre algumas das abordagens aqui apresentadas, (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) conclui que o mecanismo da nitretação a plasma e os processos de transferência de nitrogênio para a superfície, são resultados dos diferentes mecanismos que acontecem em paralelo uns aos outros. A contribuição individual de cada mecanismo é afetada principalmente pelos parâmetros de processos e o material a ser nitretado.

3.2.2 Parâmetros de controle da nitretação a plasma

Os parâmetros de controle de processo que influenciam na nitretação a plasma são análogos aos apresentados para a cementação a plasma (SKONIESKI *et al.*, 2008). A influência de tais parâmetros na formação da camada nitretada, pode ser relacionada com a intensidade de emissão ou a razão da intensidade das espécies ativas N_2^+ e N_2 durante a nitretação (JEONG; KIM, 2001) (KIM; KIM; HAN, 2002).

A temperatura de tratamento está intrinsicamente relacionada à difusividade atômica, e por isso influencia diretamente na espessura da camada de compostos e na extensão da zona de difusão. Além disso, (JEONG; KIM, 2001) mostraram que o aumento da temperatura aumenta a razão de intensidade de N_2^+ / N_2 , ou seja, a densidade de formação de N_2^+ é relativamente mais pronunciada do que a de N_2 em temperaturas mais altas (Figura 15). Este fato, portanto, contribui similarmente às maiores espessuras das camadas nitretadas observadas em temperaturas mais elevadas.

Figura 15 - Influência da temperatura de nitretação a plasma na razão N_2^+ / N_2 .



Fonte: (JEONG; KIM, 2001).

Enquanto os parâmetros como tempo e temperatura influenciam na profundidade da zona de difusão, a mistura gasosa utilizada na nitretação a plasma afeta a composição química da camada de compostos. Para o processo de nitretação industrial, a mistura de nitrogênio e hidrogênio é a mais comum. A adição de metano ou dióxido de carbono na mistura, é especialmente utilizada no tratamento de componentes automotivos quando deseja-se a formação de uma camada majoritariamente ϵ ,

constituindo o tratamento conhecido como nitrocementação (REMBGES; OPPEL, 1993).

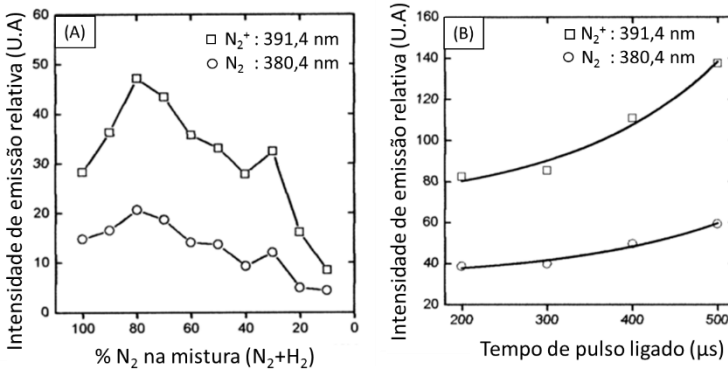
Variações nas proporções de H_2 e N_2 na mistura gasosa, promovem grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas (SKONIESKI *et al.*, 2008). Teores elevados de nitrogênio (80-90%) conduzem a maiores zonas de difusão e camadas de compostos mais espessas, com predominância da fase ϵ (BELL; SUN; SUHADI, 2000). A adição de uma pequena quantidade (1-2%) de metano em misturas com alto teor de nitrogênio, favorece a formação da fase ϵ e promove uma redução da espessura da camada de compostos. Este fenômeno foi anteriormente observado e explicado por CHEN e CHANG apud (SKONIESKI *et al.*, 2008), como uma provável diminuição da atividade do nitrogênio na atmosfera nessas condições.

O efeito do percentual de N_2 em uma mistura nitretante de N_2+H_2 , é melhor observado por meio do monitoramento da densidade de espécies ativas de nitrogênio com a espectroscopia de emissão óptica. (KIM; KIM; HAN, 2002) indicaram que a adição de aproximadamente 20% de H_2 , promove um importante aumento na emissão das espécies N_2^+ e N_2 , como visto na Figura 16A. Esse fato estaria relacionado a um aumento no coeficiente de emissão de elétrons secundários, que por consequência elevaria a intensidade das emissões de íons e espécies neutras de nitrogênio.

O aumento na espessura da camada de compostos e da zona de difusão é igualmente observado com o aumento da pressão do gás no trabalho de (JEONG; KIM, 2001). Os autores observaram que o aumento da pressão promove um acréscimo na intensidade de emissão das espécies N_2^+ e N_2 , sendo mais notável para a espécie N_2^+ . Assim, o aumento da pressão promove uma maior densidade de espécies favoráveis à nitretação, as quais tem sua energia cinética diminuída devido a diminuição do livre caminho médio. Como consequência, o efeito da deposição é mais pronunciado do que o bombardeamento iônico e observa-se o aumento na espessura das camadas nitretadas.

De forma semelhante, (JEONG; KIM, 2001) e (KIM; KIM; HAN, 2002) mostraram que o aumento do tempo de pulso ligado da descarga de plasma, promove um acréscimo na intensidade de emissão das espécies N_2^+ e N_2 (Figura 16B). Além disso, o aumento do tempo de pulso ligado promove o aumento do sputtering do substrato e da densidade de potência.

Figura 16 - Espectro de intensidade de emissão das espécies N_2^+ e N_2 : (A) Influência da concentração de N_2 , (B) Influência do tempo de pulso ligado

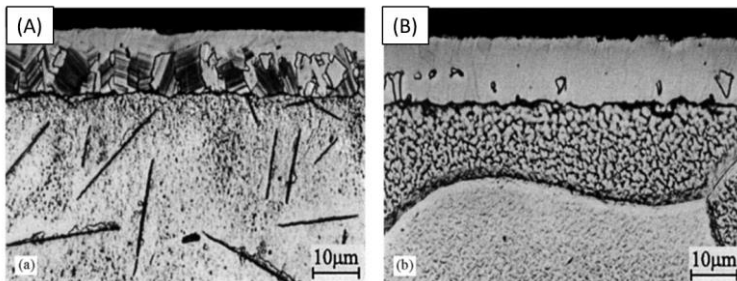


Fonte: (KIM; KIM; HAN, 2002).

A taxa de resfriamento é outro parâmetro de controle que merece atenção nos tratamentos de nitretação, pois tem efeito direto na cinética de transformação e decomposição das fases das camadas nitretadas (BELL; SUN; SUHADI, 2000). Assim sendo, pode-se dizer que a taxa de resfriamento influencia na concentração das fases ϵ e γ' da camada de compostos. Teores mais elevados de fase ϵ são observados em processos com resfriamento mais rápidos, uma vez que o resfriamento lento favorece a precipitação de α -Fe e a transformação de ϵ para γ' , diminuindo o teor de ϵ (ALVES *et al.*, 2007).

De acordo com (BELL; SUN; SUHADI, 2000), para a obtenção de uma camada monofásica ϵ , é essencial a utilização de taxas de resfriamento elevadas, como a têmpera em óleo ou a gás. A Figura 17 compara a seção transversal de amostras nitretadas a plasma com diferentes taxas de resfriamento, onde observa-se que resfriamentos lentos promovem a decomposição da parte inferior da camada ϵ para a fase γ' , e modificam também a morfologia da zona de difusão.

Figura 17 - Seção transversal mostrando camadas de compostos formadas por nitrocementação ($N_2 + H_2 + CO$) em $570\text{ }^\circ\text{C}$ com: (A) resfriamento lento; (B) resfriamento rápido por têmpera em óleo.

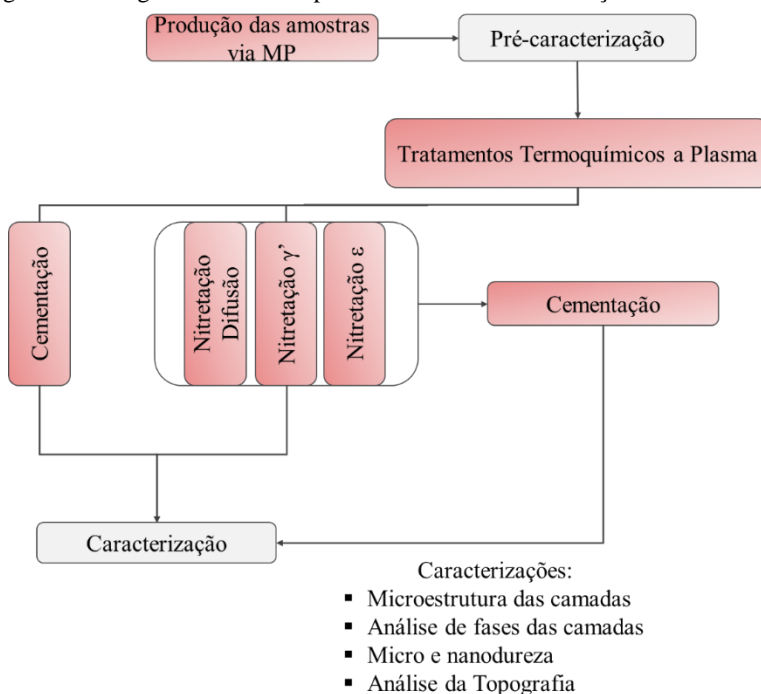


Fonte:(BELL; SUN; SUHADI, 2000).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado neste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 18, onde a rota de processamento e caracterização das amostras é apresentada. As três condições de nitretação (difusão, γ' e ϵ) representam os três tipos de camadas nitretadas obtidas para os posteriores tratamentos sequenciais de nitretação-cementação.

Figura 18 - Diagrama da rota de processamento e caracterização do estudo.



Fonte: Autor.

4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS VIA METALURGIA DO PÓ

As amostras de ferro puro utilizadas nesse estudo foram produzidas no Laboratório de Materiais (UFSC) via metalurgia do pó, seguindo a rota tradicional dessa técnica de processamento: mistura; compactação e; sinterização.

O pó de ferro puro utilizado como matéria-prima foi do tipo AHC 100.29, atomizado em água (Höganäs do Brasil Ltda), cujo tamanho de partícula varia entre 20 a 200 μm e o tamanho médio é de aproximadamente 100 μm . Os teores máximos de oxigênio e carbono são de 0,12 e 0,01 %, respectivamente.

O processo de mistura foi realizado em um misturador do tipo Y por 45 minutos, com o incremento de 0,8 % em peso de ácido esteárico na mistura, a fim diminuir o atrito entre as partículas de pó e destas com a matriz. Em seguida, as amostras foram compactadas com 500 MPa em uma prensa hidráulica (Gabrielli – L4 Press) com uma matriz unidirecional de duplo efeito, (BINDER, 2009a), produzindo amostras com 20 mm de diâmetro e 6 mm de altura.

A sinterização das amostras compactadas e a extração do ácido esteárico foi realizada pelo processo PADS – *Plasma-assisted debinding and sintering*, com as amostras posicionadas em potencial flutuante a fim de facilitar a extração do material orgânico e evitar a oxidação das amostras (KLEIN et al., 2013). Os parâmetros de sinterização utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de sinterização das amostras

DDP (V)	t_{on} (μs)	Fluxo (cm^3/min)	Mistura gasosa (%)	Pressão (Torr)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
400	20	500	80H ₂ - 20Ar	1	1125	1

Fonte: Autor.

4.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA

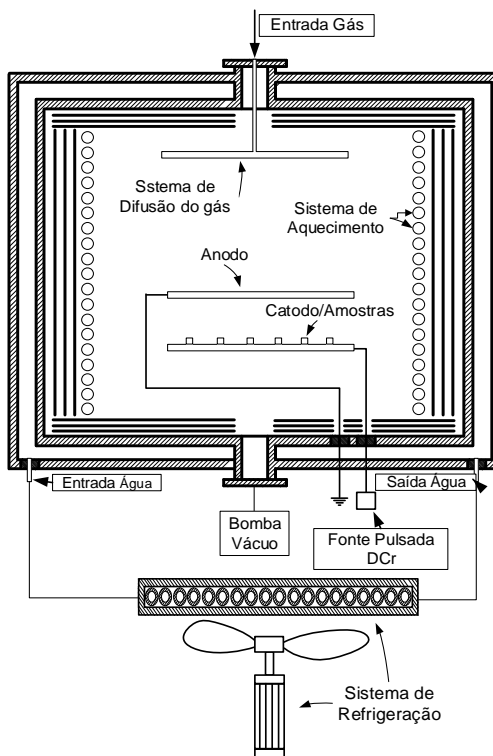
4.2.1 Reator a plasma

Os tratamentos superficiais de cementação e nitretação a plasma foram realizados em um reator a plasma de escala laboratorial (conforme mostra a Figura 19), cujo aquecimento das amostras é obtido com o auxílio de uma fonte resistiva auxiliar.

As amostras tratadas em plasma foram posicionadas sobre o cátodo na configuração interna do reator. Dessa forma, a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, somado à baixa pressão e à mistura de gases presente na câmara, promove a abertura de descarga luminescente de regime anormal, desejada para tratar a superfície das amostras.

O controle de temperatura é feito durante todos os tratamentos por meio da inserção de um termopar do tipo K (*chromel-alumel*) em uma amostra de referência.

Figura 19 - Esquema do reator a plasma utilizado nos tratamentos.



Fonte: (LAMIM et al., 2015).

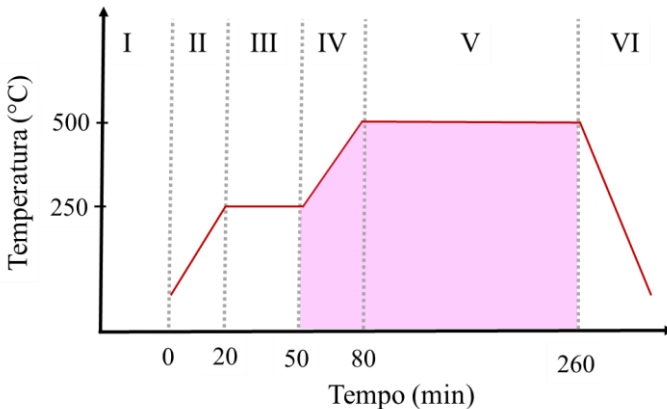
4.2.2 Ciclos de tratamentos termoquímicos a plasma

As faces escolhidas para serem cementadas, as quais são expostas ao plasma, foram previamente lixadas (400 – 1200 *mesh*) e polidas (suspensão de alumina 1 μm). De acordo com (LAMIM, 2013) esse procedimento sela parte da porosidade superficial advinda da metalurgia do pó, promovendo uma superfície mais regular e homogênea para medição das camadas. Além disso, essa etapa simula a operação complementar de calibragem realizadas em grande parte dos componentes produzidos via metalurgia do pó.

A visão operacional dos tratamentos termoquímicos a plasma deste estudo encontra-se na Figura 20, onde o processo está dividido em seis etapas:

- **Etapa I:** evacuação do reator até pressões na ordem de 10^{-2} Torr;
- **Etapa II:** aquecimento até a temperatura de 250 °C;
- **Etapa III:** patamar de 30 minutos em 250 °C com o objetivo de remover gases adsorvidos nas paredes do reator e na superfície das amostras. Nas três primeiras etapas não há plasma estabelecido e o reator encontra-se em baixas pressões;
- **Etapa IV:** aquecimento até a temperatura de tratamento desejada, com a simultânea limpeza das amostras em descarga luminescente anormal de hidrogênio (H_2). A limpeza é promovida por meio do bombardeamento de íons de hidrogênio na superfície das amostras e se apresenta como uma etapa essencial. Além disso, nessa etapa a pressão de trabalho é estabelecida progressivamente no interior do reator;
- **Etapa V:** patamar de realização dos tratamentos termoquímicos a plasma em 500 °C;
- **Etapa VI:** resfriamento em plasma de H_2 de pouca intensidade, a fim de evitar a oxidação das amostras.

Figura 20 - Visão operacional dos tratamentos termoquímicos a plasma do estudo.



Fonte: Autor.

A Tabela 2 apresenta os tratamentos realizados nesse estudo e seus respectivos códigos de identificação utilizados ao longo desse trabalho. Foram realizados quatro tipos de tratamentos únicos: cementação (CE), nitretação difusão (ND), nitretação γ' (NG) e nitretação ε (NE). Adicionalmente, de forma avaliar a influência dos diferentes tratamentos de nitretação nas camadas cementadas, realizou-se tratamentos de cementação sobre as três condições de nitretação descritas anteriormente, formando os tratamentos sequenciais ND-CE, NG-CE e NE-CE.

Tabela 2 - Tratamentos termoquímicos a plasma estudados.

Tipo de Tratamento	Identificação
Cementação	CE
Nitretação Difusão	ND
Nitretação γ'	NG
Nitretação ε	NE
Nitretação Difusão + Cementação	ND-CE
Nitretação γ' + Cementação	NG-CE
Nitretação ε + Cementação	NE-CE

Fonte: Autor.

Diferença de potencial, temperatura, tempo de pulso ligado e fluxo de gases foram mantidos constantes em todos os tratamentos termoquímicos, sendo 500 V, 500 °C, 100 μ s e 240 cm³/min, respectivamente. Esses parâmetros foram escolhidos para dar sequência aos estudos de (LAMIM et al., 2015).

Os demais parâmetros dos tratamentos encontram-se resumidos na Tabela 3. A mistura gasosa da cementação é a mesma utilizada por (MELLO, 2015) em seu trabalho e, as misturas gasosas das nitretações foram determinadas por estudos complementares para a validação de cada fase desejada.

Tabela 3 - Parâmetros dos tratamentos termoquímicos a plasmas realizados

Tipo de Tratamento	Mistura gasosa (%)	Pressão (Torr)	Tempo (h)
Cementação	2CH ₄ – 98H ₂	5	3
Nitretação Difusão	1N ₂ – 99H ₂	3	3
Nitretação γ'	10N ₂ – 90H ₂	3	3
Nitretação ε	90N ₂ – 9H ₂ – 1CH ₄	3	3

Fonte: Autor.

Com o intuito de dificultar a formação da camada de compostos, o tratamento de Nitretação Difusão (ND) teve o resfriamento (Etapa VI – Figura 20) realizado de forma controlada e mais lenta, com taxa de 2,5 °C/min (mínima possível no sistema utilizado). Para os demais tratamentos, o aquecimento resistivo foi desligado ao fim do tratamento e as amostras resfriadas em plasma de H₂.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Microestrutura das camadas

A análise microestrutural das camadas foi realizada por meio da preparação metalográfica das seções transversais das amostras, ataque químico em reagente Nital 2% e, posterior análise em microscópio óptico (*Olympus BX60M*) e microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV).

Para cada etapa da preparação metalográfica, foram necessárias uma série de cuidados a fim de conservar a integridade das camadas formadas nos tratamentos. Esses cuidados incluíram a realização do corte em cortadeira de precisão com disco adiamantado, o envolvimento das amostras em lâmina de cobre recozida e, a utilização de resina de alta dureza no embutimento. Além disso, durante o lixamento manteve-se as camadas formadas na direção contrária ao sentido de rotação da politriz.

As profundidades das camadas de difusão e as espessuras das camadas compostas foram mensuradas via MO e MEV para 1 amostra de cada tratamento estudado. Os valores apresentados representam a média aritmética de no mínimo 20 medições e seus respectivos desvios padrão.

É importante salientar que para a visualização em MEV e a medição da espessura das camadas cementadas dos tratamentos NG-CE e NE-CE, foi necessário interromper a preparação metalográfica na etapa de lixamento (1200 mesh), e prosseguir direto para o ataque químico. Esse procedimento foi adotado ao perceber que a etapa de polimento favorecia o deslocamento da fina camada cementada.

4.3.2 Estrutura das camadas

A análise estrutural das camadas cementadas e nitretadas foi realizada através da difração de raios-X por incidência rasante em um difratômetro Shimadzu XRD6000, com radiação K α do cobre. Essa

técnica é útil para o estudo de superfícies e interfaces pois evita a contribuição do substrato na caracterização estrutural das camadas. Nesse estudo, utilizou-se dois ângulos de incidência, 1° e 3°, com o intuito de avaliar as fases presentes em função da profundidade de análise.

A faixa de varredura situou-se entre 35 a 60°, com velocidade de 1°/min. Os difratogramas adquiridos, por sua vez, foram analisados com o auxílio do software Crystallographica Search- Match 3.1.0 e o banco de dados ICDD PDF-2 2001.

4.3.3 Topografia das camadas

A caracterização da topografia dos diferentes tratamentos foi realizada de forma qualitativa e quantitativa. A caracterização qualitativa foi feita através da aquisição de imagens da superfície das amostras em MEV (JEOL JSM-6390LV).

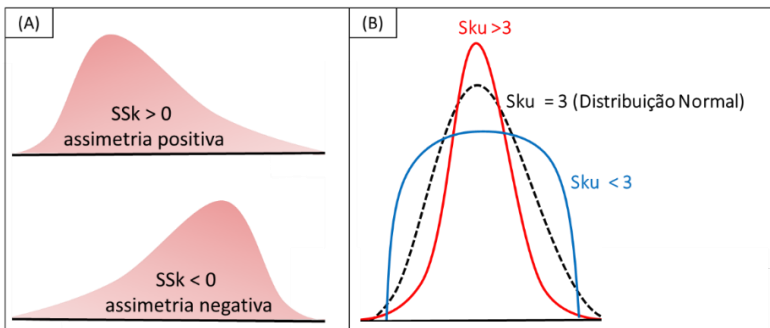
A caracterização quantitativa foi realizada por meio da obtenção e análise de parâmetros topográficos, adquiridos com o auxílio da técnica de interferometria óptica de luz branca. Para isso, utilizou-se um interferômetro Zygo Newview7300 com resolução lateral de 0,28 µm/ponto e resolução vertical de 0,1 nm. A análise dos dados topográficos foi realizada no *software Mountainsmap 7*, onde a obtenção dos parâmetros topográficos seguiu as seguintes etapas:

1. Preenchimento dos pontos faltantes – Etapa fundamental para as etapas posteriores, uma vez que as operações realizadas no software tratam-se de operações matemáticas. O preenchimento foi realizado através do método *neighborhood*, ou seja, o software calcula cada ponto faltante com base nos valores dos pontos vizinhos.
2. Remoção do fator de forma – Remoção de forma de um polinômio de grau 1, pois as amostras analisadas apresentavam superfícies planas.
3. Remoção da ondulação – Separação de ondulação da rugosidade, através da aplicação de um filtro Gaussiano com valor de *cutoff* de 80 µm.

Os valores de parâmetros topográficos apresentados representam a média da medição de 3 amostras, com área de análise igual a 0,25 mm² cada. Os parâmetros escolhidos para caracterizar as superfícies foram:

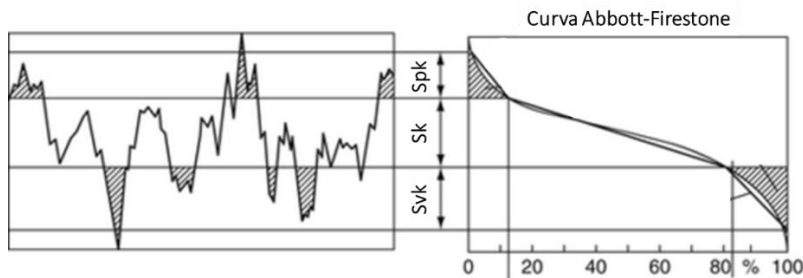
- **Sq:** É o desvio padrão das alturas em relação ao plano médio e por isso é relacionado à rugosidade.
- **Ssk:** Assimetria - É um parâmetro estatístico que mede a simetria, ou a ausência de simetria da função de distribuição das irregularidades da superfície. Uma distribuição simétrica apresenta Ssk igual a zero. Valores positivos indicam que a função de distribuição está deslocada para a direita, ou seja, a superfície apresenta altos picos sobre uma superfície mais plana. Valores negativos deslocam a função das irregularidades para a esquerda e sugerem que a superfície apresente vales profundos em platôs suaves (Figura 21A).
- **Sku:** Achatamento - É um parâmetro estatístico que mede a forma da função da distribuição das irregularidades, sendo relacionado a uniformidade dessa função. Uma distribuição normal apresenta valor de Sku igual a 3. Valores superiores a 3 indicam uma distribuição com mais picos e vales destoantes, valores inferiores a 3 uma distribuição mais plana (Figura 21B).
- **Sk, Spk e Svk:** São parâmetros funcionais derivados da curva Abbott-Firestone. Onde Sk representa a rugosidade do núcleo com os picos e vales predominantes retirados, Spk a altura do pico acima da rugosidade do núcleo e Svk a profundidade do vale abaixo da rugosidade do núcleo. A Figura 22 ilustra a relação dos parâmetros Sk, Spk e Svk com um perfil de superfície e sua respectiva curva Abbott-Firestone.

Figura 21 - Representação dos parâmetros estatísticos topográficos: (A) Ssk, (B) Sku



Fonte: Autor.

Figura 22 - Construção gráfica dos parâmetros S_k , S_{pk} e S_{vk} .



Fonte: (HORST; SEEWIG, 2013)

4.3.4 Dureza das camadas

A caracterização mecânica das camadas cementadas e nitretadas foi realizada por meio das técnicas de microdureza e nanoindentação. Esta última, também conhecida como indentação instrumentada, consiste em um ciclo de carregamento e descarregamento através do monitoramento da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O resultado consiste em curvas formadas por estes ciclos, que possibilitam determinar propriedades mecânicas como o módulo elástico e a dureza por meio do método proposto por Oliver e Pharr *apud* (ZAIKA CRISTIANE, 2007).

Para a microindentação utilizou-se um microdurômetro *Vickers* (Leco LM100AT), com carga de 0,01 kg. As medições das microdureza de topo e dos perfis seguiram os procedimentos recomendados pela (“MPFI Standard 51- Method for determination of microindentation of hardness of powder metallurgy materials”, 2012). De acordo com a norma, a distância entre cada indentação deve ser maior ou igual três vezes a diagonal de cada marcação e, são necessárias no mínimo cinco medições para a obtenção da média de um valor de microdureza.

Para a nanoindentação foi utilizado um Nanoindenter MTS, aplicando-se sobre as amostras uma carga máxima de 400 mN, com 12 ciclos de carregamento e descarregamento. Com o objetivo de avaliar a dispersão dos resultados, foram realizados no mínimo 16 indentações em cada amostra, cada uma com os 12 ciclos descritos acima e, de forma a evitar a influência dos campos de tensões e deformações das indentações vizinhas.

4.5 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS

Com o intuito de apoiar as discussões dos resultados a um critério de cunho estatístico, os dados adquiridos nesse trabalho foram tratados desde a sua aquisição até a posterior comparação de resultados entre grupos.

No tratamento de dados usou-se o Critério de Chauvenet para rejeição de dados. Esse critério propõe que para uma amostra de “n” dados devem ser descartados aqueles que não estiverem dentro da faixa em torno da média, correspondendo a probabilidade de $1 - 1/(2n)$.

Para a comparação de valores de espessura de camada, rugosidade, e microdureza utilizou-se o teste t pareado para análise entre duas amostras que passaram por tratamentos sequenciais, por exemplo ND/ND-CE. Para comparação entre amostras do mesmo grupo (nitretação, nitretação-cementação) a análise de variância ANOVA com Teste Tukey foi utilizada. Os testes foram realizados com um intervalo de confiança de 95%, com o auxílio do *software OriginPro 8.5*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido da seguinte forma: Microestrutura, Estrutura, Topografia e Dureza das camadas. Os resultados serão apresentados nesta sequência para uma melhor compreensão dos processos de formação das diferentes camadas, e suas respectivas propriedades.

5.1 MICROESTRUTURA DAS CAMADAS

Neste item são abordados e discutidos os aspectos microestruturais das camadas formadas pelos diferentes tratamentos. O item é subdividido por grupos de tratamentos (cimentação, nitretação e nitretação-cimentação), de modo a possibilitar a análise individual entre os grupos, e uma posterior avaliação da evolução dos mesmos.

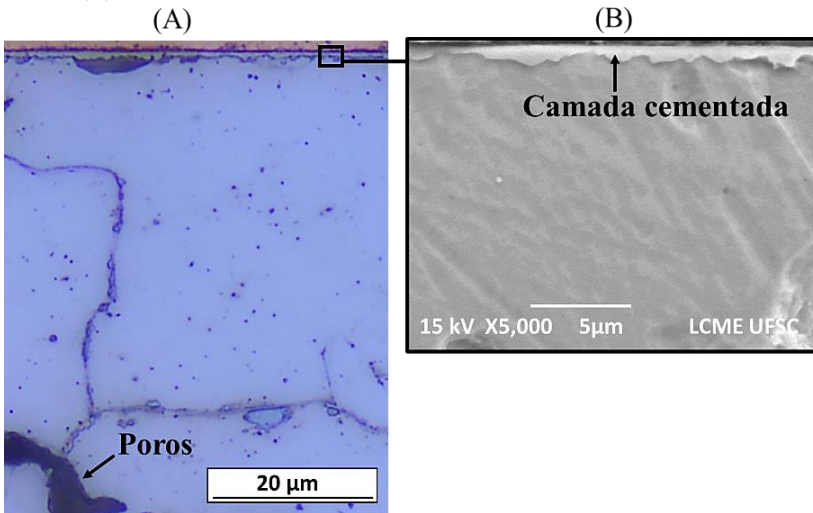
5.1.1 Cimentação (CE)

A Figura 23 apresenta a micrografia seção transversal da amostra submetida ao tratamento de cimentação CE, onde observa-se a presença de poros no substrato, advindos do processo de metalurgia do pó. Observa-se a ausência de uma camada de difusão e a presença de uma fase contínua ao longo da superfície, melhor observada na (Figura 23B).

A fase observada na superfície está relacionada com a camada formada pelo tratamento de cimentação CE. Esta camada cementada, apresenta-se contínua e aderida ao substrato, com espessura média de $(0,67 \pm 0,22)$ μm . O elevado valor do desvio padrão é reflexo da irregularidade observada na espessura da camada, como visto na Figura 23B.

A camada cementada formada pelo tratamento CE tem aspecto semelhante as camadas de cementita encontradas nos trabalhos de cimentação a plasma DC de (LAMIM *et al.*, 2015), (DAMIN, 2015) e (MELLO, 2015), ambos realizados a 500 °C. A espessura de camada, no entanto, mostrou-se superior a observada por (DAMIN, 2015) e equivalente as de (LAMIM *et al.*, 2015) e (MELLO, 2015).

Figura 23 - Micrografia transversal do tratamento de cementação CE: (A) MO 1000X (B) MEV 5000X



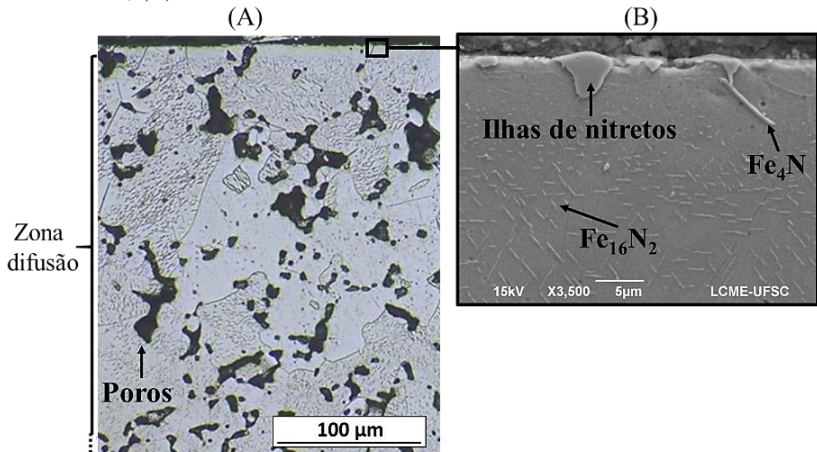
Fonte: Autor

5.1.2 Nitretação (ND, NG, NE)

A microestrutura do tratamento de nitretação difusão (ND) encontra-se ilustrada na Figura 24A. Observa-se a presença de poros e de uma camada de difusão homogênea no interior do substrato, com extensão média de $(254,71 \pm 65,89) \mu\text{m}$. Essa camada de difusão é predominantemente formada por precipitados $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, com a presença discreta de alguns nitretos $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ logo abaixo da superfície (Figura 24B). A distinção entre os nitretos α'' e γ' foi baseada em suas morfologias, sendo sugerida por (INOKUTI; NISHIDA; OHASHI, 1975) e (METIN; INAL, 1987) em seus trabalhos.

A ampliação da superfície, Figura 24B, mostra a existência de “ilhas” de nitretos nessa região, como um início de formação heterogênea da camada composta. Essa constatação revela que apesar do baixo teor de nitrogênio utilizado no tratamento ND (1% de N_2), não foi possível formar uma camada exclusivamente de difusão, embora, EDENHOFER e BEL *apud* (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) sugiram que atmosferas com $< 10\%$ de N_2 possibilitem a eliminação parcial ou completa da camada composta.

Figura 24 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação difusão ND: (A) MO 200X e; (B) 3500X.

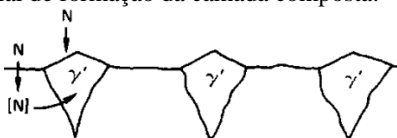


Fonte: Autor

A escolha pela utilização de 1% de N_2 na mistura gasosa foi baseada no trabalho de (DAMIN, 2015), uma vez que autora mostrou obter uma camada nitretada exclusivamente de difusão ao reduzir o teor de N_2 para 3 % na mistura gasosa da nitretação a plasma de AISI 1005.

As ilhas de nitretos observadas na superfície da nitretação ND e no trabalho de Shioga (SHIOGA, 2013), assemelham-se ao estágio inicial do processo de formação da camada composta descrito por (MITTEMEIJER, 2013) e ilustrado na Figura 25. Nesse processo, a formação de uma camada composta contínua e regular é resultado da nucleação de nitretos γ' na superfície, e seguida pelo seu crescimento, através da difusão do nitrogênio pela ferrita e pelos núcleos de γ' . A difusão do nitrogênio pela ferrita é considerado um caminho facilitador, uma vez que é mais pronunciada do que no nitreto γ' (MITTEMEIJER, 2013).

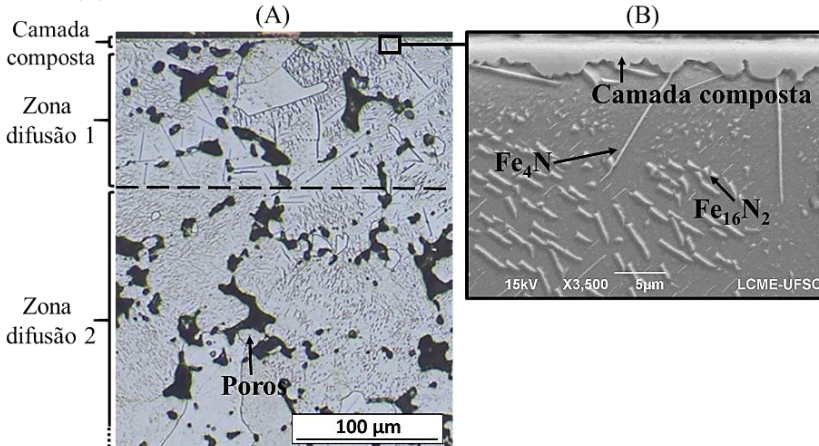
Figura 25 - Estágio inicial de formação da camada composta.



Fonte: (MITTEMEIJER, 2013)

A Figura 26A apresenta a microestrutura do tratamento de nitretação γ' (NG). Verifica-se que esse tratamento promoveu a formação de uma camada composta na superfície e uma zona de difusão.

Figura 26 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação γ' NG: (A) MO 200X, (B) MEV 3500X.



Fonte: Autor

A camada composta formada é contínua ao longo da superfície (Figura 26B), e apresenta espessura média de $(2,98 \pm 0,92) \mu\text{m}$. O surgimento de uma camada composta homogênea e as modificações observadas na zona de difusão de NG, quando comparadas ao tratamento ND, estão relacionadas ao maior teor de N_2 presente na mistura gasosa da nitretação NG (SKONIESKI *et al.*, 2008). O maior teor de nitrogênio implica em mais átomos desse elemento para a consolidação de uma camada composta homogênea, e também para a formação de mais precipitados γ' na zona de difusão.

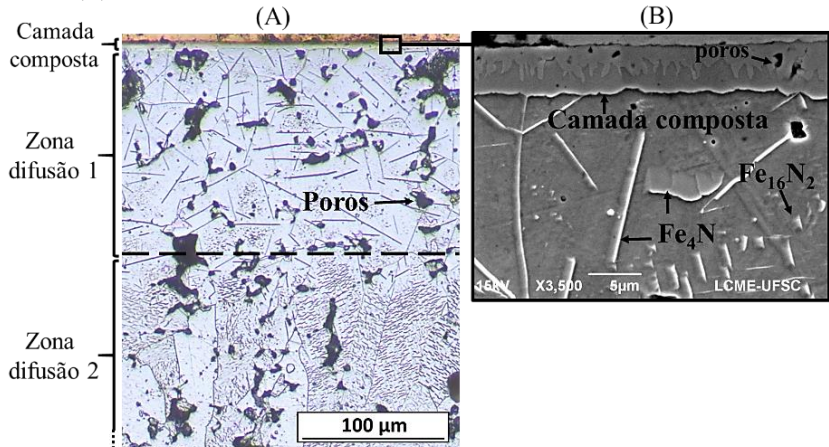
A zona de difusão, por sua vez, apresenta $(288,35 \pm 51,97) \mu\text{m}$ de profundidade total e pode ser subdividida em: zona de difusão 1, localizada mais próxima da superfície e formada por nitretos γ' e α'' ; e zona de difusão 2, localizada no interior do substrato e formada somente por precipitados α'' (Figura 26A). Essa morfologia de zona de difusão dividida em duas zonas também foi relatada por (OLIVEIRA; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2002) em seu trabalho.

A seção transversal da nitretação ϵ (NE) é visualizada na Figura 27A, onde observa-se uma microestrutura porosa, com a presença de uma

camada composta contínua na superfície e, uma zona de difusão também subdividida em duas partes.

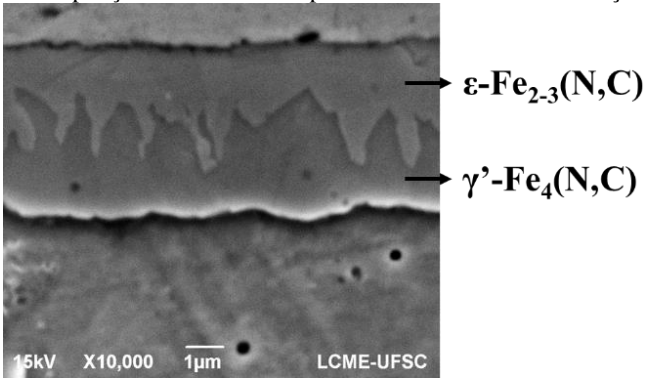
A camada composta do tratamento NE (Figura 27B), é regular e espessa, com média de $(5,13 \pm 0,81) \mu\text{m}$, aparentando ser uma camada mista. Essa constatação é melhor visualizada na Figura 28, onde nota-se uma região de interface entre as fases formadoras da camada composta. De acordo com (BELL; SUN; SUHADI, 2000) e (WÖHRLE, 2012), esse tipo de camada composta mista está associada ao alto teor de nitrogênio e a presença de uma pequena quantidade de gás carbonetante na mistura gasosa, o que é coerente aos parâmetros da nitretação NE. Os autores ainda indicam que a fase mais externa é constituída pelo carbonitreto ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ e a fase abaixo é formada pelo carbonitreto γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$.

Figura 27 - Micrografia transversal do tratamento de nitretação ϵ NE: (A) MO 200X, (B) MEV 3500X.



Fonte: Autor

Figura 28 - Ampliação da camada composta do tratamento de nitretação NE.



Fonte: Autor

Camadas compostas mistas são bastante relatadas na literatura de nitretação e nitrocementação, entre algumas pode-se citar (LEI; ZHANG, 1997), (LIAPINA; LEINWEBER; MITTEMEIJER, 2006) e (NIKOLUSSI *et al.*, 2007). Isso ocorre visto a dificuldade em se obter camadas compostas monofásicas ϵ , o que só seria possível mediante a elevadas taxas de resfriamento. Caso contrário, a fase γ' tende a consumir a fase ϵ ao longo do tratamento e/ou do resfriamento na direção do substrato para a superfície por meio da reação $\epsilon \rightarrow \gamma' + \alpha\text{-Fe}$ (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) (BELL; SUN; SUHADI, 2000) (WÖHRLE, 2012).

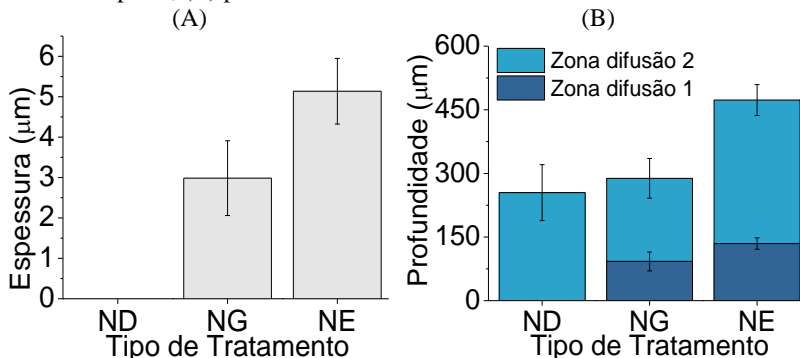
É possível ainda observar a presença de poros na região superior da camada composta do tratamento NE (Figura 27B). Para SOMERS apud (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) a formação de poros preferencialmente em ϵ é atribuída principalmente a metaestabilidade dessa fase a qual promove a recombinação do nitrogênio e a criação de nitrogênio molecular em altas pressões.

A zona de difusão total do tratamento NE, por sua vez, apresenta profundidade total de $(472,77 \pm 38,95) \mu\text{m}$, a maior entre os tratamentos de nitretação. Além disso, constata-se que a zona de difusão 1 do tratamento NE (Figura 27A) apresenta nitretos γ' mais compridos e em maior quantidade, dos que os observados na zona de difusão 1 da nitretação NG (Figura 26B).

Para efeito de comparação, a Figura 29 apresenta os gráficos de espessura de camada composta e de profundidade da zona de difusão, para os três tratamentos de nitretação (ND, NG e NE). Em uma primeira

análise é possível observar que as modificações nas concentrações dos constituintes da mistura gasosa promoveram mudanças nas camadas nitretadas, uma vez que parâmetros como temperatura, tempo de tratamento, pressão e o fluxo de gás foram mantidos constantes para as três nitreções.

Figura 29 – Comparação entre tratamentos ND, NG e NE: (A) espessura de camada composta, (B) profundidade da zona de difusão.



Fonte: Autor

Como já evidenciado pelas micrografias, o tratamento ND apresentou na superfície somente ilhas de nitretos, não formando uma camada de compostos uniforme por toda a extensão da amostra. Isto se deve, provavelmente, ao baixo teor de nitrogênio da mistura gasosa desse tratamento. A maior espessura de camada composta foi obtida com o tratamento NE, confirmando a evidencia de proporcionalidade entre espessura de camada composta e o teor de nitrogênio como já observado por (FANCEY *et al.*, 1995), (SKONIESKI *et al.*, 2008) e (BENDO *et al.*, 2011). No entanto, (ORTIZ, 2000), constatou que essa relação é válida até uma proporção de 90%N₂/10% H₂, teores superiores de N₂ promoveram um decréscimo da camada composta, mostrando o papel do H₂ na nitreção a plasma já relatado por (KIM; KIM; HAN, 2002).

É possível ainda inferir que a presença de carbono na mistura gasosa de NE tenha influenciado nas características de crescimento da camada composta, como exposto por (SUN; HARUMAN, 2006) e (WOEHRLE; LEINWEBER; MITTEMEIJER, 2013). (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) ainda sugere que a presença de carbono só reduzirá a espessura da camada, quando seu teor na mistura gasosa for suficientemente elevado para promover a formação de cementita, a qual

atuará como uma barreira de difusão para o nitrogênio (NIKOLUSSI; LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2010).

No que diz respeito a zona de difusão, os tratamentos ND e NG apresentaram profundidades estatisticamente idênticas, sendo diferenciadas apenas pelas suas morfologias (Figura 24A e Figura 26A). O tratamento ND apresentou uma única zona de difusão formada majoritariamente por precipitados α'' (zona difusão 2), enquanto NG apresentou também a zona de difusão 1 localizada logo abaixo da superfície e formada por $\gamma' + \alpha''$. Logo, a diferença de apenas 9% do teor de N_2 na mistura gasosa dos tratamentos ND e NG influenciou apenas na morfologia de suas zonas de difusão, não diferenciando suas profundidades. Outro fato que pode ter contribuído para se ter a mesma espessura de camada de difusão é a presença da camada composta em NG, que tende a diminuir a velocidade de formação da zona de difusão.

Já o tratamento NE apresentou a maior profundidade total da zona de difusão entre os tratamentos de nitretação e, sua Zona de Difusão 1 mostrou-se 45% maior do que a observada no tratamento NG. Esse fato mostra que para elevados teores de nitrogênio, o aparecimento da camada composta não prevalece sobre a velocidade de formação da zona de difusão. Neste caso, se comparada a condição ND, a concentração de nitrogênio na mistura gasosa passou de 1% para 90%.

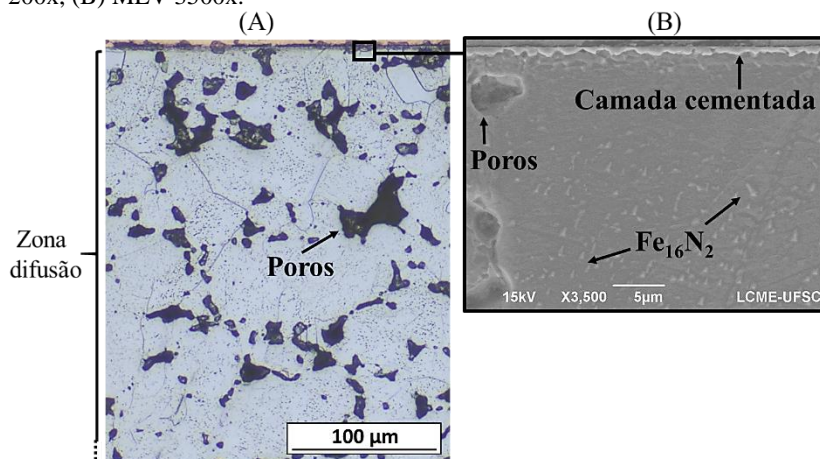
5.1.3 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE)

A Figura 30 apresenta as seções transversais do tratamento de nitretação-cementação ND-CE.

Na Figura 30A nota-se que a realização do tratamento ND-CE, manteve a morfologia de uma única zona de difusão formada majoritariamente por nitretos α'' - $Fe_{16}N_2$, observada anteriormente no seu tratamento predecessor de nitretação ND (Figura 24A). No entanto, os precipitados α'' mostraram-se menores e mais arredondados dos que os observados na zona de difusão da nitretação ND (Figura 24B), e as pouquíssimas agulhas de γ' desapareceram.

Outro aspecto relevante do tratamento ND-CE evidenciado na Figura 30B é a formação de uma camada contínua ao longo da superfície, com espessura média de $(0,79 \pm 0,29) \mu m$. Essa camada é bastante semelhante à camada cementada formada no tratamento único de cementação CE (Figura 23B).

Figura 30 - Micrografia do tratamento nitretação-cementação (ND-CE): (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.

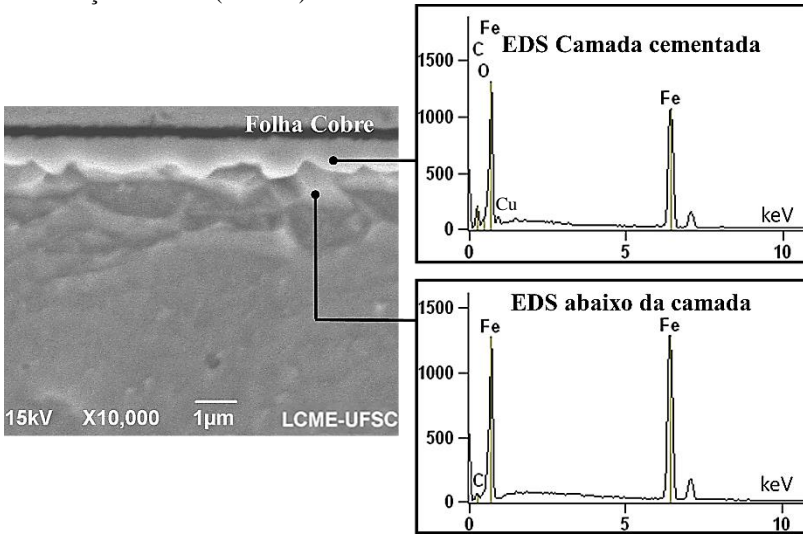


Fonte: Autor

Uma vez que o tratamento de nitretação ND não promoveu a formação de uma camada composta contínua (Figura 24B), exceto pela presença de núcleos de nitretos na superfície, a camada observada na nitretação-cementação ND-CE é promovida pela cementação realizada nesse tratamento. A Figura 31 ratifica essa suposição, ao mostrar a identificação dos elementos carbono e ferro na camada ND-CE. Esse resultado está de acordo com o observado por (DAMIN, 2015) ao cementar AISI 1005 nitretado sem camada composta. A identificação do oxigênio pode estar relacionada a pontos de oxidação na amostra e, o cobre é referente a lâmina utilizada para preparação das amostras

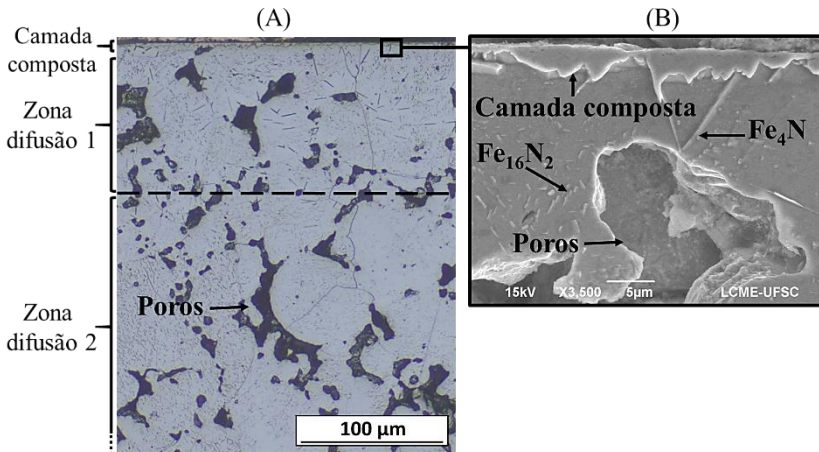
A microestrutura do tratamento NG-CE é ilustrada na Figura 32A, onde visualiza-se a presença de uma camada composta contínua na superfície e uma zona de difusão com profundidade total de $(299,94 \pm 58,70) \mu\text{m}$. Essa zona de difusão é subdividida em zona 1 de difusão (nitretos γ' e α'') e zona 2 de difusão (nitretos α''), semelhante ao seu tratamento predecessor de nitretação NG (Figura 26A). Constata-se, no entanto, que houve uma redução no tamanho dos nitretos γ' e α'' na zona de difusão de NG-CE quando comparado ao tratamento NG.

Figura 31 - Ampliação da camada formada pelo tratamento de nitretação-cementação ND-CE (10000x).



Fonte: Autor

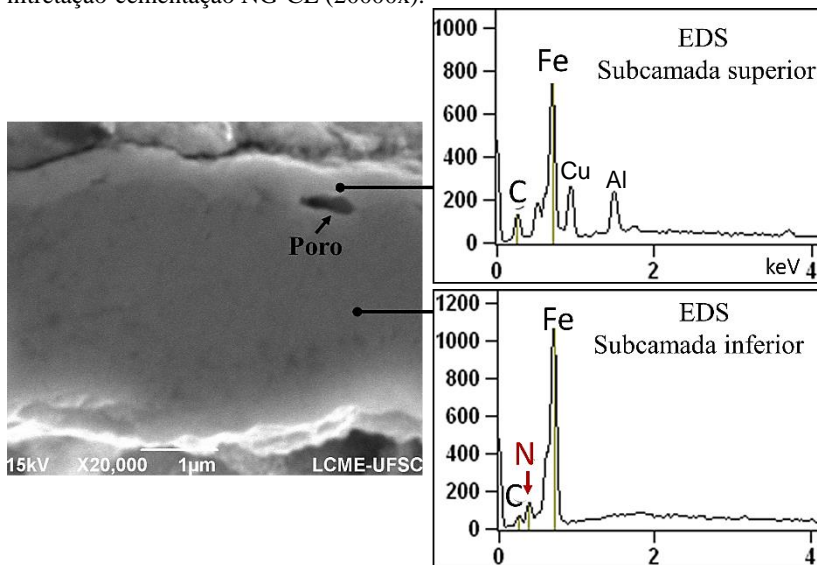
Figura 32 – Micrografia do tratamento de nitretação-cementação NG-CE: (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.



Fonte: Autor

No que diz respeito a camada composta do tratamento NG-CE (Figura 32B), essa apresentou espessura média de $(2,58 \pm 1,19) \mu\text{m}$ e mostrou-se irregular, apesar de contínua. A ampliação dessa camada composta, Figura 33, evidencia que a mesma é formada por duas subcamadas, uma mais fina localizada na parte mais externa, e outra subcamada adjacente mais espessa.

Figura 33 - Ampliação da camada composta formada pelo tratamento de nitretação-cementação NG-CE (20000x).



Fonte: Autor

Essa morfologia de duas subcamadas observada no tratamento sequencial NG-CE foi relatada por (DAMIN, 2015) em seu trabalho, onde a autora relaciona a subcamada superior à camada cementada advinda da cementação sequencial, e a subcamada adjacente à camada composta da nitretação NG.

A análise química qualitativa em EDS (Figura 33) mostrou que a subcamada superior é predominantemente formada por carbono e ferro, havendo resquícios de cobre e alumínio, advindos das etapas de preparação metalográfica. Já a subcamada abaixo apresentou nitrogênio, ferro e carbono.

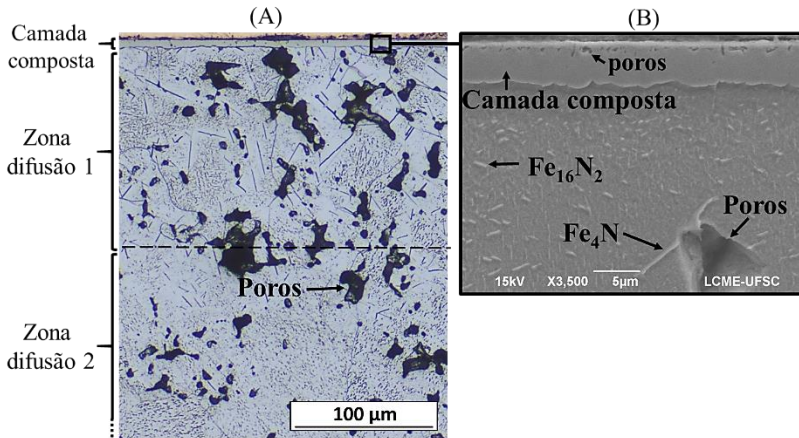
A aparente ausência de nitrogênio na subcamada superior, confirma que esta seja advinda da cementação realizada no tratamento NG-CE, como inferido por (DAMIN, 2015). Além disso, o tratamento

predecessor de nitretação NG havia promovido apenas a formação de uma camada composta homogênea (Figura 26B).

O tratamento sequencial de nitretação-cementação NE-CE, Figura 34A, manteve os aspectos gerais do seu tratamento de nitretação anterior NE (Figura 27A): zona de difusão subdividida em duas partes, e camada composta contínua, regular e espessa ao longo da superfície.

A profundidade total da zona de difusão NE-CE foi de $(378,07 \pm 54,43) \mu\text{m}$. Comum ao que tem sido observado nos tratamentos de nitretação-cementação, constata-se que NE-CE também teve a morfologia dos nitretos γ' e α'' da zona de difusão modificada quando comparados aos de seu tratamento predecessor de nitretação NE (Figura 27A), sobretudo uma redução no tamanho das agulhas de nitretos γ' .

Figura 34 - Micrografia do tratamento de nitretação-cementação NE-CE: (A) MO 200x, (B) MEV 3500x.



Fonte: Autor

Essa diminuição no tamanho dos precipitados da zona de difusão quando comparados aos seus tratamentos predecessores de nitretação, já havia sido observada em ND-CE e NG-CE.

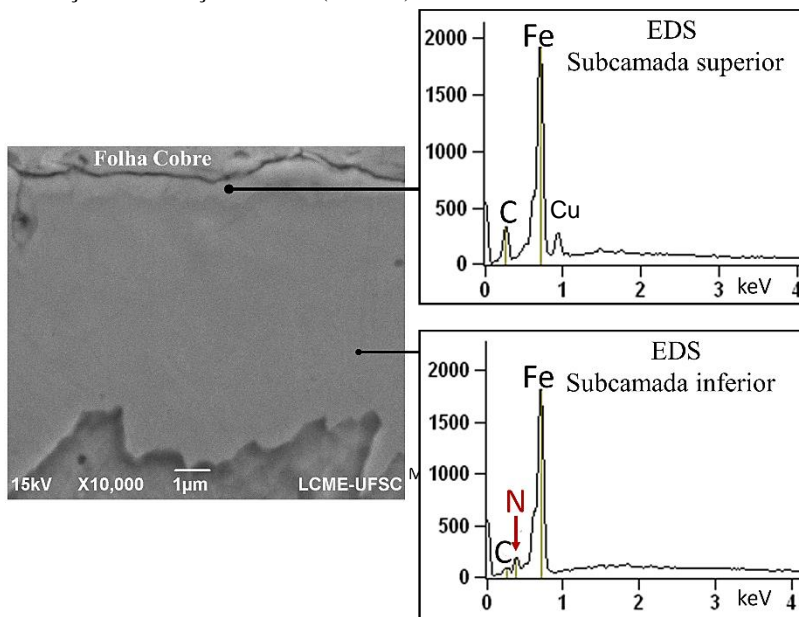
Esse fato pode ser entendido da seguinte forma: as condições do tratamento de cementação realizado sobre as amostras nitretadas (500 °C e 3h) atuam como um tratamento de recozimento para a zona de difusão das mesmas. A manutenção nessa temperatura e o gradiente de composição química na interface precipitado/ α -Fe, deve favorecer a difusão dos átomos de N dos precipitados para regiões mais pobres nesse elemento, ocasionando a dissolução e a conseqüente diminuição em seu

tamanho. (OLIVEIRA; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2002) constataram esse fenômeno ao manter as amostras de aço baixo carbono nitretadas a uma temperatura de 300 °C durante 6 horas. Os autores relacionaram a diminuição do tamanho das agulhas γ' com a estabilidade térmica desses precipitados.

A camada composta da nitretação-cementação NE-CE possui espessura média de $(4,74 \pm 0,50) \mu\text{m}$, e como ilustrado na Figura 34B essa camada apresentou formação de porosidade maior do que NG-CE.

A Figura 35 apresenta uma ampliação da camada composta do tratamento NE-CE, onde observa-se que a mesma é constituída de duas subcamadas, como evidenciado anteriormente na nitretação-cementação NG-CE. De forma semelhante, a subcamada superior apresenta-se fina e constituída predominantemente por carbono e ferro (EDS da Figura 35), ao passo que a subcamada adjacente inferior é espessa e apresentou nitrogênio, ferro e resquícios de carbono em sua composição. Dessa forma, infere-se que a subcamada superior seja resultado da cementação realizada em NE-CE, e a subcamada inferior seja advinda da camada nitretada do seu tratamento de nitretação NE.

Figura 35 – Ampliação da camada composta formada pelo tratamento de nitretação-cementação NE-CE (10000x).



Fonte: Autor

Outra aspecto interessante a destacar é que a camada composta da nitretação NE (Figura 28) possuía uma morfologia visivelmente mista, formada pelos carbonitreto ϵ -Fe₂₋₃(N,C) e γ' -Fe₄(N,C), o que não é mais constatado após a realização de NE-CE. Dessa forma, nota-se que o tratamento sequencial nitretação-cementação NE-CE, além de formar uma subcamada superior modificou a morfologia da camada nitretada localizada abaixo.

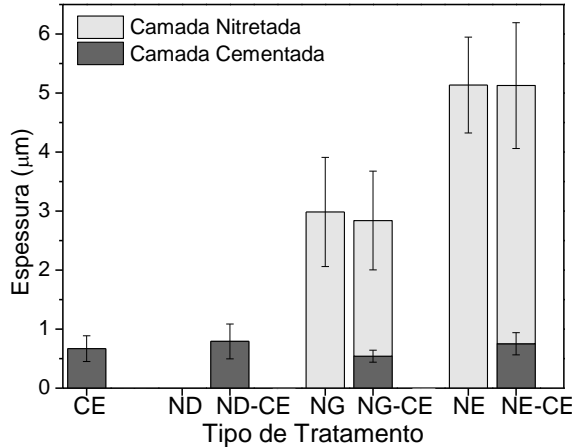
O desaparecimento da camada mista pode estar atrelado a homogeneização da composição das fases presentes na camada composta, por meio do consumo da fase ϵ pela fase γ' durante as 3 horas de cementação à 500 °C (LIAPINA, 2005), (NIKOLUSSI et al., 2007).

Ao comparar o aspecto microestrutural dos tratamentos de nitretação-cementação, com os seus respectivos tratamentos predecessores de nitretação fica nítido uma evolução microestrutural da camada composta e da zona de difusão. A evolução das camadas compostas está principalmente ligada ao tratamento de cementação realizado sobre as diferentes camadas nitretadas, à exposição a temperatura de tratamento, as reações ali ocorrentes e, a consequente formação de uma fina camada cementada sobre a camada nitretada.

A Figura 36 apresenta a comparação das espessuras de camadas compostas dos tratamentos de nitretação-cementação, com suas respectivas nitretações. Nota-se uma proximidade nas espessuras das camadas cementadas de CE, ND-CE, NG-CE e NE-CE. Além disso, a espessura total das camadas compostas de NG-CE e NE-CE, assemelham-se as de suas nitretações predecessoras. Entretanto, é inviável fundamentar essas comparações, pois a medição da espessura das subcamadas cementadas e nitretadas de NG-CE e NE-CE teve de ser realizada nas amostras apenas lixadas, diferente dos demais tratamentos que tiveram suas amostras preparadas até o polimento.

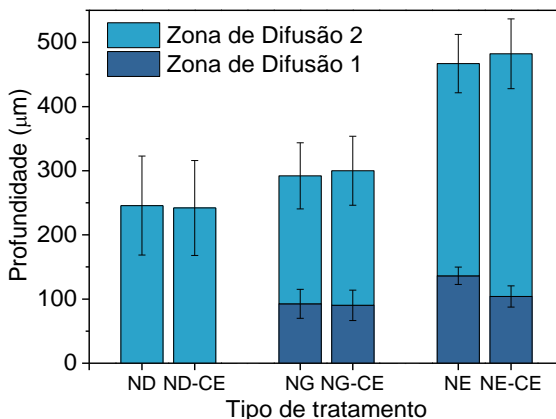
A comparação da profundidade da zona de difusão dos diferentes tratamentos nitretação-cementação é ilustrada na Figura 37. Por meio da realização de uma análise de teste t pareado, pode-se dizer que a profundidade total da zona de difusão das amostras nitretadas não é alterada após os tratamentos de nitretação-cementação. Nota-se apenas uma redução da zona de difusão 1 de NE-CE quando comparada a de NE. Sendo assim, a principal modificação da zona de difusão constatado nos tratamentos de nitretação-cementação é a diminuição das agulhas de nitretos γ' e o arredondamento das agulhas de α'' , como visto anteriormente nas micrografias.

Figura 36 – Comparação da espessura de camada composta entre os tratamentos nitretação e nitretação-cementação.



Fonte: Autor

Figura 37 - Comparação da profundidade da zona de difusão dos tratamentos de nitretação e nitretação cementação.



Fonte: Autor

5.2 ESTRUTURA DAS CAMADAS

Neste item são apresentadas e discutidas as fases formadas pelos diferentes tratamentos, correlacionando-as sempre com as microestruturas observadas no item 5.1, afim de identificar a constituição

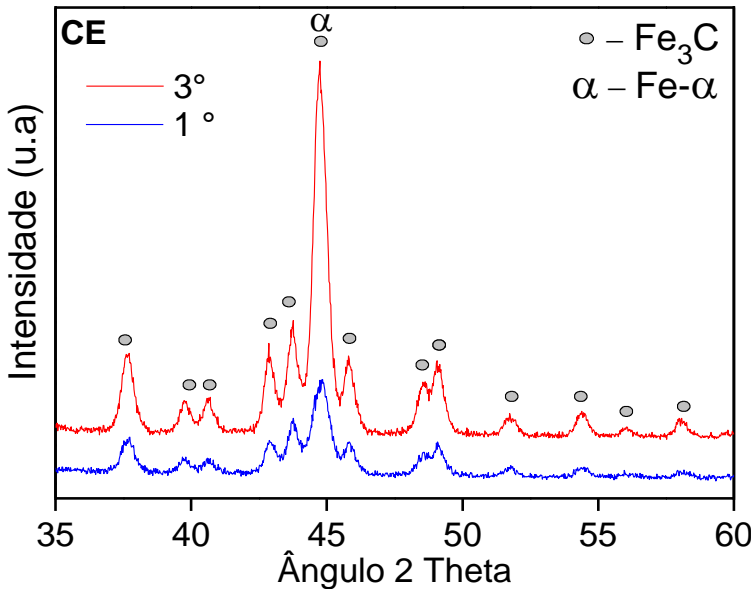
das camadas. A subdivisão é também realizada por grupos de tratamentos (cementação, nitretação e nitretação-cementação).

5.2.1 Cementação (CE)

A Figura 38 apresenta o difratograma do tratamento de cementação CE para dois ângulos de incidência (1 e 3°), onde é evidente a estabilização da fase cementita (Fe_3C) e $\alpha\text{-Fe}$ para os dois ângulos de análise. A identificação foi feita com base na carta JCPDS 000-85-1317 para a cementita e (JCPDF 000-87-722) para $\alpha\text{-Fe}$.

Levando em consideração que o ângulo incidente está relacionado a profundidade da análise, é possível inferir que a camada cementada observada no tratamento CE (Figura 23B), é formada por cementita. A presença de $\alpha\text{-Fe}$ pode estar relacionada ao substrato. Esse resultado é coerente com os apresentados por (LAMIM *et al.*, 2015), (DAMIN, 2015) e (MELLO, 2015) em seus trabalhos de cementação a plasma em baixa temperatura.

Figura 38 - DRX do tratamento de cementação CE.



De acordo com (LAMIM *et al.*, 2015), a formação dessa camadas de cementita deve estar relacionada à baixa difusividade do carbono a 500 °C, e à baixa solubilidade desses átomos no α -Fe. Dessa forma, o carbono adsorvido na superfície durante a cementação não tem mobilidade suficiente para se difundir ao longo do substrato. Essa alta concentração superficial de carbono deve promover a saturação desse elemento no ferro, e, então, a consequente precipitação de núcleos de cementita que formarão posteriormente uma camada contínua.

O autor (NIKOLUSSI, 2008) observou a mesma formação de camada de cementita na cementação gasosa de ferro a 550 °C, e descreveu um processo de crescimento da camada semelhante ao descrito por (LAMIM *et al.*, 2015). O autor ressalta que no estágio inicial o crescimento dos núcleos de cementita é dado preferencialmente pela difusão do carbono através da ferrita, visto a maior difusividade do carbono nesta fase do que na cementita. Após isso, há a formação de uma camada contínua e homogênea de cementita, onde a difusão do carbono ocorre através de regiões ricas em pequenos defeitos na camada. No estágio final, o carbono difunde-se através da cementita, estabelecendo um crescimento de camada parabólico para $t > 1$ h.

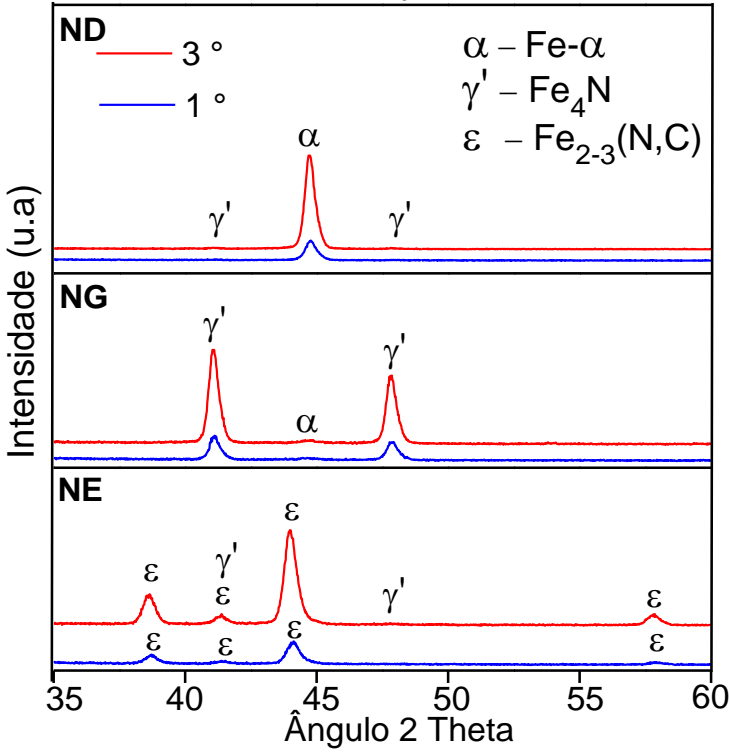
5.2.2 Nitretação (ND, NG, NE)

O conjunto de difratogramas dos tratamentos de nitretação (ND, NG, NE) é apresentado na Figura 39.

A análise do tratamento de nitretação difusão (ND) mostrou a identificação da fase α -Fe e γ' -Fe₄N (JCPDF 000-77-2006) para os dois ângulos de incidência. A Figura 40 amplia o difratograma da amostra submetida ao tratamento ND e possibilita uma melhor visualização dos picos da fase γ' (41,127 e 47,879°). Nota-se pela baixa intensidade, que a presença dessa fase é bastante discreta, e aumenta com o aumento do ângulo de incidência.

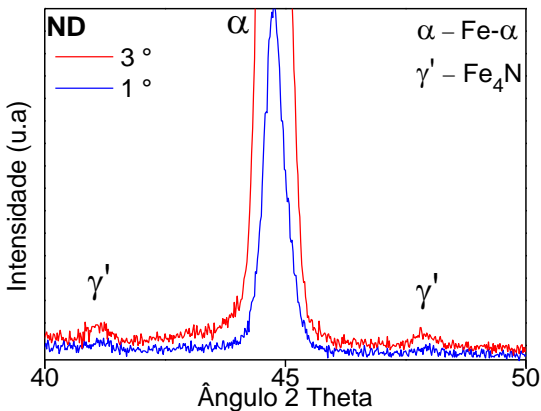
Esse discreto indício de γ' observado na nitretação ND deve estar relacionado ao início de formação da camada composta heterogênea na superfície desse tratamento, como anteriormente ilustrado na Figura 24B. Dessa forma, é possível inferir que as partículas observadas na superfície de ND tratam-se do nitreto γ' -Fe₄N. Essa constatação converge com o estágio inicial do processo de formação de camada composta sugerida por (MITTEMEIJER, 2013).

Figura 39 - DRX dos tratamentos de nitretação ND, NG e NE.



Fonte: Autor

Figura 40 - Ampliação do difratograma do tratamento de nitretação ND.



Fonte: Autor

(SKONIESKI et al., 2008) obtiveram resultados semelhantes de DRX para baixos de teores de N_2 na mistura gasosa. Ao manter esse parâmetro constante e aumentar o tempo de nitretação os autores mostraram o crescimento dos picos da fase γ' , constatando a cinética de formação da camada composta.

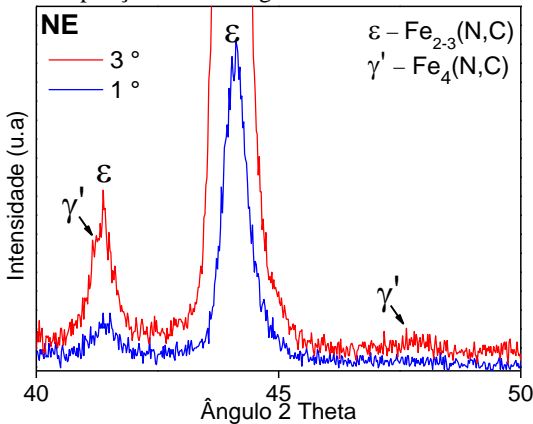
O objetivo de obter uma camada monofásica γ' - Fe_4N com o tratamento de nitretação NG foi alcançado, como visto no difratograma deste tratamento na Figura 39. Observa-se, ainda que de forma mínima, a presença da fase α -Fe advinda do substrato para os dois ângulos de incidência. A partir disso, é possível deduzir que a camada composta observada no tratamento de nitretação NG (Figura 26B), trata-se de uma camada de γ' - Fe_4N . Camadas monofásicas γ' obtidas por nitretação a plasma em ferro puro também foram relatadas por (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993) e (BENDO *et al.*, 2011).

Uma vez que a principal diferença entre os tratamentos ND e NG foi o teor de nitrogênio na mistura gasosa (1 e 10% respectivamente), é interessante notar o papel desse parâmetro no processo de formação de uma camada composta nitretada γ' . O aumento da atividade de nitrogênio na mistura gasosa favoreceu o crescimento de núcleos de γ' na superfície, promovendo a formação de uma camada composta homogênea na nitretação NG.

Em relação a nitretação NE, o difratograma desse tratamento indica a presença exclusiva da fase ϵ - $Fe_{2.3}(N,C)$ (JCPDF 000-76-0091) para a análise com 1° de incidência e a presença $\epsilon + \gamma'$ para análise mais profundas. O aparecimento do pico de γ' na análise com 3° de incidência é melhor visualizado na Figura 41. Levando em consideração a morfologia mista da camada composta desse tratamento (Figura 28), a análise de DRX é um indicativo de que a parte mais externa dessa camada seja constituída unicamente pelo carbonitreto ϵ - $Fe_{2.3}(N,C)$, seguida pela fase γ' - $Fe_4(N,C)$. Esse resultado é condizente com as proposições de (LIAPINA, 2005) e (WOEHRLE; LEINWEBER; MITTEMEIJER, 2013).

A suposição de que as fases ϵ e γ' identificadas no tratamento NE tratam-se de carbonitretos de ferro e não somente nitretos, está ligada a dois fatores: a presença de 1% de CH_4 na mistura gasosa desse tratamento e a dificuldade na diferenciação entre nitretos e carbonitretos de ferro, visto a proximidade entre os espaçamentos de rede dessas fases, JACK apud (MALISKA *et al.*, 2001). A técnica de análise química GDOES é uma alternativa para confirmar tal suposição.

Figura 41 - Ampliação do difratograma do tratamento de nitretação NE.



Fonte: Autor

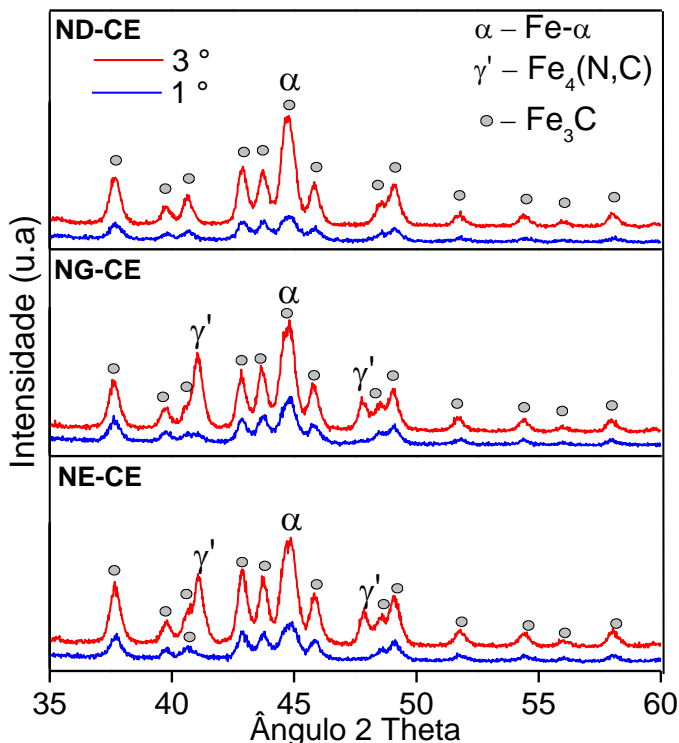
Ao comparar ND, NG e NE, nota-se a evolução estrutural da camada composta em relação aos constituintes da mistura nitretante. Teores muito baixos de N_2 propiciaram a formação de núcleos de γ' , que por sua vez, tendem a evoluir para uma camada homogênea monofásica γ' com o aumento do teor de N_2 . Ao passo que elevados teores de nitrogênio, somados a presença de carbono na mistura nitretante, propiciam a estabilização da fase ϵ na região mais exterior da camada composta.

5.2.3 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE)

A Figura 42 ilustra o conjunto de difratogramas para os tratamentos de nitretação-cementação ND-CE, NG-CE e NE-CE.

Pode-se perceber que a nitretação-cementação ND-CE promoveu apenas a estabilização da fase cementita, semelhante ao observado para o tratamento individual de cementação CE (Figura 38). Isso indica que a camada formada após ND-CE (Figura 31) seja igualmente constituída por Fe_3C . Esse fato está de acordo com a análise química qualitativa dessa camada, que havia evidenciado unicamente a presença de carbono e ferro em sua constituição.

Figura 42 - DRX dos tratamentos de nitretação-cementação ND-CE, NG-CE e NE-CE.



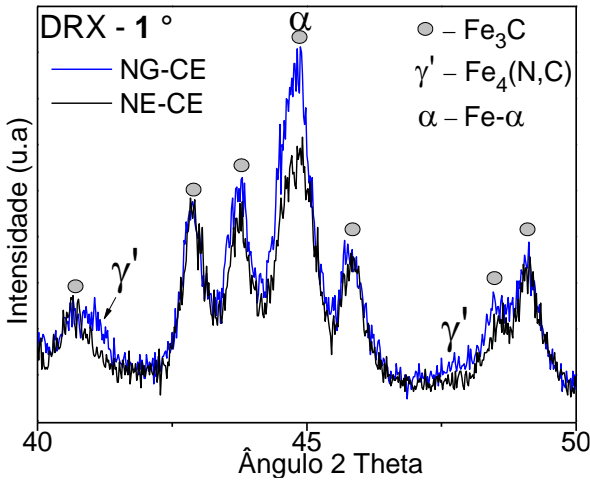
Fonte: Autor

É interessante comparar o difratograma de ND-CE com o de seu tratamento predecessor de nitretação ND (Figura 40) e observar o desaparecimento dos indícios de γ' vistos em ND. Esse fato está relacionado a diminuição e/ou dissolução dos núcleos de γ' durante o tratamento ND-CE.

No entanto, embora não tenha sido detectada a presença de γ' em ND-CE, não é possível excluir a hipótese de que haja resquícios dessa fase na camada, entretanto, em quantidade insuficiente para a identificação via DRX.

O difratograma da nitretação-cementação NG-CE evidenciou a presença da fase cementita e do carbonitreto γ' - $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ para os dois ângulos de incidência de análise. A presença do pico de γ' para análise de 1° é melhor visualizada na Figura 43.

Figura 43 - Ampliação do DRX com 1° de incidência para os tratamentos NG-CE e NE-CE.



Fonte: Autor

Ao comparar o difratograma de NG-CE com o de sua nitretação predecessora NG observa-se o aparecimento dos picos de cementita após a nitretação-cementação, que estão atrelados ao tratamento de cementação sequencial realizado sobre NG. Além disso, os picos de cementita podem ser relacionados a fina subcamada localizada na parte mais externa da camada NG-CE (Figura 33), cuja análise química qualitativa evidenciou ferro e carbono.

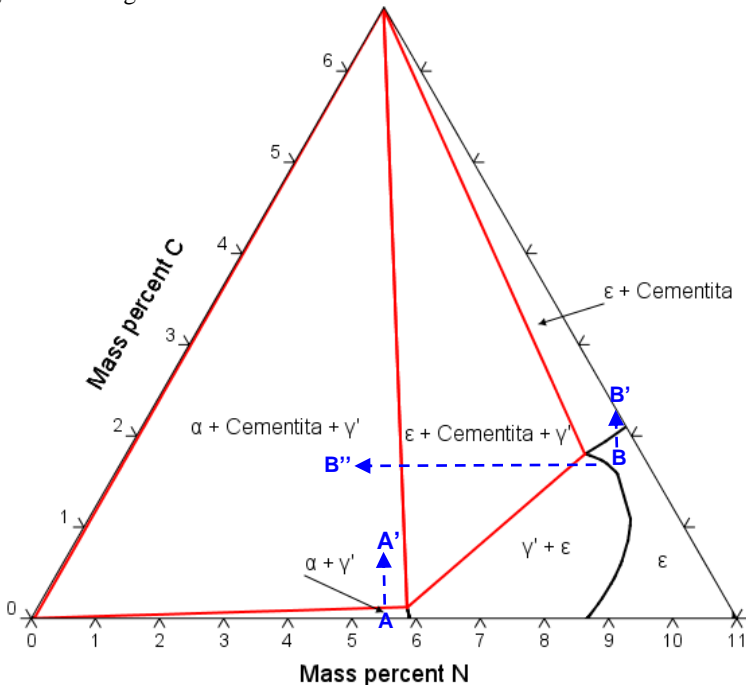
Apesar da camada nitretada formada em NG ser constituída pelo nitreto γ' , a cementação sequencial realizada em NG-CE deve favorecer a estabilização do carbonitreto $\gamma' - \text{Fe}_4(\text{N,C})$, devido a presença de carbono na mistura gasosa. Dessa forma, a identificação desse carbonitreto na nitretação-cementação NG-CE está relacionada a subcamada inferior desse tratamento (Figura 33), cujo EDS constatou nitrogênio, carbono e ferro.

A presença de γ' até mesmo para 1° de incidência de raios-x, pode estar relacionado a dois fatores: a menor espessura da subcamada cementada formada em NG-CE ou o fato dessa subcamada não ser constituída exclusivamente por cementita, mas sim por cementita e γ' .

A análise das fases formadas em NG e NG-CE em conjunto com o diagrama ternário Fe-N-C (Figura 44) permitem melhor compreender o processo de formação da camada observada em NG-CE. Como a nitretação NG apresentou uma camada nitretada formada por $\alpha\text{-Fe}$ e γ' ,

pode-se considerar que o ponto A como o inicial do tratamento NG-CE (campo α -Fe + γ' do diagrama Fe-N-C). O processo de cementação realizado sobre NG promove o aumento do percentual de carbono nessa camada, como indicado pela seta tracejada. Isso favorece a precipitação de cementita e estabiliza o campo α -Fe + cementita + γ' do diagrama, indicado como o ponto A'. Essa suposição converge com as fases encontradas na camada da nitretação-cementação NG-CE. Vale ressaltar que os pontos A e A' estão posicionados nos seus campos estáveis, no entanto, suas posições dentro desses campos são hipotéticas a fim de facilitar a explicação, não estando relacionadas aos percentuais de N e C da camada.

Figura 44 - Diagrama Ternário Fe-N-C com isoterma em 500 °C.



Fonte: Calculado no Software ThermoCalc com a base de dados TCFE7.

A análise de DRX do tratamento de nitretação-cementação NE-CE, evidencia a estabilização da fase cementita para os dois ângulos de incidência e, da fase γ' -Fe₄(N,C) somente para uma maior profundidade de análise (3°). A ausência da fase γ' na análise com 1° de incidência é

melhor observada na Figura 43, indicando assim, a presença exclusiva de cementita na parte mais externa da camada composta NE-CE.

Ao correlacionar esse resultado com a microestrutura da camada composta NE-CE (Figura 35), é possível afirmar que a fina subcamada cementada observada nesse tratamento, trata-se de uma camada de cementita advinda da cementação. E a presença da fase γ' na análise com 3° de incidência está relacionada a subcamada inferior do tratamento NE-CE, localizada sob a camada de cementita. Ambas constatações são coerentes com as análises químicas qualitativa em EDS dessas regiões, vistas na Figura 35.

O processo de formação da camada em NE-CE também pode ser entendido com o auxílio do diagrama Fe-N-C (Figura 44), da seguinte forma: a parte mais externa da camada nitretada NE (parte a ser cementada), mostrou-se constituída exclusivamente pelo carbonitreto ϵ , fazendo com que o ponto inicial do tratamento NE-CE estivesse no campo ϵ do diagrama Fe-N-C, indicado hipoteticamente pela letra B. De acordo com o diagrama, o aumento do teor de carbono nessa camada, causado pela cementação, promoveria a precipitação de cementita e estabilizaria o campo ϵ + cementita, como indicado por B'. No entanto, não é o observado nas análises de DRX de NE-CE, as quais mostraram cementita + γ' + α -Fe na constituição da camada.

Para o diagrama Fe-N-C a formação das fases observadas na camada NE-CE (cementita + γ' + α -Fe) só é possível mediante uma redução do percentual de nitrogênio da camada nitretada predecessora, para teores abaixo de 6% em massa, o que indica um deslocamento de B até B'', como ilustrado no diagrama. Mais uma vez, os pontos B, B' e B'' estão posicionados nos seus campos estáveis, no entanto, suas posições dentro desses campos são hipotéticas com o único intuito de explicar a formação das camadas de uma maneira mais didática.

Essa redução do percentual de nitrogênio isso implica em uma transformação $\epsilon \rightarrow \gamma'$ durante o processo de nitretação-cementação NE-CE, relacionada a exposição da camada à temperatura de 500 °C durante as 3 horas do tratamento sequencial. Indícios dessa transformação já haviam sido observados pelo desaparecimento da morfologia de camada composta mista após a realização desse tratamento.

(LIAPINA; LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2006) observou a transformação $\epsilon \rightarrow \gamma'$ no recozimento de camadas nitretadas mistas. A autora sugere que a transformação $\epsilon \rightarrow \gamma'$ ocorra como um processo de homogeneização da composição das fases.

5.3 TOPOGRAFIA DAS CAMADAS

Esse item aborda os aspectos topográficos das camadas obtidas nesse trabalho e procura avaliar as modificações superficiais causada por cada tratamento. Isso é feito por meio de uma análise qualitativa (MEV e projeções 3D das superfícies) e o estudo de parâmetros topográficos.

5.3.1 Análise qualitativa

5.3.1.1 Sem tratamento

Para efeito de comparação com os demais tratamentos, é essencial o conhecimento da topografia da superfície antes de tratá-la. Para isso, a Figura 45 ilustra o aspecto topográfico de uma amostra polida sem tratamento. Fica nítido na projeção axonométrica da Figura 45A que a superfície sem tratamento apresenta-se bastante suave, com a presença de alguns riscos advindos do polimento e ainda algumas imperfeições, relacionadas a porosidade das amostras. Todas essas características são comprovadas na imagem de MEV da Figura 45B, onde as regiões mais escuras tratam-se dos poros superficiais.

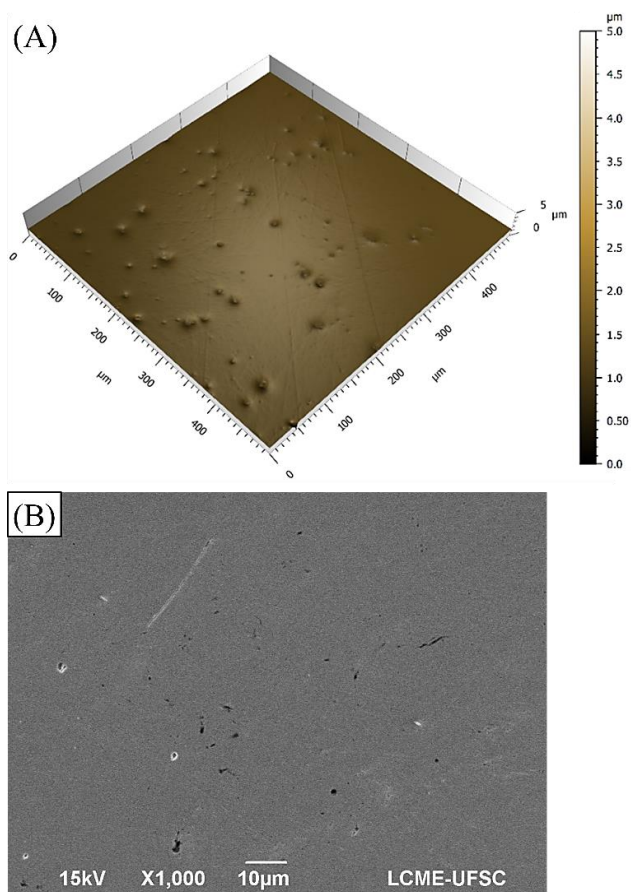
5.3.1.2 Cementação (CE)

A Figura 46 apresenta a topografia da camada formada pela cementação CE. A projeção axonométrica da superfície (Figura 46A), mostra um acréscimo aparente na rugosidade e a presença de alguns poros, constatando as alterações topográficas causadas pelo tratamento de cementação a plasma.

Essas alterações são melhores visualizadas na imagem em MEV da Figura 46B. Nota-se a presença de regiões claras e escuras na superfície, onde estas últimas podem estar relacionadas a fuligem causada pela saturação de carbono na superfície durante o processo de cementação (LI; O'KEEFE; JAMES, 1990).

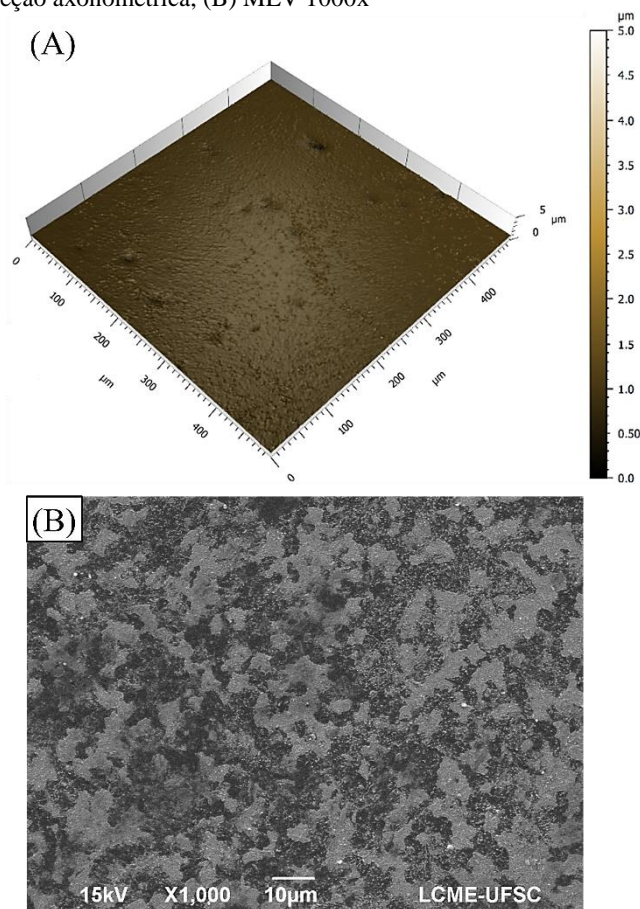
(MELLO, 2015) percebeu o desaparecimento dessas regiões escuras ao cortar o gás cementante (CH_4) a cada 10 minutos durante a cementação, e substituí-lo por uma atmosfera 100% H_2 . A autora atribuiu esse efeito a diminuição da saturação do carbono na superfície e a conseqüente diminuição de fuligem.

Figura 45 - Topografia da superfície da amostra sem tratamento:
(A) Projeção axonométrica, (B) MEV 1000x.



Fonte: Autor.

Figura 46 - Topografia da superfície da amostra cementação (CE):
(A) Projeção axonométrica, (B) MEV 1000x

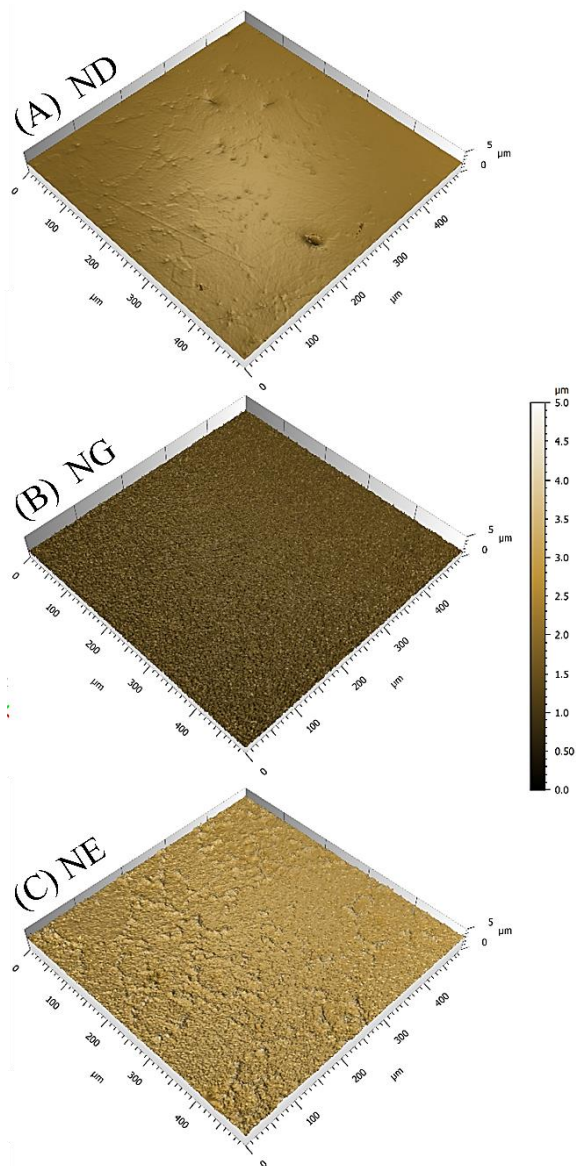


Fonte: Autor.

5.3.1.3 Nitretação (ND, NG, NE)

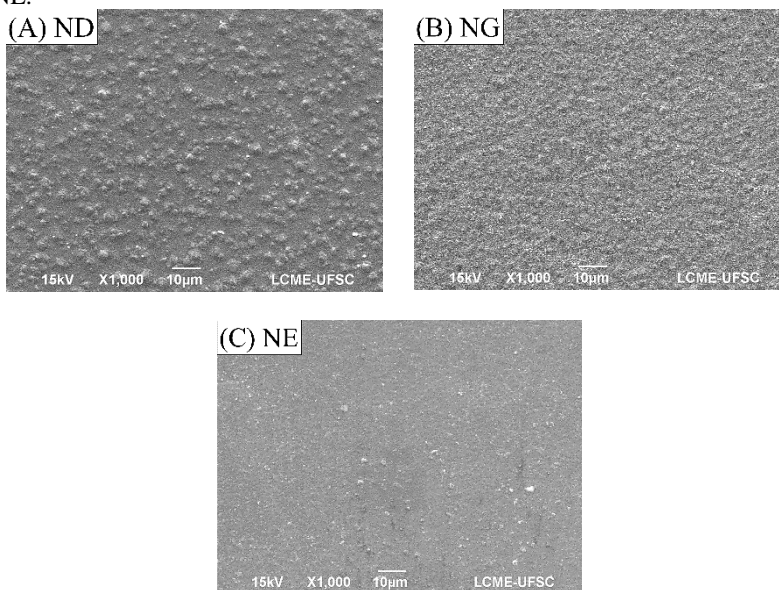
Os aspectos topográficos das camadas nitretadas podem ser visualizados nas projeções axonométricas da Figura 47 e nas imagens da superfície da Figura 48. Percebe-se a princípio que todos tratamentos de nitretação (ND, NG, NE) promoveram alterações superficiais, e que essas alterações são influenciadas pela mistura gasosa utilizada na nitretação.

Figura 47 - Projeções axonométricas das camadas nitretadas: (A) ND, (B) NG, (C) NE.



Fonte: Autor.

Figura 48 - Imagem da superfície das camadas nitretadas: (A) ND, (B) NG, (C) NE.



Fonte: Autor.

A projeção axonométrica da nitretação ND, apresenta uma superfície menos rugosa com a presença de alguns poros isolados. Quando comparada as demais nitretações, ND aparenta ser a que menos promoveu alterações na superfície. (SHIOGA, 2013) verificou o mesmo resultado para amostras com camada de difusão em seu trabalho. Além disso, a imagem em MEV da superfície ND (Figura 48A), evidencia pequenos aglomerados dispersos na superfície, os quais podem ser relacionados aos núcleos de γ' observados na microestrutura da camada da nitretação ND (Figura 24B).

As nitretações NG e NE foram as que apresentaram maior alteração superficial, sendo que NG aparenta resultar em uma superfície mais homogênea (Figura 47 B e C). Observa-se ainda nas nitretações NG e NE, a diminuição da porosidade na superfície. (MALISKA *et al.*, 2001) atribuíram esse selamento da porosidade superficial a formação da camada composta na nitretação a plasma. Segundo os autores, a pressão de vapor nas regiões côncavas da superfície (poros) é menor do que nas regiões convexas, favorecendo a condensação de nitretos de ferro nos poros da superfície, causando o efeito de selamento dos mesmos. Além

disso, o crescimento dos nitretos também pode favorecer o selamento da porosidade.

A imagem em MEV da superfície da nitretação NG (Figura 48B), mostra pequenos precipitados cobrindo de forma homogênea essa região, os quais podem ser atribuídos a precipitação de nitretos de ferro durante a constituição da camada composta.

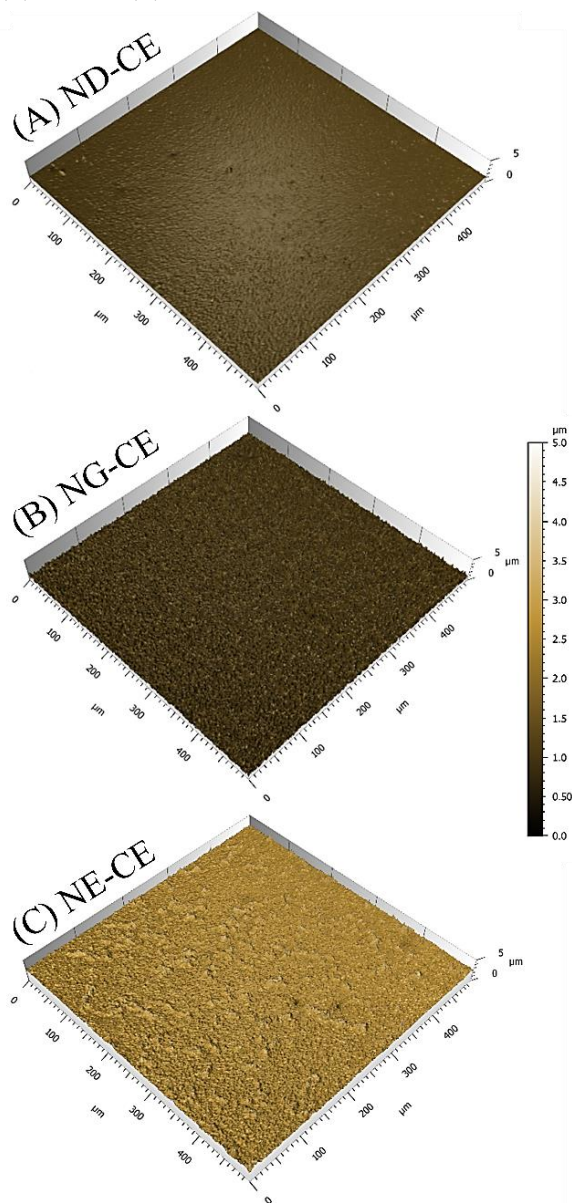
Os mesmos precipitados são observados na nitretação NE (Figura 48C), no entanto, aparentam estar mais coalescidos dos que os observados em NG, dando a ideia de uma superfície mais fechada. Como a única diferença entre NE e NG foi a mistura gasosa, esse efeito pode estar atrelado ao maior teor de nitrogênio e a presença de uma pequena quantidade de carbono na mistura nitretante de NE. Corroborando com a maior espessura de camada de compostos, uma mistura rica em nitrogênio contendo carbono favorece a precipitação de nitretos, facilitando o coalescimento destes.

5.3.1.4 Nitretação-Cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE)

A projeção axonométrica e a imagem em MEV da superfície do tratamento ND-CE (Figura 49A e Figura 50A) evidenciam uma completa alteração superficial quando comparado a sua nitretação anterior ND (Figura 47A e Figura 48A). A superfície anteriormente formada por núcleos dispersos na superfície mostra-se agora homogênea e com aspecto muito semelhante ao visto no tratamento único de cementação CE. Isso indica que a cementação realizada em ND-CE pode promover o cobrimento dos núcleos de nitretos presentes em ND, formando uma regular e contínua camada cementada.

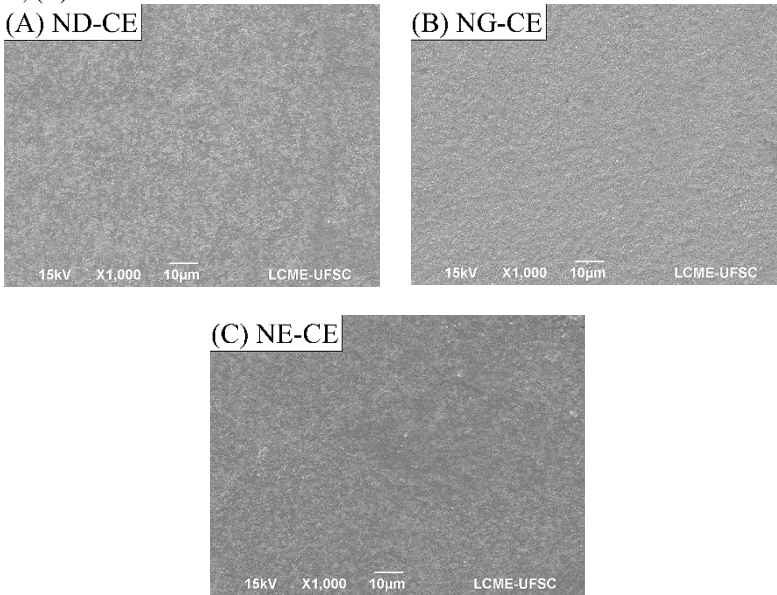
A Figura 49B e C ilustram as projeções axonométrica de NG-CE e NE-CE, onde é possível observar pouca diferença quando comparadas aos seus tratamentos de nitretação anteriores, NG e NE respectivamente. As imagens em MEV (Figura 50B e C) evidenciam apenas uma aparente suavização da superfície. Isso indica que a cementação realizada em NG-CE e NE-CE parece suavizar o aspecto topográfico de seus tratamentos de nitretação anteriores.

Figura 49 - Projeções axonométricas das camadas nitretadas-cementadas: (A) ND-CE, (B) NG-CE, (C) NE-CE



Fonte: Autor.

Figura 50 - Imagem da superfície das camadas nitretadas: (A) ND-CE, (B) NG-CE, (C) NE-CE.



Fonte: Autor.

5.3.2 Parâmetros topográficos

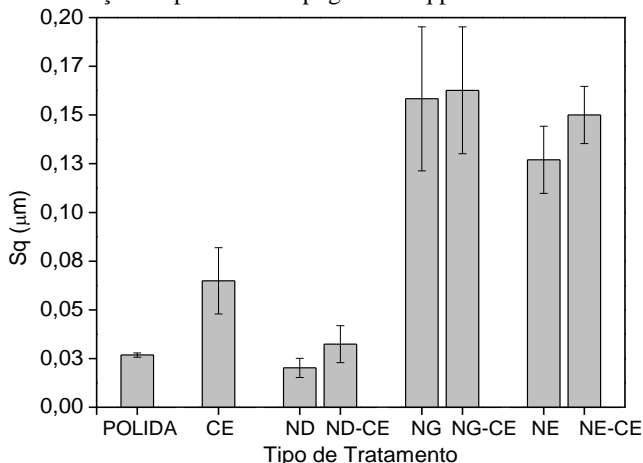
A Figura 51 mostra a evolução do parâmetro S_q (rugosidade média quadrática) para todos os tratamentos realizados nesse trabalho, comparando-os com a amostra polida. Os valores correspondem a média de 3 medições e seus respectivos desvios padrão.

A primeira constatação é o aumento de rugosidade promovido pelo tratamento de cementação CE. Entre as nitreções, a rugosidade de ND mostrou-se estatisticamente idêntica a amostra polida e, NG e NE apresentaram os maiores valores de S_q . Apesar da aparente maior rugosidade na nitreção NG, a aplicação de uma análise de variância mostrou que as nitreções NG e NE apresentam S_q estatisticamente equivalentes. Assim sendo, a camada composta γ' e a camada composta ϵ apresentaram estatisticamente a mesma rugosidade.

(BINDER, 2009b) observou a mesma equivalência na rugosidade de diferentes nitreções de componentes de ferro puro sinterizado. Entretanto, (SKONIESKI et al., 2008) identificou um aumento de

rugosidade com o acréscimo de nitrogênio na mistura gasosa da nitretação de AISI 4140.

Figura 51 – Evolução do parâmetro topográfico Sq para cada tratamento.



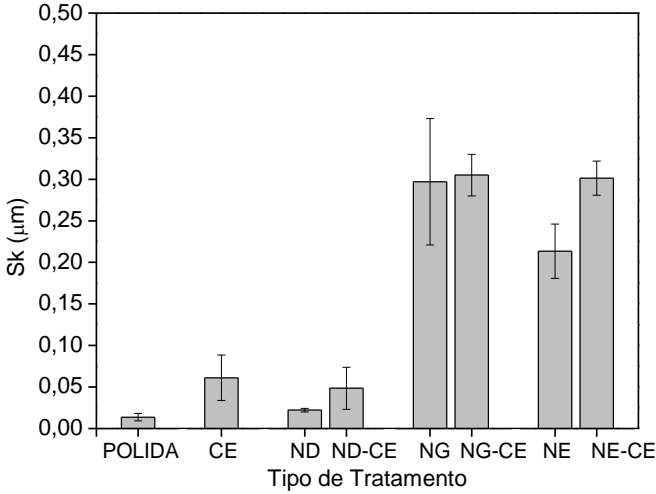
Fonte: Autor.

É possível também observar a pouca alteração na rugosidade dos tratamentos de nitretação-cementação (ND-CE, NG-CE, NE-CE), quando comparados as suas respectivas nitretações (ND, NG, NE). Uma análise de teste t pareado possibilitou identificar a equivalência estatística entre ND/ND-CE, NG/NG-CE e NE/NE-CE. Esse fato já era evidente nas imagens de MEV da superfície desses tratamentos, mostrando que a cementação tende a copiar a topografia das diferentes camadas nitretadas.

A evolução dos parâmetros funcionais Sk, Spk e Svk, é apresentada na Figura 52, Figura 53 e Figura 54, onde Sk representa a rugosidade do núcleo com os picos e vales predominantes retirados, Spk a altura do pico acima da rugosidade do núcleo e Svk a profundidade do vale abaixo da rugosidade do núcleo.

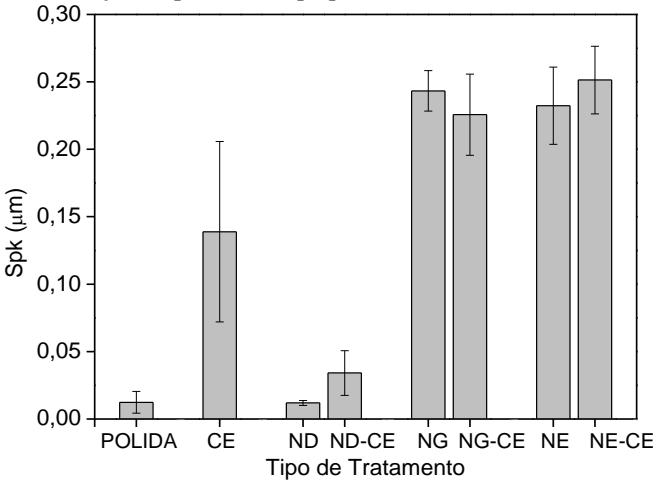
Com exceção do tratamento ND, nota-se que a cementação CE e as demais condições de nitretação (NG e NE) promoveram modificações na superfície, desenvolvendo picos e vales, e o consequente aumento da rugosidade discutido anteriormente, que está sobretudo relacionado ao processo de formação da camada composta no tratamento a plasma (METIN; INAL, 1987), (SKONIESKI *et al.*, 2008). Uma análise de variância não identificou diferença estatística entre as nitretações NG e NE, indicando uma equivalência na topografia das camadas compostas γ' e ϵ .

Figura 52 - Evolução do parâmetro Sk para cada tratamento.



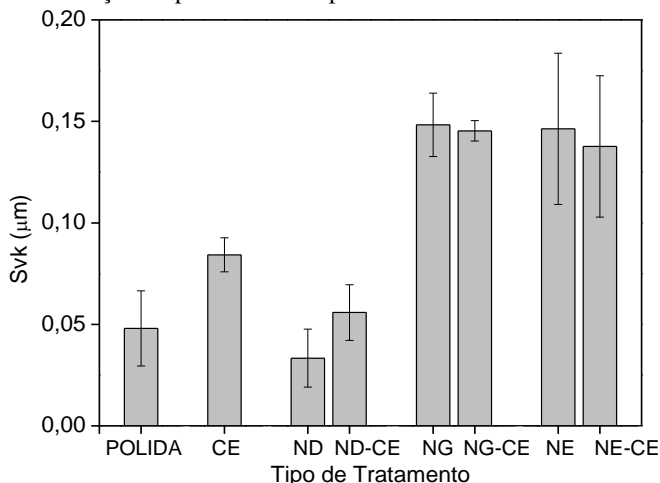
Fonte: Autor.

Figura 53 - Evolução do parâmetro Spk para cada tratamento.



Fonte: Autor.

Figura 54 - Evolução do parâmetro Sv_k para cada tratamento.



Fonte: Autor.

Em relação aos tratamentos de nitretação-cementação, nota-se que de maneira geral ND-CE, NG-CE e NE-CE não promoveram mudanças superficiais significativas em seus tratamentos de nitretação predecessores (ND, NG e NE). Percebe-se apenas um acréscimo no parâmetro Sp_k de ND-CE (picos), e no parâmetro Sk de NE-CE. Os demais parâmetros mostraram-se estatisticamente idênticos, evidenciando novamente a tendência da cementação em suavizar a topografia das camadas nitretadas γ' (NG) e ϵ (NE).

É interessante notar que os valores de dispersão (desvio padrão) de Sp_k aumentaram após o tratamento sequencial de cementação e que os de Sv_k diminuíram. Essa constatação pode ser um indício de que a cementação torna a superfície mais heterogênea em relação aos picos e mais homogênea em relação aos vales.

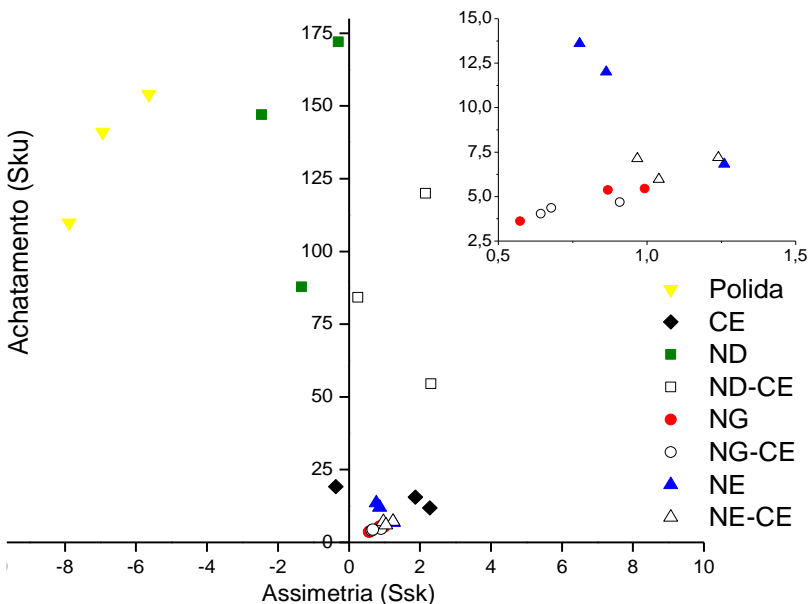
Por fim, o caminho morfológico dos tratamentos estudados é ilustrado na Figura 55, onde cada ponto representa a medição de uma amostra com área de análise igual 0,25 mm². O parâmetro Ssk (assimetria) mede a assimetria da função de distribuição de amplitudes das irregularidades da superfície e Sku (achatamento) está relacionado com a uniformidade dessa função.

A amostra polida sem tratamento apresentou valores de Ssk negativos, sugerindo que sua função de distribuição das irregularidades da superfície esteja deslocada para esquerda. Essa característica demonstra uma superfície dominada por vales e platôs suaves, o que é

coerente com a topografia porosa de amostras polidas produzidas por metalurgia do pó.

A cementação CE apresentou um deslocamento de Ssk para valores positivos e teve uma redução nos valores de Sku. O deslocamento de Ssk para valores positivos indica que sua função de distribuição de irregularidades foi deslocada para a direita, ou seja, as superfícies apresentam altos picos sobre uma superfície mais plana. A redução de Sku, por sua vez indica irregularidades menos destoantes na superfície.

Figura 55- Caminho Morfológico dos diferentes tratamentos.



A nitretação ND teve seus valores de Ssk diminuídos quando comparados a amostra polida, dando a ideia de uma suave diminuição da porosidade (vales) após essa nitretação. A realização de um tratamento de cementação sobre ND (ND-CE), deslocou ainda mais os valores de Ssk para a direita, sugerindo o selamento dos poros superficiais e uma superfície com mais picos promovidos pela cementação.

As nitretações NG e NE, apresentaram valores de Ssk positivos próximos a 1, sugerindo superfícies com funções de irregularidades quase simétricas, com picos sobre uma superfície mais plana. Relacionando com as projeções axonométrica e as imagens em MEV da superfície

desses tratamentos, essa observação deve estar relacionada a dois fatores: o selamento da porosidade e; o aumento da rugosidade observada em NG e NE. A redução abrupta de S_{ku} observada em NG e NE, está relacionada a uma homogeneização nas irregularidades de suas superfícies (vales e picos menos destoantes).

Os tratamentos de nitretação-cementação NG-CE e NE-CE tiveram valores de S_{sk} pouco afetados e S_{ku} levemente diminuídos, quando comparados aos seus tratamentos de nitretação NG e NE, respectivamente. Isso confirma a ideia de que a cementação tende a copiar a topografia das camadas compostas γ' (NG) e ϵ (NE).

5.4 DUREZA DAS CAMADAS

O último item de caracterização desse trabalho tem como objetivo avaliar a efetividade dos diferentes tratamentos no endurecimento da superfície. Para isso, a dureza das camadas é avaliada por meio da técnica de nanodureza e o endurecimento do substrato via perfil de microdureza vickers.

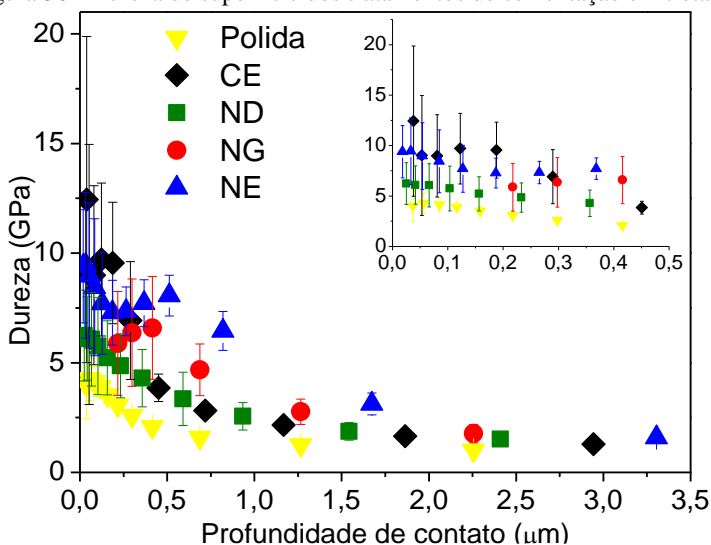
5.4.1 Nanodureza de superfície

A Figura 56 apresenta a dureza em função da profundidade das camadas dos tratamentos de cementação e nitretação, onde percebe-se que a dispersão é maior quando mais próximo da superfície e diminui gradativamente com o aumento da profundidade. Além disso os valores de dureza das camadas decrescem com a profundidade de contato, até serem influenciados pelo substrato ferroso.

A amostra sem tratamento possui dureza de aproximadamente 4,0 GPa próximo a superfície, provavelmente devido as tensões residuais causadas pelo processo de lixamento e polimento mecânico. Já a camada formada pela cementação CE foi a que apresentou a maior média de dureza, $12,44 \pm 7,44$ GPa (1244 HV), estando esse valor relacionado a camada de cementita formada sobre a superfície desse tratamento. O valor de dureza encontrado é semelhante aos de filmes de cementita pura encontrados na literatura (LI et al., 1998) (UMEMOTO et al., 2001).

Entre os tratamentos de nitretação, NE foi o que obteve o maior valor de dureza próximo a superfície ($9,44 \pm 3,33$ GPa), seguido por NG ($6,58 \pm 2,34$ GPa), e depois ND ($6,24 \pm 2,07$ GPa). Esses valores refletem uma diferença entre as propriedades das camadas nitretadas, motivada principalmente pelas diferentes fases presentes nas mesmas, que por sua vez foram influenciadas pelos constituintes da mistura gasosa.

Figura 56 - Dureza de superfície dos tratamentos de cementação e nitretação.



Fonte: Autor

(SKONIESKI *et al.*, 2008) também observou um acréscimo de dureza da camada nitretada com o aumento do teor de nitrogênio da mistura gasosa, atribuindo isso à formação da fase ϵ -Fe₂₋₃N. Esse fato é coerente com a relação linear entre dureza e teor de nitrogênio presente na camada nitretada mostrada por (OCHOA *et al.*, 2009), e converge aos maiores valores de dureza encontrados para a camada ϵ formada na nitretação NE.

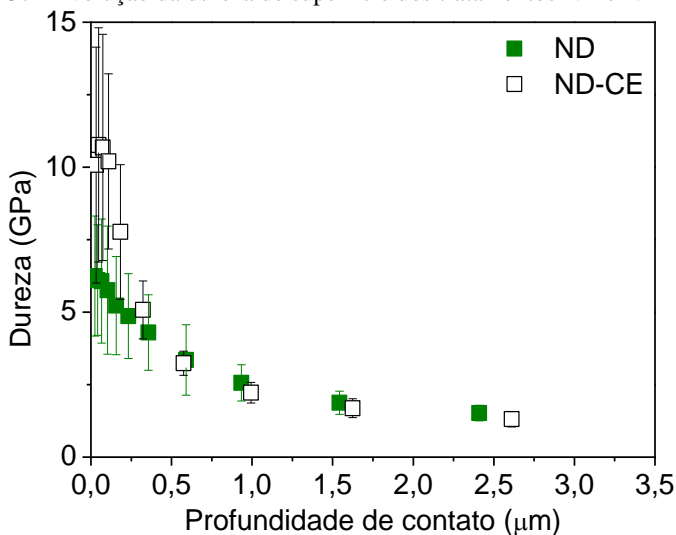
Apesar da diferente morfologia das camadas ND (núcleos γ') e NG (camada contínua γ'), existe uma grande semelhança entre seus valores de dureza. Isso pode ser atribuído a presença da mesma fase (γ') na superfície dessas nitretações, fazendo com que a diferença de morfologia da camada não influencie nas medições via nanoindentação.

A evolução da dureza das camadas dos tratamentos ND-CE, NG-CE e NE-CE é mostrada na Figura 57, Figura 58 e Figura 59. É possível perceber que os tratamentos de nitretação-cementação promoveram um aumento de dureza nos primeiros 0,5 μ m da camada, quando comparados a suas nitretações predecessoras. Fica claro que esse acréscimo nos valores de dureza está relacionado a formação da fina subcamada cementada constituída principalmente pela fase cementita. O incremento de dureza promovido por NG-CE mostrou-se inferior aos demais tratamentos de nitretação-cementação. Essa diferença pode estar atrelada

a menor espessura de camada cementada observada em NG-CE ou ao fato desconhecer o grau de homogeneidade da camada, ou seja, a camada ser constituída por uma mistura de compostos que poderiam ser identificados por meio da microscopia de transmissão.

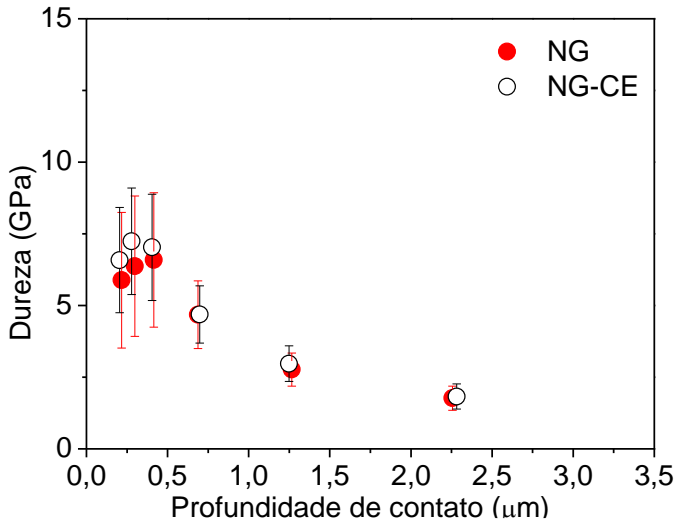
A constatação do aumento de dureza promovido nos tratamentos de nitretação-cementação, evidencia a potencialidade desse tipo de tratamento sequencial na melhoria da propriedade de dureza de superfície.

Figura 57 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos ND e ND-CE.



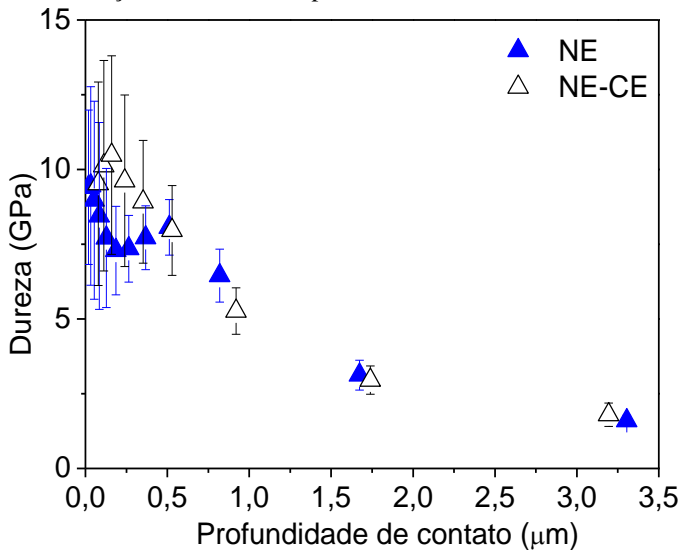
Fonte: Autor

Figura 58 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos NG e NG-CE.



Fonte: Autor

Figura 59 - Evolução da dureza de superfície dos tratamentos ND e ND-CE.



Fonte: Autor

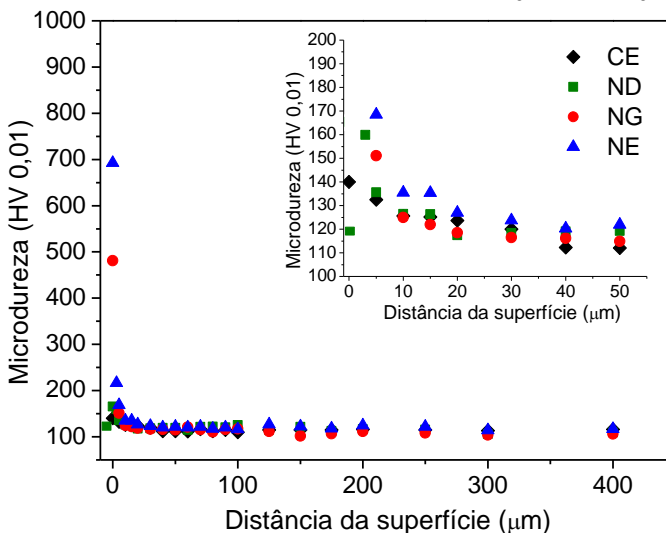
5.4.2 Perfil de microdureza

A Figura 60 apresenta os perfis de microdureza da cementação CE e das nitretações ND, NG e NE, onde o ponto 0 μm indica as medições realizadas sobre a superfície das camadas formadas. A profundidade de endurecimento foi estabelecida como sendo a distância da superfície onde os valores de microdureza atingem o valor do substrato, aproximadamente 110 HV (“MPFI Standard 52- Determination of effective case depth of ferrous powder metallurgy products”, 2012).

Os baixos valores de microdureza de superfície da cementação CE (138 HV), estão relacionados a fina espessura da camada cementada e a inviabilidade da técnica de microdureza em medi-la sem a influência do substrato (JONSSON; HOGMARK, 1984). Prova disso é que essa camada apresentou dureza de 12,44 GPa com a técnica de nanodureza.

Quanto ao perfil de microdureza, apesar da aparente ausência de uma camada de difusão na cementação CE (Figura 23A), a amostra apresentou uma profundidade de endurecimento de aproximadamente 30 μm . Esse fato, também evidenciado por (DAMIN, 2015) e (MELLO, 2015), pode estar atrelado a um endurecimento por solução sólida do carbono na matriz ferrosa, e/ou a formação de precipitados muito finos não visíveis pelas técnicas empregadas.

Figura 60 – Perfis de dureza dos tratamentos de cementação e nitretação.



Fonte: Autor

Entre os tratamentos de nitretação, a microdureza de superfície seguiu o observado na técnica de nanodureza, com os maiores valores para a nitretação NE. Os valores encontrados para ND são inferiores aos vistos pela técnica de nanodureza para esse tratamento, mostrando a inviabilidade da técnica de microdureza em caracterizar a morfologia em “ilhas” da camada da nitretação ND.

De forma semelhante, o teor de nitrogênio na mistura nitretante pareceu influenciar os perfis de microdureza ao longo do substrato. Maiores teores de nitrogênio promoveram maiores valores de dureza para uma mesma profundidade, e a nitretação NE foi a que apresentou a maior profundidade de endurecimento (Tabela 4). Os tratamentos ND e NG apresentaram profundidades de endurecimento estatisticamente equivalentes. Esses resultados são coerentes com o observado nas micrografias, e as extensões das zonas de difusão desses tratamentos.

Os perfis de microdureza dos tratamentos de nitretação-cementação são apresentados e comparados aos de suas respectivas nitretações na Figura 61, Figura 62 e Figura 63. A utilização de um teste t pareado permitiu inferir que os tratamentos ND-CE e NE-CE tiveram um acréscimo de dureza da superfície, quando comparados as suas nitretações predecessoras ND e NE, respectivamente (), como visto anteriormente na nanodureza. Confirmando o fato de que as camadas cementadas formadas por cementação a plasma em baixas temperaturas necessitam de uma camada inferior que atue como suporte mecânico.

Tabela 4 - Síntese dos dados de microdureza dos tratamentos estudados.

ID	Zona Difusão (μm)	Profundidade endurecimento (μm)	Microdureza superficial HV_{0,01}
CE	-	30	138,17 \pm 18,98
ND	254,71 \pm 65,89	225,00 \pm 35,35	118,41 \pm 19,57
NG	288,35 \pm 51,97	205,00 \pm 27,38	480,84 \pm 58,62
NE	472,77 \pm 38,95	348,00 \pm 62,60	692,77 \pm 66,00
ND-CE	241,94 \pm 74,01	340,00 \pm 65,20	198,08 \pm 28,68
NG-CE	299,94 \pm 58,70	315,00 \pm 92,87	416,63 \pm 82,06
NE-CE	482,12 \pm 56,86	> 400	893,89 \pm 188,87

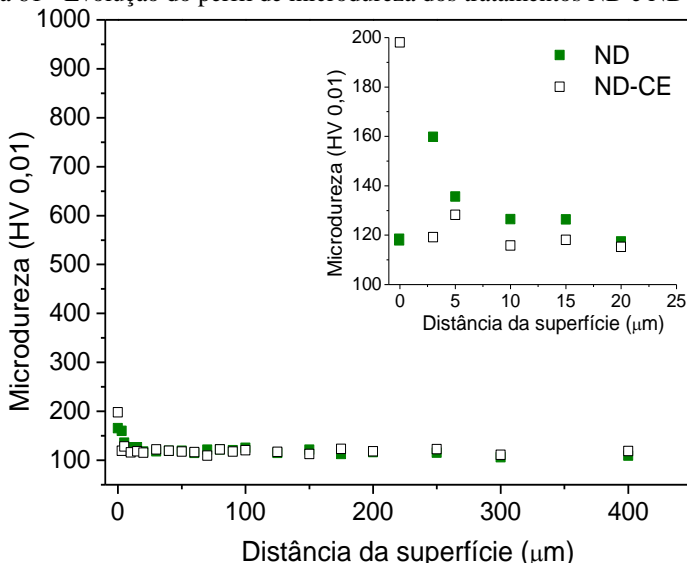
Fonte: Autor

É possível ainda perceber que nos primeiros microns de profundidade do substrato, sobretudo em ND-CE, os perfis dos tratamentos de nitretação-cementação apresentaram valores de dureza inferiores ou muito próximos aos obtidos em suas nitretações. Uma

hipótese a essa observação é a diminuição do tamanho dos nitretos da zona de difusão, como discutido no item 5.1, uma vez que nitretos menores geram menores distorções na rede e são menores barreiras para movimentação de discordâncias, permitindo maiores deformações plásticas do ensaio de microdureza.

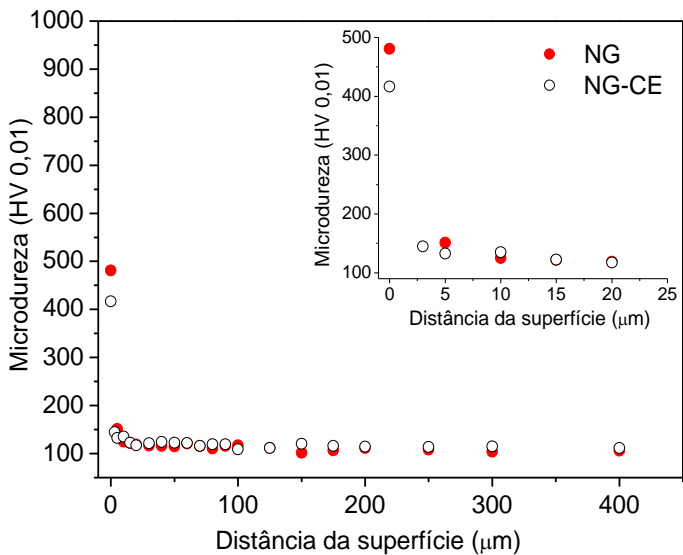
Em relação a profundidade de endurecimento, a Tabela 5 mostra que os tratamentos de nitretação-cementação tiveram a média de profundidade de endurecimento aumentada, com alguns valores ultrapassando a extensão da zona de difusão medida via MO. Isso pode ser atribuído ao efeito do tratamento sequencial, onde as condições do tratamento de cementação realizado sobre as amostras nitretadas (500 °C e 3h) viabilizam a difusão do nitrogênio ao longo do substrato, endurecendo-o via solução sólida. Resultados semelhantes foram apresentados por (DAMIN, 2015) em tratamentos de nitretação-cementação de AISI 1005.

Figura 61 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos ND e ND-CE.



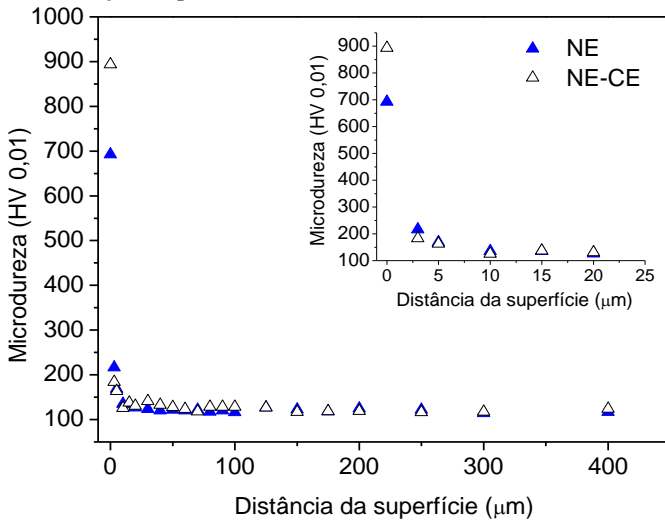
Fonte: Autor

Figura 62 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos NG e NG-CE.



Fonte: Autor

Figura 63 - Evolução do perfil de microdureza dos tratamentos NE e NE-CE.



Fonte: Autor

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no capítulo 5, possibilitam estabelecer uma série de conclusões a respeito da cementação e nitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas, as quais podem ser pontuadas da seguinte forma:

- A cementação CE (2%CH₄ + 98%H₂) favorece a formação de uma camada fina e homogênea de cementita na superfície da amostra de ferro puro sinterizada.
- A nitretação ND (1%N₂ + 99%H₂) promove a formação de ilhas de nitretos γ' na superfície e uma camada de difusão com predominância de nitretos α'' .
- A nitretação NG (10%N₂ + 90%H₂) favorece o desenvolvimento de uma camada composta homogênea γ' , e uma zona de difusão subdividida em: zona de difusão 1 ($\gamma' + \alpha''$) e; zona de difusão 2, (α'').
- A nitretação NE (90%N₂ + 9% H₂ + 1% CH₄) promove a formação de uma camada composta mista (ϵ e γ') e uma zona de difusão também subdividida em duas partes. Essa nitretação apresentou a maior espessura de camada, os maiores valores de dureza de superfície e profundidade de endurecimento entre as demais nitretações.
- Os tratamentos de nitretação-cementação promovem a formação de uma fina camada cementada constituída por cementita, sobre a superfície das camadas nitretadas. Esses tratamentos sequenciais também favorecem a diminuição do tamanho dos nitretos γ' e α'' das zonas de difusão.
- O processo de formação da camada cementada nos tratamentos sequenciais de nitretação-cementação é influenciado pelos diferentes tratamentos predecessores de nitretação (difusão, γ' ou ϵ).
- O tratamento de cementação suaviza a topografia dos tratamentos de nitretação NG e NE.

- Os tratamentos de nitretação-cementação promovem um acréscimo de dureza da superfície e da profundidade de endurecimento dos tratamentos de nitretação. Contudo, o maior valor de dureza observado para NE-CE, evidenciou que as propriedades das camadas cementadas são influenciadas pela nitretação predecessora (difusão, γ' ou ϵ).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar maneiras de evitar a formação da camada composta nitretada, com o intuito de obter exclusivamente zonas de difusão.
- Estudar mais profundamente o processo de transformação das fases $\epsilon \rightarrow \gamma'$ na camada composta nitretada, variando velocidade de resfriamento ou tempo de recozimento dessas camadas.
- Compreender melhor a estabilidade e o processo de dissolução dos nitretos presentes na zona de difusão de amostras nitretadas em plasma.
- Avaliar a influência da adição de carbono na espessura de camadas compostas nitretadas.
- Caracterizar as camadas cementadas formadas nos tratamentos sequenciais de nitretação-cementação com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão e GDOES.
- Analisar o comportamento tribológico das diferentes camadas obtidas nesse estudo, a fim de avaliar a potencialidade de aplicação das mesmas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. et al. Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 16-17, p. 7566–7573, maio 2007.
- ARAÚJO, V. B. **Estudo das potencialidades do processo de cementação a plasma sem aquecimento auxiliar**. Tese. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
- BAEK, J. M. U. et al. Plasma carburizing process for the low distortion of automobile gears. *Surface and Coatings Technology*, p. 568–573, 2000.
- BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. *Vacuum*, v. 59, p. 14–23, 2000.
- BENDO, T. et al. Plasma Nitriding of Surface Mo-Enriched Sintered Iron. *ISRN Materials Science*, v. 2011, p. 1–8, 2011.
- BENDO, T. **Caracterização estrutural e microestrutural de camadas obtidas em ferro puro sinterizado, enriquecido superficialmente e nitretado por plasma**. Tese. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.
- BINDER, C. **Desenvolvimento de novos aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. Tese. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- BINDER, C. **Avaliação do desempenho de componentes de ferro sinterizado nitretados por plasma em reator de escala industrial**. Dissertação. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- BOCCHINI, G. F. et al. Ion-Nitriding of Sintered Steels - Present Situation and Perspectives. *MPR*, n. November, p. 772–778, 1990.
- BOOTH, M.; FARRELL, T.; JOHNSON, R. . The Theory and Practice of Plasma Carburising. *Materia*, v. 5, n. July, p. 139–148, 1984.
- BORBA, E. . et al. Plasma nitriding and nitrocarburising in sintered materials. *Materials Science Forum*, v. 299, p. 321–329, 1999.
- CARPENE, E.; SCHAAF, P. Formation of Fe₃C surface layers by laser plasma cementation. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 5, p. 891, 2002.

CASADESUS, P.; GANTOIS, M. On the mechanism of carbon transfer in carburizing. **Vaccum**, v. 36, p. 51–53, 1986.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**. New York: 1980.

COLIJN, P.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. Light-Microscopical Analysis of Nitrided or Nitrocarburized Iron and Steel. **Zeitschrift fur Metallkunde**, v. 74, n. 9, p. 620–627, 1983.

CZERWINSKI, F. Thermochemical Treatment of Metals. In: **Heat Treatment - Conventional and Novel Applications**, [s.l: s.n.]. p. 74–110.

DAMIN, K. V. S. **Tratamentos termoquímicos sequenciais por plasma do aço AISI 1005**. Dissertação. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

DORÉ, M. **Nitretação-cementação e carbonitretação-cementação a plasma em baixas temperaturas de ferro puro sinterizado**. Trabalho de conclusão de curso. Florianópolis Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

EDENHOFER, B. U.; GRAFEN, W. Plasma-carburising: a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, 2001.

FANCEY, K. S. et al. The influence of process gas characteristics on the properties of plasma nitrided steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 694–699, 1995.

GRUBE, W. I. L. L. I. A. M. L.; GAY, J. A. C. K. G. High-Rate Carburizing in a Glow-Discharge Methane Plasma. **Metallurgical Transactions A**, v. 9A, p. 1421–1429, 1978.

GRUBE, W. L. Progress in Plasma Carburizing. **Journal of Heat Treating**, v. 1, n. 3, p. 41–49, 1980.

HORST, B.; SEEWIG, J. Surface Statistics and Probability Density Function. In: **Encyclopedia of Tribology**. v. 84p. 3464–3472.

HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 4, p. 1489, 1973.

INOKUTI, Y.; NISHIDA, N.; OHASHI, N. Formation of Fe₃N, Fe₄N and Fe₁₆N₂ on the Surface of Iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 6, n. April, p. 773–784, 1975.

- JACK, K. . Nitriding. **Heat Treatment Proceedings**, p. 12–13, dez. 1973.
- JACOBS, H.; RECHENBACH, D.; ZACHWIEJA, U. Structure determination of Fe₄N and Fe₃N. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 227, p. 10–17, 1995.
- JACOBS, M. H. The mechanism and kinetics of carbon transport into iron and steel during plasma carburizing. **ISPC-6**. Paper C-6-2. p. 737–742, 1983.
- JACOBS, M. H.; LAW, T. J.; RIBET, F. Plasma carburizing: theory; industrial benefits and practices. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, 1985.
- JEONG, B.; KIM, M. Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 182–186, 2001.
- JONSSON, B.; HOGMARK, S. Hardness measurement of thin films. **Thin Solid Films**, v. 114, p. 257–269, 1984.
- JR ALVES, C. **Nitretação a Plasma - Fundamentos e Aplicações**. Apostila acadêmica disponível em: <<http://www.labplasma.ct.ufrn.br/labplasma/arquivos/f747fde7386bc1c775125fa4bf3b788c.pdf>>
- KEDDAM, M. Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding: Application of a kinetic model. **Materials Science and Engineering: A**, v. 462, n. 1-2, p. 169–173, jul. 2007.
- KIM, Y. M.; KIM, J. U.; HAN, J. G. Investigation on the pulsed DC plasma nitriding with optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 152, p. 227–232, 2002.
- KLEIN, A. N. et al. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 25 jan. 2013.
- LAMIM, T. D. S. **Cementação a plasma em baixas temperaturas em ferro puro sinterizado**. Trabalho de conclusão de curso. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- LAMIM, T. D. S. et al. Plasma Carburizing of Sintered Pure Iron at Low Temperature. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 320–327, 2015.
- LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Coumpound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing. **Surface Engineering**, v. 9, n. 1, p. 69–76, 1993.

LAMPMAN, S.; SCHNEIDER, M.; CHATTERJEE, M. S. Introduction to Surface Hardening of Steels. In: DOSSETT, J.; TOTTEN, G. E. (Eds.). . **ASM Handbook, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. [s.l.] ASM Internation, 2013. v. 4p. 389–398.

LEI, M. K.; ZHANG, Z. L. Plasma source ion nitriding of pure iron : formation of an iron nitride layer and hardened diffusion layer at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, p. 25–31, 1997.

LI, C. et al. Carburising of steel AISI 1010 by using a cathode arc plasma process. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 1, p. 1–5, out. 2004.

LI, J. L.; O'KEEFE, T. J.; JAMES, W. J. Iron Carbide Films Formed by Plasma Deposition and Plasma Carburizing. **Materials Science and Engineering: B**, v. 7, p. 15–23, 1990.

LI, S. . et al. Characterization of cementite films prepared by electron-shower-assisted PVD method. **Thin Solid Films**, v. 316, n. 1-2, p. 100–104, mar. 1998.

LI, S. H. I.; MANORY, R. R. Comparison of compound layer nucleation mechanisms in plasma nitriding and nitrocarburizing : the effect of CH_n species. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1045–1049, 1999.

LI, S.; MANORY, R. R. Effect of gas inlet positions on plasma carburizing of AISI 1020 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 71, p. 108–111, 1995.

LIAPINA, T. **Phase transformations in interstitial Fe-N alloys**. Dissertation. Stuttgart: Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2005.

LIAPINA, T.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Phase Transformations in Iron-Nitride Compound Layers upon Low-Temperature Annealing : Diffusion Kinetics of Nitrogen in Fe₂-3N - and Fe₄n -Iron Nitrides. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 319–330, 2006.

MALISKA, A. M. et al. Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, n. 2-3, p. 128–134, jun. 2001.

MELLO, C. H. **Estudo da Concentração de Metano na Atmosfera de Tratamento de Cementação a Plasma em Baixa Temperatura de Ferro Puro Sinterizado**. Trabalho de Conclusão de Curso. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2015.

METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 22, p. 2783–2788, 1987.

MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. In: DOSSET, J.; TOTTEN, G. E. (Eds.). **ASM Handbook**. Stuttgart: ASM Internation, 2013. v. 4.

MPFI Standard 51- Method for determination of microindentation of hardness of powder metallurgy materials. In: **MPFI Standard Test Methods**. p. 95–96.

MPFI Standard 52- Determination of effective case depth of ferrous powder metallurgy products. In: **MPFI Standard Test Methods**. p. 99–100.

NIKOLUSSI, M. et al. Examination of phase transformations in the system Fe – N – C by means of nitrocarburising reactions and secondary annealing experiments ; **Int. J. Mat. Red**, v. 98, p. 1086–1092, 2007.

NIKOLUSSI, M. **Cementite in the Fe – N – C system**. Dissertation. Stuttgart: Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2008.

NIKOLUSSI, M.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Nitrogen diffusion through cementite layers. **Philosophical Magazine**, v. 90, n. 9, p. 1105–1122, 21 mar. 2010.

NUNES, R. M. et al. **ASM Metals Handbook - Volume 4: Heat treating**, 1999.

OCHOA, E. A. et al. Microstructure and properties of the compound layer obtained by pulsed plasma nitriding in steel gears. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 10-11, p. 1457–1461, fev. 2009.

OKUMIYA, M. et al. Carbon content control in plasma carburizing using process parameter and probe methods. **Surface and Coatings Technology**, v. 175, p. 1171–1174, 2003.

OLIVEIRA, S. D.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. On the α' to γ' nitride transformation after plasma nitriding and aging a low carbon steel. **Journal of materials science letters**, v. 21, p. 689–691, 2002.

ORTIZ, P. E. **Estudo da nitretação por plasma: correlação plasma-superfície**. Tese. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis., 2000.

PEHLIVANTURK, N. Y.; INAL, O. T.; OZBAYSAL, K. Plasma or ion carburizing of several steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 35,

p. 309–320, 1988.

REMBGES, W.; OPPEL, W. Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, p. 129–134, 1993.

RIE, K.-T.; MENTHE, E.; WÖHLE, J. Optimization and control of a plasma carburizing process by means of optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1-3, p. 1192–1198, jan. 1998.

RYZHOV, N. M. et al. ANALYSIS OF METHODS OF CARBURIZING OF GEARS FROM HEAT-RESISTANT STEELS. **Materials science and heat treatment**, v. 52, 2010.

SCHEUER, C. J. et al. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 24, p. 5085–5090, ago. 2012.

SHIOGA, P. H. T. **Efeito de condições de nitretação na topografia de superfície e na adesividade de revestimento DLC em aço carbono**. Dissertação. Florianópolis: Universidade Federal em Santa Catarina, 2013.

SKONIESKI, A. F. O. et al. INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA EM PROCESSOS DE NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v27, p. 175–182, 2008.

SMIRNOV, A. E.; RYZHOV, N. M. Mass Transport in ion Carburizing. **Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov**, n. 9, p. 2–7, 1993.

SOKOLOWSKA, A. et al. Nitrogen transport mechanisms in low temperature ion nitriding. **Surface and Coatings Technology**, p. 1040–1045, 2001.

SOUZA, R. M. et al. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 6-7, p. 1102–1105, dez. 2009.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 168, n. 2, p. 189–194, set. 2005.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Effect of carbon addition on low-temperature

plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel. **Vacuum**, v. 81, n. 1, p. 114–119, set. 2006.

SZABO, A.; WILHELMI, H. Mass Spectrometric Diagnosis of the Surface Nitriding Mechanism in a D . C . Glow Discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 4, n. 2, p. 89–105, 1984.

TIBBETTS, G. G. Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding". **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 11, p. 5072, 1974.

UMEMOTO, M. et al. Production of Bulk Cementite and Its Characterization. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. August, p. 2127–2131, 2001.

WOEHRLE, T.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Multicomponent Interstitial Diffusion in and Thermodynamic Characteristics of the Interstitial Solid Solution ϵ -Fe₃(N,C)_{1+x}: Nitriding and Nitrocarburizing of Pure α -Iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 6, p. 2548–2562, 1 mar. 2013.

WÖHRLE, T. **Thermodynamics and kinetics of phase transformations in the Fe-N-C system**. Dissertation. Stuttgart: Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2012.

ZAIKA CRISTIANE, A. **Propriedades mecânicas e tribológicas de aço austenítico 304 submetido à nitretação por: Implantação iônica e Impantação iônica por imersão em plasma**. Dissertação. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007.