

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA.**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA NITRETAÇÃO EM LIGAS
Fe-C E NITROCEMENTAÇÃO NO FERRO PURO POR
PLASMA**

Elenice Cavichioli Borba

Tese de doutoramento submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogerio de Souza

Florianópolis, setembro de 1998.

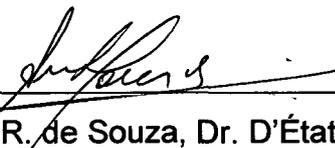
ESTUDO EXPERIMENTAL DA NITRETAÇÃO EM LIGAS Fe-C E
NITROCEMENTAÇÃO NO FERRO PURO POR PLASMA

ELENICE CAVICHIOLI BORBA

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA

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

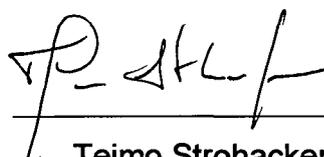


Antonio R. de Souza, Dr. D'État – Orientador



Júlio César Passos, Dr– Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA



Teimo Strohacker, Dr.



Clodomiro J. A. dos Santos, Dr



Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.



Carlos A. S. de Oliveira, Dr Sc.



VALDERES DRAGO, Dr.

A meu esposo Álvaro e
ao meu filho Mateus.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antonio Rogerio de Souza pela orientação e apoio.

Ao Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira pelo que tanto ajudou na preparação e aprimoramento desta tese.

Ao Prof. Aloisio Nelmo Klein e Valderes Drago pelas críticas e sugestões na preparação desta tese.

Ao Mirko Krabbe pelo auxílio na preparação dos corpos de prova.

Aos colegas do LabMat pelo incentivo e pelos anos de agradável convivência, especialmente ao colega e amigo Elidio Angioletto.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução	01
2 Revisão da Literatura	03
2.1 Principais Trabalhos Metalúrgicos na Área	03
2.2 Nitretação e Nitrocementação na Metalurgia do Pó	11
2.3 Nitretação e Nitrocementação por Plasma	12
2.3.1 Descrição Genérica da Descarga Elétrica	14
2.3.2. Arquitetura da descarga	16
2.3.3 Generalidades sobre a Físico Química do Plasma	18
2.3.4 Interações Plasma Superfície	21
2.4 Alotropia do Ferro Puro	22
2.4.1 Diagrama de Fases Fe-N	24
2.4.2 Diagrama de Fases Fe-N-C	27
3. Metodologia e Procedimento Experimental	33
3.1 Obtenção das Amostras por Metalurgia do Pó	33
3.2 Tratamentos Termoquímicos no Plasma	34
3.3 Descrição do Reator	37
3.4 Caracterização Microestrutural	38
4. Resultados e Discussão	41
4.1 Análise Microestrutural das Amostras após Sinterização	41
4.2 Morfologia da Superfície Frontal	42
4.3 Análise Microestrutural	44
4.3.1 Nitrocementação do Ferro Puro	44
4.3.1.1 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura de 540 °C	45
4.3.1.2 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura de 570 °C	53
4.3. 1.3 Espessura e Crescimento da Camada – Temperatura de 700 °C	67
4.3.2 Nitretação das Ligas Fe-C	77

4.3.2.1 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura de 540 °C	77
4.3.2.2 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura 570 °C	87
4.3.2.3 Espessura e Crescimento da Camada – Temperatura de 700 °C	98
4.4 Correlações	110
5. Sugestões Para Próximos Trabalhos	111
6. Conclusões	113
7. Bibliografia	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de camadas épsilon obtidas na nitrocementação: (a) nenhuma microporosidade, (b) microporosidade de esponja; (c) microporosidade colunar	5
Figura 2: Representação esquemática do modelo de Kölbe	12
Figura 3: Caracterização corrente-voltagem da descarga luminescente	15
Figura 4: Regiões da descarga dc no plasma	16
Figura 5: Distribuição do potencial na descarga dc	17
Figura 6: Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro	23
Figura 7: Estrutura cristalina; ferrita e austenita	24
Figura 8: Diagrama de fases Fe-N	25
Figura 9: Isoterma do diagrama de fases Fe-N-C a 500 °C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid	28
Figura 10: Isotermas do diagrama de fases Fe-N-C (a) 550 °C. e (b) 580 °C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid	29
Figura 11: Isoterma do diagrama de fases Fe-N-C relativa a temperatura de 575 °C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid	30
Figura 12: Esquema do diagrama de fases Fe-N-C a 570 – 580 °C com base em recentes informações experimentais. Os campos das fases α , γ' e cementita não estão em escala	31
Figura 13: Isoterma relativa a temperatura de 700 °C do diagrama Fe-N-C de Naumann e Langenscheid	31
Figura 14: Esquema das do tratamento de nitrocementação por plasma nas amostras de ferro puro	36
Figura 15: Esquema das condições do tratamento de nitreção por plasma das ligas Fe-C	36
Figura 16: Dispositivo experimental do tratamento no plasma	37
Figura 17: Micrografias ópticas obtidas após sinterização; Fe-0,64%C (a), Fe-0,34%C (b), Fe-0,08%C e (c) ferro puro. Ataque nital 2%	42
Figura 18: Micrografia eletrônica da superfície frontal das ligas tratadas na	

- temperatura de 540 °C por 180 minutos: (a) Fe-0,64%C nitretada e (b) ferro puro nitrocementado 43
- Figura 19:** Micrografias da superfície frontal das ligas tratadas na temperatura de 570 °C por 180 minutos; ferro puro nitrocementado mistura 1 e (b) Fe-,064%C nitretado 43
- Figura 20:** Micrografias da superfície frontal das ligas (a) Fe-0,64%C nitretada e (b) ferro puro nitrocementado a 700 °C por 120 minutos, mistura 3 44
- Figura 21:** Micrografia ópticas do ferro puro nitrocementado à 540 °C em 60, 120 e 180 minutos, respectivamente, coluna da esquerda: mistura 1 e coluna da direita: mistura 2. Ataque nital modificado I (a), (b), (c) e (d), nital 2% (f) 46
- Figura 22:** Micrografias ópticas do ferro puro nitrocementado à 540 em 60, 120 e 180 minutos na mistura 3. Ataque nital modificado (a) e nital 2% (b) 47
- Figura 23:** Evolução da espessura da camada de compostos no ferro puro com o tempo (a) Mistura 1; (b) Mistura 2 e (c) Mistura 3 e com o teor de metano na mistura em 180 minutos de nitrocementação(d) 48
- Figura 24:** Camada de compostos representativa das condições da nitrocementação a 540 °C: em 60 minutos de tratamento (a) Mistura 1, (c) Mistura 2, (e) e (f) Mistura 3. Para 180 minutos: (b) Mistura 1 e (d) Mistura 2. Ataque nital 2% 49
- Figura 25:** Difração de raios-X para o ferro nitrocementado a 540 °C, mistura 1. 50
- Figura 26:** Difração de raios-X para o ferro puro nitrocementado 540 °C, mistura 2 (a) e mistura 3 (b) 51
- Figura 27:** Camada de compostos representativa das condições da nitrocementação a 570 °C no ferro puro, mistura 1 (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄), (a) e (b) 60 , (c) 120 e (d) 180 minutos de tratamento. Ataque nital modificado I (a), nital 2,0% (b), (c) e (d) 53
- Figura 28:** Microscopia óptica da camada de compostos obtida na nitrocementação a 570 °C em 180 minutos no plasma (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄). Ataque nital modificado I 54
- Figura 29:** Camada de compostos exibindo “pontes” ligando a fase ε mais externa a fase ε mais interna. Tempo de nitrocementação 120 minutos. Ataque nital modificado I 54
- Figura 30:** Camada de compostos obtida na nitrocementação a 570 °C em (a) e (b) 60, (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos de tratamento. Nas amostras (a), (c), (d) e (f)

- foi realizado o ataque com nital modificado I, e as restantes com nital 2% 55
- Figura 31:** Microscopia óptica e eletrônica da camada no ferro puro nitrocementado a 570 °C por (a) e (b) 60; (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos de tratamento. As amostras (a),(c), (d) e (e) foram atacadas com nital modificado I e as demais com nital 2% 56
- Figura 32:** Distribuição do carbono e nitrogênio na camada de compostos obtida por nitrocementação do ferro a 570 °C por 180 minutos na mistura 1 58
- Figura 33:** Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitrocementação a 570 °C, (a) mistura 1, (b) mistura (2) e (c) mistura 3. (d) Evolução da espessura da camada de compostos com o teor de CH₄ na mistura para 120 minutos de nitrocementação a 570 °C 59
- Figura 34:** Microestrutura típica obtida no resfriamento lento da fase ε. Ataque nital modificado I 60
- Figura 35:** Difração de raios-X, nitrocementação a 570 °C, mistura 1 61
- Figura 36:** Difração de raios-X, nitrocementação a 570 °C (a) mistura 2 e (b) mistura 3 62
- Figura 37:** Perfil de microdureza na camada de compostos nitrocementada a 570 °C, mistura 1 63
- Figura 38:** Evolução do perfil de microdureza na camada de compostos com o tempo de tratamento na nitrocementação a 570 °C, (a) mistura 2 e (b) mistura 3. 64
- Figura 39:** Evolução do perfil de microdureza com o teor de CH₄ na nitrocementação a 570 °C por 60 minutos 65
- Figura 40:** Microestrutura da zona de difusão após nitrocementação a 570 °C, (a), (b), (c) mistura 2 e (d) mistura 3. Ataque nital modificado I 66
- Figura 41:** Profundidade da zona de difusão no ferro puro nitrocementado a 570 °C por 60 e 180 minutos na mistura 1 e 3 67
- Figura 42:** Nitrocementação do ferro a 700 °C. Coluna esquerda mistura 1 em (a) 60, (c) 120 e (d)180 minutos. Coluna direita mistura 2 (b) 60, (d) 120 e (f) 180 minutos de tratamento. Ataque nital 2% 68
- Figura 43:** Microscopia óptica do ferro nitrocementado a 700 °C na mistura 3 por (a) 60, (b) 120, (c) 180 e (d) 15 minutos de tratamento. 69
- Figura 44:** Evolução das camadas com o tempo de nitrocementação (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3 e (d) com a porcentagem de metano na mistura em 120

minutos de nitrocementação	70
Figura 45: Difração de raios-X no ferro nitrocementado a 700 °C, (a) mistura 1 e (b) mistura 2	71
Figura 46: Difração de raios-X no ferro nitrocementado a 700 °C na mistura 3.	72
Figura 47: Rede de nitrocarbonetos circundando poros no interior da camada de austenita decomposta. (a) Ataque com nital 2% e (b) ataque com álcool amílico 96% e ácido nítrico 4%	73
Figura 48: Microestrutura obtida na nitrocementação a 700 °C, (a) 60 minutos na mistura 1 e (b) 60 minutos na mistura 3	73
Figura 49: Perfil de microdureza no ferro nitrocementado a 700 °C na mistura 1	74
Figura 50: Perfil de microdureza no ferro puro nitrocementado a 700 °C (a) mistura 2 e (b) mistura 3	75
Figura 51: Perfil de microdureza no ferro nitrocementado a 700 °C em distintas proporções de metano na mistura de N ₂ -H ₂	76
Figura 52: Microestrutura da zona de difusão do ferro nitrocementado a 700 °C. Ataque nital modificado I	76
Figura 53: Micrografias representativa das condições da nitretação a 540 °C por (a) 60, (b) 120, (c) e (d) 180 minutos de tratamento no plasma de 90%N ₂ /10%H ₂ . Ataque nital modificado I	78
Figura 54: Micrografias exibindo a penetração da camada de compostos, liga Fe-0,34%C nitretada a 540 °C no plasma de 90%N ₂ /10%H ₂ , por (a) e (b) 60, (c) e (d) 120, (e) e (f) 180 minutos de tratamento. Coluna da esquerda ataque nital 2% e coluna da direita ataque nital modificado I	79
Figura 55: Evolução da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 540 °C por (a) 15, (b) 60, (c) e (d) 120, (f) e (e) 180 minutos. Ataque nital 2% em (a), (b), (c); nital modificado (d), (e) e (f)	80
Figura 56: Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitretação na liga (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C, (c) Fe-0,64%C. (d) Com a porcentagem de carbono na liga para 180 minutos de nitretação a 540 °C	81
Figura 57: Difração de raios-X, na liga Fe-0,08%C nitretada no plasma de 90N ₂ /10%H ₂ na temperatura de 540 °C em diferentes tempo de tratamento	82
Figura 58: Difração de raios-X para as ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C nitretadas no plasma de 90%N ₂ 10%H ₂ a 540 °C por 60, 120 e 180 minutos de	

tratamento	83
Figura 59: Evolução da microdureza na liga Fe-0,08%C com o tempo de nitretação a 540 °C	84
Figura 60: Evolução da microdureza nas ligas, (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C, nitretadas a 540 °C por 60, 120 e 180 minutos.	85
Figura 61: Evolução da microdureza com a porcentagem de carbono nas ligas nitretadas a 540 °C por 180 minutos.	86
Figura 62: Micrografias evidenciando os precipitados no interior dos grãos de ferrita e perlita, (a) Fe-0,34%C ataque nital 2% e (b) Fe-0,08%C, ataque nital modificado I.	86
Figura 63: Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitretação a 570 °C, nas ligas (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C, (c) Fe-0,64%C e (d) com a porcentagem de carbono na liga para 120 minutos de nitretação a 570 °C.	87
Figura 64: Micrografias eletrônica mostrando a evolução da camada de compostos na liga Fe-0,08%C nitretada a 570 °C por (a) e (b) 60, (c) e (d) 120, (e) e (f) 180 minutos. Coluna da esquerda exhibe a formação de compostos em contornos de grão e contatos do sinterizado. Coluna da direita morfologia da camada de compostos. Ataque nital modificado I.	90
Figura 65: Micrografias ópticas mostrando a evolução da camada de compostos com o tempo de tratamento na liga Fe-0,34%C nitretada a 570 °C (a) e (b) 60, (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos. Coluna da direita; ataque nital 2%, coluna da esquerda nital modificado I	91
Figura 66: Micrografias ópticas e eletrônica mostrando a evolução da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 570 °C com o tempo de tratamento. Coluna da direita 120 e coluna da esquerda 180 minutos de nitretação.(a) e (b) ataque nital 2%, (c), (d), e (e) nital modificado I	92
Figura 67: Difração de raios-X na liga Fe-0,08%C com o tempo de nitretação a 570 °C no plasma de 90%H ₂ /10%N ₂	93
Figura 68: Difração de raios-X nas ligas nitretadas a 570 °C por plasma na mistura 90%H ₂ /10%N ₂ (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C.	94
Figura 69: Evolução da microdureza com o tempo de nitretação a 570 °C na liga Fe-0,08%C	95
Figura 70: Evolução do perfil de microdureza com o tempo de nitretação a 570 °C nas ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C	96

- Figura 71:** Evolução do perfil de microdureza com o teor de carbono nas ligas para 60 minutos de nitretação a 570 °C 97
- Figura 72:** Zona de difusão exibindo a precipitação de α'' no interior da perlita (a) e nitretos (nitrocarbonetos a partir dos contornos de grão (b). Ataque nital modificado I 97
- Figura 73:** - Evolução da espessura da camada com o tempo de nitretação a 700 °C nas ligas, (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C e (c) Fe-0,64%C, e (d) com o teor de carbono na liga para 60 minutos de tratamento. 99
- Figura 74:** Microscopia óptica e eletrônica da camada de compostos na liga Fe-0,08%C nitretada a 700 °C por: (a) e (b) 60 , (c), e (d) 120 e (e) 180 minutos. Na parte (f) micrografia eletrônica exibindo precipitados na camada de compostos. Ataque nital modificado I 100
- Figura 75:** Microscopia óptica da camada de compostos na liga Fe-0,34%C nitretada a 700 °C por. (a) 60, (b) e (c) 120 minutos de tratamento. (a) e (b) ataque nital 2%, (c) ataque nital modificado I 101
- Figura 76:** Microscopia óptica da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 700 °C por (a) 15, (b) e (c) 60 (d) e (e) 120 e (f) 180 minutos. Ataque nital 2%. 102
- Figura 77:** Difração de raios-X na liga Fe-0,08%C nitretada a 700 °C em diferentes tempos de tratamento 103
- Figura 78:** Difração de raios-X nas ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C nitretadas a 700 °C em diferentes tempos de tratamento 104
- Figura 79:** Microestrutura obtida pela transformação da camada austenítica após resfriamento lento 105
- Figura 80:** Micrografia evidenciando a severa porosidade na camada decorrente da austenita previamente formada. Liga Fe-0,34%C nitretada a 700 °C por 120 minutos. Ataque nital modificado I 106
- Figura 81:** Perfil de microdureza na liga Fe-0,08%C nitretada a 700 °C em diferentes tempos 107
- Figura 82:** Perfil de Microdureza nas ligas nitretadas a 700 °C em diferentes tempos, (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C 108
- Figura 83:** Perfil de microdureza nas ligas Fe-C nitretadas a 700 °C por 60 minutos. 109
- Figura 84:** Micrografia eletrônica exibindo os precipitados na zona de difusão na liga Fe-0,34%C nitretada a 700 °C por 120 minutos. Ataque nital modificado I 109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Processos de absorção parcial na nitretação por plasma em ligas ferrosas	18
Quadro 2: Dureza Vickers das fases do sistema Fe-N	27
Quadro 3: Percentagens dos gases utilizados na nitrocementação	35
Quadro 4: Efeito das variáveis da nitrocementação no ferro puro	110
Quadro 5: Efeito das variáveis na nitretação das ligas Fe-C	110

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- α - Ferrita (ferro alfa)
 ϵ - $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})_{1-x}$ (épsilon)
 γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ (gama linha)
 γ - Austenita (ferro gama)
 α'' - Fe_{16}N_2
 α' - Martensita
 θ - $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ (cementita)
 ξ - Fe_2N (csi)
 χ - Fe_2C (carbeto de Hägg), (Csi)
 N_2 - Nitrogênio molecular
N - Nitrogênio atômico
 CH_4 - Metano
 H_2 - Hidrogênio molecular
H - Hidrogênio atômico
CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
HC - Estrutura cristalina hexagonal compacta
TCC - Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado
s - Segundo
min - Minuto
gf - Grama-força
sccm - cm^3/s (centímetro cúbico por segundo)
 Φ - fluxo
V - Volts
A - Ampère
 $^\circ\text{C}$ - Grau Celsius
ev - elétron-volt
keV - Kiloelétron-volt

μm – Micrômetro (10^{-6} m)

HV – Dureza Vickers

MPa – Megapascal (10^6 Pascal)

N^+ - Íons

N^* - onde * representa os estados excitados

$\text{N}_2(x, v)$ – representa um estado vibracional

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo de nitretação em ligas Fe-C e de nitrocementação do ferro puro por plasma. A influência do elemento carbono na nitretação das ligas Fe-C e na nitrocementação do ferro puro é investigada. Na nitretação, o elemento carbono se encontra presente nas ligas Fe-C em diferentes porcentagens, e na nitrocementação do ferro puro através das distintas misturas gasosas.

Os corpos de prova obtidos pela metalurgia do pó consistiram de ferro puro para a nitrocementação e ligas hipoeutetóides de Fe-0,08%C-Fe-0,64%C para a nitretação. A faixa de temperatura utilizada foi de 540 – 700 °C e os tempos de tratamento de 60 – 180 minutos. As atmosferas do tratamento consistiram de 90%N₂ / 10%H₂ para a nitretação das ligas Fe-C, e a mesma concentração relativa N₂/H₂ adicionada a proporções de 1,0; 1,5 e 2,0% de metano para a nitrocementação do ferro puro. Em todos os experimento foi utilizada pressão de 3 Torr em regime de fluxo viscoso laminar.

As amostras submetidas ao processo de nitretação e nitrocementação foram analisadas e caracterizadas através de difração de raios-X, microscopia eletrônica (MEV) e óptica, microanálise por energia dispersiva (EDS), como também por ensaios de microdureza.

Os resultados mostraram que na nitrocementação a 540⁰ C por plasma houve a formação de compostos (nitretos ou carbonitretos) no interior dos poros do sinterizado, contornos de grão e ao longo dos contatos de sinterização. Na nitretação das ligas Fe-C estes compostos são observados ao longo dos contatos de sinterização originais da liga entre as lamelas de cementita e ferrita na perlita, tanto na temperatura de tratamento de 540⁰ C como 570⁰ C.

A variação na temperatura de 540 para 570⁰ C acarretou o aumento na camada de compostos. Esse efeito foi maior na nitrocementação do ferro puro, quando o elemento carbono se encontra contido na mistura gasosa, do que na nitretação, quando o carbono está presente nas ligas Fe-C. Nestas ligas Fe-C nitretadas foi observada a redistribuição do carbono na interface entre a camada de compostos e a zona de difusão, o que se tornou mais significativo com os aumentos do tempo e temperatura de tratamento, conforme verificado pelas medidas de microdureza.

A presença de microporos na parte mais externa da camada de compostos tornou-se pronunciada com os aumentos do tempo e temperatura de tratamento.

ABSTRACT

Plasma nitriding of Fe-C alloys and pure iron nitrocarburizing is presented. The influence of carbon on nitriding of Fe-C alloys and nitrocarburizing of pure iron is investigated. Carbon is present in Fe-C alloys in different amounts for nitriding and through distinct gaseous mixtures for nitrocarburizing of pure Fe.

The testing samples obtained by powder metallurgy consisted of pure iron for nitrocarburizing and hypoeutectoid alloys Fe-0.08%C - Fe-0.64%C for nitriding. The range of temperature used was from 540 to 700 °C and treatment times were from 60 to 180 minutes. Treatment atmospheres were 90%N₂ / 10%H₂ for nitriding of Fe-C alloys, and the same N₂/H₂ relative concentration added to percentages of 1%, 1.5% and 2% methane for pure iron nitrocarburizing. Pressure of 3 Torr was used in a laminar viscosity flow regime for all experiments.

Samples were nitrided and nitrocarburized, then analysed and characterized through X-ray diffraction, optical and electronic microscopy, dispersive energy microanalysis (EDS) and microhardness tests.

For plasma nitrocarburizing at 540 °C results showed compound formation (nitrides or carbonitrides) inside pores of the sintered, grain contours and along sintering contacts. When nitriding Fe-C alloys those compounds are observed along the alloy original sintering contacts between the cementite and ferrite lamellae in the perlite, at both treatment temperatures of 540 °C and 570 °C.

Varying the temperature from 540 to 570 °C brought up an increase to the compound layer. That was more effective for pure iron nitrocarburizing, when the carbon element is contained in the gaseous mixture, rather than for nitriding, when carbon is present in Fe-C alloys. Nitrided Fe-C alloys showed redistribution of carbon at the interface between the compound layer and the diffusion zone, which became more significant when increasing temperature and treatment time, as verified through microhardness measurements.

The existence of micropores at the outer compound layer became also more evident when increasing temperature and treatment time.

CAPÍTULO I

Introdução

A primeira patente sobre a técnica de nitretação gasosa surgiu nos E.U.A. em 1913 em nome de Adolph Machlet [1]. Nessa época (1913-1923) os materiais disponíveis para exposição ao gás de amônia forneciam limitadas aplicações decorrentes da formação de uma camada pouco profunda e dura. Posteriormente, o alemão Adolph Fry desenvolveu uma série de aços-liga especiais contendo alumínio. A presença do elemento de liga Alumínio (devido à elevada estabilidade do AlN) foi um ponto decisivo na nitretação. Assim, em poucos anos a nitretação tornou-se um processo de endurecimento superficial utilizado em larga escala e, os aços especiais para nitretação (os aços "Nitalloy") produzidos a partir do trabalho de Fry, alcançaram aceitação universal. Um dos principais problemas encontrados associados à este processo de nitretação é a excessiva fragilidade da camada de compostos, formada por nitretos de ferro ϵ e γ' . Esta camada bifásica possui duas características que a tornam suscetíveis a fraturas: a primeira é a fraca ligação na interface entre as duas fases e a segunda é a diferença acentuada nos coeficientes de expansão térmica destas fases. Para contornar os problemas decorrentes destas características, soluções diversas foram sugeridas e/ou utilizadas no passado. Dentre estas destacam-se a eliminação da camada através de métodos químicos e controle do potencial de nitretação e a redução após nitretação. Porém, nenhuma destas soluções encontrou uma larga aceitação industrial [2].

Mais tarde, foram desenvolvidas variações no processo especialmente para produzir camadas de compostos com propriedades semelhantes às obtidas na nitretação em banho de sal, ou seja, camadas monofásicas com boas propriedades de fadiga e tribológicas e de resistência à corrosão. Neste caso, além do nitrogênio o elemento carbono é introduzido no ambiente de tratamento. A partir daí surgiram muitas especulações a respeito do papel do carbono na formação e na qualidade da camada composta [3-5]. Contudo, grande parte dos trabalhos desenvolvidos na área são relativos à observações obtidas a partir de aços comerciais, como será descrito posteriormente, na revisão de literatura, no capítulo II. Desta forma, o objetivo principal do presente trabalho é estudar a influência do elemento carbono na nitretação (através do

elemento carbono contido no substrato) e na nitrocementação (através do carbono contido na mistura gasosa). Para tanto, foi utilizado um material base cuja composição química não contivesse outros elementos de liga que pudessem mascarar os resultados. Assim, para a nitrocementação por plasma, utilizou-se ferro puro sinterizado, enquanto que para a nitretação, ligas de Fe-C hipoeutetóides sinterizadas.

A opção para realizar os estudos em ferro e aço sinterizado baseou-se no fato que, tanto na nitretação quanto nitrocementação por plasma, a maior parte dos dados relatados na literatura são relativos a observações obtidas em aço ligado. Em relação a nitrocementação são ainda pouco os estudos realizados, os quais não permitem uma descrição geral do processo. Além disso, a metalurgia do pó é uma das áreas de pesquisa do LabMat [6-10].

No Capítulo II é apresentada uma revisão sucinta da literatura sobre a estrutura e propriedades de aços nitretados ou nitrocementados (sistemas Fe-N-C e Fe-N), que será útil para a análise dos resultados experimentais. Também são descritos os processos de nitretação e nitrocementação por plasma abordando os principais modelos que descrevem a transferência de massa no plasma e as interações plasma-superfície. No Capítulo III são descritos os procedimentos experimentais e a metodologia de trabalho. No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados experimentais, no capítulo V as sugestões para próximos trabalhos, no VI são apresentadas as conclusões e no capítulo VII as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

2 – Revisão da Literatura

A nitretação e a nitrocementação são tratamentos termoquímicos que envolvem a difusão do elemento nitrogênio e nitrogênio mais carbono, respectivamente, na matriz ferrosa em temperaturas bem determinadas; temperaturas abaixo de 590 °C para o tratamento ferrítico e acima até 723 °C para o tratamento austenítico. O objetivo básico destes dois tratamentos para os materiais ferrosos é a melhoria das propriedades superficiais através da formação de uma camada superficial $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})_{1-x}$ para a nitrocementação, e / ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, para a nitretação. Adjacente a esta camada mais externa há uma outra região denominada de zona de difusão onde o nitrogênio é encontrado em solução sólida ou na forma de precipitados $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ dependendo da velocidade do resfriamento; responsável pelo aumento na resistência a fadiga. Os objetivos da nitretação e nitrocementação na superfície do material são os mesmos mas a classe metalúrgica dos aços utilizados nos tratamentos são diferentes. Os aços nitretáveis são todos aqueles que contém elementos de liga que sejam fortes formadores de nitretos e que sejam estáveis na temperatura de nitretação, tais como alumínio, cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio [11]. Enquanto que, na nitrocementação os aços comumente utilizados são aço-carbono e de baixa liga.

Os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação tornaram-se de maior importância econômica e tecnológica em função das vantagens que oferecem tais como; dureza, resistência ao desgaste, corrosão e fadiga, mínimas distorções e variações de volume das peças tratadas, aliado ao baixo custo do tratamento que pode ser verificado pelas inúmeras publicações na área industrial, principalmente na automobilística [3, 4, 11-13].

2.1 Principais Trabalhos Metalúrgicos na Área

Um dos primeiros estudos sobre a estrutura e a composição da camada de compostos formada durante o processo de nitrocementação gasosa foi publicado por Prensil (1965) [14].

formação de uma camada de compostos com alto teor de carbono semelhante as obtidas em banho de sal. A presença desta camada, resultava em um aumento significativo da dureza e resistência ao desgaste. O aumento destas propriedades foi associada a presença do carbonitreto ϵ . Deste ponto em diante, ficava estabelecido que a melhoria das propriedades superficiais relacionadas a resistência ao desgaste e dureza dos materiais nitrocementados estava associada com o carbonitreto ϵ , e não ao correspondente nitreto. Tal fato foi posteriormente confirmado por Bell [15], em um estudo metalúrgico detalhado do processo de nitrocementação líquida, gasosa e a vácuo.

Em torno de 1979, Dawes e Tranter [3] investigaram a contribuição individual das atmosferas mais utilizadas comercialmente para nitretação e nitrocementação gasosa nas propriedades de um aço de baixo carbono. Normalmente estas atmosferas são constituídas de nitrogênio e nitrogênio mais carbono. Todas as atmosferas foram otimizadas com a finalidade de obter uma camada épsilon de espessura em torno de $17 \pm 1 \mu\text{m}$ no aço tratado a $570 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h. Através de ensaios de dureza, resistência à fadiga, desgaste, deformação e corrosão foi possível realizar uma comparação de suas respectivas propriedades. Os resultados mostraram que a melhoria das propriedades na zona de difusão (propriedade de fadiga) e na camada de compostos (propriedades tribológica e corrosão) são independentes do elemento carbono. Concluíram que a melhoria nas propriedades da camada de compostos, até então associada com o carbonitreto ϵ pelo trabalho de Prenosil [14], não era influenciada pela presença do carbono ou seja: que estas propriedades são insensíveis ao teor de carbono na camada de compostos. Na zona de difusão, a resistência à fadiga é totalmente controlada pela profundidade de difusão do nitrogênio e independe de qualquer carbono presente na camada. O carbono se torna apenas necessário para promover a camada épsilon. Segundo Dawes [3] a reação de cementação na interface do aço, embora não afete as propriedades dos componentes, possui um efeito significativo na cinética de nitretação.

Posteriormente em outro trabalho, Dawes [4] discute as principais dificuldades do processo de nitrocementação no controle das fases presentes e da microporosidade na camada de compostos nos processos gasoso e por plasma. No tratamento em banho de sal a porosidade é uma consequência do ataque corrosivo dos agentes do sal dissolvidos no ferro a partir da camada. Isto difere distintamente do processo gasoso, onde a formação e crescimento da zona porosa esta intimamente relacionada com a intensa atividade do nitrogênio no interior da camada de compostos em conexão com sítios energeticamente favoráveis tais como contornos de grão. O nitrogênio atômico dissolvido intersticialmente pode recombinar-se formando nitrogênio

molecular [16], a pressão irá tensionar e conectar os poros criando canais abertos à superfície externa da camada de compostos. Desta forma, o gás nitrogênio irá escapar do interior da camada de compostos para a atmosfera. Próximo a superfície do poro haverá um gradiente de concentração do nitrogênio. O decréscimo na concentração do nitrogênio (na nitrocementação) através da parede interna do poro resulta localmente em um aumento na concentração de carbono, o qual pode ser suficiente para promover a formação de cementita [16].

Esta variação na microporosidade é algumas vezes reconhecida como benéfica para otimizar algumas propriedades tais como:

- resistência a corrosão onde requer uma camada ϵ com microporosidade de esponja para impregnação de selantes (figura 1 (b));
- resistência ao desgaste sob condições lubrificadas onde a retenção de um filme de óleo é desejável, tornando indicada a camada com microporosidade colunar (figura 1 (c));
- outras aplicações requerem uma camada ϵ compacta e espessa (figura 1 (a)).

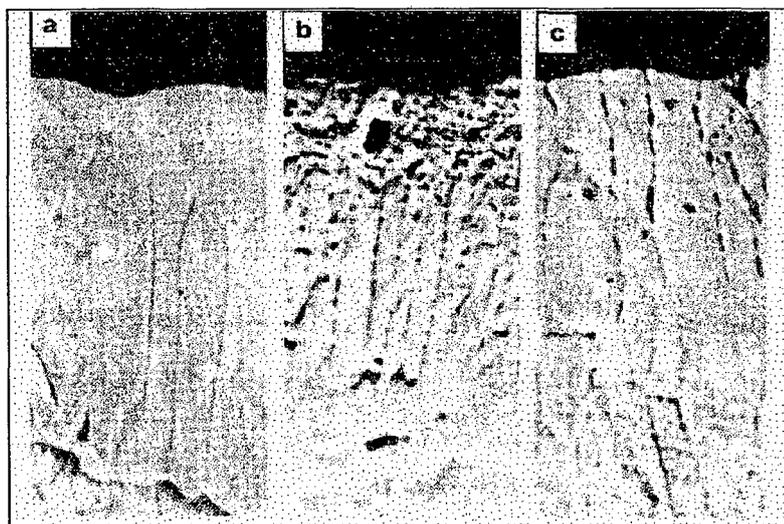


FIGURA 1 - Tipos de camada ϵ obtidas na nitrocementação: (a) nenhuma microporosidade; (b) microporosidade de esponja; (c) microporosidade colunar [4].

Neste mesmo trabalho são ainda revistos o papel do carbono e oxigênio no processo. Com relação a importância do oxigênio, foi observado que durante os tratamentos em sub-atmosfera [17] a formação da camada de compostos era precedida pela penetração dos compostos em contornos de grão. Com o uso de pequenas percentagens de oxigênio na

atmosfera, até 2%, este efeito não era mais observado aumentando a uniformidade e a profundidade da camada.

O efeito do carbono na microestrutura dos aços nitretados e nitrocementados por plasma foi estudado por dois grupos de pesquisadores, Cho e colaboradores [18] e Rie e outros [19]. O grupo estudou o efeito através da nitretação por plasma em aços com diferentes percentagens de carbono na liga e na atmosfera de trabalho. O segundo grupo, investigou o efeito do carbono no ferro puro, aços-carbono e baixa liga. Foi encontrado por ambos, que o aumento de carbono tanto na peça de trabalho, como na mistura gasosa influencia consideravelmente a taxa de crescimento da camada de compostos.

O aumento da percentagem de carbono na peça aumenta a camada de compostos mas decresce a zona de difusão. O aumento de carbono na mistura gasosa aumenta a camada e a profundidade da zona de difusão até um máximo e, então, decresce para uma maior teor de carbono. Segundo Rie, um teor de carbono muito alto pode até suprimir a camada de compostos, como consequência de depósitos de carbono amorfo na superfície da peça.

Nos ensaios de microdureza realizados por Rie, foi encontrado um gradiente na dureza no interior da camada de compostos nas amostras submetidas ao resfriamento lento, a microdureza aumentava gradualmente com a distância a partir da superfície até um máximo no interior de grãos colunares. As amostras resfriadas rapidamente não apresentavam gradiente na dureza da camada de compostos. Esta diferença no comportamento da dureza foi atribuída a heterogeneidade da microestrutura na camada de compostos, obtida pelo resfriamento lento. Nas amostras resfriadas lentamente foram observados cristais colunares com estrutura lamelar próximos a zona de difusão. Dentro destes grãos as lamelas possuíam diferentes orientações e eram compostas de pequenas quantidades das fases γ' ou α embebidas na matriz ϵ , as quais precipitavam-se a partir da fase ϵ pelo resfriamento lento [20-21]. O que foi posteriormente confirmado pela têmpera, neste caso, a microestrutura da camada épsilon era praticamente uniforme.

Um profundo e detalhado estudo da cinética do crescimento da camada de compostos sob nitrocementação convencional (gás e banho de sal) foi realizado por Somers e Mittemeijer [22].

De acordo com os trabalhos desenvolvidos por estes pesquisadores, Sommers e Mittemeijer [22]; a nucleação da fase ϵ na superfície do ferro puro não foi observada sob condições de nitrocementação ou nitretação. E só é observado na matriz de Fe- α nas seguintes condições:

- nucleação de ϵ no topo de γ' nos primeiros estágios do tratamento, antes do isolamento de γ' desenvolver-se na superfície do ferro puro, [24];
- ou após longo período de nitrocementação a $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ com ϵ nucleando na interface γ'/α [22, 25].

Nas ligas Fe-C, a nucleação de ϵ na superfície da matriz, é possível através da conversão da cementita para o carbonitreto ϵ [22-24].

Em um outro estudo sobre a morfologia e distorções na rede causada pela nitretação em ligas de Fe-Cr e aço, Mittemeijer e outros, [26], observaram um processo de recristalização na interface entre a camada de compostos e zona de difusão. O qual foi associado aos desajustes e distorções introduzidos pela difusão do nitrogênio na rede durante a nitretação. Posteriormente Rozendaal e colaboradores [27], em um trabalho sobre nitrocementação em banho de sal, observaram que a camada de compostos, nas ligas Fe-C, possuía um crescimento preferencial ao longo das lamelas de cementita, localizadas na interface com a camada de compostos. Estas lamelas de cementita eram transformadas em carbonitreto ϵ [28].

Em 1988 Slycke e outros [25] fizeram uma reavaliação termodinâmica do sistema Fe-N-C com base em informações experimentais. Foi sugerido um novo diagrama de fase para a temperatura $570\text{ }^{\circ}\text{C}$. O novo diagrama permite o equilíbrio entre o Fe- α e ϵ , consolidando o que freqüentemente era observado durante a nitrocementação. Detalhes deste trabalho se encontram na seção referente aos diagramas de fases.

Em um estudo posterior [29] estes pesquisadores relacionaram a constituição da camada de compostos com a composição da atmosfera de trabalho na nitrocementação gasosa a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta investigação eles mostraram que através de um controle adequado da atmosfera e do equipamento do forno pode-se controlar as fases e a microestrutura na camada de compostos.

A camada obtida para diferentes aços nitrocementados exibia a mesma seqüência de fases; a parte mais externa da camada de compostos consistindo de carbonitreto ϵ com alto teor de nitrogênio e um baixo teor de carbono. Na parte intermediária é encontrada uma estrutura bifásica composta pelas fases épsilon e gama linha, ($\epsilon + \gamma'$), e a região da base da camada de compostos consistindo novamente da fase épsilon (ϵ), com baixo teor de nitrogênio e alto carbono. Nenhuma diferença óbvia na morfologia da microestrutura da camada de compostos foi encontrada nos diferentes aços. Concluem que o conhecimento das reações de transferência de massa juntamente com os mecanismos das reações que controlam o processo e a qualidade do aço, são a base para a escolha da técnica de tratamento.

Com relação aos processos termoquímicos por plasma, destaca-se o trabalho de Edenhofer, [30], onde são discutidos os princípios e a prática da nitretação por plasma sob aspectos metalúrgicos e físicos. Os aspectos físicos subordinados ao processo, são discutidos e relacionados aos equipamentos e dados do processo. No aspecto metalúrgico, são discutidas as prováveis causas para a penetração acelerada do nitrogênio observada na nitretação por plasma quando comparada ao processo convencional gasoso. Além da sua influência na estrutura e propriedades dos componentes ferrosos.

Segundo este autor, na nitretação gasosa, a difusão do nitrogênio no início do tratamento ocorre principalmente nos contornos de grão. Isto é compreensível, considerando que a difusão do átomo de nitrogênio ocorre mais facilmente ao longo dos contornos que através do volume da rede, já que o contorno de grão é uma região de maior energia que a rede. Sua presença, portanto, diminui a quantidade de energia de ativação que deve ser fornecida por outras fontes para que o átomo se difunda [31].

Desta forma, a dissociação catalítica do gás de amônia na superfície do aço ocorre preferencialmente em regiões de maior energia. Neste processo de difusão intercrystalina, o nitrogênio se encontra em contato com as fases de carbeto no contorno do grão. Devido a oclusão do nitrogênio nos carbetos, estes crescem e são convertidos em carbonitretos. Este efeito envolve um consumo de nitrogênio e interfere gravemente com a difusão em fronteira de grão, retardando a formação de nitretos finamente dispersos na ferrita [32]. Com relação a nitretação no plasma, no início do processo a difusão dos átomos de nitrogênio é transcrystalina. Este efeito, segundo o autor, é devido a condensação dos nitretos de ferro a partir do plasma na superfície da peça permitirem uma frente de difusão plana entrando em todo o material. Os átomos que difundem-se em fronteira de grão não formam carbonitretos que possam inibir uma posterior difusão, desde que o processo de "sputtering" no início do processo retira átomos de carbono, causando uma leve decarbonetação próximo à superfície. Acrescenta, ainda, que os dois principais fatores que aceleram a difusão do nitrogênio na nitretação por plasma são a significativa concentração deste elemento no início do processo, e o aumento da taxa de penetração do nitrogênio devido aos diferentes mecanismos de difusão.

Um estudo sobre a cinética de crescimento e formação dos nitretos de ferro no plasma foi realizado por Metin e outros [33]. Eles nitretaram a superfície do ferro puro sob duas diferentes condições de plasmas nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C. Foi observada a formação da fase ξ nos primeiros cinco minutos iniciais da nitretação por plasma de nitrogênio-hidrogênio nas temperaturas de 500 e 550 °C, com sua posterior decomposição para o tratamento mais

prolongado, nas fases γ' ou ε - Fe_{2-3}N . Para a temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eles observaram a presença das fases ξ e γ' . No plasma de nitrogênio puro não era observada a formação da fase ξ nos cinco minutos iniciais. O que foi atribuído à energia de ativação mais baixa requerida para as espécies ativas do plasma de nitrogênio-hidrogênio formar esta fase, ou à redução da estabilidade da fase ξ levando à sua decomposição imediata.

Neste trabalho, a formação dos nitretos no estágio inicial da nitretação no plasma é atribuída à pulverização dos átomos de ferro a partir da superfície do cátodo seguida da formação dos nitretos e sua condensação na superfície do cátodo. Concluem que a discrepância entre a nitretação por plasma e a gasosa é que, nesta última, os nitretos são formados quando a superfície do ferro já tenha alcançado um nível de saturação de nitrogênio. Desta forma, sendo requerido um período de incubação aproximado de 20 a 120 minutos, dependendo da pressão parcial de nitrogênio [34], para que se inicie a nucleação e crescimento dos nitretos de ferro. No caso da nitretação no plasma, segundo o autor a formação dos nitretos é imediata.

Um estudo comparativo entre a descarga luminescente pulsada e não pulsada na constituição da camada de compostos obtidas por nitretação e nitrocementação em material sinterizado foi realizado por Rie e outros [35]. Na descarga dc contínua e constante, o aumento da temperatura requer um aumento na potência do plasma, que por sua vez, acarreta em um aumento no fornecimento das espécies ativas na superfície do material. Desta forma, o maior fornecimento de nitrogênio aumenta a formação de microporos na superfície da camada de compostos, devido a recombinação do nitrogênio atômico [16].

Assim, alguns experimentos foram realizados com a potência do plasma reduzida. Esta redução foi obtida com um pulso de duração de $50\text{ }\mu\text{s}$ e com tempo de repetição variando entre 100 e $2000\text{ }\mu\text{s}$, a voltagem era mantida constante relativa ao tratamento na descarga luminescente não pulsada. Para este caso, o tratamento era acompanhado por aquecedor auxiliar. Os resultados mostravam que a formação de microporos na superfície da camada de compostos no material era reduzida acentuadamente, como também a formação indesejável da cementita (atua como uma barreira para a difusão dos intersticiais) decrescia com o aumento do tempo de repetição do pulso. Eles supuseram que o decréscimo da cementita, durante a nitrocementação teria duas razões agindo conjuntamente:

- Primeira; como os microporos e canais facilitam a formação de áreas ricas em carbono, com sua redução na camada de compostos, a quantidade de cementita decresce.
- Segunda; como a formação da cementita provavelmente é influenciada pelo tempo de vida dos compostos de carbono e carbono excitado e ativado, com o aumento da pausa do pulso

estas espécies provavelmente são reduzidas supondo seu pequeno tempo de vida. Desta maneira a formação da cementita era evitada.

Um estudo da resistência ao desgaste sob deslizamento a seco em aço comercial, nitretado no plasma, foi realizado por Karamis [36, 37]. Ele concluiu, após tratamento em duas temperaturas, 550 e 570 °C, e em diferentes períodos de nitretação, 4 – 100 horas, que a dureza na camada de compostos é mais importante que a profundidade da camada para prevenir a perda de peso por desgaste. Como também a qualidade da fase na camada é considerada um fator importante no comportamento do desgaste.

As fases obtidas pelo autor na experimentação foram γ' -Fe₄N e a camada bifásica $\epsilon + \gamma'$ para tratamentos mais prolongado, sendo que a monofase ϵ -Fe_{2,3}N não foi obtida. A camada de compostos formada pela monofase γ' -Fe₄N apresentou um comportamento mais dúctil, entre todas as camadas obtidas, e foi acompanhada com uma microporosidade em sua porção mais externa que a torna quebradiça. Sob condição lubrificada esta camada apresentou um aumento na resistência ao desgaste, devido ao poros que permitem absorção de uma determinada quantidade de óleo em serviço. A camada formada pelas fases $\epsilon + \gamma'$ revelou um comportamento excessivamente frágil, além de possuir uma menor resistência à corrosão [2, 36 - 38] devendo portanto ser evitada. Da mesma forma, os longos períodos de tratamento, onde as camadas se tornam mais espessas e produzem superfícies menos duras, são menos efetivos na prevenção do desgaste.

No tratamento austenítico a maior consideração é a melhoria nas propriedades de fadiga e resistência ao impacto. As quais são obtidas através do tratamento na faixa de temperatura 590 – 723 °C, onde subjacente a camada mais externa, uma outra zona formada com um certo teor de nitrogênio ou nitrogênio mais carbono é transformada em austenita - γ e, no resfriamento, transforma-se em martensita. A formação da austenita se deve apenas a difusão do nitrogênio, já que nos aços-carbono comuns sua formação só ocorre acima de 723 °C. Em resumo, o objetivo do tratamento austenítico é combinar os mesmos benefícios da camada de compostos com alguns ou todos os seguintes:

- Uma região endurecida subjacente a camada de compostos a qual é alcançada pela difusão do carbono e nitrogênio ou nitrogênio promovendo a formação da austenita a qual é subsequente temperada e transformada em martensita e/ou bainita inferior.
- Melhoria das propriedades do núcleo.
- Baixa distorção, obtida pela têmpera a 700 °C, quando comparado com as técnicas de endurecimento convencionais.

- O uso de aço carbono-manganês no lugar de ligas de aço para endurecimento, considerando a vantagem do custo relativamente baixo, disponibilidade e mais fácil usinagem.

Na busca deste objetivos o tratamento austenítico tem encontrado numerosas aplicações industriais, em alguns casos específicos substitui os procedimentos de cementação e carbonitreção convencional. A importância desta técnica é bem documentada na literatura [3-4, 13, 39-45].

2.2 – Nitreção e Nitrocementação na Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é uma técnica alternativa de processamentos de materiais e componentes. Os materiais resultantes desta tecnologia de fabricação tem permitido a substituição de componentes e a criação de outros nas indústrias elétricas, eletrônicas e automobilísticas entre outras, dada a elevada competitividade econômica desta técnica de fabricação.

Dentro deste contexto não se pode deixar de destacar a importância dos materiais ferrosos, em especial dos aços, na metalurgia e mesmo na economia mundial. Devido as mudanças alotrópicas de fase do ferro e a sua característica de combinar-se com muitos elementos químicos, as ligas ferrosas podem apresentar propriedades as mais diversas, tendo sua aplicabilidade restrita apenas a casos muito particulares onde, normalmente, o consumo relativo é pequeno. Embora nos últimos anos tenha-se intensificado a produção de metais e ligas não ferrosas, cerâmicos e conjugados, o percentual relativo dos metais ferrosos na produção mundial permanece praticamente inalterado: cerca de 95% do total da fabricação dos metais. Logo constata-se que a produção mundial de metais ferrosos cresce continuamente.

A metalurgia do pó ferrosa, que no início do século estava praticamente restrita à fabricação de componentes de propriedades moderadas, hoje tem competido com a metalurgia convencional nas mais variadas classes de peças, quando são requeridas características especiais, tais como elevada resistência mecânica e elevada resistência ao desgaste. A melhoria de resistência mecânica e ductilidade, bem como a obtenção de propriedades específicas, é o resultado do desenvolvimento de novas ligas, concomitantemente ao aperfeiçoamento das técnicas de produção de pós, e/ou, ainda, da otimização ou alteração das variáveis do processamento, como também de técnicas de endurecimento superficial.

As exigências crescentes de peças sinterizadas com maior dureza, resistência ao desgaste, resistência à tração e resistência à fadiga tornaram as técnicas de tratamento superficial nesses

materiais uma prática necessária. As características típicas dos componentes obtidos pela metalurgia como precisão dimensional e porosidade, entre outras, restringem alguns tipos de técnicas de tratamento superficial. Nos tratamentos termoquímicos convencionais a interconecção da porosidade atua como caminho de penetração preferencial para agentes químicos responsáveis pelo tratamento, causando difusão não uniforme e diferenças na profundidade da camada.

Na nitretação líquida, o principal inconveniente é o da posterior exsudação dos sais retidos nos poros, causando excessiva corrosão quando em uso. Este fato, requer que os mesmos sejam selados antes da nitretação. No processo gasoso o rápido infiltramento da atmosfera de tratamento nos poros do componente, resulta em uma excessiva fragilização. Outra razão, relaciona-se ao requisito da composição, o conteúdo de carbono deve ser mantido dentro da faixa de 0,30-0,50%C [46].

A nitretação e nitrocementação no plasma tornou-se um dos processos mais convenientes de endurecimento de superfície nos materiais obtidos por metalurgia do pó. Pois, além de reunir a melhoria de várias propriedades como dureza, resistência ao desgaste, fadiga e corrosão, garante alta precisão dimensional e bom acabamento superficial [46-51], sem os inconvenientes citados acima. Associado a todas estas vantagens, apresenta ainda um rígido controle dos parâmetros do processo e um melhor ajustamento das propriedades ao material tratado [52-54].

2.3 - Nitretação e Nitrocementação por Plasmas

Antes de descrever os dados e estudos referentes a estrutura do Fe puro e propriedade dos sistemas Fe-N e Fe-N-C, será feito um breve relato dos principais modelos no processo de transferência de massa, interações plasma-superfície e descargas elétricas no intuito de fornecer uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na formação da camada de compostos.

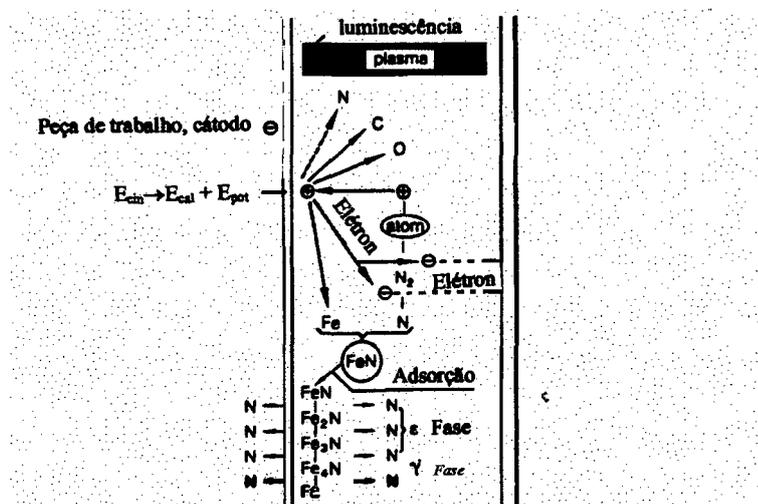


FIGURA 2 - Representação esquemática do modelo de Kölbe.

Os processos termoquímicos-físicos por plasma, tiveram seu início em 1930 através de uma patente obtida por Bernard Berghaus relativa a nitretação [1]. Porém, somente no final da década de 60 esta técnica voltou a despertar interesse com novas pesquisas, principalmente de cunho fundamental com vistas a compreensão dos mecanismos de nitretação. Estes estudos acarretaram no surgimento de vários modelos para o processo de nitretação [57-74]. Neste contexto, foram fundamentais os trabalhos de Kolbe [55], Tibbets [58] e Ricard [59].

No modelo apresentado na figura 2 os mecanismos de formação da camada foram reproduzidos das investigações de Kölbe para a nitretação por plasma. Neste modelo é considerado a pulverização dos átomos de ferro do cátodo (peça de trabalho) por íons de nitrogênio e partículas neutras altamente energizadas. Estes átomos de ferro formam nitretos FeN e Fe_2N no plasma de nitrogênio, que ao se redeporem na superfície da peça decompõem-se em nitretos de ferro com um teor de nitrogênio mais baixo ($\xi\text{-Fe}_2\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$), liberando átomos de nitrogênio, que, por sua vez, pelo processo de difusão a partir da superfície penetram para o interior da peça. Este modelo foi parcialmente apoiado pelas descobertas de Keller [56]. Ele investigou a nitretação por plasma em substratos de ferro fundido nodular, cujos resultados exibiram uma camada de compostos formada por nitretos de ferro na superfície dos nódulos da grafita. Keller interpretou este resultado como uma confirmação da teoria do modelo de Kölbe.

Nos trabalhos efetuado por Lampe e colaboradores [57] em um plasma industrial na nitretação do ferro fundido, eles não observaram a formação da camada de compostos nos sítios da grafita lamelar. Este resultado, segundo estes pesquisadores, era uma indicação que em plasmas industriais de nitretação (utilizando misturas de nitrogênio-hidrogênio), o mecanismo de formação de camada segundo o modelo de Kölbe possui apenas um papel secundário.

Posteriormente Tibbets [58] nitretou amostras de aço e ferro envolvidos por uma rede polarizada positivamente, que repelia todos os íons positivos da superfície da amostra. Ele não observou mudança na espessura das camadas de nitretos em relação as obtidas na nitretação iônica normal (sem a presença da rede polarizada). Ele atribuiu a causa da nitretação à adsorção de partículas neutras de nitrogênio. Entre outros argumentos, ele sustentou o fato que o nível de ionização das partículas na descarga luminescente utilizadas na nitretação por plasma é baixa e que a adsorção de partículas neutras na superfície da peça é o principal mecanismo para a formação da camada.

Recentemente, Ricard e outros [59, 60] nitretaram amostras de aço em pós-descarga. Os resultados obtidos por estes pesquisadores são comparáveis aos da descarga luminescente. Eles

demonstraram que as espécies ativas com tempo de vida longo, são as responsáveis pela nitretação na pós-descarga. A partir destes resultados, eles concluem que a pulverização não é o principal pré-requisito para a nitretação por plasma.

No campo da cementação por plasma tem sido realizadas extensivas investigações espectroscópicas e um modelo foi proposto por Dexter e colaboradores [61]. Neste modelo, eles consideram que as espécies neutras e radicais excitados seriam os principais responsáveis pela cementação na descarga luminescente.

Na nitrocementação pouco se sabe sobre a formação e a transferência de átomos de carbono para a superfície da amostra. É incerto se em um plasma de cementação sob condições otimizadas uma quantidade particularmente alta de íons C^+ esteja presente [57]. As frações CH_x que surgem a partir da dissociação na temperatura do tratamento podem contribuir para a cementação. Nenhuma investigação parece relatar na literatura se compostos ferro-carbono-nitrogênio comparáveis aos compostos FeN_xH_y estão presentes na nitrocementação por plasma. De acordo com o modelo de Yuyuan e colaboradores [62] a soma dos átomos de carbono ativo é devido a dissociação térmica e iônica e tanto uma como a outra ocorrem simultaneamente apenas dentro da zona da descarga.

Como podemos observar, mesmo na nitretação existe muita controvérsia sobre os mecanismos de formação dos nitretos. É possível, porém, que todos os mecanismos mencionados contribuam em maior ou menor grau dependendo das condições, como demonstrado no trabalho de Figueiredo [63]. Desta forma, não é possível utilizar um único modelo para descrever os principais mecanismos de transferência de massa envolvidos no plasma. É possível que todos os mecanismos estejam presentes no processo, mas, de acordo com resultados mais recentes, o mecanismo mais importante parece ser o da interação de átomos formados pelo plasma diretamente com a superfície da peça e sua subsequente difusão dentro da mesma.

A seguir será mostrada uma descrição genérica da descarga elétrica, utilizadas nos processos de nitretação e nitrocementação, e das reações que ocorrem dentro da descarga.

2.3.1 Descrição Genérica da Descarga Elétrica

As descargas elétricas utilizadas nos tratamentos de nitretação e nitrocementação são produzidas pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos num sistema fechado na presença de um gás a baixa pressão. Na estrutura utilizada, o cátodo é a própria peça a ser tratada enquanto a carcaça aterrada do reator é o ânodo.

As descargas de corrente contínua são de vários tipos, denominados de “regime” dependendo das condições de tensão e corrente, como ilustrado na figura 3.

Na descarga em regime anormal a corrente aumenta com a tensão e, dependendo da geometria do sistema, é possível eliminar a coluna positiva da descarga, permanecendo apenas os espaços anódicos e catódico e a região luminescente “negativa” (figura 4). Nesta arquitetura de descarga a peça a ser tratada é submetida uniformemente a um potencial aproximadamente igual ao aplicado acompanhando toda a geometria da peça. Este potencial, de alcance inferior a 1mm na maioria dos casos, permite um aquecimento uniforme na amostra, através do bombardeamento dos íons formados na região luminescente e acelerados pelo potencial aplicado. Na figura 5 é apresentado um esquema da variação deste potencial em função da posição.

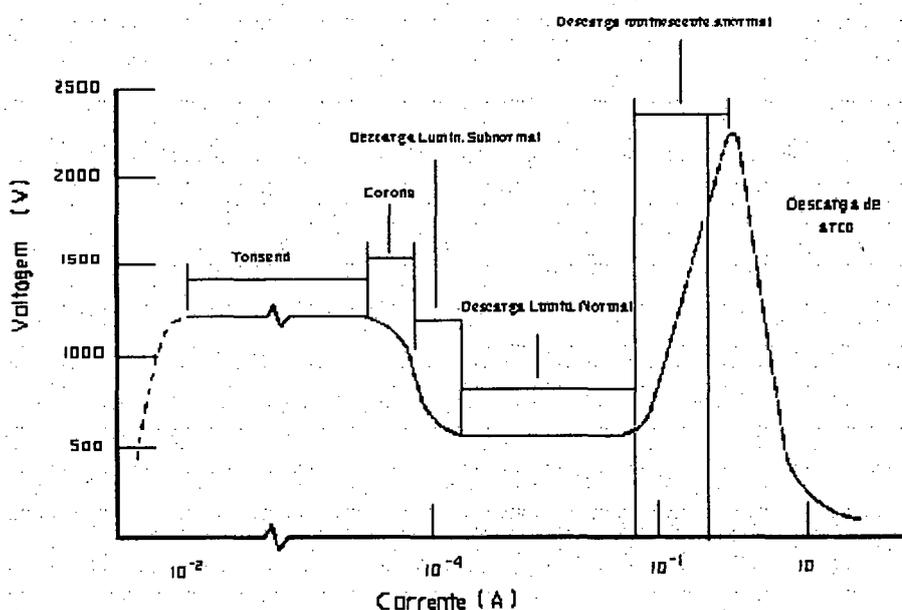


FIGURA 3 - Caracterização corrente -voltage na descarga luminescente.

Outros tipos de descargas não são utilizados comercialmente para esta aplicação, embora, a nível de laboratório alguns resultados de sucesso tenham sido obtidos [60]. Dentre elas a mais promissora parece ser a nitretação na região de pós descarga em fluxo [60], onde a peça é aquecida por uma fonte de calor externa independente do plasma, e as espécies ativas geradas por ele são dispostas em contato com a peça através do plasma. Uma descrição genérica de cada uma destas regiões são apresentadas abaixo.

2.3.2 Arquitetura da Descarga

A descarga dc tem um número de regiões nas quais vários processos são dominantes. A descarga consiste de três regiões luminescentes, ou áreas emissoras de luz, e duas regiões escuras, figura 4. Próximo ao cátodo há uma região luminosa muito fina conhecida como a luminescência do cátodo. Adjacente a esta luminescência de cátodo há um espaço escuro, conhecido como espaço escuro de Crooke, que é caracterizado por um grande campo elétrico e uma baixa concentração de elétrons. Devido a esta falta de elétrons, há pouca excitação dos átomos do gás, e por este motivo a região é relativamente escura. É comumente descrita como bainha do cátodo no processamento do plasma.

Região Luminescente

A região luminescente negativa é uma região luminosa e brilhante, onde o gás ionizado é caracterizado de modo geral por iguais quantidades de cargas (íons e elétrons) e partículas neutras. Esta região equipotencial, pode alcançar dimensões grandes (5 ou 10 cm) a pressão baixa, diminuindo quando a pressão aumenta.

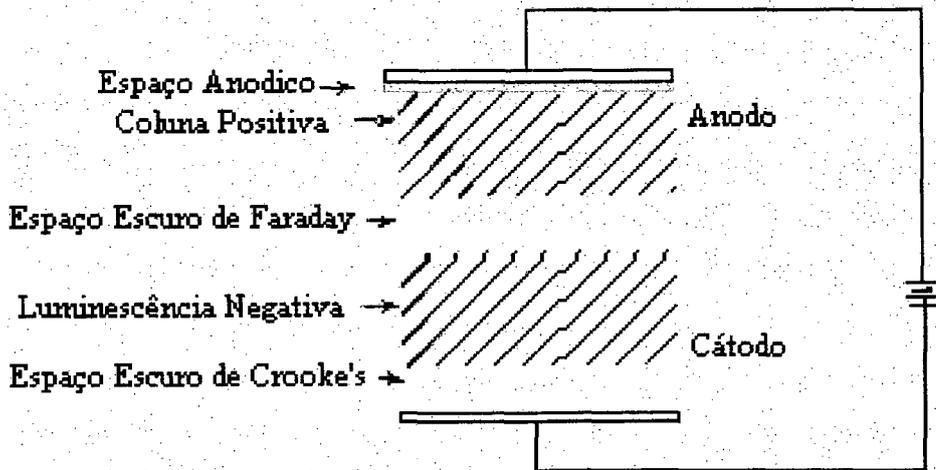


FIGURA 4 - Regiões da descarga dc.

Os elétrons secundários gerados por bombardeamento do cátodo, principalmente pelos íons, ganham elevada energia cinética, dirigindo-se em direção a região luminescente. Desta forma devemos ter ionização, nesta região, e também outros efeitos importantes como a geração

de elétrons rápidos e troca de carga. A luminescente negativa é caracterizada por uma taxa alta de ionização e excitação. É nesta região que ocorre a ionização do gás residual no tubo, principal responsável pelos processos físico-químico que se desenvolvem nos tratamentos termoquímicos. As velocidades desenvolvidas por elétrons e íons nesta região são suficientemente altas para dissociar moléculas no gás e, dessa maneira, fornecer as espécies ativas requeridas. Devido a esta região estar muito próxima do cátodo, é também altamente provável que estas espécies ativas alcancem o cátodo, reagindo com a superfície ou sendo absorvida por ela.

Espaço Escuro de Faraday e a Coluna Positiva

O espaço escuro de Faraday e a coluna positiva são as regiões seguintes à luminescência negativa. Uma vez que os elétrons energéticos a partir do cátodo tem sua maior perda de energia através das colisões ionizantes ou elásticas com outros elétrons dentro da luminescência negativa, os elétrons deste modo ficam com muito pouca energia para excitar posteriormente o gás. Este é o começo do espaço escuro de Faraday. A coluna positiva possui um campo elétrico não muito forte e a dissociação de moléculas nesta região se torna significativa pelo volume que a coluna positiva ocupa em relação ao resto da descarga.

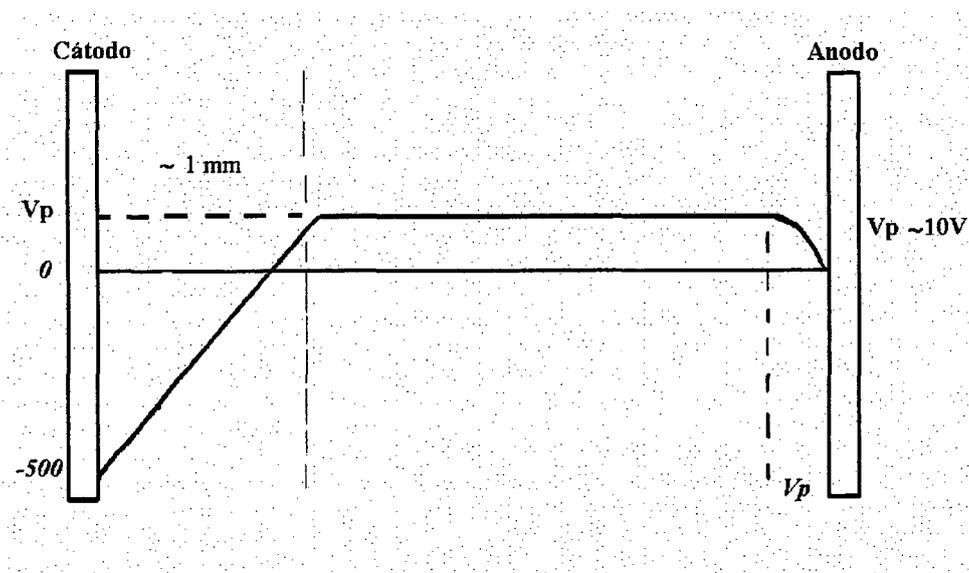


FIGURA 5 - Distribuição do potencial numa descarga dc.

2.3.3 Generalidades Sobre a Físico Química do Plasma

No processo de tratamento por plasma, devemos destacar basicamente duas regiões da descarga: a região luminescente e a bainha catódica. A primeira, formada por elétrons emitidos e acelerados a partir do cátodo (peça de trabalho) é responsável pelo processo de ionização e formação de radicais ativos (N_2^+ , N, NH, CH, C ...). A segunda, caracterizada por uma região escura próxima à peça é responsável pela aceleração de íons que ao colidirem com o cátodo tem como resultado vários efeitos, tais como: aquecimento da peça, formação de defeitos superficiais, limpeza, etc., permitindo que radicais ativos com N, C, NH, CH..., possam reagir com a superfície formando a camada de nitretos ou carbonitreto. No quadro 2 se encontram as principais etapas do processo e os mecanismos envolvidos na nitretação por plasma nas ligas ferrosas.

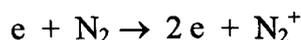
QUADRO 1 – Processos de absorção parcial na nitretação por plasma em ligas ferrosas, [57].

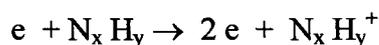
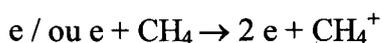
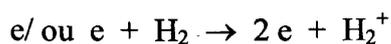
Etapa do processo	Mecanismos/Espécies envolvidas
	Desorção de impurezas (UV)
Ativação	Aumento do número de defeitos (discordâncias) Aquecimento
Implantação	Íons: N^+
Pulverização (Sputtering)	Fe, FeN, FeN_xH_y
Adsorção	Ions: N^+ , N_2^+ , NH_x^+ Espécies neutras: N, N^* , N_2 , N_2^* , FeN_xH_y , $FeN_xH_y^*$

Algumas das reações que ocorrem na região luminescente, são descritas a seguir,

Ionização

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

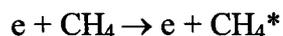
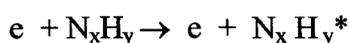
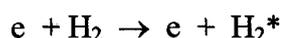




O potencial de ionização dessas espécies é normalmente pouco superior a uma dezena de eV. De modo que elétrons formados no processo podem ser acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para causar novas ionizações ajudando a manutenção da descarga, além de formar novos radicais.

Excitação

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



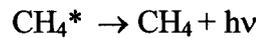
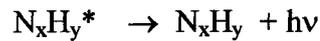
onde * representa os estados excitados.

Como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária para ocorrer (potencial de excitação), e é variável para cada estado excitado. A concentração destas espécies depende, basicamente, das concentrações e da densidade de energia dos elétrons.

Relaxação ou emissão

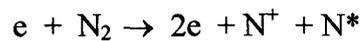
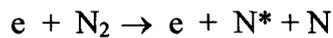
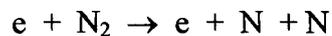
Como o estado excitado é um estado instável a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental, pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores. No decaimento haverá a emissão de fótons pela descarga, que produzirão a luminescência característica. A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga, permite identificar e determinar a concentração relativa das espécies presentes no meio ionizado, fundamental para o controle do processo. Ex.:





Dissociação

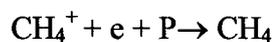
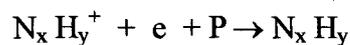
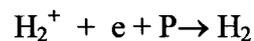
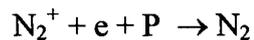
O nitrogênio no estado atômico é hoje aceito como a principal espécie ativa no processo de nitretação [59,60]. Ele é a principal espécie ativa formada na descarga pela colisão de elétrons com a molécula de nitrogênio. Porém, outros mecanismos como, $\text{N}_2^* + \text{N}_2(x, v)$ (sendo N^* um estado metaestável e $\text{N}_2(x, v)$ estado vibracional), não estão descartados. No caso da dissociação direta as reações são:



Processos semelhantes ocorrem com as moléculas H_2 , N_xH_y e CH_4

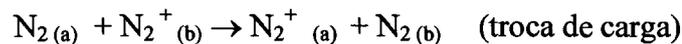
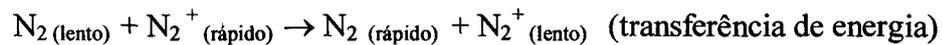
Recombinação

Assim como a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização. É necessário um terceiro corpo para a reação ocorrer, sendo normalmente a parede do reator. As recombinações em volume são desprezíveis na maioria dos casos:



Reações na bainha catódica

Embora a bainha catódica não emita sinal luminoso alguns processos não menos importantes ocorrem nesta região. Dentre eles se encontram a transferência de energia fazendo com que apareçam neutros rápidos que, ao colidir com a superfície, provocam novas reações e a troca de carga:



2.3.4 Interações Plasma-Superfície

Como já mencionamos, com a queda de potencial na região catódica os íons são acelerados fortemente em direção ao cátodo, adquirindo assim, energia suficiente para causar modificações na sua superfície. Ao colidirem com o cátodo, uma parte da energia do íon ou partículas neutras é convertida em calor. A outra parte poderá ser usada em outros processos, tais como, [57]:

Reflexão ou neutralização de íons - os íons podem ser refletidos, sendo em geral neutralizados no cátodo pela combinação com elétrons Auger.

Emissão de elétrons do alvo (elétrons secundários) - o impacto do íon pode produzir a ejeção de um elétron, geralmente chamado de “secundário”.

Pulverização - ejeção de átomos da amostra como consequência das sucessivas colisões entre átomos provocadas pelo impacto iônico.

Implantação - os íons podem penetrar na amostra onde permanecem implantados. (Este processo necessita de íons de alta energia, da ordem de alguns KeV, é utilizado extensivamente na dopagem de materiais na tecnologia de circuitos integrados). Nos tratamentos termoquímicos, este processo é pouco relevante devido a baixa energia dos íons.

Rearranjo estrutural - uma alteração da rede, na forma de criação de vacâncias, intersticiais e mudanças da estequiometria.

Estas interações com a superfície, permitem a formação de uma camada superficial totalmente diferente do substrato, que no caso da nitretação e nitrocementação dos materiais ferrosos consiste de nitretos ou carbonitretos, $\gamma' - \text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ e $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$, os quais são decisivos na determinação das características superficiais de desgaste e corrosão. Desta forma, devido a importância destes compostos na superfície da liga ferrosa, torna-se conveniente uma revisão da estrutura e propriedade do ferro puro e dos sistemas de equilíbrio Fe-N-C e Fe-N, obtidos da literatura, como ferramentas fundamentais na análise dos resultados experimentais.

2.4. Alotropia do Ferro Puro

Muitos sólidos apresentam mudanças reversíveis da estrutura cristalina em determinados intervalos de temperatura sem que haja variação química da composição [75]. Este fenômeno é conhecido como alotropia quando referido a metais puros e polimorfismo quando aplicado a compostos químicos.

As transformações alotrópicas são bastante freqüentes nos metais, em particular nos metais de transição, como por exemplo, o ferro cristalino que se caracteriza por apresentar várias fases alotrópicas, figura 6.

O seu ponto de fusão é de 1536°C ; abaixo desta temperatura o ferro se cristaliza de acordo com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), chamado de ferro delta, Fe- δ . Essa forma permanece estável até que se alcance a temperatura 1392°C ; nesse momento, ocorre uma redistribuição dos átomos e forma-se um novo reticulado cúbico de face centrada (cfc) denominada de ferro gama, Fe- γ .

Declinando mais a temperatura a cerca de 911°C , ocorre nova transformação alotrópica, com novo rearranjo atômico, voltando o reticulado a readquirir a forma cúbica de corpo centrado (ccc); essa forma alotrópica é denominada de ferro alfa, Fe- α , figura 7. Abaixo de 911°C , não ocorre mais qualquer mudança na estrutura cristalina. Entretanto, a cerca de 769°C verifica-se uma outra transformação, ou seja o ferro começa a comportar-se ferromagneticamente. Esta temperatura corresponde ao chamado “ponto Curie” e a transformação ocorre devido não a um rearranjo atômico, mas sim a um rearranjo dos spins dos elétrons de cada átomo.

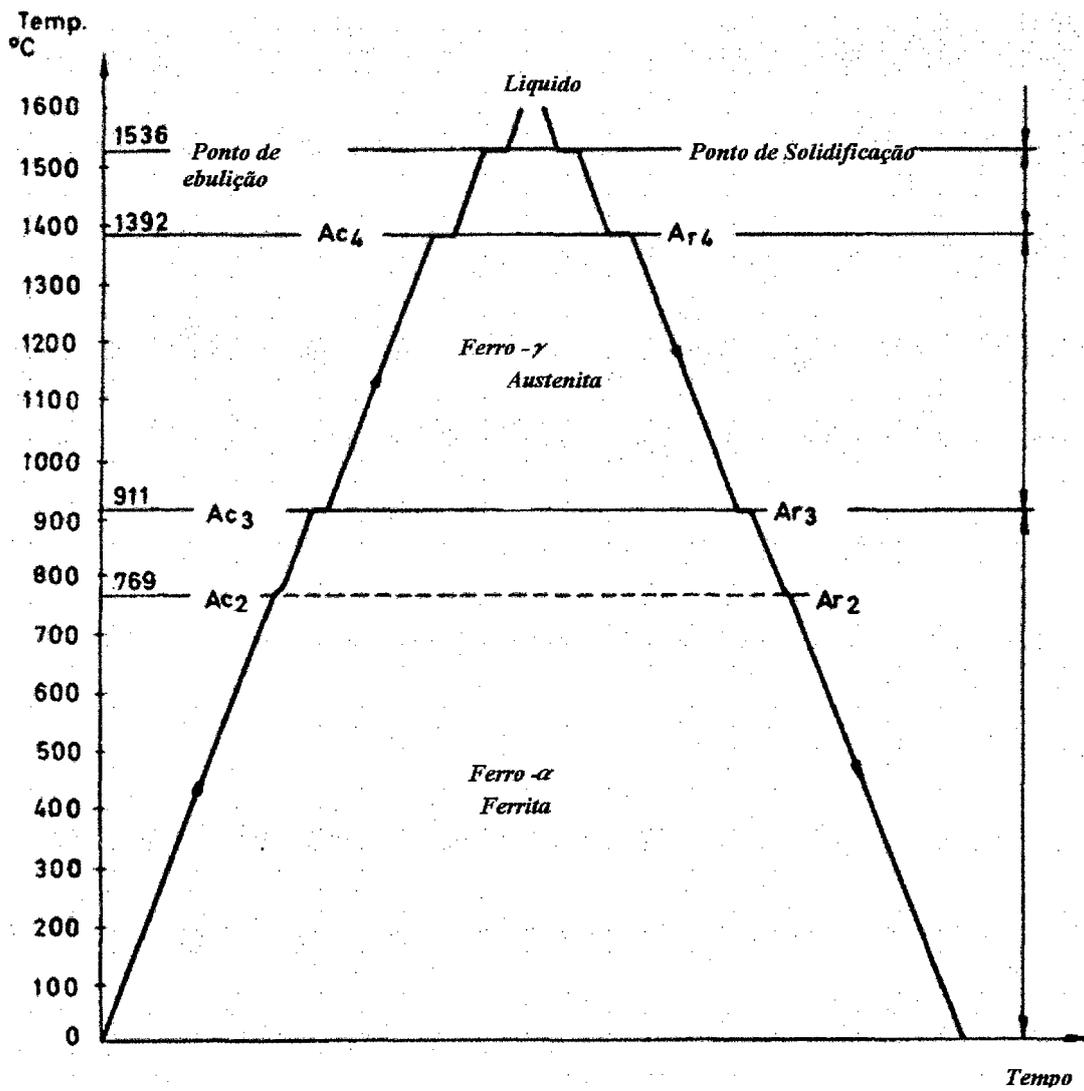


FIGURA 6 - Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro, [76]

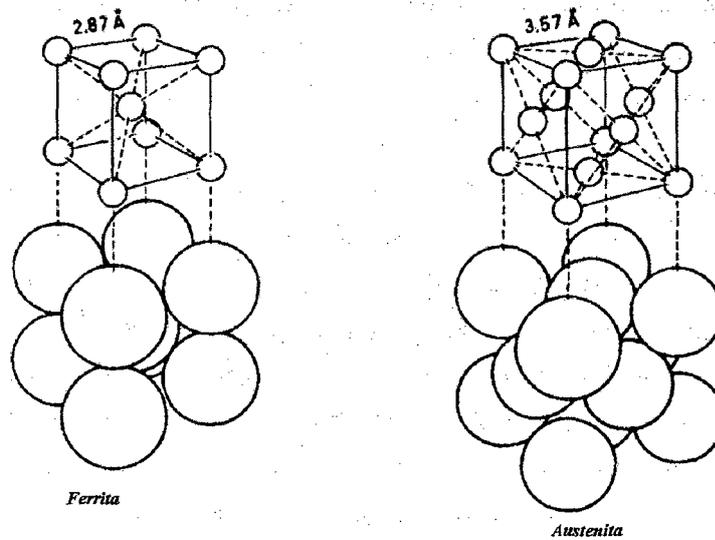


FIGURA 7- Estrutura cristalina: ferrita e austenita, [76].

2.4.1 Diagrama de Fases Fe-N

As temperaturas de transformações alotrópicas em função da concentração de soluto (polimorfismo) são descritas por diagramas de equilíbrio, de grande importância prática na compreensão e controle dos processos de nitrocementação e nitretação. O diagrama de equilíbrio Fe-N exibido na Figura 8 [77] apresenta as seguintes fases:

Fase α - Ferrita de Nitrogênio (CCC) - Contém uma pequena quantidade de nitrogênio em solução sólida representada no pequeno campo à esquerda no diagrama de equilíbrio. A solubilidade máxima do nitrogênio na matriz α é de 0,10% em massa a 590 °C; quando a temperatura decresce para 200 °C, a solubilidade diminui para cerca de 0,004% em massa.

Fase γ - Austenita de Nitrogênio (CFC) - A austenita nitrosa é estável acima de 590 °C. A solubilidade máxima do nitrogênio na austenita é em torno de 2,8% na temperatura de 650 °C. Sob resfriamento lento, forma uma estrutura semelhante a perlita do sistema Fe-C denominada braunita. Na têmpera a fase γ com teor de nitrogênio inferior a 2,0% transforma-se em martensita nitrosa; e com teor superior a 2,0% não é decomposta completamente, retendo parte da estrutura austenita, [78]. Isto é devido ao fato do teor de nitrogênio em solução sólida aumentar a

resistência ao cisalhamento da austenita sendo, portanto, necessário um maior esforço para o início do cisalhamento necessário para a formação da martensita. Rebaixando de modo significativo a linha M_s de início de formação da martensita, de forma análoga ao sistema Fe-C.

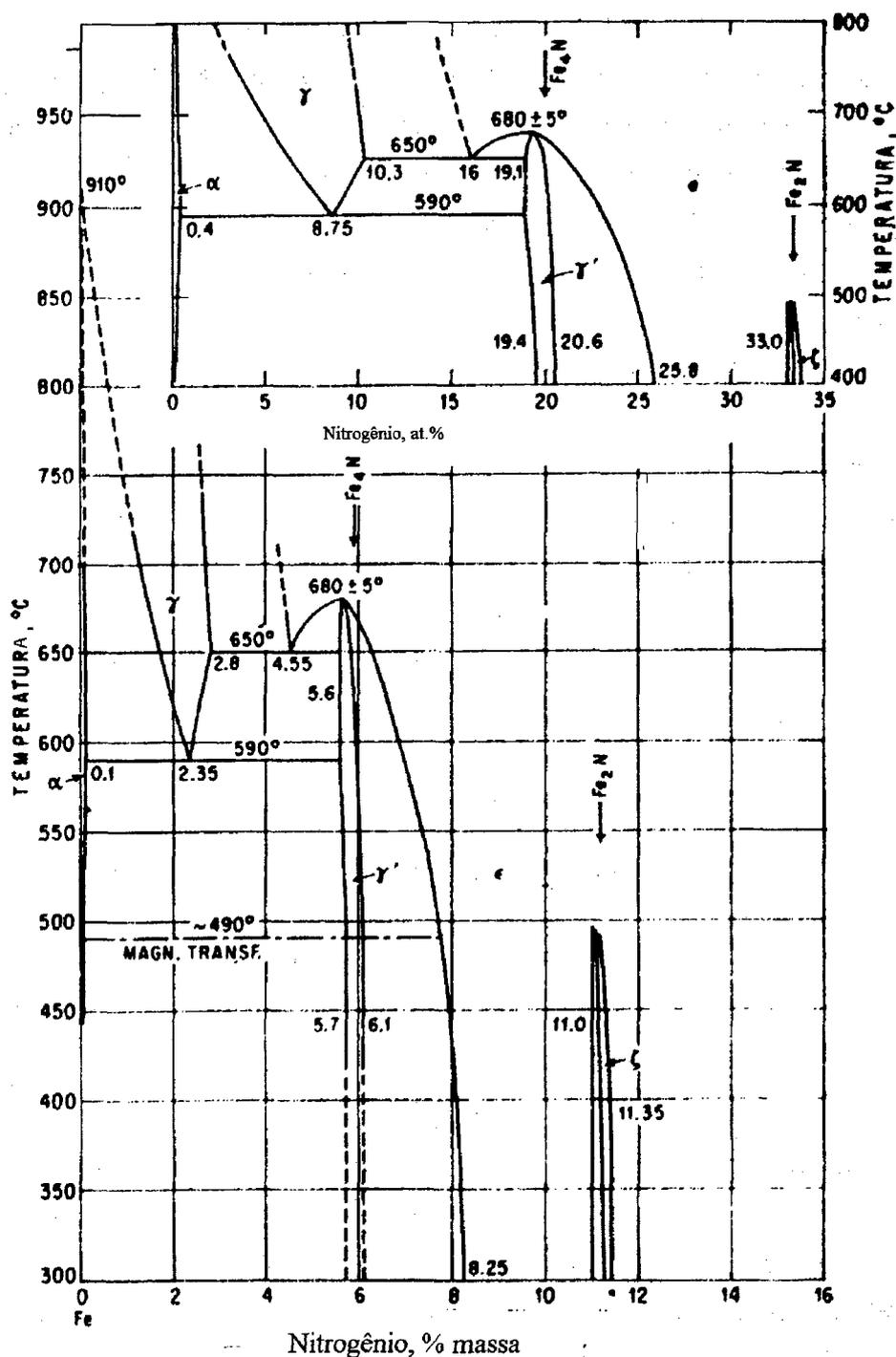


FIGURA 8 - Diagrama de fase Fe-N [77].

Braunita - A reação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ do sistema Fe-N (590 °C) envolve a formação simultânea de ferrita de nitrogênio e nitretos γ' -Fe₄N a partir do resfriamento da austenita de nitrogênio. O eutetóide assim formado possui estrutura lamelar, composta por cerca de 60% de ferrita de nitrogênio e 40% de nitretos γ' , denominado de braunita cuja estrutura é análoga à da perlita no sistema Fe-C. A transformação ocorre para um teor de nitrogênio na liga de 2,35% em massa.

Martensita - α' (TCC – Tetragonal de corpo centrado) - Quando o resfriamento a partir da fase γ é muito rápido, não havendo tempo para nucleação de nitretos, forma-se a martensita nitrosa que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no Fe- α . Na nitromartensita os átomos de ferro tem um arranjo tetragonal de corpo centrado. Da mesma forma que a martensita de carbono, a dureza da martensita nitrosa é função do teor de nitrogênio.

Nitreto Csi - ξ - Fe₂N (ortorrômbica) – Se apresenta com teor de nitrogênio não inferior a 11%. A fase ξ é estável na faixa de temperatura entre 325 a 475 °C. Possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e uma faixa estequiométrica bastante estreita 11,1 - 11,3% em massa de nitrogênio. Este nitreto possui alta fragilidade, baixa aderência, não suporta aplicação de pressão e não se deforma plasticamente [78].

Nitreto Épsilon - ϵ -Fe₂₋₃N (hc – hexagonal compacto) - A fase ϵ existe dentro de uma larga faixa de composição, 4,35 – 11,0 % em massa de nitrogênio, quando o teor de nitrogênio alcança 11,0% se transforma na fase ξ . A fase ϵ acima de 7,5% em massa de nitrogênio pode ser resfriada sem decomposição; abaixo deste teor torna-se instável. O limite mais baixo de teor de nitrogênio na fase ϵ foi encontrado a 700 °C, sendo inferior ao encontrado na fase γ' [79-82]. Durante o resfriamento ao atingir a temperatura de 650 °C, o nitreto ϵ com teor de nitrogênio de 4,5%, sofre uma decomposição eutetóide em $\gamma + \gamma'$.

Nitreto Gama Linha - γ' - Fe₄N (cfc) – É a fase mais estável do diagrama Fe-N apresentando estabilidade térmica até 690 °C. A fase γ' possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 a 6,1% em massa de nitrogênio. O limite de solubilidade para o nitrogênio em função da temperatura foi encontrado por Burdese [83] variando de 5,64 a 5,82% em massa de nitrogênio entre as temperaturas de 400 a 680 °C.

Nitreto alfa duas linhas - α'' - Fe_{16}N_2 – Este nitreto se precipita na matriz ferrítica durante o resfriamento lento a partir da solução sólida supersaturada de nitrogênio na ferrita, a temperatura de formação situa-se abaixo de 250 °C. É observado na matriz ferrítica na forma de pequenas plaquetas. Este nitreto também é obtido no revenimento da martensita em temperaturas inferiores a 200 °C.

A dureza Vickers das várias fases estáveis e metaestáveis do sistema Fe-N se encontram abaixo:

QUADRO 2 - Dureza Vickers das fases do sistema Fe-N, [78, 83].

Fase	Dureza (HV)
Austenita nitrosa	220-260
Estrutura tipo perlita, eutetóide ($\alpha + \gamma'$)	180
Martensita nitrosa	560-700
Misturas de ferrita-nitreto	350-500
Ferrita nitrosa	130-160
Fases de nitreto com estrutura acicular	450-687
Fase γ'	554

2.4.2. Diagrama de Fases Fe-N-C

A maior parte das análises relacionadas ao desenvolvimento microestrutural no processo de nitrocementação são baseados no diagrama de fases Fe-N-C publicado por Naumann e Langenscheid [84] em 1965. As relações entre as fases neste sistema foram realizadas através de um grande número de observações de raios-X e análise química das várias ligas obtidas por nitretação do pó de ferro e grafita entre 500 a 700 °C. Contudo, há grande número de observações experimentais obtidas através da nitretação e nitrocementação relatadas na literatura em conflito com este diagrama [25, 85 - 90].

A 500 °C, Naumann [84] reportou dois campos trifásicos, ferrita (α) + γ' + cementita e γ' + ϵ + cementita, estabelecendo a partir destes resultados a existência do campo bifásico γ' + cementita.

A 550 °C, os resultados experimentais do seu trabalho [84] mostravam que duas amostras em uma série de 4 indicavam a presença do campo trifásico $\gamma' + \epsilon +$ cementita também observado a 500 °C, mas as outras duas amostras apresentavam as quatro fases: $\alpha + \gamma' + \epsilon +$ cementita, (figura 10 (a)). Naumann [84] considerou que este fato poderia aparentemente ser um indicativo da reação: $\gamma' +$ cementita $\Rightarrow \alpha + \epsilon$.

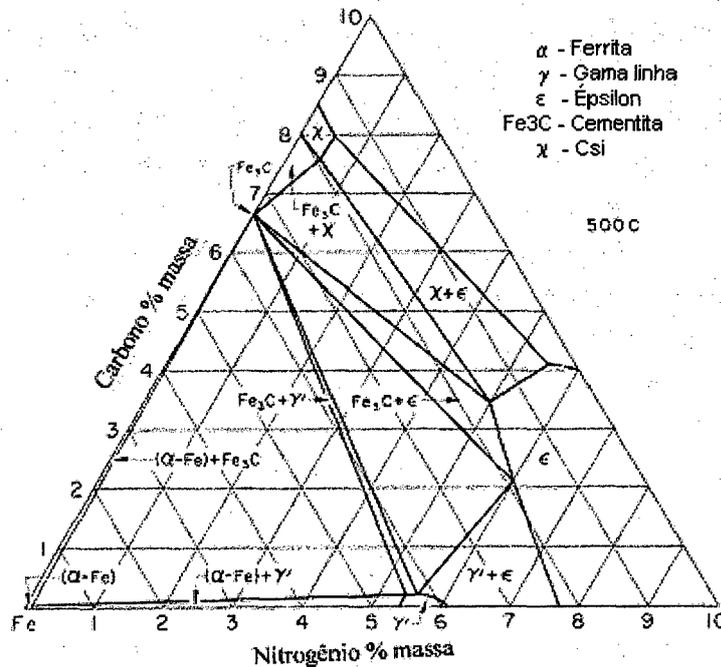


FIGURA 9 – Isoterma do diagrama de fases Fe-N-C a 500 °C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid [84].

Na temperatura de 580 °C, quatro amostras apresentavam $\alpha + \epsilon +$ cementita que poderiam ser consideradas como uma indicação da reação das quatro fases [84]. Entretanto, estes resultados não foram apresentados na isoterma relativa a esta temperatura, devido ao fato de ter sido incluída a fase γ , a qual foi observada em uma única amostra, indicando que a austenita se forma a temperaturas (mais baixas). A fase γ é apresentada nesta isoterma em equilíbrio entre as quatro fases γ' , ϵ , e cementita, deste modo, desaparece todos os equilíbrios trifásicos entre as quatro fases, figura 10 (b).

Slycke e outros [25] relatam que a reação das quatro fases $\gamma' +$ cementita $\Rightarrow \alpha + \epsilon$ ocorre antes da fase γ surgir em torno de 580 °C. Sugerem que esta reação deveria estar localizada na isoterma relativa a temperatura de 550 °C onde Naumann e Langenscheid [84] encontraram todas as quatro fases.

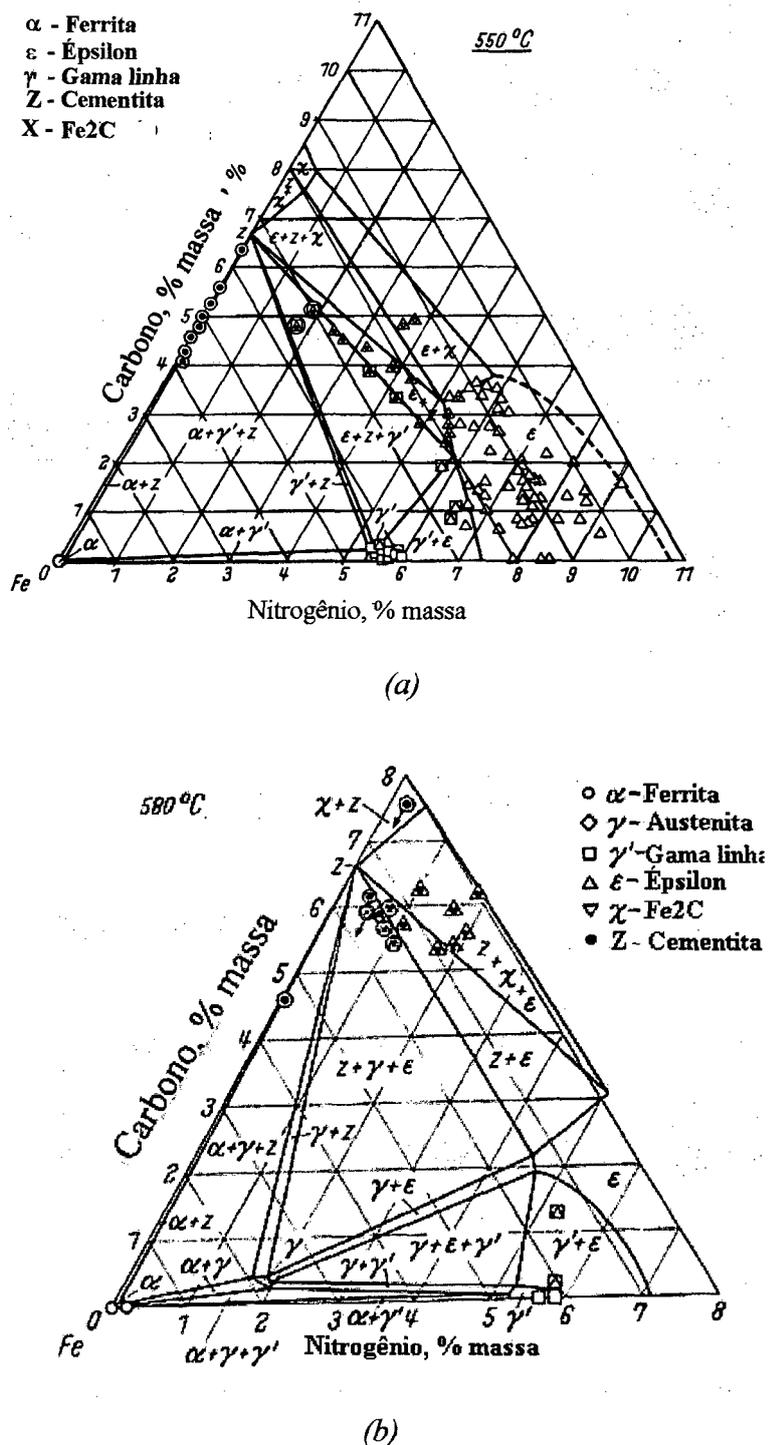


FIGURA 10 - - Isotermas do diagrama de fases Fe-N-C (a) 550°C. e (b) 580°C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid [84].

A isoterma relativa a temperatura de 575 °C (e 565 °C), no trabalho de Naumann e Langenscheid [75] foi obtida através da interpolação dos resultados anteriores, figura 11. Na isoterma, referente a temperatura de 575 °C, Slycke e outros [25] propuseram as seguintes modificações; inserção do equilíbrio bifásico $\alpha + \epsilon$ (isto sugere que a reação das quatro fases $\gamma' + \text{cementita} \Rightarrow \alpha + \epsilon$ ocorre abaixo de 570 °C), figura 12. Esta modificação tem base nas recentes informações experimentais obtidas através da nitrocementação e nitretação de ligas Fe-C na temperatura de 570 °C, [85-89]. A descrição e avaliação termodinâmica deste novo diagrama é apresentada na referência [25].

Na figura 13 é apresentada a isoterma relativa a temperatura de 700 °C do diagrama Fe-N-C de Naumann e Langenscheid [84].

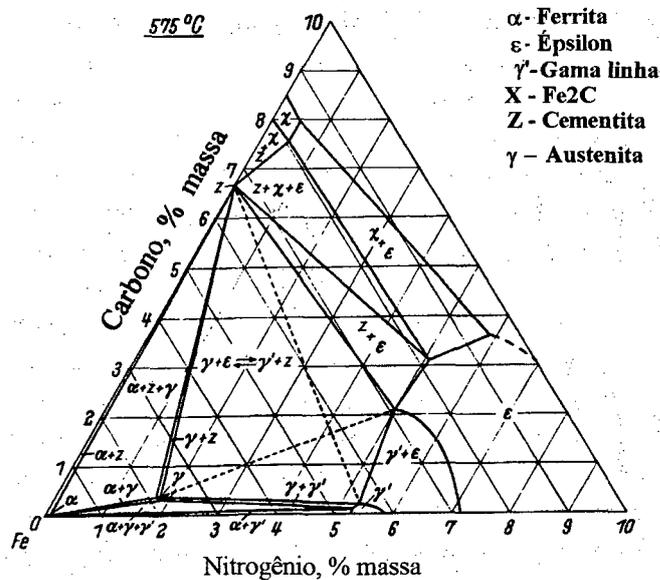


FIGURA 11 – Isoterma do diagrama de fases Fe-N-C relativa a temperatura de 575 °C, reproduzida do trabalho de Naumann e Langenscheid[84].

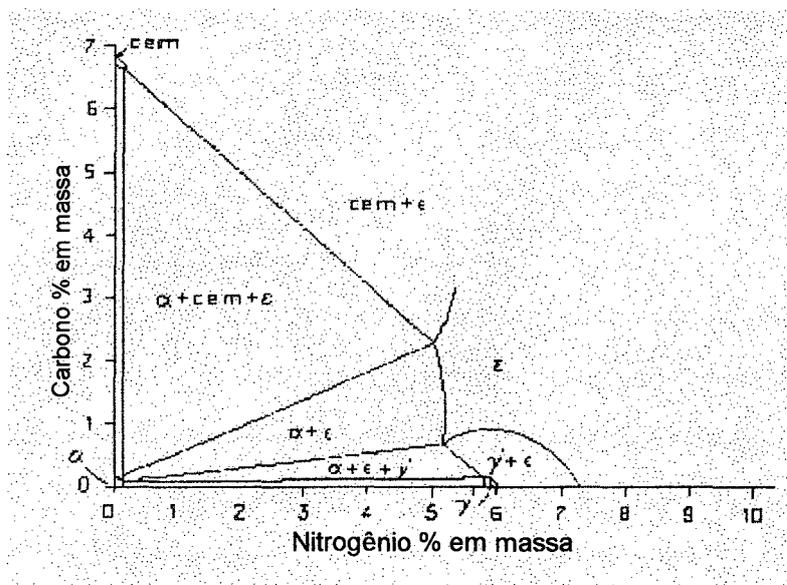


FIGURA 12 – Esquema do diagrama de fases Fe-N-C a 570 – 580 °C com base em recentes informações experimentais [25]. Os campos das fases α , γ e cementita não estão em escala.

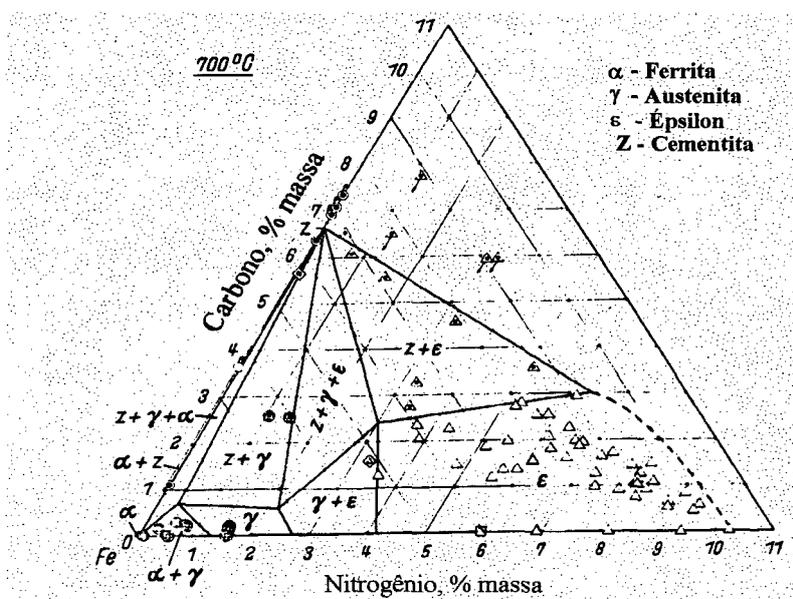


FIGURA 13 – Isoterma relativa a temperatura de 700 °C do diagrama Fe-N-C de Naumann e Langenscheid [84].

Limites de solubilidade do C e N

Os limites de solubilidade para o nitrogênio e carbono nas fases γ' e ε observado no diagrama de fase ternário, Fe-N-C [84], são os seguintes:

- **Fase - γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})_1$** – Dissolve a 500 °C 5,4 a 6,1%; em 550 °C 5,3 à 5,9%; a 600 °C 5,2 a 5,7% de nitrogênio e, no máximo, 0,2% em massa de C em todas as temperaturas analisadas. Acima de 680 °C, γ' não se apresenta mais estável.
- **Fase ε - $\text{Fe}_3(\text{N}, \text{C})_{1-x}$** – A 500 °C dissolve 7,7 a 11% de N e absorve a esta temperatura até 4,1% de C. Com a elevação da temperatura, a solubilidade do carbono diminui, e alcança no máximo 3,8 a 3,0% C entre as temperaturas de 550 a 700 °C. Simultaneamente se desloca a abrangência da fase ε , a teores de nitrogênio mais baixo que compreendem 5,0 a 3,0% N em massa entre as temperaturas de 500 a 700 °C. O teor global de nitrogênio e carbono situa-se entre 8 a 11% em massa. Os resultados acima mostram que o nitrogênio na rede é substituído pelo carbono com o aumento da temperatura [84].

CAPÍTULO III

3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi realizado de acordo com as seguintes etapas: obtenção das amostras por metalurgia do pó, caracterização microestrutural das amostras no estado sinterizado tratamento termoquímico de nitretação ou nitrocementação por plasma e caracterização estrutural e microestrutural das amostras após tratamento termoquímico.

3.1 Obtenção das Amostras por Metalurgia do Pó

As amostras foram produzidas de acordo com as seguintes etapas: mistura dos pós; compactação uniaxial à frio em matriz de duplo efeito e sinterização em atmosfera controlada.

Pós utilizados: pó de ferro ASC 100.29; pó de grafita e pó de estearato de zinco.

Preparação das Misturas

Foram produzidas misturas objetivando as seguintes composições químicas (todos os percentuais em peso):

- Ferro puro
- Fe + 0,60%C
- Fe + 0,30% C
- Fe + 0,10 %C

Adicionou-se 0,6% de estearato de zinco (lubrificante sólido) à todas as misturas preparadas. Para obter uma distribuição homogênea da grafita e do estearato de zinco, a mistura foi realizada em um misturador tipo Y, pelo período de uma hora.

Compactação

Foram produzidas amostras cilíndricas (8,6 mm de altura e 10 mm de diâmetro) por compactação uniaxial à frio em matriz flutuante (duplo efeito). A pressão de compactação utilizada foi 600 MPa para todas as amostras, garantindo desta forma uma densidade após a sinterização em torno de $7,1 \text{ g/cm}^3$ e uma porosidade na faixa de 8 – 10%.

Sinterização

Todos os corpos de prova foram sinterizados em forno tubular, na temperatura de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora. A atmosfera de sinterização foi o hidrogênio para as amostras de ferro puro e uma mistura de hidrogênio com metano para as amostras contendo grafite.

Antes de iniciar a sinterização, o tubo com as amostras em seu interior foi evacuado e introduzindo, inicialmente, Argônio. Este processo repetiu-se por 3 vezes, para garantir melhor pureza (remoção de ar e umidade) na câmara de sinterização. Posteriormente foi introduzido o hidrogênio.

Para evitar a descarbonetação superficial dos corpos de prova contendo grafite, estes foram sinterizados em mistura dos gases $\text{H}_2 + \text{CH}_4$; as proporções de H_2/CH_4 foram diferenciadas de acordo com o teor de grafite adicionado à mistura dos pós.

As quantidades relativas dos gases foram: $90\%\text{H}_2/10\%\text{CH}_4$, $94\%\text{H}_2/6\%\text{CH}_4$ e $97,8\%\text{H}_2/2,2\%\text{CH}_4$, respectivamente para as amostras contendo 0,60% , 0,30% e 0,10% de grafite.

3.2 - Tratamentos Termoquímicos no Plasma

Antes de efetuar o tratamento de nitrocementação ou nitretação, o reator foi previamente limpo, da seguinte forma: inicialmente faz-se vácuo no reator (câmara) até aproximadamente 0,06 Torr; em seguida faz-se passar um fluxo de N_2 e H_2 através da câmara durante alguns minutos. Essa limpeza tem por objetivo diminuir a fração de contaminantes, no gás residual. Antes do tratamento, as amostras são submetidas a uma descarga de H_2 sob pressão constante de 2 Torr, a uma temperatura em torno de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 minutos. Este bombardeamento causa pulverização das impurezas aderidas fracamente na superfície da amostra associado as reações químicas do hidrogênio no plasma que possui efeito redutor com relação ao oxigênio. Desta

maneira é realizada a limpeza da superfície das amostras, retirando impurezas como gases adsorvidos e óxido.

Parâmetros da Descarga

As reações das espécies do plasma com a superfície das amostras dependem de uma série de variáveis da descarga, tais como: tensão, corrente, pressão e mistura gasosa. O conhecimento dos parâmetros da descarga e como eles controlam o processo são o principal pré requisito para uma boa condição de tratamento. Os principais parâmetros são:

- **Voltagem e corrente** – A voltagem controla as espécies no plasma, a corrente a população das amostras e estas por sua vez controlam a taxa de “sputtering” e as fases na camada de compostos.
- **Pressão** – Controla a espessura e a uniformidade da camada de compostos.
- **Composição Gasosa** – Controla a composição e a espessura da camada.
- **Tempo** – Controla em grande extensão a profundidade da camada de difusão.

A voltagem utilizada em ambos os processos (nitretação e nitrocementação) situa-se na faixa de 400-550 V, a densidade de corrente em torno de 2 - 3 mA/cm². A pressão de aproximadamente 3 Torr e o fluxo de gás da ordem de 4 cm³/s foram mantidos fixos em todos os tratamentos. As temperaturas utilizadas na nitretação e nitrocementação são 540, 570 e 700 °C, e os tempos de 60, 120 e 180 minutos. Em alguns testes específicos foram utilizados tempos de 5 e 15 minutos.

Na nitrocementação do ferro puro, para avaliar a influência do teor de carbono presente na mistura gasosa, utilizou-se percentuais distintos de metano adicionados à mistura gasosa 90%N₂/10%H₂, os quais foram: 1,0; 1,5 e 2,0%. O quadro 3 apresenta um resumo do fluxo e respectivos percentuais dos gases utilizados na nitrocementação.

QUADRO 3 – Percentagens dos gases utilizados na nitrocementação.

Φ CH ₄ (cm ³ /s)	Φ N ₂ (cm ³ /s)	Φ H ₂ (cm ³ /s)	Φ T (cm ³ /s)	% CH ₄	% N ₂	% H ₂
0,040	3,564	0,396	4	1,0	89,10	9,90
0,060	3,546	0,394	4	1,5	88,65	9,85
0,080	3,527	0,393	4	2,0	88,2	9,80

Para facilitar a compreensão do leitor, a figura 14 mostra um resumo de todas as condições de mistura, de temperatura e de tempo utilizados no tratamento de nitrocementação do ferro.

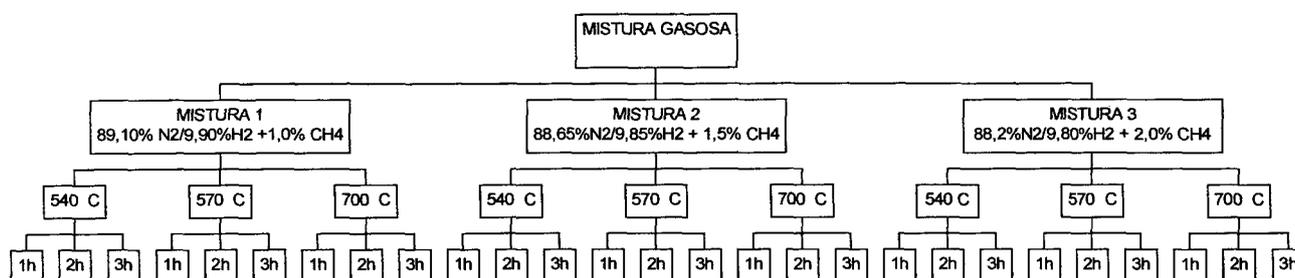


FIGURA 14 – Esquema das condições do tratamento da nitrocementação por plasma nas amostras de ferro puro.

O estudo da influência do carbono do material base na nitretação foi realizado utilizando-se amostras com distintos teores de carbono. As amostras, após a sinterização, apresentaram a seguinte composição: Fe-0,08%C, Fe-0,34%C e Fe-0,64%C. A atmosfera gasosa de 90%N₂/10%H₂ foi mantida constante para todos os tratamentos. A figura 15 mostra um resumo das respectivas condições do tratamento.

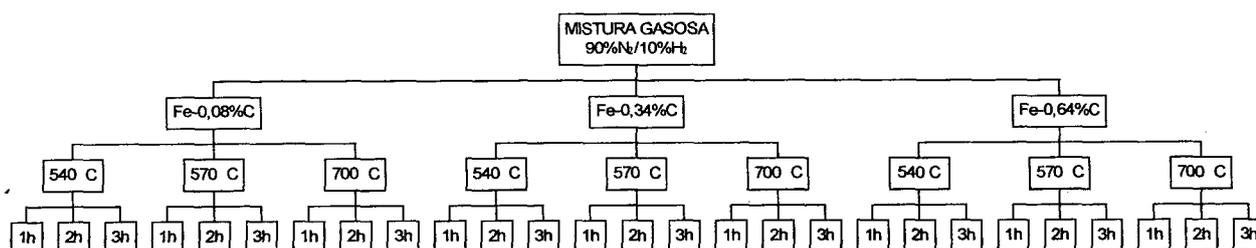


FIGURA 15 – Esquema das condições do tratamento na nitretação por plasma das ligas Fe-C.

Durante a nitretação e nitrocementação austenítica na temperatura de 700 °C houve problemas com a descarga, surgindo arcs voltaicos, que acarretaram muitas vezes na extinção da descarga e na repetição do experimento. A camada de compostos formada nestas condições possui uma espessura não uniforme comprometendo sua análise. Desta forma na apresentação dos resultados não serão feitas correlações com as camadas obtidas neste tratamento.

3.3 - Descrição do Reator

O sistema de nitretação e nitrocementação é constituído basicamente pela câmara (vidro pyrex) com a base de aço inox (ABNT 304), do sistema de vácuo, fluxímetro e da fonte de alimentação.

Na parte inferior do reator estão localizados o medidor de pressão absoluta (MKS Datametrics baratron), e uma válvula de diafragma, que permite a entrada da mistura gasosa na câmara. O controle da mistura gasosa é feita através de dois fluxímetro, de $500 \text{ cm}^3/\text{s}$ para a mistura de $90\% \text{N}_2/10\% \text{H}_2$ (ou H_2) e $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ para o gás CH_4 conforme esquema da figura 13.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica Edwards, de duplo estágio com velocidade de bombeamento de $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$, que permite obter uma pressão final na câmara de trabalho em torno de $6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$. O controle da pressão é feito manualmente por uma válvula que conecta a bomba mecânica à câmara e pelo fluxo de gás.

O porta amostra de aço inox, é adaptado na base da câmara, e sua porção superior tem a forma de roseta com capacidade para seis amostras. As medidas de temperatura são feitas através de um termopar de Cromel-Alumel acoplado a uma amostra padrão, de aço inox. O acoplamento

é feito por um orifício, na amostra padrão, no qual é introduzido o termopar. A altura da amostra padrão é de 21 mm e a profundidade do orifício é de 19 mm, de modo que a ponta do termopar fica separado da superfície de deposição por uma parede de 2 mm.

A fonte de alimentação é formada por um gerador de alta tensão, que consiste de um varivolt, ligado a rede elétrica externa, que controla a tensão de entrada para o transformador. A tensão de saída é retificada (retificador de onda completa) afim de obter uma descarga pulsada dc que pode alcançar 1000 V. Cada vez que a tensão atinge valores próximos de zero, a descarga se apaga e a corrente da descarga anula-se. A descarga tem nova ignição no ciclo seguinte quando a tensão atinge algumas centenas de volts. Portanto, a corrente permanece nula por um curto intervalo de tempo, entre os pulsos da tensão. Essa forma pulsada da tensão é muito conveniente

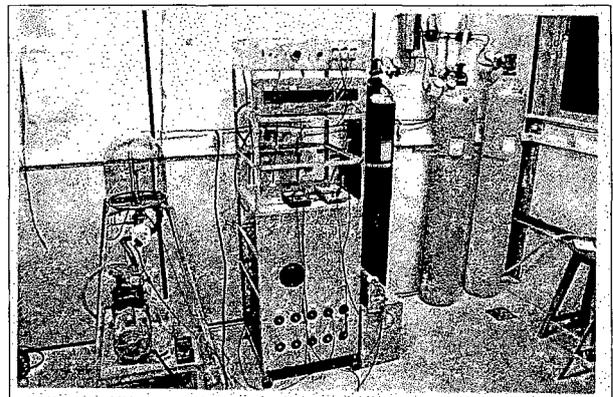


FIGURA 16 - Dispositivo experimental do tratamento no plasma.

pois a descarga se apaga a cada ciclo, o que impede que um eventual arco voltaico permaneça ativo por um tempo muito longo na descarga.

3.4 Caracterização Microestrutural

Para a caracterização da microestrutura foram adotados os procedimentos convencionais de corte, embutimento, lixamento (lixas 320 – 1000) e polimento em pasta de diamante de 1 μ m após, foram realizados os seguintes ataques:

Nital 2% - 98 ml de álcool etílico mais 2 ml de ácido nítrico – Revela a camada composta e a zona de difusão.

Nital modificado I - Nital 1% + 0,1% HCl - Distingue as fases na camada de compostos. Por atacar mais fortemente γ' , este reagente acarreta numa pequena diferença de altura entre as fases tal que γ' aparece mais escura que a subcamada ϵ (clara) [90].

Nital modificado II - Álcool amílico 96 ml + 4 ml de ácido nítrico - Colore a austenita de amarelo, a martensita de branco e a estrutura revenida de marrom [91].

Picrato de Sódio + Hoberhoffer – Este ataque é realizado em duas etapas:

Picrato de Sódio – 2g de ácido pícrico + 25g de cloreto de sódio + 100 ml de H₂O destilada.

O ataque é feito em ebulição, durante 30 a 120 segundos. Após, sem necessidade de lavar o corpo de prova, associa-se ao de Hoberhoffer:

Hoberhoffer – 500 ml de H₂O destilada, 500 ml de álcool etílico, 30g FeCl₃ .6(H₂O), 1g CuCl₂ .2(H₂O) e 42 ml HCl. Este ataque é feito a frio, por um tempo em torno de 15 segundos. O resultado destes dois ataques é a distinção das fases na camada de compostos [92].

Medidas de Microdureza

As medidas de microdureza Vickers permitiram avaliar a dureza da camada de compostos. A carga utilizada no ensaio de todas as amostras foi de 15 gf na camada de compostos e 25 gf na zona de difusão com a duração do teste de 15 s. A representação gráfica de

cada ponto no gráfico perfil de microdureza versus distância a partir da superfície representa a média de seis indentações.

Avaliação Quantitativa das Fases das Amostras após Sinterização

A microestrutura das amostras, após a sinterização, foi examinada por microscopia ótica e eletrônica de varredura. O teor de carbono foi estimado, nas distintas seções das amostras para avaliar se ocorreu descarbonetação, através da medida da quantidade de perlita presente. Para sua medição, utilizou-se uma malha contendo 100 pontos e um aumento de 500 vezes.

Avaliação Quantitativa das Fases na Camada de Compostos

A avaliação quantitativa das fases na camada de compostos tornou-se possível através do ataque com reagentes apropriados, permitindo o discernimento destas na camada; a fase γ' aparece escura enquanto a ϵ clara. Também foi possível observar a estratificação das fases na camada de compostos. O resultado da espessura das fases na camada de compostos é uma média de 40 medidas, já que estas, em sua maioria, apresentaram-se estratificadas. Isto permitiu ter uma noção da espessura da camada de compostos e da fase γ . A associação com os dados de difratometria permitiu verificar que as camadas de nitretos mais externas refletem com maior intensidade os raios-X que as mais internas.

Profundidade da Camada de Difusão

As medidas de profundidade da zona de difusão, em algumas amostras específicas, foram realizadas por microdureza. Foram feitas 20 medidas (lente 500x) a partir da interface entre a camada de compostos e zona de difusão.

Determinação da Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios-X, a radiação usada foi a do $K\alpha$ Cu, velocidade de varredura de $0,02^\circ/s$ e faixa angular explorada de 2θ de 30 a 60° .

Microanálise por Energia Dispersiva

A análise da composição química da camada de compostos para algumas amostras específicas foi realizada pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), utilizando

a microsonda modelo EDAX. A composição elementar da liga se verificou através da excitação de uma pequena região da amostra por um fino feixe de elétrons. Os átomos da região selecionada absorvem esta energia dos elétrons e reemitem como radiação X. Apesar da rapidez com que avalia os elementos presentes, há grande dificuldade para detecção de elementos leves (nitrogênio e carbono) pois, entre outras variáveis para a composição e definição do sinal se encontra o peso atômico do elemento. Este sinal fica mais definido quanto maior for o seu peso atômico. Desta forma, foram feitas análises em duas amostras específicas para avaliar a distribuição dos elementos carbono e nitrogênio na camada de compostos. Outra forma de análise da composição química foi realizada pela análise dispersiva do comprimento de onda (WDS) (semi-quantitativa), com a qual não foi obtido sucesso; o elemento nitrogênio não foi detectado.

CAPÍTULO IV

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais do processo de nitretação por plasma das ligas Fe-C, e da nitrocementação por plasma do ferro puro em misturas gasosas com diferentes adições de carbono. A evolução da camada de compostos em função do tempo e temperatura do tratamento, bem como porosidade e o perfil de microdureza como função destes parâmetros são avaliados.

Inicialmente serão apresentados os resultados da análise microestrutural das amostras após sinterização, seguido da análise morfológica na superfície e microestrutural das amostras de ferro puro nitrocementadas e das ligas Fe-C nitretadas.

4.1 - Análise Microestrutural das Amostras após Sinterização

Na análise microestrutural das ligas Fe-C obteve-se os seguintes valores para o teor de carbono:

- Compactados de Fe-0,60%C – teor de carbono é de 0,64%.
- Compactados de Fe-0,30%C – teor de carbono é de 0,34%.
- Compactados de Fe-0,10%C – teor de carbono é 0,08%.

Na figura 17 (a) – (c) são apresentadas a microestrutura das amostras após sinterização representativas das ligas Fe-C e (d) para o ferro puro. A microestrutura das ligas Fe-C é composta por perlita e ferrita além dos poros do sinterizado, ao passo que, para o ferro puro a microestrutura é composta por ferrita e poros do sinterizado.

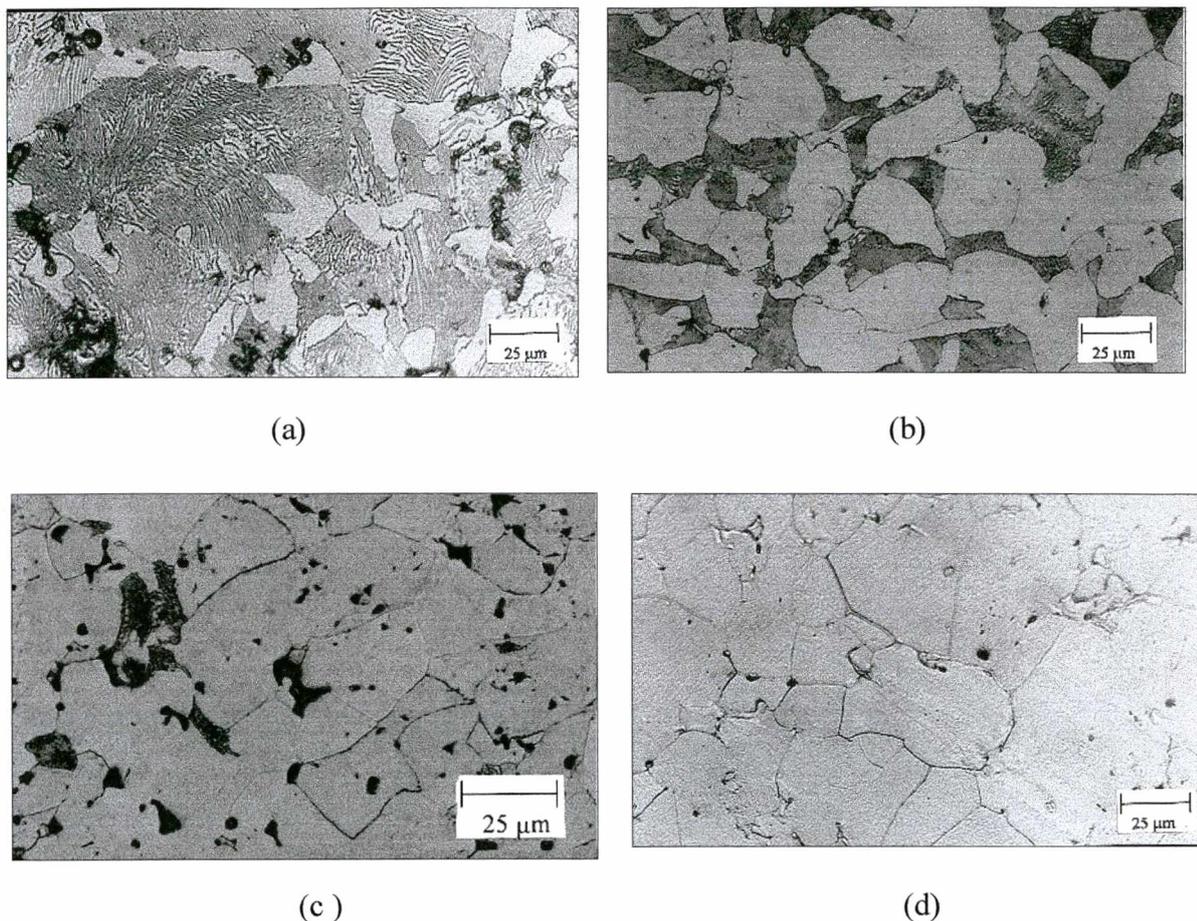


FIGURA 17 – Micrografias óptica obtidas após sinterização; (a) Fe-0,64%C, (b) Fe-0,34%C, (c) Fe-0,08%C e (d) ferro puro. Ataque nital 2%.

4.2 Morfologia da Superfície das Amostras Nitretadas e Nitrocementadas

O exame da superfície das amostras nitrocementadas e nitretadas revela a presença de pequenos agrupamentos formando núcleos no material da ordem de micrômetros. Estes, compostos de nitretos e carbonitretos, crescem formando uma camada contínua com propriedades diferentes do material base e apresentam morfologia distinta com a variação dos parâmetros do processo (tempo, temperatura e mistura gasosa). Isto pode ser observado na seqüência de micrografias apresentadas nas figuras 18 a 21.

Um comportamento geral observado em ambos os tratamentos é a mais intensa quantidade destes agrupamentos de (carbo)nitretos ao longo dos contatos de sinterização (necks) do sinterizado, como pode ser observado na figura 20.

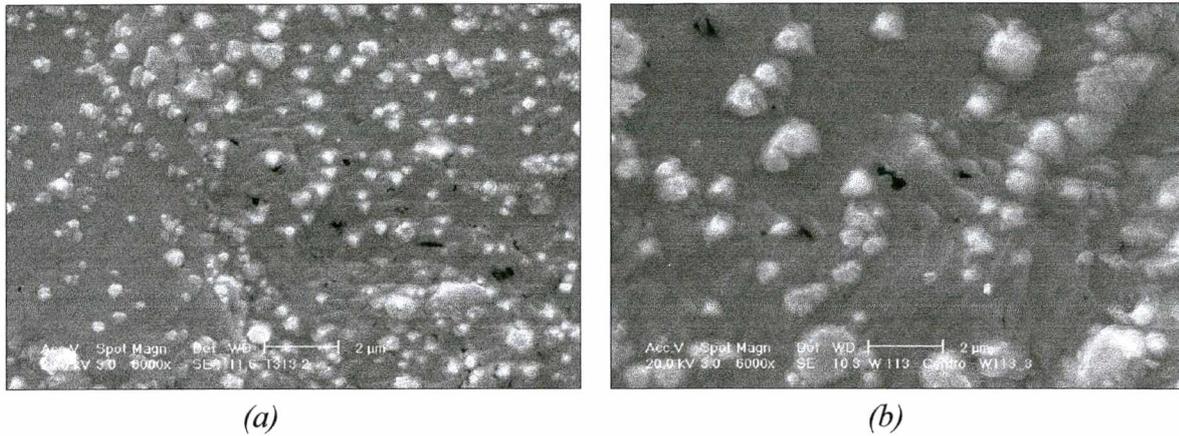


FIGURA 18 – Micrografia eletrônica da superfície das ligas tratadas na temperatura de 540 °C por 180 minutos: (a) Fe-0,64%C nitretada e (b) ferro puro nitrocementado.

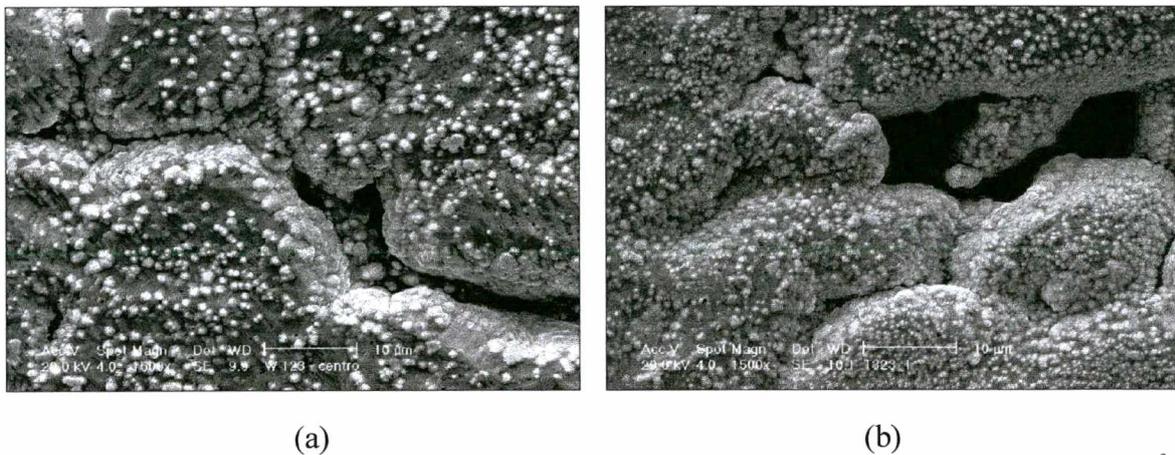


FIGURA 19 – Micrografias da superfície das ligas tratadas na temperatura de 570 °C por 180 minutos; (a) ferro puro nitrocementado mistura 1 e (b) Fe-0,64%C nitretado.

Quando o carbono está presente na atmosfera do plasma (no caso, através do metano adicionado à mistura gasosa) há um maior crescimento destes agrupamentos ao longo dos contatos de sinterização (necks) do que quando este já faz parte da composição química do material que está sendo nitretado (ligas Fe-C), figura 19. No entanto, no último caso, ou seja, quando o carbono já faz parte da composição química do material, a formação de carbonitretos na superfície das amostras é mais homogênea. Uma possível explicação para este fenômeno parece estar associado, as diferentes energias de dissociação das misturas no plasma. Na nitrocementação os compostos de carbono molecular no plasma; CH₄, CH₃, CH₂, CH, são mais

rapidamente dissociados [22, 57] comparado com a energia de dissociação para o nitrogênio molecular.

Com o aumento do tempo, da temperatura e do teor de carbono na mistura (no caso da nitrocementação do ferro puro) ou na liga, a formação de compostos ((carbo)nitretos) aumenta em quantidade, cobrindo toda a superfície, como pode ser observado na figura 20.

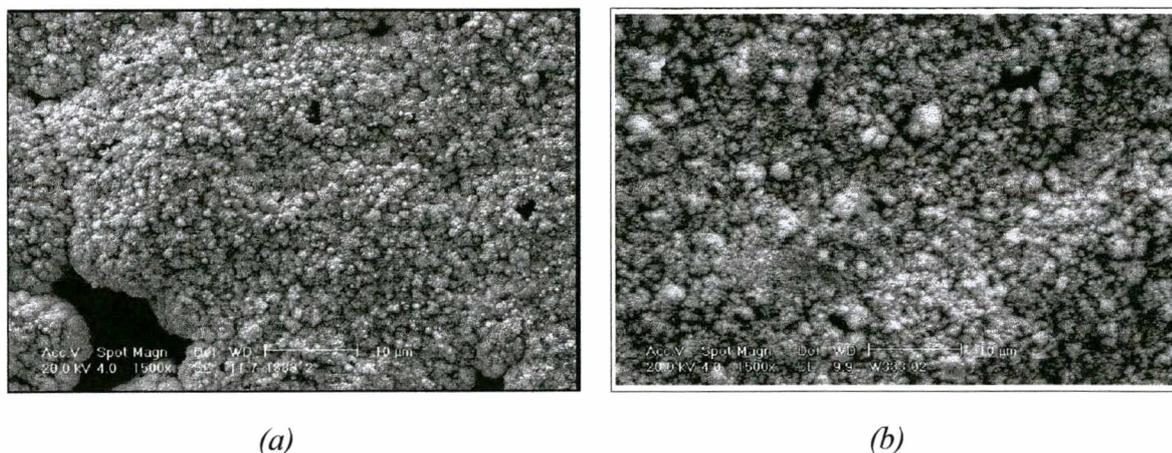


FIGURA 20 – Micrografias da superfície das ligas (a) Fe-0,64%C nitretada e (b) ferro puro nitrocementado a 700 °C por 120 minutos, mistura 3.

4.3. Análise Microestrutural

O desenvolvimento da microestrutura em função da mistura gasosa, do tempo e da temperatura de tratamento será primeiramente discutido para o ferro puro, onde apenas as espécies ativas do plasma de nitrogênio e metano participam da formação da camada nitrocementada. Os resultados do estudo da nitretação das ligas Fe-C com distintos teores de carbono submetidas as mesmas condições de tratamento, serão apresentados a seguir. Finalmente, com o resultado das análises obtidas nas diversas etapas deste estudo, serão realizadas as correlações com a finalidade de identificar os fenômenos envolvidos no processo resultante das variações das condições do tratamento.

4.3.1 Nitrocementação do Ferro Puro

Os resultados da nitrocementação do ferro puro são apresentados abaixo para os tratamentos realizados nas temperaturas de 540, 570 e 700 °C nas misturas 1 (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1%CH₄), 2 (88,65%N₂/9,85%H₂ e 1,5%CH₄) e 3 (88,20%N₂/9,80%H₂ e 2,0%CH₄) em 60, 120 e 180 minutos.

4.3.1.1 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos - Temperatura de 540⁰ C

A espessura da camada de compostos e o seu crescimento na matriz durante o tratamento de nitrocementação do ferro puro é fortemente influenciado pela temperatura, tempo e composição do plasma.

Para a nitrocementação à 540⁰ C (ver fig. 21 e 22) a espessura total da camada de compostos ainda não é significativa. Nesta temperatura, a formação de compostos (nitretos e carbonitretos) se estende ao interior ao longo de contornos de grão e ao longo dos contatos (necks) de sinterização entre partículas originais do ferro, bem como, ao longo de poros comunicantes do sinterizado. Isto ocorre até uma profundidade da ordem de 100 μm , nos casos mais pronunciados, com o aumento do tempo de tratamento e da quantidade de metano presente na mistura, como pode ser observado na figuras 21 e 22 para os tempos de nitrocementação de 180 minutos para a mistura 1 e 120 e 180 minutos nas misturas 2 e 3.

Na figura 23 são apresentados os resultados das medidas da espessura das camadas obtidas em função do tempo para as distintas quantidades de metano adicionadas ao gás na nitrocementação do ferro em 540⁰C. Estas medidas foram realizadas após ataque químico com o reagente nital modificado I, onde a fase γ' aparece escura e a ϵ clara quando observada no microscópio ótico, conforme já mencionado no Cap. III. Este ataque químico permitiu uma identificação precisa das fases ϵ e γ' na camada de compostos apenas para as temperaturas mais elevadas de tratamento. Na temperatura de 540⁰C, houve dificuldade na identificação da fase γ' devido à pequena espessura da camada e a baixa quantidade relativa desta fase nas camadas obtidas nesta temperatura (resultados na figura 23).

Observa-se a partir destes gráficos que na temperatura de 540⁰ C, praticamente só se formou ϵ . Isto pode ser explicado a partir do diagrama de fases ternário, se observamos o comportamento da campo ϵ nas isotermas relativas as temperaturas de 500, 550 e 580⁰ C (figura 9 e 10). A medida que a temperatura diminui de 580, 550 para 500⁰ C o campo ϵ se expande para uma maior concentração de carbono. Desta forma é razoável esperar um favorecimento na formação da fase ϵ em detrimento de γ' . Estes resultados serão mais detalhados na seção referente às fases.

Mistura 1: 89,10%N₂/9,90%H₂ e 1%CH₄ Mistura 2: 88,65%N₂/9,85%H₂ e 1,5%CH₄

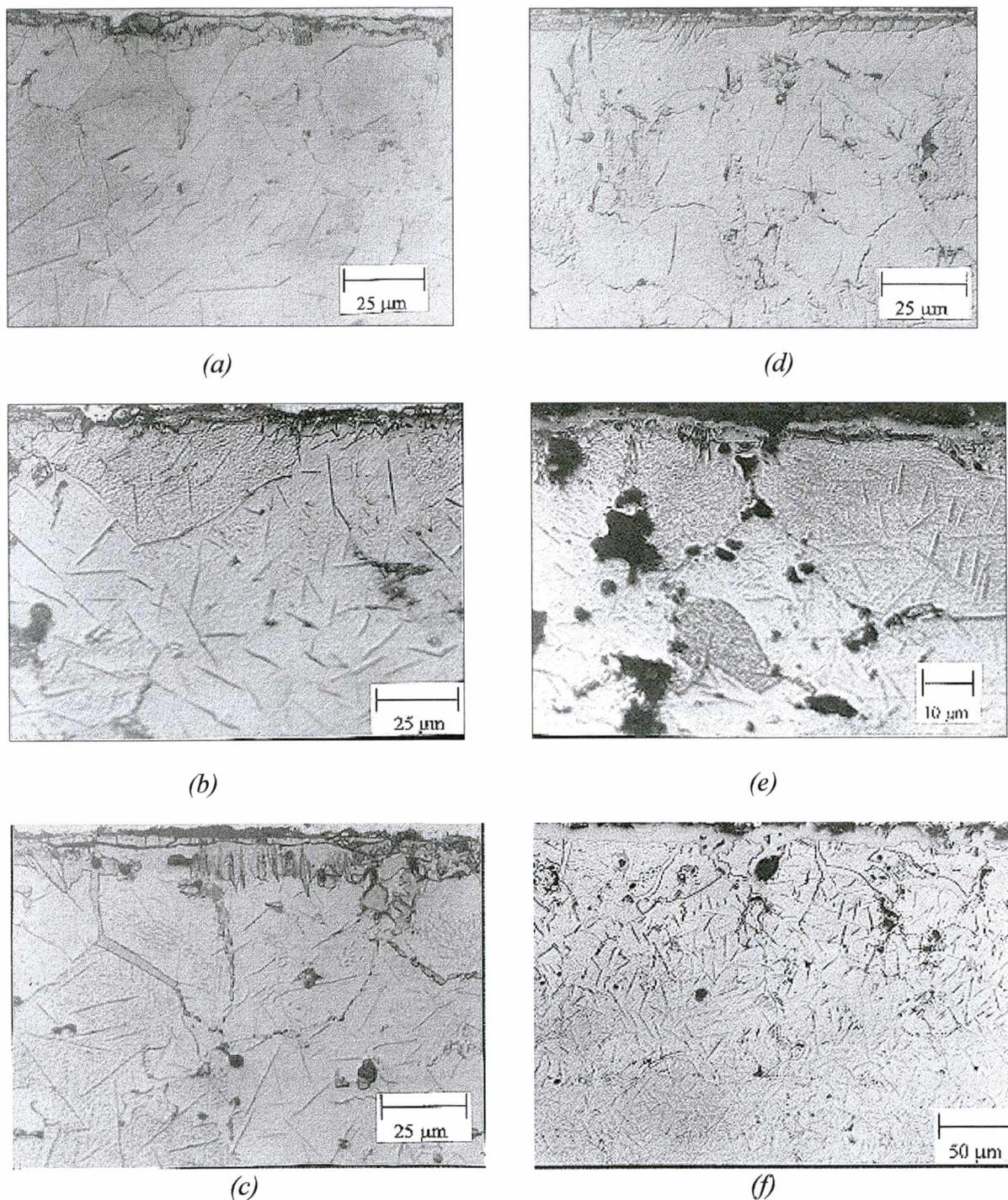
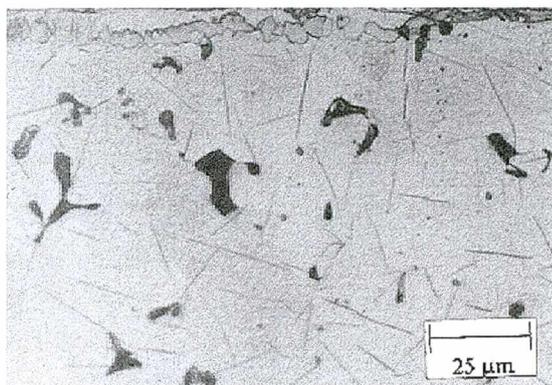
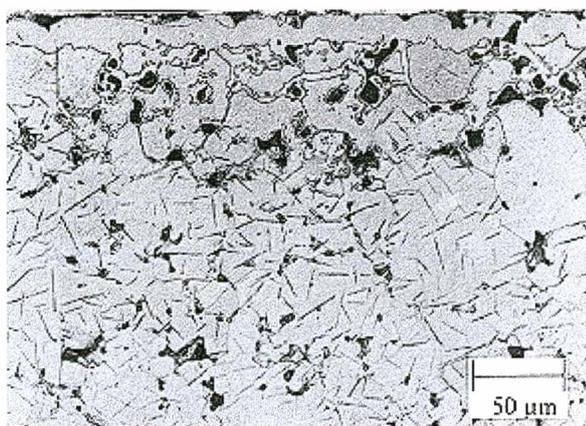


FIGURA 21 – Micrografias ópticas do ferro puro nitrocementado à 540 °C em (a) e (d) 60, (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos, respectivamente, coluna da esquerda: mistura 1 e coluna da direita: mistura 2. Ataque nital modificado I (a), (b), (c) e (d), nital 2% (f).

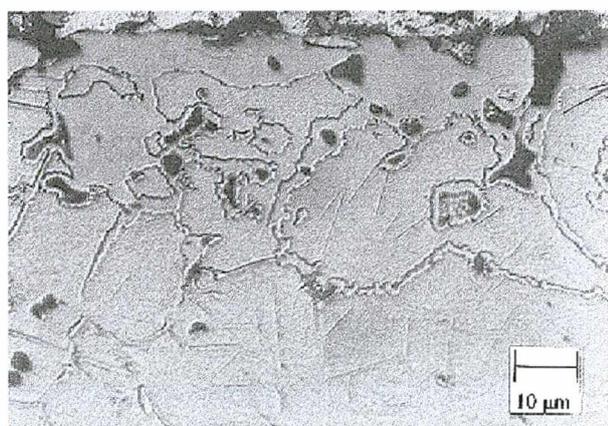
Mistura 3: 88,20%N₂/9,80%H₂ e 2,0%CH₄



(a)



(b)



(c)

FIGURA 22- Micrografias ópticas do ferro puro nitrocementado à 540 em (a) 60, (b) 120 e (c) 180 minutos, mistura 3. Ataque nital modificado (a) e nital 2% (b).

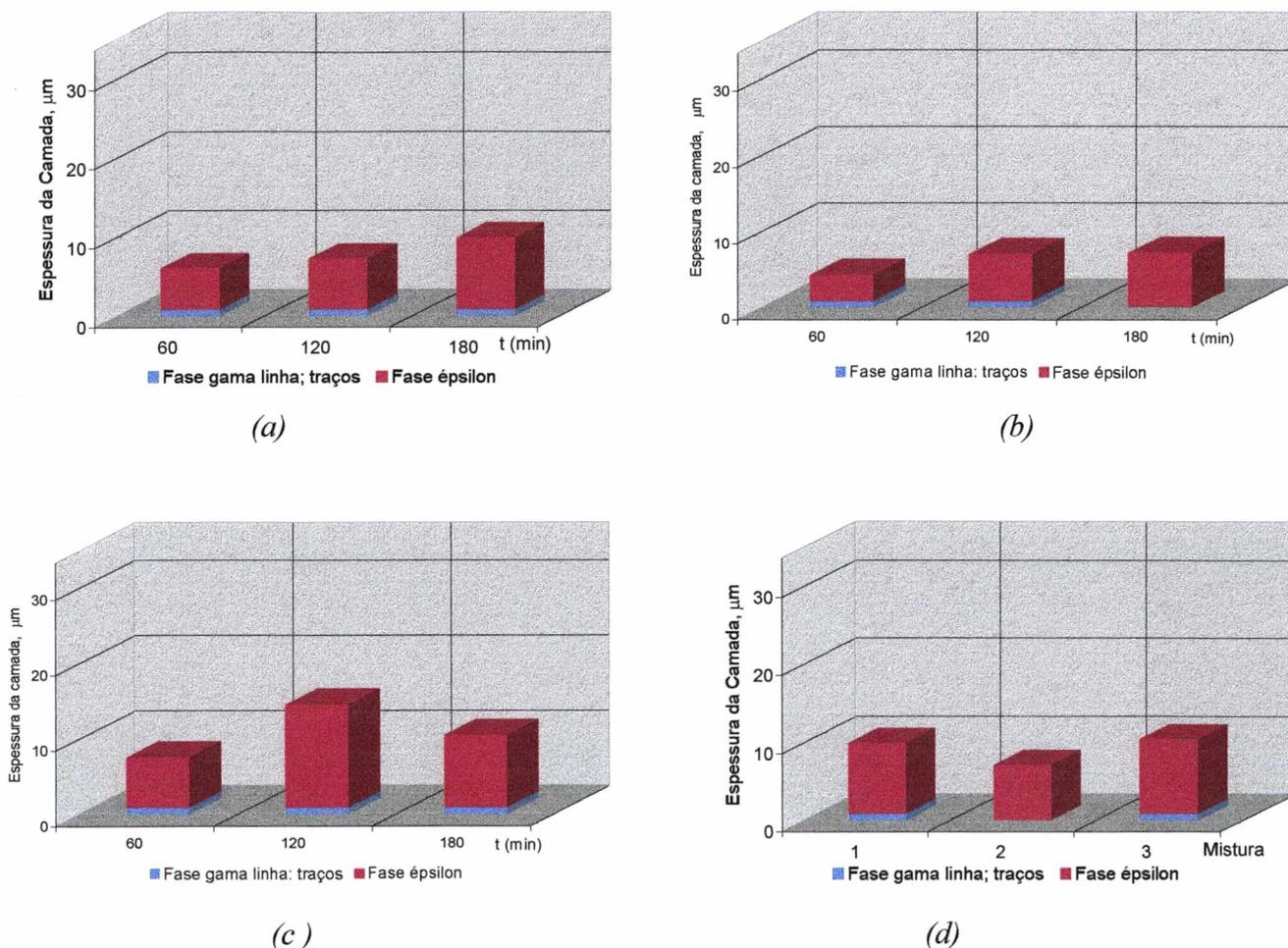
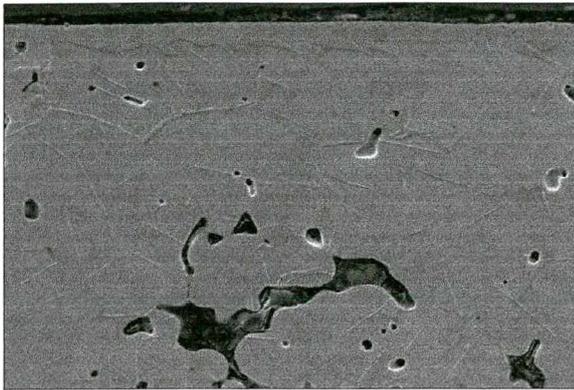


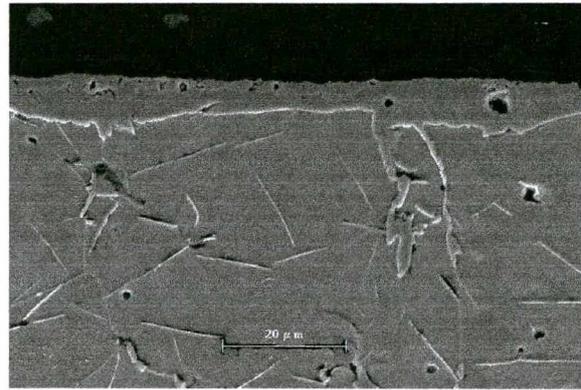
FIGURA 23 – Evolução da espessura da camada de compostos no ferro puro com o tempo (a) Mistura 1; (b) Mistura 2 e (c) Mistura 3 e (d) com o teor de metano na mistura em 180 minutos de nitrocementação.

Porosidade

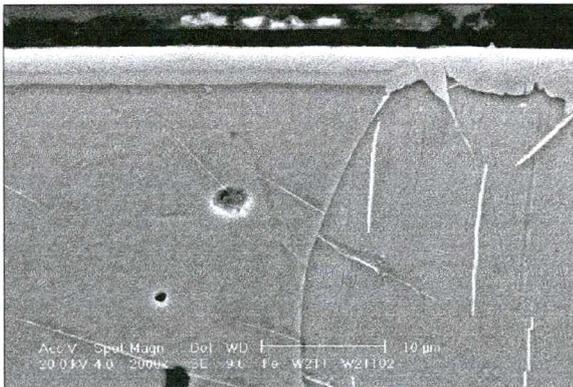
O desenvolvimento e o coalescimento dos poros na camada de compostos, causado pela recombinação dos átomos de nitrogênio atômico em moléculas de nitrogênio [16, 22, 24, 45], não é intenso a 540°C , figura 24. A camada de compostos apresentou-se fina e compacta até 120 minutos nas misturas de N_2/H_2 mais pobres em CH_4 (mistura 1 e 2). Para o tempo de tratamento de 180 minutos na mistura 3 ($88,2\%\text{N}_2/9,80\text{H}_2$ e $2,0\%\text{CH}_4$), mais rica em CH_4 , a camada de compostos apresentou microporos, em sua parte externa e compacta na parte mais interna. A razão do desenvolvimento e coalescimento dos microporos, na fase ϵ mais externa, é atribuída ao elevado teor de nitrogênio nesta região comparada com as demais [16, 22]. Intensificando desta forma o desenvolvimento de N_2 que se manifesta na forma de poros (vazios).



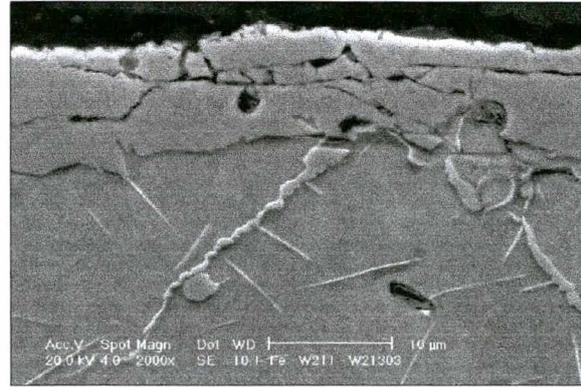
(a)



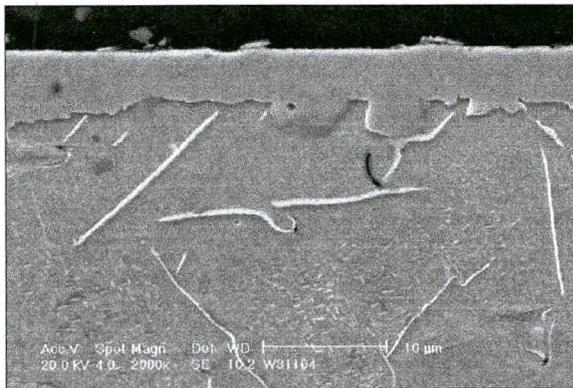
(b)



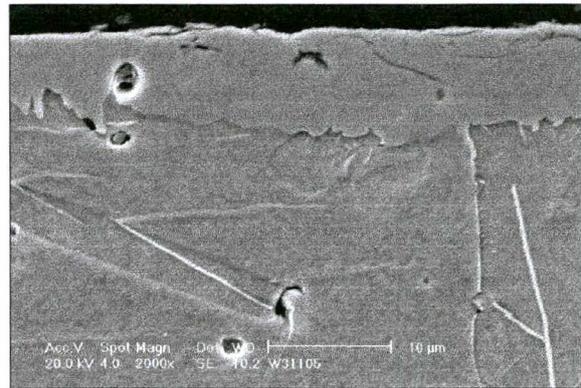
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 24 – Camada de compostos representativa das condições da nitrocementação a 540 °C: 60 minutos de tratamento (a) mistura 1, (c) mistura 2, (e) e (f) mistura 3. Para 180 minutos: (b) mistura 1 e (d) mistura 2. Ataque nital 2%.

Fases

As fases formadas na nitrocementação a 540 °C com as distintas concentrações da mistura gasosa no plasma de N₂-H₂-CH₄ são apresentadas nas figuras 25 e 26.

Para se determinar os nitretos ou carbonitretos que iniciam a formação da camada de compostos no tratamento de nitrocementação do ferro puro foram realizados tratamentos de 5 min. Os resultados revelaram a presença de γ' , ϵ e ferrita. Estes resultados foram os mesmos para todas as diferentes concentrações do plasma de N₂-H₂-CH₄ (mistura 1: 89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄, mistura 2: 88,65%N₂/9,85%H₂ e 1,5%CH₄ e mistura 3: 88,2%N₂/9,80%H₂ e 2,0%CH₄).

Com o aumento do tempo de tratamento estes nitretos e ou carbonitretos crescem formando uma camada de compostos contínua na superfície do ferro. Abaixo desta camada há uma zona parcialmente transformada contendo nitretos ou carbonitretos com uma considerável porção de ferrita com nitrogênio e carbono em solução sólida.

A seqüência cronológica para o crescimento da camada de compostos associadas com as variações microestruturais são resumidas abaixo:

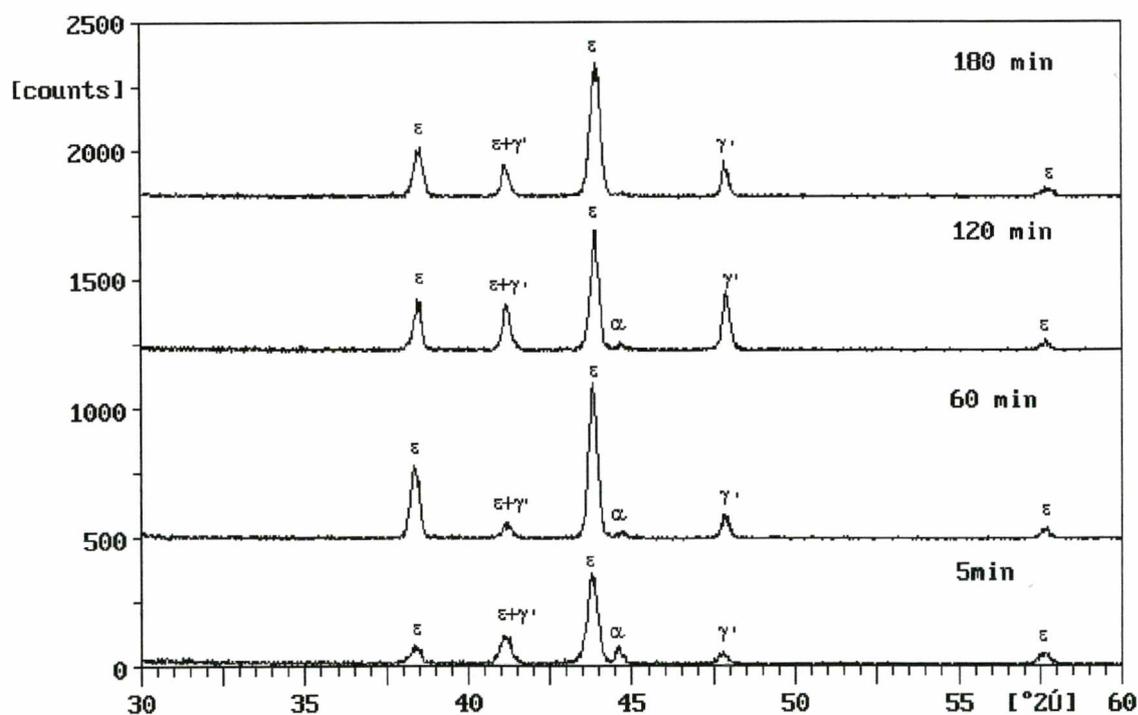
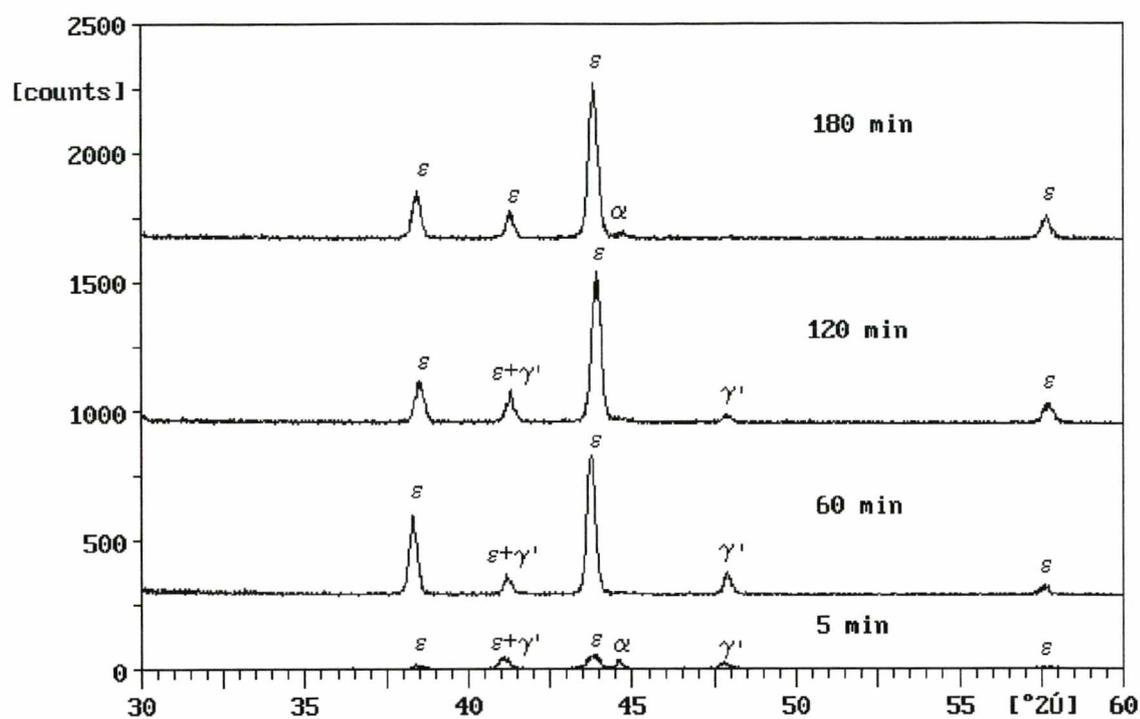
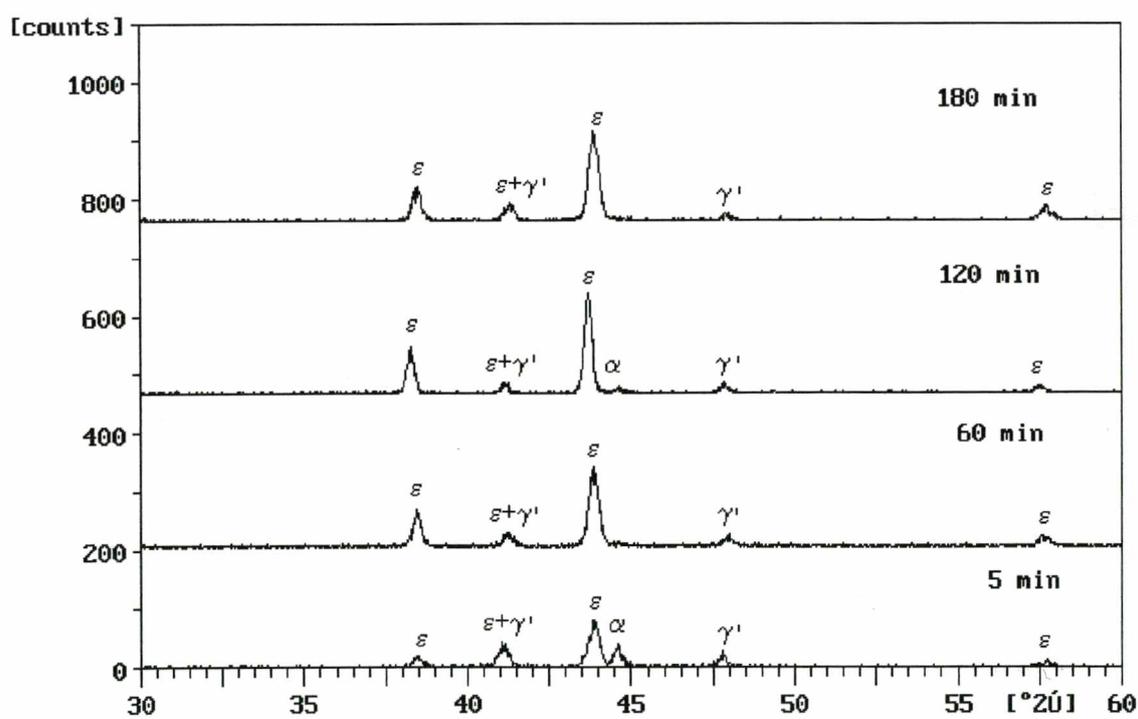


FIGURA 25 – Difração de raios-X para o ferro nitrocementado a 540 °C, mistura 1.



(a)



(b)

FIGURA 26 – Difração de raios-X para o ferro puro nitrocementado 540°C , mistura 2 (a) e mistura 3 (b).

Nos primeiros cinco minutos iniciais observou-se a presença de α , ϵ e γ' . Entre 5 e 60 minutos ocorre o isolamento das fases na camada de compostos: ϵ no topo, γ' seguida por uma camada ϵ na base da matriz ferrítica. Através da metalografia óptica nas amostras nitrocementada por 60 minutos verificou-se que haviam regiões da camada de compostos em que a subcamada ϵ na interface γ'/α ainda não havia se formado, ou seja: a subcamada ϵ (mais interna) forma-se após o surgimento da subcamada γ' . Com o tempo de nitrocementação mais prolongado a subcamada γ' torna-se menos evidente na camada de composto (figuras 21 e 22). O que pode ser verificado pela variação relativa da altura dos picos de ϵ ($2\theta \sim 43,8$ intensidade 100%) e γ' ($2\theta \sim 47,9$ intensidade 75%).

Nos difratogramas referentes às figuras 25 e 26 observa-se que a fase γ' diminui de intensidade em relação a fase ϵ para as misturas com um teor mais elevado de CH_4 . A adição de CH_4 no gás, mesmo em baixo teores, tem o efeito de estabilizar a fase ϵ com relação a γ' [3, 14-16, 58, 89]. Para a mistura 2 aos 180 minutos de nitrocementação há somente a presença da monofase ϵ na camada de compostos (figura 26 (a)). A ausência da fase γ' , pode ser atribuída ao crescimento da fase ϵ com a adsorção parcial da fase γ' durante a nitrocementação mais prolongada [22].

A figura 26 (b) mostra o difratograma obtido na camada após tratamento com a concentração mais elevada de CH_4 (88,2% N_2 /9,80% H_2 e 2,0% CH_4). Nesta figura, o pico da fase γ' , de pequena intensidade, se encontra presente em todos os períodos do tratamento. Uma possível explicação para a presença deste pico, no tratamento com a mistura 3 (teor mais elevado de CH_4), pode ser atribuído ao resfriamento lento favorecer a transformação parcial de ϵ em $\gamma'+\alpha$ [22, 56, 90-92]. De acordo com os resultados experimentais de Kontorovich e Solvalova [79-81], a fase ϵ abaixo de um certo teor de nitrogênio torna-se instável e decompõe-se durante o resfriamento lento.

Perfil de Microdureza

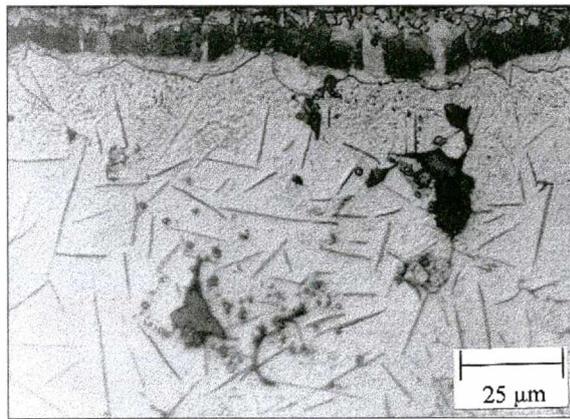
A camada de compostos obtida pela nitrocementação a 540 °C no ferro é muito fina, impedindo a seqüência de indentações para a realização do perfil.

4.3.1.2 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos - Temperatura de 570⁰ C

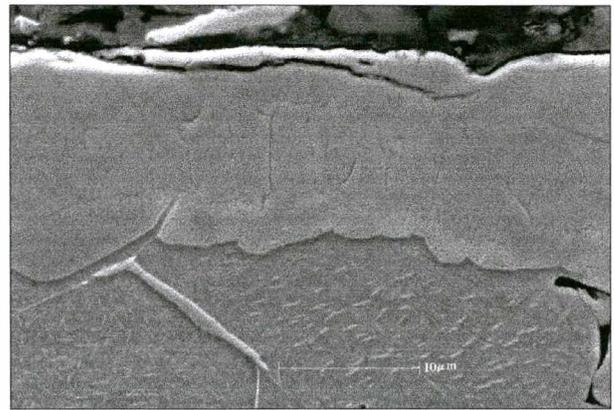
A morfologia da camada de compostos nesta temperatura é composta por três subcamadas; uma γ' bem definida situada entre duas subcamada ϵ , uma mais externa e outra mais interna em contato com a zona de difusão, ou seja $\epsilon/\gamma'/\epsilon$.

• Mistura 1 - 89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄

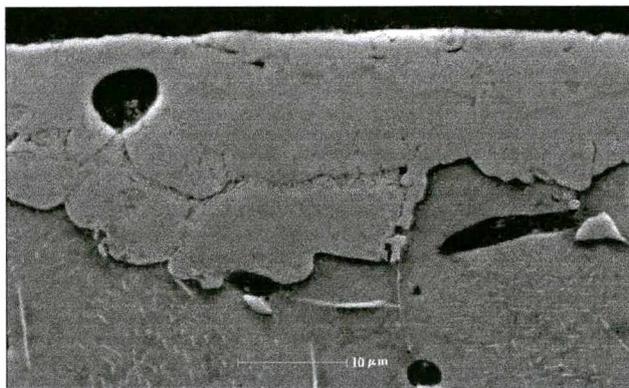
Nas figuras 27 a 29 são apresentadas as micrografias referentes a nitrocementação realizada com a mistura 1 para 60, 120 e 180 minutos de tratamento.



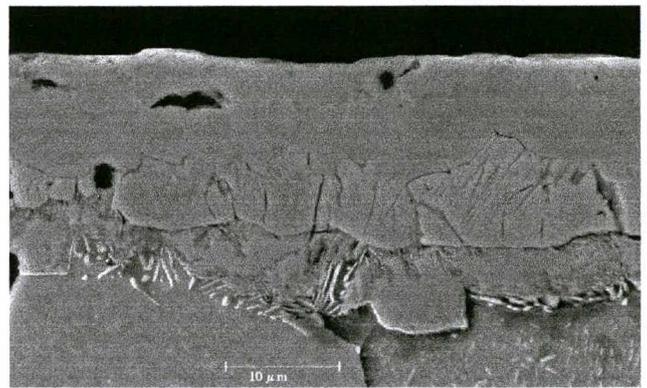
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 27 – Camada de compostos representativa das condições da nitrocementação a 570⁰C do ferro puro, mistura 1 (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄), (a) e (b) 60 , (c) 120 e (d) 180 minutos de tratamento. Ataque nital modificado I (a), nital 2,0% (b), (c) e (d).

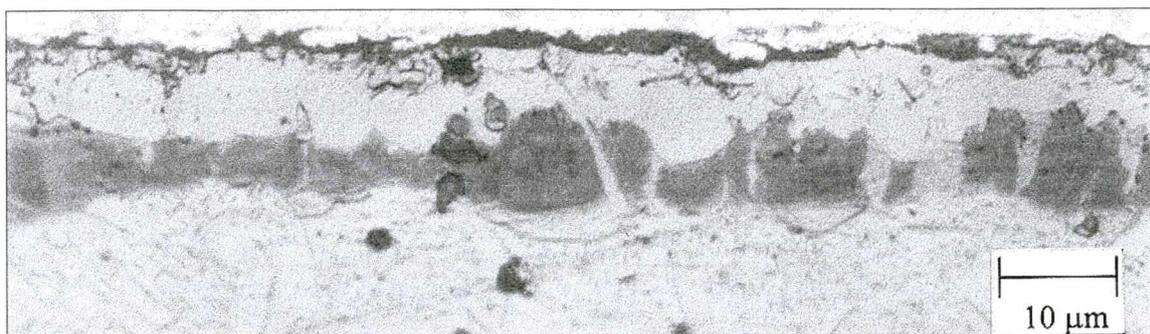


FIGURA 28 – Microscopia óptica da camada de compostos obtida na nitrocementação a 570 °C em 180 minutos no plasma (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0% CH₄). Ataque nital modificado I

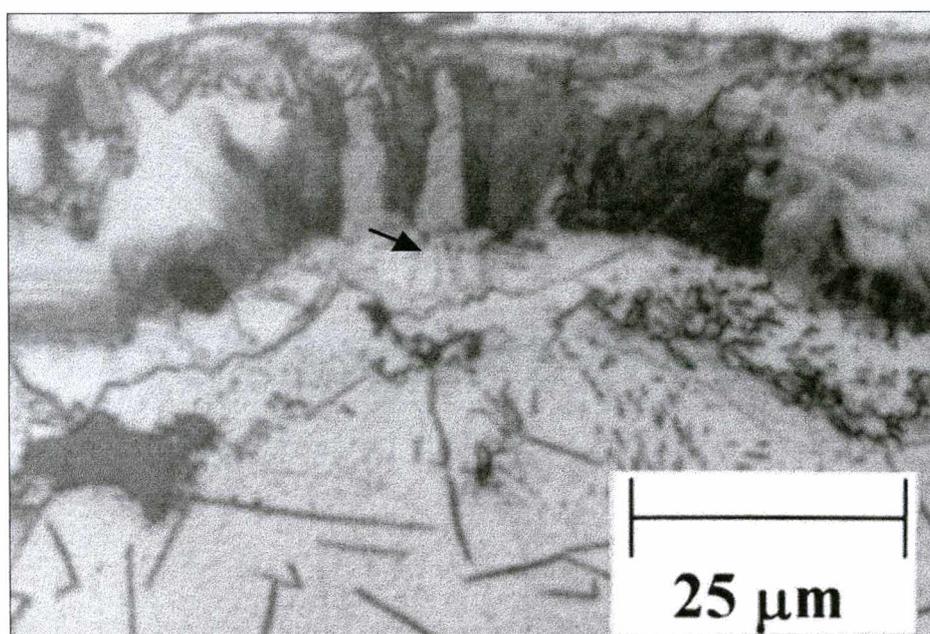
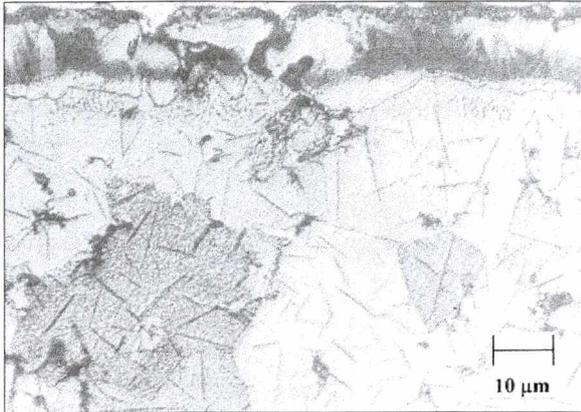


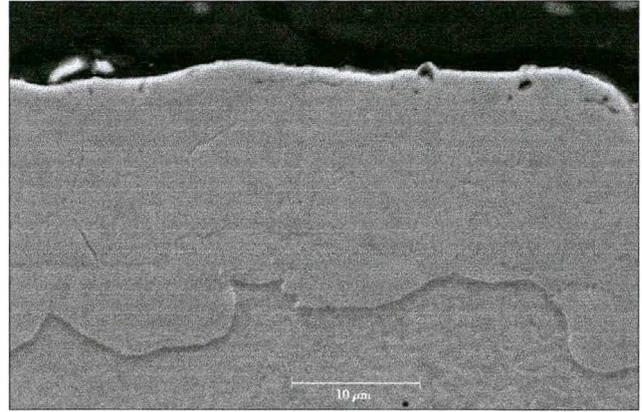
FIGURA 29 – Camada de compostos exibindo “pontes” ligando a fase ε mais externa à fase ε mais interna. Tempo de nitrocementação 120 minutos. Ataque nital modificado I.

Nas figuras 30 e 31 são apresentadas a microscopia óptica e eletrônica representando a evolução da camada de compostos após a nitrocementação a 570 °C nas misturas 2 (88,65%N₂/9,85%H₂ e 1,5%CH₄) e 3 (88,2%N₂/9,80%H₂ e 2,0%CH₄) nos diferentes tempos de tratamento

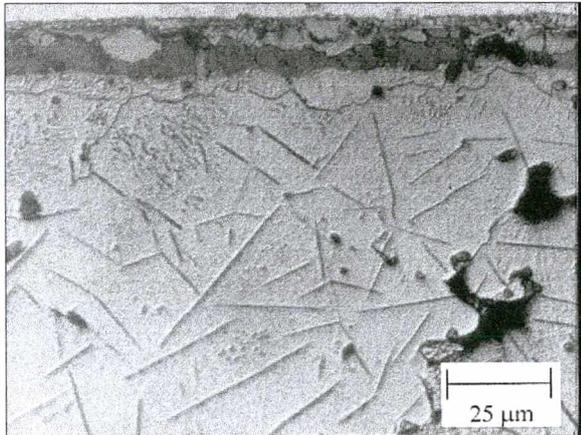
• Mistura 2 – 88,65%N₂/9,85%H₂ e 1,5% CH₄



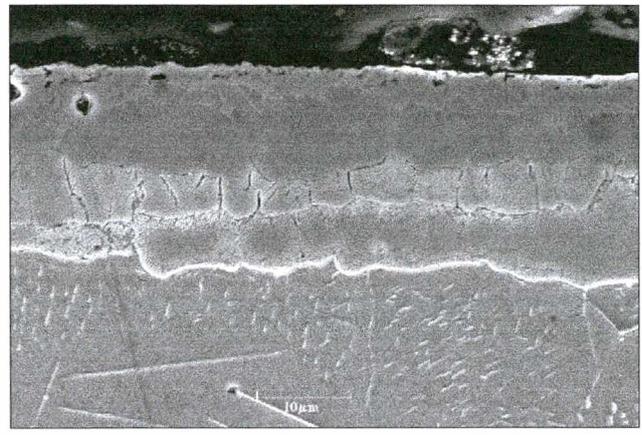
(a)



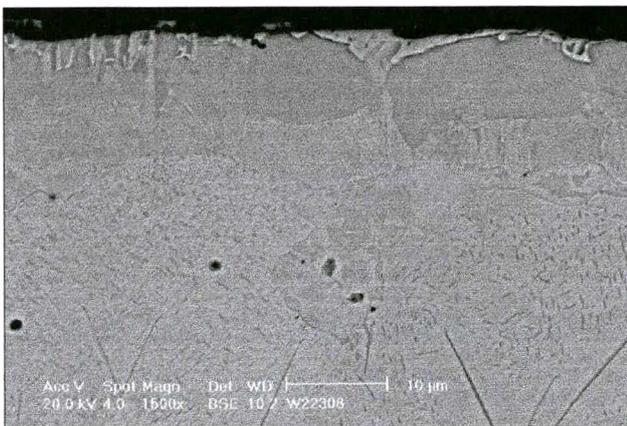
(b)



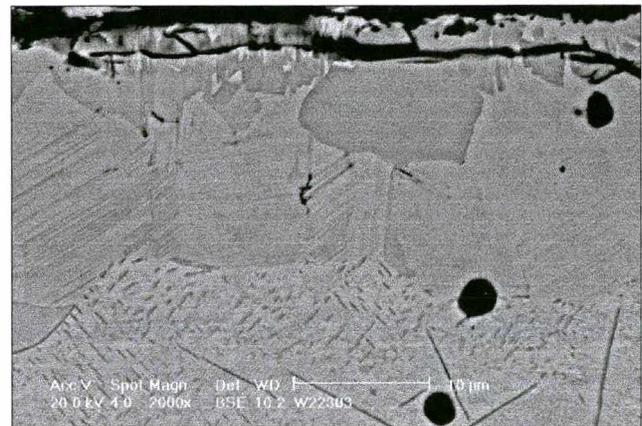
(c)



(d)



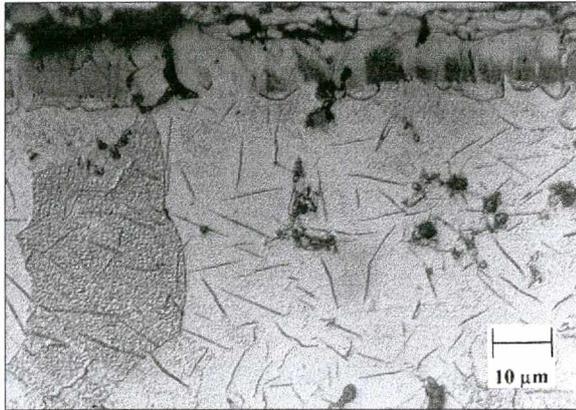
(e)



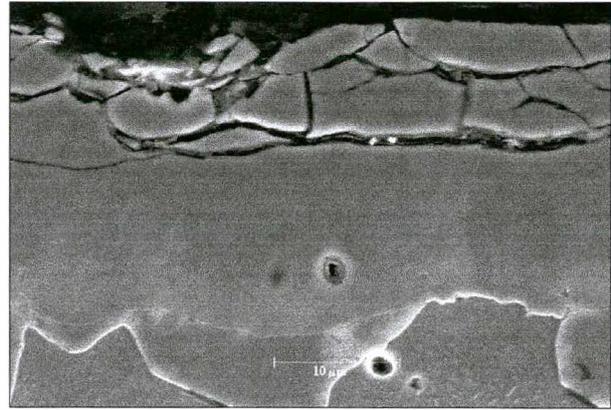
(f)

FIGURA 30 - Camada de compostos obtida na nitrocimentação a 570 °C em (a) e (b) 60, (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos de tratamento. Nas amostras (a), (c), (d) e (f) foi realizado o ataque com nital modificado I, e as restantes com nital 2%.

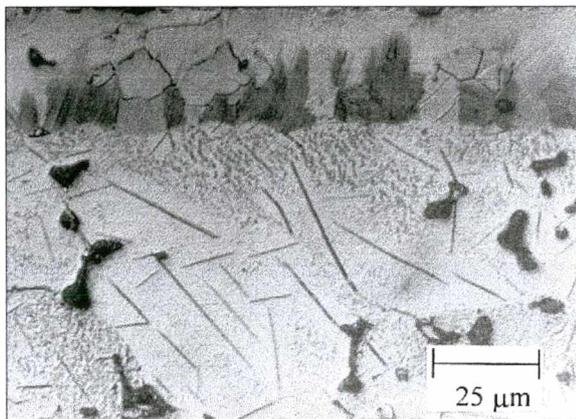
- Mistura 3 – 88,2%N₂/9,80H₂ e 2,0% CH₄



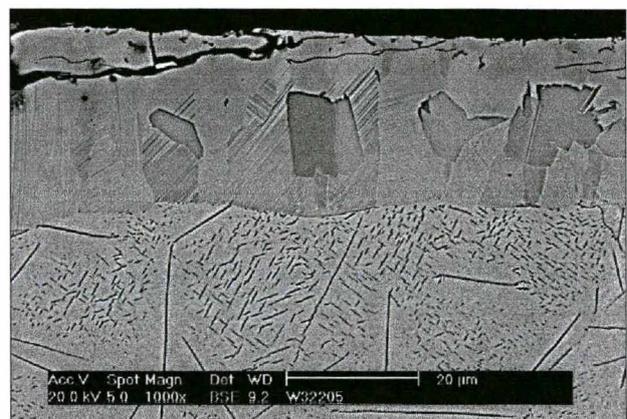
(a)



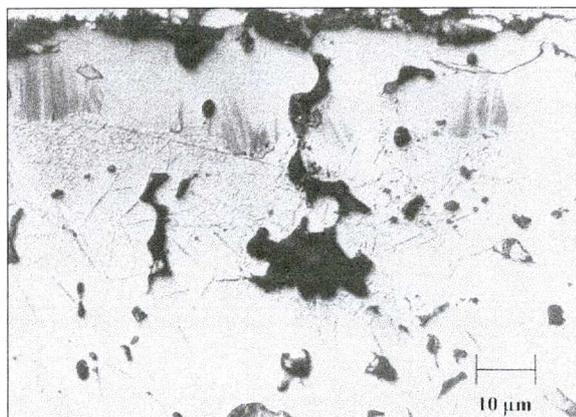
(b)



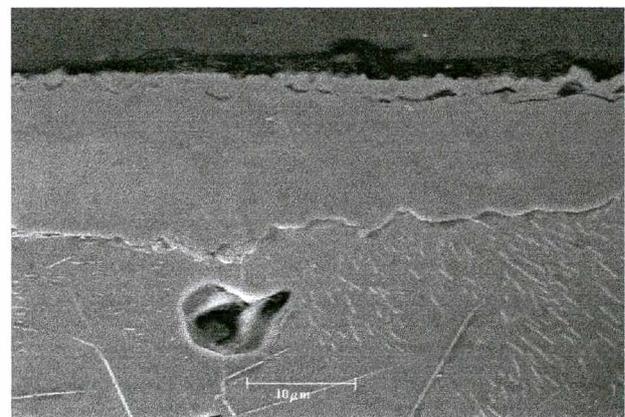
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 31 – Microscopia óptica e eletrônica da camada no ferro puro nitrocementado a 570 °C por (a) e (b) 60; (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos de tratamento. As amostras (a), (c), (d) e (e) foram atacadas com nital modificado I e as demais com nital 2%.

As figuras 27, 30 e 31 apresentam a camada de compostos formada por 3 subcamadas:

- uma ϵ mais externa;
- uma subcamada γ' intermediária (com alguns grãos ϵ) e,
- outra subcamada ϵ mais interna, adjacente a zona de difusão.

A seqüência de subcamadas $\epsilon/\gamma'/\epsilon$ na camada de compostos na nitrocementação do ferro puro na temperatura de 570 °C foi observada neste trabalho após resfriamento lento em todas as misturas até 120 minutos de tratamento. As amostras nitrocementadas com a mistura 1 (89,10%N₂/9,90%H₂ e 1,0%CH₄), são exceção pois, a subcamada ϵ mais interna é observada até os 180 minutos de tratamento.

As fases ϵ e γ' na camada de compostos, figura 27 (a) são diferenciadas mediante ataque seletivo, ϵ (clara) e γ' (escura), conforme discutido no capítulo 3. Na figura 27(b) é apresentada a micrografia eletrônica para a mesma amostra (ataque nital 2%), onde pode-se observar as subcamadas em maior aumento.

A presença da fase ϵ entre γ' e a matriz ferrítica, supõem-se, de acordo com a análise metalográfica e com os resultados de difração de raios-X, que seja originada através da formação de “núcleos” de ϵ desenvolvidos nos primeiros estágios da nitrocementação, os quais são estabilizados pela absorção do carbono a partir do plasma de N₂-H₂-CH₄. Estes “núcleos” crescem na superfície da matriz ferrítica consumindo parcialmente γ' , criando uma “ponte” sobre a subcamada γ' e até a subcamada mais externa ϵ , este fenômeno é evidenciado na figura 29.

Estas “pontes” podem ser o resultado do crescimento ascendente de ϵ (na direção da fonte de C e N), nos primeiros estágios da nitrocementação (antes do isolamento das fases na camada de compostos). Este crescimento desenvolve estreitas regiões ϵ ligando a subcamada mais interna, na interface com a zona de difusão, com a mais externa. Estas “pontes” de ϵ podem ser a principal fonte de transferência de massa para a formação desta camada, visto que o coeficiente de difusão de intersticiais na fase ϵ é maior que em γ' [97].

Com relação a difusão do carbono na fase ϵ , esta deve ser maior que o do nitrogênio, em analogia aos coeficientes de difusão do carbono e nitrogênio na ferrita na temperatura de nitrocementação [28, 97]. O que justifica o maior enriquecimento de carbono nesta subcamada conforme verificado pela análise qualitativa realizada com a microsonda EDAX, figura 32. Na parte mais externa da camada de compostos é encontrado um teor mais elevado de nitrogênio e um baixo teor de carbono. Próximo a interface entre a camada de compostos e matriz ferrítica, o teor de nitrogênio decresce e o de carbono aumenta. Este comportamento da distribuição dos

intersticiais na camada de compostos na nitrocementação do ferro puro foi também observada por outros pesquisadores para o ferro puro [22, 27, 89] e para o aço [57].

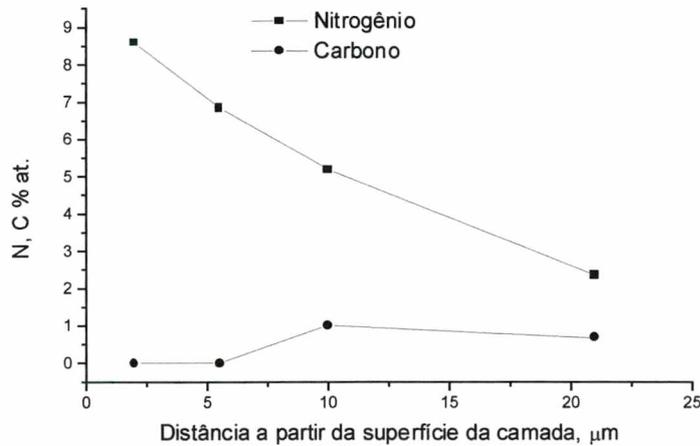


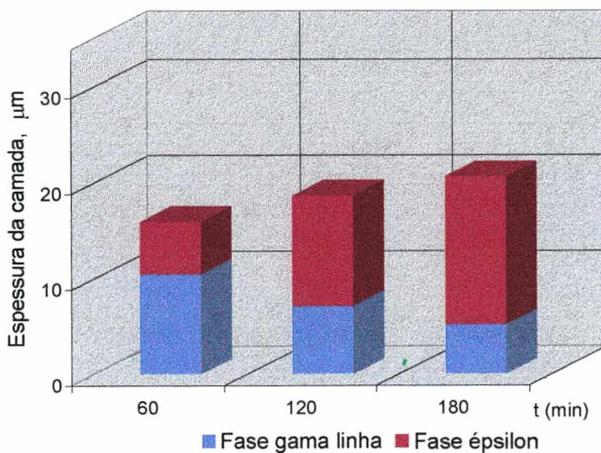
FIGURA- 32 – Distribuição do carbono e nitrogênio na camada de compostos obtida por nitrocementação do ferro a 570 °C por 180 minutos na mistura 1.

Uma especulação com relação a fonte de enriquecimento de carbono nesta região seria a dissociação térmica dos compostos de carbono molecular ; CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH na porosidade interconectada do sinterizado [22, 57].

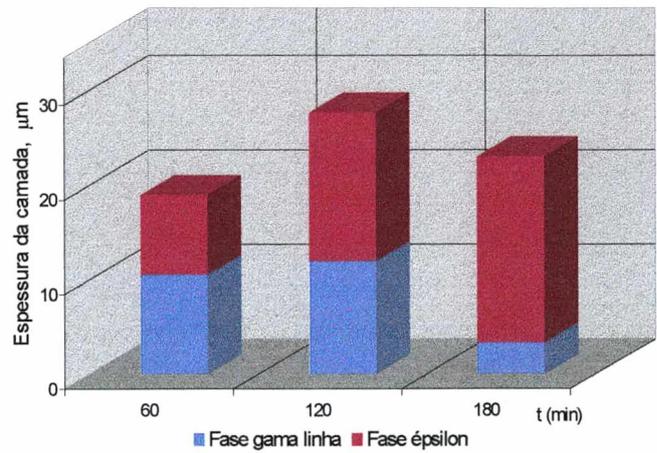
A medida que o tratamento de nitrocementação tornou-se mais prolongado, ocorreu a precipitação de cementita e outros nitrocarbonetos devido a baixa solubilidade do carbono na matriz ferrítica. Esta precipitação foi observada na interface da camada de compostos com a zona de difusão, figura 27 (d). A microscopia óptica, figura 28, mostra uma faixa mais larga da camada de compostos nitrocementada em 180 minutos revelada pelo ataque com nital modificado I. Comparando esta figura com a figura 27 (a) podemos observar que a subcamada ϵ (mais interna) é menos evidente em 180 minutos de nitrocementação.

A medida que a concentração de CH_4 na mistura é aumentada, a seqüência destes fenômenos ocorre com maior rapidez, a subcamada ϵ mais interna não é mais observada com o aumento do tempo de nitrocementação para 180 minutos, figuras 30 (e) e (f) e 31 (e) e (f). A decomposição desta subcamada ϵ , rica em carbono, provavelmente está associada à menor concentração do nitrogênio nesta fase, com a absorção crescente de carbono, o teor de nitrogênio se reduz [84] tornando ϵ instável [79, 81]. A decomposição desta subcamada ϵ mais interna é, provavelmente, a responsável pela diminuição da camada de compostos como exposto abaixo.

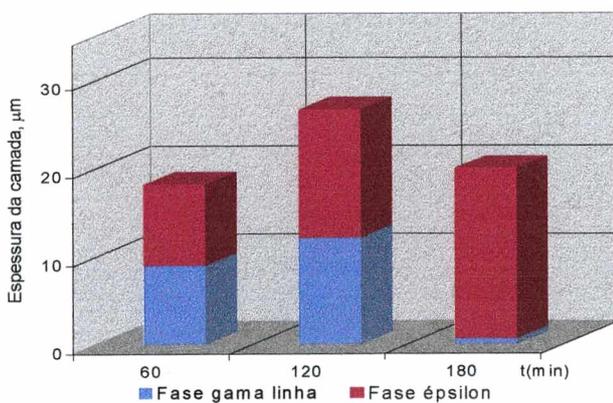
A camada de compostos obtida na nitrocementação na temperatura de 570°C com as misturas 2 e 3 aumenta até 120 minutos após decresce, figura 33 (a), (b) e (c). Este decréscimo pode estar associado a subcamada ϵ mais interna não ser mais observada na camada de compostos em 180 minutos de tratamento. Já que para a nitrocementação mistura 1 este efeito não é observado e a subcamada ϵ na interface com a zona de difusão se encontra presente até os 180 minutos de tratamento, figuras 27 e 33 (a). Uma outra explicação encontrada na literatura é referente a quantidade de metano no gás (ou carbono na liga) [17-19, 24]. Estes efeitos podem ter favorecido a formação de zonas ricas em carbono no interior da camada de compostos impedindo a penetração do nitrogênio [24].



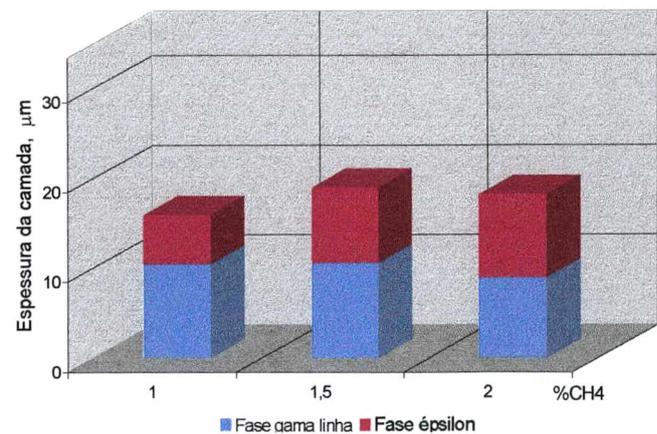
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 33 – Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitrocementação a 570°C , (a) mistura 1, (b) mistura (2) e (c) mistura 3. (d) Evolução da espessura da camada de compostos com o teor de CH_4 na mistura para 60 minutos de nitrocementação a 570°C .

O aumento de metano na concentração das misturas estudadas revelou um discreto aumento na espessura da camada de compostos, figura 33 (d). A espessura da camada de compostos aumenta quando a temperatura do tratamento de nitrocementação é variada de 540 para 570 °C. Provavelmente, o aumento na temperatura de 540 para 570 °C promova no plasma de N₂-H₂-CH₄ um aumento nas espécies que contribuem para a nitrocementação do ferro. O que é verificado experimentalmente pelo aumento da espessura da camada de compostos.

Na figura 30, são apresentadas as micrografias óptica e eletrônica da camada de compostos obtida por nitrocementação do ferro a 570 °C na mistura 2. Observa-se na figura 30 (a) e (f) uma estrutura alternada de ripas com diferentes orientações, bastante evidente na figura 30 (d). Estas ripas com diferentes orientações, dentro de grãos colunares, são compostas por pequenas quantidades de γ' e Fe- α formadas na matriz ϵ [22, 50, 57, 91, 92], que dependendo da quantidade podem não ser detectadas por difração de raios-X. Esta estrutura obtida no resfriamento lento ocorre pela metaestabilidade da fase ϵ transformando-se parcialmente em γ' e Fe- α [57, 91, 92]. Como pode-se observar das micrografias apresentadas nas figuras 27, 30 e 31, nenhuma estrutura de ripas é observada próxima a superfície. Na figura 34 observa-se esta estrutura em maior detalhe.

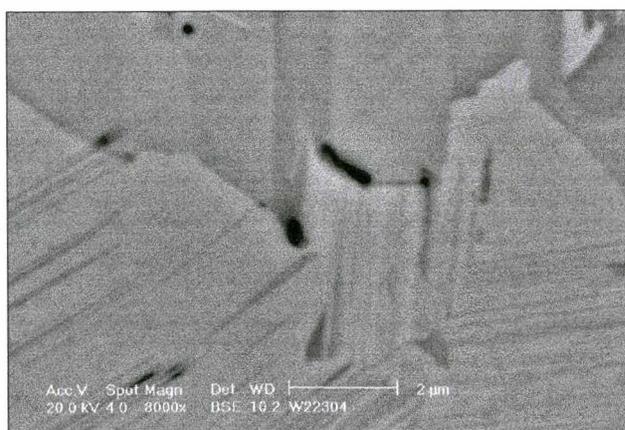


FIGURA 34 – Microestrutura típica obtida no resfriamento lento da fase ϵ . Ataque nital modificado I.

Porosidade

A microporosidade também se encontra presente nas camadas obtidas na nitrocementação a 570 °C. A intensidade de formação destes microporos é um pouco mais elevada que a observada na temperatura de 540 °C e provavelmente esteja associado ao aumento da dissociação do nitrogênio molecular, como discutido nas observações acima.

Fases

A análise dos difratogramas na nitrocementação do ferro puro a 570 °C no plasma de N₂-H₂-CH₄ revelou nos primeiros 5 minutos: Fe- α , ϵ , e γ' , figuras 35 e 36. Para tratamentos mais prolongados a fase γ' diminui de intensidade, não se encontrando mais presente na mistura mais rica em CH₄ com o tempo de tratamento de 180 minutos, figura 36. O efeito do carbono na atmosfera de tratamento, como foi discutido, é de estabilizar a fase ϵ enquanto γ' é suprimida. Desta forma, a medida que o tempo de tratamento se torna mais prolongado ocorre um maior enriquecimento de carbono na camada de compostos, favorecendo a formação de maior quantidade de ϵ .

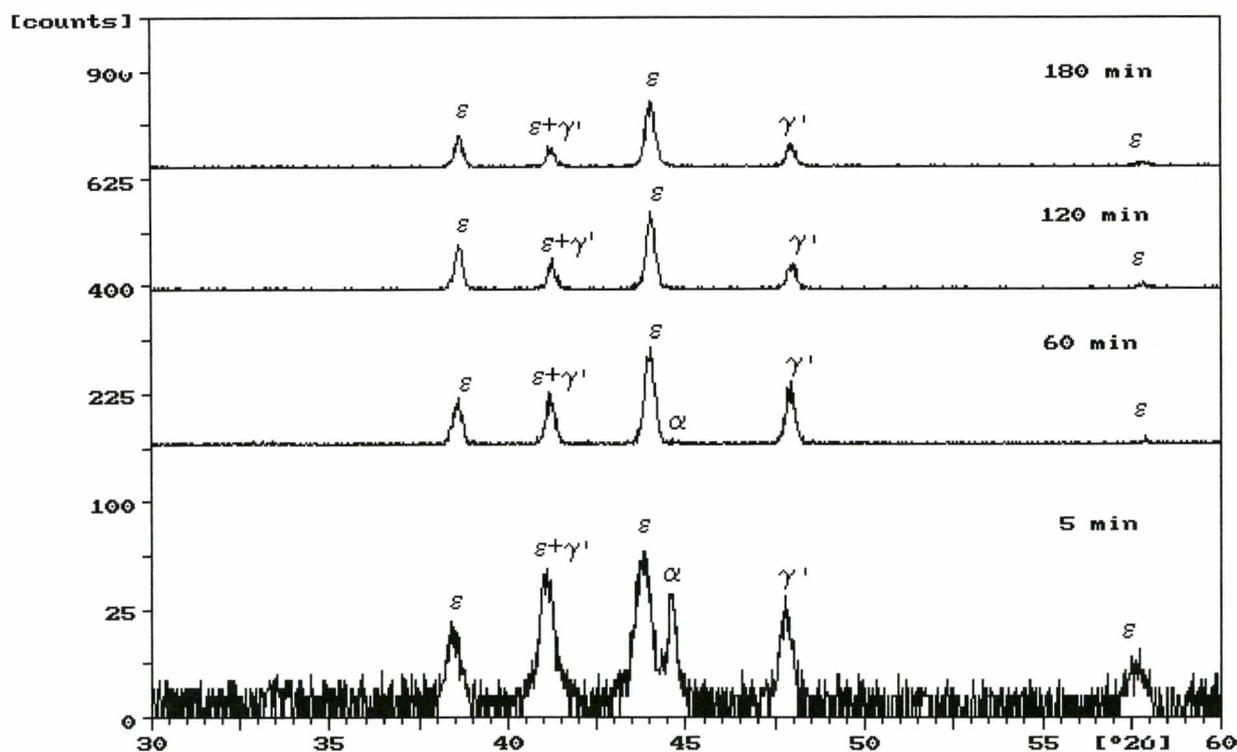


FIGURA 35 –Difração de raios-X, nitrocementação a 570 °C, mistura 1.

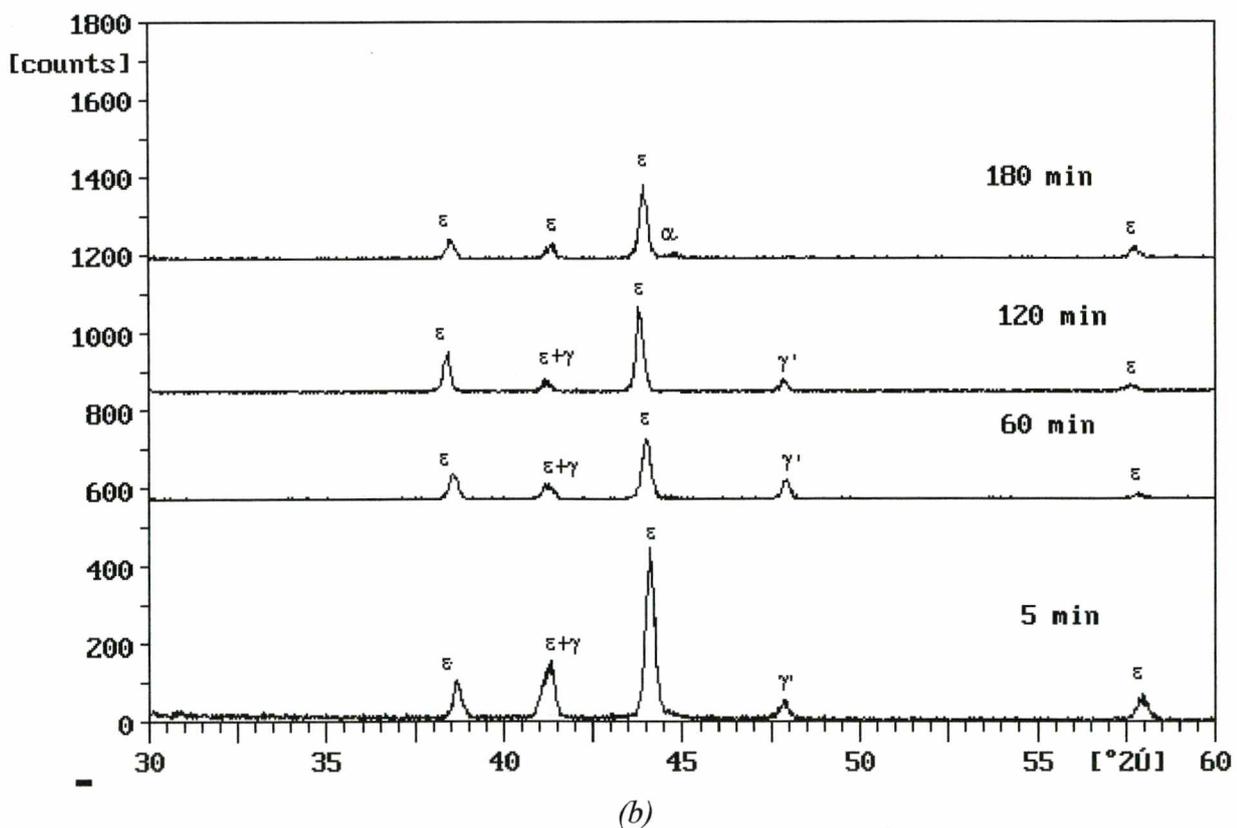
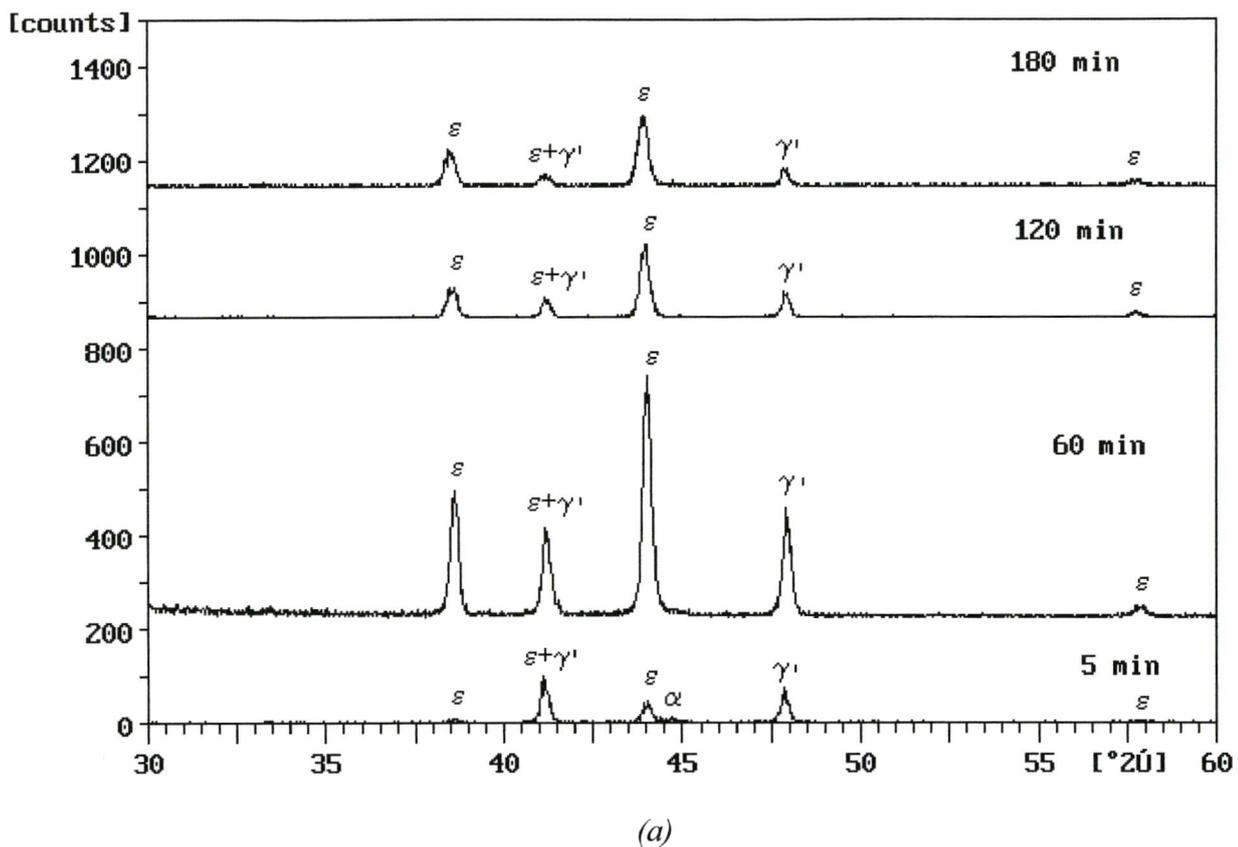


FIGURA 36 – Difração de raios-X, nitrocementação a 570°C (a) mistura 2 e (b) mistura 3.

Perfil de Microdureza

Os ensaios de microdureza apresentaram um menor valor na dureza da camada de compostos na região mais próxima da superfície, até em torno de 4 μm a partir da superfície, provavelmente devido ao efeito de borda. (abaulamento e microporosidade). Desprezando estes valores iniciais, pode-se observar de uma forma geral, para todas as misturas, que o maior valor na dureza das camadas obtidas foi nos tratamentos realizados com 60 minutos de nitrocementação.

É razoável esperar este resultado visto que em 60 minutos de nitrocementação a camada se apresenta mais compacta e menos espessa quando comparada com os tratamentos mais prolongados, figuras 37 a 39. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que a microporosidade da camada de compostos aumenta com o tempo de tratamento interferindo na dureza da camada nitrocementada [36 -38].

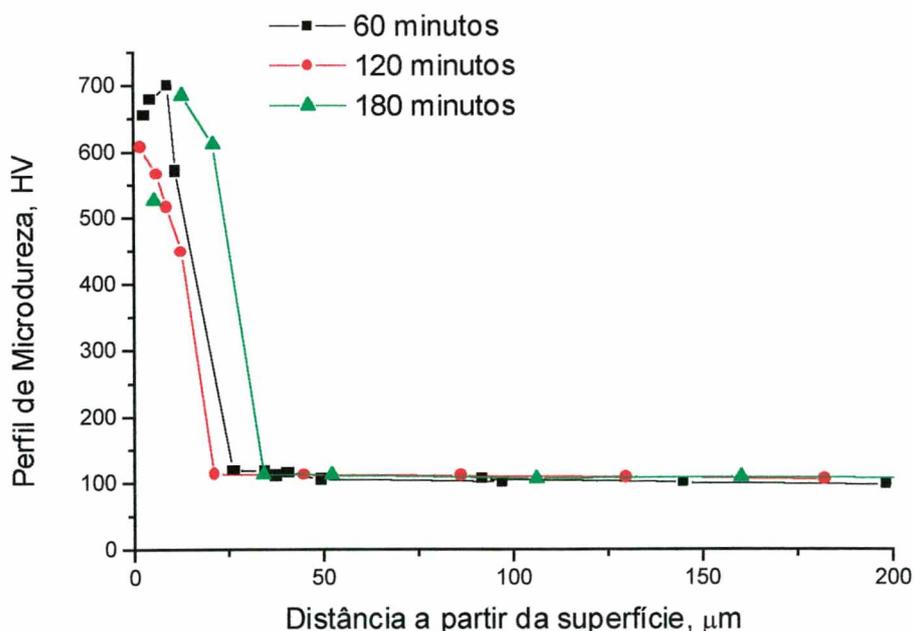
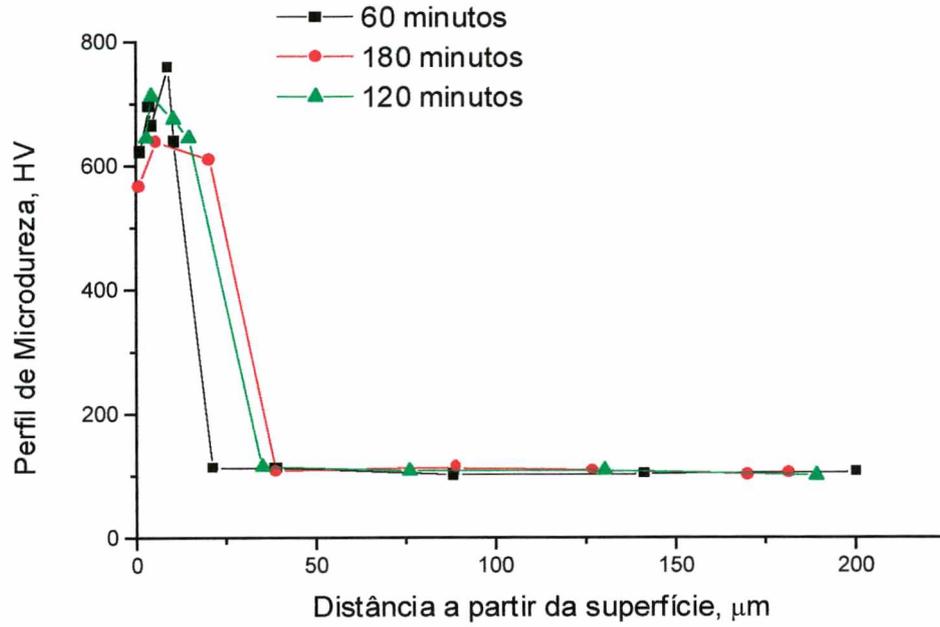
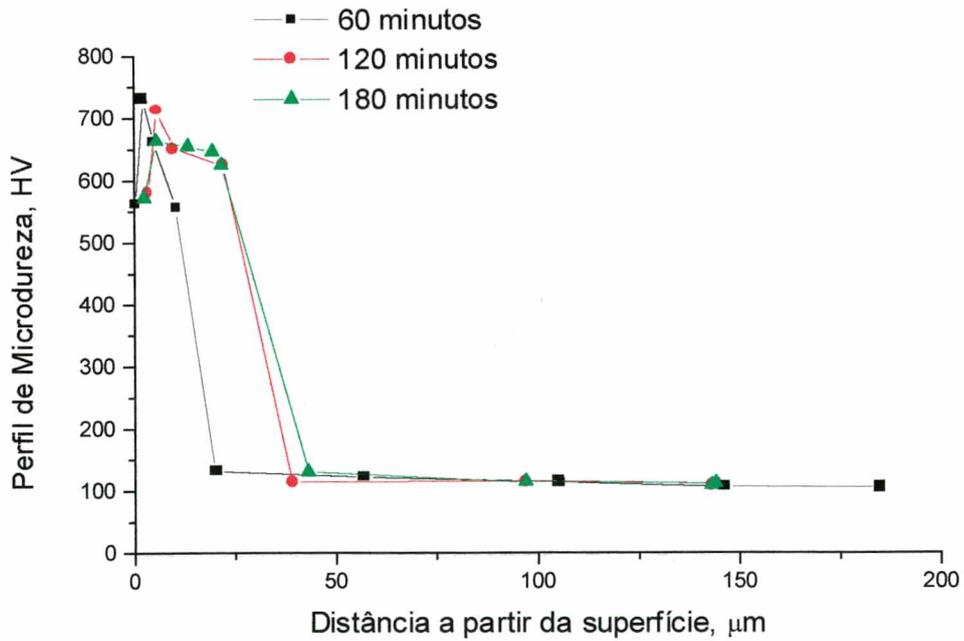


FIGURA 37 – Perfil de microdureza na camada de compostos nitrocementada a 570°C , mistura 1.



(a)



(b)

FIGURA 38 – Evolução do perfil de microdureza na camada de compostos com o tempo de tratamento na nitrocementação a 570 °C, (a) mistura 2 e (b) mistura 3.

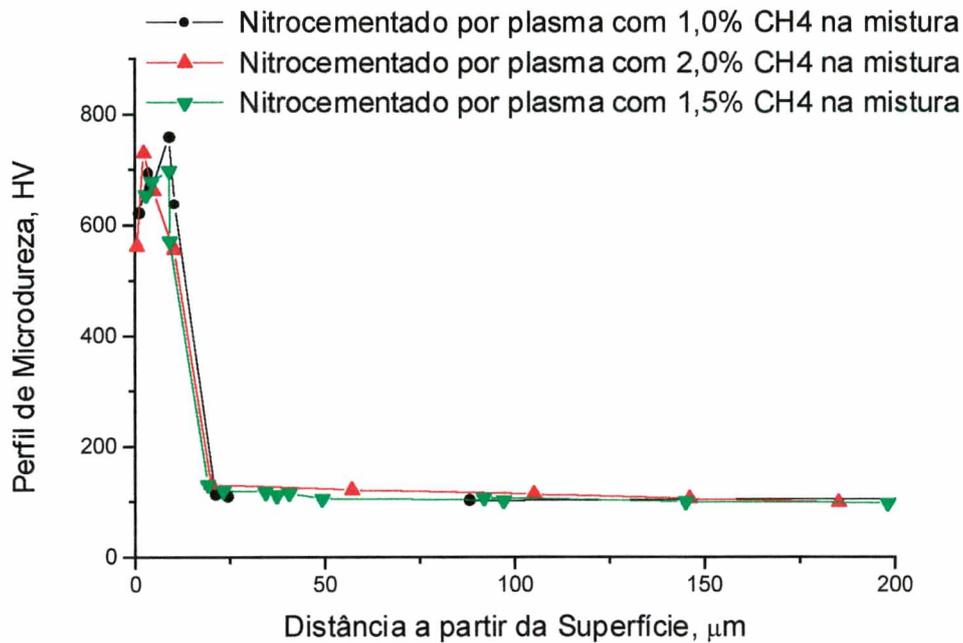


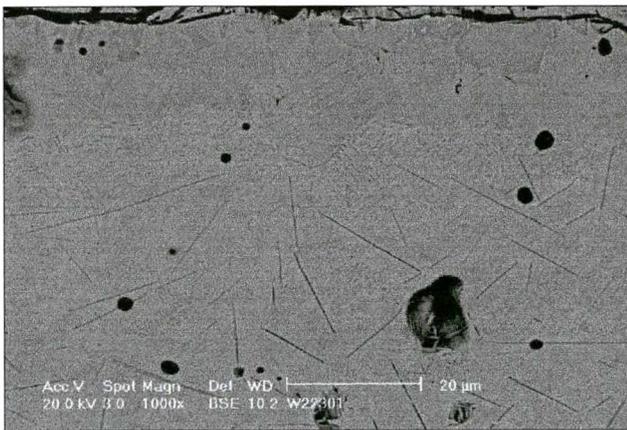
FIGURA 39 - Evolução do perfil de microdureza com o teor de CH_4 na nitrocementação a $570^{\circ}C$ por 60 minutos.

Os resultados mostraram um gradiente na dureza da camada de compostos partir da superfície atribuído a heterogeneidade da microestrutura. Contudo, quando a camada é formada praticamente pela monofase épsilon este efeito não é observado, figura 38 (a) e (b) para 180 minutos de nitrocementação.

Na figura 39 o perfil de microdureza das camadas compostas pelas diferentes misturas para 60 minutos de tratamento, revelaram que o aumento de CH_4 na mistura não interfere na dureza da camada.

Zona de Difusão

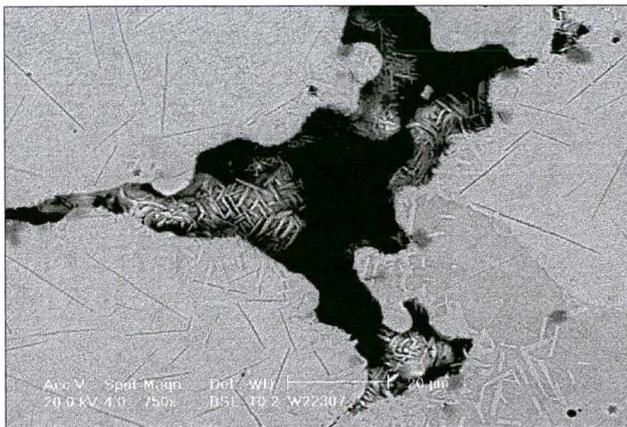
A zona de difusão de todas as amostras contém nitretos dispersos γ' (forma de agulhas), α'' (forma de plaquetas), carbonetos, além dos poros intrínsecos do sinterizado (figura 40 (c)) e poros formados durante a nitrocementação (poros pequenos e arredondados interceptando agulhas de γ' , figuras 40 (a) e (d)).



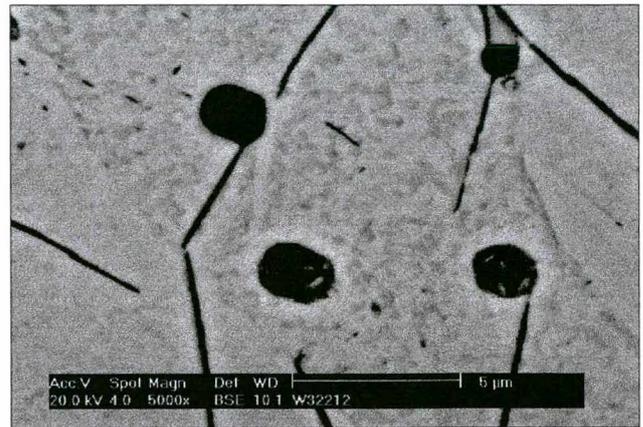
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 40 – Microestrutura da zona de difusão após nitrocementação a 570 °C, (a), (b), (c) mistura 2 e (d) mistura 3. Ataque nital modificado I.

As medidas de profundidade da zona de difusão do ferro nitrocementado a 570 °C na mistura 1 e 3 por 60 e 180 minutos, mostram que o aumento na porcentagem de metano na mistura gasosa e o tempo de tratamento mais prolongado aumentam a profundidade da zona de difusão, figura 41.

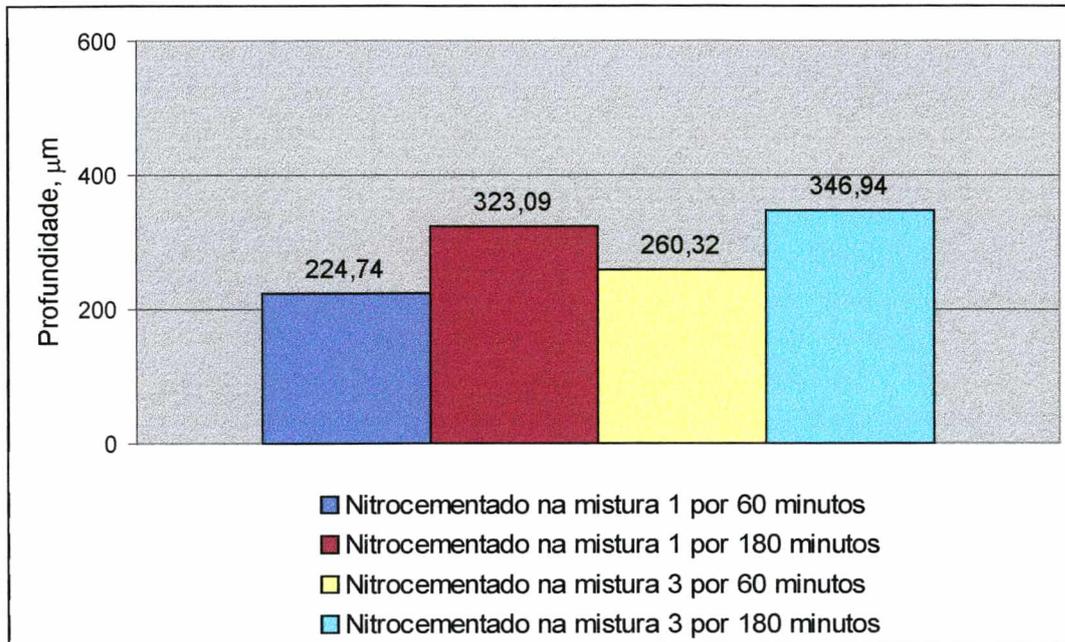
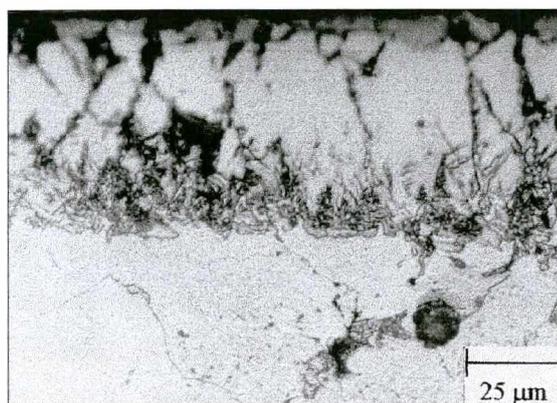


FIGURA 41 – Profundidade da zona de difusão no ferro puro nitrocementado a 570 °C por 60 e 180 minutos na mistura 1 e 3.

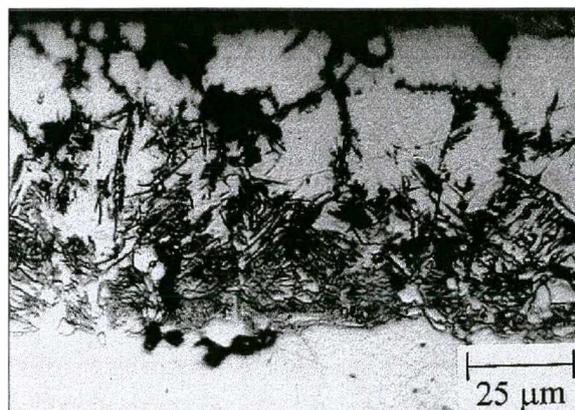
4.3.1.3 Espessura e Crescimento da Camada – Temperatura 700° C

A nitrocementação realizada na temperatura de 700 °C no ferro forma uma estrutura tripla. No topo, a camada de compostos ϵ , na parte central uma região formada por austenita seguida pela zona de difusão.

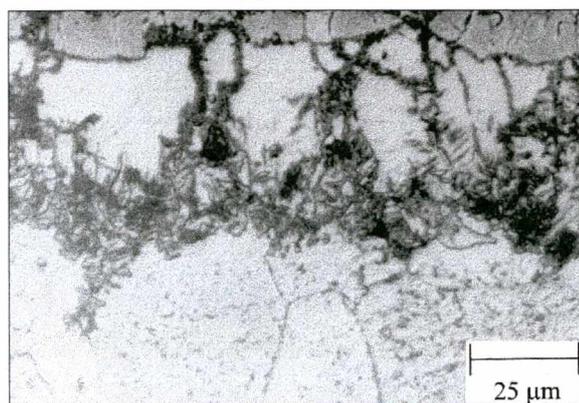
A presença da austenita nesta temperatura é resultante da difusão do nitrogênio para a matriz, já que nos aço carbono comuns a austenita só é estável a partir dos 727 °C. Desta maneira, forma-se subjacente a camada de compostos uma faixa austenítica cuja profundidade depende do tempo e temperatura. No resfriamento lento esta camada de austenita, ferro-carbono-nitrogênio, transforma-se em uma estrutura complexa que compreende martensita, braunita e austenita retida, figuras 42 e 43.



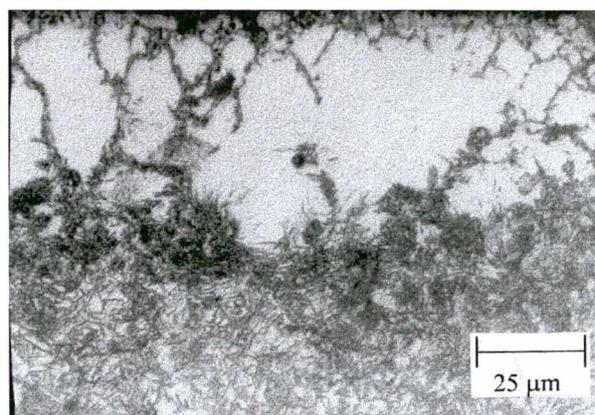
(a)



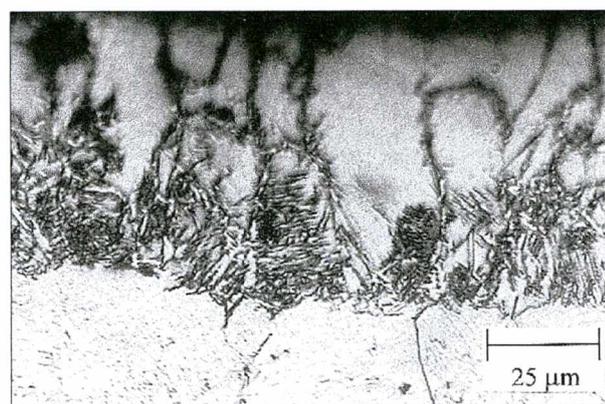
(b)



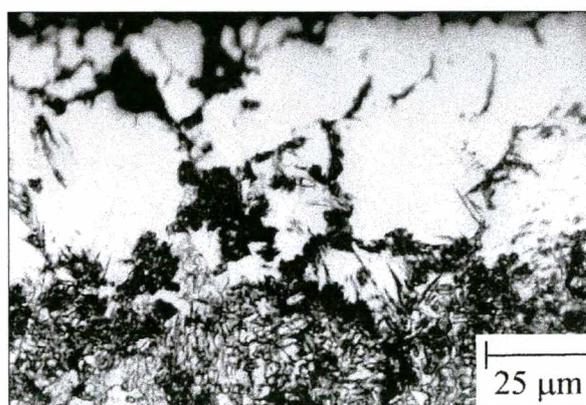
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 42 – Nitrocementação do ferro a 700°C . Coluna esquerda mistura 1 em (a) 60, (c) 120 e (e) 180 minutos. Coluna direita mistura 2 (b) 60, (d) 120 e (f) 180 minutos de tratamento. Ataque nital 2%.

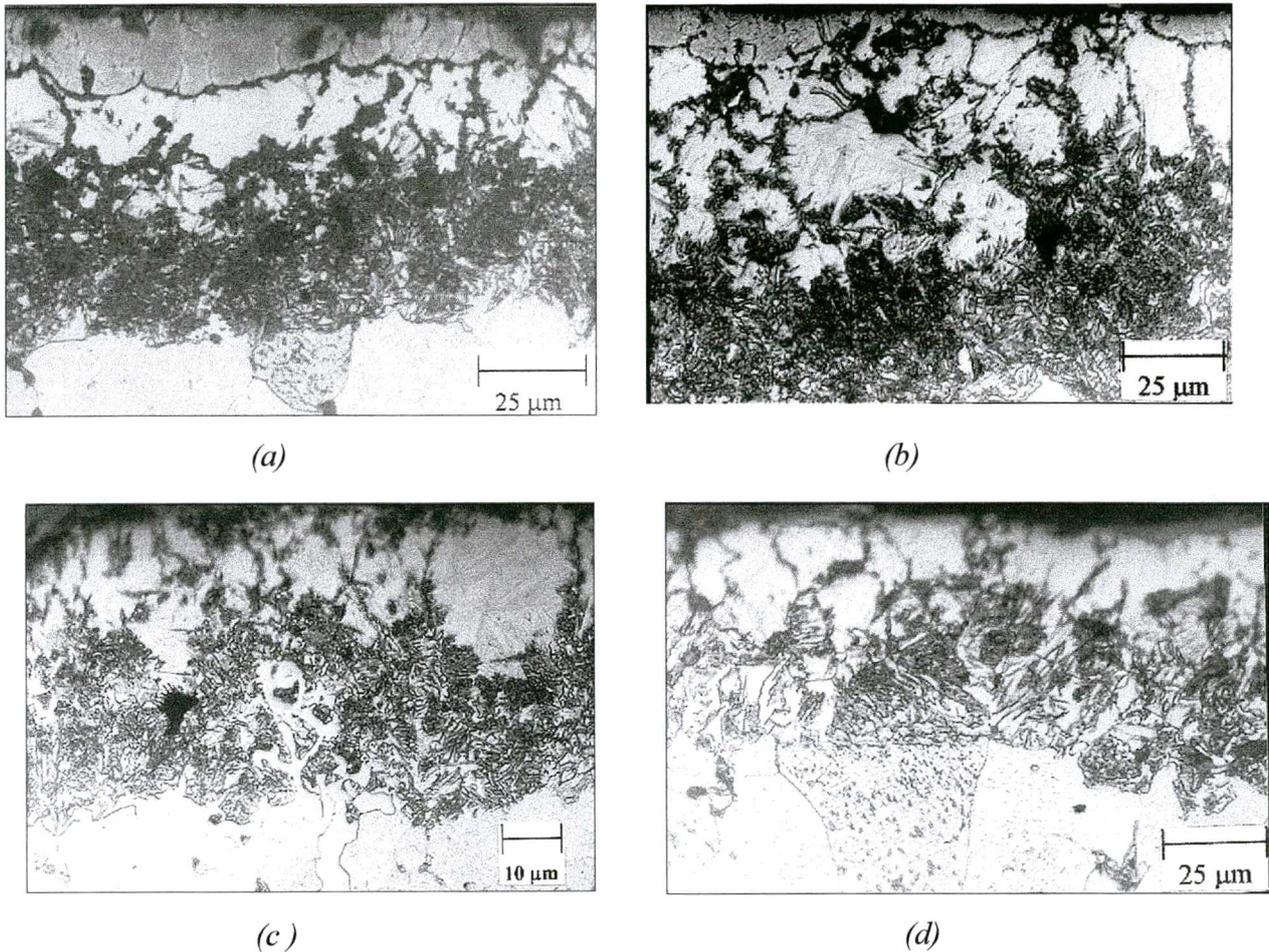


FIGURA 43 – Microscopia óptica do ferro nitrocementado a 700°C , mistura 3 por (a) 60, (b) 120, (c) 180 e (d) 15 minutos de tratamento. Ataque nital 2%.

No processo ferrítico, o aumento da temperatura acarreta o espessamento da camada de compostos, enquanto, no estado austenítico o aumento ocorre até 660°C [49, 50], acima deste valor há uma diminuição na espessura. Esta diminuição da camada de compostos com o aumento da temperatura na nitrocementação austenítica é consequência do aumento da difusão dos elementos nitrogênio e carbono para o interior da matriz ferrosa. Promovendo desta forma um aumento na região austenítica em detrimento da camada de compostos.

Deve-se salientar que durante o tratamento para as amostras nitrocementadas a 700°C houve ocorrência de instabilidade (arcos) na descarga, especialmente para os tratamentos na mistura 1 por 180 minutos, mistura 2 em 120 e 180 minutos e mistura 3 por 180 minutos de tratamento, acarretando em uma camada de compostos de espessura fina e irregular, conforme apresentado nas figuras 42 e 43. Mesmo não obtendo uma descarga estável nos tratamentos citados acima pode-se, de uma forma geral, observar que o aumento da porcentagem do metano

na mistura aumenta a camada de austenita (previamente formada na temperatura do tratamento) e da camada de compostos (figura 44 (d)).

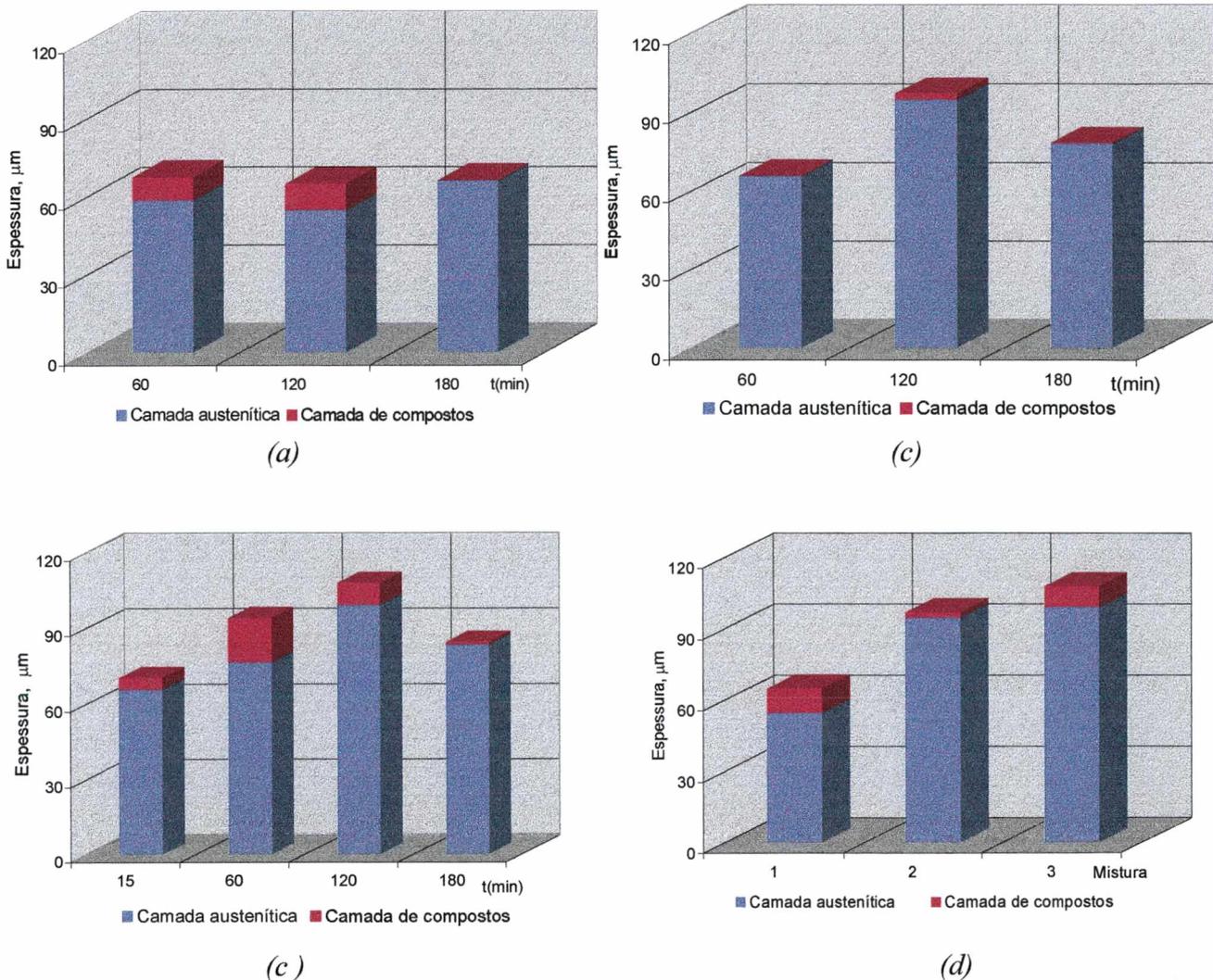


FIGURA 44 – Evolução das camadas com o tempo de nitrocementação (a) mistura 1, (b) mistura 2, (c) mistura 3 e (d) com a porcentagem de metano na mistura em 120 minutos de nitrocementação

Fases

A difração de raios-X das amostras nitrocementadas a 700 °C nas diferentes condições de tratamento são apresentadas nas figuras 45 e 46. Pode-se observar nos difratogramas que a fase γ' encontra-se em todos os tratamentos embora não seja uma fase estável nesta temperatura [78,

84]. Sua presença é devido a decomposição da $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ e ou da decomposição da fase $\varepsilon \rightarrow \gamma + \gamma'$ (conforme diagrama de fases na figura 8).

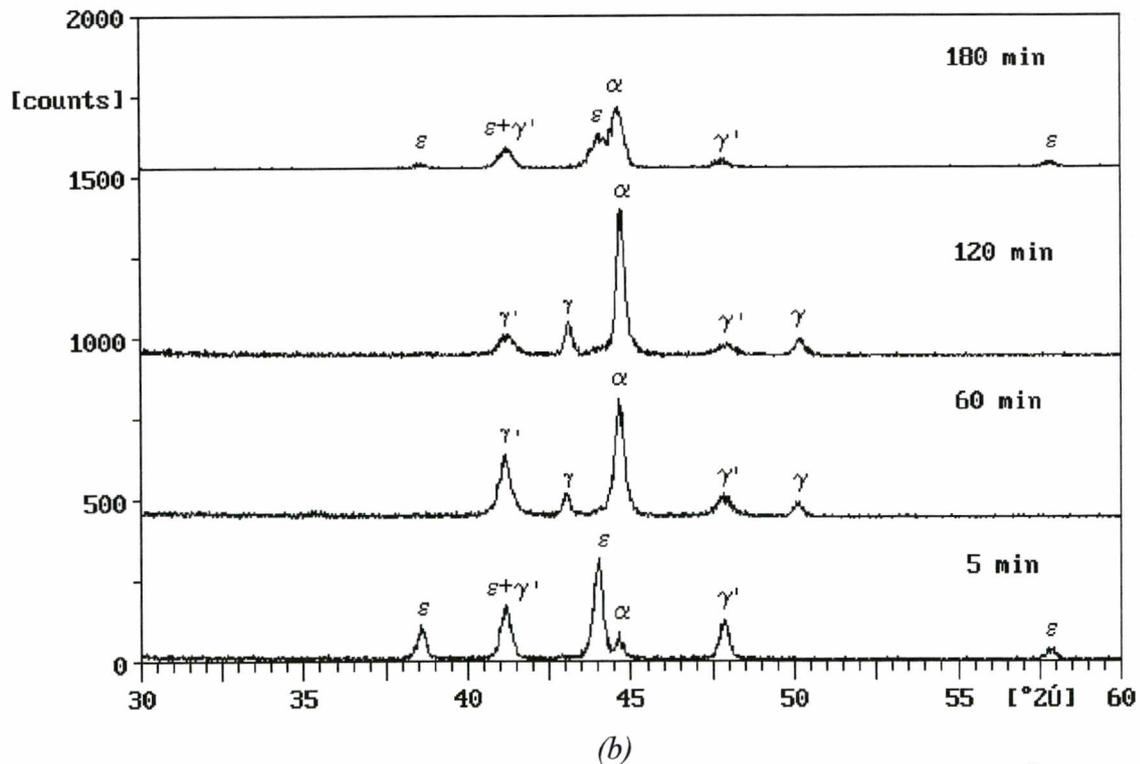
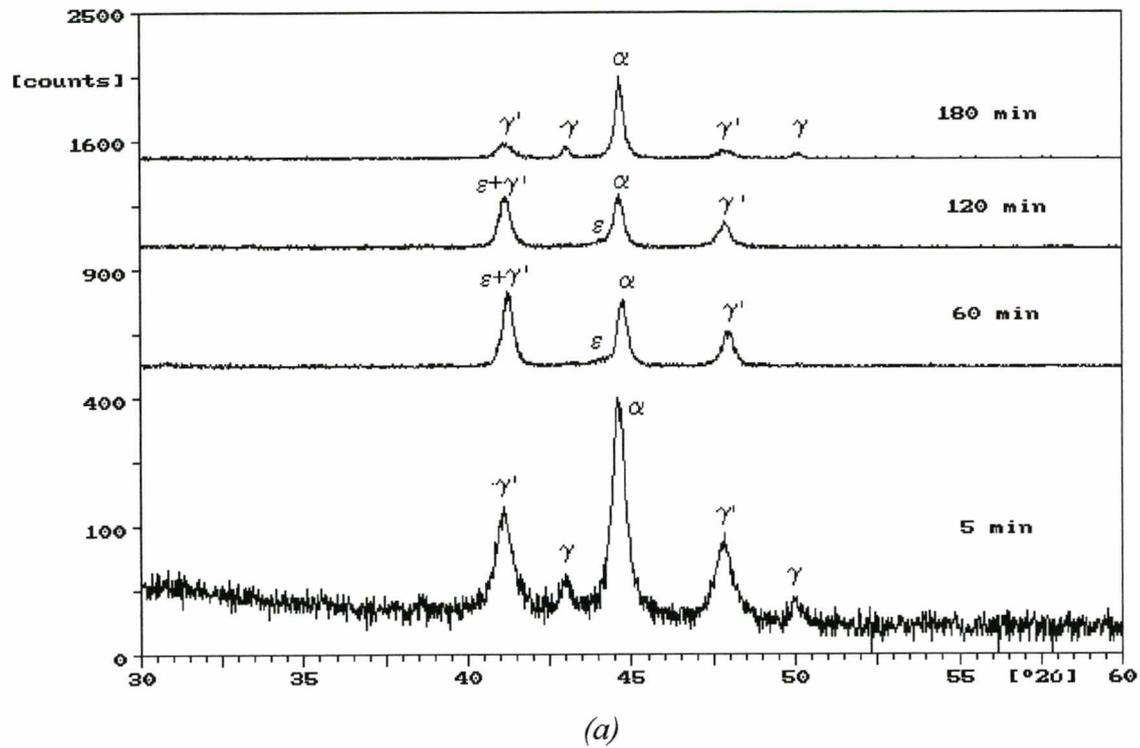


FIGURA 45 – Difração de raios-X no ferro nitrocementado a 700 °C, (a) mistura 1 e (b) mistura 2.

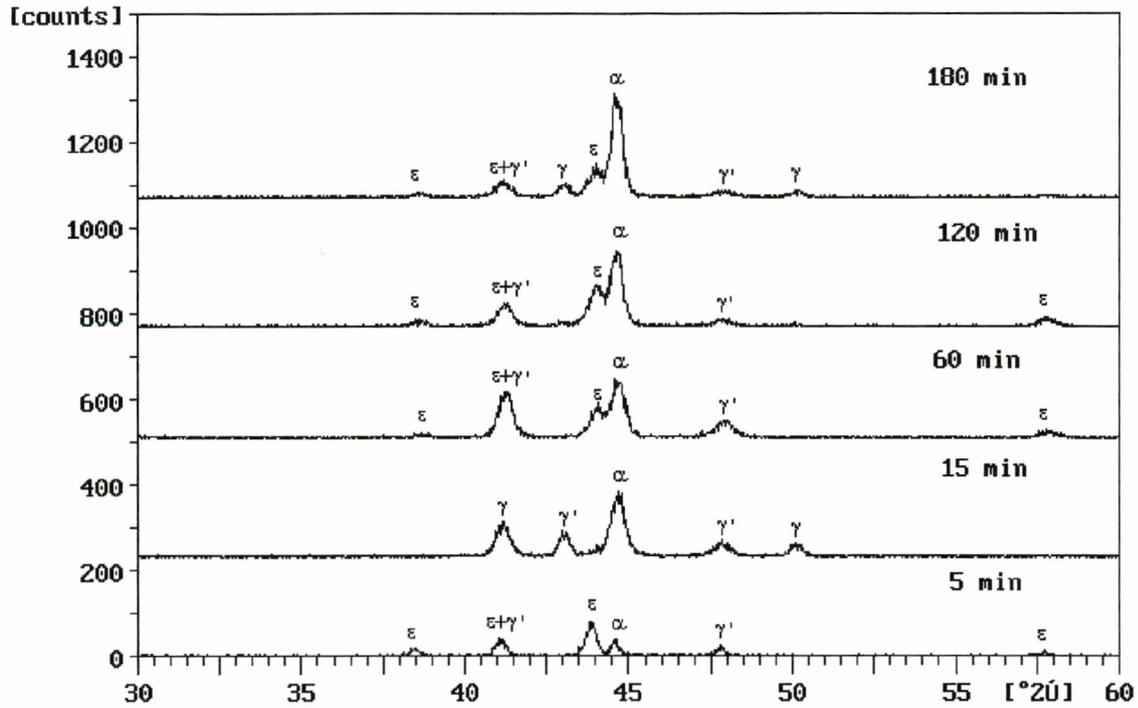


FIGURA 46 – Difração de raios-X no ferro nitrocementado a 700°C na mistura 3.

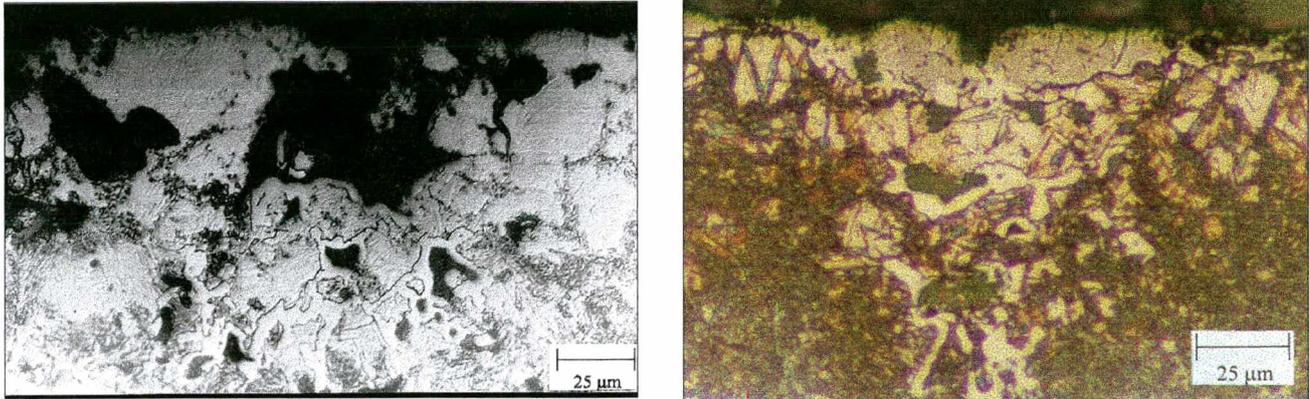
Camada Austenítica

A camada austenítica obtida na nitrocementação a 700°C , transformou-se pelo resfriamento lento (no reator) em martensita, braunita e austenita retida. É possível que se tenha bainita como produto da transformação, mas não foi identificada.

A braunita é formada pela transformação eutetóide da fase γ no produto $\alpha + \gamma'$, quando a temperatura atinge 590°C . A martensita por sua vez, ocorre por um processo de cisalhamento que envolve grande parte dos cristais da fase γ , produzindo martensita na forma de placas ou ripas, dependendo da composição. A principal característica desta reação em relação a outras reações do estado sólido é que esta não requer difusão atômica [97, 98].

No interior desta camada foi observado em algumas regiões uma estrutura clara envolvendo os poros interconectados do sinterizado, figura 47. A fim de identificar esta estrutura foram realizados ensaios de microdureza e ataque com álcool amílico 96% e ácido nítrico 4%. Este reagente, como mostrado no capítulo III, colore a austenita de amarelo, estrutura revenidas de marrom e a martensita permanece branca. A microdureza Vickers obtida foi de 500 HV (carga de 15 gf) e a área que circunda os poros permaneceu clara após ataque, figura 47 (b).

Os resultados obtidos sugerem que esta região poderia ser formada por martensita ou nitrocarbonetos. Entretanto, a morfologia das fases formadas indica que sejam nitrocarbonetos.



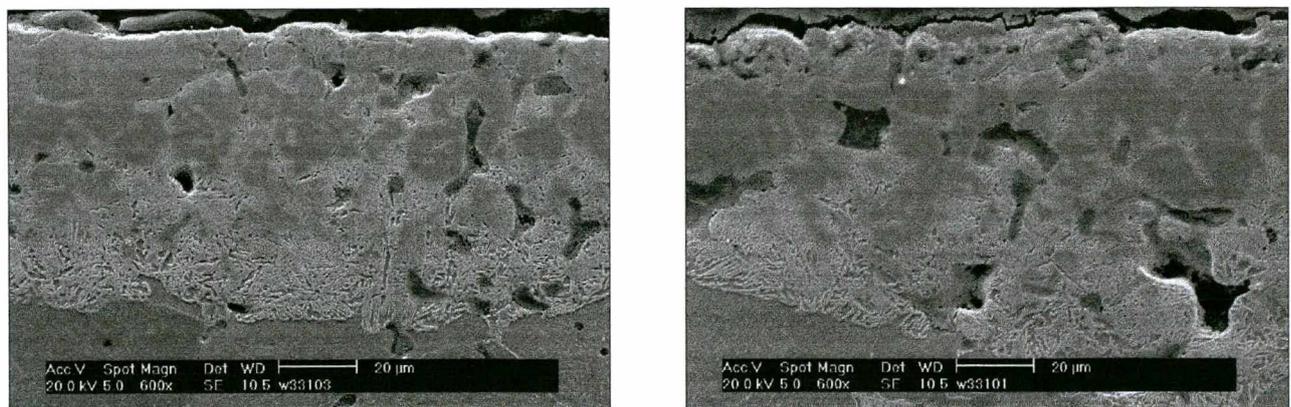
(a)

(b)

FIGURA 47 – Rede de nitrocarbonetos circundando poros no interior da camada de austenita decomposta. (a) Ataque com nital 2% e (b) ataque com álcool amílico 96% e ácido nítrico 4%.

Porosidade

No tratamento austenítico a recombinação dos átomos de N para a molécula de N_2 é intensa, resultando numa maior quantidade de poros, figura 48. No tratamento de nitretação austenítica, como veremos mais adiante este fenômeno é ainda mais intenso.



(a)

(b)

FIGURA 48 – Microestrutura obtida na nitrocimentação a $700^{\circ}C$, (a) 60 minutos na mistura 1 e (b) 60 minutos na mistura 3. Ataque nital 2%.

Perfil de Microdureza

O perfil de microdureza na camada de compostos nitrocementada a 700 °C não pode ser realizado devido a sua pequena espessura. Contudo o perfil de microdureza na camada de austenita decomposta apresenta oscilações que são características da microestrutura obtida no resfriamento lento, figura 49 e 50. Na figura 51 é apresentado o perfil de microdureza no ferro nitrocementado a 700 °C para as diversas proporções de metano na mistura.

Para a concentração mais rica em metano na mistura de N₂-H₂ (88,2%N₂/9,80%H₂ e 2,0%CH₄) o perfil de microdureza na camada decorrente da austenita previamente formada apresenta valores de dureza inferiores aos obtidos nas misturas com menor concentração de CH₄ na mistura, figura 51. Provavelmente, seja devido a maior quantidade de austenita retida ocasionada pelo maior teor de carbono nesta região.

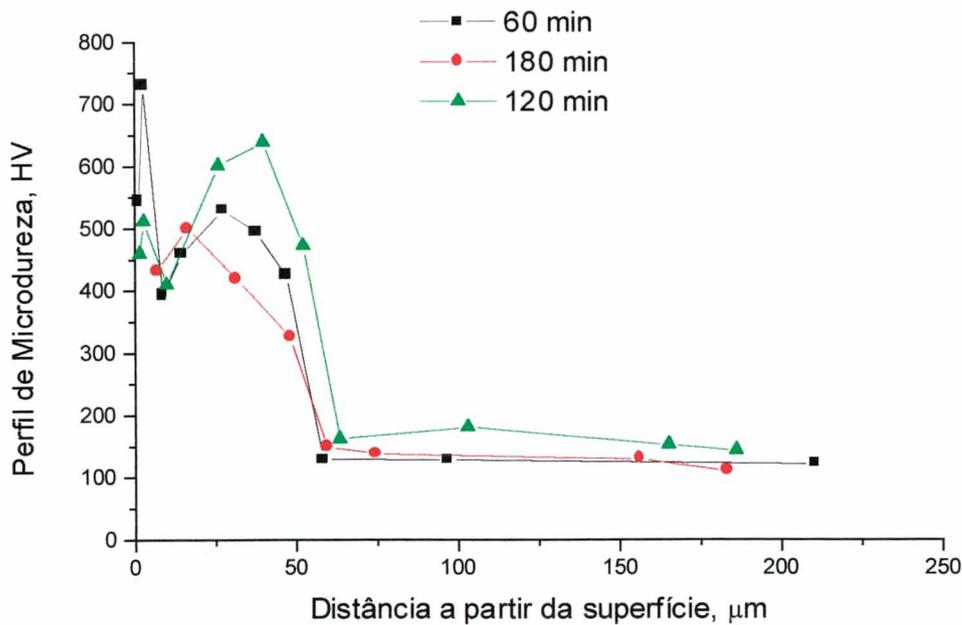
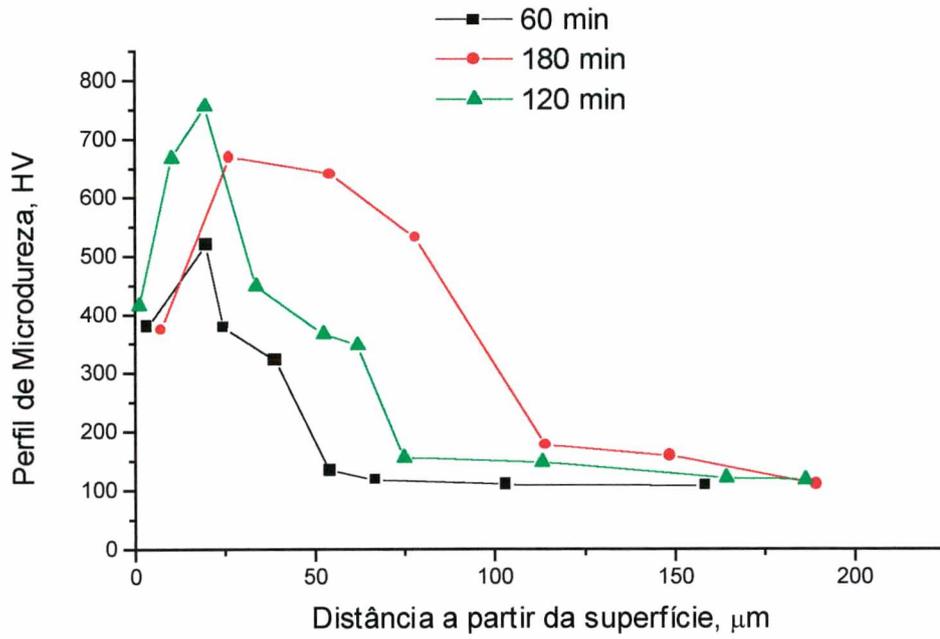
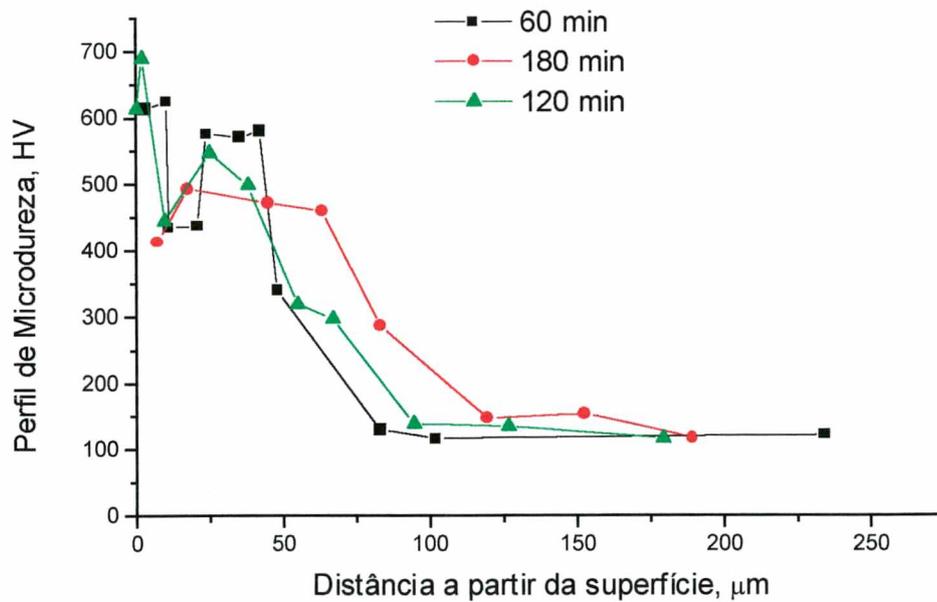


FIGURA 49 – Perfil de microdureza no ferro nitrocementado a 700 °C na mistura 1.



(a)



(b)

FIGURA 50 – Perfil de microdureza no ferro puro nitrocementado a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) mistura 2 e (b) mistura 3.

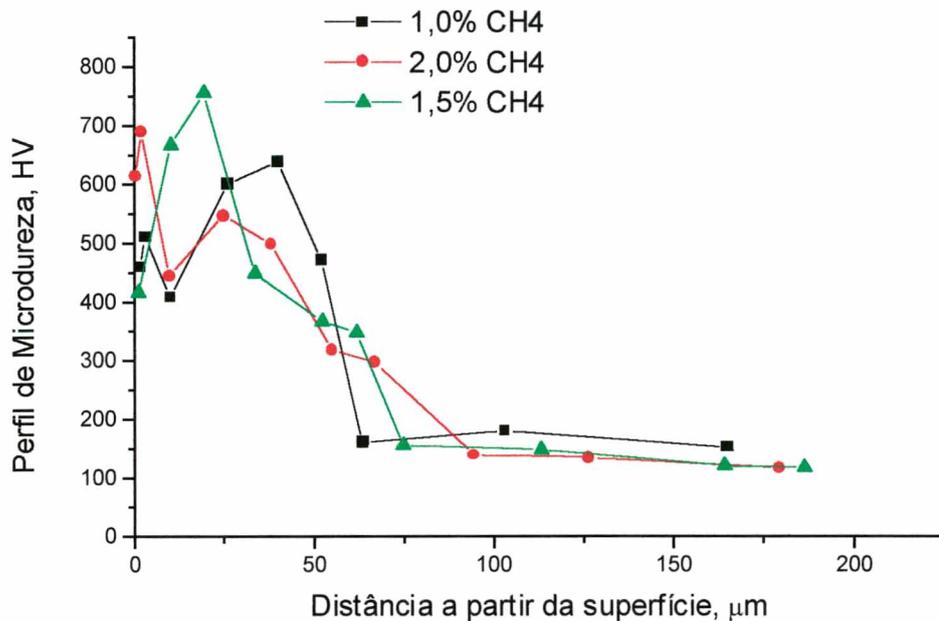


FIGURA 51 – Perfil de microdureza no ferro nitrocementado a 700 °C por 120 minutos em distintas proporções de metano na mistura de N₂-H₂.

Zona de Difusão

A zona de difusão de todas as amostras neste tratamento se apresentaram com um leve endurecimento provavelmente devido a precipitação de carbonetos/nitrocarbonetos complexos, figura 52. Pode-se observar nesta figura que existem dois precipitados com a morfologia de plaquetas um escuro provavelmente Fe₁₆N₂, o qual é o primeiro nitreto a precipitar-se a partir da

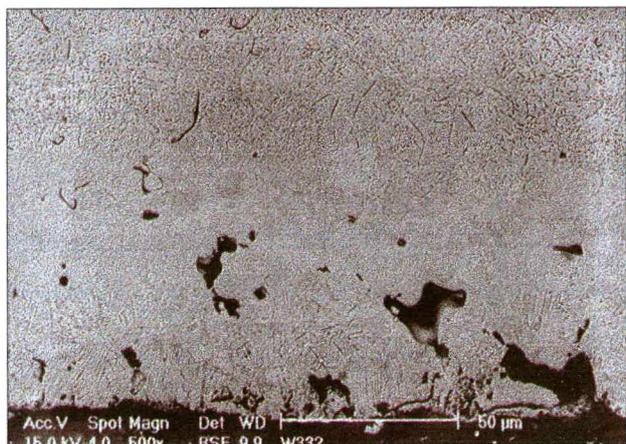


FIGURA 52 – Microestrutura da zona de difusão do ferro nitrocementado a 700 °C. Ataque nital modificado I.

solução supersaturada do nitrogênio no Fe- α [98]. O outro claro de mesma morfologia que tem sido tradicionalmente identificado como carbeto ϵ [100], e alguma poucas agulhas de γ' .

4.3.2 Nitretação das Ligas Fe-C

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das ligas Fe-0,64 %C, Fe-,034 %C e Fe-0,08 %C submetidas ao processo de nitretação por plasma na mistura gasosa 90%N₂/10%H₂, nas temperaturas de 540, 570 e 700 °C por 60, 120 e 180 minutos de tratamento.

4.3.2.1 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura de 540^o C

A nucleação e crescimento de $\gamma' - \text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ e $\epsilon - \text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})_{1-x}$ nas ligas Fe-C ocorre nos cinco minutos iniciais da nitretação. O completo cobrimento da superfície da liga pela camada de compostos ocorre dentro de uma faixa de tempo entre 5 a 15 minutos de nitretação. Inicialmente as fases da liga Fe-C; cementita (θ) e ferrita (α) absorvem pequenas quantidades de nitrogênio. A fase ϵ forma-se a partir da cementita (θ) da perlita e ferrita (α) e γ' as expensas da ferrita [22, 101]. Com o prosseguimento da nitretação a 540^o C entre 60 e 120 minutos a camada de compostos das ligas Fe-0,08%C, Fe-0,34%C e Fe-0,64%C é formada quase que completamente por ϵ , figuras 53 (a) a (c) 54 (a) a (d) e 55 (b) a (d).

Com 180 minutos de nitretação há um leve aumento na fração de γ' na camada de compostos, figuras 53 (d), 54 (e) e (f) e 55 (e) e (f). Este fenômeno pode estar associado a redução da atividade do carbono na interface entre a camada de compostos e a zona de difusão com aumento do tempo de nitretação. Este decréscimo na atividade do carbono nesta região reduz a estabilidade de ϵ levando ao surgimento de γ' entre a camada e a liga [22, 27, 57, 101].

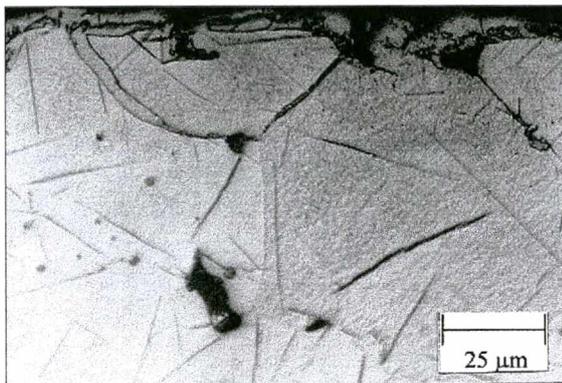
Na nitretação a 540^o C a formação de compostos (nitretos e carbonitretos) se estende ao longo dos contornos de grão onde as lamelas de cementita na perlita são preferencialmente transformadas em carbonitreto, como também nos contatos (necks) de sinterização entre partículas originais da liga, como pode ser observado nas micrografias apresentadas nas figuras 53 a 55.

Nas micrografias 53, 54 (b) e (d) e 55 (d), nota-se apenas um leve escurecimento nos compostos que se estendem para o interior da liga. Na interface entre a camada de compostos com a liga há regiões que exibem este escurecimento, a fase γ' nestas regiões pode ser associada

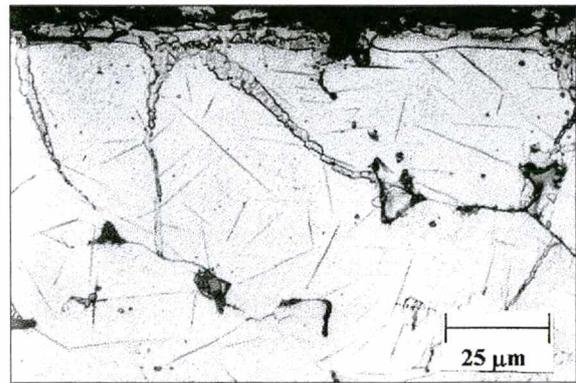
com a projeção do compostos para o interior na forma semelhante a agulhas [96], o qual comparado com sua vizinhança apresenta uma aparência mais escura bastante evidente nas figuras 53 (c) e 54 (f). Na liga Fe-0,34%C, na interface camada de compostos e matriz, figura 54 (c), observa-se em detalhe as lamelas de cementita na perlita sendo preferencialmente consumidas.

Na figura 56 é apresentada a variação da espessura total da camada de compostos com o tempo de nitretação, e com a porcentagem de carbono nas ligas para 180 minutos de tratamento, figura 56 (d). Pode-se observar que o aumento da espessura da camada de compostos com o tempo de nitretação não é significativo, contudo, a camada de compostos aumenta com a porcentagem crescente de carbono na liga [18, 19] como pode ser observado na parte (d) da figura 56.

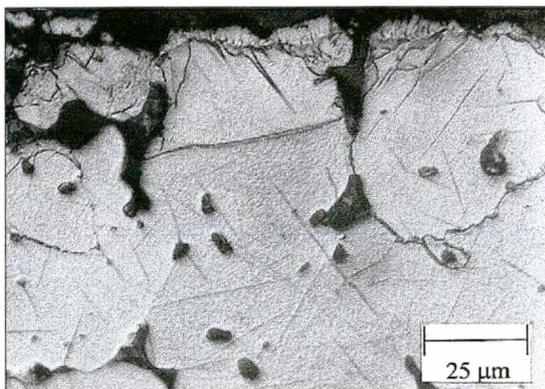
- Fe-0,08%C



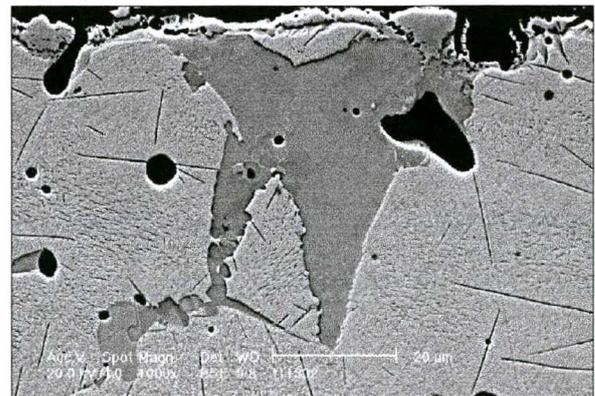
(a)



(b)



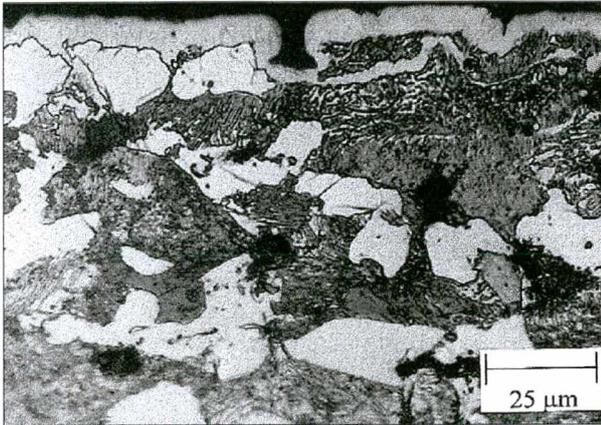
(c)



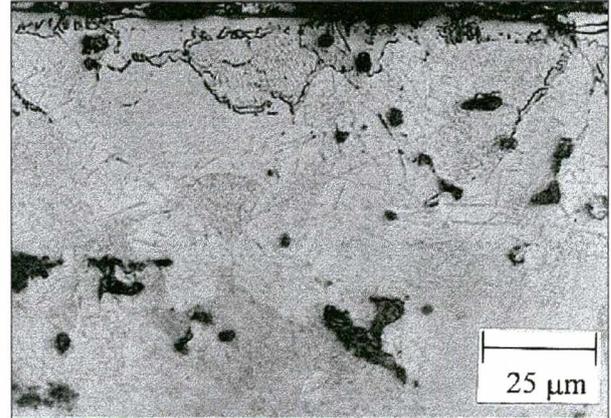
(d)

FIGURA 53 – Micrografias representativa das condições da nitretação a 540 °C por (a) 60, (b) 120, (c) e (d) 180 minutos de tratamento no plasma de 90%N₂/10%H₂. Ataque nital modificado I.

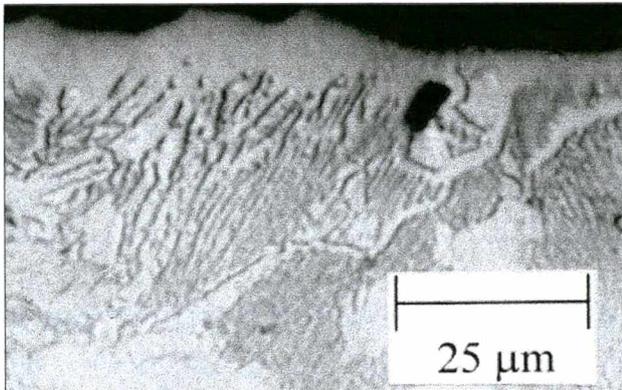
- Fe-0,34%C



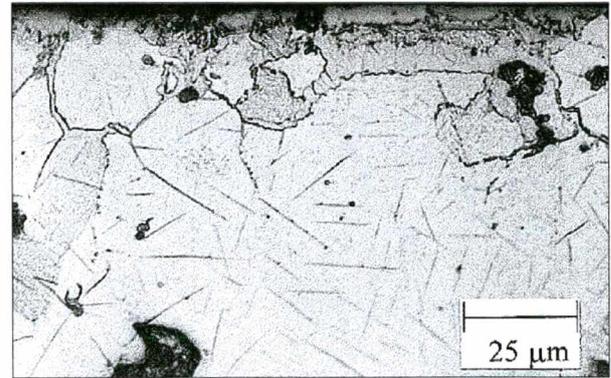
(a)



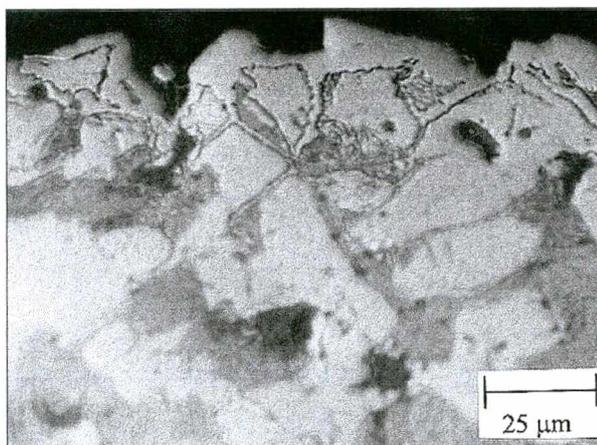
(b)



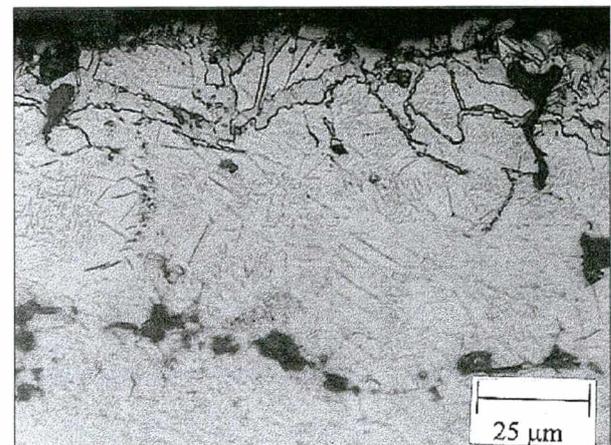
(c)



(d)



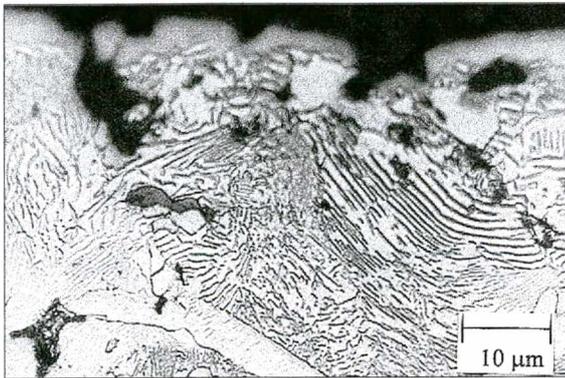
(e)



(f)

FIGURA 54 – Micrografias exibindo a penetração da camada de compostos, liga Fe-0,34%C nitretada a 540 °C no plasma de 90%N₂/10%H₂, por (a) e (b) 60, (c) e (d) 120, (e) e (f) 180 minutos de tratamento. Coluna da esquerda ataque nital 2% e coluna da direita ataque nital modificado I.

- Fe-0,64%C



(a)



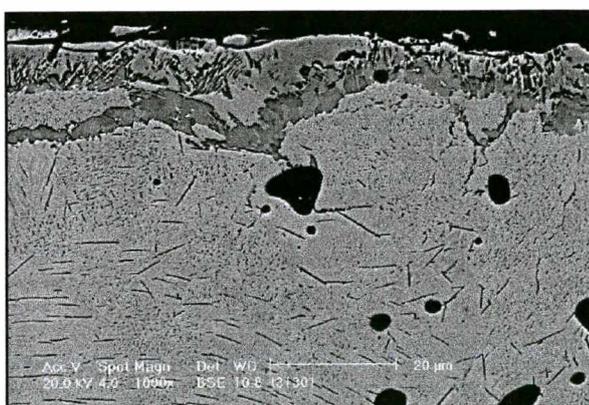
(b)



(c)



(d)

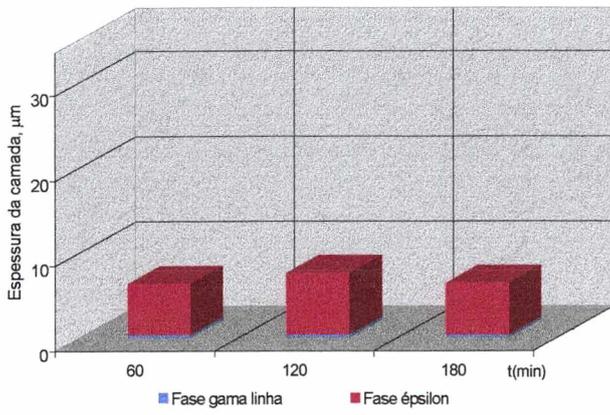


(e)

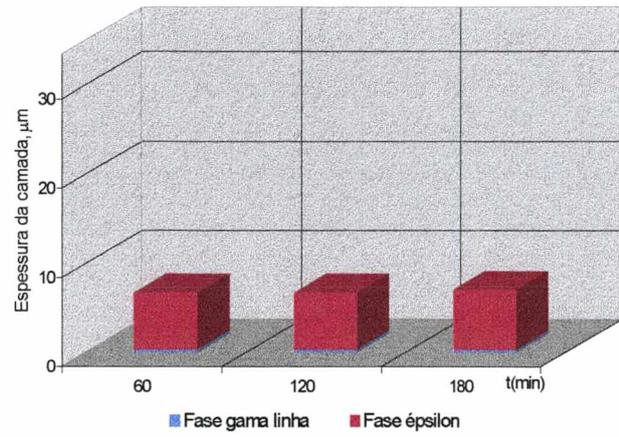


(f)

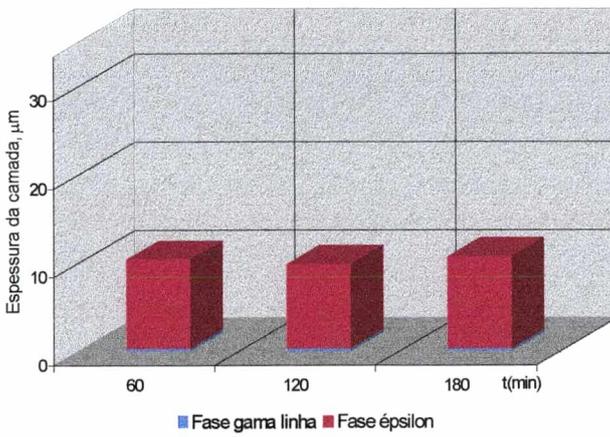
FIGURA 55 – Evolução da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 540 °C por (a) 15, (b) 60, (c) e (d) 120, (e) e (f) 180 minutos. Ataque nital 2% em (a), (b), (c); nital modificado (d), (e) e (f).



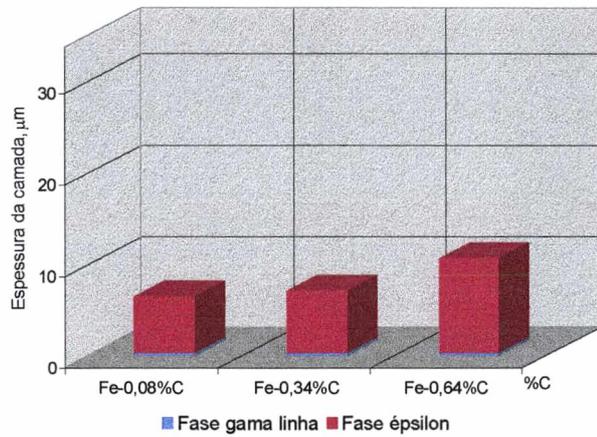
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 56 – Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitretação na liga (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C, (c) Fe-0,64%C. (d) Com a porcentagem de carbono na liga para 180 minutos de nitretação a 540 °C.

Fases

A análise de difração de raios-X realizada nas ligas Fe-C juntamente com a análise metalográfica revelam que a camada de compostos é praticamente ϵ , figuras 57 e 58. A intensidade relativa da fase γ' para as ligas Fe-C permanece aproximadamente constante para todos os períodos do tratamento.

No difratograma da liga Fe-0,34%C tratada pelo tempo de 180 minutos pode-se observar além da presença das fases ϵ e γ' , a presença de óxido de ferro; Fe_2O_3 . Provavelmente a presença deste óxido na superfície da liga seja anterior à nitretação já que, para outros tratamentos sua presença não foi observada.

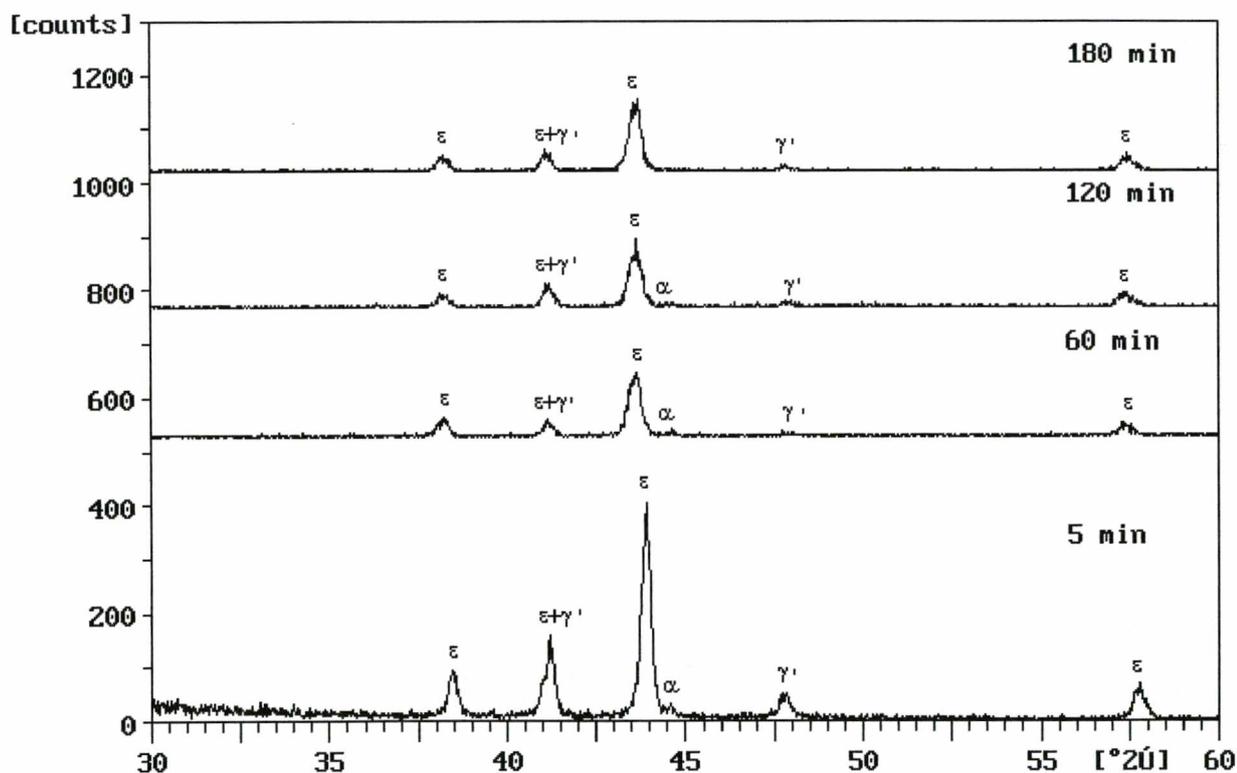
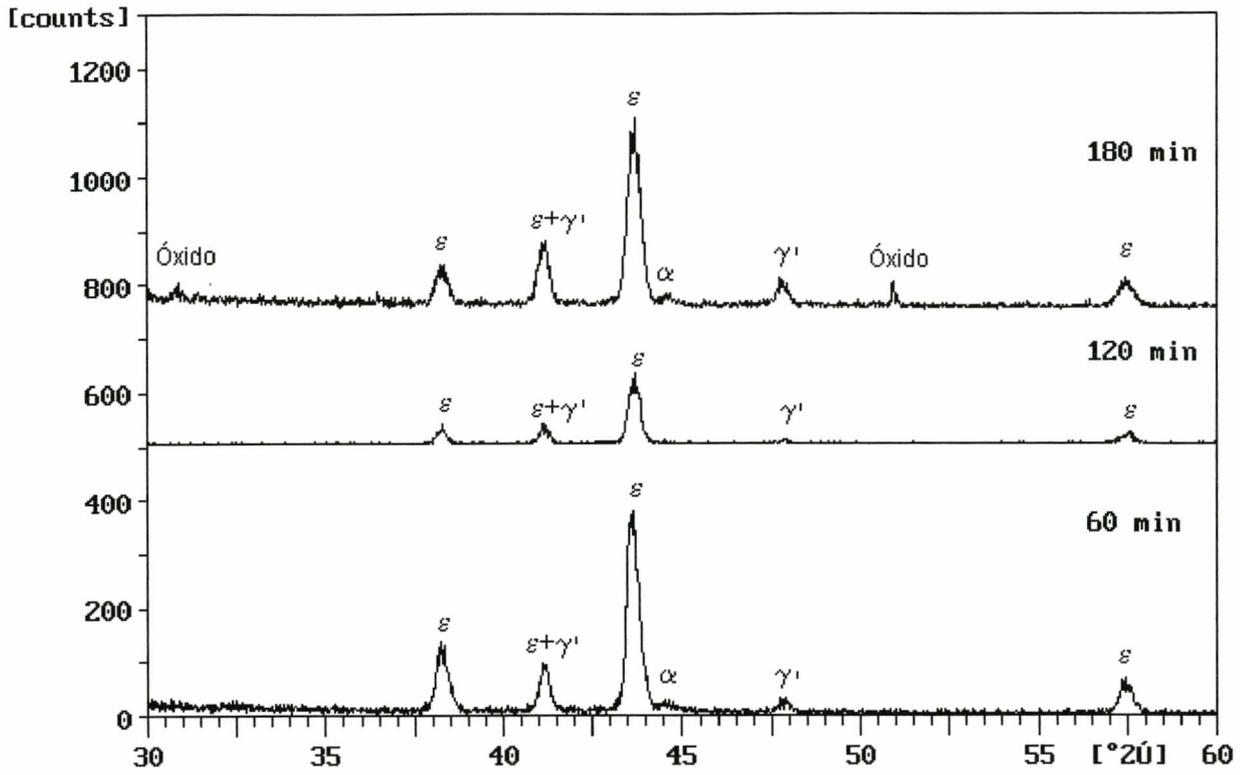
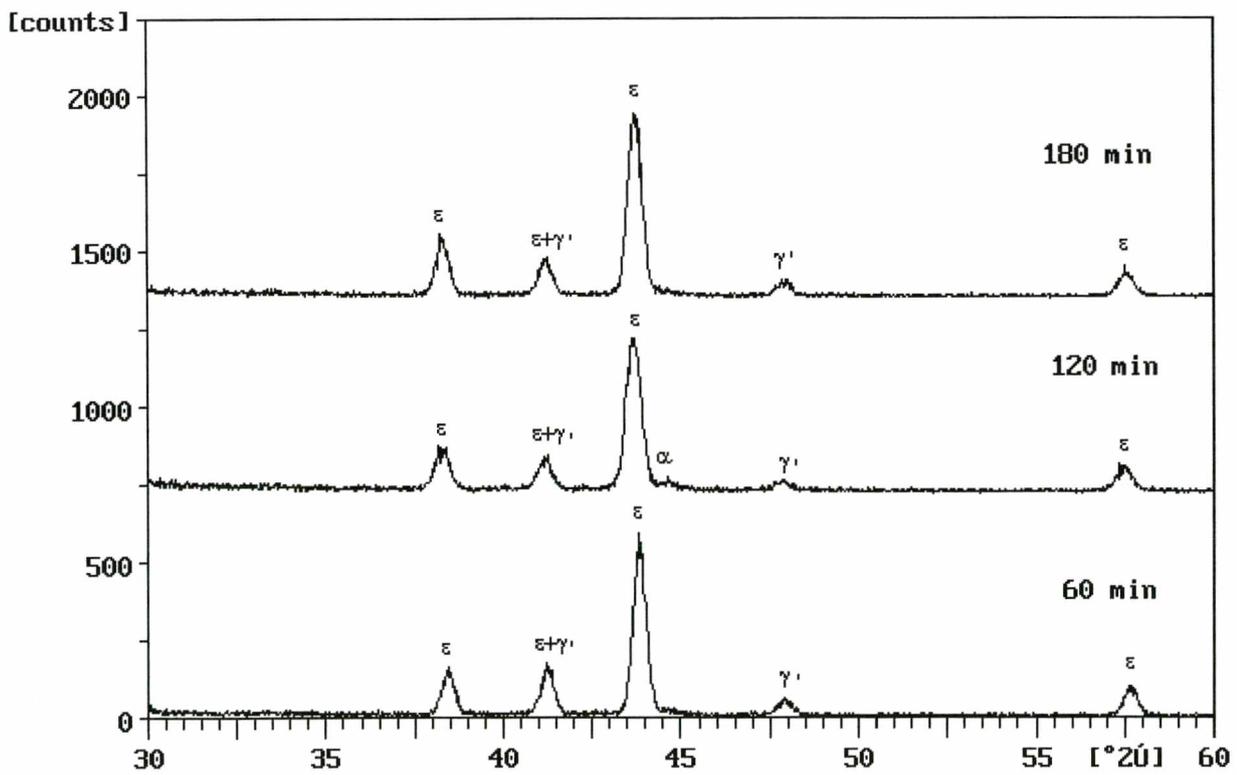


FIGURA 57 – Difração de raios-X, na liga Fe-0,08%C nitretada no plasma de 90N₂/10%H₂ na temperatura de 540 °C em diferentes tempo de tratamento.



(a)



(b)

FIGURA 58 – Difração de raios-X nas ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C nitretadas no plasma de 90%N₂ 10%H₂ a 540 °C.

Porosidade

A camada de compostos das ligas Fe-C obtidas na nitretação a 540 °C (figuras 55 a 57) se apresentam compactas, alguns microporos foram observados nos casos de nitretação mais prolongada, 180 minutos, figuras 53 (d) e 56 (e) e (f).

Perfil de Microdureza

O perfil de microdureza na camada não pode ser realizado devido as camadas se apresentarem finas. Foi possível, uma seqüência de indentações, o que não define um perfil, mas, fornece um indicativo da dureza da camada, figuras 59 a 61.

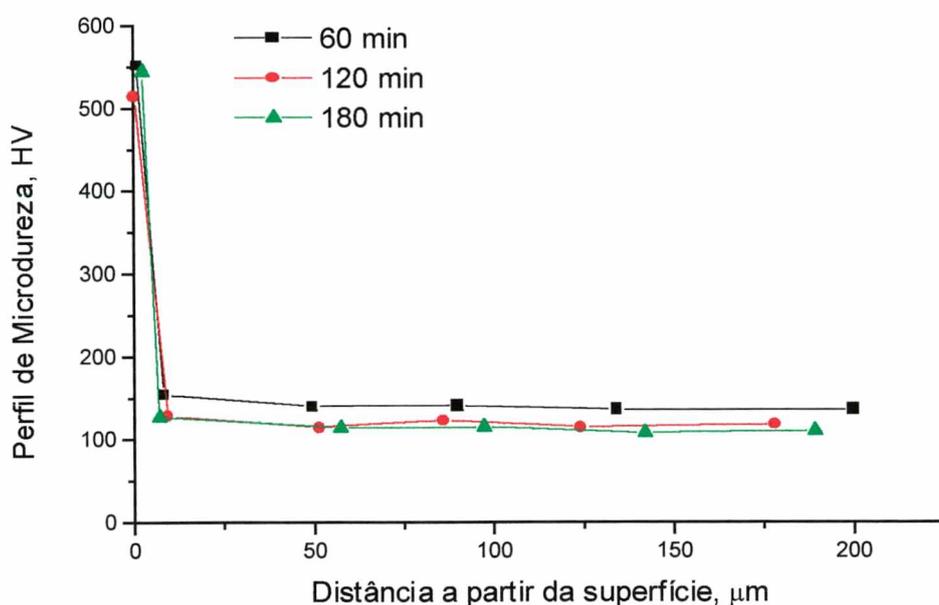


FIGURA 59 – Evolução da microdureza na liga Fe-0,08%C com o tempo de nitretação a 540 °C.

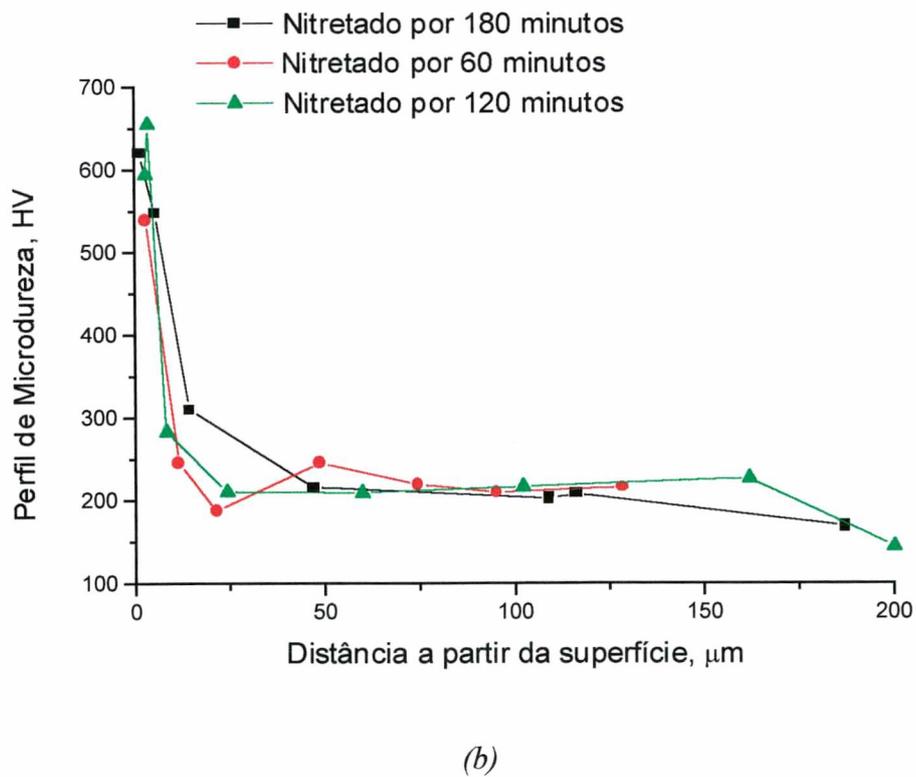
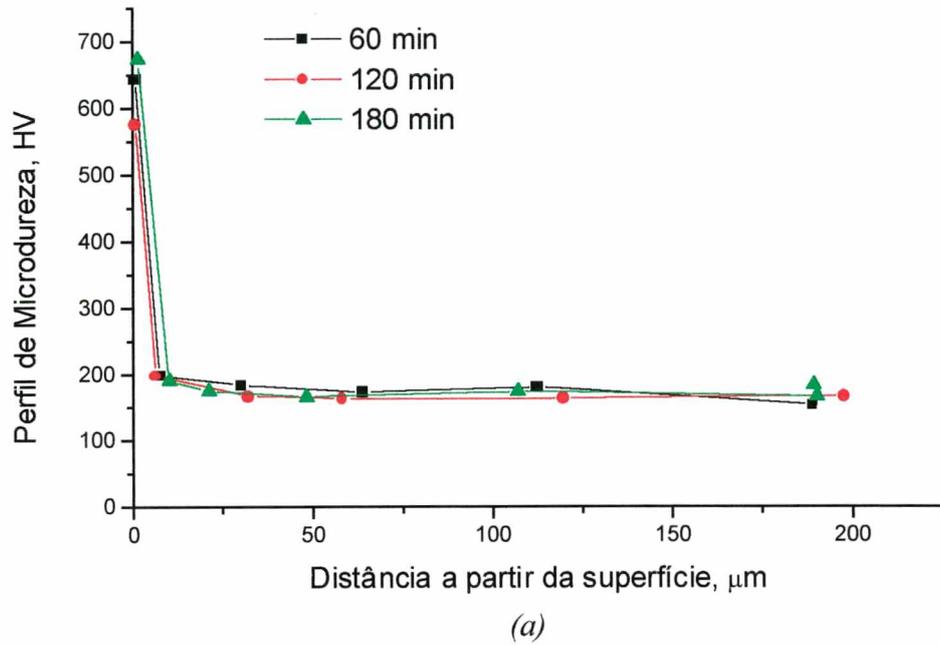


FIGURA 60 – Evolução da microdureza nas ligas, (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C, nitretadas a 540°C por 60, 120 e 180 minutos.

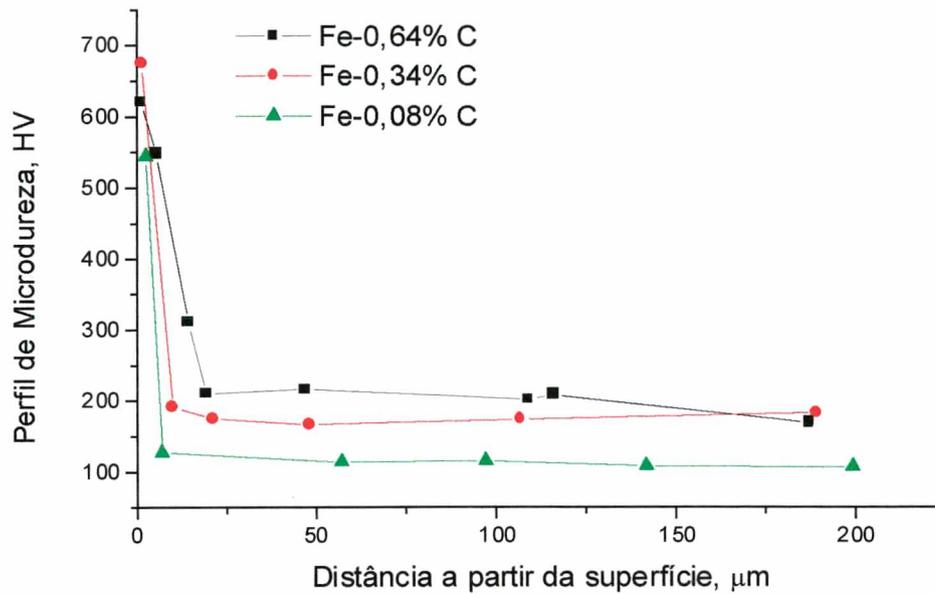
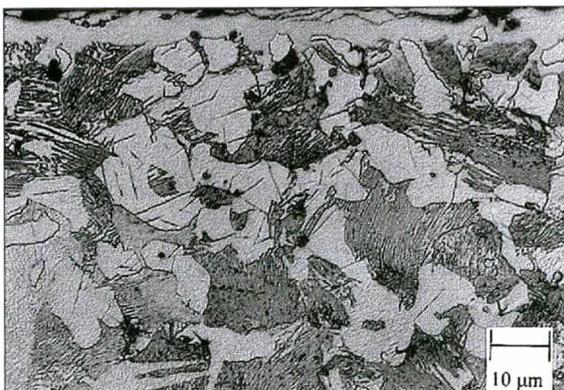


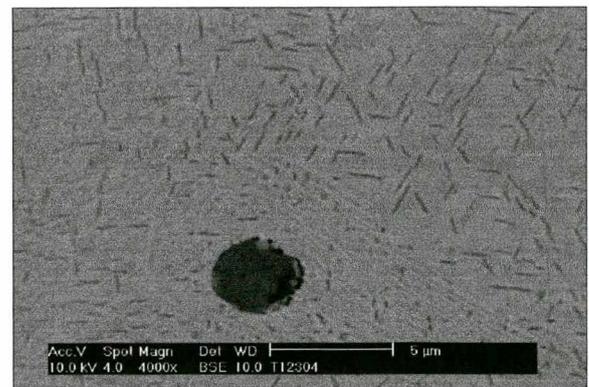
FIGURA 61 – Evolução da microdureza com a porcentagem de carbono nas ligas nitretadas a 540°C por 180 minutos.

Zona de Difusão

A zona de difusão das ligas Fe-C nitretadas a 540°C apresentam precipitados γ' na forma de agulhas na ferrita (figura 62 (a)) e precipitados α'' - Fe_{16}N_2 – na forma de plaquetas, no interior da perlita, dispostos entre as lamelas de cementita e ferrita como mostra a figura 62 (b).



(a)



(b)

FIGURA 62 – Micrografias evidenciando os precipitados no interior dos grãos de ferrita e perlita, (a) Fe-0,34%C ataque nital 2% e (b) Fe-0,08%C, ataque nital modificado I.

4.3.2.2 Espessura e Crescimento da Camada de Compostos – Temperatura 570 °C

A camada de compostos obtida na nitretação a 570 °C, nas ligas Fe-0,64%C e Fe-0,34%C, apresentou um aumento na camada comparado ao tratamento realizado a 540 °C. Este aumento ocorreu após 60 minutos de nitretação como mostra a figura 63. A liga Fe-0,08%C não apresentou variação significativa na espessura da camada de compostos com o aumento da temperatura para 570 °C, figura 63 (a).

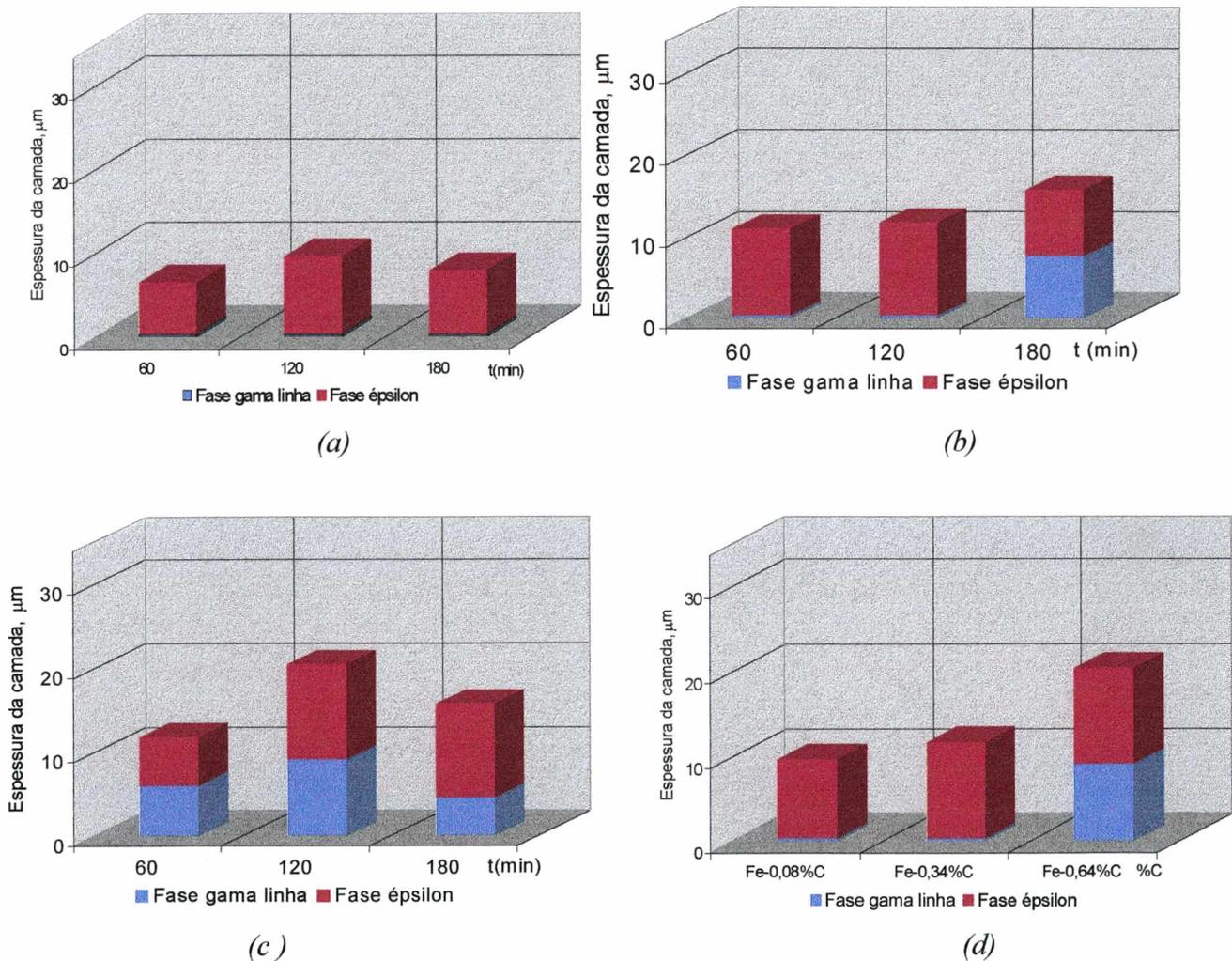


FIGURA 63 – Evolução da espessura da camada de compostos com o tempo de nitretação a 570 °C, nas ligas (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C, (c) Fe-0,64%C e (d) com a porcentagem de carbono na liga para 120 minutos de nitretação a 570 °C.

A análise metalográfica na camada de compostos da liga Fe-0,08%C nitretada a 570 °C revelou um comportamento semelhante ao obtido na temperatura de 540 °C; a formação de compostos (nitretos e carbonitretos) na liga se estende ao longo dos contornos de grão e ao longo dos contatos (necks) de sinterização entre partículas originais da liga, figura 64. Após o ataque seletivo para qualificar as fases, surge apenas um leve escurecimento nos compostos que se estendem para o interior da liga. A fase γ' na liga pode ser associada com a projeção do composto para o interior, com morfologia semelhante a agulhas [95], adjacente a interface camada de compostos/liga.

Na liga Fe-0,34%C pode-se observar a partir das micrografias 65 (a) a (d), na camada de compostos, que não há uma divisão bem definida em subcamadas (estratificação das fases) até 120 minutos de tratamento. São observados partículas de γ' na base da camada e a formação do carbonitreto γ' ao longo da perlita, figura 65 (b). Após 120 minutos de nitretação a 570 °C, o ataque com nital modificado permitiu observar a formação de uma subcamada γ' (escuro) na base da camada de compostos, figura 65 (f).

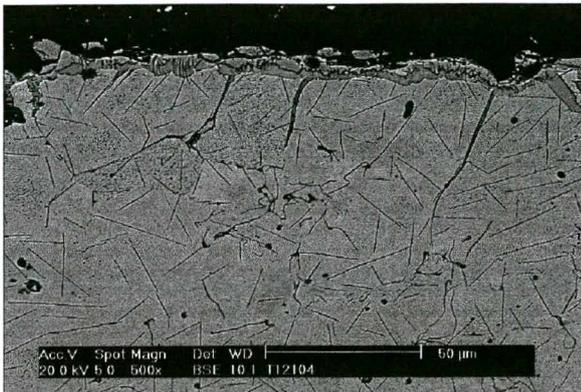
O surgimento de γ' na base da camada de compostos, pode estar associada a redução da atividade para o carbono na interface entre a camada e a zona de difusão com o aumento do tempo de nitretação [101]. O decréscimo na atividade do carbono nesta região reduz a estabilidade para ϵ levando ao surgimento de γ' na interface com o substrato como discutido anteriormente para a nitretação a 540 °C [101]. Esta redistribuição do carbono na interface da camada de compostos com a zona de difusão ficou bem caracterizada na microdureza das ligas Fe-C (rica em carbono) com a queda na dureza como será visto mais adiante. A formação de γ' na base da camada de compostos é acompanhada pelo aumento na camada. Esta observação é um forte indicativo de que esta subcamada após sua formação cresce às expensas da ferrita [57].

Na liga Fe-0,64%C ocorre a mesma seqüência de eventos, mas em uma escala de tempo menor. Em 120 minutos de nitretação há o aumento na fração de γ' na camada de compostos, de acordo com os mesmos argumentos expostos acima para a liga Fe-0,34%C. As micrografias para a liga Fe-0,64%C nitretada a 570 °C, referentes aos tempos de nitretação de 120 e 180 minutos são mostrados na figura 66.

Pode-se observar a partir da coluna da direita a metalografia óptica, (66 (a), (c) e (d)), para 120 minutos de nitretação a formação de duas subcamadas; uma clara mais externa e uma escura (γ') mais interna na base da camada de compostos. Com o aumento do tempo de nitretação para 180 minutos, coluna direita (figura 66 (c)) é observada a diminuição de γ' na

camada de compostos. Este fenômeno é acompanhado pelo decréscimo da camada de compostos em 180 minutos de nitretação como observado na figura 63 (c). Comportamento oposto foi observado na liga Fe-0,34%C, onde o aumento na fração de γ' acarreta no aumento da camada de compostos, figura 63 (b). Estes dois resultados sugerem que o aumento ou diminuição na espessura da camada de compostos na liga Fe-C, está relacionado com a formação e ou posterior decomposição das fases ϵ e ou γ' na camada.

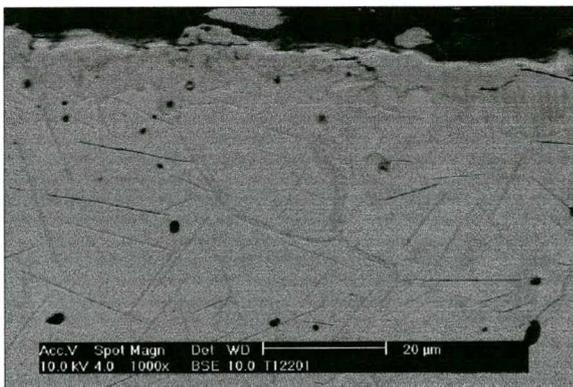
- Fe-0,08%C



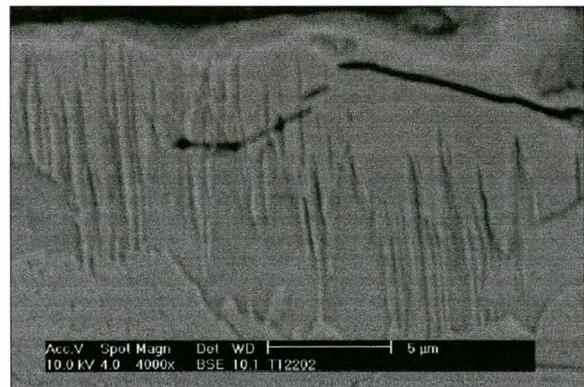
(a)



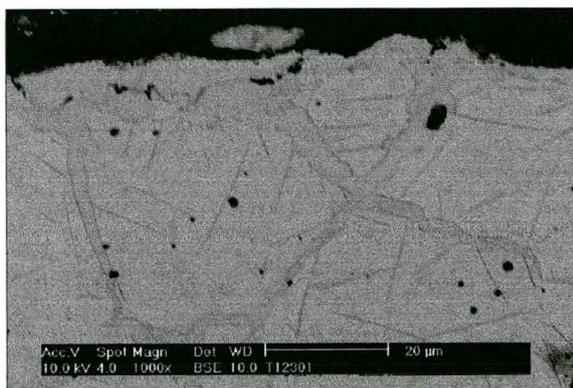
(b)



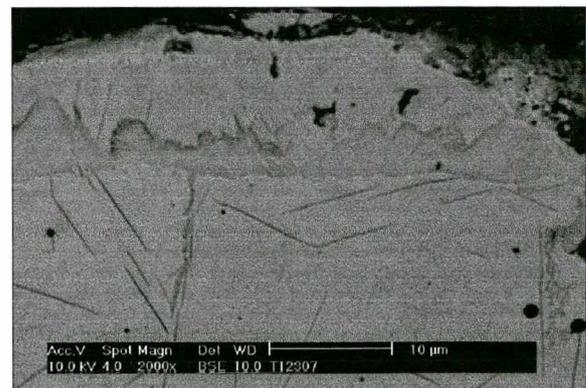
(c)



(d)



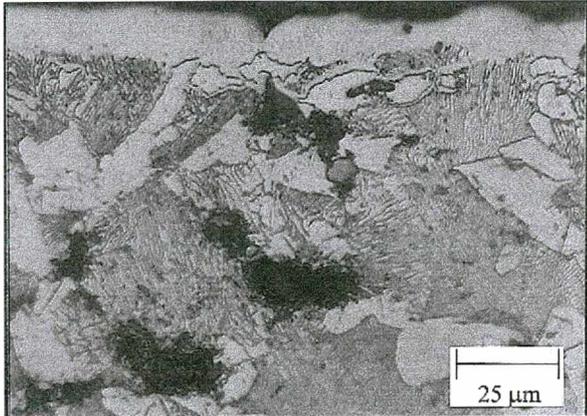
(e)



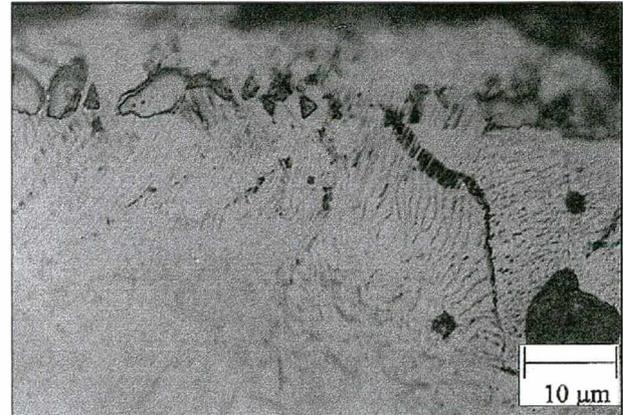
(f)

FIGURA 64 – Micrografias eletrônica mostrando a evolução da camada de compostos na liga Fe-0,08%C nitretada a 570 °C por (a) e (b) 60, (c) e (d) 120, (e) e (f) 180 minutos. Coluna da esquerda exibe a formação de compostos em contornos de grão e contatos do sinterizado. Coluna da direita morfologia da camada de compostos. Ataque nital modificado I.

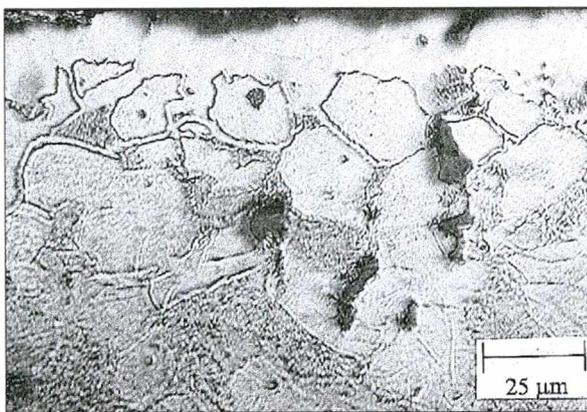
- Fe-0,34%C



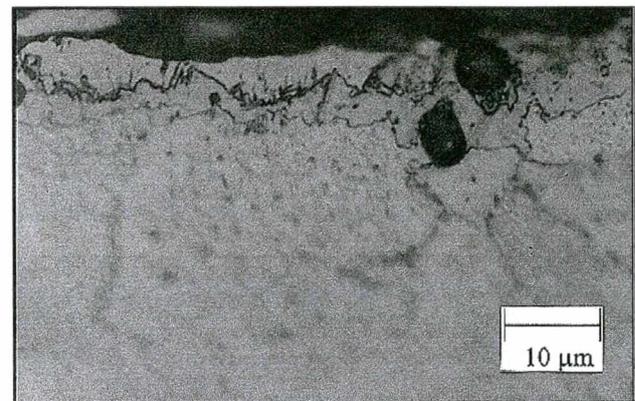
(a)



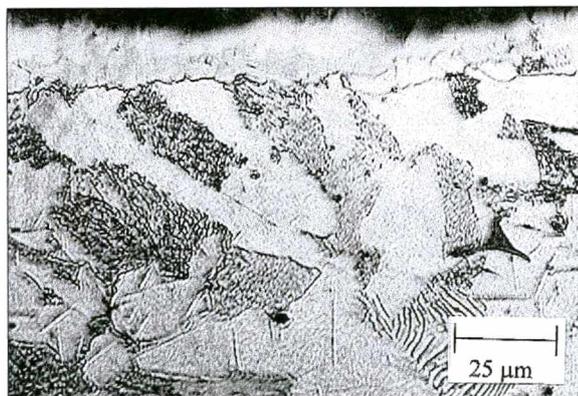
(b)



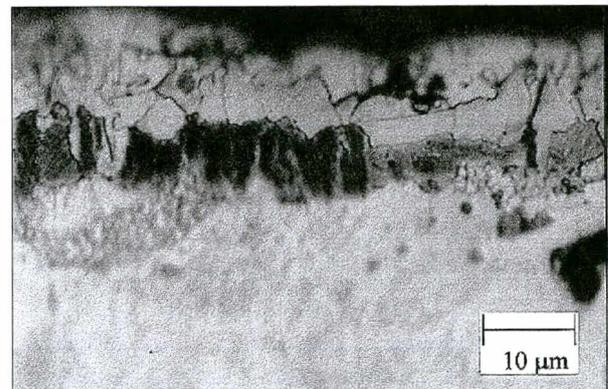
(c)



(d)



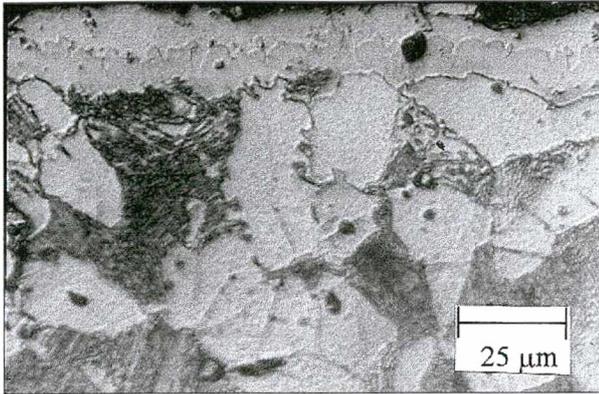
(e)



(f)

FIGURA 65 – Micrografias ópticas mostrando a evolução da camada de compostos com o tempo de tratamento na liga Fe-0,34%C nitretada a 570° (a) e (b) 60, (c) e (d) 120 e (e) e (f) 180 minutos. Coluna da direita; ataque nital 2%, coluna da esquerda nital modificado I.

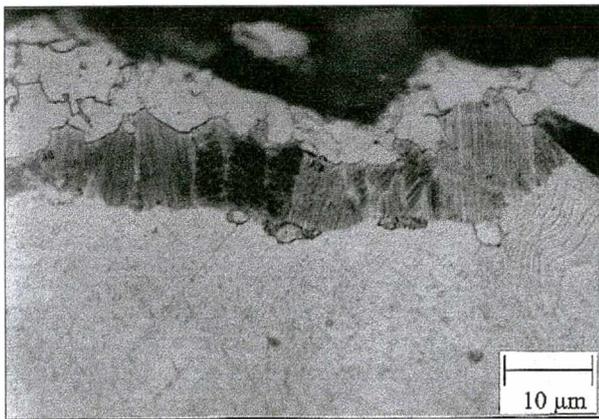
• Fe-0,64%C



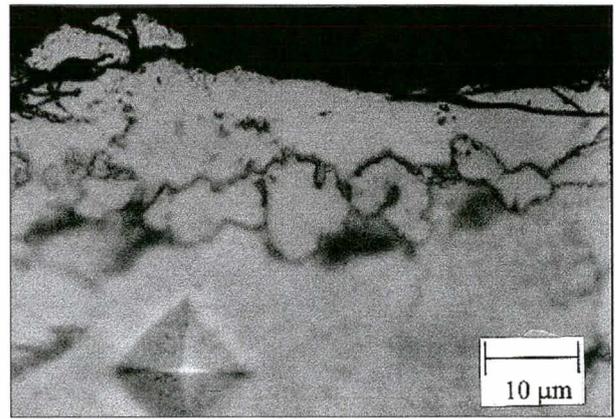
(a)



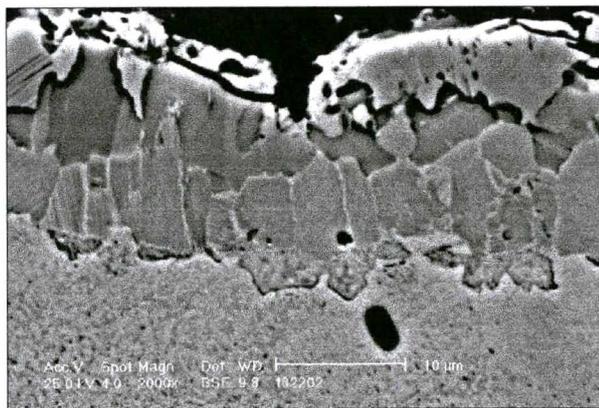
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 66 – Micrografias ópticas e eletrônica mostrando a evolução da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 570 °C com o tempo de tratamento. Coluna da direita 120 e coluna da esquerda 180 minutos de nitretação. (a) e (b) ataque nital 2%, (c), (d), e (e) nital modificado I.

Fases

A difratometria de raios-X para as ligas Fe-C revelou a presença de ϵ e γ' na camada de compostos para todos os tempos de nitretação a 570 °C, figuras 67 e 68.

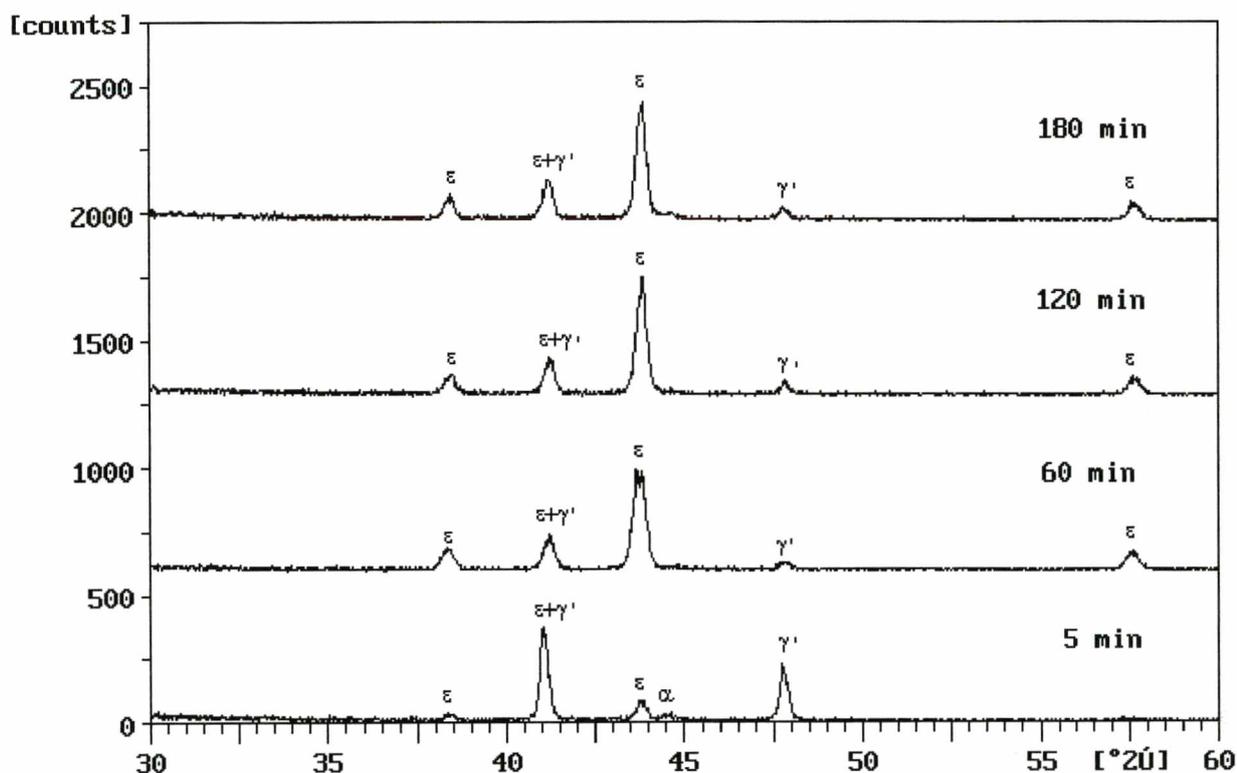
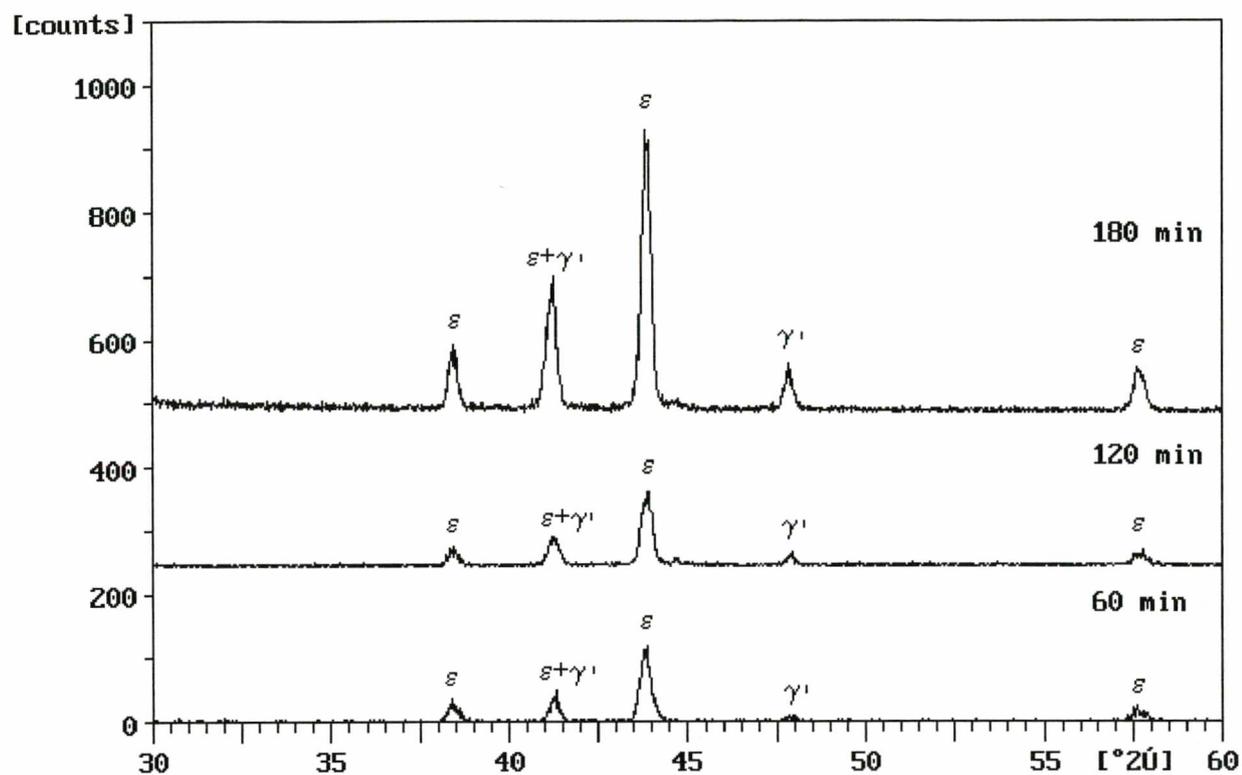
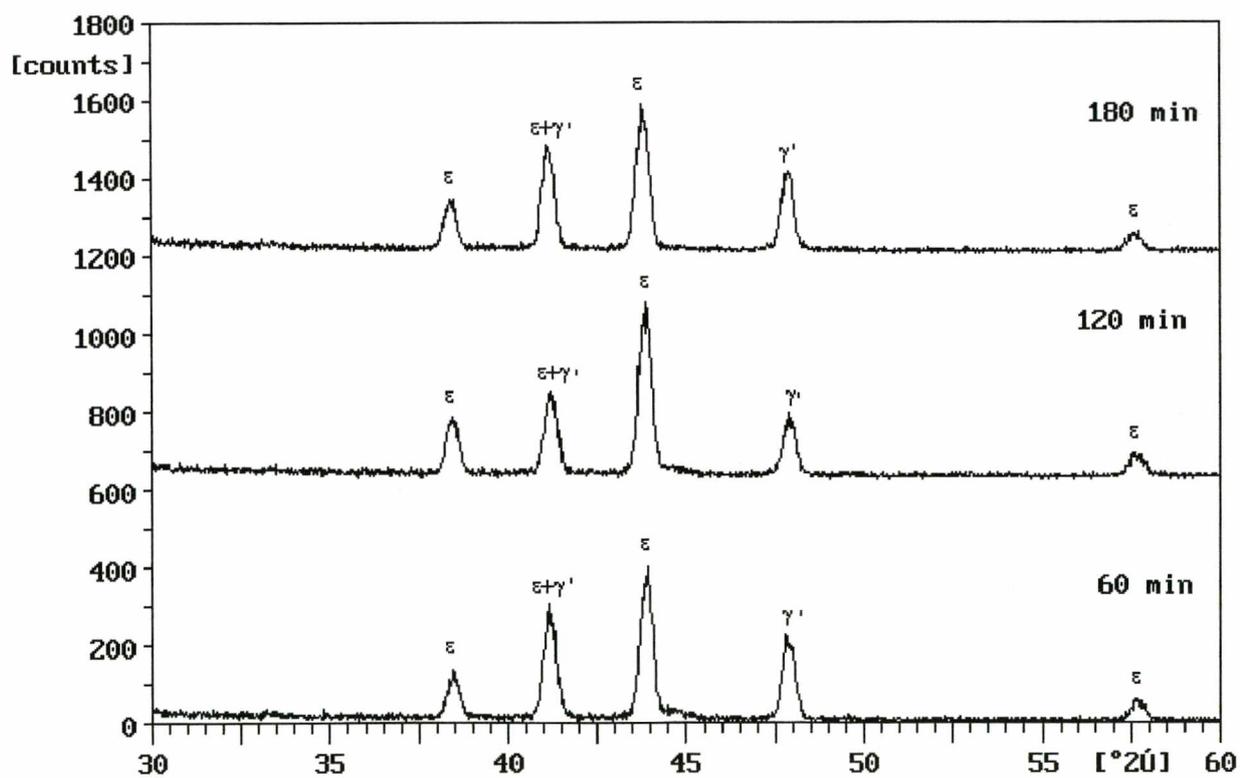


FIGURA 67 - -Difração de raios-X na liga Fe-0,08%C com o tempo de nitretação a 570 °C no plasma de 90% H_2 /10% N_2

Para as ligas Fe-0,08%C e Fe-0,34%C, nitretadas por 60 minutos na temperatura de 570 °C (camada de compostos inferior a 10 μm), observou-se que a intensidade relativa de ϵ ($2\theta \sim 43,8$) \gg que a intensidade relativa de γ' ($2\theta \sim 47,9$), enquanto para a liga Fe-0,64%C (maior teor de carbono na liga) a intensidade relativa de ϵ ($2\theta \sim 43,8$) é levemente superior a intensidade relativa de γ' ($2\theta \sim 47,9$). Uma possível explicação para este comportamento na liga Fe-0,64%C é a hipótese da superfície ser uma região bifásica.



(a)



(b)

FIGURA 68 – Difração de raios-X nas ligas nitretadas a 570 °C por plasma na mistura 90%N₂/10%H₂ (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C.

Porosidade

A camada de compostos das ligas Fe-C nitretadas na temperatura de 570 °C, comparadas com as obtidas a 540 °C, apresentaram um aumento na formação de microporos na região mais externa da camada, figuras 64 (f), 65 e 66 (a). Provavelmente, este aumento na microporosidade esteja associado a maior dissociação do nitrogênio molecular no plasma de N₂-H₂ na temperatura de 570 °C produzindo um aumento das espécies que contribuem para a nitretação. Este enriquecimento de nitrogênio na camada de compostos favorece a formação e o crescimento dos microporos [101].

Perfil de Microdureza

Os ensaios de microdureza realizados nas ligas nitretadas a 570 °C nos diferentes tempos de tratamento não revelaram diferença significativa na microdureza da camada de compostos (figuras 69 a 71). Na liga Fe-0,08%C não foi possível traçar o perfil de microdureza devido a camada se apresentar fina, desta forma foi caracterizada a dureza média da camada, figura 69.

O perfil de microdureza realizado abaixo da camada de compostos no começo da zona de difusão revelou uma queda na dureza, bastante evidente nas ligas Fe-0,34%C e Fe-0,64%C, com

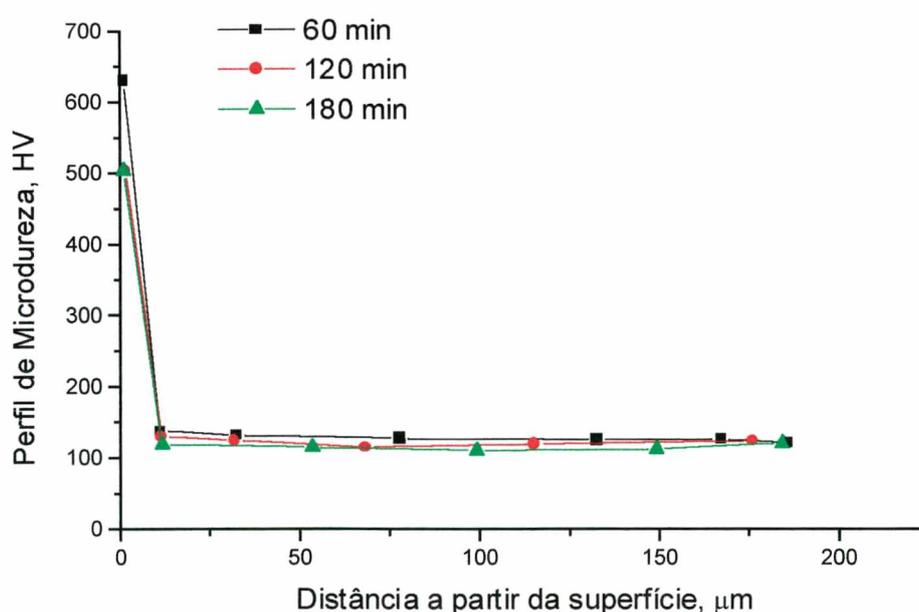
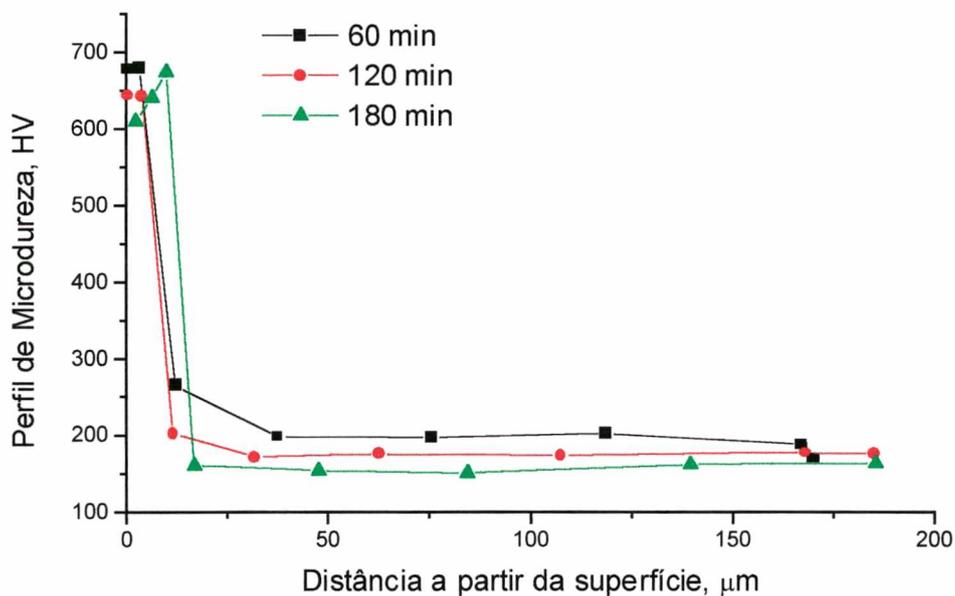
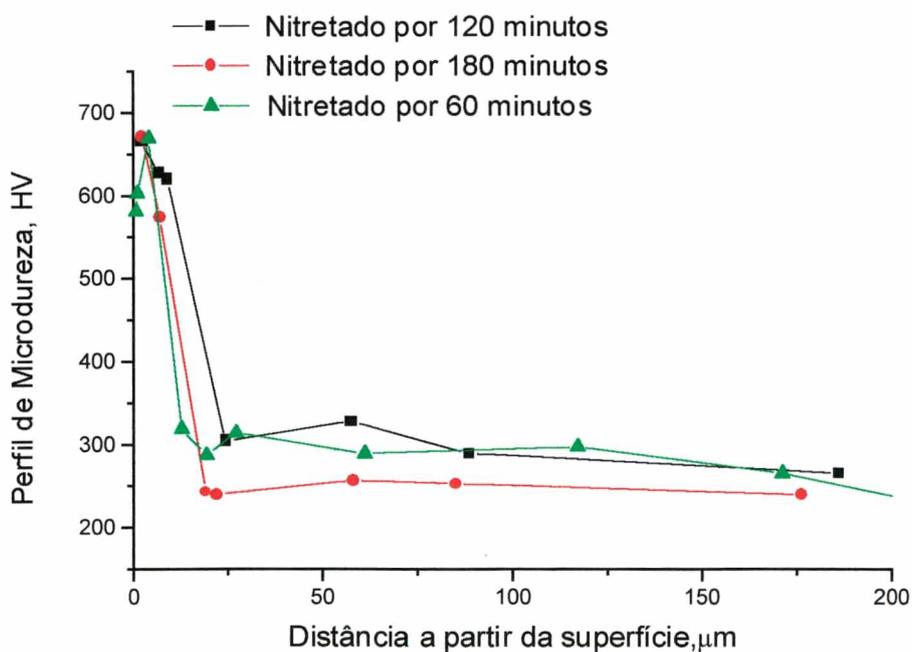


FIGURA 69 – Evolução da microdureza com o tempo de nitretação a 570 °C na liga Fe-0,08%C.

o aumento do tempo de nitretação como pode ser observado na figura 70. Esta queda na dureza nesta região deve estar associada a redistribuição do carbono durante a nitretação. Esta redistribuição pode ser atribuída a difusão do carbono a partir do substrato para a formação da camada de compostos.



(a)



(b)

FIGURA 70 – Evolução do perfil de microdureza com o tempo de nitretação a 570°C nas ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C.

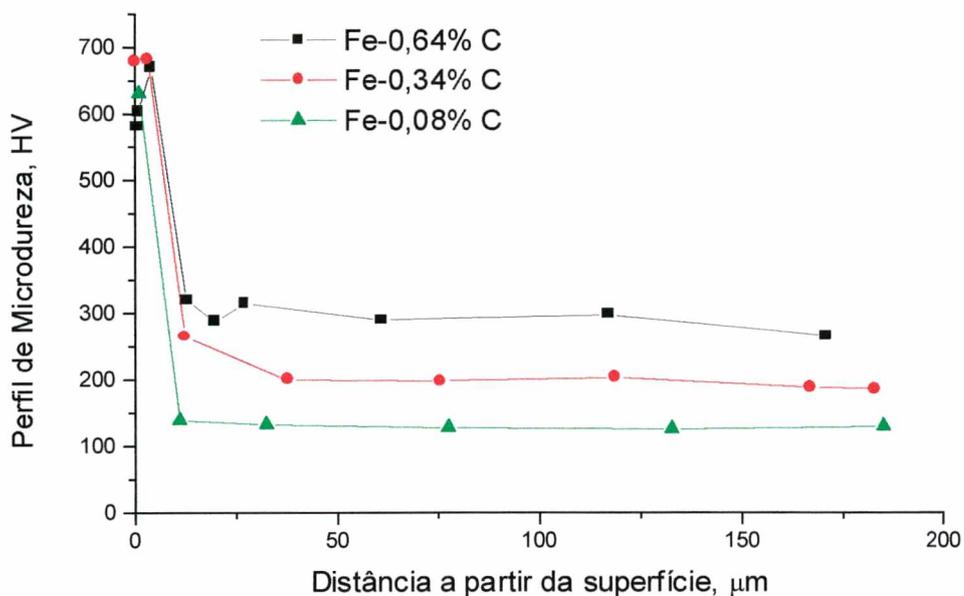


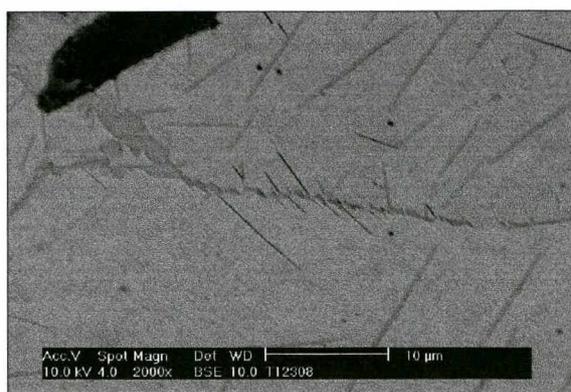
FIGURA 71 – Evolução do perfil de microdureza com o teor de carbono nas ligas para 60 minutos de nitretação a 570 °C

Zona de Difusão

A zona de difusão das ligas Fe-C nitretadas a 570 °C apresentou precipitados na forma de agulhas; γ' em grãos de ferrita e α'' em grãos de ferrita e no interior da perlita (figura 72 (a)), semelhante ao descrito na zona de difusão para a temperatura de 540 °C. Na liga Fe-0,08%C observa-se a formação da camada de compostos nos contornos de grão no interior da zona de difusão e a precipitação de agulhas de nitro (carboneto) a partir desta região (figura 72 (b)).



(a)



(b)

FIGURA 72 – Zona de difusão exibindo a precipitação de α'' no interior da perlita (a) e nitretos (nitrocarbonetos) a partir dos contornos de grão (b). Ataque nital modificado I.

4.3.2.3 Espessura e Crescimento da Camada – Temperatura 700^o C

As medidas de espessura das camadas de compostos e decorrente da austenita previamente formada foram obtidas em função do tempo de nitretação a 700 °C, para as ligas Fe-C, são apresentadas na figura 73. Nesta figura (73 (d)), também é apresentada a espessura da camada em função do teor de carbono nas ligas Fe-0,08%C, Fe-0,34%C e Fe-0,64%C para 60 minutos de nitretação.

De uma forma geral a avaliação das espessuras da camada austenítica nas várias ligas Fe-C, revelou uma relação entre o teor de carbono na liga e as camadas, isto é; o aumento do teor de carbono na liga aumenta a espessura da camada austenítica e a espessura da camada de compostos, figura 73 (d). Entretanto, com o aumento no tempo de nitretação observou-se um decréscimo na espessura da camada austenítica, e um aumento na camada de compostos bastante evidente nas ligas Fe-0,08%C e Fe-0,64%C.

Uma provável causa da diminuição da camada decorrente da austenita previamente formada para tratamentos de nitretação mais prolongados pode estar associada a dois fenômenos distintos. O primeiro, seria um processo de “denitretação” pela reação $2N \rightarrow N_2$ [43, 101], o que parece bastante provável pela intensa porosidade desenvolvida durante a nitretação a 700 °C como pode ser observado comparando as figuras 74 a 76. O segundo, é a redistribuição do carbono na região subjacente a camada austenítica onde, é ocorreu uma profunda descarbonetação a partir dos 120 minutos de nitretação, figura 73 (d). Este fato pode envolver além da redistribuição do carbono no material a sua difusão para a superfície através das irregularidades das camadas (camada de compostos e da austenita previamente formada).

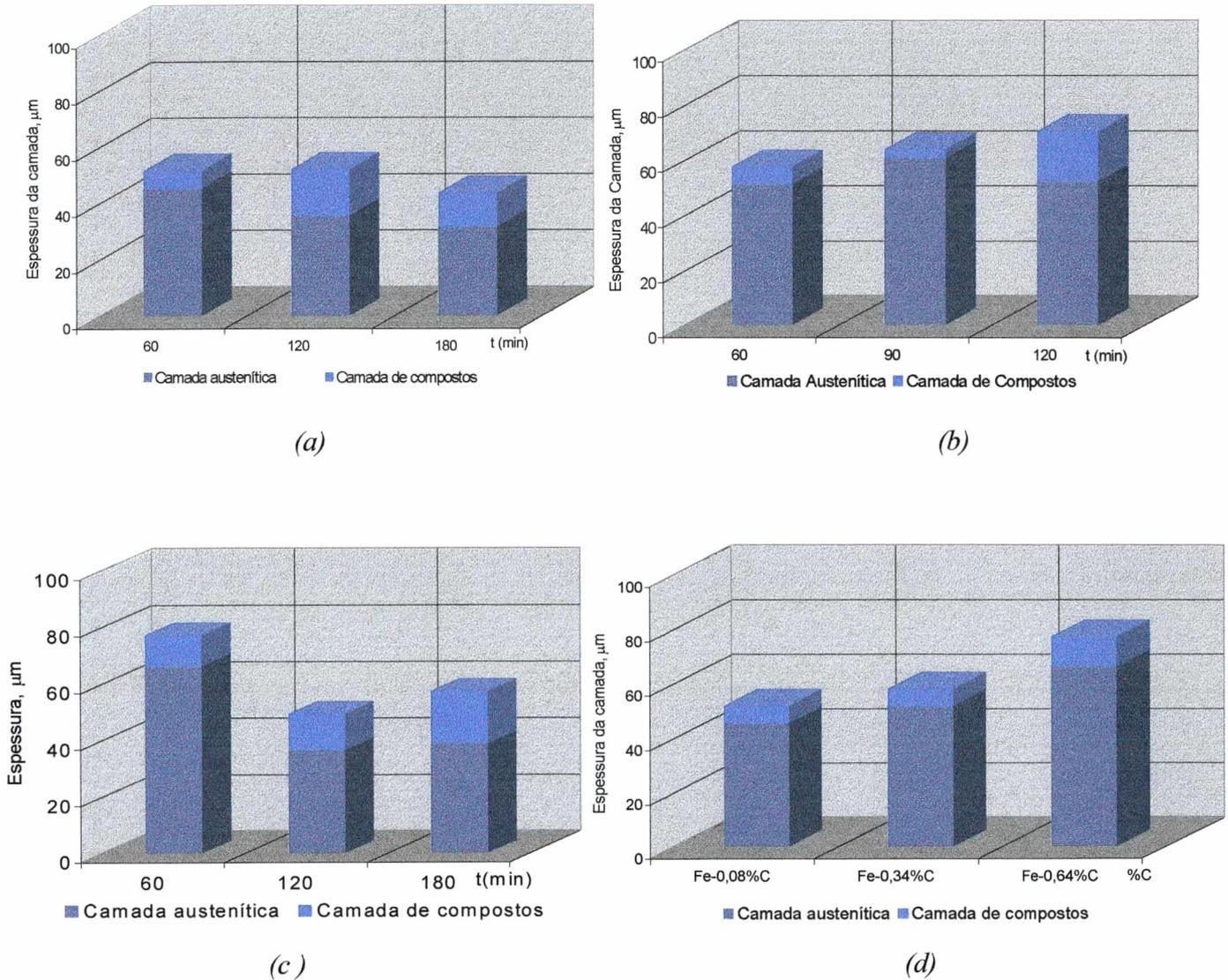
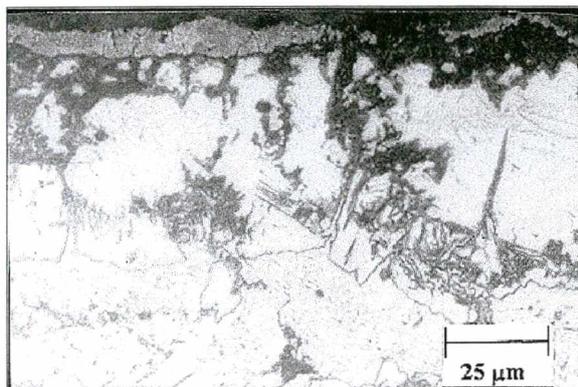
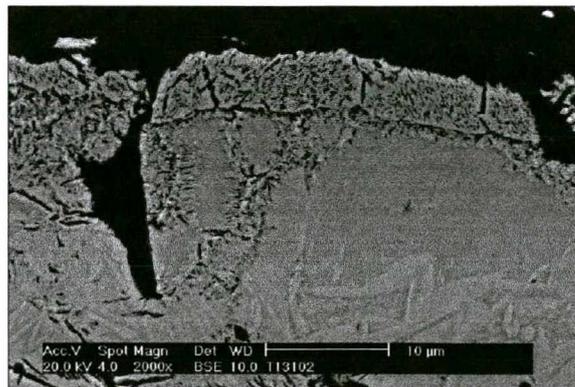


FIGURA 73 - Evolução da espessura da camada com o tempo de nitretação a 700° nas ligas, (a) Fe-0,08%C, (b) Fe-0,34%C e (c) Fe-0,64%C, e (d) com o teor de carbono na liga para 60 minutos de tratamento.

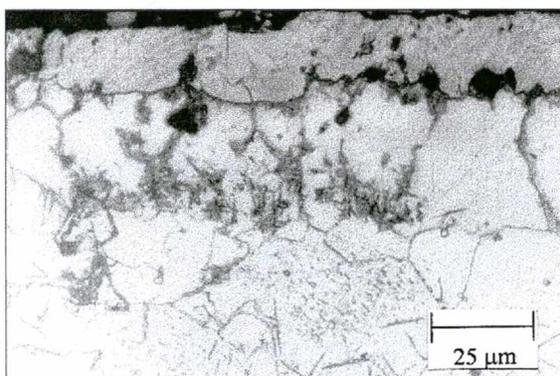
- Fe-0,08%C



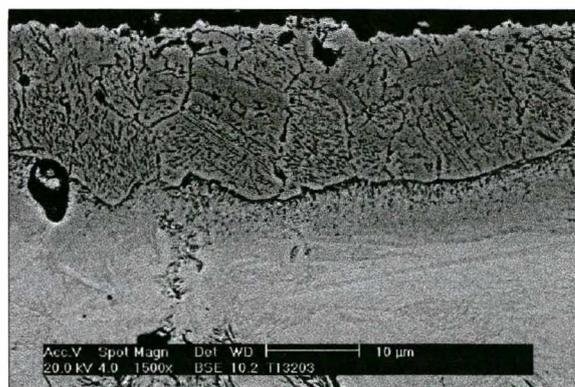
(a)



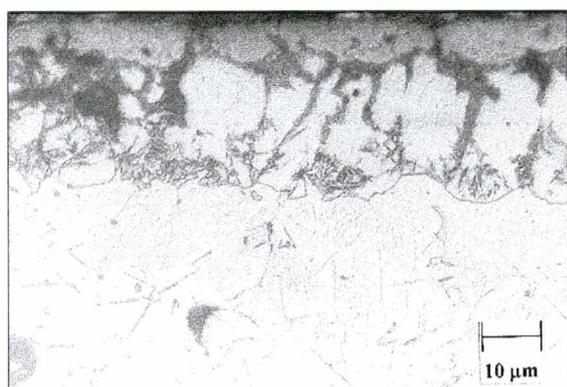
(b)



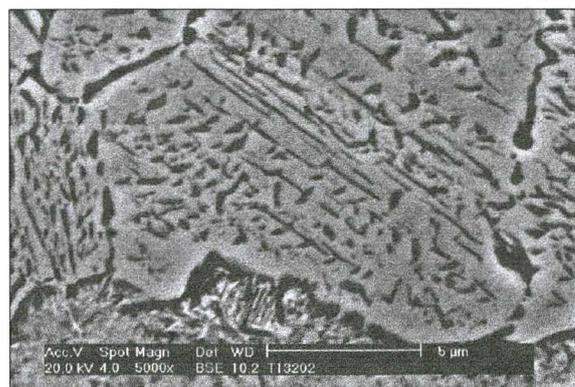
(c)



(d)



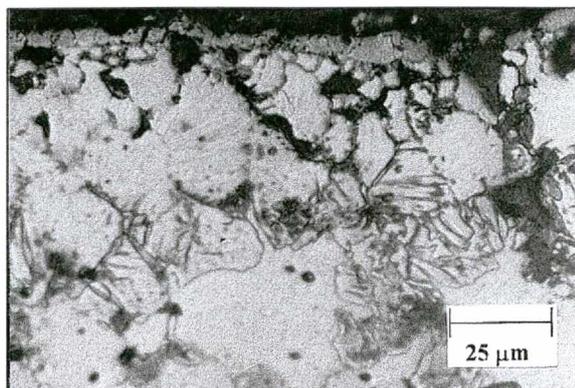
(e)



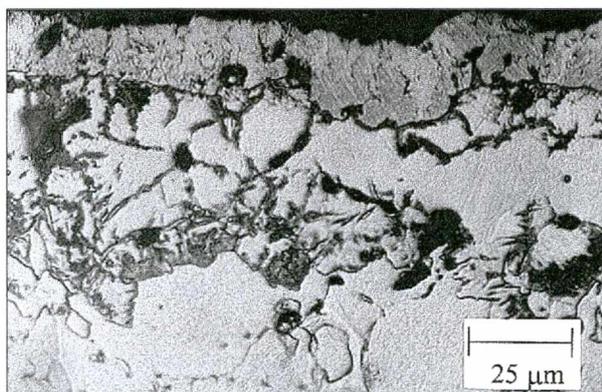
(f)

FIGURA 74 – Microscopia óptica e eletrônica da camada de compostos na liga Fe-0,08%C nitretada a 700 °C por: (a) e (b) 60 , (c), e (d) 120 e (e) 180 minutos. Na parte (f) micrografia eletrônica exibindo precipitados na camada de compostos. Ataque nital modificado I.

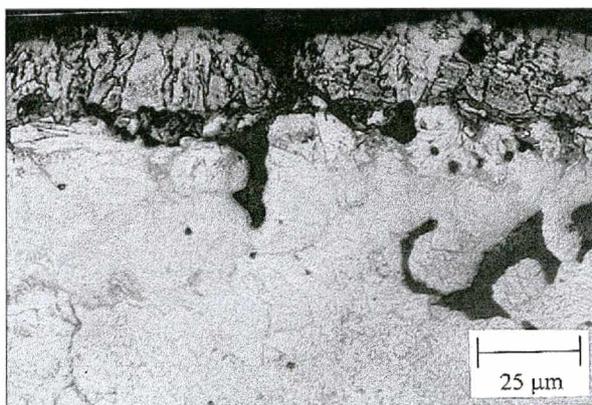
- Fe-0,34%C



(a)



(b)



(c)

FIGURA 75 – Microscopia óptica da camada de compostos na liga Fe-0,34%C nitretada a 700 °C por (a) 60, (b) e (c) 120 minutos de tratamento. (a) e (b) ataque nital 2%, (c) ataque nital modificado I.

- Fe-0,64%C

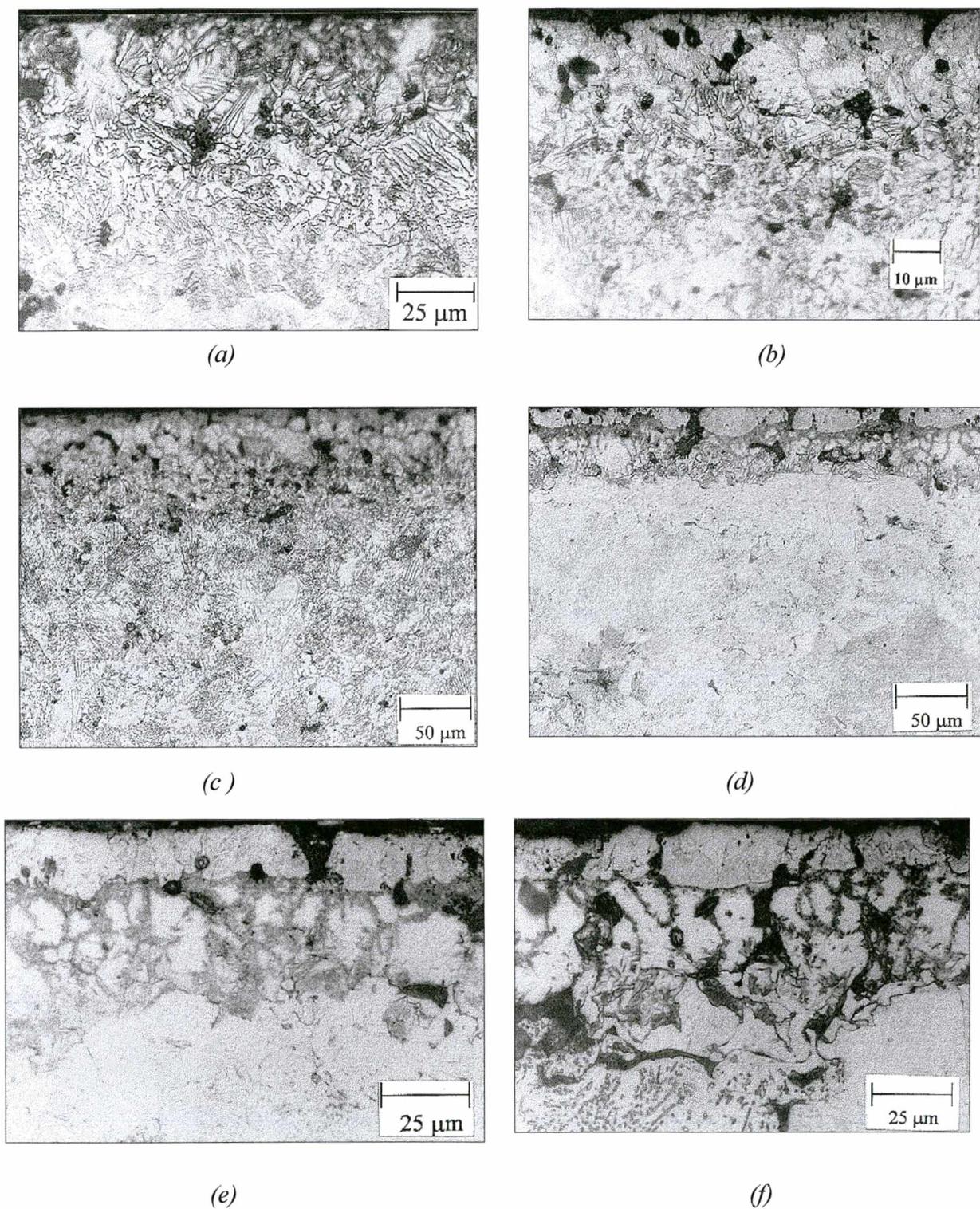


FIGURA 76 – Microscopia óptica da camada de compostos na liga Fe-0,64%C nitretada a 700°C por (a) 15, (b) e (c) 60 (d) e (e) 120 e (f) 180 minutos. Ataque nital 2%.

Fases

A difração de raios-X nas ligas Fe-C, nitretadas a 700°C , são apresentadas nas figuras 77 e 78. Pode-se observar nos difratogramas a fase γ' embora não seja uma fase estável nesta temperatura [78, 84]. Sua presença é resultado da decomposição de $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ (na matriz) e ou da decomposição da fase $\epsilon \rightarrow \gamma + \gamma'$ (na camada de compostos, conforme diagrama de fases apresentado na figura 8) que em temperaturas mais baixas, dependendo da concentração, deixam de ser estáveis [84].

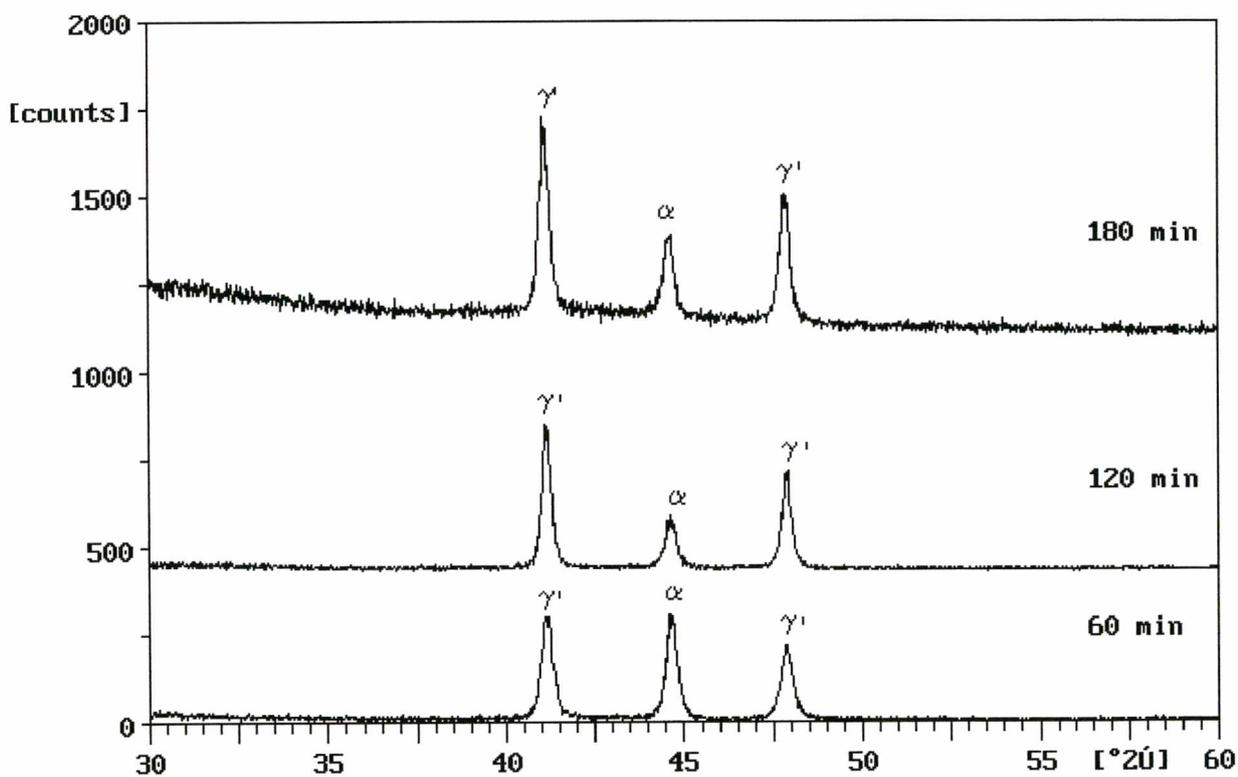
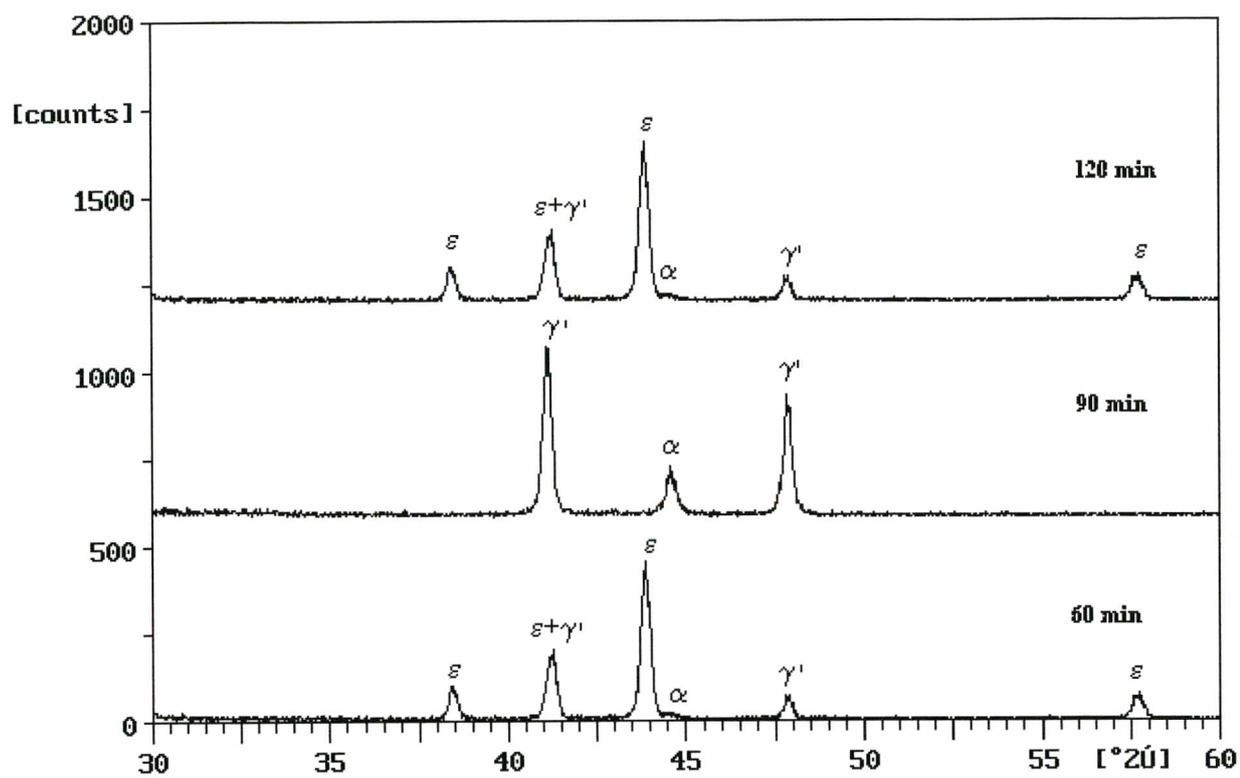
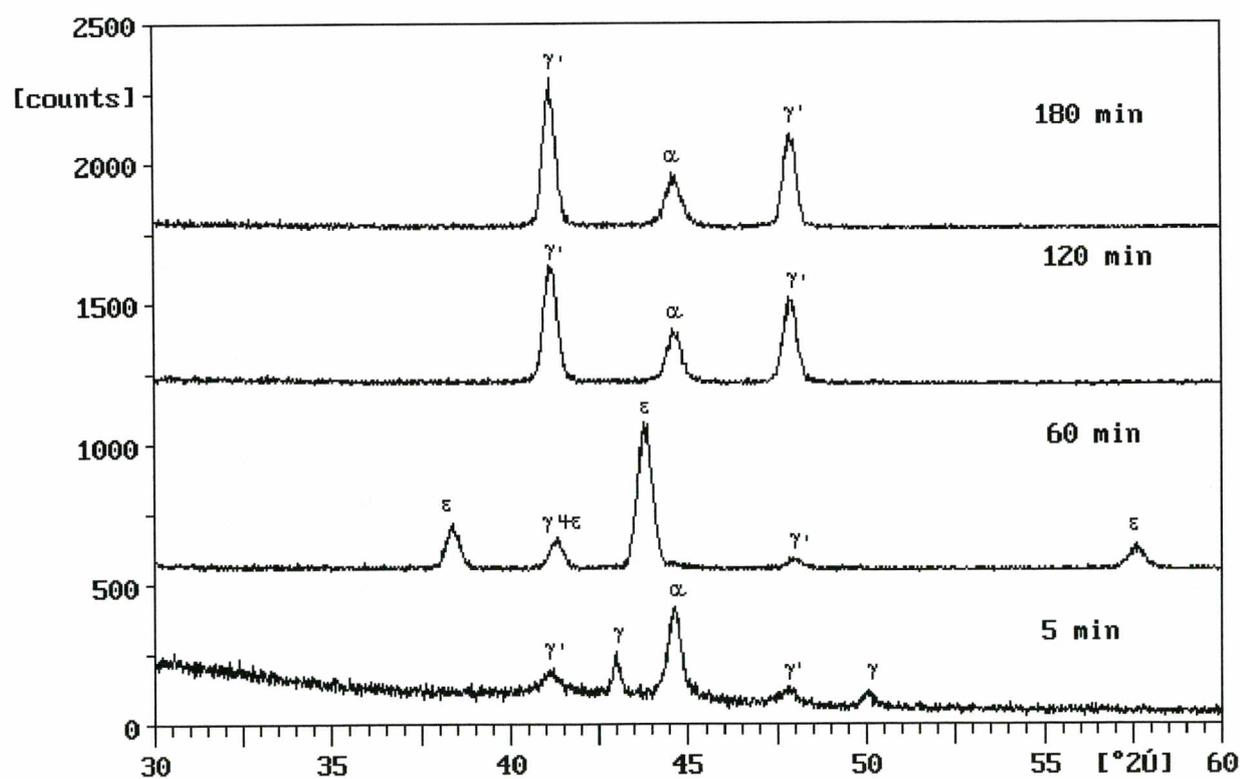


FIGURA 77 – Difração de raios-X na liga Fe-0,08%C nitretada a 700° em diferentes tempos de tratamento.



(a)



(b)

FIGURA 78 – Difração de raios-X nas ligas (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C nitretadas a 700 °C em diferentes tempos de tratamento.

Camada Austenítica

Nos aços carbono comuns, a austenita só é estável acima de 727°C [102], desta forma a formação da região de austenita em temperaturas mais baixas é resultante somente da difusão do nitrogênio para a liga (figura 8). Nos primeiros cinco minutos iniciais de nitretação é observada a presença de austenita, juntamente com ferro- α , como mostra o difratograma na figura 78 (b). Em 15 minutos de tratamento na liga Fe-0,64%C a camada decorrente da austenita já se encontra formada, enquanto a camada de compostos ainda não é observada completamente em toda a superfície da liga, figura 76 (a). Esta camada decorrente da austenita, apresenta uma microestrutura complexa após resfriamento lento. A transformação da austenita (sob resfriamento lento) resultou em martensita, austenita retida, misturas de nitretos e ferrita e fases de nitreto/carbonitreto com estrutura acicular em contorno de grão, figura 79.

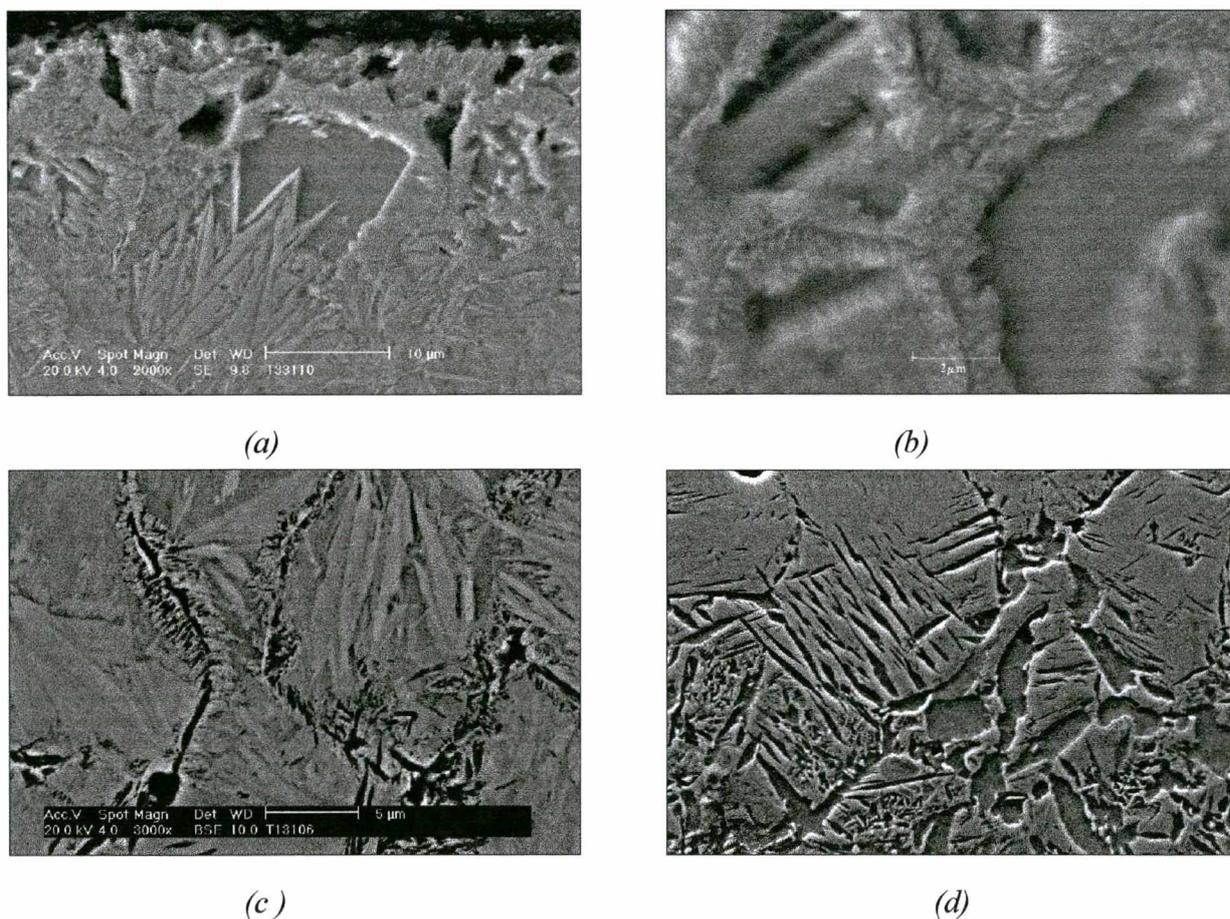


FIGURA 79 – Microestrutura obtida pela transformação da camada austenítica após resfriamento lento

Porosidade

A tendência para o nitrogênio atômico dissolvido na austenita combinar-se em moléculas de N_2 é bastante intensa na nitretação a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é manifestado, principalmente, na região da camada austenítica onde grandes poros e “canais” em contato com a superfície foram observados (figuras 18, 75, 77, e 79). Os “canais” em contato com a superfície externa podem produzir regiões ferrítica dentro da camada austenítica [101]. Na figura 80 podemos observar os danos causados na camada de compostos pela pressão do gás nitrogênio nos poros, acarretando no levantamento e rompimento da camada de compostos com a superfície subjacente.

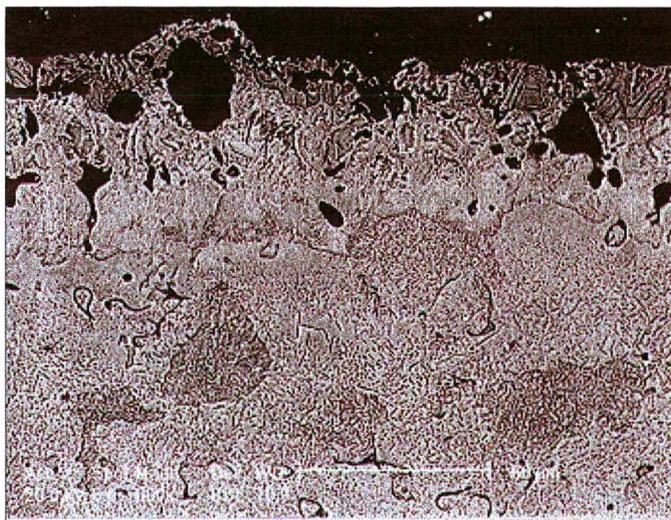


FIGURA 80 – Micrografia evidenciando a severa porosidade na camada decorrente da austenita previamente formada. Liga Fe-0,34%C nitretada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 minutos. Ataque nital modificado I

Perfil de Microdureza

O perfil de microdureza nas ligas Fe-C nitretadas na temperatura de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentados nas figuras 81 a 83. Eles revelaram uma queda na dureza na interface da camada de compostos, provavelmente associada as diferentes microestruturas.

O processo de decarbonetação para nitretação mais prolongada na região entre a camada austenítica decomposta e o começo da zona de difusão, primeiramente observado por metalografia óptica, ficou bastante evidente no perfil de microdureza com a queda na dureza nas ligas Fe-0,64%C e Fe-0,34%C, figuras 82 (a) e (b). Para a liga Fe-0,64%, nitretada por 180 minutos, em $61\mu\text{m}$ de profundidade, a queda na dureza ficou em torno de 64 HV com relação ao núcleo. Ao passo que em 120 minutos de nitretação, a diminuição na dureza ficou em torno de 30 HV (com relação ao núcleo) na profundidade de $54\mu\text{m}$ da superfície.

Na figura 83 é apresentada a evolução do perfil de microdureza com o teor de carbono nas ligas Fe-C para 60 minutos de nitretação. Nesta figura, fica evidenciado que a variação do teor de carbono na liga não possui praticamente influência na dureza da camada de compostos [3, 4, 36, 37]. Na liga Fe-0,64%C a menor dureza na camada de corrente da austenita previamente formada, pode estar associada a maior quantidade de austenita ocasionada pela maior concentração de carbono na liga.

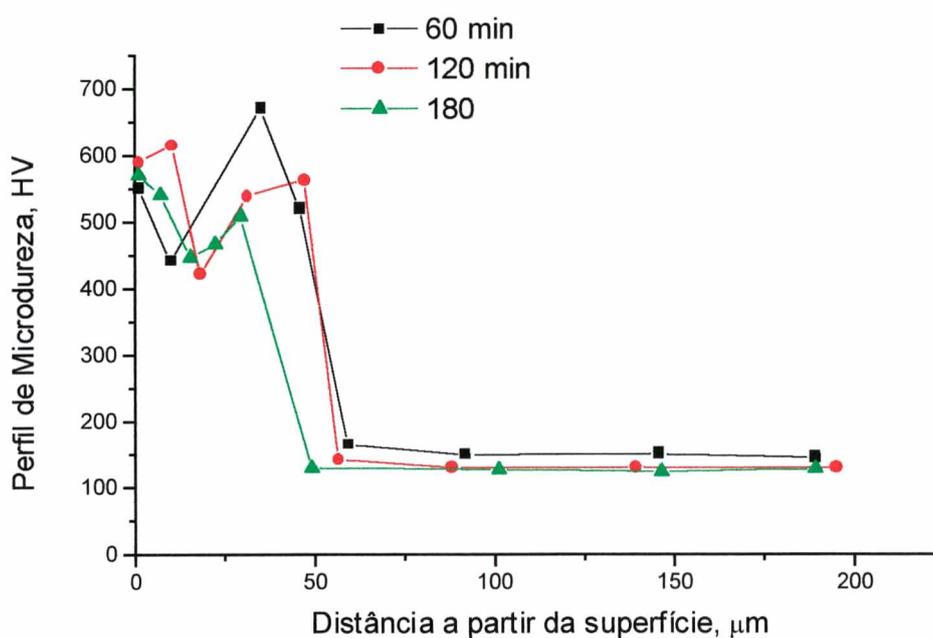
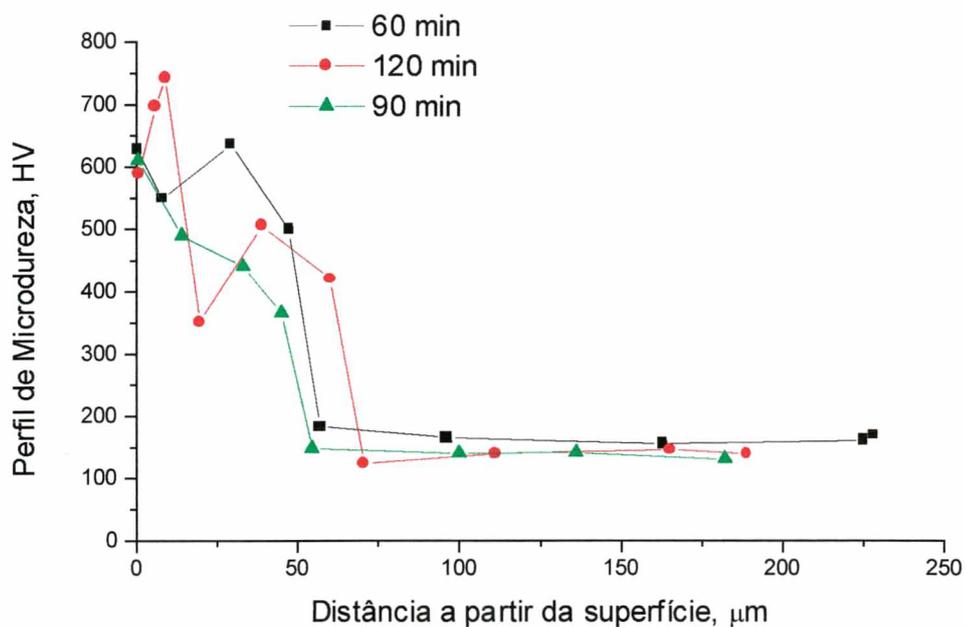
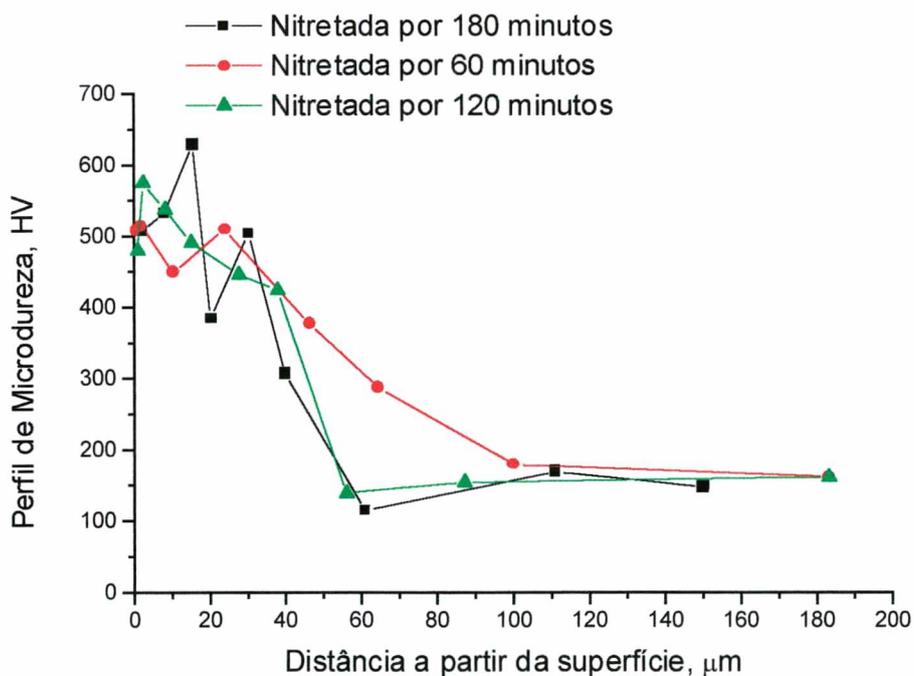


FIGURA 81 – Perfil de microdureza na liga Fe-0,08%C nitretada a 700 °C em diferentes tempos.



(a)



(b)

FIGURA 82 – Perfil de microdureza nas ligas nitretadas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes tempos, (a) Fe-0,34%C e (b) Fe-0,64%C

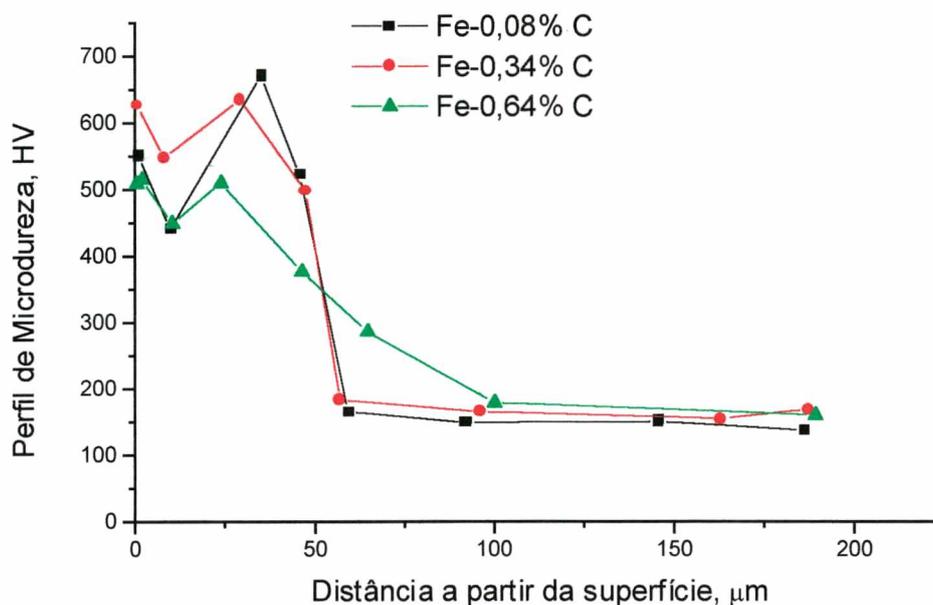


FIGURA 83 – Perfil de microdureza nas ligas Fe-C nitretadas a 700 °C por 60 minutos.

Zona de Difusão

Na zona de difusão das ligas Fe-0,34%C e Fe-0,64%C foi observado precipitados γ' na forma de agulhas no interior de grãos de ferrita, e α'' na forma de plaquetas, além dos grãos de ferrita e perlita, figura 84. Também é observada a esferoidização parcial da cementita, e um processo de decarbonetação nas nitretações mais prolongadas, bastante evidente na figura 76 (c) e (d).

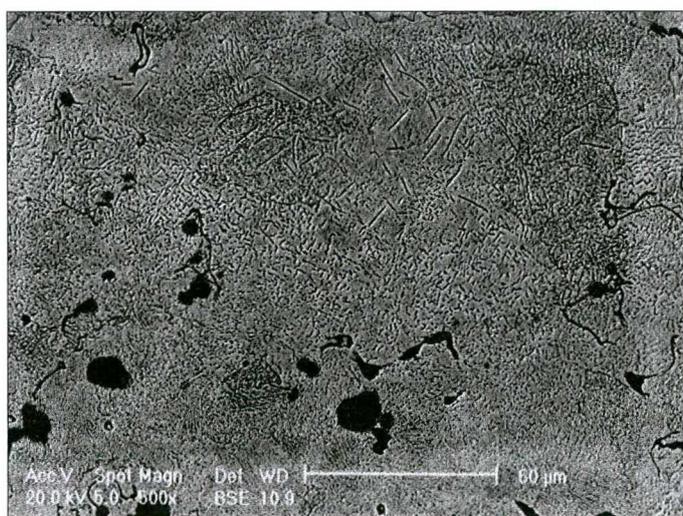


FIGURA 84 – Micrografia eletrônica exibindo os precipitados na zona de difusão na liga Fe-0,34%C nitretada a 700 °C por 120 minutos. Ataque nital modificado I.

4.4 Correlações

Com o resultado das análises obtidas nas diversas etapas deste estudo são apresentados no quadro 4 e 5, um resumo dos principais fenômenos envolvidos no processo resultante da variação das condições do tratamento. No quadro 4 são apresentados as correlações referentes a nitrocementação do ferro puro relativa as temperaturas de 540 e 570 °C, e no quadro 5 para a nitretação das ligas Fe-C nas temperaturas de 540 e 570 °C. Para a nitretação e nitrocementação austenítica as correlações não foram realizadas, devido a instabilidade da descarga como discutido no capítulo III.

Ferro puro nitrocementado	Camada de compostos				Zona de difusão	
	ϵ/γ'	Es	P	D	D	Es
↑ Temperatura	↓	↑↑	↑↑	*	↑	↑
↑ Teor de CH ₄ na mistura	↑	↑	↑	-	-	↑
↑ Tempo	↑	↑	↑	↓	*	↑↑

Quadro 4 – Efeito das variáveis da nitrocementação no ferro puro.

Legenda: Es, espessura; P, porosidade; D, dureza Vickers; *, não avaliado; -, pouco significativo; ↑ aumento; ↑↑, aumento significativo; ↓, diminuição

Ligas Fe-C nitretadas	Camada de Compostos				Zona de difusão	
	ϵ/γ'	Es	P	D	Di	Es
↑ Temperatura	↓	↑	↑	*	↓	*
↑ Teor de C na liga	#	↑	-	-	↑	*
↑ Tempo	+	↑	↑	↓	↓	*

Quadro 5 – Efeito das variáveis da nitretação das ligas Fe-C.

Legenda: Es, espessura; P, porosidade; D, dureza Vickers; Di, Dureza Vickers próxima a camada de compostos;*, não avaliado; -, pouco significativo; ↑ aumento; ↑↑, aumento significativo; ↓, diminuição, +; dependente do teor de carbono na liga, # dependente do tempo de tratamento.

Entre os parâmetros analisados na nitrocementação do ferro puro (quadro 4), o efeito da temperatura foi muito significativo no aumento da camada de compostos e na formação de microporos.

O aumento do tempo e porcentagem do gás CH_4 na mistura N_2/H_2 afeta significativamente as fases, promovendo o aumento de ϵ na camada de compostos. Contudo, a variação do teor de CH_4 na mistura não apresentou influência significativa na dureza da camada de compostos.

Na zona de difusão, o maior efeito foi com relação ao tempo de tratamento, com o aumentando significativo da profundidade.

Com relação as ligas Fe-C nitretadas (quadro 5), a temperatura e o tempo possuem efeito significativo na dureza na região subjacente a camada de compostos, microporosidade na camada e zona de difusão. A redistribuição do carbono abaixo da camada de compostos (zona de difusão) foi verificado pela diminuição na dureza. Além do aumento na microporosidade na parte mais externa da camada de compostos como também da zona de difusão o qual tornou-se mais evidente nas ligas com menor teor de carbono

A associação das fases com o teor crescente de carbono nas ligas revelou o surgimento de γ' entre a matriz e a subcamada ϵ na nitretação a 570°C nas ligas com maior teor de carbono. Ao passo que na nitretação a 540°C a fase na camada de compostos foi predominantemente ϵ .

Os ensaios de microdureza na camada de compostos das ligas Fe-C mostraram que o teor de carbono crescente nas ligas não apresenta influência significativa na dureza.

CAPÍTULO V

5. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

No desenvolvimento deste trabalho alguns assuntos mostraram-se interessantes de serem mais detalhadamente estudados afim de melhor conhecer os mecanismos envolvidos no processo de nitretação e nitrocementação. Como também a utilização de algumas técnicas experimentais de grande potencial, que infelizmente não puderam ser realizadas, ficando como sugestões para próximos trabalhos:

- Um estudo aprofundado sobre a microestrutura fina e micromorfologia das fases na camada de compostos,
- seguido da correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas, como por exemplo, as características das propriedades mecânicas de uma única fase ϵ e ou γ' e da fase dual $\epsilon + \gamma'$ na camada de compostos.
- Ensaio de nanodureza na camada de compostos e sua correlação com as fases.
- Análise da composição química das fases na camada de compostos.
- Estudo do efeito do resfriamento lento e da têmpera, após a nitrocementação e ou nitretação, nas fases na camada de compostos. No estudo realizado, foi utilizado o resfriamento lento após o tratamento. As amostras assim obtidas revelaram um favorecimento da transformação parcial de $\epsilon \rightarrow \gamma'$.

CAPÍTULO VI

6 Conclusão

- A principal diferença observada entre a nitretação das ligas Fe-C e a nitrocementação do ferro puro com relação aos parâmetros comuns aos dois tratamentos, se encontra no tempo. Na nitrocementação do ferro puro o aumento do tempo do tratamento promove a fração de ϵ na camada de compostos. Processo inverso foi verificado (com base nos resultados de difração de raios-X) na nitretação das ligas Fe-C, bastante evidente na temperatura de 570 °C.
- A diminuição da camada de compostos é associada principalmente a degradação da fase γ' e ou ϵ .
- No tratamento realizado a 540 °C a camada de compostos das ligas Fe-C nitretadas e do ferro puro nitrocementado é constituída quase que exclusivamente de ϵ .
- Nas ligas Fe-C a redistribuição do carbono na interface zona de difusão e a camada torna-se significativa com o aumento da temperatura e tempo de nitretação.
- O aumento da temperatura favorece a presença de pequenos poros na porção mais externa da camada de compostos como também o aumento na camada.
- O efeito do elemento carbono no aumento da camada de compostos é mais efetivo na nitrocementação do ferro puro, quando contido na mistura gasosa, do que na nitretação quando se encontra presente nas ligas Fe-C.
- Os ensaios de microdureza na camada de compostos, tanto na nitretação como na nitrocementação, revelaram que a variação do teor de carbono na mistura gasosa e na composição química das ligas Fe-C não interferiu na dureza da camada de compostos.

CAPÍTULO VII

7 Referências Bibliográficas

- [1] Source Book on Nitriding. American Society for Metals – Metals Park, Ohio – August, 1977, p. 1-27.
- [2] D. B. Clayton and K. Sachs. Reduction of “White Layer” on the Surface of Nitrided Components, Source Book on Nitriding– Metals Park, Ohio – August, 1977 p. 242-247.
- [3] Dawes C., Tranter D.F. and Smith C. G.. Reappraisal of Nitrocarburizing and Nitriding When Applied to Design and Manufacture of Non-alloy Steel Automobile Components, Metals Technology, v. 6, n.9, p. 345-353, 1979.
- [4] Dawes C.. Nitrocarburising and its Influence on Design in the Automotive Sector. Heat Treatment of Metals, v. 1, p. 19-30, 1990.
- [5] Rosso M. and Scavino G.. Ion-nitrocarburizing of PM steels – Influence of Temperature on Surface Layer Constitution and Characteristic. PM'94, p. 2181-2185, 1994.
- [6] Arroyo K. A. I..Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós: Estudo da Cinética, Modelação e Determinação Experimental. Tese de Doutorado - UFSC, 1992, CDT, PEMC, n. 0130.
- [7] Parente A. C. B., Sobral A. V. C., Klein A. N. K., Muzart J. L. R. and Franco C. V.. "Electrochemical Behavior and Microstructural Characterization of Plasma Nitrided Layers on Sintered Steels Containing Mo and Ni", Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, v. 4, part 13, p. 167-176, 1996.
- [8] Sobral A. V. C., Parente A. C. B., Muzart J. L. R. and Franco C. V.. "Influence of Si and Mo as alloy elements in the electrochemical corrosion of sintered ion-nitrided steel". Surface and Coatings Technology, v. 92 p. 10-15, 1997.
- [9] Costa H. B., Arroyo K. A. I. e Souza A. R.. Fracture Micromechanisms in Static Tensile Rupture of Plasma-Carbonitrided Sintered Iron. XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica. Caxambu, MG, 1 a 5 de setembro de 1997. Acta Microscopica, v.6, Supl. A, p. 188-189, 1987.

- [10] Costa H.B., Kühn-A. I. e Souza A. R.. Efeito da Nitretação e da Carbonitretação por Plasma sobre a Resistência à Fadiga de Ferro e Aço Sinterizados. 2o Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, organizado pela ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 12 a 17 de outubro de 1997, São Paulo, SP (Anais ainda não publicados; resumo na p. 127 do Programa do Congresso).
- [11] Edward A.. Tribology-Friction and Wear of Engineering Materials, ed. I.M. Hutchings, p. 225, 1992.
- [12] ASM Handbook, v. 4, p. 262, 1994.
- [13] Bell T., Kinall M. and Munstermann G.. Physical Metallurgy Aspects of The Austenitic Nitrocarburising Process, Heat Treatment of Metals, v. 14, n.2, p. 47-51, 1987.
- [14] Prenosil B.. Structures of Layers Produced by Bath Nitriding and by Nitriding in Ammonia Atmospheres With Hydrocarbon Additions, Härterei-Technische Mitteilungen, v. 20, n. 1, p. 41-49, 1965.
- [15] Bell T.. Ferritic Nitrocarburising, Heat Treatment of Metals, v. 2 p.39-49, 1975.
- [16] Somers M. A. J. and Mittemeijer E. J.. Model Description of Iron-Carbonitride Compound-Layer Formation During Gaseous and Salt-Bath Nitrocarburizing, Materials Science Forum, v. 102-104, p. 223-228, 1992.
- [17] Dawes C., Tranter D. F. and Reynoldson R. W.. Sub-atmospheric Oxinitrocarburising, Heat Treatment '73, The Metals Society, Book 163, p. 109-120, 1975. Referenciado em [4].
- [18] Cho, K. S. and Lee, C. O.. The Effects of Carbon on Ion-Nitriding, Journal of Engineering Materials and Technology, v. 102, p.229-233, 1980.
- [19] Rie K. T. and Lampe Th.. Effect of carbon on the Microstructure of Plasma Nitrocarburized Steels. Heat Treatment '84, The Metals Society, London, p. 33.1-33.7, 1985.
- [20] Lampe Th. and Rie K. T.. Z. Metallkde, n. 72 p. 269, 1981. Referenciado em [14].
- [21] D. Gerardin, H. Michel and Gantois M.. Scripta Met. n. 11 p.557, 1977. Referenciado em [14].
- [22] Somers M. A. J. and Mittemeijer E. J.. Formation and Growth of Compound Layer on Nitrocarburizing Iron: Kinetics and Microstructural Evolution, Surface Engineering, v. 3, p. 123-137, 1987.
- [23] Mittemeijer E. J.. Härterei-Technische Mitteilungen, v.36, n.2, p.57-67, 1981. Referenciado em [25].

- [24] Somers M. A. J. and Mittemeijer E. J.. Compound –Layer Formation During Gaseous Nitriding and Gaseous Salt-Bath Nitrocarburizing, *Harterei-Technische Mitteilungen*, v. 47, n. 1, p. 5-13, 1992.
- [25] Slycke J., Sproge L. and Gren Å.. Nitrocarburizing and The Ternary Fe-N-C Phase Diagram, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, n. 17, p. 122-126, 1988.
- [26] Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P. Vand Der Schaaf, P. J.. Morphology and Lattice Distortions of Nitrided Iron and Iron-Chromium Alloys and Steels, *Journal of Materials Science*, v.15, p. 3129-3140, 1980.
- [27] Rozendaal, H. C. F., Colijn, P. F., Mittemeijer, E. J..Morphology, Composition, and Residual Stresses of Compound Layers of Nitrocarburized Iron and Steels, *Surface Engineering*, v. 1 n. 1, p. 30-42, 1985.
- [28] Mittemeijer E. J., Straver W. T. M., Colijn P. F.. The Conversion Cementite→ ϵ -Nitride During The Nitriding of FeC-Alloys, *Scripta Metallurgica*, v. 14, p. 1182-1192, 1980.
- [29] Sproge, L. and Slycke J., Control of The Compound Layer Structure in Gaseous Nitrocarburising, *Materials Science Forum*, v.102-104, p. 229-242, 1992.
- [30] Edenhofer B.. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding, *Heat Treatment of Metals*, v. 1, p. 23-28, 1974.
- [31] Brophy J., H. Rose, M. Robert, Wulff J.. *Ciências dos Materiais 2 – Propriedades Termodinâmicas*, ed. LTC, p. 72, 1972.
- [32] M. T Norén and Kindbom L.. The Structure of Nitrided Quenched and Tempered Steels, *Stahl und Eisen*, v. 78, p. 1881-1891, Dec 1987. Referenciado por [17].
- [33] Metin E., Inal O. T.. Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding, *Journal of Materials Science*, v. 22 p. 2783-2788, 1987.
- [34] Rozeendaal H. C. F., Mittemeijer E. J., Colijn P. F. and Van Der. Schaff P. J.. *Metal. Trans. A*, v. 12 A 395, 1983. Referenciado em [23].
- [35] Rie K. T. and Schnautbaum F.. Influence of Pulsed d.c. Glow-Discharge on the Phase Constitution of Nitride Layer During Plasma Nitrocarburising of Sintered Materials, *Materials Science&Engineering*, v. A140, p. 448-453, 1991.
- [36] Karamis, M. B.. Tribological Behaviuor of Plasma Nitrided 722M24 Material Under Dry Sliding Conditions, *Wear*, n. 147, p. 385-399, 1991.
- [37] Karamis, M. B.. Some Effects of The Plasma-Nitriding Process on Layer Properties, *Thin Solid Films*, v. 217, p. 38-47, 1992.

- [38] Wahl G. and Alwart S.. Improved Corrosion Resistance Obtained Through Replacement of Chromium With Nitrocarburizing, *Heat Treatment of Metals*, v.22; n. 3 p.65-73, 1995.
- [39] Dawes C., Tranter D. F. and Smith C. G.. Nitriding Non –alloy Steel Components, *Heat Treatment of Metals*, n. 1, p. 1-4, 1980.
- [40] Shi Li, Manory R. and Hensler J. H.. Compound Layer Growth and Compound Layer Porosity of Austenite Plasma Nitrocarburised Non alloyed Steel, *Surface & Coating Technology*, v. 71, p. 112-120, 1995.
- [41] Staines A. M.. A New Development in Gaseous Nitriding, *Heat Treatment of Metals*, v. 3, p. 72-74, 1994.
- [42] Yasumaru Naoki, Formation of Austenite and Martensite in the Surface Layer of Pure Iron with Ion-Nitriding, *Materials Transactions, JIM*, v. 33, p. 7-14, 1992.
- [43] Mittemeijer E. J., Maarten van Rooyen, Wierszyllowski I. Rozendaal H. C. F. and Colijn P. F.. Tempering of Iron-Nitrogen Martensite, *Zeitschrift. Metallkunde*, v. 74, n.7, p. 473-483, 1983.
- [44] Kiessling L.. The Constitution of Hardened Surfaces Produced by Low-Temperature Carbonitriding (Austenitic Nitrocarburising), *Heat Treatment of Metals*, n.4, p. 95-99, 1978.
- [45] Cherry F. K.. Austenitic Nitrocarburising, *Heat Treatment*, n.1 p. 1-5, 1987.
- [46] ASM Handbook. Powder Metallurgy, v. 7, p.454, 1995.
- [47] Bocchini G. F., Molinari A and Tesi B.. Ion-Nitriding of Sintered Steels – Present Situation and Perspectives, *Met. Powder Rep.*, Nov. 1990/Feb 1991, p. 772-778, n.257.
- [48] Stagno E., Pinasco M. R., Palombarini G. Ienco M. G. and Bocchini G. F.. Behavior of Sintered 410 Low Carbon Steels Towards Ion Nitriding, *Journal of Alloy and Compounds*, v. 247, 172-179, 1997.
- [49] Rosso M. and Scavino G.. Ion – Nitrocarburizing of PM Steels – Influence of Temperature on Surface Layer Constitution and Characteristics, *Powder Metallurgy*, p. 2118-2184, 1994.
- [50] Rie K.T, Lampe Th., Eissenberg St., Surface Treatment of PM-Materials by Plasma Nitrocarburizing, *International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, Dusseldorf, Germany, Part I – Verlag*, p. 361-364, 1986.
- [51] Biran W. J. and Causton R. J.. Surface-Hardenable Heat Treat P/M Steels, *Heat Treatments*, p. 33-36, 1992.
- [52] Rembges Wolfgang and Zimmermann Wolfgang, Influence of Material and Density upon Ionitriding of P/M Parts. *Proc. Conf. Advances in PM Particulate Materials, MPIF & American PM Institute*, p. 41-54, 1992.

- [53] Rosso M. L. P. and Scavino G.. Studies on Ion-Nitriding of Sintered Steels, Powder Metallurgy Conference e Exhibition, San Diego, June 11-14, 1989, v.1, p. 265-279.
- [54] Rosso M. L. P, Scavino G. and Ubertaini, G., Nitrocarburizing Ferrous PM Materials at Low Temperatures, Powder Metallurgy, p. 42-47, 1992.
- [55] Kölbe J.. Die Nitridschichtbildung bei der Glimmnitrierung, Westd. Verlag Köln, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, n. 1555, 1965.
- [56] Keller. K., Schichtaufbau Glimmnitrierter Eisenwerkstoffe, Härt.-Tech. Mette., v. 26, n. 120-130, 1971.
- [57] Lampe Th., Eissenberg S. and Laudien G.. Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising, Surface Engineering, v.9, n.1 p. 69-76, 1993.
- [58] Tibbet G. G.. Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding, J. Appl. Phys., n. 45, p. 5072-5073, 1974.
- [59] Ricard A. J., Michel H. and Gantois M.. Excited State of Plasma for Steel Surface Nitriding, Proc. 1 st Int. Conf. On Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, FRG, 83-90, 1988.
- [60] Cunha R. A .Martins. Nitretação de Aço de Baixo Carbono em Pós-Descarga. UFSC – Dissertação Mestrado, 1998.
- [61] Dexter, A. C., T. Farrel, M. I. Lees, and B. J. Taylor. The Physical and Chemical Processes of Vacuum and Glow Discharge Carburizing. Proc. Intern. Seminar on Plasma Heat Treatment, Senlis, France, 1987, PYC Edition, Partenkirchen, p. 53-71, 1987.
- [62] Zhao Yuyuan, Zhang Zhonglin, Chen Shuyuan and Wang Dayong. Mechanism and Kinetic Model of Carbon Supply in Plasma Carburizing. Proc. Conf., Heat Treatment and Surface Engineering, p. 89-93, 1988.
- [63] Figueiredo R. S. and Drago V.. Mössbauer Study about Iron Nitrides Formation in Ion-Nitriding Processes At Low Temperatures, Solid State Communications, v. 80, n. 9, p. 757-760, 1991.
- [64] Booth M., Farrel T. and Johnson R. H.. The Theory and Praticce of Plasma Carburising, Heat Treatment of Metals, n.3, p. 45-52, 1983.
- [65] Bell T. and Staines A. M.. A Laboratory investigation of Plasma Carburizing in Hidrogen-Methane Mixtures, High Temperature Technology, v.1, n.4 p. 209-214, 1983.
- [66] Hombeck F. and Bell T.. Environmentally Harmless Plasma Thermochemical Processes, Surface Engineering, v. 7,n.1, p. 47-52, 1991.

- [67] Grube W. L. and Gay J. G.. High-Rate Carburizing in Glow-Discharge Methane Plasma, *Metalurgical transactions A*, v. 9 A, p.1421-1429, 1978.
- [68] Edenhofer B., Conybear J. G. and Legge G. T.. Opportunities and Limitations of Plasma Carburising, *Heat Treatments of Metals*, n.1, p. 6-12, 1991.
- [69] Staines A. M., Bell T. and Bergmann H. W.. Carbon Mass Transfer Effects During Plasma Carburising, *Heat treatment'84. The Metals Society*, Book 312, p. 48.1-48.9, 1984.
- [70] Shi Li., Manory, R. R, Hensler, J. H.. Compound Layer Growth and Compound Layer Porosity of Austenite Plasma Nitrocarburising Non Alloyed Steel, *Surface Coating & Technology*, n. 71, p. 112-120, 1987.
- [71] Sun Y. and Bell T.. Computer Prediction of Threshold Nitriding Potential Curves, *Heat treatment*, n.2 p. 43-49, 1997.
- [72] Michel H., Czerwicz T., Gantois M. Ablitzer D. and Ricard A.. Progress in The Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding, *Surface Coating Technology*, v. 72, n.1-2, p. 103-111, 1995.
- [73] Fancey K. S., Leyland A. Egerton D. Torres D. and Matthews A.. *Surface and Coating Technology*, n. 76-77, p. 694-699, 1995.
- [74] Sun Y. Bell T.. A numerical Model of Plasma Nitriding of Low Alloy Steels, *Materials Science and Engineering*, v. 224A, p. 33-47, 1997.
- [75] Rothery W. H.. *Estruturas das Ligas de Ferro*, ed. Edgar Blücher-Universidade de São Paulo, p. 16-19, 1968.
- [76] Thelning K-E.. *Steel and Its Heat Treatment*, ed. Butterworths, 2^a ed, p.1-14. 1984.
- [77] Hansen M.. *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*. MacGraw-Hill Book Company, p. 671, 1958.
- [78] A. E. Vol. *Handbook of Binary Metallic Systems: Structure and Properties*, v.1, p.558-568, 1966. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations.
- [79] Kontorovich, I. E. and A. A., *Izvestiya Na SSSR, OTN*, n. 11, p. 1675, 1949. Referenciado em [77].
- [80] Kontorovich, I. E. and A. A.. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 20 (1), p. 53, 1950. Referenciado em [77].
- [81] Kontorovich, I.E. and A. A. .. *Izvestiya Sektora Fizico-Khimicheskogo Analiza*, v.19, p. 498, 1948. Referenciado em [77].
- [82] Jack K. H.. *The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ - Phase Iron Nitrides*, *Acta Cryst.*, n. 5 p. 404-411, 1952.
- [83] Burdese A.. *Metallurgia Italiana*, v. 8, n. 47, p. 357, 1955.

- [84] Naumann V. F. K. and Langenscheid G.. Beitrag zum System Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Guppe E. n. 2619, p. 677-682, 1965.
- [85] Colijn P.F. et al.. Sonderbände der Praktischen Metallographie, n. 12, p. 81-91, 1981. Referenciado em [25].
- [86] Wells A.. PhD thesis, D44 522/83 University of Liverpool, Liverpool, U.K., March 1982. Referenciado em [25].
- [87] Wells A. and Bell T.. Structural Control of the Compound Layers Formed During Ferritic Nitrocarburising in Methanol/Ammonia Atmospheres, Heat Treatment of Metals, v. 10, n.2, p. 39-44, 1983.
- [88] Hong Du and Mats Hillert. In Assessment of the Fe-C-N System, Zeitschrift. Metallkunde, v. 82, H.4, n. 310-316, 1991.
- [89] Dashfield, D. A.. Nitriding: Some Problems and their Solutions, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, p. 256-258, 1977.
- [90] Somers M. A. J., Colijn P. F., Sloof G. and Mittemeijer E. J.. Microstructural and Compositional Evolution of Iron Carbonitride Compound Layers During Salt Bath Nitrocarburizing, Zeitschrift. Metallkunde, p. 33-43, 1990.
- [91] Subbarao E. C. Chakravorty D., Merriam M. F., Raghavane V. e Singhal L.K.. Experiências de Ciências dos Materiais, ed. da Universidade de São Paulo, p. 183, 1973.
- [92] Hirschheimer L. R.. Eng. Divisão de Tratamentos Térmicos-BRASIMET –SP. Conversa informal, 1997.
- [93] Kovacs W, and Russell W.. Introduction to Ion Nitriding What is it? Why is it Used? Where is it Used? Ion Nitriding – Conference Proceedings – ASM International, Cleveland, Ohio, USA, 15-17 September, p. 9-17, 1986.
- [94] H. Michel, M. Foos and Gantois M.. Metallurgical Characterization of Plasma Induced ϵ - Iron Carbonitride Layers, Ion Nitriding – Conference Proceedings – ASM International, Cleveland, Ohio, USA, 15-17 September, p.117-125, 1986.
- [95] H. Michel. Nitration de Surface Metalliques, Journees D'etudes "Oleron 87", p. 465-486, 1987.
- [96] Y. Nokuti, N. Nishida, and N. Ohashi. Formation of Fe_3N , Fe_4N and $Fe_{16}N_2$ on the Surface of Iron. Metallurgical Transactions A, v.6 A, p. 773–784, 1975.
- [97] Somers M. A. J. and Mittemeijer E. J.. Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evolution of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 27 A p. 57 – 74, 1995.

- [98] Habraken L. and Brouwer J. L.. De Ferri Metallographia, Centre National de Recherches Métallurgiques CNRM- Presses Académiques Européennes S.C. Bruxelles, Book, v.1 p. 213-217, 1966.
- [99] Cohen, M. and Wayman, C. M.. Metallurgical Treatises, eds. J.K. Tien and J.F. Elliot, TMS-AIME, Warrendale, p.445, 1981.
- [100] Doremus R. H. and Hoch E. F.. The Precipitation of Carbon from Alpha-Iron I. Electronmicroscopic Study, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, v.218, 591-596, 1960.
- [101] Slycke J. and Sproge L.. Kinetics of The Gaseous Nitrocarburising Process, Surface Engineering, v. 5, n. 2, p.125-140, 1989.
- [102] Chiaverini, V.. Aços e Ferros Fundidos. 6ª edição, ABM, p. 32, 1990.