



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

ESTUDO DO PROCESSO DE
NITROCEMENTAÇÃO POR PLASMA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR.

HELOISA REGINA TURATTI SILVA

Orientador: *CARLOS V. SPELLER*

Coorientadora: *PAOLA EGERT*

FLORIANÓPOLIS, 05 DE JUNHO DE 2003.

INDICE

| | |
|--|------|
| Resumo | - 1 |
| Abstract | - 2 |
| 1– Introdução | - 3 |
| 2 - Aspectos Teóricos | - 5 |
| 2.1 - Nitrocementação Por Plasma | - 7 |
| 2.1.1 - Camadas Nitrocementadas | - 7 |
| 2.1.2 - Mistura Gasosa | - 8 |
| 2.1.3 - Temperatura do Processo | - 10 |
| 2.1.4 - Mecanismos de Absorção dos Elementos Intersticiais | - 10 |
| 2.2 – Catalise de Superfície | - 23 |
| 3 - Etapa Experimental | - 25 |
| 3.1 - Tratamentos de Nitrocementação | - 25 |
| 3.2 - Configurações de Trabalho | - 26 |
| 3.2.1 – Configuração de volume | - 26 |
| 3.2.2 – Configuração de Superfície | - 27 |
| 3.3 - Análise do Plasma | - 28 |
| 3.3.1 – Espectrometria de Massa | - 28 |
| 3.3.1.1 – Energia de Ionização das Espécies | - 29 |
| 3.3.2 – Espectrofotometria de Infravermelho | - 35 |
| 3.3.2.1 – O Ensaio | - 37 |
| 3.3.2.2 – Metodologia | - 38 |
| 3.3.3 – Espectroscopia Ótica | - 39 |
| 3.3.3.1 – Espécies analisadas | - 41 |
| 3.4 - Análise do Material | - 42 |
| 3.4.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) | - 42 |
| 3.4.2 - Difractometria de Raios-X | - 42 |
| 3.5 – Material Analisado | - 42 |
| 3.5.1 – Forma das Amostras | - 42 |
| 3.5.2 – Composição das Amostras | - 43 |
| 3.6 – Procedimentos experimentais | - 45 |
| 3.6.1 – Tratamento das Amostras | - 45 |

| | |
|--|-------|
| 3.6.2 – Detecção das Espécies Formadas no Plasma | - 47 |
| 3.6.2.1 - Mistura Gasosa | - 47 |
| 3.6.2.2 - Temperatura | - 48 |
| 3.7 - Considerações Sobre Erros | - 48 |
| 4 - Resultados e Discussões | - 50 |
| 4.1 - Caracterização Microestrutural | - 50 |
| 4.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura | - 50 |
| 4.1.1.1 - Variação de Metano | - 50 |
| 4.1.1.2 - Variação de Temperatura | - 58 |
| 4.1.2 - Difractometria de Raios-X | - 65 |
| 4.2 - Diagnostico de Plasma | - 67 |
| 4.2.1- Espectrofotometria de Infravermelho | - 67 |
| 4.2.2 - Espectrometria de Massa | - 72 |
| 4.2.2.1 – Metano, CH ₄ (m/z = 16 u; 15 eV) | - 72 |
| 4.2.2.2 – Hidrogênio, H ₂ (m/z = 2 u; 70 eV) | - 76 |
| 4.2.2.3 – Nitrogênio, N ₂ (m/z = 28 u; 18 eV) | - 80 |
| 4.2.2.4 – Amônia, NH ₃ (m/z=17 u; 17 eV) | - 83 |
| 4.2.2.5 – Metilamina, CH ₃ -NH ₂ (m/z=31 u; 70 eV) | - 89 |
| 4.2.2.6 - Cianeto de Hidrogênio, (m/z =27 u; 70 eV) | - 93 |
| 4.2.2.7 – Propano, C ₃ H ₈ (m/z = 44 u; 70 eV) | - 98 |
| 4.2.2.8 – Butano, C ₄ H ₁₀ (m/z = 58 u; 70 eV) | - 102 |
| 4.2.2.9 – Outras Espécies | - 106 |
| 4.2.3 – Espectroscopia Ótica | - 108 |
| 4.2.3.1 – Variação de Metano | - 109 |
| 4.2.3.2 – Variação de Temperatura | - 113 |
| 4.3 – Considerações sobre os resultados | - 114 |
| 4.3.1- Absorção dos átomos de nitrogênio | - 114 |
| 4.3.2 – Absorção dos átomos de carbono | - 126 |
| 4.3.3 – Temperatura do catodo | - 128 |
| 4.3.4 – Introdução de hidrogênio na mistura gasosa | - 128 |
| 4.3.5 – Configuração de trabalho | - 129 |
| 5 – Conclusões | - 130 |
| 6 – Sugestões | - 132 |

| | |
|--|-------|
| Anexo A – Plasma | - 133 |
| A.1 - A Descarga Elétrica | - 133 |
| A.2 - Arquitetura da Descarga | - 134 |
| A.3 - Reações no Plasma | - 136 |
| Anexo B - Estrutura do Metal | - 141 |
| B.1 - Alotropia do Ferro | - 141 |
| B.2 - Estrutura do Aço | - 143 |
| B.3 - Diagrama de Fases | - 145 |
| B.3.1 -Fase ϵ | - 147 |
| B.3.2 - Fase γ' | - 149 |
| Anexo C - Espectrometria de Massa | - 150 |
| C.1 - Funcionamento do Equipamento | - 151 |
| C.1.1 – Fonte de Íons | - 151 |
| C.1.2 – Analisador Quadrupolar | - 154 |
| C.1.3 – Detector | - 155 |
| C.1.4 - Espectro de Massa | - 157 |
| Anexo D – Espectro padrão de Infravermelho | - 160 |
| Bibliografia | - 161 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|------|
| <i>Figura 1 – Comparação entre a emissão de efluentes dos processos de nitrocementação por plasma (NCP) e nitrocementação gasosa (NCG); (A) quantidade de gás usado no processo - m³/h; (B) emissão total de carbono - mg/m³; (C) quantidade total de NO_x - mg/h; (D) taxa de saída de gás residual contendo carbono - mg/h; (E) taxa de saída de NO₂ residual - mg/h [2]</i> | - 4 |
| <i>Figura 2 – Representação esquemática do perfil de uma amostra nitrocementada.</i> | - 7 |
| <i>Figura 3 – Mecanismo de formação de nitretos segundo o modelo de Kölbel [7].</i> | - 11 |
| <i>Figura 4 - Relação entre a profundidade de nitretação e o tempo de tratamento. O material é composto por 0,38%C, 1,5%Cr,0,9%Al,0,2%Mo, e foi tratado à uma temperatura de 550°C [7].</i> | - 12 |
| <i>Figura 5 – Modelo de reações na superfície durante a cementação por plasma proposto por Edenhofer e colaboradores [16].</i> | - 14 |
| <i>Figura 6 - Espectro de massa obtido durante o “sputtering” por argônio de um aço nitretado [18].</i> | - 15 |
| <i>Figura 7 – Evolução de NH₃ com a introdução de H₂ obtido por Szabo e Whilhelmi [18].</i> | - 17 |
| <i>Figura 8 - Perfil de amônia e espessura da camada de difusão em função do hidrogênio adicionado a mistura gasosa. Pressão da descarga 333 Pa (2,5 Torr), e a temperatura do catodo de 540 °C. Fluxo total de 2 cm³/s [19].</i> | - 18 |
| <i>Figura 9 – Representação esquemática do equipamento experimental</i> | - 25 |
| <i>Figura 10 - Representação esquemática da configuração de volume - a amostra está distante 2 cm do orifício coletor.</i> | - 26 |
| <i>Figura 11 – Representação esquemática da configuração de superfície - o orifício coletor é a própria amostra.</i> | - 27 |
| <i>Figura 12 – Representação esquemática do interior do espectrômetro de massa.</i> | - 28 |
| <i>Figura 13 – Modos vibracionais para um grupo CH₂ (+ e – indicam movimento perpendicular ao plano da página) [34].</i> | - 36 |
| <i>Figura 14 - Esquema do aparato de coleta de gás acoplado ao reator de plasma.</i> | - 37 |

| | |
|--|------|
| <i>Figura 15 - Esquema do aparato de coleta de gás acoplado ao espectrofotômetro de infravermelho</i> | - 38 |
| <i>Figura 16 – Esquema e foto das amostras utilizadas na configuração de volume.</i> | - 43 |
| <i>Figura 17 – Esquemas e foto da amostra utilizada na configuração de superfície.</i> | - 43 |
| <i>Figura 18 – Microanálise química da amostra de ferro utilizada nos estudos.</i> | - 44 |
| <i>Figura 19 – Curva de resfriamento das amostras nitrocementadas</i> | - 46 |
| <i>Figura 20 - Micrografia obtida após a nitretação (80 %N₂ - 20 %H₂) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 50 |
| <i>Figura 21 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ - 19,5%H₂ – 0,5%CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 51 |
| <i>Figura 22 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ - 19%H₂ – 1,0%CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 52 |
| <i>Figura 23 - Micrografia da camada de compostos com aumento de 2000x para melhor identificar a formação de pontes de ligação entre as fases ϵ interna e externa.</i> | - 53 |
| <i>Figura 24 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ - 18,5%H₂ – 1,5%CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 53 |
| <i>Figura 25 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ - 18%H₂ – 2,0%CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 54 |
| <i>Figura 26 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80 %N₂ –17,5 %H₂ – 2,5 %CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 55 |
| <i>Figura 27 - Evolução da espessura das camadas de compostos e fases formadas para os diferentes teores de metano estudados</i> | - 56 |
| <i>Figura 28 - Evolução da espessura da camada de difusão para os diferentes teores de metano estudados.</i> | - 57 |
| <i>Figura 29 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ –18%H₂ – 2%CH₄) do ferro puro a T = 500 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 58 |
| <i>Figura 30 – Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ –18%H₂ – 2%CH₄) do ferro puro a 525 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas</i> | - 59 |
| <i>Figura 31 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ –18%H₂ – 2%CH₄) do ferro puro a 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas</i> | - 60 |
| <i>Figura 32 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ –18%H₂ – 2%CH₄) do ferro puro a 575 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.</i> | - 61 |
| <i>Figura 33 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂ –18%H₂ – 2%CH₄) do ferro puro a 600 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas</i> | - 62 |
| <i>Figura 34 - Evolução da espessura das camadas de compostos e fases formadas para as</i> | - 63 |

diferentes temperaturas estudadas.

- Figura 35 - Evolução da espessura da camada de difusão para as diferentes temperaturas estudadas - 64*
- Figura 36 – Difractometria de raios-X de amostras de ferro puro nitrocementada com diferentes teores de metano. T = 550 °C; P = 400 Pa e t = 2 h. - 65*
- Figura 37 - Difractometria de raios-X de amostras de ferro puro nitrocementada a diferentes temperaturas. 2 %Vol CH₄; P = 400 Pa e tempo = 2 h. - 66*
- Figura 38 – Espectro de infravermelho de uma mistura gasosa N₂/H₂/CH₄, logo que ela é retirada do N_{2liq}. - 68*
- Figura 39 – Espectro de infravermelho de uma mistura gasosa N₂/H₂/CH₄ logo após o descongelamento do aparato de coleta. - 69*
- Figura 40 – Espectro de infravermelho de uma gota marrom escuro formada no interior do aparato de coleta. - 70*
- Figura 41 – Perfil de metano na configuração de superfície enquanto este é introduzido na mistura gasosa. T = 550 °C e P = 400 Pa. - 72*
- Figura 42 – Perfil de metano na configuração de volume enquanto este é introduzido na mistura gasosa. T= 550 °C e P = 400 Pa. - 73*
- Figura 43 – Monitoramento de metano na configuração de superfície e de volume enquanto se introduz hidrogênio na mistura gasosa. T = 550 °C e P = 400 Pa. - 74*
- Figura 44 – Perfil de metano em função da variação de temperatura na conf. de volume e de superfície; mistura gasosa 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P=400Pa. - 75*
- Figura 45 – Hidrogênio detectado na configuração de superfície em função do teor de CH₄. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 76*
- Figura 46 – Hidrogênio detectado na configuração de volume em função do teor de CH₄. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 77*
- Figura 47 – Hidrogênio monitorado durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 78*

- Figura 48 – Hidrogênio monitorado durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 78
- Figura 49 – Perfil de hidrogênio em função da variação de temperatura na configuração de superfície e de volume. Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 79
- Figura 50 – Nitrogênio monitorado na configuração de superfície em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , Temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 80
- Figura 51 – Nitrogênio monitorado na configuração de volume em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 81
- Figura 52 – Nitrogênio monitorado durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 82
- Figura 53 – Nitrogênio monitorado durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 82
- Figura 54 – Perfil de hidrogênio em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; P= 400Pa e amostra de Fe puro. - 83
- Figura 55 – Perfil de amônia na configuração de superfície em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 84
- Figura 56 - Amônia detectada na configuração de volume em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 85
- Figura 57 - Amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 86
- Figura 58 – Perfil de amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. - 87
- Figura 59 – Perfil de amônia em função da variação de temperatura na configuração de superfície Mistura gasosa:80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 88
- Figura 60 – Perfil de amônia em função da variação de temperatura na configuração de volume Mistura gasosa:80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 88
- Figura 61 – Perfil da Metilamina detectada na configuração de superfície. Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe - 89

- puro*
- Figura 62 – Perfil da Metilamina detectada na configuração de volume. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 90
- Figura 63 – Perfil da Metilamina detectada durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. A mostra é Fe puro. - 91
- Figura 64 – Perfil da Metilamina detectada durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. A mostra é Fe puro. - 91
- Figura 65 – Perfil de metilamina em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 93
- Figura 66 – Perfil da evolução do HCN em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 94
- Figura 67 – Perfil da evolução do HCN em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 95
- Figura 68 – Perfil de HCN em função da variação de hidrogênio realizado na configuração de volume; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 96
- Figura 69 – Perfil de HCN em função da variação de hidrogênio na configuração de superfície; P = 400 Pa e amostra de Fe puro. - 96
- Figura 70 – Perfil de HCN em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P = 400 Pa e amostra de Fe puro. - 97
- Figura 71 – Monitoramento da espécie C₃H₈ em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 98
- Figura 72 – Monitoramento da espécie C₃H₈ em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro - 99
- Figura 73 – Perfil da espécie C₃H₈ em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 100
- Figura 74 – Perfil da espécie C₃H₈ em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro - 101
- Figura 75 – Perfil de C₃H₈ em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro. - 102

- Figura 76 – Perfil da evolução do butano em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Amostra de Fe puro - 103
- Figura 77 – Perfil da evolução do butano em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 103
- Figura 78 – Perfil da espécie C_4H_{10} em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 104
- Figura 79 – Perfil da espécie C_4H_{10} em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro. - 105
- Figura 80 – Perfil de C_4H_{10} em função da variação de temperatura na configuração de superfície e de volume. Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; $P= 400$ Pa e amostra de Fe puro. - 106
- Figura 81 – Espectro ótico realizado na faixa de 330 a 490 nm numa mistura gasosa composta de 80% N_2 , 20% H_2 e 5% CH_4 , a uma temperatura de 550°C e pressão de 400Pa. - 108
- Figura 82 – Perfil da espécie CN (418,10 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa - 109
- Figura 83 – Perfil da espécie CH^+ (417,11 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa - 110
- Figura 84 – Perfil da espécie CH^+ (431,42 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa - 111
- Figura 85 – Perfil da espécie H_{\square} (486,10 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa - 111
- Figura 86 – Perfil das espécies N_2 (357,69 nm), N_2^+ (391,40 nm) e Fe (404,60 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa. - 112
- Figura 87– Evolução dos Perfis das espécies estudadas por espectroscopia ótica em função da variação de temperatura. - 113
- Figura 88 – Sobreposição da curvas de Intensidade de NH_3 e de espessura de camada de difusão em função da introdução de metano na mistura gasosa. - 115
- Figura 89 – Perfil de hidrogênio monitorado em plasma de nitrogênio enquanto ocorria a introdução de metano. Configuração de superfície, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 116
- Figura 90 - Amônia monitorada na configuração de superfície. Mistura gasosa de 96-100% N_2 e 0-4% CH_4 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro. - 117
- Figura 91 - Amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a - 120

temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Foi utilizada uma amostra de Fe puro já nitrocementada por 2 horas.

- Figura 92 - Amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Foi utilizada uma amostra de Fe puro já nitrocementada por 4 horas. - 121
- Figura 93 – Variação do perfil da intensidade de amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície para diferentes materiais no catodo. A temperatura era de 500 °C e, a pressão 400 Pa. - 122
- Figura 94 – Perfil de intensidade de NH_3 para diferentes concentrações da mistura N_2-H_2 quando se utiliza túneis de diferentes materiais; $T = 500$ °C e $P = 400$ Pa. - 124
- Figura 95 – Perfil de amônia em função da variação da mistura gasosa, para diferentes temperaturas. - 125
- Figura 96 - Perfis de espessura da fase ϵ e do monitoramento da espécie CH^+ (417,11 nm) em função da variação da concentração de metano na mistura gasosa. - 127
- Figura 97 - Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [62]. - 134
- Figura 98 – Distribuição do potencial em uma descarga Anormal - 135
- Figura 99 – Colisões íon-partícula na bainha catódica [62]. - 139
- Figura 100 - Interações das espécies do plasma com a superfície de tratamento [62]. - 140
- Figura 101 - Representação esquemática de uma estrutura (a) cúbica de corpo centrado e de uma (b) cúbica de face centrada. - 142
- Figura 102 – Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro. - 143
- Figura 103 - Diagrama de equilíbrio Fe-C [63]. - 144
- Figura 104 – Diagrama de Equilíbrio ferro-nitrogênio [63]. - 146
- Figura 105 – Diagrama de equilíbrio de fase ternário Fe-N-C a 570°C [66]. - 147
- Figura 106 – Posição da malha hexagonal compacta formada pelos átomos de ferro dos sítios octaédricos suscetíveis de serem ocupados pelos átomos de carbono ou de nitrogênio [67]. - 148
- Figura 107 – Esquema de uma camada plana de interstícios octaédricos de nitretos de ferro ϵ , mostrando os arranjos de átomos de nitrogênio para as fases $Fe_2(N,C)$ ou para $Fe_3(N,C)$. • camadas planas pares ocupadas,A; camadas planas ímpares ocupadas,B; o camada planas A e B desocupadas[68]. - 148
- Figura 108 - Estrutura do nitreto Fase γ' - Fe_4N . O átomo de nitrogênio se aloja no centro do cubo [67]. - 149
- Figura 109 – Diagrama de bloco de um espectrômetro de massa. - 151

| | |
|---|-------|
| <i>Figura 110 - Enfoque mais detalhado do interior de um espectrômetro de massa.</i> | - 152 |
| <i>Figura 111 – Ilustração da curva de eficiência de ionização segundo Davis e Frearson [71].</i> | - 153 |
| <i>Figura 112 – Curva de eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases [71].</i> | - 154 |
| <i>Figura 113 – Arranjo das barras em um analisador de massa quadrupolar [71].</i> | - 155 |
| <i>Figura 114 – Multiplicador de elétrons [70].</i> | - 156 |
| <i>Figura 115 – Multiplicador de elétrons Channeltron [70].</i> | - 157 |
| <i>Figura 116 – Espectro de massa para a molécula de CO₂ para 70 eV.</i> | - 158 |
| <i>Figura 119 – Espectro correspondente à estrutura fina do espectro rotacional-vibracional da amônia [41].</i> | -160 |

INDICE DE TABELAS

| | |
|--|-------|
| <i>Tabela 1 – Espécies neutras monitoradas.</i> | - 30 |
| <i>Tabela 2 – Espécies neutras monitoradas com suas intensidades relativas e energias de ionização</i> | - 31 |
| <i>Tabela 3 – Espécies químicas analisadas e seus comprimentos de onda [36]</i> | - 41 |
| <i>Tabela 4 – Parâmetros do processo de nitrocementação</i> | - 45 |
| <i>Tabela 5 - Faixa de variação da proporção da mistura gasosa.</i> | - 48 |
| <i>Tabela 6 – Resultados de espessura de camada composta e fases ε e γ' para as amostras nitrocementadas a 550 °C e 400 Pa durante a variação de metano.</i> | - 55 |
| <i>Tabela 7 – Medidas de espessura de camada composta e fases ε e γ' para amostras nitrocementadas numa mistura 80%N₂, 18%H₂ e 2%CH₄, à 400 Pa</i> | - 63 |
| <i>Tabela 8 – Parâmetros obtidos nos tratamentos de nitrocementação</i> | - 117 |
| <i>Tabela 9 – Isótopos principais encontrados nos gases residuais [74].</i> | - 159 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | | |
|--------------------|---|--|
| u | → | Unidades de massa atômica |
| m/z | → | Massa/carga |
| %vol. | → | Percentual do gás em volume |
| scm | → | Medida padrão de centímetro cúbico por minuto |
| Pa | → | Pascal |
| MPa | → | 10^6 Pascal |
| Torr | → | Unidade de medida de pressão |
| °C | → | Grau centígrado |
| μm | → | Micrômetro |
| nm | → | Nanometro |
| u.a. | → | Unidades arbitrárias |
| eV | → | Eletronvolt |
| k | → | Constante de velocidade de reação |
| P | → | Pressão (Pa) |
| T | → | Temperatura (°C) |
| T_e | → | Temperatura eletrônica (eV) |
| ~ | → | Aproximadamente |
| AISI | → | American Iron and Steel Institute |
| ABNT | → | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| EDX | → | Energia dispersiva de raios-x |
| ΔH | → | Calor de reação |
| CCC | → | Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado |
| CFC | → | Estrutura cristalina cúbica de face centrada |
| HC | → | Estrutura cristalina hexagonal compacta |
| γ' | → | (Fase gama linha) $\text{Fe}_4(\text{N,C})$ – CFC |
| ε | → | (Fase épsilon) $\text{Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ – HC |
| θ | → | (Cementita) Fe_3C – estrutura ortorrômbica |
| $\alpha\text{-Fe}$ | → | Ferro alfa – CCC |
| EI | → | Energia de ionização |

RESUMO

Nitrocementação por plasma é um processo termoquímico que tem a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas superficiais dos componentes tratados, através do enriquecimento da superfície metálica com átomos de carbono e de nitrogênio.

Devido às complexas reações entre as espécies do plasma e a superfície do metal, as discussões sobre os mecanismos de absorção destes átomos pela superfície dos metais encontradas na literatura são ainda ambíguas e contraditórias. Neste trabalho, é realizada uma investigação sobre as espécies químicas formadas em um plasma luminescente anormal $N_2/H_2/CH_4$ durante o processo de nitrocementação por plasma de peças metálicas.

As camadas nitrocementadas formadas na superfície dos metais tratados também são estudadas. Uma correlação entre o comportamento das espécies estudadas no plasma e a formação das camadas nitrocementadas é estabelecida.

A espectrometria de massa, a espectroscopia ótica e a espectrofotometria no infravermelho são as técnicas utilizadas para realizar os estudos das espécies químicas formadas no plasma durante os tratamentos.

A microscopia eletrônica de varredura e a difratometria de raios-X são as técnicas utilizadas na investigação das microestruturas e das fases formadas nas amostras tratadas.

É determinada uma correlação entre a formação de camada de difusão e a amônia produzida no plasma, indicando que esta última está relacionada com o mecanismo de absorção de átomos de nitrogênio pela matriz metálica.

Da mesma forma, o perfil de CH^+ mostrou estar relacionado com a absorção de átomos de carbono e, conseqüentemente, com formação de fase ϵ na camada composta.

Outras espécies, tais como HCN, CH_3NH_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} são também detectadas e identificadas na mistura gasosa estudada, mas nenhuma correlação direta destas com a formação das camadas nitrocementadas foi encontrada.

ABSTRACT

Plasma nitrocarburizing is a thermochemical process used to improve the superficial mechanical properties of the treated components through the enrichment of the metallic surface with nitrogen and carbon atoms.

Due to the complex reactions between the chemical species from the plasma and the surface of the metal, the discussions about absorption mechanisms of these atoms in the surface of metals remains ambiguous and contradictory in the literature.

In this work, an investigation on the neutral chemical species formed in a glow discharge $N_2/H_2/CH_4$ during the process of plasma nitrocarburizing of metallic parts is carried out.

The nitrocarburized layers formed in the surface of treated metals are also studied. A correlation between the behavior of the studied species in the plasma and the formation of the nitrocarburized layers is established.

Mass spectrometry, optical spectroscopy and infrared spectroscopy are the techniques used to accomplish the studies of the chemical species that are formed in the plasma during the treatment processes.

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction are the techniques used in the investigation of the microstructures and phases formed in the treated samples.

A correlation between the formation of the diffusion layer and the produced ammonia in the plasma is determined, indicating that the latter is related with the mechanism of nitrogen atoms absorption into the metallic matrix.

In the same way, the CH^+ profile showed to be related with the carbon atoms absorption and, consequently, with the formation of phase ϵ in the composed layer.

Other species, such as HCN, CH_3NH_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} , are also detected and identified in the studied gaseous mixture, but no direct correlation of these species with the formation of the nitrocarburized layers was found.

1 – INTRODUÇÃO

Uma grande parte das peças que compõem os equipamentos industriais e motores são fabricadas de forma que as suas propriedades mecânicas sejam bastante uniformes em todo seu volume. Entretanto, em certas aplicações é necessário que algumas peças tenham superfícies duras, resistentes ao desgaste e à penetração, e o núcleo central muito tenaz, de forma a suportar os choques à que serão submetidas. Nestes casos, as peças podem ser submetidas a tratamentos termoquímicos que causam modificações na superfície do material.

A nitrocementação por plasma é um destes processos termoquímicos que melhora as propriedades superficiais de uma série de aços utilizados em engenharia. Neste processo, a superfície modificada através da introdução de átomos de carbono e de nitrogênio consiste de duas camadas que são claramente distintas em exames metalográficos: a camada composta, mais externa, formada por carbonitreto, que é decisiva na determinação das características de resistência ao desgaste e à corrosão; e a camada de difusão, na qual o nitrogênio se encontra em forma de solução ou como compostos de nitretos especiais, e que tem significativa contribuição na resistência à fadiga dos componentes [1].

Este tipo de estrutura também é encontrado quando do uso de técnicas convencionais, tais como a nitrocementação gasosa e em banho de sais fundidos. Entretanto, a nitrocementação realizada em banho de sais fundidos, por fazer uso de sais tóxicos, tais como os cianetos, apresenta sérios problemas ambientais. E a técnica de nitrocementação gasosa, apesar de ser bastante utilizada por ser menos prejudicial ao meio ambiente, faz uso de uma atmosfera combustível, conferindo ao processo o risco de explosão [2].

Na década passada, foi reconhecido que tratamentos termoquímicos baseados no plasma exibiam menos problemas ambientais que os processos convencionais citados. Bell e colaboradores [2], em um de seus artigos mais recentes, apresentam um gráfico comparando a emissão de efluentes do processo gasoso convencional com o processo realizado por plasma. Este gráfico (ver Figura 1) ilustra bem as vantagens ambientais do processo de nitrocementação por plasma em relação aos processos convencionais.

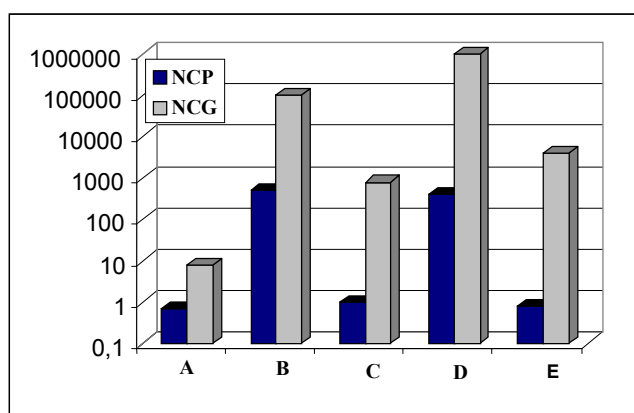


Figura 1 – Comparação entre a emissão de efluentes dos processos de nitrocementação por plasma (NCP) e nitrocementação gasosa (NCG); (A) quantidade de gás usado no processo - m^3/h ; (B) emissão total de carbono - mg/m^3 ; (C) quantidade total de NO_x - mg/h ; (D) taxa de saída de gás residual contendo carbono - mg/h ; (E) taxa de saída de NO_2 residual - mg/h [2].

Vários estudos têm se concentrado no sentido de desenvolver a técnica de nitrocementação por plasma para aplicações industriais. Mas até hoje a aplicação tem sido baseada na técnica da tentativa e erro, no que diz respeito aos parâmetros macroscópicos do plasma (temperatura, tensão, corrente, pressão), sem de fato saber quais são os parâmetros otimizadores para o processo e o porque dos mesmos. Na literatura é possível encontrar discussões sobre os mecanismos que regem a absorção dos átomos de carbono e de nitrogênio pelas superfícies metálicas durante os processos termoquímicos por plasma. Apesar disto, devido às complexas reações e interações existentes entre as espécies do plasma e a superfície do metal tratado, o controle dos mecanismos do processo ainda permanece confuso e contraditório.

Neste trabalho apresenta-se uma investigação sobre as espécies químicas formadas num plasma $N_2/H_2/CH_4$ durante o processo de nitrocementação por plasma. Além disso, é feito um estudo da formação das espécies químicas no plasma em função da variação da proporção dos gases na mistura gasosa e da temperatura do catodo. Paralelamente, faz-se o acompanhamento das espessuras das camadas nitrocementadas formadas na superfície do ferro puro durante o processo.

No final, é feita uma correlação de todos os resultados obtidos, no intuito de propor um mecanismo para a absorção dos átomos de nitrogênio e carbono na superfície do ferro.

2 - ASPECTOS TEÓRICOS

Tratamento termoquímico é um processo que, em geral, consiste em submeter um metal à um ambiente químico ativo, pré-escolhido, a uma determinada temperatura. Como resultado desta combinação, consegue-se alterar a composição química do material até uma certa profundidade, obtendo-se características especiais de endurecimento superficial. Estas alterações dependem da composição química do meio, da temperatura durante o tratamento e do tempo de permanência do metal em contato com o meio em questão. Estes tratamentos aumentam a dureza e a resistência ao desgaste superficial, ao mesmo tempo que o núcleo do material permanece dúctil e tenaz. Estas características têm grande importância em aplicações da engenharia, sobretudo porque pelo emprego de aços com elementos de liga pode-se conseguir um núcleo de elevada resistência e tenacidade, com superfície extremamente dura, resultando num material capaz de suportar um alto grau de tensão.

Os principais tratamentos termoquímicos são a cementação, a nitretação e a nitrocementação [3].

A cementação é o mais antigo de todos estes procedimentos de endurecimento superficial. Consiste em aumentar o teor de carbono na superfície do aço até uma profundidade de até 2 mm, dependendo da temperatura, do tempo em que o aço permanece a esta temperatura e da concentração de carbono na atmosfera de tratamento. A temperatura do tratamento deve ser elevada até 900 - 950 °C para que a estrutura seja capaz de absorver e dissolver o carbono. O meio de tratamento pode ser sólido, líquido ou gasoso. Através de um resfriamento rápido (têmpera), obtém-se uma superfície extremamente dura (martensita) com núcleo tenaz.

A nitretação consiste no endurecimento superficial do aço, através da introdução de nitrogênio, sob a ação de um ambiente nitrogenoso, à temperatura situando-se entre 500 e 560°C. Os átomos de nitrogênio são absorvidos na superfície e difundem para o interior do material, reagindo com os átomos de ferro, formando nitretos de ferro, tais como os compostos Fe₄N (fase γ') ou Fe₂₋₃N (fase ϵ). Obtém-se, além de alta dureza superficial e elevada resistência ao desgaste, melhor resistência à fadiga e à corrosão. Isto se deve ao fato

de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície do material, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica.

A nitretação tem sido bastante pesquisada, pois é um processo onde se conseguem excelentes características a temperaturas mais baixas, quando comparado com os processos de cementação ou de nitrocementação.

No processo de nitretação clássico, a faixa de temperatura situa-se entre 500 e 560 °C e, conseqüentemente, não ocorre transformação de fase quando do seu resfriamento até a temperatura ambiente. Logo, as peças tratadas por este método praticamente não sofrem variações dimensionais [4]. Esse fato acarreta menor probabilidade de empenamento das peças durante o tratamento. Além disso, a camada superficial, uma vez nitretada, apresenta-se suficientemente dura para as aplicações desejadas, não exigindo qualquer tratamento térmico posterior.

A nitrocementação consiste em submeter o aço a uma temperatura elevada, numa atmosfera gasosa que pode fornecer carbono e nitrogênio simultaneamente, absorvidos pela superfície do metal, formando uma camada dura e resistente ao desgaste.

Para realizar a nitrocementação, podem-se usar diferentes meios, tais como o gasoso ou por plasma.

A nitrocementação gasosa consiste numa modificação no processo de cementação a gás, onde, introduz-se amônia na atmosfera gasosa carburizante. A temperatura varia de 700 a 900 °C; o tempo de tratamento em geral varia de 1 a 3 horas [5]; e a espessura das camadas nitrocementadas varia, geralmente, de 0,07 a 0,7 mm [3]. Neste processo o uso de uma atmosfera combustível confere o risco de explosão ao tratamento. Exige, portanto, um cuidado extra com as precauções de segurança, que devem ser rigorosamente seguidas.

A nitrocementação por plasma é, em essência, uma variante do já bem conhecido processo de nitretação por plasma. Foi reconhecido que os tratamentos termoquímicos baseados no plasma exibem menos problemas ambientais que os processos gasosos citados [2]. Uma abordagem sobre a teoria de plasma pode ser encontrada no “Anexo A”.

A mistura gasosa usada no processo é constituída de moléculas que carregam os átomos de carbono e de nitrogênio. O plasma gerado por uma descarga elétrica resulta num movimento destas moléculas na direção das peças de trabalho. Estas peças são, em geral, usadas como catodo. O contato direto das espécies químicas do plasma com a superfície do metal favorece a dissociação das moléculas, liberando os átomos de nitrogênio e de carbono, que então difundem na superfície da amostra à temperatura de tratamento. Mas, devido a complexidade destas reações, os mecanismos de absorção de átomos de carbono e de

nitrogênio, propostos na literatura, são, ainda, freqüentemente conflitantes. A investigação destes mecanismos é objeto de estudo desta pesquisa. Faz-se, portanto, necessária uma abordagem mais aprofundada sobre o processo de nitrocementação por plasma.

2.1 - NITROCEMENTAÇÃO POR PLASMA

A objetivo do processo de nitrocementação, como já foi comentado, é a formação de uma camada superficial com propriedade mecânicas diferentes das do metal base. Estas características especiais são obtidas submetendo o metal a um ambiente químico com uma mistura gasosa que possua os elementos químicos (C, N) de interesse a uma temperatura adequada a sua absorção pela superfície. Em função disto, neste item, vamos fazer um levantamento bibliográfico sobre as características desta camada e, de que forma parâmetros, tais como a mistura gasosa e a temperatura, interferem na sua formação.

Neste item é feito, ainda, um levantamento sobre as propostas encontradas na literatura sobre os mecanismos de absorção destes elementos pela superfície.

2.1.1 - CAMADAS NITROCEMENTADAS

Durante o processo de nitrocementação por plasma, uma camada especial é desenvolvida na superfície dos aços através da difusão dos átomos de nitrogênio e de carbono. A camada formada pode ser subdividida em duas camadas que podem ser claramente diferenciadas em exame metalográfico, e que são conhecidas como camada composta e zona de difusão. Um esquema destas camadas pode ser observado na Figura 2.

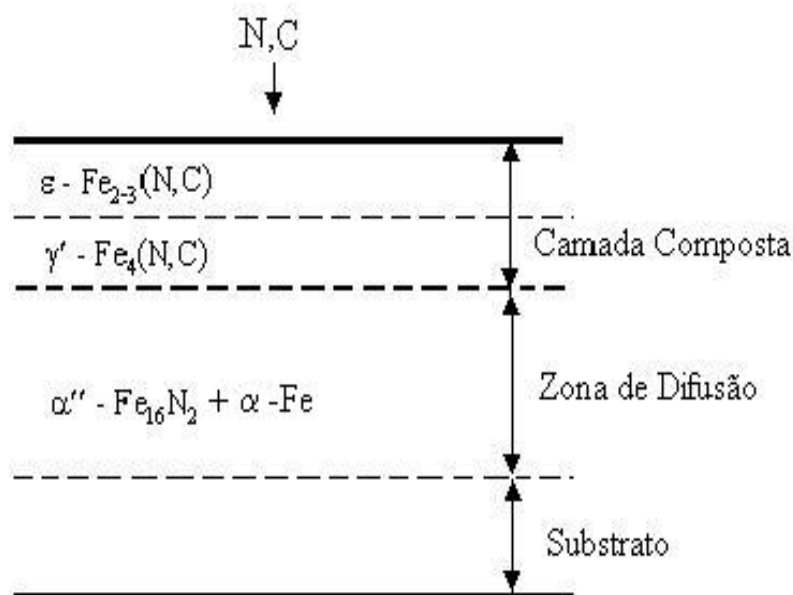


Figura 2 – Representação esquemática do perfil de uma amostra nitrocementada.

A camada composta, que é a mais externa, consiste predominantemente das fases ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ e γ' - $\text{Fe}_4(\text{N},\text{C})$ e, dependendo da mistura gasosa empregada, pode-se encontrar também a fase θ - Fe_3C (cementita). Uma apresentação mais detalhada destas estruturas pode ser encontrada no “Anexo B”.

Na zona de difusão os átomos de N e de C ficam precipitados intersticialmente na matriz ferrítica [6].

A homogeneidade de fases na camada composta é um fator determinante nas propriedades mecânicas das peças tratadas. Segundo Edenhofer [7], as propriedades mecânicas são melhores se formadas apenas por uma fase, isto é, uma fase γ' ou uma fase ϵ . Isto acontece porque a presença de duas ou mais fases diferentes, produz uma alta tensão nas regiões de transição entre as diferentes estruturas do metal (CFC - cúbica de face centrada e HC - hexagonal compacta).

A formação da estrutura da camada composta é determinada principalmente pelo teor de carbono no plasma. Em um plasma livre de carbono (nitretação), de acordo com o sistema Fe-N (ver Figura 104, Anexo B, pg. 146), a formação da fase γ' será favorecida. Já em um plasma enriquecido com carbono, segundo o sistema Fe-N-C (Figura 105, Anexo B, pg. 147), prevalecerá a fase ϵ .

Edenhofer comenta ainda que o uso excessivo de carbono no gás pode levar a formação de cementita (Fe_3C). Conseqüentemente, o teor de carbono usado na mistura gasosa exige especial atenção durante o tratamento. Este autor comenta também que a coexistência de pequenas quantidades de diferentes fases junto a fase ϵ pode não ser detectada pela técnica de difratometria de raios-X (dentro da precisão do aparelho, ~5%). Em pequenas quantidades, esta coexistência não causa efeitos adversos.

2.1.2 - MISTURA GASOSA

Na nitrocementação por plasma, uma pequena quantidade de gás contendo carbono (CH_4 , C_3H_8 , CO ou CO_2) é adicionada à mistura nitrogênio-hidrogênio, o que tem um efeito importante na microestrutura e no crescimento da camada composta.

Para produzir uma camada composta com uma estrutura predominantemente ϵ [2], um teor de nitrogênio de 80 a 90% é requerido na mistura.

Na literatura [1; 8; 9], encontra-se o metano (CH_4) como sendo o gás contendo carbono mais usado no processo de nitrocementação por plasma. O metano usado pode ser

dissociado por impacto eletrônico, formando radicais hidrocarbonetos ativos do tipo CH_x segundo a reação :



A fragmentação do metano pode formar então as seguintes espécies [10]: C, CH, CH_2 ou CH_3 .

A adição de 1-2% na mistura fornece carbono suficiente para formar a fase ϵ . Entretanto, em quantidades acima de 2%, a utilização de CH_4 favorece a formação de cementita (θ) na camada composta. Lampe [1] comenta que a razão para a absorção preferencial do carbono está na baixa energia de ionização¹ dos compostos de carbono moleculares (CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH) quando comparado com nitrogênio molecular e a baixa energia de ionização e excitação do carbono atômico em relação ao nitrogênio atômico. Isto significa que o metano é mais facilmente ionizado/dissociado. Desta forma, a proporção de moléculas excitadas de hidrocarbonetos e átomos de carbono que alcançam o catodo e reagem com ele é significativamente maior do que a proporção de átomos e moléculas de nitrogênio.

A presença da cementita na estrutura do material é prejudicial às propriedades mecânicas. Por isto, encontra-se também na literatura [2; 11] o uso de gases tais como CO e CO_2 , pelo fato de que a presença de uma pequena quantidade de oxigênio na câmara pode suprimir a formação da fase θ , ou seja, a presença de oxigênio causa um efeito catalítico na absorção de nitrogênio pela superfícies do metal [5].

Haruman [12] mostrou que o uso de atmosferas contendo dióxido de carbono favorece a formação de uma camada composta contendo as fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N,C})_{1-x}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$, e sem a formação da cementita. A formação da fase ϵ pode ainda ser melhorada através do aumento do teor de nitrogênio na atmosfera. A 87% de N_2 ele encontrou uma significativa produção de fase ϵ na camada composta. E mostra também que um teor de 5% de CO_2 reduz sensivelmente a formação da fase γ' .

Entretanto, foi observado que o uso de oxigênio também não garante a produção de uma camada ϵ pura [11].

¹Energia de ionização das espécies CH_4 e N_2 (ver tabela 2, pg 31):

| | |
|---|---|
| $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ \rightarrow \text{EI} = 12,6 \text{ eV}$ | $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ \rightarrow \text{EI} = 15,6 \text{ eV}$ |
| $\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{EI} = 14,3 \text{ eV}$ | $\text{N}^+ \rightarrow \text{EI} = 24,3 \text{ eV}$ |
| $\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{EI} = 15,1 \text{ eV}$ | |
| $\text{CH}^+ \rightarrow \text{EI} = 22,2 \text{ eV}$ | |

2.1.3 - TEMPERATURA DO PROCESSO

De acordo com a temperatura utilizada no tratamento, a nitrocementação por plasma pode ser classificada de duas maneiras diferentes: a nitrocementação ferrítica e a nitrocementação austenítica.

A nitrocementação ferrítica é usualmente realizada a 570° C por 3 a 4 horas de tratamento em mistura de N₂, H₂ e um gás que contenha carbono (usualmente CH₄). Sob estas condições de temperatura e de tempo, a estrutura e a espessura da camada composta são determinadas principalmente pelos vários parâmetros de processo, incluindo voltagem da descarga, corrente, pressão, composição do gás e taxa de resfriamento.

Embora a nitrocementação ferrítica produza uma camada composta com uma alta dureza e excelentes propriedades tribológicas, a camada composta raramente passa de 20µm. E o endurecimento fornecido pela zona de difusão é pobre em peças de aço carbono. Sob altas condições de carregamento tais superfícies podem falhar prematuramente devido a sua relativamente baixa resistência ao carregamento. Para resolver este problema realiza-se o tratamento a uma temperatura acima do ponto eutetóide (>590°C). O processo passa a chamar-se nitrocementação austenítica, e produz, não somente as camadas compostas e de difusão, como também uma subcamada de Fe-N-C austenítica que, em seguida, se transforma em martensita ou bainita, pela têmpera, resultando em uma subcamada com dureza muito maior quando comparada a tratamentos ferríticos [2].

2.1.4 - MECANISMOS DE ABSORÇÃO DOS ELEMENTOS INTERSTICIAIS

Os mecanismos, propostos na literatura, de absorção de átomos de nitrogênio e de carbono, durante os processos termoquímicos são freqüentemente conflitantes. Neste item faz-se um resumo dos principais modelos propostos para a absorção destes átomos.

1º Mecanismo - Pulverização Catódica

Um dos primeiros modelos de absorção de átomos de nitrogênio pela superfície metálica foi proposto por Kölbl em 1965 [13]. Este modelo considera que os íons de nitrogênio (N⁺) formados no plasma bombardeiam a superfície da amostra, e os átomos do metal (Fe ou elementos de liga presentes) podem ser arrancados da superfície catódica (sputtering). Durante este processo de pulverização catódica, parte da energia do íon é

convertida em trabalho para arrancar os átomos e elétrons da superfície, e outra parte, em energia cinética para as partículas arrancadas. Assim como o metal, elementos não-metálicos tais como carbono, oxigênio, nitrogênio, etc., são também arrancados. Desta maneira, a superfície pode ser liberada de carbetos, óxidos, etc [7, 14, 15].

A Figura 3 apresenta um esquema deste mecanismo. O nitrogênio vindo do plasma é capturado na estrutura do ferro, ou seja, os átomos de ferro que são arrancados da superfície, podem se combinar com os átomos de nitrogênio altamente reativos do plasma próximos à superfície da amostra, formando FeN (nitreto de ferro).

Estes nitretos de ferro são instáveis à temperatura em que se encontra o cátodo (400 a 600°C) e se decompõem em nitretos mais estáveis, Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N. O nitrogênio que é liberado neste processo deverá difundir na amostra, e outra parte deverá voltar ao plasma.

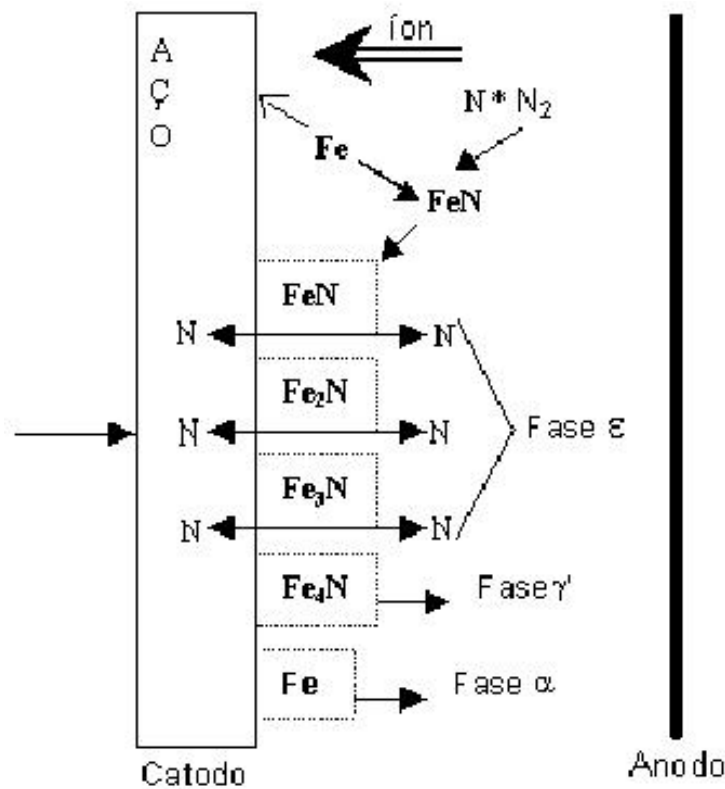


Figura 3 – Mecanismo de formação de nitretos segundo o modelo de Kölbel [7]

Quando os íons de nitrogênio batem e penetram na camada atômica mais superficial, a energia cinética dos íons remanescentes é convertida em calor para aquecer a amostra. Desta forma, as peças a serem tratadas não requerem nenhum calor externo. Se na mistura gasosa são usados, ao invés de nitrogênio puro, íons de outros elementos tais como hidrogênio, carbono, oxigênio, etc., estes deverão, também, ser capazes de penetrar e aquecer a amostra.

Em 1973, Edenhofer [7] confirma a hipótese de Kölbel e apresenta uma discussão sobre a aceleração da difusão do átomo de N na estrutura do metal em um processo de nitretação por plasma, o que resulta na redução do tempo de trabalho.

Em suas investigações este autor observou que existe uma considerável redução no tempo de tratamento de um material nitretado por plasma em comparação com o processo de nitretação gasosa. A figura 4 mostra o resultado do tratamento de um aço 30CrMoV9 (0,38%C; 1,5%Cr; 0,9%Al; 0,2%Mo) realizado a 550°C por nitretação a plasma e gasosa. Observa-se que a diferença entre as camadas vai aumentando com o tempo e que para tempos em torno de 20 horas a nitretação realizada por plasma apresenta espessuras de camadas nitretadas significativamente maiores do que para nitretação gasosa.

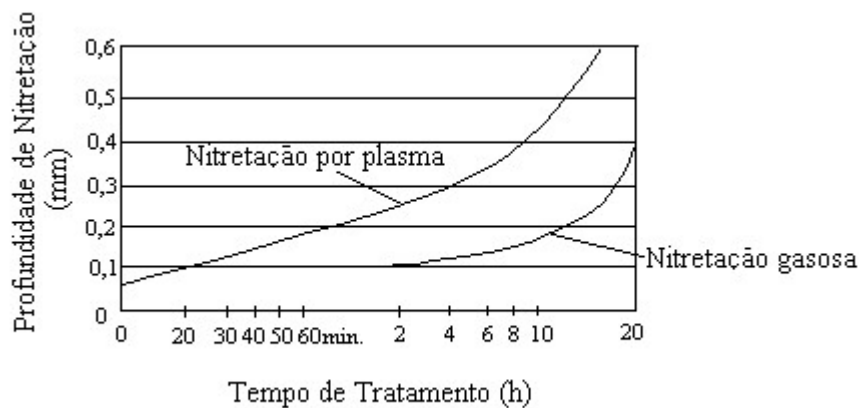


Figura 4 - Relação entre a profundidade de nitretação e o tempo de tratamento. O material é composto por 0,38% C, 1,5% Cr, 0,9% Al, 0,2% Mo, e foi tratado à uma temperatura de 550°C [7]

Edenhofer, levando em consideração que a dissociação catalítica da amônia (gás de trabalho), na nitretação gasosa, ocorre preferencialmente em áreas de maior energia na superfície do aço, afirma que a difusão do nitrogênio deve ocorrer, em princípio, ao longo dos contornos de grão. Na difusão intercrystalina (dentro dos grãos), o nitrogênio entra em contato com a fase de carbonetos nos contornos de grão. Devido à absorção do nitrogênio por estes carbonetos, começa a haver a formação de carbonitretos de ferro. Este envolve um gasto de nitrogênio que interfere na difusão por contorno de grão. Por esta razão, a difusão transcrystalina (através dos grãos) do nitrogênio na nitretação a gás é retardada.

Na nitretação a plasma, a difusão transcrystalina do nitrogênio acontece desde o início do processo. Este efeito é devido à condensação de nitretos de ferro em toda a superfície da amostra permitindo uma difusão plena em toda a superfície do material. Além disso, o controle parcial da pulverização catódica do carbono da superfície e a pós-difusão de carbono,

principalmente pelos contornos de grãos, causam algo parecido com uma descarbonetação dos contornos de grãos nas áreas perto da superfície. Assim, estes átomos de nitrogênio que se difundem através dos contornos de grãos não podem formar fases de carbonitretos que inibiriam a difusão.

Resumindo, em sua discussão Edenhofer afirma que os dois fatores essenciais que aceleram a difusão do nitrogênio são a alta concentração de nitrogênio na superfície, o que é importante no início do processo, e o aumento da taxa de penetração de nitrogênio devido aos diferentes mecanismos de difusão.

Em 2001 Edenhofer e colaboradores [16] fizeram algumas discussões sobre o processo de cementação a plasma.

Eles discutiram sobre como o carbono penetra na superfície do metal. Comentam também sobre trabalhos de outros autores, como é o caso do trabalho de Dexter, de 1987, que sugere que as moléculas neutras, os radicais e os excitados são as espécies mais prováveis de estarem envolvidas no mecanismo de cementação, pois devido à excitação diminuem a energia de ativação para quimissorção, levando a melhores taxas de cementação.

Também comentam o trabalho de Rembges, de 1989, que propõe um mecanismo onde o ferro pulverizado da superfície se combina com átomos de carbono do gás formando carbeto de ferro no plasma, o qual é então condensado de volta na superfície do aço. Devido à baixa taxa de “sputtering” de ferro e a baixa probabilidade deste colidir com os átomos de carbono no plasma, Edenhofer considera este mecanismo improvável.

Edenhofer postula um modelo similar ao de Dexter, onde a contribuição de maior efeito de transferência de carbono se deve aos radicais excitados, os quais após adsorção na superfície, se decompõem e liberam carbono livre. O modelo proposto por Edenhofer está esquematizado na Figura 5.

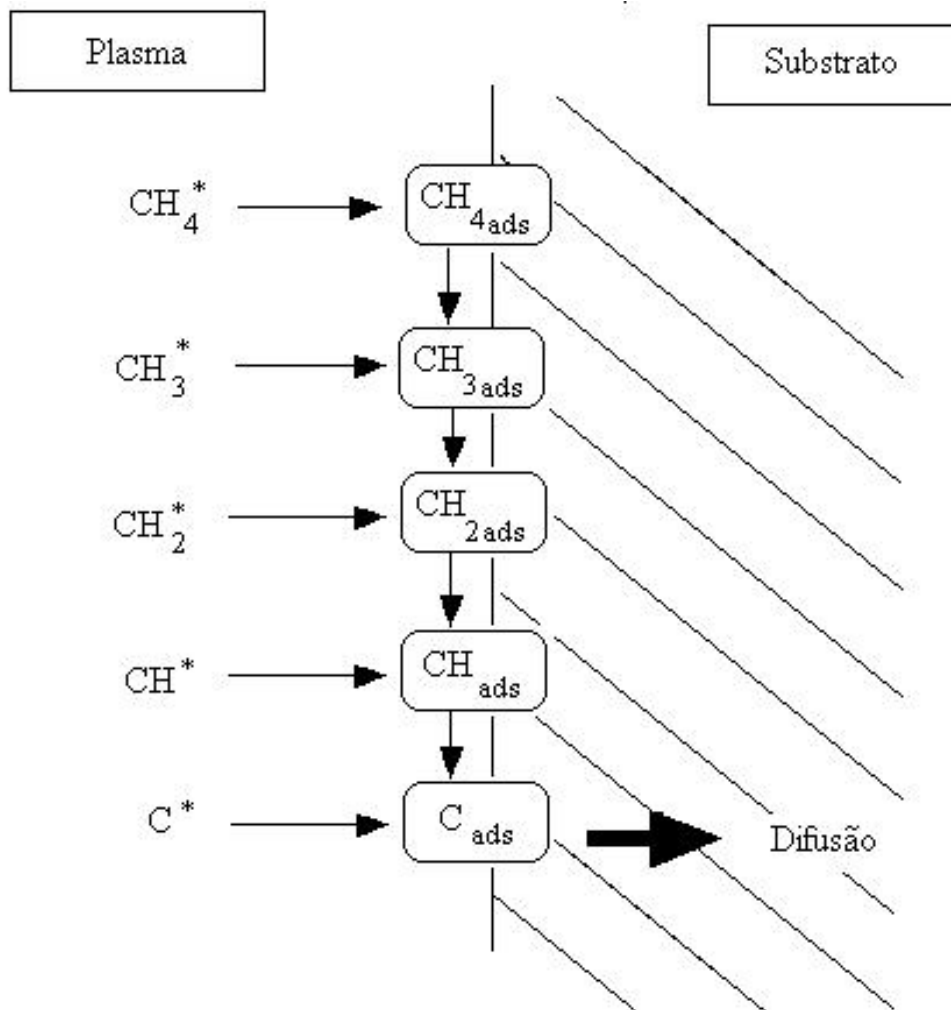


Figura 5 – Modelo de reações na superfície durante a cementação por plasma proposto por Edenhofer e colaboradores [16].

Em 1983 Robino e Inal [17] também concordaram com o mecanismo proposto por Kolbel e ainda comentaram que a maior diferença entre a nitretação gasosa e a nitretação por plasma é a velocidade das taxas de crescimento das camadas nitretadas, que se apresenta mais rápida no processo de nitretação por plasma. Eles apontaram alguns fatores que podem ser responsáveis por esta diferença:

A limpeza da superfície do aço pela descarga, especialmente durante a parte inicial do processo. A este respeito, a presença de hidrogênio na descarga tem um papel importante. Primeiro, a pulverização catódica da superfície pelos íons nitrogênio e hidrogênio servem para remover camadas oxidadas e gases adsorvidos ou filmes que poderiam estar presentes e poderiam inibir o crescimento da camada nitretada. Segundo, o hidrogênio confere uma atmosfera redutora o que inibe qualquer nucleação e crescimento de camadas oxidadas, que poderiam se formar em caso de presença de oxigênio.

Durante a nitretação, a formação de Fe_4N na superfície do aço estabelece uma solubilidade de nitrogênio na superfície que é característica do equilíbrio $\text{Fe}-\text{Fe}_4\text{N}$. Este produz um largo gradiente de concentração de nitrogênio que é a força motora para a difusão de nitrogênio no aço. Desta maneira, nitrogênio se difunde através da camada Fe_4N mais rápido do que difunde na camada de difusão.

2º Mecanismo proposto – Pulverização Catódica Modificada.

Szabo e Wilhelmi [18], em seus experimentos de espectrometria de massa não identificaram o nitreto FeN (m/z ⁽²⁾ = 70 u ⁽³⁾) na mistura gasosa proposto por Kolbel.

Para investigar se este nitreto estava presente na superfície do metal, eles realizaram um experimento especial: submeteram um aço, já nitretado em uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, a uma descarga de argônio. A Figura 6 demonstra o espectro de massa obtido durante este estudo. Eles observaram a presença dos picos m/z 56, 72 e 73 u , referentes ao Fe , FeNH_2 e FeNH_3 , respectivamente, pulverizados da superfície do aço. Em suas investigações, notaram que estas intensidades foram diminuindo com o tempo de “sputtering” de argônio, indicando que estas espécies seriam formadas apenas na camada superficial do metal.

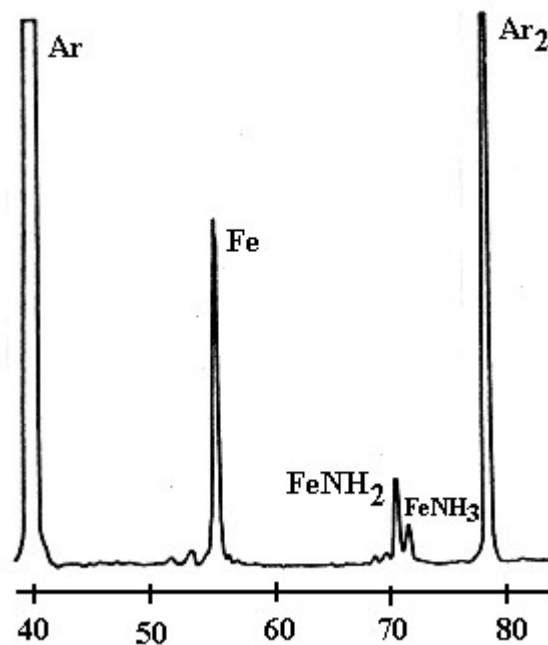
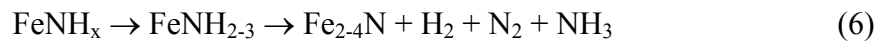


Figura 6 - Espectro de massa obtido durante o “sputtering” por argônio de um aço nitretado [18].

⁽²⁾ m/z = massa/carga (para maiores detalhes ver anexo C)

⁽³⁾ u = unidades de massa atômica (u.m.a)

Szabo e Wilhelmi propõem, então, uma alteração no modelo de Kolbel. Ao invés da formação de FeN através da reação do N^+ com Fe, eles propõem a formação de $FeNH_x$ através da reação de NH_x com Fe. As prováveis etapas de reação estão esquematizadas abaixo:



Resumindo, eles postulam que o hidrogênio presente na mistura gasosa reage com o ferro pulverizado da superfície metálica formando hidretos não estequiométricos (FeH_y) e ao mesmo tempo ocorre a reação de outros átomos de hidrogênio com átomos de nitrogênio formando nitretos intermediários (NH_x). A reação entre eles resulta numa redução indireta da energia de ativação, comparado ao da reação direta do ferro com o nitrogênio. O $FeNH_x$ é, então, formado e se decompõe na superfície formando nitretos de ferro mais estáveis.

Desta maneira, estes autores levantam a hipótese de que o papel do hidrogênio no processo de nitretação por plasma não está limitado à remoção de impurezas e camadas oxidadas da superfície. Mas ele participa, também, das reações de nitretação formando espécies do tipo NH_x . Eles fizeram o monitoramento das espécies NH_x com a introdução de hidrogênio na mistura gasosa. Vale a pena lembrar aqui o comportamento do NH_3 obtido por eles em seus estudos. Este resultado pode ser visualizado na Figura 7.

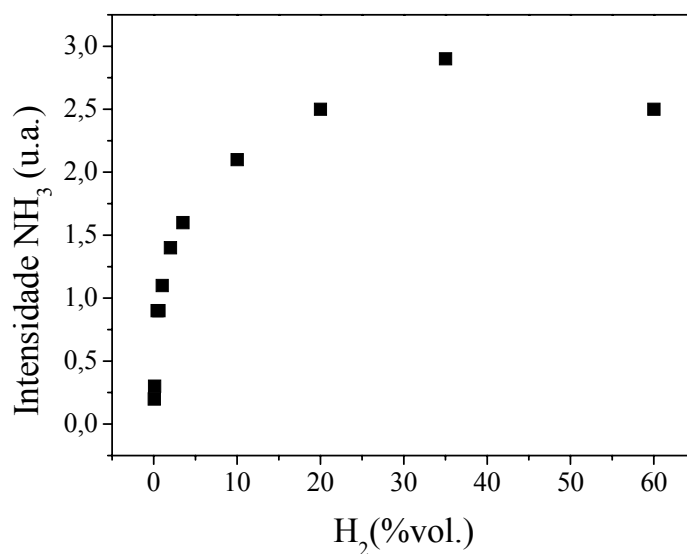


Figura 7 – Evolução de NH₃ com a introdução de H₂ obtido por Szabo e Whilhelmi [18].

Baseado neste modelo, Egert e colaboradores [19] iniciaram suas investigações, também com espectrometria de massa em uma mistura nitrogênio e hidrogênio, no intuito de verificar a formação e o comportamento de espécies do tipo NH_x. Eles encontraram a formação da amônia (NH₃) na mistura gasosa e investigaram a sua influência na formação da camada de difusão durante a nitretação de uma amostra de ferro em uma descarga luminescente anormal.

A Figura 8 apresenta o comportamento da espécie $m/z = 17$ u (NH₃) em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa. O resultado da variação da espessura de camada de difusão em função do teor de hidrogênio na mistura gasosa é também apresentado nesta Figura 8.

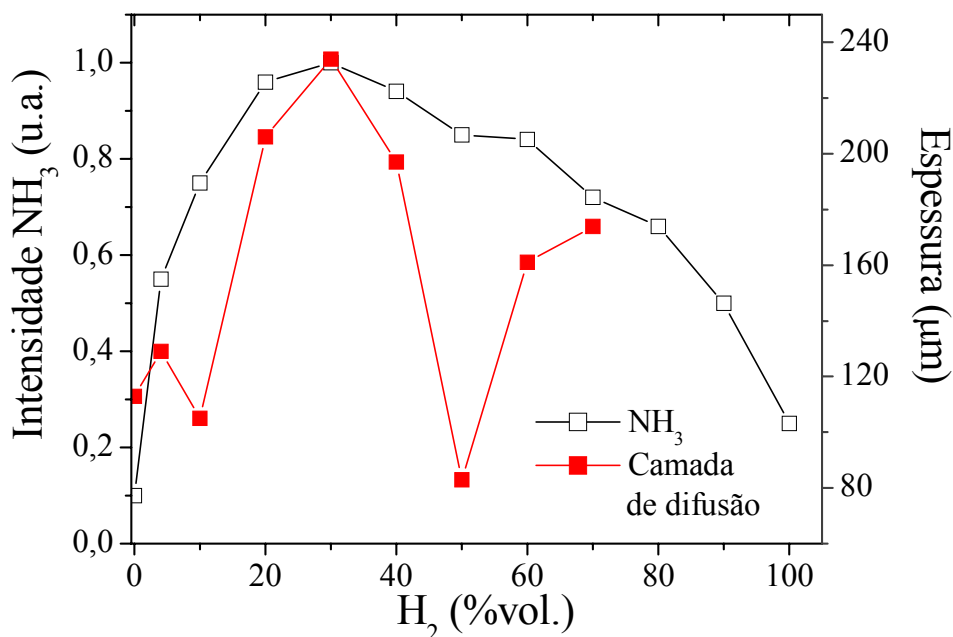


Figura 8 - Perfil de amônia e espessura da camada de difusão em função do hidrogênio adicionado à mistura gasosa. Pressão da descarga, 333 Pa (2,5 Torr), e temperatura do cátodo de 540 °C. Fluxo total de 2 cm³/s [19].

Observa-se um máximo de formação de amônia em torno de 30% H₂, e para esta mesma mistura observa-se a ocorrência de um máximo, também em 30% H₂, na medida de espessura de camada de difusão. Esta coincidência pode indicar uma correlação desta espécie com a absorção de átomos de nitrogênio pela estrutura metálica.

Como já comentado anteriormente, em seu modelo sobre a absorção de nitrogênio pela matriz ferrítica durante a nitretação, Szabo e Wilhelmi [18] propõem o envolvimento da amônia no processo. Segundo as reações propostas, a amônia pode estar envolvida no processo tanto como um dos reagentes da reação, quanto como produto dela.

Como, no estudo apresentado por Egert, o máximo de amônia formada no plasma foi obtido quando o máximo de espessura de camada de difusão foi alcançado, supõe-se que a amônia detectada seja aquela do produto da reação de absorção de nitrogênio (reação 2.6). Se fosse o contrário, isto é, o NH₃ como reagente na reação, esperaria-se observar um mínimo na curva, indicando a absorção da molécula.

Em 1999, Li e Manory [8], baseados em seus experimentos defendem novamente a teoria proposta por Kolbel [13] para o mecanismo de nitretação.

Através de seus experimentos de nitretação (mistura gasosa contendo 40%vol.N₂ e balanço de hidrogênio) fizeram uma análise na superfície das amostras e não detectaram

nenhum pico de hidrogênio, indicando que a superfície nitretada não é coberta por nenhum composto contendo hidrogênio. Isto levou-os a conclusão de que a formação de nitretos na superfície ocorre através da dissociação de FeN, e não da dissociação das espécies FeNH₂ ou FeNH₃, como proposto por Szabo e Wilhelmi [18]. Logo, confirmando a hipótese de Kolbel, Li e Manory concordam que o nitreto FeN inicial, redepositado na superfície, é originado diretamente da colisão entre os átomos de ferro ativos na região catódica e os átomos de N e/ou N⁺ incidentes.

Nos experimentos de nitrocementação por plasma (mistura gasosa de 40%N₂; 58,25 % H₂ e 1,75 % CH₄) eles notam a presença de alto teor de hidrogênio na superfície das amostras. Esta alta concentração de hidrogênio na superfície é explicada admitindo que estes átomos vêm da ionização/fragmentação do metano, tais como CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, etc..., que são introduzidos na superfície por quimissorção e que provavelmente formam fases intermediárias, tais como FeNCH, FeNCH₂, FeNCH₃, que então se dissociam em carbonitretos mais baixos como FeN_xC_yH_n (n = 1- 4). Durante os processos de dissociação dos carbonitretos, os átomos de N e de C atômicos são liberados e difundem na matriz.

Através de resultados de espectroscopia ótica estes autores detectaram a presença das seguintes espécies na descarga luminescente: N, N⁺, N₂, N₂⁺, NH₂, Fe e H₂. Eles acreditam que as espécies mais importantes no mecanismo de formação dos nitretos de ferro são o Fe, N e N⁺ pois são espécies altamente instáveis e se combinam rapidamente para formar nitretos de ferro.

3º Mecanismo proposto – Bombardeamento iônico e absorção do gás

Contrário ao modelo proposto por Kolbel, em 1973 Hudis [20], baseado nos seus estudos de espectros de massa, afirmou que a pulverização catódica não é o principal mecanismo de formação de nitretos e sugeriu que a espécie predominante que tem efeito na nitretação é o íon NH_x⁺ (x =1-3). De acordo com este modelo, estes íons são rapidamente dissociados na superfície da amostra e liberam átomos de nitrogênio, os quais subsequentemente, difundem na amostra formando a camada nitretada.

Hudis, para investigar a influência da pulverização catódica durante o tratamento de nitretação, realizou três experimentos. No primeiro, usou uma descarga RF (50-70W), na qual as reações superficiais ficam limitadas à absorção direta do gás, através das espécies ativas do plasma (átomos de nitrogênio e moléculas nitrogênio-hidrogênio). Neste experimento a

absorção indireta do gás envolvendo a pulverização do ferro e redeposição dos nitretos de ferro não pode ocorrer.

No segundo experimento, a amostra é nitretada com uma corrente DC (28,5 mA, 1350V), suficiente para manter a amostra à 500 °C.

E, no terceiro experimento, é feito um acoplamento dos dois anteriores, ou seja, ele usa descargas RF e DC simultaneamente. A corrente DC (1 mA, 725 V) não é suficiente para manter a amostra a 500°C, e, portanto, o cátodo é aquecido pelo campo RF. Neste caso pouca pulverização, dissociação adicional, ou ionização são produzidas pela corrente DC.

Com os estudos das misturas gasosas eles demonstraram que uma mistura N₂-H₂ é mais eficiente do que uma mistura Ar-N₂. Como numa mistura N₂-H₂ é detectada a presença dos íons NH_x, eles concluem que estes íons são as espécies controladoras da nitretação e que a pulverização catódica, embora evidente em nitretação iônica, não é o mecanismo controlador e pode até mesmo ser evitado quando se deseja características de acabamento perfeito.

Hudis comenta também sobre o papel do hidrogênio, e afirma que este fornece uma limpeza mais efetiva e conseqüentemente uma nitretação com propriedades superiores.

Petijean e Ricard (1984) [21], fazem uma série de investigações sobre as espécies formadas no plasma através da técnica de espectroscopia de emissão ótica. Eles mostraram que uma adição de poucos por cento de hidrogênio leva a um importante aumento da corrente da descarga e da temperatura da amostra. Mostraram também que no plasma são formadas as espécies N₂⁺, N₂, NH, N, N⁺. E que a formação do radical NH se dá próxima a superfície do cátodo e não no plasma. Eles associam também aos radicais NH a responsabilidade pelo processo de nitretação. Esta conclusão é alcançada após a observação da melhoria na eficiência da nitretação, devido a adição de hidrogênio na descarga.

4º Mecanismo proposto - Absorção de Espécies Neutras

Contrário ao trabalho de Hudis, que atribui a nitretação do aço em uma descarga de N₂ e H₂ ao bombardeamento iônico da superfície do metal, Tibbets [22], em 1974, demonstrou experimentalmente que a nitretação se dá principalmente pelas espécies neutras.

Tibbets montou um equipamento, no qual colocou uma grade positivamente carregada em frente ao cátodo com o intuito de separar o efeito dos íons e das espécies neutras no processo de nitretação. Ele comparou estes resultados com experimentos realizados sem a grade e constatou que a formação da camada nitretada foi a mesma para ambos os casos.

Também se encontra neste trabalho uma discussão sobre qual espécie neutra (N_2^* , N ou NH_x) seria a responsável pela nitretação do metal.

Através de um aparato desenhado para medir o tempo de vida das espécies neutras, ele verificou que a molécula N_2^* (metaestável) não possui tempo de vida suficiente para se difundir da grade até a superfície da amostra.

A espécie NH_x^+ foi considerada de “natureza secundária”, pois é possível nitretar uma amostra num plasma de N_2 e Ar (sem a presença de hidrogênio). A presença de H_2 na mistura gasosa melhorava a nitretação e isto é atribuído à redução de camadas oxidadas.

Este autor concluiu que os átomos N seriam as espécies responsáveis pela nitretação dos metais em uma descarga luminescente de N_2 e H_2 .

5º Mecanismo proposto – Mecanismos paralelos

Lampe e colaboradores [1] fazem uma discussão sobre os mecanismos de nitretação e de nitrocementação por plasma. Eles resumem alguns mecanismos propostos na literatura, como é o caso dos modelos propostos por Kolbel [13], Tibbets [22] e Hudis [20].

Eles defendem que a absorção do nitrogênio e subsequente formação da camada composta são causadas pelos diferentes mecanismos propostos, e avaliam que estes acontecem paralelamente um ao outro (ativação, implantação, pulverização e absorção).

Em resumo, a formação da camada composta durante a nitretação por plasma pode ser dividida em dois passos:

a) Limpeza e ativação das superfícies - isto é realizado pelo bombardeamento iônico. Particularmente efetivo, neste caso são os íons pesados, tais como o argônio, que causam a pulverização de impurezas fracamente aderidas, e de filmes condensados no vácuo. Reações químicas de hidrogênio, presente no plasma, com oxigênio, encontrado na amostra, têm um efeito redutor na superfície.

b) Formação da camada composta - é causada por diferentes mecanismos que acontecem paralelamente. Íons de nitrogênio positivos são particularmente importantes durante o tratamento na mistura gasosa nitrogênio-hidrogênio. Contudo, pode-se afirmar que nitretos de ferro de várias estequiometrias e compostos FeN_xH_y são depositados na superfície e ligados nesta por fisissorção e quimissorção.

Como se pôde observar as propostas encontradas na literatura sobre a absorção dos átomos de carbono e de nitrogênio são ainda bastante contraditórios.

Pôde-se, também, notar que é fácil encontrar na literatura discussões sobre a absorção de átomos de nitrogênio no processo de nitretação a plasma e sobre a absorção de átomos de carbono na cementação a plasma. As discussões sobre o processo de nitrocementação propriamente dito são mais raras de se encontrar, na realidade somente Li e Manory [8] investigaram este processo. É neste ponto que este trabalho toma sua importância, as investigações vão se concentrar na nitrocementação a plasma, levando em consideração tudo o que já tem sido investigado até agora sobre os tratamentos termoquímicos.

2.2 – CATÁLISE DE SUPERFÍCIE

Muitas reações, que são lentas numa fase homogênea, gasosa ou líquida, procedem rapidamente quando se dispõe de uma superfície sólida conveniente [23]. Esta superfície sólida age como o catalisador da reação. Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de muitas reações sem ser consumido. Ele atua tornando possível um novo mecanismo de reação, com uma energia de ativação menor [24, 25].

Há muitas questões não respondidas sobre o papel dos catalisadores, e oferecem áreas de pesquisa interessantes em campos que vão desde a física do estado sólido até a biologia molecular. As únicas generalizações que podem ser feitas com respeito ao comportamento dos catalisadores são que se pode observar um efeito definido sobre a velocidade de reação, e que o catalisador pode, teoricamente, ser recuperado completamente quando a reação estiver terminada.

A catálise pode ser heterogênea ou homogênea.

Na catálise *heterogênea* os reagentes estão numa fase separada do agente catalisador.

A maioria dos processos catalíticos industriais importantes ocorrem em uma interface gás-sólido. O mecanismo destas reações está baseado na teoria proposta por Irving Langmuir em 1916. Ele sugeriu que o processo ocorreria seguindo os seguintes passos [26, 27]:

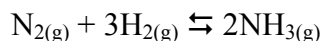
- (1) movimento das moléculas gasosas até a superfície por convecção ou difusão;
- (2) adsorção dos reagentes sobre a superfície;
- (3) reação química na superfície;
- (4) dessorção dos produtos da superfície;
- (5) difusão dos produtos para longe da superfície.

Postula-se que há dois tipos fundamentalmente diferentes de adsorção nas superfícies dos materiais. A adsorção física (*fisissorção*), que envolve forças de Van der Waals entre as moléculas adsorvidas e as partículas superficiais do material sólido. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, de uns poucos quilojoules no máximo. O aumento na temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida.

E a adsorção química (*quimissorção*), que envolve forças que mais se aproximam de uma ligação covalente. Portanto, nesta situação, as moléculas, íons ou átomos adsorvidos sofrem transformações químicas e, se a quimissorção for parte de um processo catalítico, estas transformações tornarão as substâncias adsorvidas mais reativas. Como na adsorção química

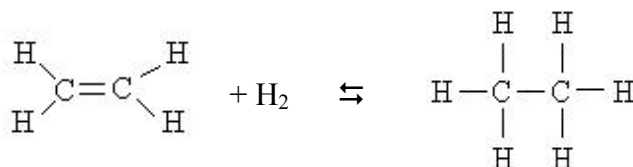
ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, variando de alguns quilojoules até, aproximadamente, 400KJ. Alguns dos mais importantes processos industriais que envolvem catálise heterogênea incluem:

- O processo Haber:



Onde a formação da amônia é catalisada por superfícies ferrosas.

- A hidrogenação das ligações duplas C-C



catalisada por platina; usada na conversão de óleos vegetais em materiais mais viscosos na confecção de margarina.

A catalise *homogênea* utiliza um agente catalisador na mesma fase de um ou mais dos reagentes. Acredita-se que esta substância participe da reação para fornecer uma seqüência alternativa, e mais rápida para a reação, e que, eventualmente, regenera o catalisador original. Ela difere da heterogênea em dois aspectos. Em primeiro lugar, não há efeitos de superfície, de modo que a velocidade da reação independe da natureza das paredes do recipiente e da razão entre a área superficial e volume. Em segundo lugar, o catalisador forma um composto com um dos reagentes antes de ser regenerado.

3 - ETAPA EXPERIMENTAL

3.1 - TRATAMENTOS DE NITROCEMENTAÇÃO

Os experimentos para avaliação do estudo de nitro cementação por plasma foram realizados no laboratório de espectrometria de massa do Labmat - UFSC.

Um reator de aço inox foi utilizado para efetuar o tratamento das peças metálicas. A Figura 9 apresenta um esquema do equipamento experimental utilizado. A este reator é acoplada uma bomba de vácuo mecânica do tipo rotativa, que permite atingir pressões da ordem de 1 Pa ($\sim 10^{-2}$ Torr). Com a introdução dos gases de estudo, estabelece-se no reator, uma pressão entre, aproximadamente, 270 e 400 Pa (2 a 3 Torr).

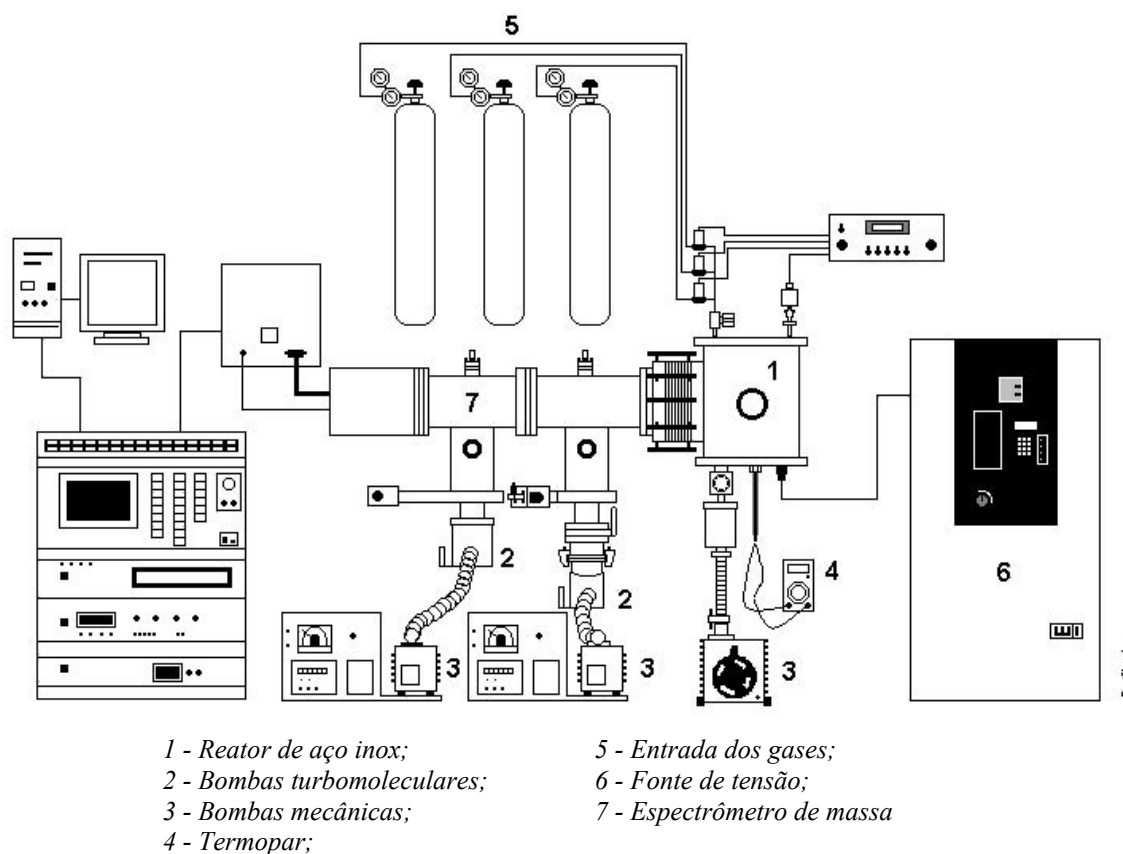


Figura 9 – Representação esquemática do equipamento experimental.

A corrente e a tensão no sistema foram medidas através de multímetros “Mimipa - ET 2700”. A entrada dos gases de estudo no reator foi controlada através de fluxímetros da marca *Edwards*, com capacidade de 500 sccm⁽⁴⁾ (8,33 cm³/s) para a introdução de nitrogênio, 500 e 20 sccm (0,33 cm³/s) para o hidrogênio e 5 sccm (0,83 cm³/s) para o metano.

⁽⁴⁾ Um “sccm” indica a medida padrão de um “cm³/min”.

3.2 - CONFIGURAÇÕES DE TRABALHO

O reator possui duas configurações internas diferentes, que permitem analisar as espécies químicas formadas no plasma.

3.2.1 – CONFIGURAÇÃO DE VOLUME

Nesta configuração a amostra é colocada sobre um porta-amostra de aço inox, que funciona como catodo, e se localiza distante do orifício coletor de gás de aproximadamente 2 cm. Esta configuração está esquematizada na Figura 10.

Na realidade a sonda não pode se aproximar mais de 2 cm da amostra (região que inclui a chamada bainha do plasma), pois poderia haver uma perturbação na descarga, provocando alteração na distribuição de campo elétrico e potencial, no interior do reator, comprometendo assim os resultados obtidos.

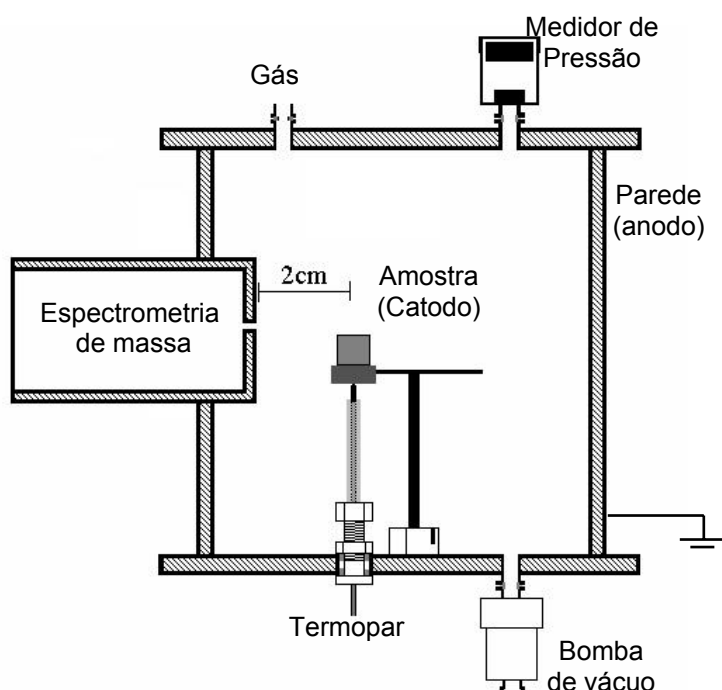


Figura 10 - Representação esquemática da configuração de volume - a amostra está distante 2 cm do orifício coletor.

As paredes do reator funcionam como anodo e um termopar do tipo K, inserido na parte inferior do porta-amostra, permite a medida da temperatura do catodo.

O posicionamento do orifício coletor em relação à amostra faz com que as espécies químicas analisadas sejam extraídas, preponderantemente, de uma região no volume do

plasma. Ou seja, pode-se ter um mistura de espécies químicas originadas de reações entre os gases de estudo no volume do plasma, e os produtos originados entre os gases e as paredes do reator (reações a três corpos).

As espécies provenientes das reações entre a superfície do metal tratado e o plasma também podem ser coletados, mas devido a distância de coleta, estes produtos acabam chegando ao orifício em quantidade reduzida. Isto acaba dificultando a análise das espécies químicas presentes na região de interação plasma/superfície.

3.2.2 – CONFIGURAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Esta configuração foi estudada por Seeber em sua dissertação de mestrado [28]. Aqui o orifício coletor é feito na própria amostra, montada na entrada da câmara de coleta de gás (Figura 11). Nesse caso, o produto do plasma é coletado diretamente na região próxima da interação plasma-superfície, o que permite avaliar melhor as reações que estejam ocorrendo nesta região. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de se estar capturando espécies provenientes das outras reações (dos gases entre si e dos gases com a parede), mas espera-se que, devido à posição da coleta, as espécies preponderantes sejam aquelas da interação plasma-superfície.

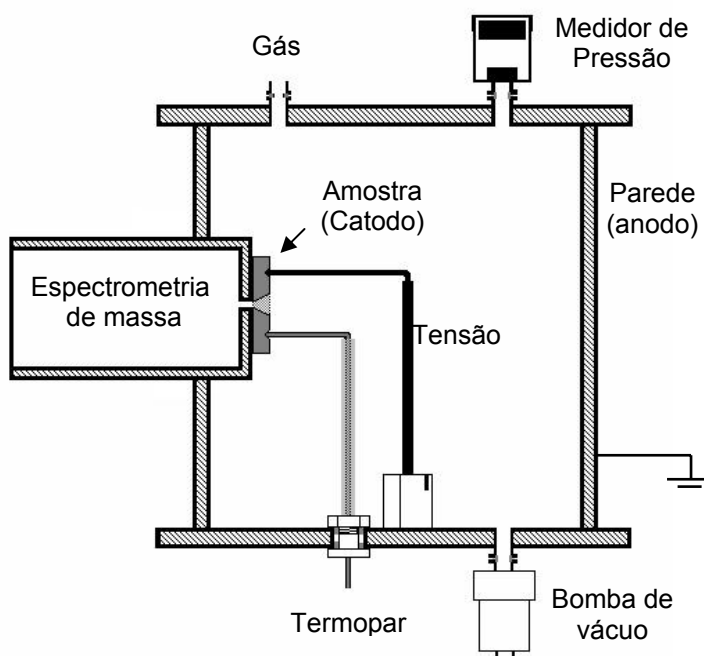


Figura 11 – Representação esquemática da configuração de superfície - o orifício coletor é a própria amostra.

3.3 - ANÁLISE DO PLASMA

As técnicas de espectrometria de massa, espectrofotometria de infravermelho e espectroscopia ótica foram utilizadas na análise das espécies químicas presentes na mistura gasosa estudada.

3.3.1 – ESPECTROMETRIA DE MASSA

Com o intuito de realizar os estudos das espécies químicas neutras presentes no plasma é acoplado ao reator um espectrômetro de massa (ver Figura 9) marca VG, modelo SXP ELITE-600, capaz de analisar espectros de massa de 1 a 600 u (unidades de massa atômica). Um computador PC386 é utilizado para aquisição e análise dos dados.

O espectrômetro possui duas câmaras (Figura 12), com sistema de bombeamento independente em cada uma delas. A câmara principal é onde se encontra a fonte de ionização e o analisador de massa que permitirá a análise das espécies presentes no plasma; e a câmara intermediária serve para garantir uma pressão baixa na câmara principal.

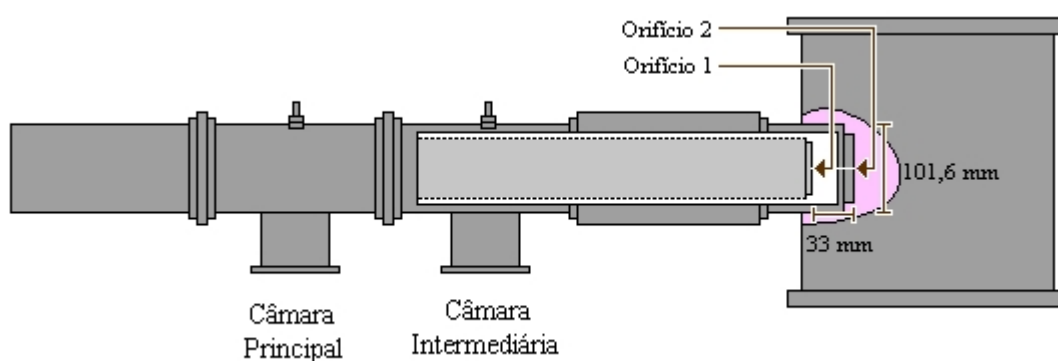


Figura 12 – Representação esquemática do interior do espectrômetro de massa.

À câmara intermediária está conectada uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH 060 velocidade de bombeamento de 56 l/s), que é ligada a uma bomba de vácuo mecânica do tipo rotativa (Edwards, EM2 - duplo estágio, velocidade de bombeamento de 2,8 m³/h). Este conjunto de bombas atinge uma pressão residual da ordem de 10⁻³ Pa (~10⁻⁵ Torr).

À câmara principal está conectada uma bomba turbomolecular (Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento de 240 l/s), associada a uma bomba de vácuo rotativa do tipo mecânica (Edwards, EM2 - duplo estágio, velocidade de bombeamento 2,8 m³/h). A pressão aí atingida é da ordem de 10⁻⁵ Pa (~10⁻⁷ Torr).

As espécies são ionizadas por impacto eletrônico na fonte de íons e, em seguida, aceleradas para dentro de um analisador de massa do tipo quadrupolar, capaz de selecionar íons a partir da sua razão massa/carga (m/z).

Após serem selecionados, os íons geram uma corrente elétrica que incide sobre um multiplicador de elétrons do tipo Channeltron. Neste multiplicador, o sinal emitido pelo analisador é amplificado para que um circuito eletrônico possa interpretá-lo e apresentá-lo na forma de espectro de massa. O espectro de massa de um sistema gasoso representa a composição em massa (m/z) das espécies ionizadas produzidas a partir da ionização dos componentes do sistema. O Anexo C fornece uma descrição um pouco mais detalhada do equipamento.

3.3.1.1 – Energia de ionização das espécies

Um processo de plasma é caracterizado por um grande número de reações químicas. A partir destas reações uma série de espécies químicas podem ser formadas. Em função disto, através de pesquisa bibliográfica, foi realizada uma seleção das espécies químicas a serem monitoradas por espectrometria de massa neste trabalho.

Masi e colaboradores [10] estudam o comportamento do metano em uma descarga luminescente. Eles apontam que as espécies químicas neutras mais importantes presentes neste plasma foram identificadas como C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3 , CH_2 , C_2H_5 e C_2H_3 e os íons mais importantes são CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$ e $C_2H_2^+$. E ainda complementam que as cadeias de hidrocarbonetos de 3 e 4 carbono estão presentes em quantidades muito pequenas.

Pintassilgo e colaboradores [29], em seus estudos sobre a decomposição de metano em uma descarga luminescente N_2/CH_4 , comentam a presença abundante de HCN e H_2 como produtos desta mistura. Além disso, comentam que as espécies neutras CH_3 , CH_2 , H, H_2CN , CN e NH podem também ser formadas em menor quantidade.

Legrand e colaboradores [30; 31; 32] fazem um estudo sobre as espécies químicas presentes numa pós-descarga de CH_4/N_2 . Eles assumem algumas simplificações e consideram a presença de hidrocarbonetos estáveis, tais como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} ; de radicais de hidrocarbonetos tais como CH_3 , CH_2 , C_2H_5 e C_2H_3 ; de gases neutros e excitados e seus átomos H_2 , H, N_2 , N_2^* , N, N^* ; e espécies estáveis e instáveis contendo nitrogênio, tais como HCN, H_2CN e NH.

O espectrômetro de massa utilizado no presente estudo está montado para fazer análise de espécies químicas neutras. As investigações sobre os íons formados na descarga elétrica serão deixadas para trabalhos futuros, após algumas modificações no equipamento de análise.

A Tabela 1 relaciona as espécies neutras escolhidas para serem monitoradas nesta pesquisa.

Tabela 1 – Espécies neutras monitoradas

| Espécies | Nome | Estrutura |
|---------------------------------|-----------------------|---|
| CH ₄ | Metano | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| H ₂ | Hidrogênio | H-H |
| N ₂ | Nitrogênio | N≡N |
| NH ₃ | Amônia | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| CH ₃ NH ₂ | Metilamina | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{N} \\ \quad \backslash \quad / \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| HCN | Cianeto de Hidrogênio | H-C≡N |
| C ₄ H ₁₀ | Butano | $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ |
| C ₂ H ₂ | Etino (Acetileno) | H-C≡C-H |
| C ₂ H ₄ | Eteno (Etileno) | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |

| | | |
|----------|---------------|--|
| C_2H_6 | Etano | <pre> H H H-C - C-H H H </pre> |
| C_3H_8 | Propano | <pre> H H H H-C - C - C-H H H H </pre> |
| CH_2 | Metileno | <pre> C / \ H H </pre> |
| CH_3 | Radical Metil | <pre> H C / \ H H </pre> |

Na Tabela 2 foi feita uma relação das espécies neutras investigadas, com suas intensidades relativas do espectro de massa padrão e as suas energias de ionização [33], algumas espécies que podem ter o mesmo valor de massa são apresentadas também:

Tabela 2 – Espécies neutras monitoradas com suas intensidades relativas e energias de ionização

CH_4

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|----------|---------------|--------------------|
| 16 | CH_4^+ | 12,6 +/- 0,01 | 100 |
| 15 | CH_3^+ | 14,3 +/- 0,4 | 88,8 |
| 14 | CH_2^+ | 15,1 +/- 0,4 | 20,3 |
| 13 | CH^+ | 22,2 +/- 0,4 | 10,8 |
| 12 | C^+ | 25 +/- 2 | 4,4 |

H_2

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|---------|--------------|--------------------|
| 2 | H_2^+ | 15,425927 | 100 |

N_2

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|---------|------------------|--------------------|
| 28 | N_2^+ | 15,581 +/- 0,008 | 100 |
| 14 | N^+ | 24,34 | 14,3 |

NH₃

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|------------------------------|----------------|--------------------|
| 17 | NH ₃ ⁺ | 12,02 | 100 |
| 16 | NH ₂ ⁺ | 15,73 +/- 0,02 | 80 |
| 15 | NH ⁺ | 28,0 +/- 1,5 | 7,5 |
| 14 | N ⁺ | <22,5 | 3,2 |

CH₃NH₂

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|--|--------------|--------------------|
| 31 | CH ₃ NH ₂ ⁺ | 8,99 | 56,4 |
| 30 | CH ₄ N ⁺ | 10,18 | 100 |
| 29 | CH ₃ N ⁺ | 13,3 +/- 0,2 | 16,1 |
| 28 | CH ₂ N ⁺ | 15,2 +/- 0,3 | 88,2 |

HCN

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|------------------|----------------|--------------------|
| 27 | HCN ⁺ | 13,71 | 100 |
| 26 | CN ⁺ | 19,43 +/- 0,01 | 17 |
| 14 | N ⁺ | 25,6 +/- 0,5 | 2,0 |
| 13 | CH ⁺ | 21,80 +/- 0,5 | 1,7 |
| 12 | C ⁺ | 23,8 +/- 0,5 | 5,4 |

C₂H₂

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|--|----------------|--------------------|
| 26 | C ₂ H ₂ ⁺ | 11,41 +/- 0,01 | 100 |
| 25 | C ₂ H ⁺ | 17,35 +/- 0,04 | 20,30 |
| 24 | C ₂ ⁺ | 19 +/- 1 | 6,0 |
| 14 | CH ₂ ⁺ | 19,74 +/- 0,20 | 0,4 |
| 13 | CH ⁺ | 20,85 +/- 0,05 | 4,4 |
| 12 | C ⁺ | 21,20 +/- 0,05 | 2,0 |

C₂H₄

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|--|-----------------|--------------------|
| 28 | C ₂ H ₄ ⁺ | 10,51 | 100 |
| 27 | C ₂ H ₃ ⁺ | 12,35 +/- 0,10 | 55 |
| 26 | C ₂ H ₂ ⁺ | 13,14 +/- 0,03 | 50 |
| 25 | C ₂ H ⁺ | 18,7 | 7,5 |
| 24 | C ₂ ⁺ | 24,5 | 2 |
| 16 | CH ₄ ⁺ | 18,66 | ~0,1 |
| 15 | CH ₃ ⁺ | 15,60 +/- 0,20 | ~0,4 |
| 14 | CH ₂ ⁺ | 17,82 +/- 0,06 | 2,1 |
| 13 | CH ⁺ | 17,68 +/- 0,16 | 1,2 |
| 12 | C ⁺ | <18,30 +/- 0,16 | 1,2 |

C₂H₆

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|--|--------------|--------------------|
| 30 | C ₂ H ₆ ⁺ | 11 +/- 1 | 23,5 |
| 29 | C ₂ H ₅ ⁺ | 12 +/- 1 | 21 |
| 28 | C ₂ H ₄ ⁺ | 11 +/- 1 | 100 |
| 27 | C ₂ H ₃ ⁺ | 14 +/- 1 | 36,3 |

| | | | |
|----|------------|----------|------|
| 26 | $C_2H_2^+$ | 14 +/- 1 | 26,0 |
| 25 | C_2H^+ | 27 +/- 1 | 5,6 |
| 15 | CH_3^+ | 14 +/- 1 | 6,9 |
| 14 | CH_2^+ | 25 +/- 1 | 5,0 |
| 13 | CH^+ | 31 +/- 1 | 2,0 |
| 12 | C^+ | 43 +/- 1 | 1,0 |

C₃H₈

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|------------|--------------|--------------------|
| 44 | $C_3H_8^+$ | 11 +/- 1 | 27 |
| 43 | $C_3H_7^+$ | 11 +/- 1 | 23,2 |
| 42 | $C_3H_6^+$ | 12 +/- 1 | 6,0 |
| 41 | $C_3H_5^+$ | 14 +/- 1 | 14,3 |
| 40 | $C_3H_4^+$ | 15 +/- 1 | 3,3 |
| 39 | $C_3H_3^+$ | 17 +/- 1 | 22 |
| 29 | $C_2H_5^+$ | 11 +/- 1 | 100 |
| 28 | $C_2H_4^+$ | 11 +/- 1 | 59 |
| 27 | $C_2H_3^+$ | 14 +/- 1 | 47,2 |
| 26 | $C_2H_2^+$ | 15 +/- 1 | 12 |
| 25 | C_2H^+ | 32 +/- 1 | 1,3 |
| 15 | CH_3^+ | 21 +/- 1 | 11,2 |
| 14 | CH_2^+ | 25 +/- 1 | 3,6 |

C₄H₁₀

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|---------------|--------------|--------------------|
| 58 | $C_4H_{10}^+$ | 10,57 | 12,4 |
| 57 | $C_4H_9^+$ | 10,9 +/- 0,1 | 2,9 |
| 43 | $C_3H_7^+$ | 11,2 | 100 |
| 42 | $C_3H_6^+$ | 11,15 | 12,7 |
| 41 | $C_3H_5^+$ | 13,40 | 32,3 |
| 29 | $C_2H_5^+$ | 12,55 | 44,4 |
| 28 | $C_2H_4^+$ | ~11,65 | 33,5 |
| 15 | CH_3^+ | 29,7 +/- 1 | 10,8 |

CH₃

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|----------|-----------------|--------------------|
| 15 | CH_3^+ | 9,843 +/- 0,002 | |
| 14 | CH_2^+ | 15,09 +/- 0,03 | |
| 13 | CH^+ | 15,58 +/- 0,30 | |

CH₂

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|----------|----------------|--------------------|
| 14 | CH_2^+ | 10,35 +/- 0,15 | |

H₂O

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|----------|----------------|--------------------|
| 18 | H_2O^+ | 12,65 +/- 0,05 | 100 |
| 17 | OH^+ | 18,08 +/- 0,05 | 21 |
| 16 | O^+ | 19 | 2 |

NO

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 30 | NO ⁺ | 9,26438 +/- 0,0005 | 100 |
| 14 | N ⁺ | 19,56 | 11 |
| 16 | O ⁺ | 20,12 | 2,6 |

CO

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 28 | CO ⁺ | 14,0142 +/- 0,0003 | 100 |
| 16 | O ⁺ | 23,44 | 4,4 |
| 12 | C ⁺ | 20,94 +/- 0,02 | 10,0 |

CO₂

| Massa/z (<i>u</i>) | Ion | Energia (eV) | Espectro massa (%) |
|----------------------|------------------------------|------------------|--------------------|
| 44 | CO ₂ ⁺ | 13,778 +/- 0,002 | 100 |
| 28 | CO ⁺ | 19 +/- 2 | 6,8 |
| 16 | O ⁺ | 19 +/- 1 | 5,6 |

Se observarmos com atenção, veremos que alguns fragmentos acabam tendo a mesma relação massa/carga (*m/z*) que outras espécies. Como por exemplo, o íon CH₄⁺ (EI=12,6 eV), proveniente da fragmentação da molécula CH₄ com *m/z*=16 *u* e o íon O⁺ (EI=19 eV) proveniente da fragmentação da água e também tendo a relação *m/z*=16 *u*.

Estas fragmentações têm origem quando a molécula neutra passa pela fonte de íons. Um filamento que emite elétrons com uma energia de 70 eV (energia padrão) é o responsável pelas ionizações/fragmentações.

O equipamento permite a utilização de energias diferente da energia padrão (70 eV), isto garante o trabalho com energias de ionizações mais baixas. Desta forma, pode-se separar os íons com a mesma razão massa/carga. Ou seja, no exemplo citado usamos uma energia de 18 eV. Com esta energia conseguimos ionizar o CH₄⁺ sem, no entanto, fragmentar a molécula de água. Desta forma garantimos que apenas a ionização do metano seja detectada no monitoramento realizado.

3.3.2 – ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO

Com o intuito de investigar os tipos de ligações presentes na mistura gasosa utilizaremos a técnica de espectrofotometria de infravermelho. O conhecimento dos tipos de ligações presentes na mistura gasosa conferem pistas importantes e complementares aos estudos realizado com a técnica de espectrometria de massa.

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas.

A radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas.

As posições das bandas no espectro são apresentadas em número de ondas ($\bar{\nu}$), cuja unidade é cm^{-1} . O número de onda é o inverso do comprimento de onda.

As bandas de vibração-rotação situadas entre 4000 e 400 cm^{-1} são as mais utilizadas.

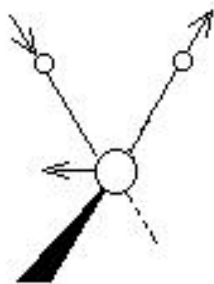
Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares.

Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente.

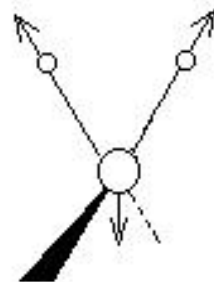
As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação a molécula como um todo [34].

A Figura 13 mostra os vários modos de deformação axial e angular possíveis para um grupo AX_2 de uma molécula (por exemplo, o grupo CH_2 de uma molécula de hidrocarbonetos).

VIBRAÇÕES DE DEFORMAÇÃO AXIAL

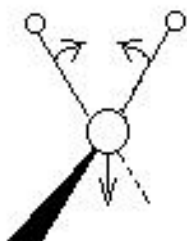


Deformação axial
Assimétrica

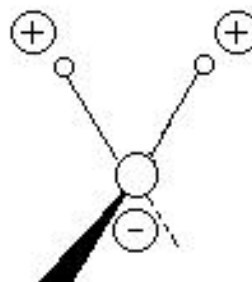


Deformação axial
Simétrica

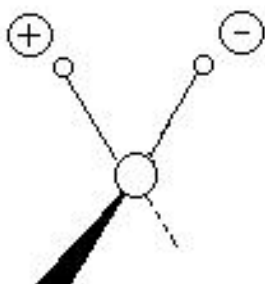
VIBRAÇÕES DE DEFORMAÇÃO ANGULAR



Deformação Angular
Simétrica no plano



Deformação Angular
Simétrica fora do plano



Deformação Angular
Assimétrica fora do plano



Deformação Angular
Assimétrica no plano

Figura 13 – Modos vibracionais para um grupo CH_2
(+ e - indicam movimento perpendicular ao plano da página) [34].

3.3.2.1 – O ensaio

O equipamento utilizado para realizar o ensaio de infravermelho foi do tipo SHIMADZU IR-408. Foi necessário montar um aparato de coleta de gás na parte inferior do reator, conforme esquematizado na Figura 14.

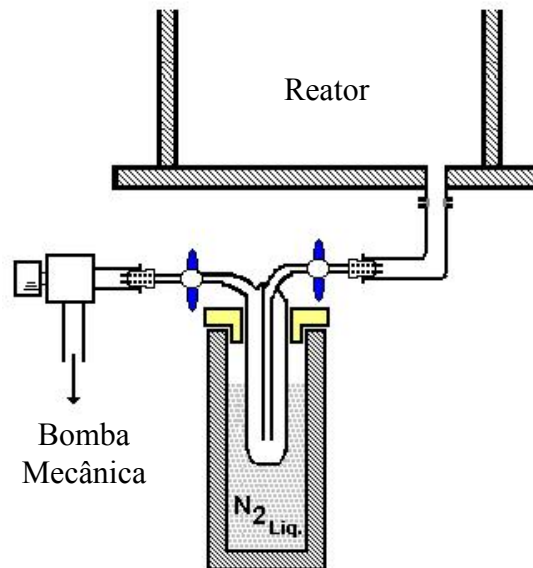
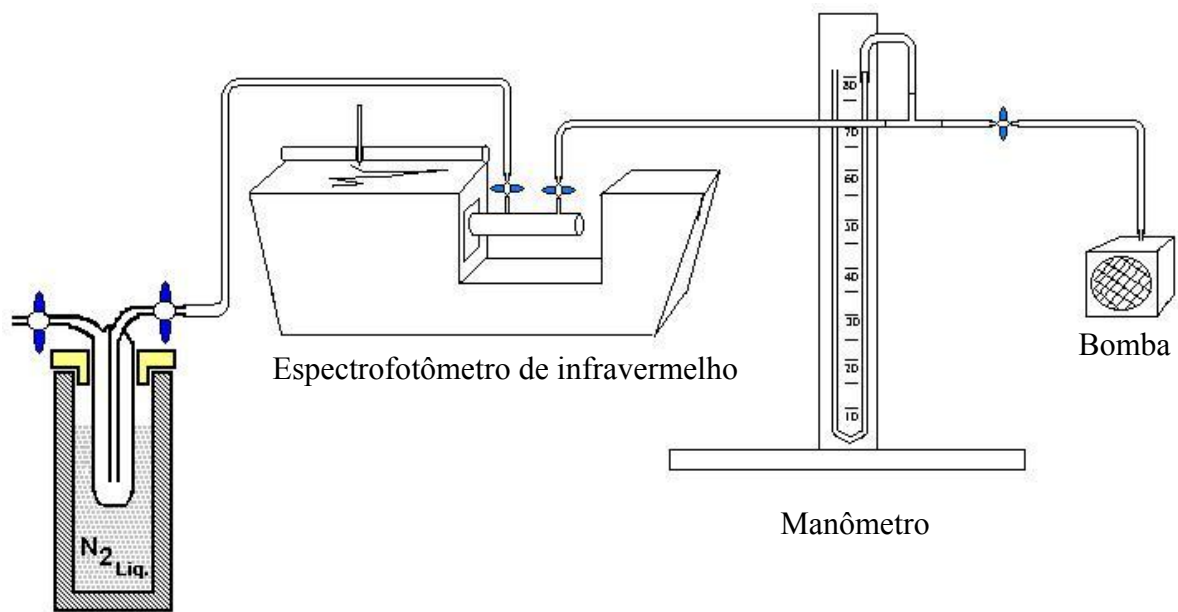


Figura 14 - Esquema do aparato de coleta de gás acoplado ao reator de plasma.

Este aparato foi todo construído em vidro. Nas extremidades foram utilizadas torneiras plásticas para garantir a manutenção do vácuo quando este fosse retirado do reator. O encaixe ao reator foi feito através de rolhas de silicone, que mantiveram o vácuo satisfatoriamente. O aparato de vidro foi colocado dentro de um cilindro com nitrogênio líquido (-196 °C) para conseguir-se uma concentração maior de produtos dentro do recipiente, de forma a ter-se material suficiente para análise.

Após a coleta de gás, o aparato é conectado ao equipamento de infravermelho para realizar a análise. Este acoplamento está esquematizado na Figura 15.



Recipiente com o gás coletado

Figura 15 - Esquema do aparato de coleta de gás acoplado ao espectrofotômetro de infravermelho.

O sistema de coleta é acoplado à cela de análise do espectrofotômetro através de uma mangueira plástica. Por sua vez, a cela é conectada a um manômetro e a uma bomba mecânica. A bomba mecânica é utilizada para fazer o vácuo no sistema e a pressão é controlada pelo manômetro.

3.3.2.2 - Metodologia

Após o acoplamento do aparato ao reator, deu-se ignição no plasma e elevou-se a temperatura até 550 °C. A mistura gasosa usada foi de 80% N₂, 17% H₂, 3% CH₄ e a pressão foi de 400 Pa (3 Torr).

Ao se chegar às condições desejadas, colocou-se o recipiente de N₂ líquido no sistema de coleta de gás. Este procedimento foi realizado para garantir que fossem congelados os produtos do processo de nitrocementação (550 °C/400 Pa) e não os gases de estudo (N₂, H₂, CH₄).

Deixou-se, desta maneira, por aproximadamente 2 horas. Ao término do tempo escolhido desligou-se o plasma e fecharam-se as torneiras, isolando o sistema de coleta de gás. O

equipamento foi, então, desconectado do reator e conectado ao espectrômetro de infravermelho.

Antes de abrir o sistema, a cela de análise foi evacuada através da bomba mecânica. Após o vácuo feito, o sistema foi aberto e a bomba mecânica isolada (para garantir que o produto não fosse arrastado por ela) e, finalmente, a análise foi realizada.

3.3.3 – ESPECTROSCOPIA ÓTICA

Com a intenção de investigar algumas espécies químicas excitadas e ionizadas presentes no plasma foi utilizada a técnica de espectroscopia ótica. O equipamento utilizado é do tipo Jobin Ivon – HR640, acoplado a uma abertura lateral de vidro pirex (borosilicato) presente no reator de plasma. Esta constitui uma técnica de análise de plasmas onde perturbações não são produzidas no mesmo, durante a realização das medidas por espectroscopia ótica. Isto representa uma vantagem sobre a técnica de espectrometria de massa, a qual pode perturbar o meio analisado.

Os métodos espectrométricos abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular. Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. Os métodos mais amplamente utilizados fazem uso da radiação eletromagnética, que um tipo de energia que toma diferentes formas, sendo a luz visível e o calor radiante as mais facilmente reconhecíveis [35].

Quando a radiação eletromagnética é emitida ou absorvida, ocorre uma transferência permanente de energia no objeto emissor ou no meio absorvente. Para descrever este fenômeno, é necessário entender a radiação eletromagnética não como uma coleção de ondas, mas sim como uma corrente de partículas discretas chamadas *fótons* ou *quanta*.

A teoria quântica foi primeiramente proposta em 1900 por Max Planck, um físico alemão, para explicar as propriedades da radiação emitida por corpos aquecidos. A teoria foi posteriormente estendida para racionalizar outros tipos de processos de emissão e absorção. A teoria quântica inclui dois postulados importantes.

- 1- Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades definidas de energia. Quando uma espécie altera seu estado, absorve ou emite uma quantidade de energia *exatamente* igual à diferença de energia entre os estados.

2- Quando átomos, íons ou moléculas absorvem ou emitem radiação ao efetuar uma transição de um estado de energia para outro, a radiação de frequência ν ou de comprimento de onda λ está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados pela equação:

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

onde E_1 é a energia do estado mais alto e E_0 é a energia do estado mais baixo. Os termos c e h são a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente.

Para átomos ou íons no estado elementar, a energia de um dado estado provém do movimento dos elétrons em torno do núcleo positivamente carregado. Como consequência, os vários estados energéticos são chamados de *estados eletrônicos*. Além de apresentarem estados eletrônicos, as moléculas também apresentam *estados vibracionais* quantizados que estão associados à energia das vibrações interatômicas e *estados rotacionais* quantizados que provêm da rotação das moléculas em torno de seus centros de gravidade.

O estado de menor energia de um átomo ou molécula é o *estado fundamental*. Os estados de energia mais altos são os *estados excitados*. Geralmente, à temperatura ambiente, as espécies químicas estão em seus estados fundamentais.

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons. A excitação pode ser produzida por uma grande variedade de formas, incluindo (1) bombardeamento com elétrons, ou outra partícula elementar, que geralmente leva à emissão de radiação X; (2) exposição a uma corrente elétrica, uma centelha ou ao calor de uma chama, um arco ou um forno, que produz radiação ultravioleta visível ou infravermelha; (3) irradiação com um feixe de radiação eletromagnética, com produção de radiação fluorescente; uma reação química exotérmica que produz quimiluminescência.

A radiação de uma fonte excitada é convenientemente caracterizada por meio do *espectro de emissão*, que normalmente toma a forma de um gráfico de potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou frequência. Podem ser obtidos três tipos de espectros: *linhas*, *bandas* e *contínuo*. O espectro de linhas é composto por uma série de picos estreitos e bem definidos gerados pela excitação de átomos individuais. O espectro de bandas consiste de muitos grupos de linhas tão próximas que não são completamente resolvidas. A fonte destas bandas são pequenas moléculas ou radicais. Finalmente, a porção

contínua do espectro é responsável pelo aumento da radiação de fundo que ocorre acima de 350 nm. Os espectros de linha são superpostos a este contínuo.

3.3.3.1 – Espécies analisadas

A investigação por espectroscopia ótica é realizada na faixa de análise entre 330 e 490 nm. Um espectro rico em espécies químicas é obtido, mas somente alguns picos são analisados. A Tabela 3 apresenta as espécies químicas que foram identificadas com seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 3 – Espécies químicas analisadas e seus comprimentos de onda [36].

| <i>Espécie química</i> | <i>Comprimento de onda (nm)</i> | <i>Transições - (raias espectrais)</i> |
|----------------------------------|---------------------------------|---|
| <i>CN</i> | <i>418,10</i> | <i>$B^2\Sigma - X^2\Sigma - (2,3)$</i> |
| <i>CH⁺</i> | <i>417,11</i> | <i>$A^1\Pi - X^1\Sigma - (2,1)$</i> |
| <i>CH</i> | <i>431,42</i> | <i>$A^2\Delta - X^2\Pi - (0,0)$</i> |
| <i>N₂</i> | <i>357,69</i> | <i>$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g - (0,1)$</i> |
| <i>H</i> | <i>486,10</i> | <i>Série de Balmer – (H_β) [37]</i> |
| <i>NH</i> | <i>336,01</i> | <i>$A^3\Pi - X^3\Sigma^- - (0,0)$</i> |
| <i>N₂⁺</i> | <i>391,44</i> | <i>$B^2\Sigma u^+ - X^2\Sigma^+ g - (0,0)$</i> |
| <i>Fe</i> | <i>404,6</i> | <i>-</i> |

3.4 - ANÁLISE DO MATERIAL

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X foram utilizadas na análise dos materiais tratados.

3.4.1 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (M.E.V.)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter informações sobre a composição do material (microanálise química) e, também, para realizar a análise das camadas nitrocementadas formadas na superfície do metal. O equipamento utilizado foi o Philips XL30 que possui uma microsonda EDX (Energia dispersiva de raios-x) para análise química.

3.4.2 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X foi a técnica utilizada para identificar as fases nitrocementadas formadas na superfície dos materiais estudados. O equipamento utilizado foi o difratometro X'Pert do labmat (UFSC).

3.5 – MATERIAL ANALISADO

3.5.1 – FORMA DAS AMOSTRAS

Tendo em vista as duas diferentes configurações experimentais existentes no reator, a forma das amostras tratadas variou conforme a finalidade do experimento realizado.

Quando a configuração de volume foi utilizada, ou seja, quando o interesse era realizar a análise em uma região no volume do plasma, as amostras eram do tipo cilíndrica de 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura (Figura 16). Esta forma é, também, apropriada para realizar as análises microestruturais nas amostras por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X.

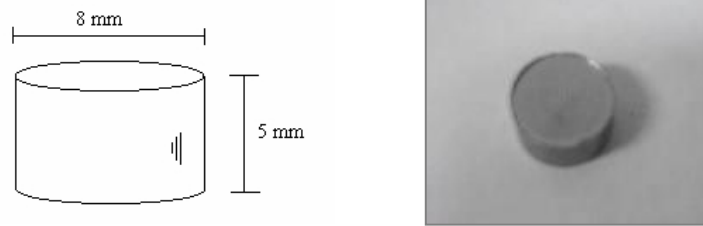


Figura 16 – Esquema e foto das amostras utilizadas na configuração de volume.

Quando o estudo foi realizado próximo à superfície da amostra que está sendo tratada, ou seja, quando foi utilizada a configuração de superfície, as amostras tinham a forma cilíndrica com 19 mm de diâmetro, 3 mm de espessura e com um orifício central cônico de 0,3 mm de diâmetro (Figura 17). Este caso foi utilizado quando o interesse do estudo estava concentrado nas espécies que se formavam próximas à superfície da amostra.

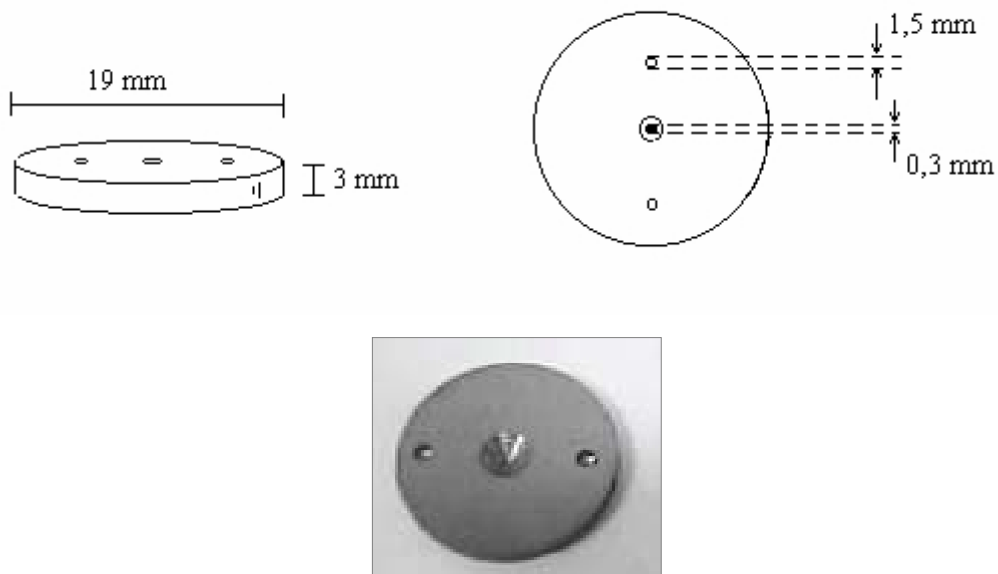


Figura 17 – Esquemas e foto da amostra utilizada na configuração de superfície.

O formato das amostras foi obtido através da colaboração do metalúrgico Joaquim Dutra Coelho.

3.5.2 – COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de ferro puro (sem carbono ou ligas) fornecido para esta pesquisa pelo eng. mecânico João Pedro Tosetti do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)

situado na USP - São Paulo. A Figura 18 apresenta o resultado de uma microanálise química (EDX) realizada no interior do material. Esta análise comprova a ausência de carbono ou ligas no material.

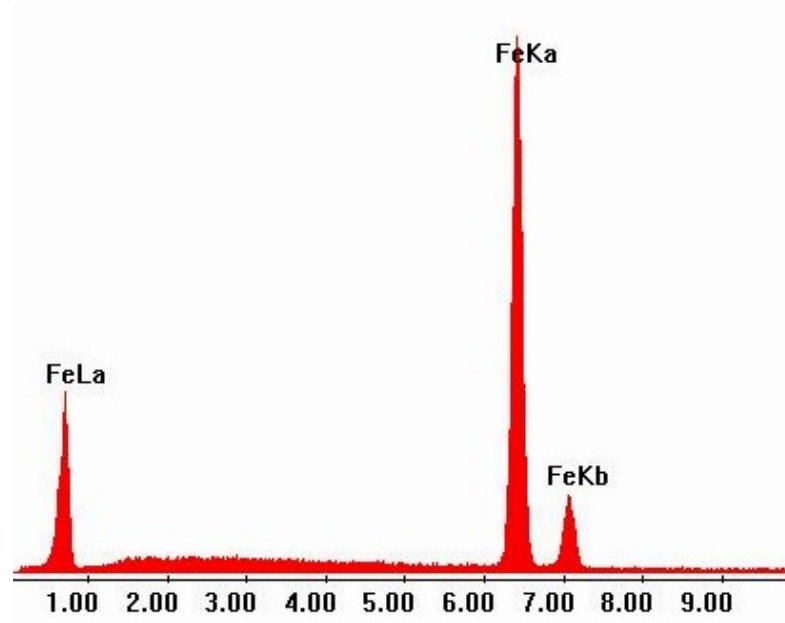


Figura 18 – Microanálise química da amostra de ferro utilizada nos estudos.

O uso do ferro sem adição de carbono ou ligas tem o intuito de investigar a formação dos nitrocarbonetos no material e das espécies formadas no plasma sem a influência destes átomos provenientes do metal.

3.6 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os trabalhos experimentais se subdividem em duas etapas principais: o tratamento das amostras para posterior caracterização microestrutural e a detecção das espécies químicas formadas no plasma.

3.6.1 – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Primeiramente, as amostras passaram por uma descarga de limpeza com H_2 ($2\text{ cm}^3/\text{s}$) por 15 min. A pressão foi de 333 Pa (2,5 Torr) e a temperatura de 300 °C. A corrente ficou em torno de 45 mA e a tensão, 500 V. Esta limpeza tem o intuito de retirar impurezas e camadas oxidadas da superfície do metal evitando assim a ocorrência de arcos durante o processo.

Em seguida foi introduzido o gás de trabalho ($N_2/H_2/CH_4$) na proporção escolhida, e a tensão foi elevada até alcançar a temperatura desejada. Todos os parâmetros estão esquematizados na Tabela 4. A pressão foi mantida constante em 400 Pa (3 Torr) e o tempo de tratamento foi de 2 horas.

Tabela 4 – Parâmetros do processo de nitrocementação

| Gás (%vol.) | Temperatura (°C) | Tensão (V) | Corrente (mA) |
|--|------------------|------------|---------------|
| <i>Varição de Metano</i> | | | |
| 80 %N ₂ + 20,0 %H ₂ + 0% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 19,5 %H ₂ + 0,5% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 19,0 %H ₂ + 1,0% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 18,5 %H ₂ + 1,5% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 17,5 %H ₂ + 2,5% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 17,0 %H ₂ + 3,0% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 50 |
| <i>Varição de Temperatura</i> | | | |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 500 | ~ 400 | ~ 40 |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 525 | ~ 440 | ~ 55 |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 550 | ~ 450 | ~ 55 |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 575 | ~ 500 | ~ 50 |
| 80 %N ₂ + 18,0 %H ₂ + 2,0% CH ₄ | 600 | ~ 520 | ~ 60 |

Para realização dos tratamentos das amostras a configuração utilizada foi sempre a de volume.

No final a tensão foi desligada e deixou-se a amostra resfriar sob condições de pressão e gás constantes. A Figura 19 apresenta a curva de resfriamento obtida nestes tratamentos.

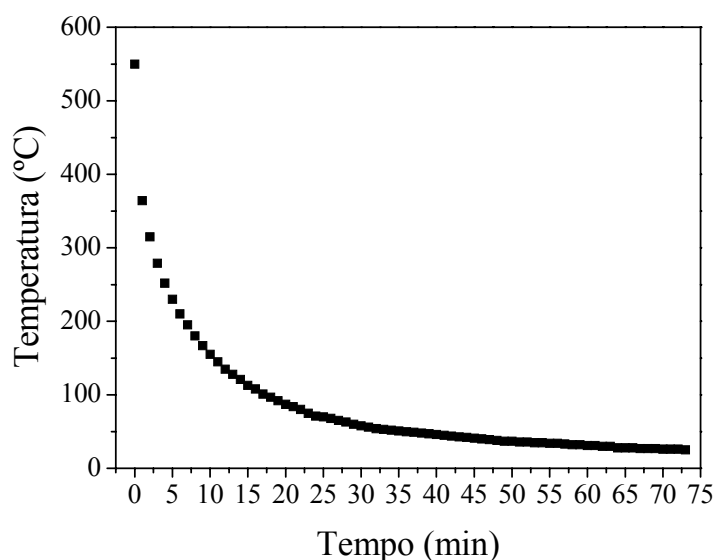


Figura 19 – Curva de resfriamento das amostras nitrocementadas

Após o resfriamento as amostras passaram pelos procedimentos convencionais de metalografia, como corte transversal, embutimento com baquelite, lixamento (lixas 420-1500) e polimento com pasta de diamante 1 μm .

Finalmente, as amostras foram atacadas com Nital modificado (99% álcool metílico + 1% ácido nítrico + 0,1 % ácido clorídrico) por 1 a 2 minutos. Este reagente permite fazer a distinção entre as fases formadas na camada de compostos. O ataque mais forte acontece na fase γ' o que acarreta uma pequena diferença de altura entre as fases, tal que γ' aparece mais escura e a fase ϵ mais clara, permitindo assim uma perfeita distinção entre as fases formadas [37].

As amostras foram, então, levadas para análise no microscópio eletrônico de varredura e no difratômetro de raios-X.

As medidas de espessura de camada de difusão e de camada composta foram realizadas no próprio microscópio eletrônico de varredura, no momento da análise. Foram tratadas duas amostras em cada condição fixada e foram realizadas três medidas de espessura em cada amostra, para minimizar os erros. Foram realizadas fotos com aumentos de 400x para se medir a espessura da camada de difusão, 1000x para medir a espessura e observar o

comportamento da camada composta e 2000x para verificar alguns detalhes de formação de fases formadas. Para efeito de simplicidade e clareza serão apresentados somente os resultados realizados no aumento de 1000x. Resultados referentes a outros aumentos serão apresentados apenas quando surgir necessidade durante a discussão.

3.6.2 – DETECÇÃO DAS ESPECIES FORMADAS NO PLASMA

Aqui, a configuração usada pode ser a de volume ou a de superfície, dependendo do objetivo da análise. As amostras passam por uma descarga de limpeza de H₂ (2 cm³/s) por 15 min. A pressão é de 333 Pa (2,5 Torr) e a temperatura de 300 °C. A corrente fica em torno de 45 mA e, a tensão, 500 V (conf. Volume) e 570 V (conf. Superfície).

Em seguida, alguns cuidados foram tomados em função da sensibilidade do espectrômetro de massa. Para se iniciar a análise, o vácuo no equipamento deve estar em torno de 10⁻⁵ Pa (10⁻⁷ Torr). Para isto, deixa-se o sistema bombeando por aproximadamente 3 horas. O contínuo bombeamento garante a pureza na atmosfera do interior do espectrômetro, o que significa que resíduos de tratamentos anteriores, ar e, principalmente, vapores de água são levados pelas bombas turbomoleculares. O cuidado de deixar o mesmo tempo de bombeamento em todos os experimentos foi tomado para garantir que o “background” fosse sempre o mesmo, o que de fato ocorre. Em seguida, foi ligado o filamento de tungstênio. Nesta etapa é necessário deixar a parte eletrônica do equipamento estabilizar. Esta fase leva em torno de 2 horas e, novamente, tomou-se o cuidado em deixar o mesmo tempo em todos os experimentos.

Dá-se, então, início aos tratamentos no reator, enquanto se monitora os comportamentos das massas escolhidas em função da variação de composição gasosa ou temperatura .

3.6.2.1 - Mistura gasosa

Foi utilizada uma mistura gasosa composta de nitrogênio, hidrogênio e metano sob um fluxo de 1,5 cm³/s. A partir desta mistura foram realizados dois tipos de variações. Primeiro foi variado o teor de metano de 0 a 4 % em volume (%vol.), o nitrogênio foi mantido constante em 80 %vol. durante todo o ensaio, e o hidrogênio foi variado de 16-20 %vol. para equilibrar a proporção da mistura.

A outra variação foi realizada no teor de hidrogênio, ou seja, o hidrogênio foi variado de 0-97 % vol., o teor de metano foi mantido constante em 3 % vol., e o nitrogênio manteve o balanço da mistura (97-0 % vol.). Estas variações estão esquematizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Faixa de variação da proporção da mistura gasosa.

| | N_2 (%vol.) | H_2 (%vol.) | CH_4 (%vol.) |
|-------------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| <i>1º Etapa (CH_4)</i> | 80 | 16-20 | 0-4 |
| <i>2º Etapa (H_2)</i> | 0-97 | 0-97 | 3 |

3.6.2.2 - Temperatura

Para realizar o estudo sobre a influência da temperatura na formação das espécies químicas formadas num plasma de nitrocementação ferrítica foi fixada uma proporção padrão de mistura gasosa de 80% N_2 , 18% H_2 e 2% CH_4 e uma pressão de 400 Pa (3 Torr). A temperatura foi então variada de 500-600 °C (de 10 em 10 °C) e as espécies detectadas. Estas condições foram escolhidas baseadas na literatura e em condições frequentemente utilizadas nos processos de tratamentos termoquímicos por plasma.

3.7 - CONSIDERAÇÕES SOBRE ERROS

Diversos são os erros embutidos em um procedimento experimental. Estes podem ser de natureza mecânica, elétrica ou mesmo humana. Faz-se necessário, portanto, tecer-se alguns comentários sobre alguns erros inerentes ao processo.

* *Descarga elétrica* - em função do tipo de mistura gasosa utilizada podemos ter problemas com instabilidades na descarga elétrica (arcos), o que acarreta dificuldades na obtenção da temperatura desejada na amostra. Cada mistura influi em grau diferente no aparecimento de instabilidades. O gás metano, particularmente, causa bastante instabilidade na descarga. Isto ocorre devido a sua baixa energia de dissociação, que faz com que a formação de fuligem na parede do reator ou eletrodos seja facilitada. Fortuitamente, para os tratamentos de nitrocementação estudados os teores de metano não excederam 5 %, e o tempo de tratamento escolhido não passou de 2 horas, o que garantiu que se conseguisse manter todo o procedimento sem problemas. Mas, ao final do processo, uma limpeza com lixas, álcool e acetona foi necessária nas paredes do reator e eletrodos para a realização do experimento

seguinte. Vale deixar claro que em caso de ocorrência de arcos, neste estudo os procedimentos foram abortados para realização de nova limpeza.

* *Temperatura* – A medida de temperatura foi realizada por um termopar do tipo K, inserido na amostra. Se o equipamento não for posicionado e montado de maneira correta, este pode apresentar medidas de temperaturas que não correspondem às reais. Neste caso, houve o cuidado de observar sempre o encaixe do termopar na amostra, de maneira a evitar que as medidas se afastassem do valor real. Acreditamos que o erro não chega a comprometer o estudo. Os valores encontrados não devem exceder a temperatura real, pois o mal posicionamento da peça pode conferir um gradiente de temperatura que faz com que a medida forneça sempre valores um pouco abaixo do real. A verificação precisa do desvio de temperatura deve ser melhor verificada, e exige novas montagens, com um número maior de termopares.

* *Intensidades de massa lida no espectro de massa* – Em espectrometria de massa, é bastante comum, na literatura, que se apresentem os desvios estatísticos. Entretanto, neste trabalho, tanto os desvios estatísticos como os que são associados ao equipamento podem ser considerados pequenos em relação aos desvios que têm origem nas instabilidades da própria descarga. Em geral, em regime de descarga estável (ausência de microarcos, ou qualquer outro tipo de instabilidade agressiva, como na tensão da descarga), constatou-se que estas oscilações não ultrapassam $\pm 10\%$ do valor medido. Na prática, o sinal de corrente do espectro fornecido pelo instrumento usado corresponde a um valor médio obtido sobre um determinado número de ciclos de medidas do sinal, automaticamente processado pelo instrumento. Este número é variável e pode ser previamente estabelecido conforme as condições presentes no sistema. Isto significa que o próprio instrumento se encarrega de minimizar os efeitos de possíveis oscilações de medidas. Além disso, uma média de coleta de três intensidades foi realizada em cada ponto das curvas apresentadas. Acreditamos, desta forma, que a incerteza observada pode ser considerada como sendo resultante das diversas variações dos parâmetros elétricos da descarga e será considerada aqui como sendo a incerteza máxima sobre o sinal. Este valor, de $\pm 10\%$, medido diretamente nos espectros obtidos, possui uma margem de segurança suficiente para análise e interpretação das medidas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Neste item são apresentados e discutidos os resultados microestruturais obtidos nas amostras nitrocementadas por plasma. Primeiramente, serão discutidos os resultados obtidos com o tratamento dos metais em função da variação de concentração de metano e, em seguida da variação de temperatura.

4.1.1 – MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

4.1.1.1 - Variação de Metano

Foram realizados ensaios com diferentes teores de metano. O tempo de processamento foi, em todos os casos, de 2 horas, a pressão de 400 Pa e a temperatura de 550 °C.

A Figura 20 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa sem metano (nitretação). O teor de nitrogênio foi de 80 %vol. e, de hidrogênio, de 20 %vol.

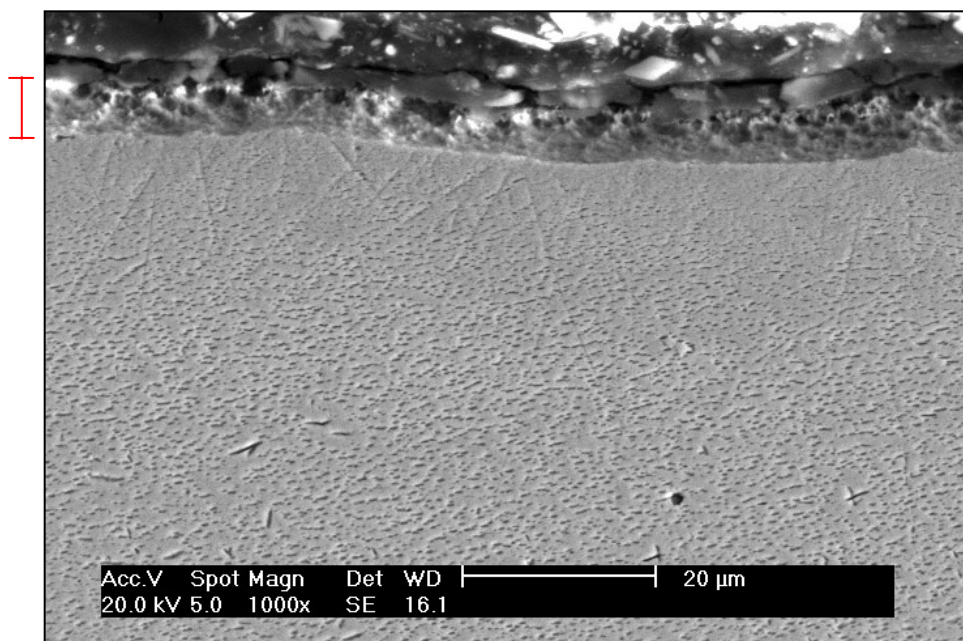


Figura 20 - Micrografia obtida após a nitretação (80 %N₂–20 %H₂) do ferro puro.
T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

Obteve-se uma espessura de camada composta em torno de 6 μm e uma espessura de camada de difusão de, aproximadamente, 90 μm , com formação de pequenas agulhas de nitretos ($\sim 4 \mu\text{m}$).

Conforme comentado anteriormente, o ataque utilizado (nital modificado) apresenta a fase ϵ clara e a fase γ' escura.

Pela análise microestrutural pode-se observar a presença de regiões claras e escuras ao longo da camada composta, indicando a ocorrência simultânea das duas fases.

A Figura 21 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa contendo 0,5% CH_4 . O teor de nitrogênio foi de 80 %vol. e, de hidrogênio de 19,5 %vol.

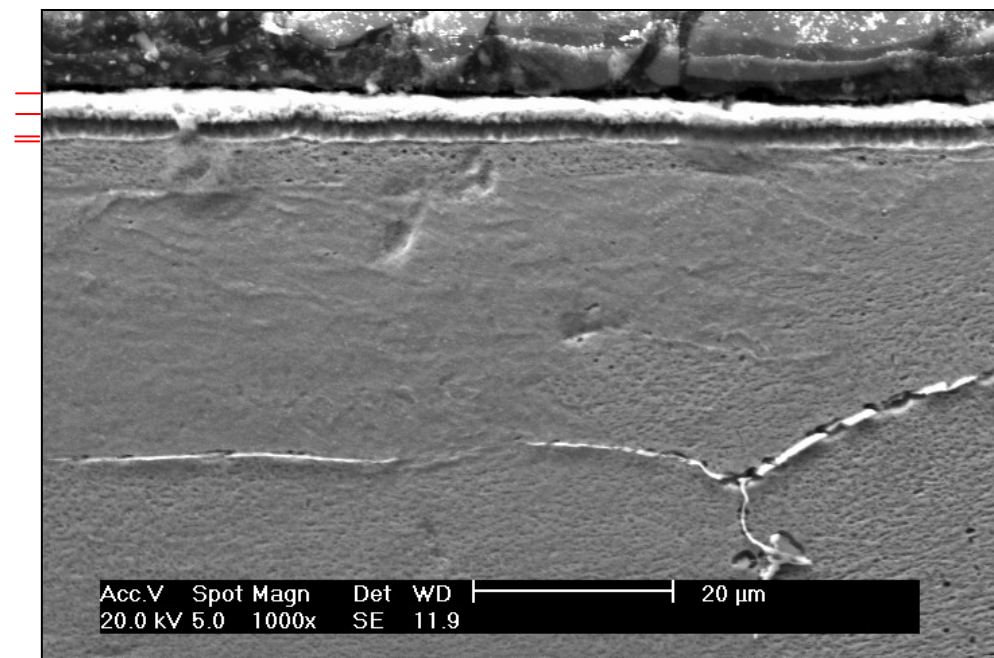


Figura 21 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂–19,5%H₂–0,5%CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P=400 Pa e tempo = 2 horas.

Obteve-se uma espessura total de camada composta em torno 5 μm . Com a introdução de 0,5 %vol. de CH_4 nota-se um ordenamento bem definido das fases ϵ e γ' , ou seja, uma formação preferencial de cada uma das fases isoladamente.

A camada composta apresenta-se subdividida em 3 faixas. A mais externa é formada pela fase ϵ ; a região intermediária é composta por γ' ; e a subcamada mais interna, adjacente à zona de difusão, é novamente constituída pela fase ϵ .

É conhecido na literatura [37, 38, 39] que a presença de metano na mistura gasosa estabiliza a formação da fase ϵ . Borba [38], em seu trabalho, obteve resultados semelhantes.

Ela postula que a presença da fase ϵ entre γ' e a matriz ferrítica seja proveniente da formação de núcleos de ϵ desenvolvidos nos primeiros estágios do processo, e que são estabilizados pela absorção do carbono proveniente da mistura gasosa.

Por causa deste ordenamento, é possível estimar-se a quantidade relativa de cada uma das fases através da medida de espessura e, com isto, relacionar o efeito do carbono na formação destas fases. A quantidade de fase ϵ estará relacionada a soma das espessuras das duas faixas claras (superior e inferior) e a quantidade de γ' corresponderá à espessura da parte central e mais escura. Para este tratamento com 0,5 %vol. CH_4 tem-se que 3 μm correspondem a fase ϵ e 2 μm a fase γ' .

A camada de difusão alcançou uma espessura de aproximadamente 120 μm , mostrando a presença de agulhas de nitretos pequenas, de aproximadamente 4 μm .

A Figura 22 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa com 1,0% CH_4 . O teor de nitrogênio foi de 80 %vol. e de hidrogênio de 19 %vol.

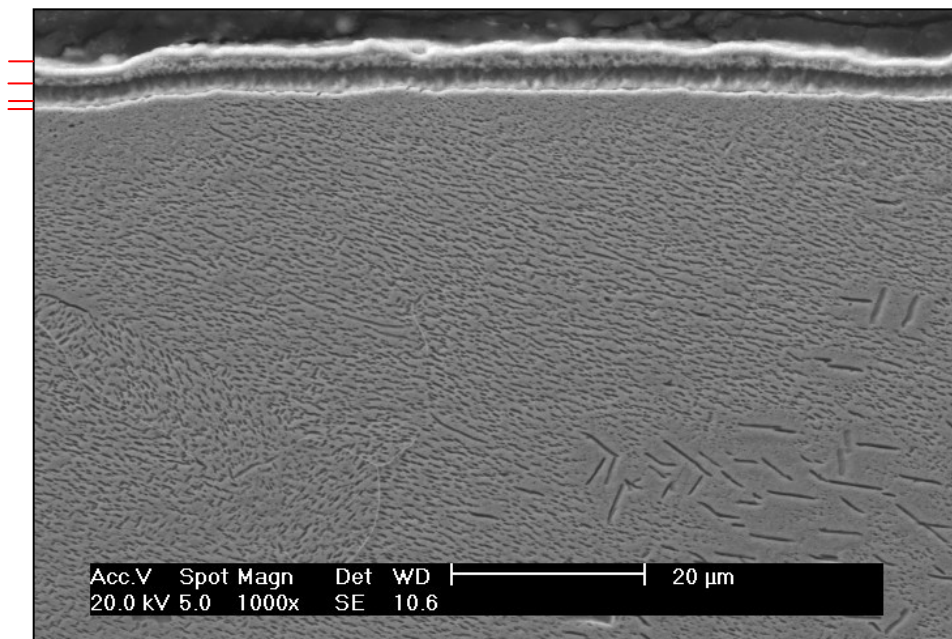


Figura 22 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80% N_2 – 19% H_2 – 1,0% CH_4) do ferro puro. $T = 550$ °C, $P = 400$ Pa e tempo = 2 horas.

Pode-se observar uma espessura total de camada composta em torno de 6 μm . Observa-se novamente a formação das três faixas distintas. As duas faixas claras correspondem à fase ϵ , e a fase γ' é a parte escura. A fase ϵ alcançou um total de espessura de

4 μm e, a fase γ' de 2 μm . A camada de difusão alcançou 130 μm e apresentou tanto a formação de agulhas pequenas ($\sim 1\mu\text{m}$) como grandes ($\sim 5\mu\text{m}$).

Borba comenta que o crescimento dos núcleos na matriz ferrítica na direção da superfície se dá através do consumo parcial da fase γ' . Este crescimento aparece em forma de pontes sobre a subcamada γ' . Este fenômeno começa a aparecer neste ponto e pode ser melhor visualizado na Figura 23, onde a micrografia anterior é mostrada com um aumento de 2000x.

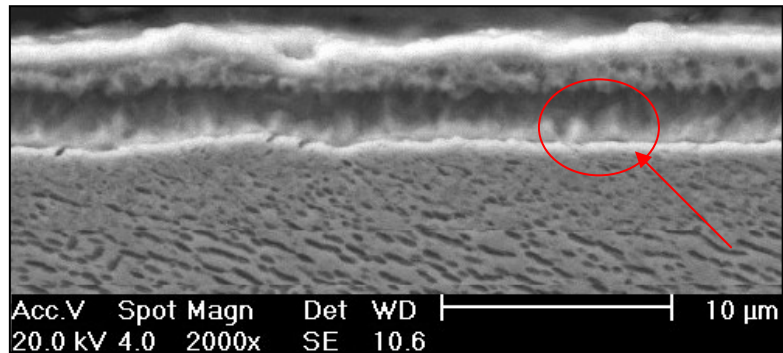


Figura 23 - Micrografia da camada de compostos com aumento de 2000x para melhor identificar a formação de pontes de ligação entre as fases ϵ interna e externa.

A Figura 24 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa contendo 1,5% CH_4 . Os teores de nitrogênio e de hidrogênio foram de 80%vol. e 18,5%vol, respectivamente.

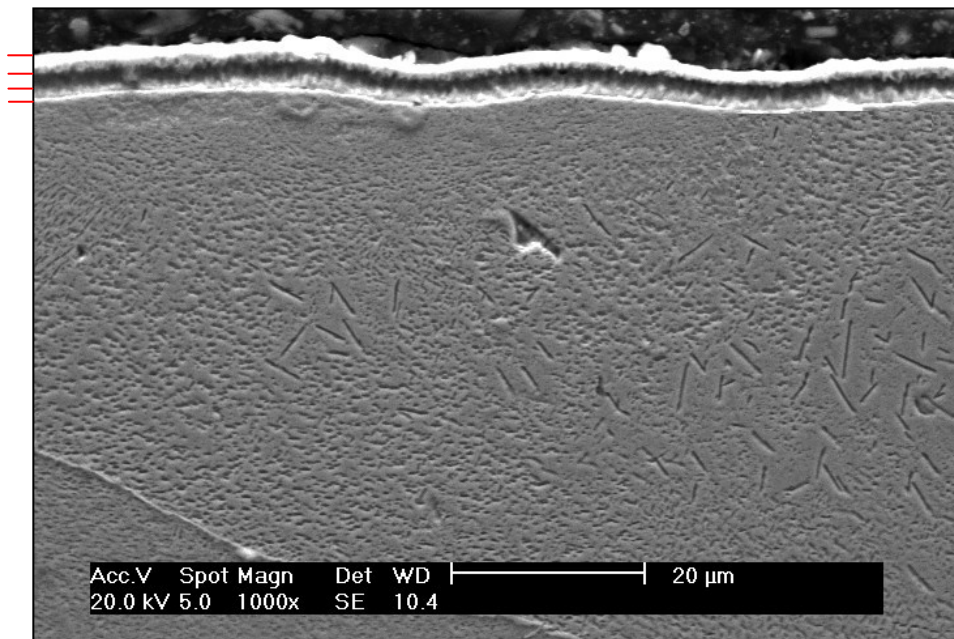


Figura 24 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80% N_2 -18,5% H_2 -1,5% CH_4) do ferro puro. $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ Pa}$ e tempo = 2 horas.

Foi observada uma espessura total de camada composta em torno de 5 μm . As duas faixas de fase ϵ alcançaram uma espessura total de 3 μm e, a fase γ' , 2 μm . A camada de difusão medida foi de 130 μm e notou-se a formação de agulhas pequenas ($\sim 1\mu\text{m}$) e grandes ($\sim 5\mu\text{m}$).

Relativamente a condição anterior pode-se observar que o aumento da quantidade de CH_4 na mistura não influenciou sobre a espessura da camada composta, apenas sobre a quantidade relativa das fases que a compõe.

A Figura 25 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa contendo 2,0% CH_4 . O teor de nitrogênio foi de 80% vol. e de hidrogênio de 18% vol.

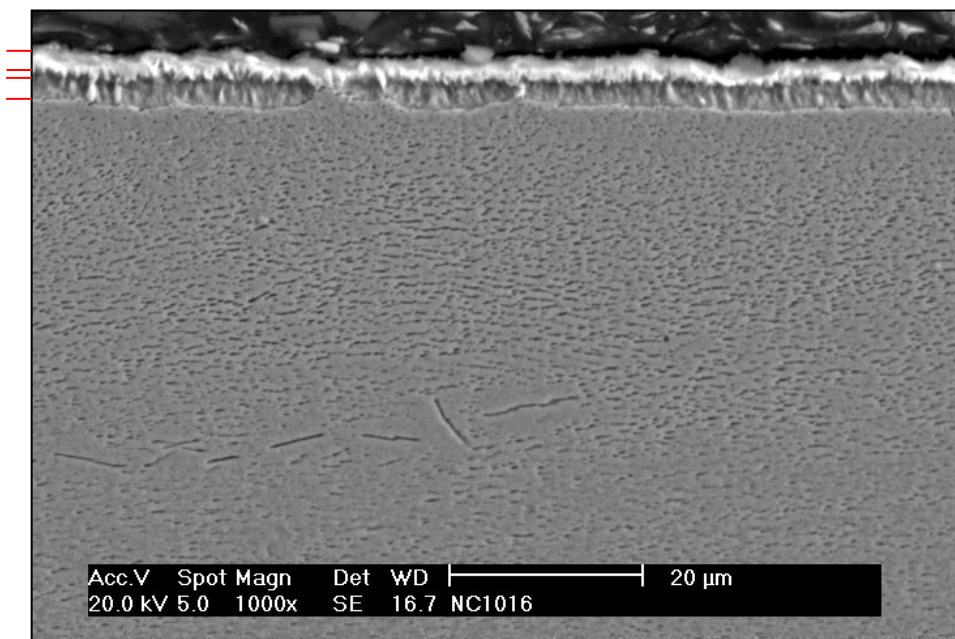


Figura 25 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80% N_2 - 18% H_2 - 2,0% CH_4) do ferro puro.
 $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 400\text{ Pa}$ e tempo = 2 horas.

A espessura total de camada composta foi de 6 μm . A fase ϵ alcançou um total de espessura de 5 μm e, a fase γ' , de 1 μm . A camada de difusão alcançou 230 μm e notou-se a formação de agulhas pequenas ($\sim 1\mu\text{m}$) e grandes ($\sim 7\mu\text{m}$).

A Figura 26 apresenta uma amostra tratada com uma mistura gasosa contendo 2,5% CH₄. O teor de nitrogênio foi de 80% vol. e, de hidrogênio, de 17,5% vol.

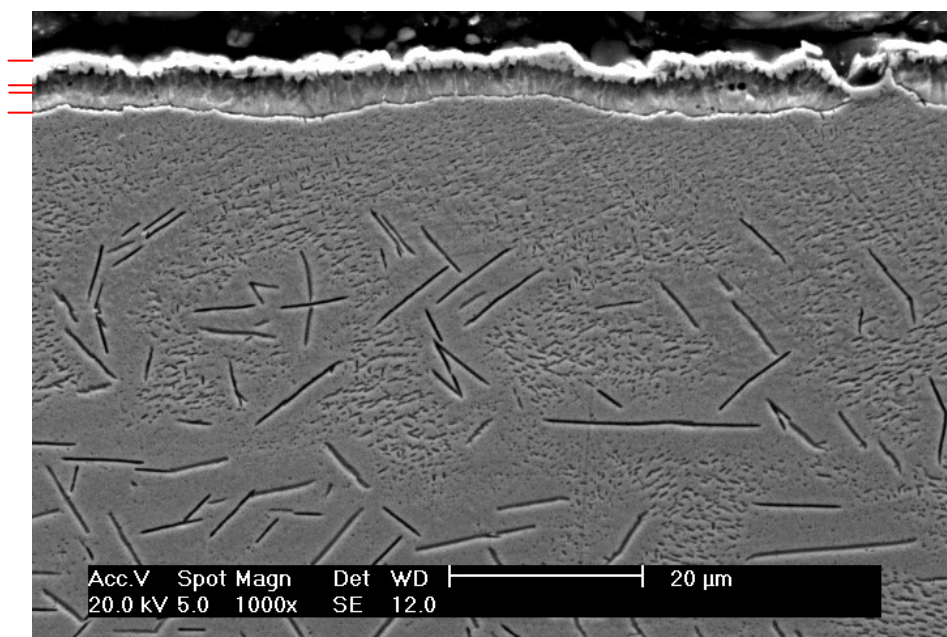


Figura 26 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80 %N₂ - 17,5 %H₂ - 2,5 %CH₄) do ferro puro. T = 550 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

A espessura total de camada composta foi de 6 µm. A fase ε alcançou um total de espessura de 5 µm e, a fase γ', de 1 µm. A camada de difusão alcançou 240 µm e notou-se a formação de agulhas pequenas (~1µm) e grandes (~10-20 µm).

A Tabela 6 resume os valores obtidos para as espessuras da camada composta e fases formadas e, camada de difusão.

Tabela 6 – Resultados de espessura de camada composta e fases ε e γ' para as amostras nitrocementadas a 550°C e 400Pa durante a variação de metano.

| CH ₄ (% vol.) | Espessura Camada Composta (µm) | Espessura fase ε (µm) | Espessura fase γ' (µm) | Espessura Camada Difusão (µm) |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 0 | 6 | - | - | 90 |
| 0,5 | 5 | 3 | 2 | 120 |
| 1,0 | 6 | 4 | 2 | 130 |
| 1,5 | 5 | 3 | 2 | 130 |
| 2,0 | 6 | 5 | 1 | 230 |
| 2,5 | 6 | 5 | 1 | 240 |

A Figura 27 apresenta, de forma gráfica, a evolução da espessura da camada composta e das parcelas relativas às fases ϵ e γ' em função da introdução de metano.

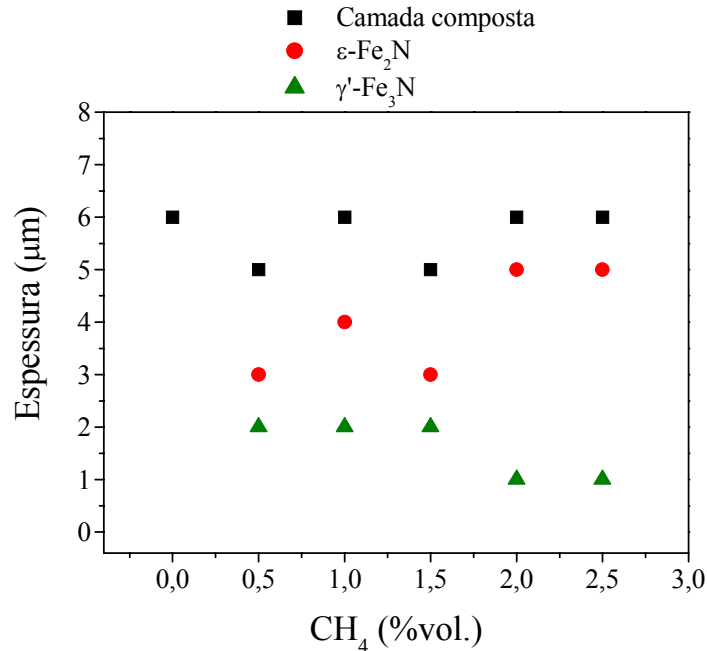


Figura 27 - Evolução da espessura das camadas de compostos e fases formadas para os diferentes teores de metano estudados.

Pode-se observar que a espessura da camada de compostos total parece não ser afetada pelo aumento do teor de metano. O efeito da introdução deste gás aparece no comportamento das fases formadas. Com o aumento do teor de metano, observa-se um aumento na formação da fase ϵ , enquanto que a fase γ' sofre uma redução. Baseado nas observações encontradas na literatura este comportamento é perfeitamente aceitável e até mesmo esperado. Pode-se comentar que o efeito mais significativo parece ocorrer a partir da introdução de 1,5 %vol. CH₄. Isto talvez esteja acontecendo porque o carbono consumido até 1,5 % esteja sendo gasto na estabilização dos núcleos de ϵ formados no início do tratamento, como comentado anteriormente, e na formação das pontes de ligação das fases ϵ interna e externa. A partir daí, esta fase já se encontra suficientemente estável para iniciar seu crescimento.

A Figura 28 apresenta um gráfico com a evolução da camada de difusão em função da introdução de metano na mistura gasosa.

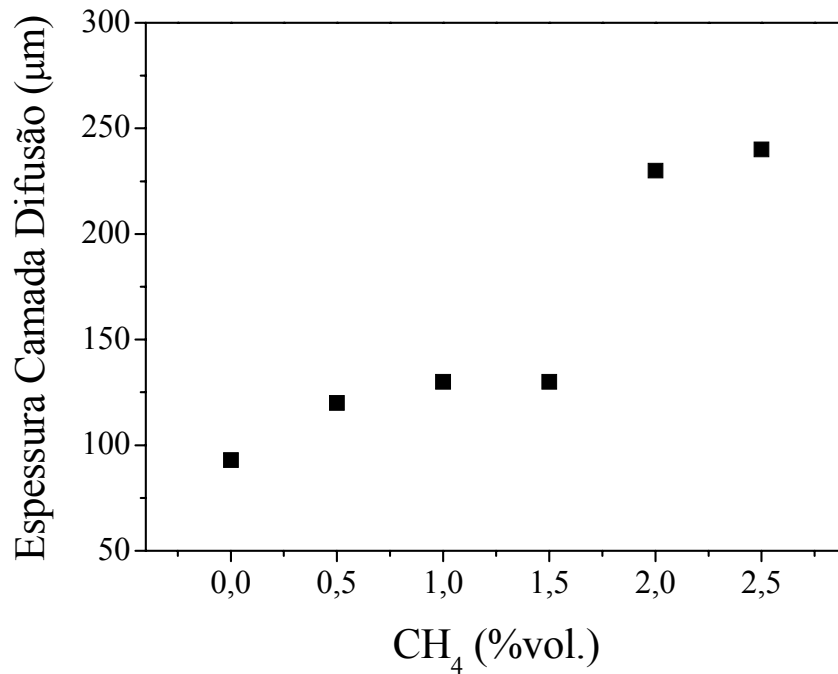


Figura 28 - Evolução da espessura da camada de difusão para os diferentes teores de metano estudados.

Pode-se notar um aumento na formação desta camada, que se torna mais significativo a partir de 1,5 %vol. CH₄.

4.1.1.2 - Variação de Temperatura

Foram realizados ensaios a diferentes temperaturas. O tempo de processamento foi de 2 horas, e a pressão de 400 Pa e, a mistura gasosa foi de 80 %vol. N₂ – 18 %vol. H₂ – 2 %vol. CH₄. Estes parâmetros foram os mesmos em todos os tratamentos.

A Figura 29 apresenta uma amostra tratada a 500°C.

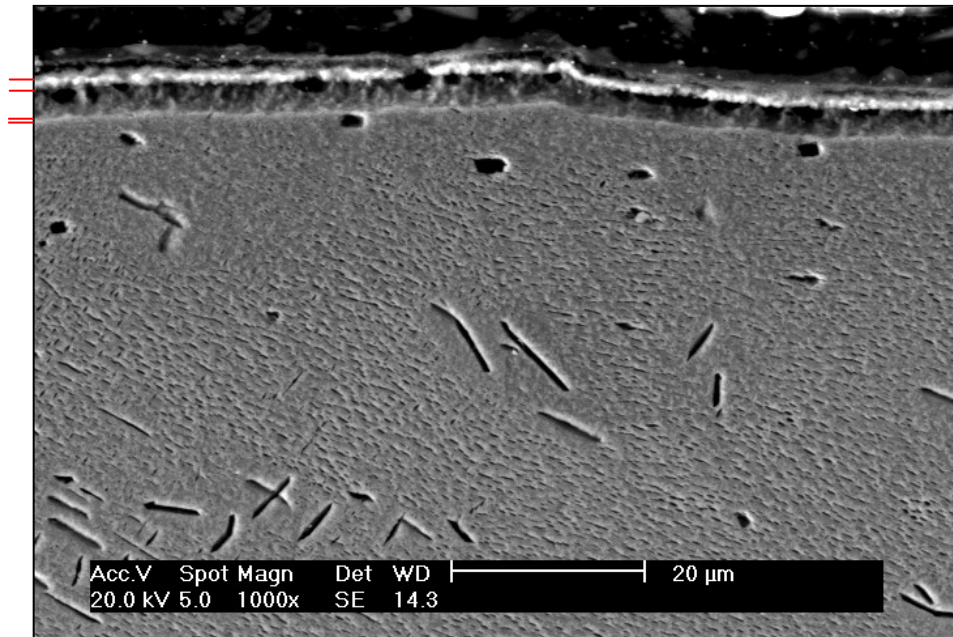


Figura 29 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂–18%H₂–2%CH₄) do ferro puro a T= 500 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

Observa-se a formação bem definida das faixas correspondentes às fases ϵ e γ' , na camada de compostos. É medido uma espessura total de camada composta em torno de 5 μm . A fase ϵ alcançou um total de espessura de 2 μm e, a fase γ' de 3 μm . A camada de difusão alcançou 130 μm e notou-se a formação de agulhas pequenas ($\sim 4\mu\text{m}$).

É observado, ainda, nesta temperatura a formação de uma faixa branca bem fina na interface com a zona de difusão (subcamada inferior). Esta correspondente ao início de formação de fase ϵ .

A Figura 30 apresenta uma amostra tratada a 525°C.

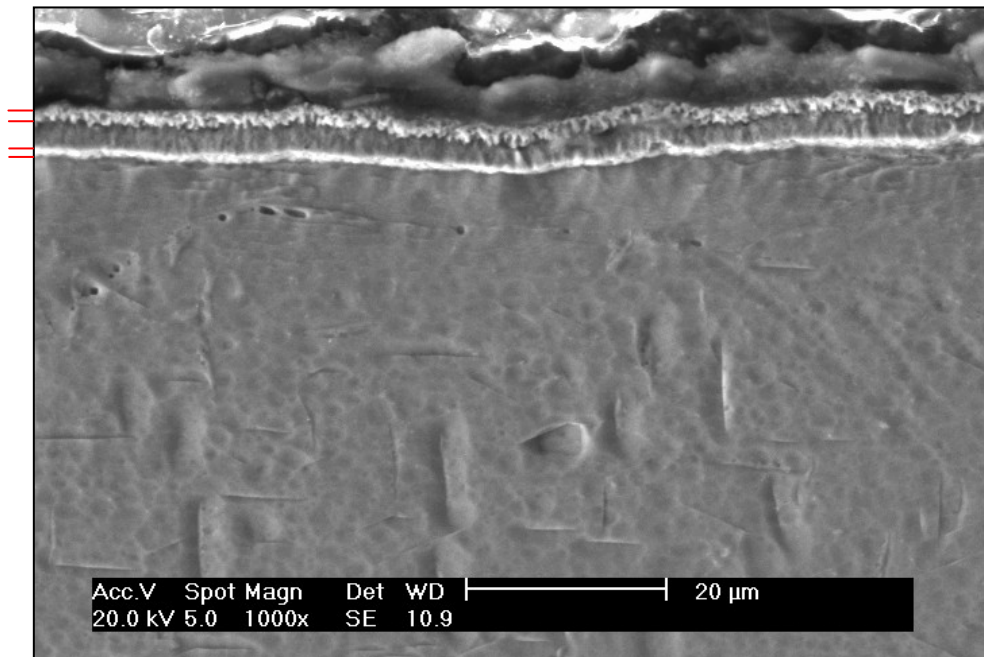


Figura 30 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂–18%H₂–2%CH₄) do ferro puro a 525 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

A espessura total de camada composta é de 6 μm. A fase ε total encontrada foi de 3 μm e, a fase γ', de 3 μm. A camada de difusão alcançou 200 μm e notou-se a formação de agulhas em torno de ~ 8μm.

Observa-se um aumento na fase ε próximo à zona de difusão. Isto deve acontecer porque o aumento de temperatura aumenta a difusividade de carbono na matriz ferrítica, significando que mais átomos de carbono conseguem alcançar esta faixa, estabilizando a fase ε.

A Figura 31 apresenta uma amostra tratada a 550°C.

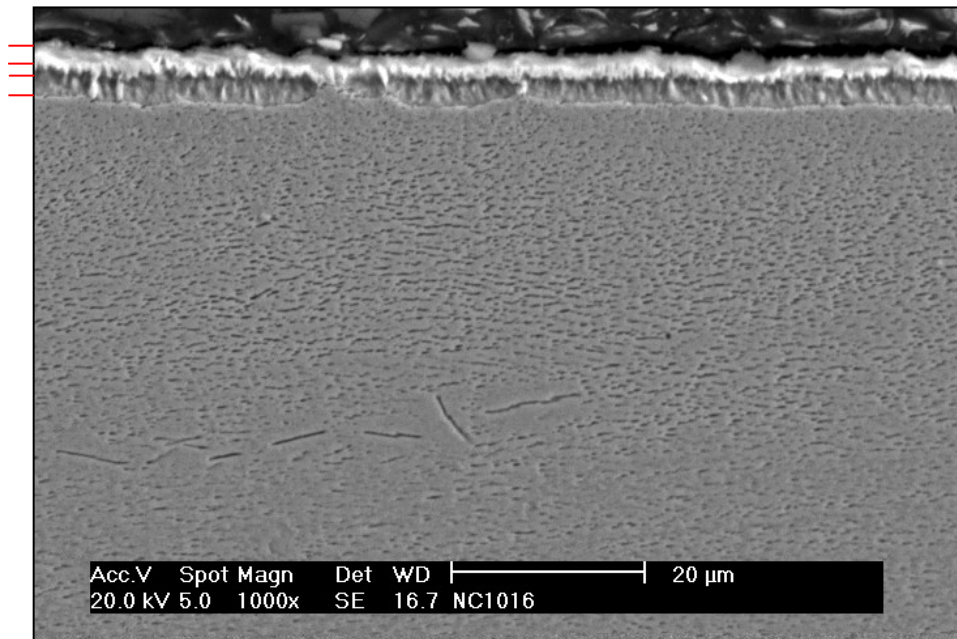


Figura 31 - Micrografia obtida após a nitrocementação ($80\%N_2 - 18\%H_2 - 2\%CH_4$) do ferro puro a 550 °C, $P = 400 Pa$ e tempo = 2 horas.

Mediu-se uma espessura total de camada de compostos em torno de 6 µm. A faixa relativa a fase ε alcançou uma espessura de 4 µm e, a fase γ', de 2 µm. A camada de difusão alcançou 230 µm e notou-se a formação de agulhas pequenas (~ 1µm) e grandes (~ 7µm).

A formação das pontes de ligação entre as fases ε interna e externa parece ser também favorecida pelo aumento da temperatura. Isto acontece por causa do aumento de difusividade do carbono na matriz ferrítica com o aumento da temperatura [40].

A Figura 32 apresenta uma amostra tratada a 575°C.

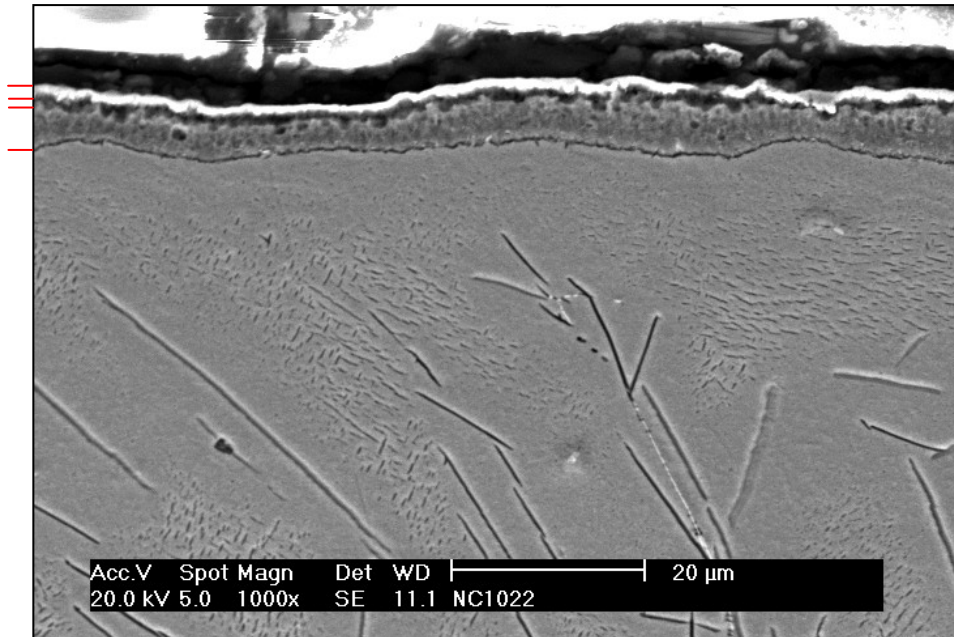


Figura 32 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂–18%H₂–2%CH₄) do ferro puro a 575 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

Observa-se uma espessura total de camada de compostos em torno de 7 µm. A fase ε teve um aumento bastante significativo em relação a fase γ', alcançando uma espessura de 6 µm, enquanto a fase γ' foi de 1 µm.

A espessura de camada de difusão alcançou 300 µm. Vale salientar a formação de agulhas grandes (~ 13-20µm). Houve também a presença de algumas agulhas pequenas (~ 1 µm). A difusividade de nitrogênio também é aumentada com o aumento da temperatura [40]. Provavelmente por isto encontramos agulhas tão grandes neste tratamento.

A Figura 33 apresenta uma amostra tratada a 600°C.

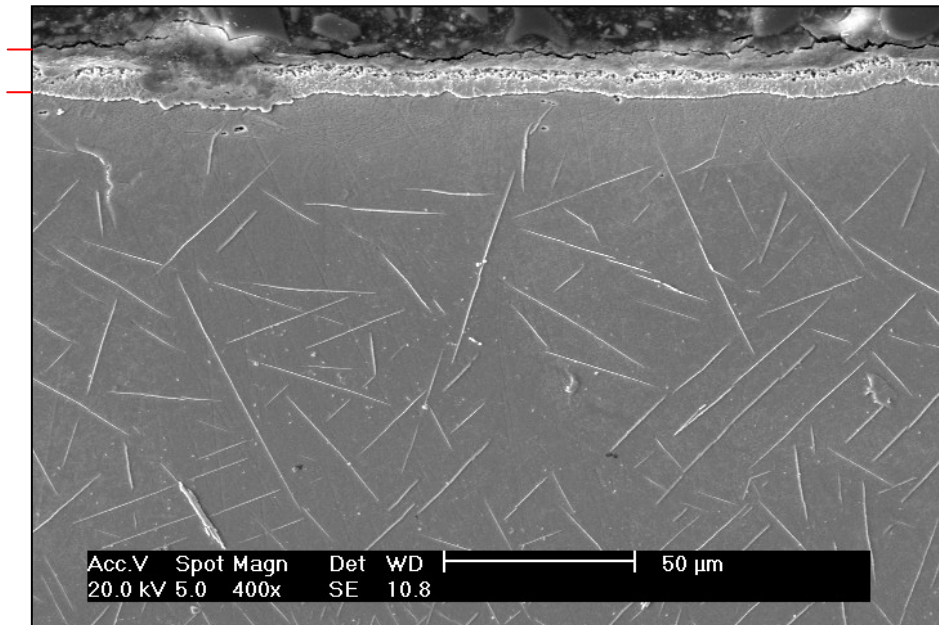


Figura 33 - Micrografia obtida após a nitrocementação (80%N₂-18%H₂-2%CH₄) do ferro puro a 600 °C, P = 400 Pa e tempo = 2 horas.

Obteve-se uma espessura total de camada composta em torno de 8 µm. Observa-se apenas a fase clara indicando que quase toda a fase γ' foi suprimida. A espessura de camada de difusão alcançou 400 µm.

O tamanho das agulhas tiveram um aumento muito significativo, tendo alcançado em média, 62 µm. As agulhas pequenas não foram observadas nesta amostra.

Na Tabela 7 encontram-se os valores obtidos para a espessura da camada composta e fases formadas e, de camada de difusão em função da temperatura.

Tabela 7 – Medidas de espessura de camada composta e fases ϵ e γ' para amostras nitrocementada numa mistura 80%N₂, 18%H₂ e 2%CH₄, à 400 Pa.

| Temperatura (°C) | Espessura Camada Composta (μm) | Espessura fase ϵ (μm) | Espessura fase γ' (μm) | Espessura Camada Difusão (μm) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 500 | 5 | 2 | 3 | 130 |
| 525 | 6 | 3 | 3 | 200 |
| 550 | 6 | 4 | 2 | 230 |
| 575 | 7 | 6 | 1 | 300 |
| 600 | 8 | 8 | 0 | 400 |

A Figura 34 apresenta graficamente a evolução da espessura da camada composta em função da variação de temperatura, bem como porções relativas às fases ϵ e γ' .

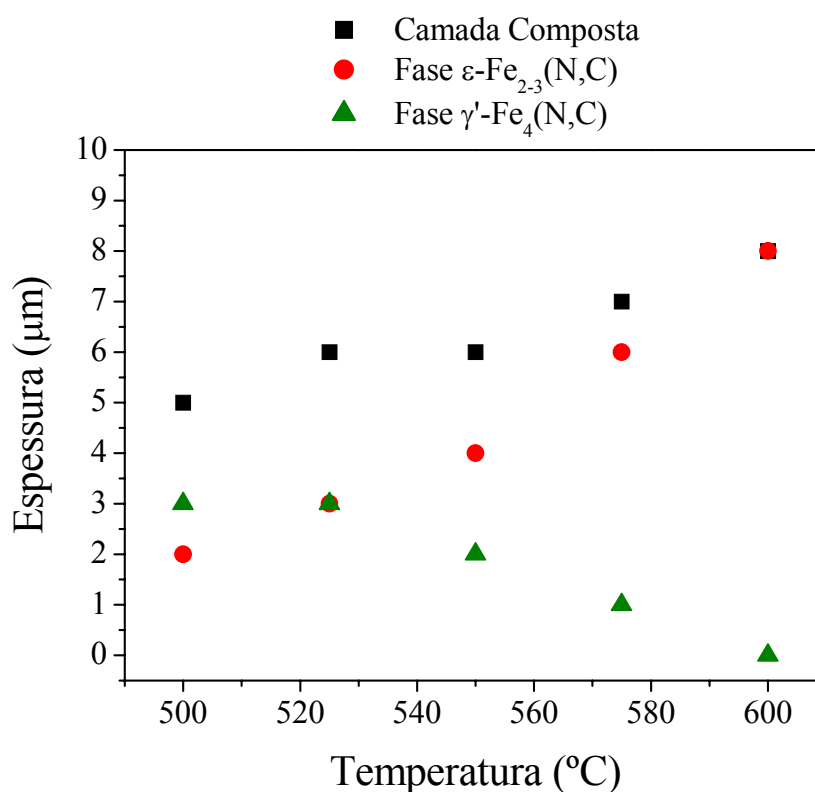


Figura 34 - Evolução da espessura das camadas de compostos e fases formadas para as diferentes temperaturas estudadas.

Pode-se observar um aumento significativo da espessura de camada de compostos em função do aumento de temperatura. Pode-se notar, ainda, que o aumento da temperatura causa um aumento na formação da fase ϵ enquanto a fase γ' é suprimida. Este comportamento é perfeitamente aceitável, pois o aumento de temperatura aumenta a difusividade dos átomos de carbono e de nitrogênio, facilitando, assim, a estabilização da fase ϵ .

A Figura 35 apresenta a evolução da camada de difusão em função da variação de temperatura.

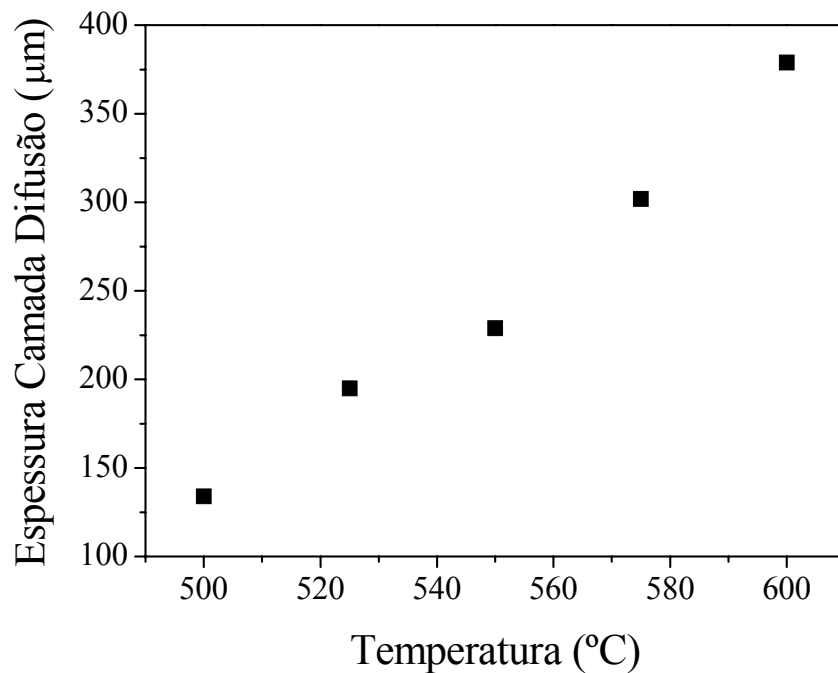


Figura 35 - Evolução da espessura da camada de difusão para as diferentes temperaturas estudadas.

Pode-se notar um aumento significativo na espessura desta camada com aumento de temperatura, como já conhecido na literatura [40].

4.1.2 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 36 apresenta os resultados de difratometria de raios-X das amostras de ferro puro nitrocementadas por plasma com diferentes teores de metano. Esta análise teve o intuito de verificar o efeito do teor de metano nas fases formadas nas amostras. A temperatura de tratamento foi de 550 °C, a pressão de 400 Pa e o tempo de tratamento de 2 horas.

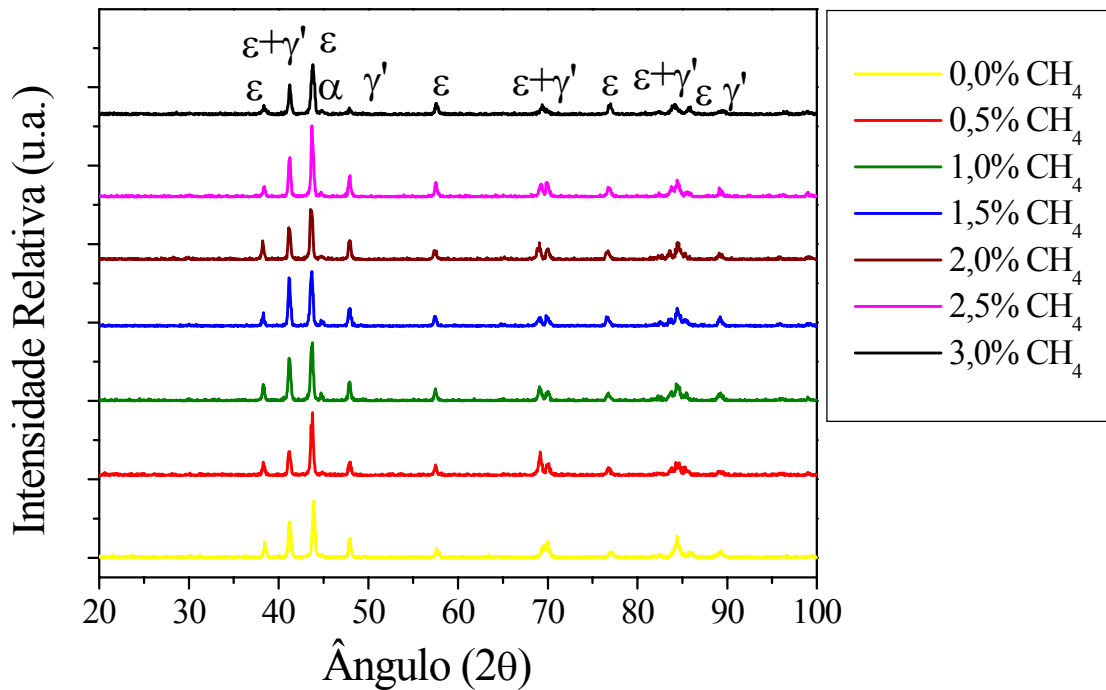


Figura 36 – Difratometria de raios-X de amostras de ferro puro nitrocementada com diferentes teores de metano. $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 400\text{ Pa}$ e $t = 2\text{ h}$.

A análise dos difratogramas revelou a presença das fases ϵ e γ' para todos os teores de metano estudados.

Sabe-se também que o excesso de metano ($>2\% \text{ CH}_4$) pode ocasionar a formação de cementita na camada nitrocementada [1]. Mas isto não foi observado nestes tratamentos, provavelmente devido ao fato da temperatura ser insuficiente (550°C) para esta ocorrência.

São apresentados na Figura 37 os resultados de difratometria de raios-X de amostras de ferro puro nitrocementadas por plasma à diferentes temperaturas. O teor de metano foi mantido constante em 2 %.

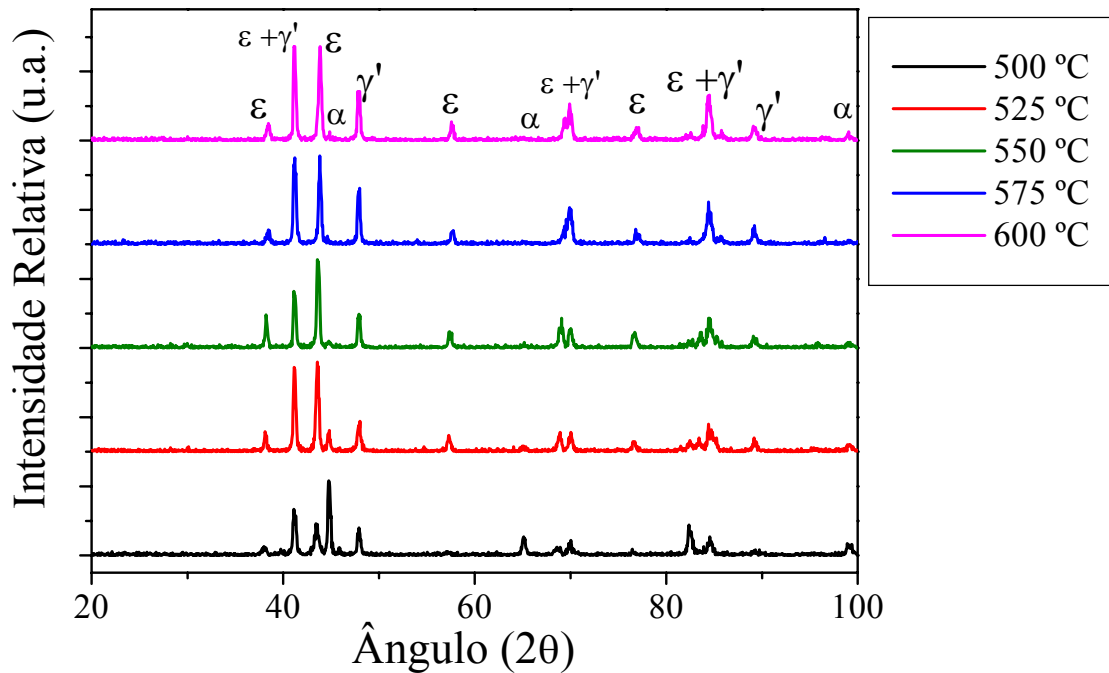


Figura 37 - Difratometria de raios-X de amostras de ferro puro nitrocementada a diferentes temperaturas. 2 %Vol CH₄; P = 400 Pa e tempo = 2 h.

Observa-se, a 500 °C, um pico bem acentuado de Fe- α , em $2\theta = 45^\circ$, provavelmente a região de análise do equipamento de raios-X está alcançando o substrato, isto indica que nesta temperatura a espessura da camada composta é fina, ficando dentro desta região de análise.

Em todos os casos estudados houve a presença das fases ϵ e γ' .

Nota-se, ainda, que com o aumento de temperatura ocorre um aumento de intensidade nos picos referentes às fases ϵ e γ' , indicando um crescimento na espessura de camadas formadas.

4.2 - DIAGNOSTICO DE PLASMA

Neste item são apresentados os resultados de análise das espécies formadas no plasma. Primeiro serão apresentados os resultados de espectrofotometria de infravermelho, em seguida os resultados de espectrometria de massa e finalmente os resultados de espectroscopia ótica.

4.2.1 - ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO

Com o intuito de fazer uma primeira identificação das espécies químicas presentes no plasma de estudo, foi utilizada a técnica de espectrofotometria no infravermelho. Na realidade esta técnica confere informações sobre os tipos de ligações químicas presentes no gás analisado, fornecendo, desta forma, pistas sobre a identidade das moléculas.

A metodologia do ensaio já foi comentada no capítulo 3 item 3.3.2.2, pg 38.

Foram realizadas três análises em tempos diferentes do experimento. Primeiramente, a análise é realizada logo que o recipiente com a amostra gasosa é retirada do N_{2liq} , em seguida outra análise é realizada após o descongelamento parcial do recipiente e, finalmente, após total descongelamento e exposição ao ar é realizado o ultimo monitoramento.

1º Etapa

Logo que o aparato de vidro é retirado do N_{2liq} foi obtido o espectro que está representado na Figura 38. Nesta etapa o vidro encontrava-se todo branco por dentro, apresentando a olho nu o aspecto de “gelo” na parte interna do sistema.

O espectro apresenta três faixas principais de absorção. Estas estão representadas como I, II e III na Figura 38, sendo referentes, respectivamente, as faixas entre $2900-3250\text{ cm}^{-1}$, $800-1200\text{ cm}^{-1}$ e $650-750\text{ cm}^{-1}$.

Em um meio tão rico em reações que produz diversos tipos de produtos, não se pode dizer que o espectro é de apenas uma molécula. Na realidade estamos vendo um conjunto de espécies químicas sendo lidas no infravermelho. A informação que podemos tirar desta análise é sobre o tipo de ligações químicas que temos neste conjunto de informações.

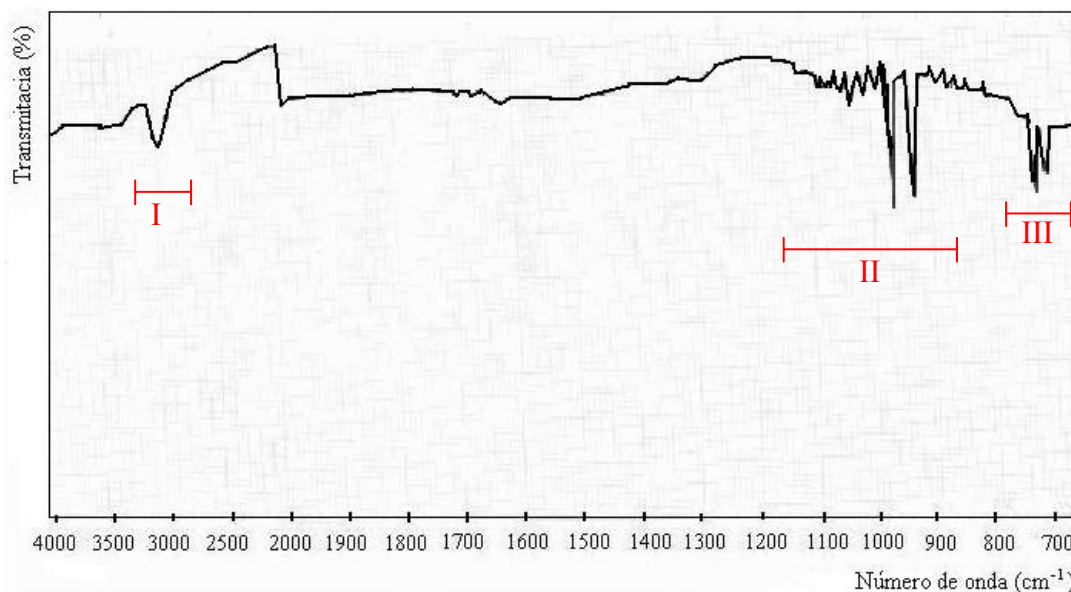


Figura 38 – Espectro de infravermelho de uma mistura gasosa $N_2/H_2/CH_4$, logo que ela é retirada do N_{2liq} .

Segundo Silvertein [34], a vibração de deformação axial da ligação C-H acontece em 2962 cm^{-1} . Nossa primeira banda de absorção atua nesta faixa (I) indicando que temos este tipo de ligação.

A segunda faixa encontrada em nosso espectro, que aparece em uma ampla região que vai de $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e que possui duas bandas de absorção mais intensas, sendo uma em aproximadamente em 950 e outra em torno de 1000 cm^{-1} , pode corresponder à estrutura fina do espectro rotacional-vibracional da amônia [41].

E, finalmente, a ultima região de absorção encontrada em nosso espectro próximo a 720 cm^{-1} , se deve à vibração de deformação angular assimétrica do CH_2 .

2º Etapa

Após o total descongelamento do aparato de coleta realizou-se nova análise. O produto descongelado mostrou uma coloração amarelada que com o aumento da temperatura foi se tornando mais escura (marrom). O segundo espectro está apresentado na Figura 39.

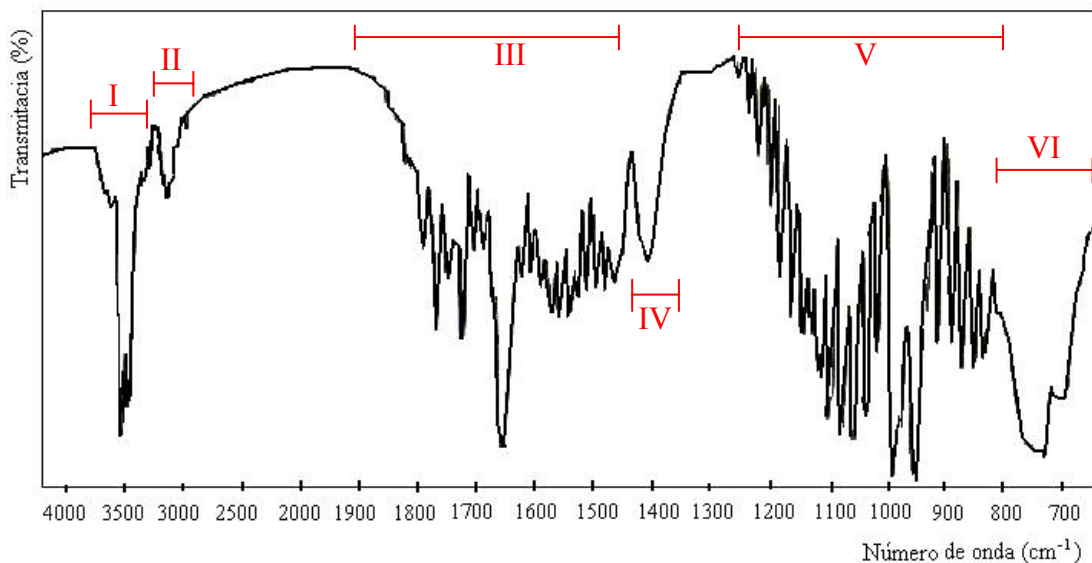


Figura 39 – Espectro de infravermelho de uma mistura gasosa $N_2/H_2/CH_4$ logo após o descongelamento do aparato de coleta.

Observa-se que as bandas de absorção foram significativamente intensificadas e que as mesmas regiões detectadas anteriormente aparecem aqui novamente de forma mais significativa, além de se notar o aparecimento de novas bandas de absorção.

Agora, temos seis faixas significativas contendo bandas de absorção, sendo elas: (I) $3400-3500\text{ cm}^{-1}$; (II) $2900-3250\text{ cm}^{-1}$; (III) $1450-1800\text{ cm}^{-1}$; (IV) $1360-1450\text{ cm}^{-1}$; (V) $800-1200\text{ cm}^{-1}$ e (VI) $650-800\text{ cm}^{-1}$.

As aminas primárias mostram duas bandas de absorção, uma próxima de 3500 e outra próxima de 3400 cm^{-1} . Na faixa I observamos o aparecimento destas bandas. Estas representam, respectivamente a vibração de deformação axial da ligação N-H assimétrica e simétrica [34]. Este tipo de ligação pode indicar a presença da metilamina (CH_3NH_2) sendo formada no plasma durante o processo.

As bandas que aparecem na faixa II já foram comentadas anteriormente e se devem a vibração de deformação axial da ligação C-H.

A faixa III deve corresponder a vibração de deformação axial das ligações do tipo C=C, C=N. Segundo Mutsukura [42] a absorção destas ligações aparecem na região entre $1500-1800\text{ cm}^{-1}$. Podemos, ainda, encontrar na literatura [34] que a banda mais intensa em 1650 cm^{-1} , que aparece em nosso espectro, corresponde a vibração de deformação axial das ligações do tipo C=C. Esta ligação pode indicar a presença de espécies do tipos C_2H_4 (etileno) sendo formado no reator.

A faixa IV corresponde à vibração de deformação axial da ligação do C-H, pois ela aparece próxima a 1425 cm^{-1} [34].

A faixa V, de $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ já foi comentada anteriormente, e acaba sendo confirmada aqui, pois ela aparece de forma mais intensa, corresponde a estrutura fina do espectro rotacional-vibracional da amônia. Este espectro está apresentado no apêndice D deste trabalho [41].

E, finalmente, a faixa IV, que também já foi comentada, se deve à vibração de deformação angular assimétrica do CH_2 .

3º Etapa

Após a exposição ao ar, o frasco foi deixado em repouso por 2 horas e notou-se que o gás condensado em uma gota de coloração marrom bem escuro. O odor encontrado no frasco era algo do tipo acre e irritante como o da amônia ou de aminas. Realizou-se então a análise deste líquido. O espectro está representado na Figura 40.

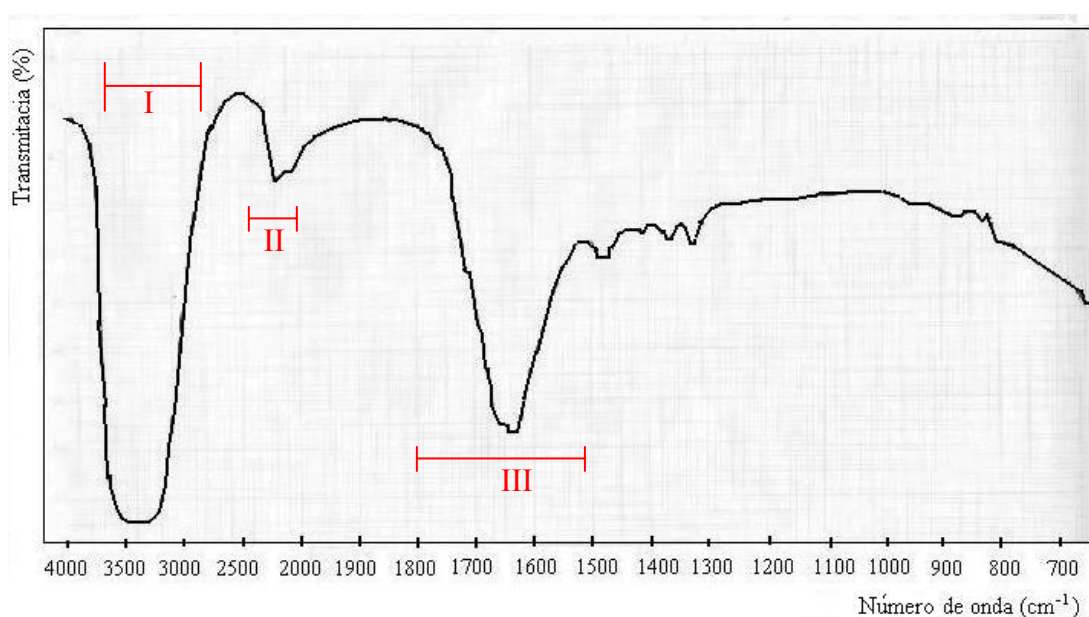


Figura 40 – Espectro de infravermelho de uma gota marrom escuro formada no interior do aparato de coleta.

Podemos identificar três bandas principais. São elas (I) $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$; (II) $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ e (III) $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

Segundo Mutsukura a faixa próxima a 3200-3500 cm^{-1} são identificadas como a vibração de deformação axial da ligação N-H e são associadas com componentes >NH (aminas secundárias) e $-\text{NH}_2$.

A banda de absorção entre 2100-2260 cm^{-1} se deve a contribuição de triplas ligações tais como $\text{C}\equiv\text{N}$ [34; 42], indicando a presença de cianeto de hidrogênio (HCN) na mistura gasosa.

E, finalmente, a faixa 1500-1800 cm^{-1} é conhecida por conter a absorção de duplas ligações a vibração de deformação axial da ligação tais como $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ [42].

4.2.2 – ESPECTROMETRIA DE MASSA

Durante o processo de nitrocementação por plasma diferentes espécies químicas foram identificadas por espectrometria de massa. As espécies químicas neutras foram escolhidas mediante pesquisa na literatura, segundo comentário detalhado no item 3.3.1.1 – capítulo 3, pg. 29. Neste capítulo discutiremos, separadamente, os resultados obtidos sobre as massas estudadas. As análises de espectrometria de massa são qualitativas, logo, quando forem feitas comparações entre curvas, trabalhar-se-á com as curvas normalizadas.

4.2.2.1 – Metano, CH_4 ($m/z = 16 u$; $15 eV$)

O metano é um dos gases constituintes da mistura gasosa onde é produzido o plasma, portanto é introduzido no reator. Este foi detectado na massa de maior intensidade de suas ionizações, referente ao seu espectro de massa, ou seja, $m/z = 16 u$ ($EI = 12,6 eV$). Mas, nesta massa está presente também o íon NH_2^+ ($EI = 15,7 eV$), $m/z = 16 u$, proveniente da fragmentação da amônia. Foi utilizada, então, uma tensão de aceleração de $15 V$ nos elétrons do filamento, procedimento que garante a separação dos íons.

As Figuras 41 e 42 mostram os resultados do monitoramento do metano na configuração de superfície e de volume, respectivamente, enquanto este é introduzido na mistura gasosa.

Este experimento foi realizado a $550 ^\circ C$ e $400 Pa$.

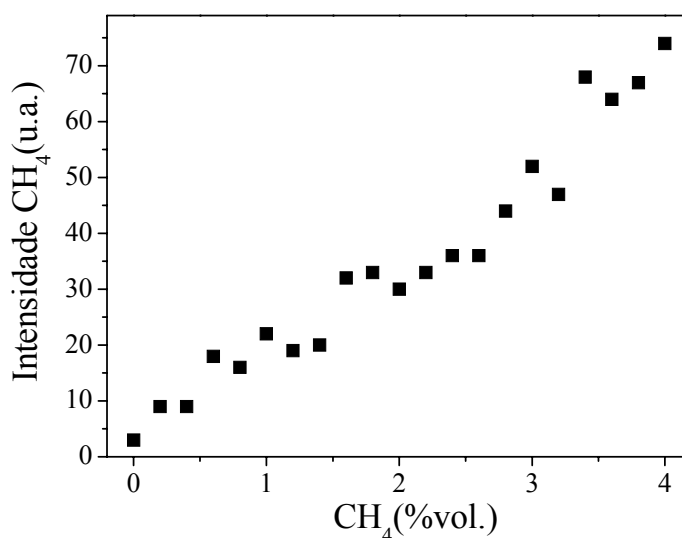


Figura 41 – Perfil de metano na configuração de superfície enquanto este é introduzido na mistura gasosa. $T = 550 ^\circ C$ e $P = 400 Pa$.

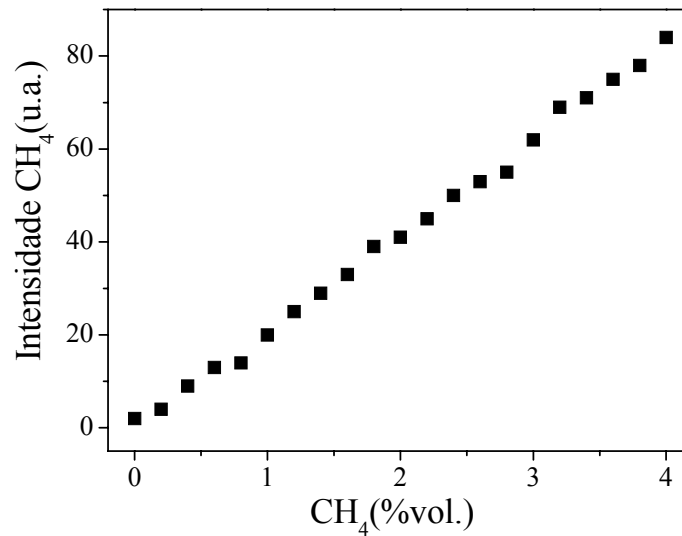
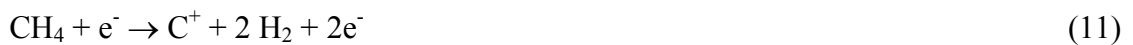


Figura 42 – Perfil de metano na configuração de volume enquanto este é introduzido na mistura gasosa. $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 400 \text{ Pa}$.

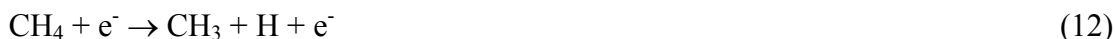
Através das curvas é possível fazer o acompanhamento da entrada de CH₄ no reator.

O comportamento do metano em uma descarga luminescente já foi investigado por Masi e colaboradores [10]. Eles mostram que o metano se dissocia facilmente no plasma devido a sua baixa energia de ionização (EI = 12,6 eV). As prováveis reações de dissociação de metano estão apresentadas abaixo:

Reações de Ionização



Reações de dissociação



A Figura 43 apresenta a evolução da intensidade do pico m/z 16 u (metano) durante a variação de hidrogênio na mistura gasosa, nas configurações de superfície e de volume. Nestes experimentos o teor de metano foi mantido constante em 3% e o nitrogênio faz o balanço da mistura. A temperatura foi de 550 °C e pressão de 400 Pa.

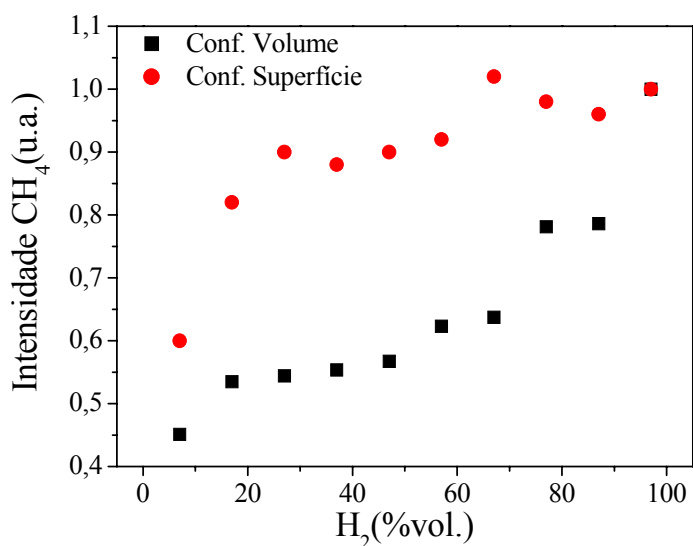


Figura 43 – Monitoramento de metano na configuração de superfície e de volume enquanto se introduz hidrogênio na mistura gasosa. $T = 550$ °C e $P = 400$ Pa.

Observa-se, para as duas curvas, um aumento na intensidade de metano enquanto se introduz hidrogênio na mistura gasosa.

Masi e colaboradores [10], assim como Pintassilgo e colaboradores [29] propõem algumas reações de formação de CH_4 em presença de hidrogênio.





O metano detectado é um dos gases de trabalho, o qual neste estudo foi fixado em 3 %vol. na mistura gasosa. Quando falamos em formação de metano, estamos pensando em moléculas deste que reagiram inicialmente se dissociando em espécies menores e mesmo, formando outros hidrocarbonetos maiores e, à medida que se introduz o hidrogênio na mistura gasosa alguns produtos voltam a formar metano, por isto podemos observar o aumento desta espécie neste estudo.

A Figura 44 mostra os resultados do monitoramento do metano durante a variação de temperatura, nas configurações de volume e superfície. Neste experimento, a mistura gasosa foi mantida constante (80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄) durante toda a análise.

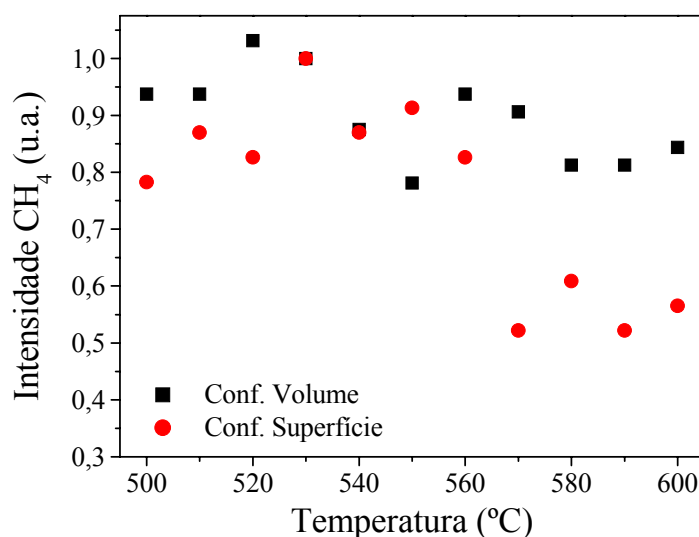


Figura 44 – Perfil de metano em função da variação de temperatura na conf. de volume e de superfície; mistura gasosa 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P=400Pa.

Observa-se que à temperaturas acima de aproximadamente 560 °C ocorre uma diminuição na intensidade de CH₄. Parece que o aumento de temperatura favorece a dissociação desta molécula, além disso, para se aumentar a temperatura é necessário aumentar a tensão aplicada no catodo, o que também favorece a dissociação de metano.

Observamos, ainda, que o feito é mais significativo quando o ensaio é realizado na configuração de superfície, sendo esta a região mais “quente”, esta diferença é perfeitamente aceitável.

4.2.2.2 – Hidrogênio, H_2 ($m/z=2$ u; 70 eV)

O hidrogênio também é um dos constituintes da mistura gasosa introduzida no reator. Foi monitorado em $m/z = 2$ u (EI=15,4 eV). Como não há sobreposições de pico nesta massa, podemos fazer a análise com a aplicação da tensão de aceleração padrão (70 V) aplicada no filamento.

As Figuras 45 e 46 apresentam os perfis de hidrogênio na configuração de superfície e de volume, respectivamente, enquanto o metano é introduzido na mistura gasosa. Estes experimentos foram realizados a 550 °C e 400 Pa.

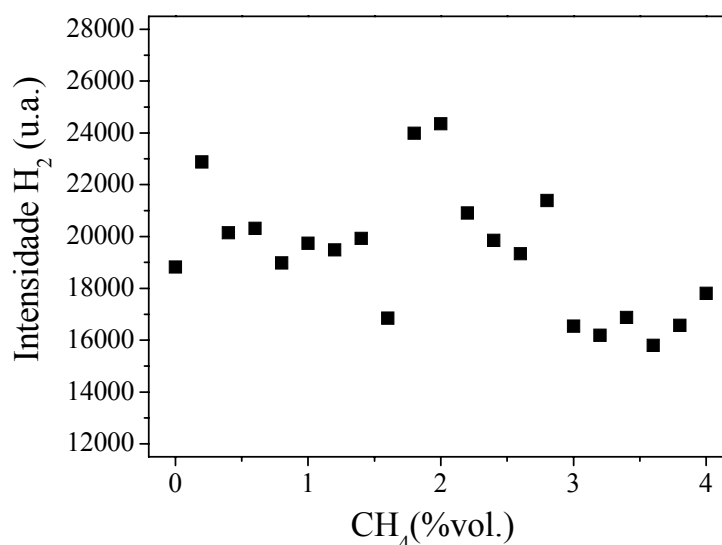


Figura 45 – Hidrogênio detectado na configuração de superfície em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

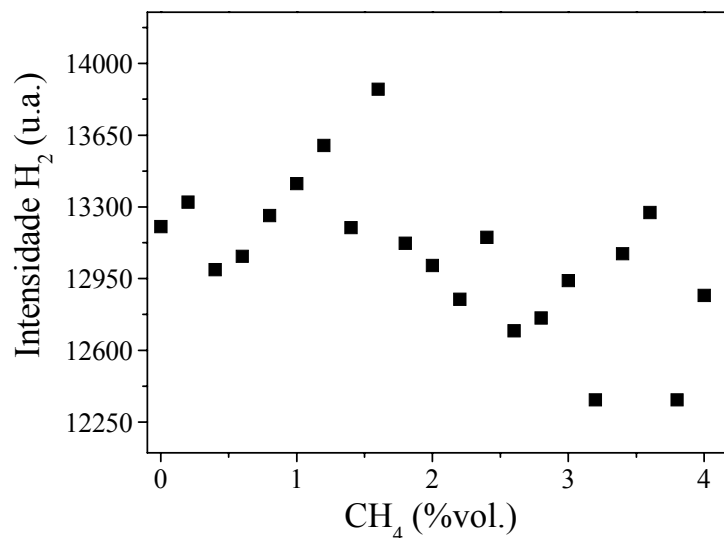


Figura 46 – Hidrogênio detectado na configuração de volume em função do teor de CH₄. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

Observa-se uma alta instabilidade na detecção desta massa ($m/z=2$ u), mas podemos notar que ocorre uma leve diminuição nas contagens. Isto acontece devido o balanço realizado com a introdução de metano para manter a porcentagem.

As Figuras 47 e 48 apresentam o perfil de hidrogênio, na configuração de superfície e de volume, respectivamente, enquanto se introduz hidrogênio na mistura gasosa. Estes experimentos foram realizados a 550 °C e 400 Pa.

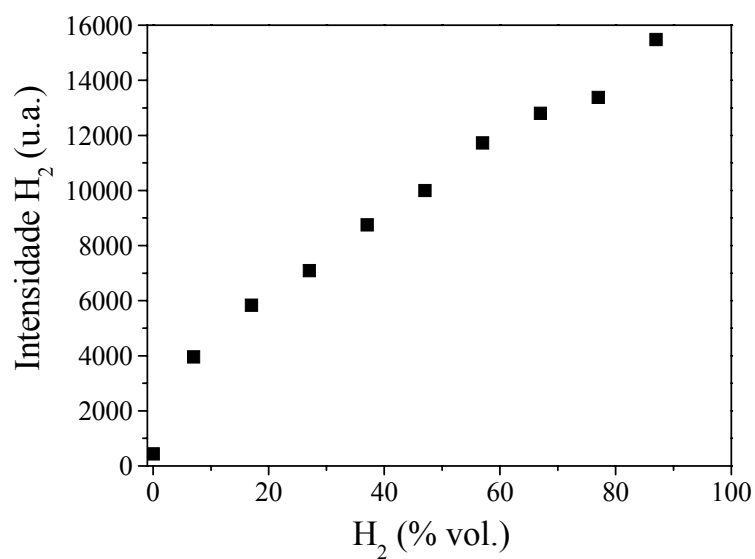


Figura 47 – Hidrogênio monitorado durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

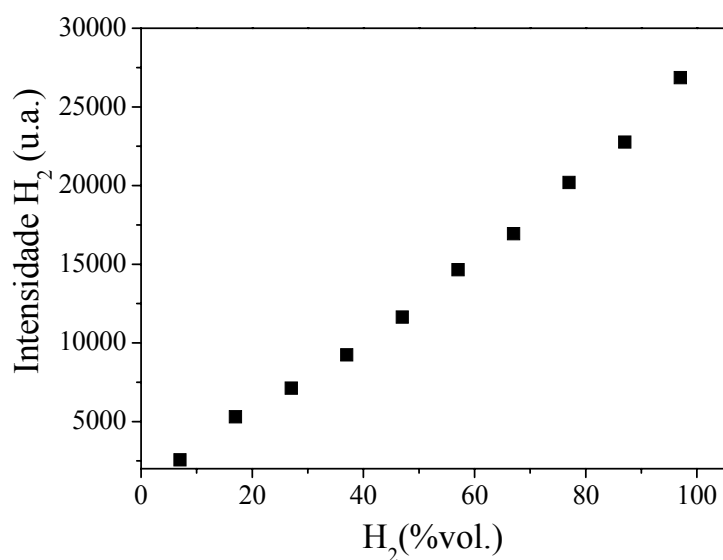


Figura 48 – Hidrogênio monitorado durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

Como esperado, verifica-se que a intensidade de hidrogênio detectada aumenta com a quantidade deste introduzido na câmara.

A Figura 49 mostra os perfis do monitoramento do hidrogênio durante a variação de temperatura, nas configurações de volume e superfície. Neste experimento, a mistura gasosa foi mantida constante (80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄) durante toda a análise.

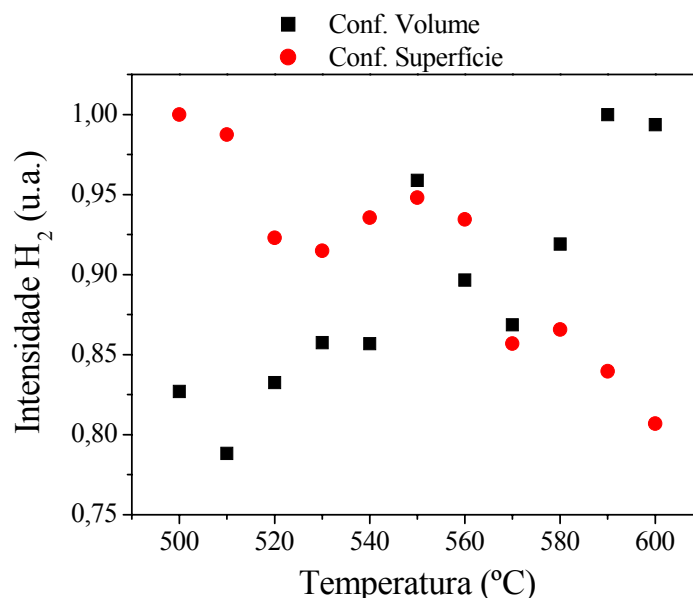


Figura 49 – Perfil de hidrogênio em função da variação de temperatura na configuração de superfície e de volume. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro.

Observa-se, durante a análise realizada na configuração de volume, que a massa monitorada apresenta um aumento na sua intensidade quando se aumenta a temperatura. O mesmo resultado não é observado para a configuração de superfície. Neste caso o hidrogênio detectado sofre uma redução na sua intensidade, contrariamente ao que ocorre com a configuração de volume.

O resultado é interessante e indicativo de que o estudo realizado nas duas configurações diferentes trazem informações provenientes de duas regiões diferentes do plasma e, portanto de diferentes reações também.

Uma possível explicação para a diminuição na intensidade de hidrogênio observada na configuração de superfície pode ser o aumento na dissociação destas moléculas, devido a proximidade com a superfície quente da amostra. Não sabemos ao certo, se o que causaria esta dissociação seria apenas a alta temperatura ou apenas a alta tensão, ou ambas.

4.2.2.3 – Nitrogênio, N_2 ($m/z=28$ u; 18 eV)

O nitrogênio é também um gás utilizado no estudo e, portanto, introduzido no reator. Este se apresenta na maioria dos experimentos como o gás em maior quantidade (80 %vol.) e foi monitorado em $m/z = 28$ u (EI=15,6 eV). Nesta massa pode estar presente também o íon CO^+ (EI=19 eV), $m/z = 28$ u, proveniente da fragmentação do CO_2 (pode aparecer na mistura proveniente de alguma impureza ou mesmo vazamento no reator). Os elétrons emitidos pelo filamento foram então acelerados até 18 eV, garantindo assim somente a presença de N_2 nesta massa.

As Figuras 50 e 51 apresentam o monitoramento do nitrogênio nas configurações de superfície e de volume, respectivamente, enquanto o metano é introduzido na mistura gasosa. Estes experimentos foram realizados a 550 °C e 400 Pa.

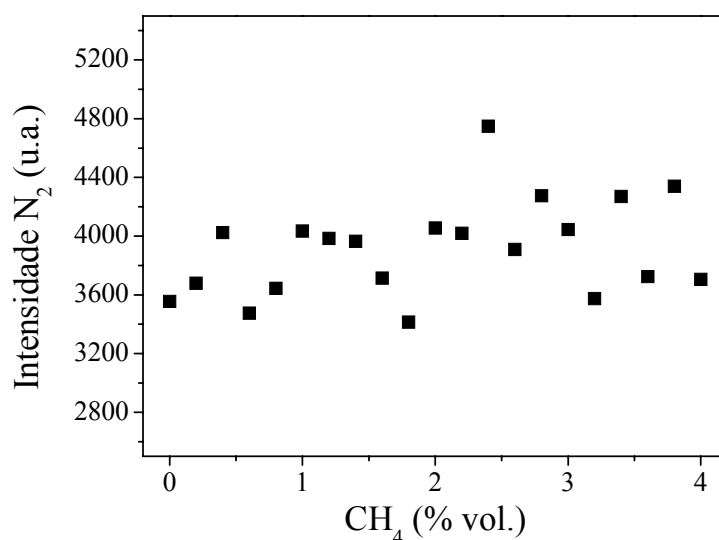


Figura 50 – Nitrogênio monitorado na configuração de superfície em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , Temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

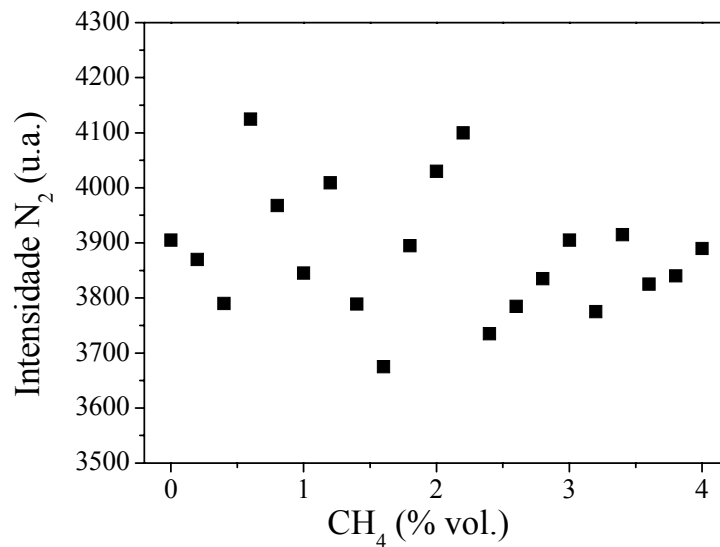


Figura 51 – Nitrogênio monitorado na configuração de volume em função do teor de CH₄. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

Observa-se muita instabilidade neste monitoramento, mas apesar disto parece não ocorrer mudanças significativas no comportamento da curva. Este resultado era esperado pois estamos monitorando o gás de maior concentração.

As Figuras 52 e 53 apresentam o monitoramento de nitrogênio, na configuração de superfície e de volume, respectivamente, enquanto o hidrogênio é introduzido na mistura gasosa. Estes experimentos foram realizados a 550 °C e 400 Pa.

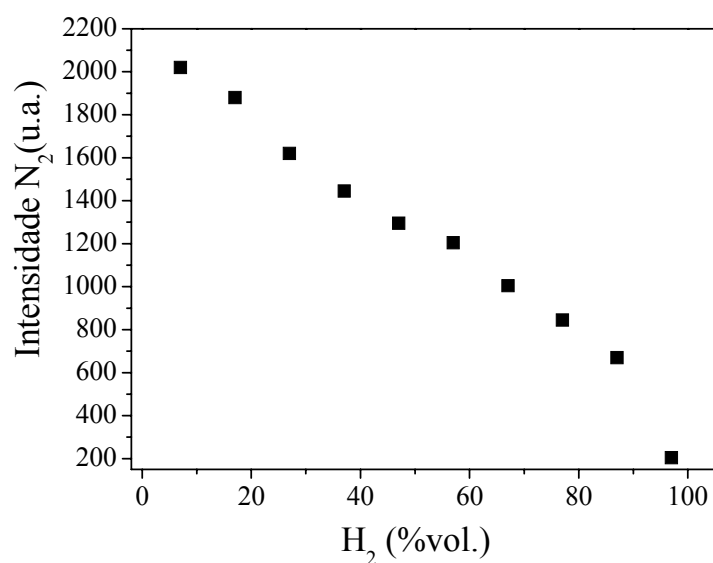


Figura 52 – Nitrogênio monitorado durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

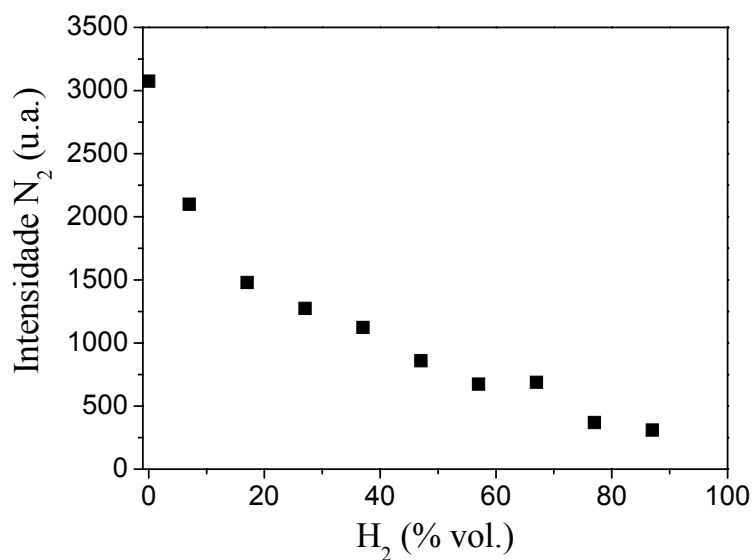


Figura 53 – Nitrogênio monitorado durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

Como já foi verificado nas análises de H₂, as medidas de N₂ mostram que os espectros de massa obtidos estão em acordo com os experimentos realizados.

A Figura 54 apresenta o perfil de nitrogênio molecular em função da variação de temperatura, realizado na configuração de volume e de superfície. A mistura gasosa foi mantida constante (80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄) durante toda a análise. A temperatura e pressão eram 550 °C e 400 Pa, respectivamente.

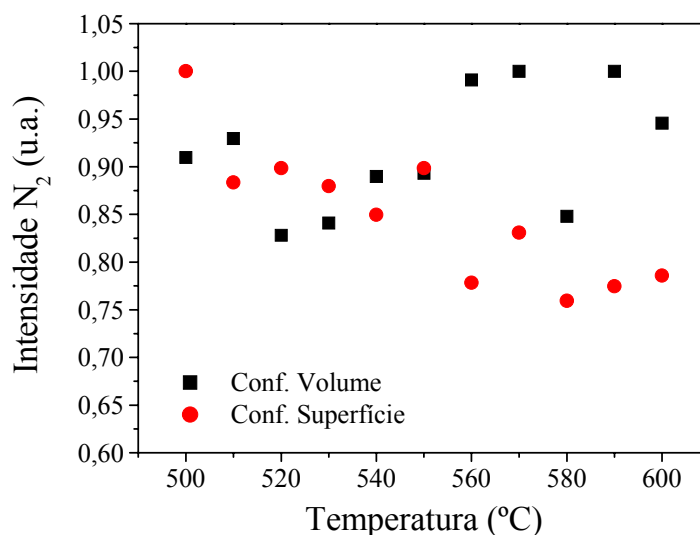


Figura 54 – Perfil de hidrogênio em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro.

Apesar da instabilidade, podemos notar que durante o monitoramento de nitrogênio na configuração de volume a intensidade não sofre nenhuma variação significativa. No entanto, no experimento realizado na configuração de superfície, o perfil apresenta uma diminuição na intensidade, indicando que esta espécie sofre fragmentação próximo da superfície quente do material. Outra vez não podemos, ainda, afirmar se o maior responsável por este comportamento é a temperatura propriamente dita, ou a colisão mais energética dos íons devido à maior tensão aplicada aos eletrodos.

4.2.2.4 – Amônia, NH₃ (m/z=17 u; 17 eV)

Apesar da literatura sobre nitrocementação não trazer discussões referentes à presença de amônia na mistura gasosa, esta foi monitorada porque os estudos de nitretação realizados em nossos laboratórios [40] mostraram que a amônia pode ter um papel relevante no processo de nitretação.

A amônia é identificada pelo seu pico mais intenso no espectro de massa; $m/z= 17 u$ (EI = 12,02 eV). Por ser um pico cuja massa coincide com a do pico OH^+ (EI = 18,08 eV) proveniente do H_2O , utilizou-se uma energia de aceleração para os íons do filamento menor do que 70 V (energia padrão) para efetuar a separação dos dois picos. Todas as análises de amônia foram feitas a 17 V.

O perfil de amônia também foi observado durante a variação do teor de metano. O resultado do monitoramento nas configurações de superfície e de volume está apresentado nas Figuras 55 e 56, respectivamente. O teor de metano foi variado de 0 até 4%, o nitrogênio foi mantido constante em 80%, e o hidrogênio fez o balanço da mistura (16-20 %vol.). O ensaio foi realizado na configuração de superfície, a 550 °C e 400 Pa

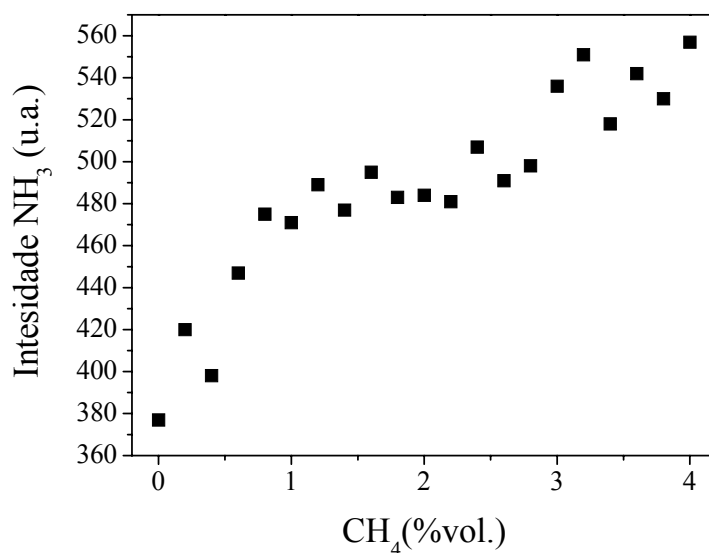


Figura 55 – Perfil de amônia na configuração de superfície em função do teor de CH_4 . Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

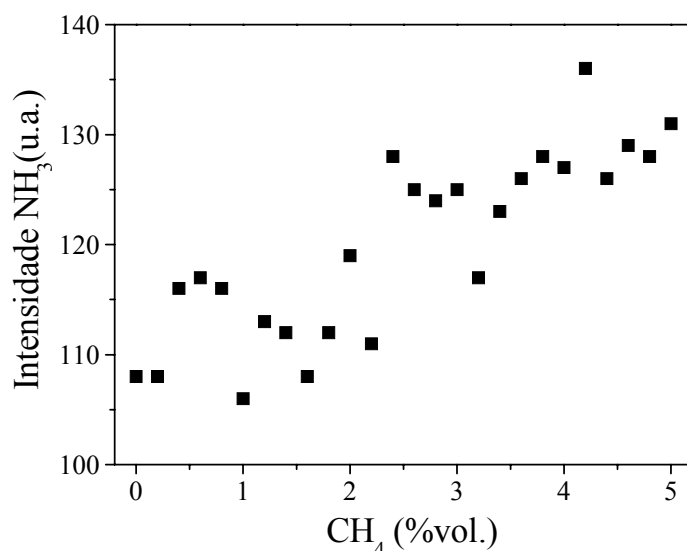
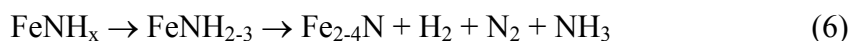


Figura 56 - Amônia detectada na configuração de volume em função do teor de CH₄. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

Observa-se um aumento da intensidade de amônia com o aumento do teor de metano em ambas configurações analisadas. É interessante observar ainda que na configuração de superfície o perfil sofre uma alteração na inclinação da curva em torno de 1,5-2% de metano.

Szabo e Wilhelmi [18] propõem algumas reações de formação de amônia e ainda sugerem que a formação desta espécie esteja relacionada à absorção dos átomos de nitrogênio na superfície metálica. Estas reações foram apresentadas no capítulo 2, pg.16 deste trabalho e serão repetidas aqui para comodidade do leitor.



À medida que se introduz metano na mistura gasosa, estamos também indiretamente aumentando o teor de hidrogênio, pois o metano tem uma baixa energia de ionização [1] e acaba se dissociando facilmente. E talvez este hidrogênio liberado pelo metano participe das reações de formação de NH_x , espécie precursora (reação 2) do composto FeNH_x .

Foi realizado o experimento de variação de hidrogênio (0-97%) na mistura gasosa. O teor de metano foi mantido constante em 3% e o nitrogênio fez o balanço da mistura. A temperatura foi mantida em 550 °C e a pressão em 400 Pa. Este experimento foi realizado na configuração de superfície. O resultado obtido é apresentado na Figura 57.

Observa-se a formação de um pico máximo em aproximadamente 25-30% de hidrogênio, exatamente como obtido para os resultados de nitretação apresentados por Szabo e Wilhelmi [18] e Egert e colaboradores [19].

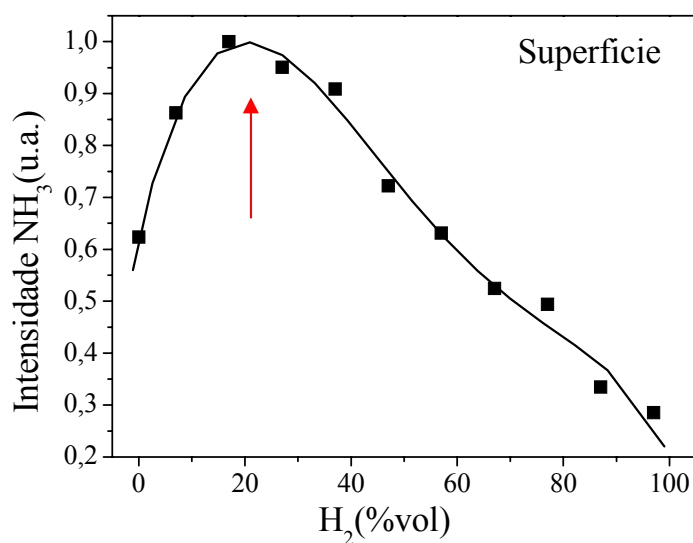


Figura 57 - Amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

Realizou-se o mesmo experimento, de variação de hidrogênio, na configuração de volume. Na Figura 58 pode-se observar o perfil de intensidade de amônia obtida nesta configuração, enquanto se introduz hidrogênio na mistura gasosa. Neste experimento o metano também foi mantido em 3%. A temperatura e pressão foram, respectivamente, 550 °C e 400 Pa.

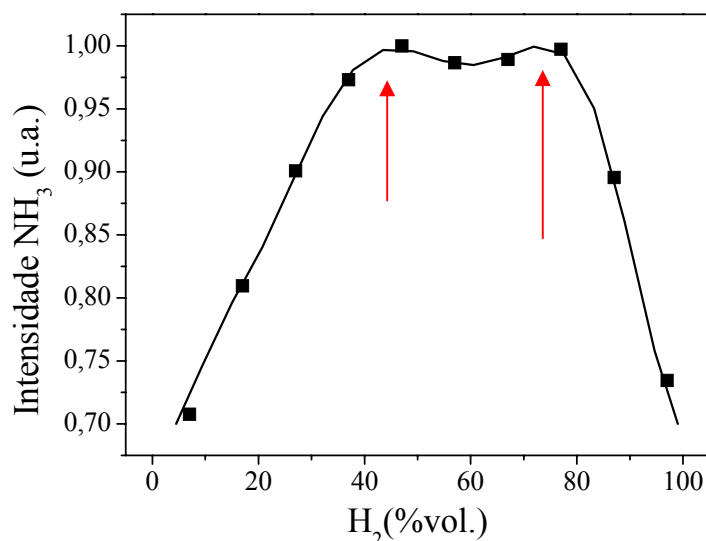


Figura 58 – Perfil de amônia formada durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa.

É notado a formação de dois máximos (indicada pelas flechas vermelhas), um deles ocorrendo em aproximadamente 45% de hidrogênio e outro que ocorre mais para a direita em torno de 75% de hidrogênio.

Foi realizado também a variação de temperatura nos experimentos de nitrocementação. A mistura gasosa usada foi de 80% N₂; 18% H₂ e 2% CH₄ e foi mantida constante durante todo o experimento. O perfil da amônia em função da temperatura nas configurações de superfície e de volume estão apresentados nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

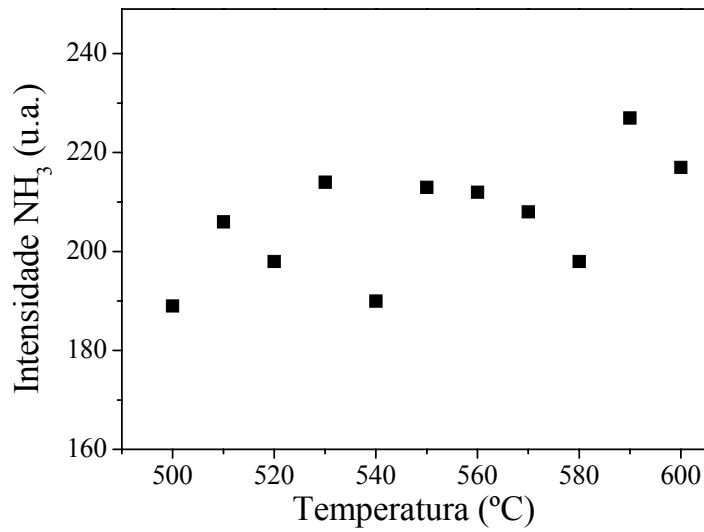


Figura 59 – Perfil de amônia em função da variação de temperatura na configuração de superfície
Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro.

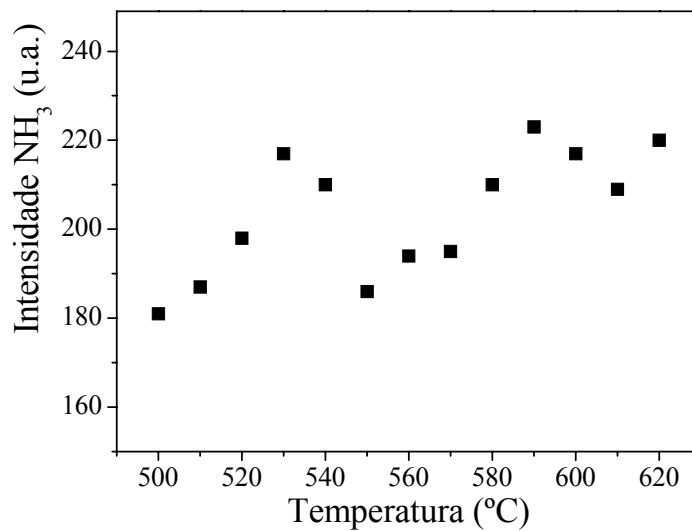


Figura 60 – Perfil de amônia em função da variação de temperatura na configuração de volume
Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro.

Observa-se, apesar da instabilidade, que, o aumento na temperatura do cátodo favorece o aumento na formação de amônia em ambos os casos estudados.

4.2.2.5 –Metilamina, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ($m/z=31$ u; 70 eV)

Zhu e colaboradores [43] comentam a presença da espécie $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ em um processo CVD (deposição de vapor químico) de nitreto de carbono a partir de uma mistura gasosa de CH_4 , NH_3 e H_2 . A partir dessa observação, e considerando o resultado de infravermelho que indica a presença desta espécie em nosso experimento, decidiu-se investigar a presença da metilamina, utilizando a técnica de espectrometria de massa.

A massa 30 é o fragmento mais intenso desta molécula ao passar pela câmara de ionização do espectrômetro de massa. Por esta razão, optou-se pelo monitoramento da massa 30 u, correspondente a um fragmento ionizado, e não à massa 31 u correspondente ao pico molecular, porém de intensidade mais fraca (56,4 %). Vale salientar que foi registrado contagens nesta massa também (31 u), mas optou-se pelo monitoramento da massa 30 pois, como foi dito, as contagens são mais altas.

As Figuras 61 e 62 apresentam a evolução de $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ com a introdução de metano (80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2), nas configurações de superfície e de volume, respectivamente, a 550 °C e a 400 Pa.

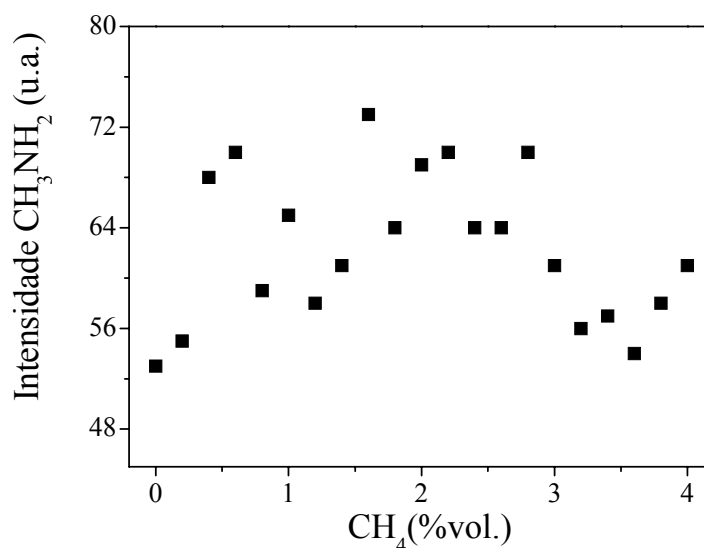


Figura 61 – Perfil da Metilamina detectada na configuração de superfície. Mistura gasosa de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro

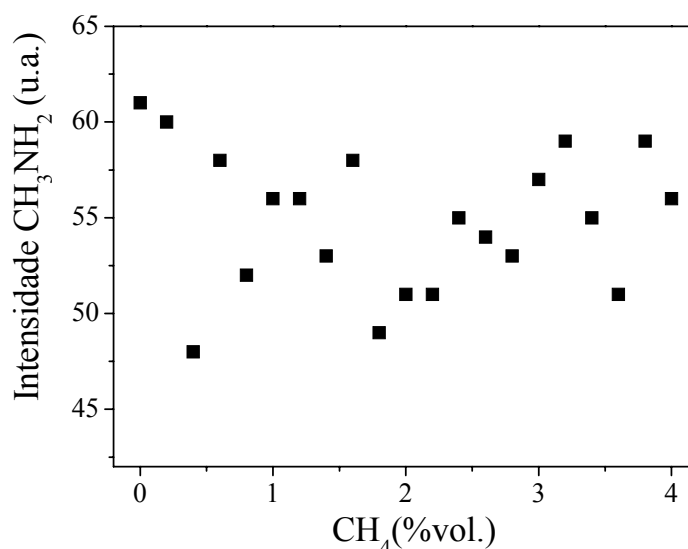


Figura 62 – Perfil da Metilamina detectada na configuração de volume. Mistura gasosa de 80% N₂, 0-4% CH₄, bal. H₂, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro

A detecção desta espécie apresentou uma flutuação muito grande, indicando que pouca quantidade desta foi formada como produto. Mas, a detecção de intensidade indica que, apesar de baixos valores registrados, a metilamina encontra-se presente na mistura gasosa, entretanto, devido a alta instabilidade observada durante o monitoramento, nada se pode dizer sobre o comportamento desta espécie.

Zhu comenta em seu estudo que esta espécie pode ser formada através das seguintes reações:



Sendo que, por causa de seu baixo calor de reação, a reação (19) parece ser a mais provável das três.

Mas, Zhu comenta, ainda, que alguns autores não detectaram esta espécie. Isto acontece pois a dehidrogenação da metilamina é mais provável do que sua formação.

As Figuras 63 e 64 apresentam o comportamento da metilamina quando se introduz H_2 na mistura gasosa, durante o experimento realizado na configuração de superfície e volume, respectivamente. A temperatura foi de $550\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão 400 Pa . O teor de metano foi $2\%\text{vol.}$

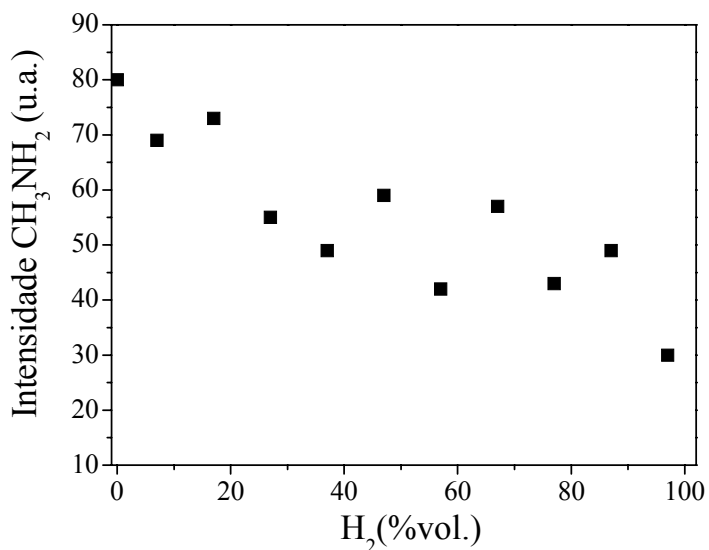


Figura 63 – Perfil da Metilamina detectada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3% , a temperatura em $550\text{ }^\circ\text{C}$ e, a pressão em 400 Pa . A mostra é Fe puro.

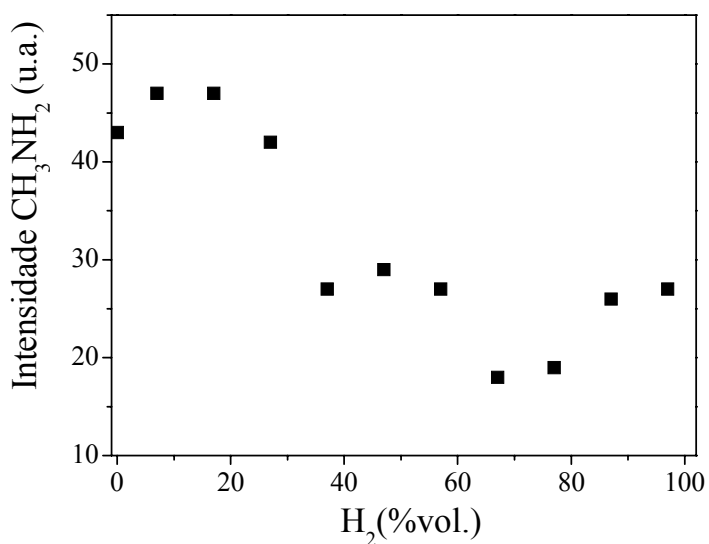
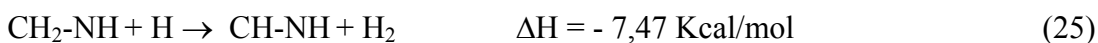
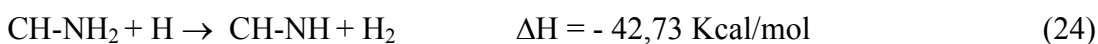


Figura 64 – Perfil da Metilamina detectada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de volume. O teor de metano foi mantido constante em 3% , a temperatura em $550\text{ }^\circ\text{C}$ e, a pressão em 400 Pa . A mostra é Fe puro.

Apesar da instabilidade observada nos resultados, pode-se perceber que a intensidade tende a baixar com o aumento de concentração de hidrogênio, corroborando o trabalho de Zhu. As prováveis reações de dehidrogenação são as seguintes:



A sucessiva abstração de H através das reações 20-27 produzem um composto muito mais estável, o HCN.

A Figura 65 apresenta o estudo de variação de temperatura nos experimentos de nitrocementação na configuração de volume e de superfície. A mistura gasosa usada foi de 80% N₂; 18% H₂ e 2% CH₄ e foi mantida constante durante todo o experimento.

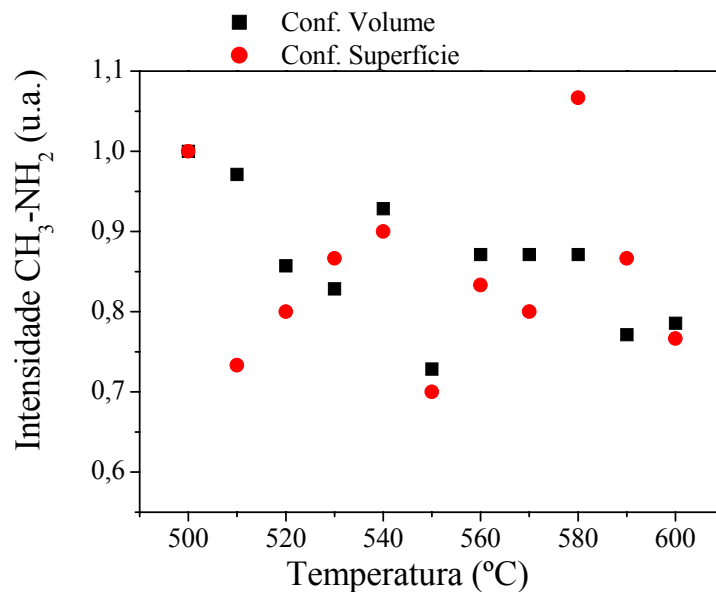


Figura 65 – Perfil de metilamina em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; $P = 400 \text{ Pa}$ e amostra de Fe puro.

O estudo desta espécie em função da variação de temperatura apresentou uma flutuação muito grande, nada se pode dizer a respeito deste ensaio.

4.2.2.6.- Cianeto de hidrogênio, HCN ($m/z=27 \text{ u}$; 70 eV)

A Figura 66 mostra o perfil da massa 27 u em função da introdução de metano na configuração de superfície. Não há superposição de picos na massa 27 u e, neste caso, a tensão de aceleração dos elétrons no filamento foi de 70 V . A temperatura foi de $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão 400 Pa .

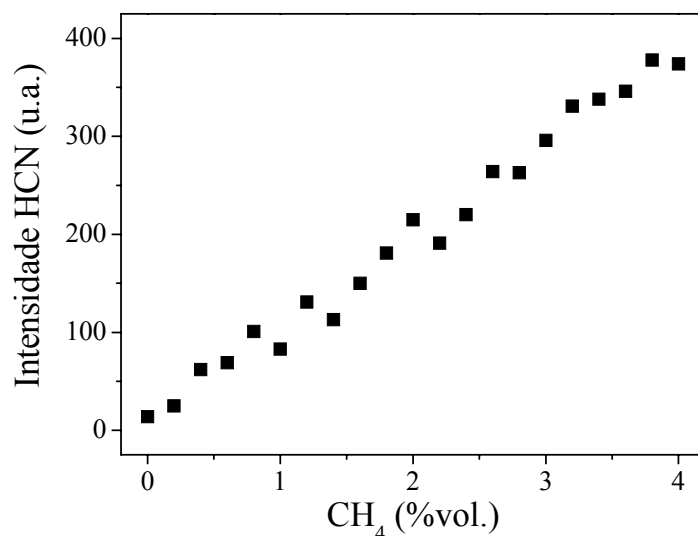
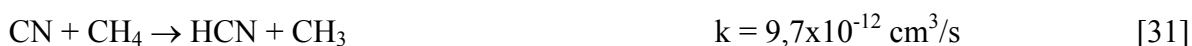


Figura 66 – Perfil da evolução do HCN em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. A amostra é Fe puro.

Pode-se observar que a introdução de metano aumenta a formação desta espécie. Pintassilgo e colaboradores [29] possuem um trabalho onde eles discutem a formação de HCN em uma descarga luminescente N₂/CH₄. Eles comentam que um dos produtos mais abundantes formados na fase gasosa a partir da dissociação de metano é o HCN e sugere algumas reações para a formação desta espécie. De fato, em nossos experimentos esta foi a espécie mais fácil de detectar, fornecendo um espectro bastante estável e repetitivo.

Pintassilgo discute que a formação de HCN se dá por uma seqüência de reações e que, associada à pobre eficiência de destruição desta espécie no gás, tem origem a alta concentração observada nos experimentos. As reações 28 a 31 são as reações propostas para a formação de HCN.



O perfil apresentado na Figura 67 corresponde ao monitoramento do HCN em função da introdução de metano na mistura gasosa realizado na configuração de volume.

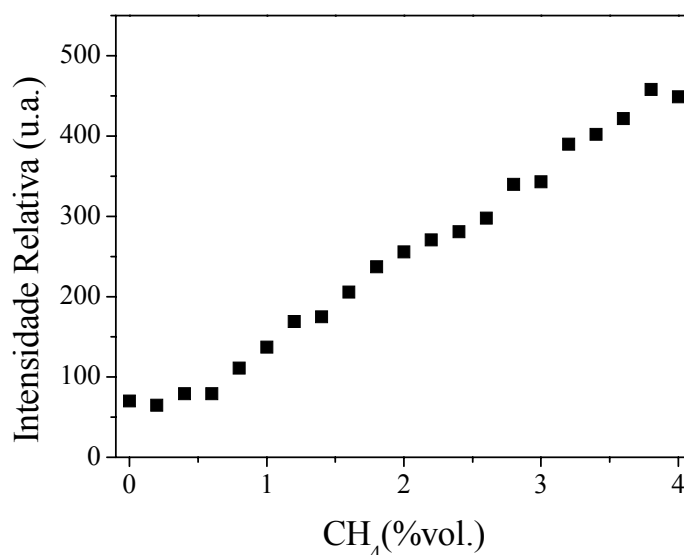
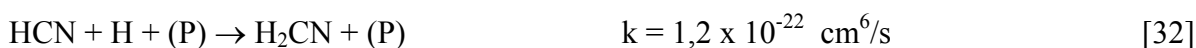


Figura 67 – Perfil da evolução do HCN em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro.

Observa-se que na configuração de volume o aumento na intensidade de HCN só é percebido a partir de aproximadamente 0,6 % CH₄. Até então as contagens permanecem constante.

Pintassilgo comenta que o HCN se deposita facilmente nas paredes do reator e que através de uma reação a três corpos (reação 32) pode formar H₂CN. Estes são os dois meios apontados por este autor como o maior canal de perda desta espécie. Levando em consideração esta afirmação, podemos supor que, até 0,6 % CH₄, as reações de formação e de recombinação de HCN estejam concorrendo entre si, impedindo de se notar um aumento imediato das contagens, ou seja, o HCN formado na mistura gasosa se deposita ou reage nas paredes do reator. A partir deste valor de metano, provavelmente as reações de formação se tornam mais intensas.



Onde (P) indica a presença da parede na reação.

As Figuras 68 e 69 apresentam os perfis de HCN em função da variação de hidrogênio na configuração de volume e de superfície respectivamente. Estes experimentos foram realizados a 550 °C e 400 Pa.

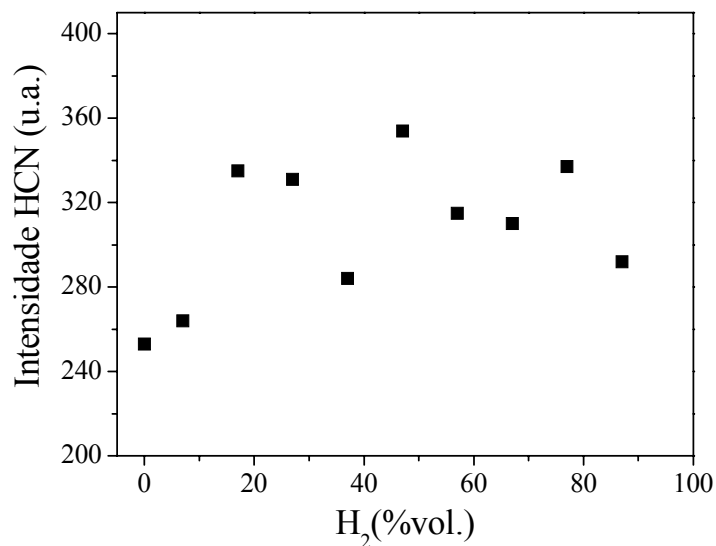


Figura 68 – Perfil de HCN em função da variação de hidrogênio realizado na configuração de volume; $P = 400$ Pa e amostra de Fe puro.

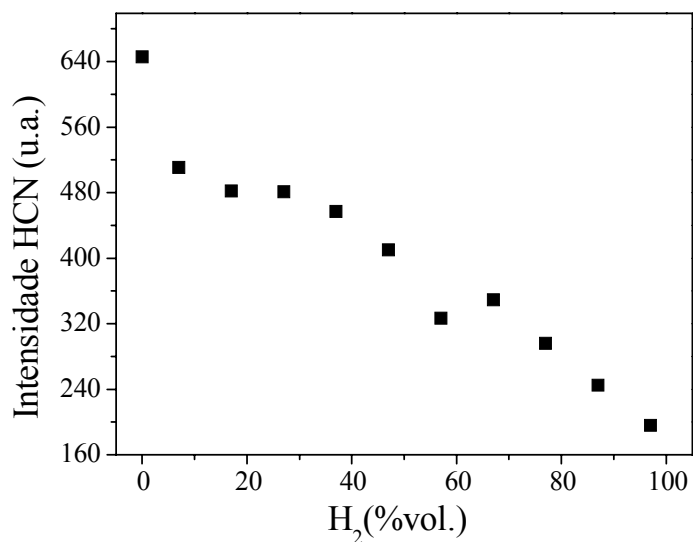


Figura 69 – Perfil de HCN em função da variação de hidrogênio na configuração de superfície; $P = 400$ Pa e amostra de Fe puro.

Observa-se que no estudo realizado na configuração de volume não ocorre nenhuma variação no perfil desta espécie com a presença de hidrogênio na mistura gasosa.

O mesmo não ocorre na configuração de superfície, onde se observa uma diminuição na intensidade de HCN. Já discutimos que o excesso de hidrogênio na mistura gasosa favorece uma recombinação das espécies no sentido de formar metano na mistura gasosa. Se observamos as constantes de velocidade de reação de formação de metano (reação 16, pg. 75) e de formação de HCN (reação 31, pg. 94) em presença de hidrogênio veremos que a primeira é favorecida.

A massa $27 u$ (HCN) também foi monitorada durante o experimento de variação de temperatura. A mistura gasosa foi de 80% N_2 ; 18% H_2 e 2% CH_4 e, a pressão de 400 Pa. O estudo realizado na configuração de volume e de superfície está apresentado na Figura 70.

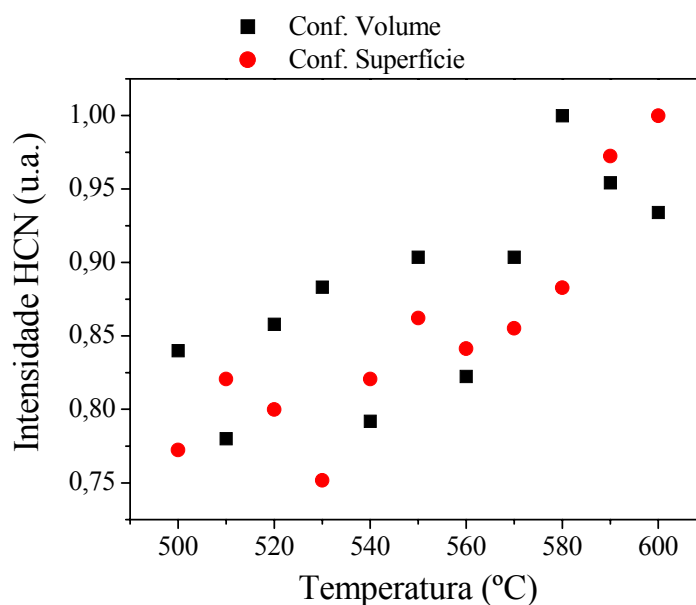


Figura 70 – Perfil de HCN em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; $P= 400 Pa$ e amostra de Fe puro.

Observa-se que a intensidade de HCN aumenta com a temperatura, e este resultado é observado em ambos os estudos, mostrando que a formação desta molécula é favorecida pelo aumento de temperatura.

4.2.2.7 – Propano, C_3H_8 ($m/z= 44 u$; $70 eV$)

A presença de propano também foi investigada em nossos estudos. O monitoramento foi realizado na massa $29 u$, pois este é o fragmento mais intenso desta molécula ao passar pela câmara de ionização do espectrômetro de massa. Por esta razão, optou-se pelo monitoramento da massa $29 u$, correspondente a um fragmento ionizado ($C_2H_5^+$), e não à massa $44 u$ correspondente ao pico molecular, porém de intensidade mais fraca (27 %). Como nesta massa não ocorrem sobreposições, realizamos as investigações com elétrons acelerados a $70 V$.

O estudo de variação de metano está apresentado nas Figuras 71 e 72, e correspondem aos ensaios realizados na configuração de superfície e de volume, respectivamente. A mistura gasosa consiste de 80% N_2 , 0-4% CH_4 , bal. H_2 , a $550 ^\circ C$ e a $400 Pa$.

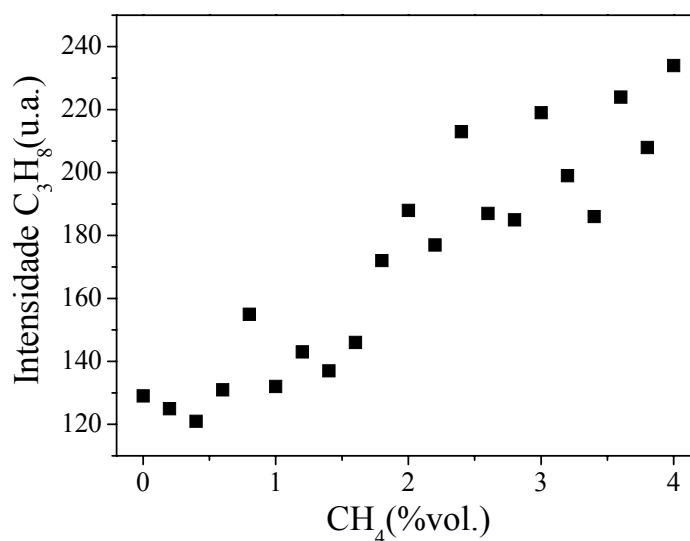


Figura 71 – Monitoramento da espécie C_3H_8 em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura $550 ^\circ C$ e, pressão, $400 Pa$. A amostra é Fe puro.

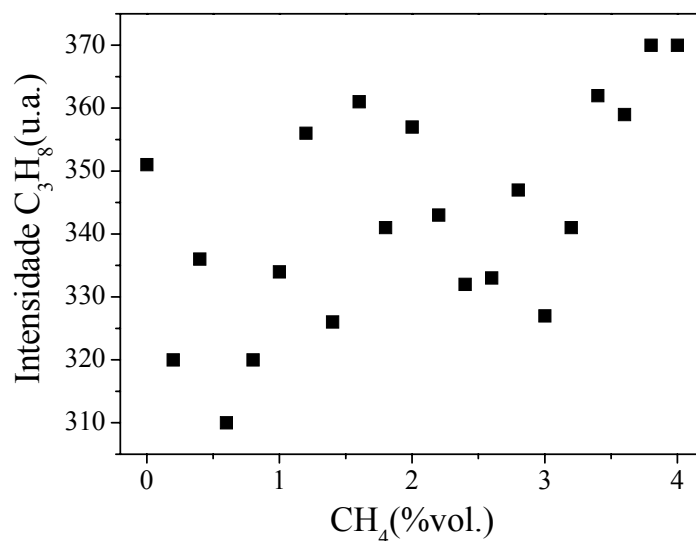
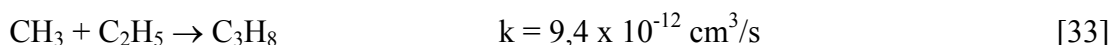


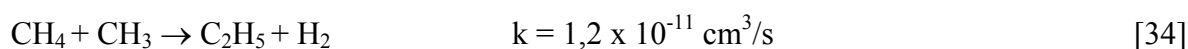
Figura 72 – Monitoramento da espécie C₃H₈ em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro.

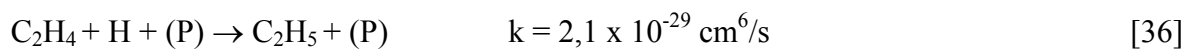
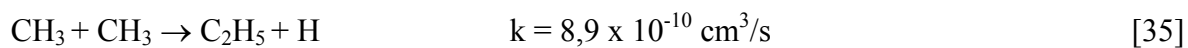
Observa-se um aumento na formação desta espécie quando metano é introduzido na mistura gasosa. Na configuração de superfície notamos ainda que a detecção foi mais estável. Legrand e colaboradores [30, 31, 32] propõem uma rota de formação de propano em presença de metano na mistura gasosa, esta é reproduzida na reação 33.



O íon estudado C₂H₅⁺ é proveniente da fragmentação do propano em presença dos elétrons emitidos do filamento na câmara de ionização do espectrômetro de massa. Na reação 33 proposta, o C₂H₅ é um radical formado no ambiente de plasma. Este pode, é claro, estar também presente na massa 29 quando se faz o monitoramento. Estamos considerando que a contribuição deste nas análises não seja muito significativo por que os radicais se recombinam com muita facilidade, não sendo provável, portanto, a chegada destas espécies ao multiplicador de sinal do equipamento.

As rotas propostas para a formação de C₂H₅ proveniente do ambiente de plasma, e que contribui na formação de propano são apresentadas nas reações 34 e 35 propostas por Legrand e colaboradores [30,31,32] e na reação 36 proposta por Pintassilgo e colaboradores[29].





As Figuras 73 e 74 apresentam os resultados obtidos no monitoramento da massa 29 durante a variação de hidrogênio nas configurações de superfície e de volume respectivamente. O teor de metano é mantido constante em 3%, a pressão em 400 Pa e a temperatura em 550 °C.

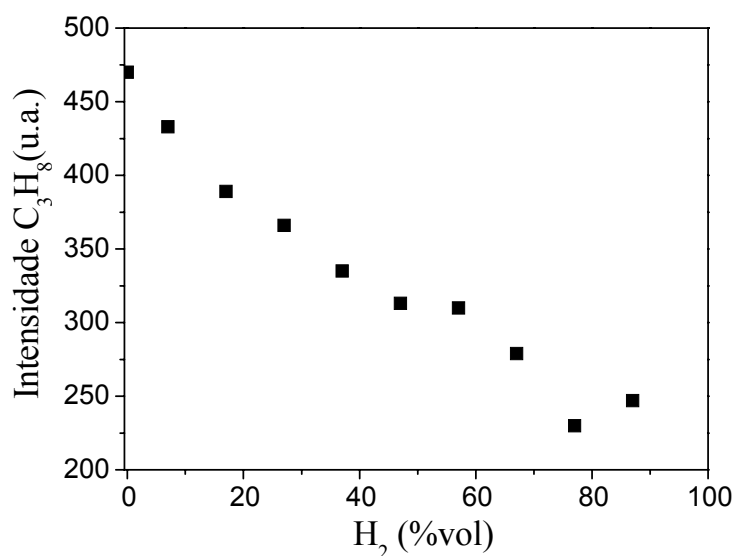


Figura 73 – Perfil da espécie C₃H₈ em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro.

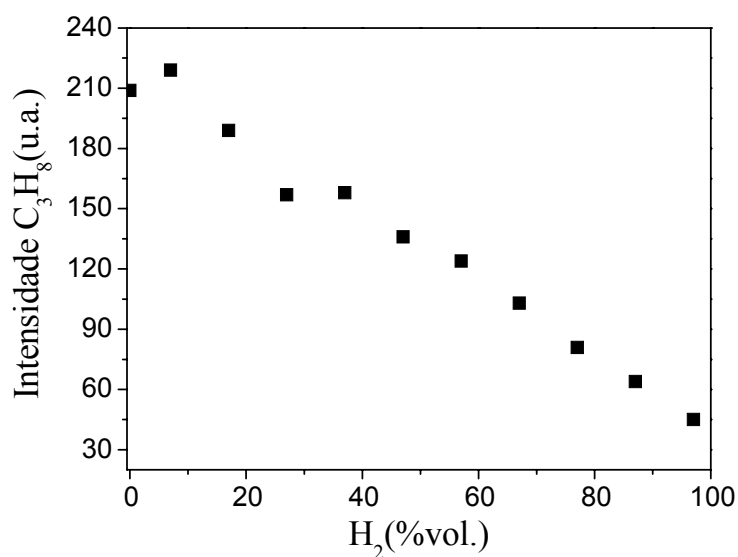
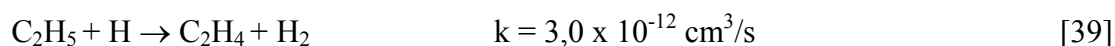
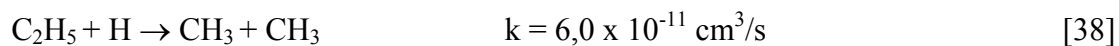
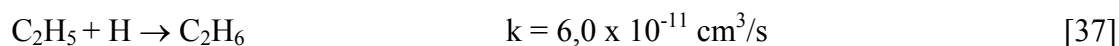


Figura 74 – Perfil da espécie C₃H₈ em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro

Observamos que em ambos os casos estudados, a introdução de hidrogênio diminui a intensidade de C₃H₈. Não foi encontrada, na literatura, nenhuma reação direta de dissociação de propano em presença de hidrogênio. Mas, Legrand e seus colaboradores [30,31,32] propõem algumas reações de dissociação do C₂H₅ espécie precursora de C₃H₈. Logo, se esta espécie é dissociada indiretamente a formação de propano é prejudicada. As reações 37, 38 e 39 são as propostas por estes autores.



Os resultados sobre as investigações da variação de temperatura estão apresentados na Figura 75. A mistura gasosa foi de 80% N₂; 18% H₂ e 2% CH₄ e, a pressão de 400 Pa. Os estudos foram realizados nas configurações de volume e de superfície.

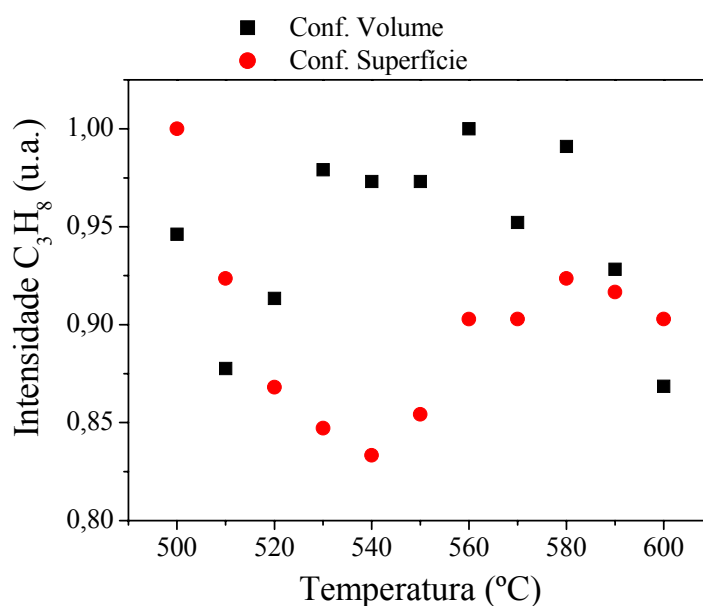


Figura 75 – Perfil de C₃H₈ em função da variação de temperatura na configuração de volume e de superfície. Mistura gasosa: 80% N₂ + 18% H₂ + 2% CH₄; P= 400 Pa e amostra de Fe puro.

Ocorreu muita instabilidade na detecção da massa 29 *u* durante os estudos sobre a temperatura, tornando impossível a determinação de algum comportamento característico.

4.2.2.8 – Butano, C₄H₁₀ (*m/z*=58 *u*; 70 eV)

Foi monitorado, também, neste estudo, o butano. Seu pico principal no espectro de massa é em 43 *u* (C₃H₇⁺). Por esta razão, realizou-se o monitoramento desta espécie na massa 43 *u*, correspondente a um fragmento ionizado, e não pela massa 58 *u* (C₄H₁₀⁺) correspondente ao seu pico molecular, porém de intensidade mais fraca (10,57 %). E como não há superposição de picos na massa 43, a energia de ionização utilizada foi de 70 eV.

As Figuras 76 e 77 mostram o perfil da massa 43 *u* em função da introdução de metano nas configurações de superfície e de volume, respectivamente. A temperatura foi de 550 °C e, a pressão, 400 Pa.

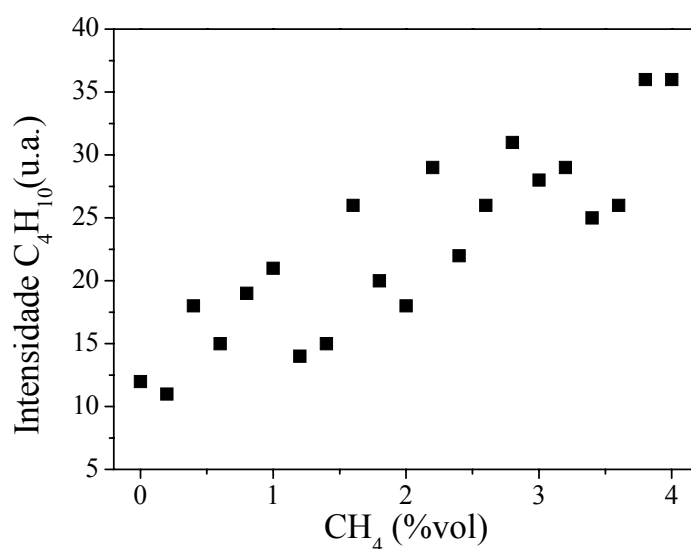


Figura 76 – Perfil da evolução do butano em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Amostra de Fe puro.

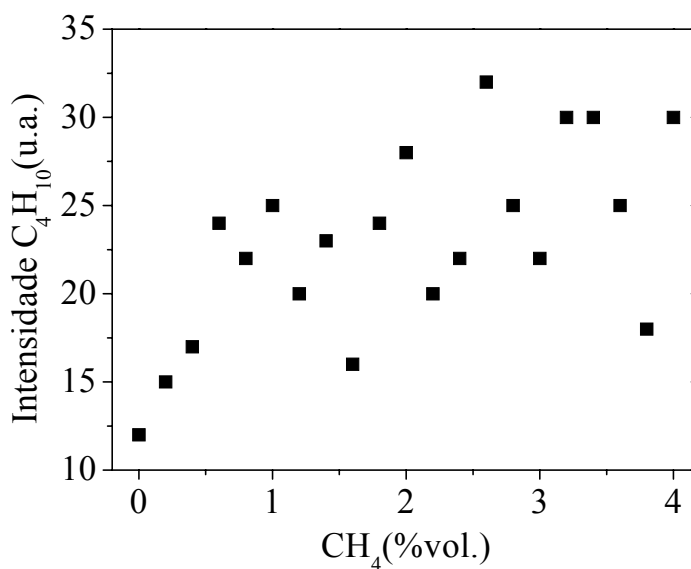
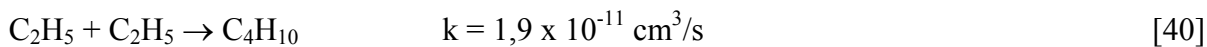


Figura 77 – Perfil da evolução do butano em função da introdução de metano na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Amostra de Fe puro.

O estudo realizado na configuração de volume apresentou muita instabilidade, não é prudente comentar sobre seu perfil. No estudo realizado na configuração de superfície a instabilidade ainda aparece, mas conseguimos observar uma tendência dos pontos no sentido

de aumentar a intensidade desta espécie. Legrand e colaboradores [30; 31; 32] indicam a formação de C_4H_{10} através da seguinte reação:



As Figuras 78 e 79 apresentam os resultados obtidos no monitoramento da massa $43 u$ durante a variação de hidrogênio nas configurações de superfície e de volume respectivamente. O teor de metano é mantido constante em 3%, a pressão em 400 Pa e a temperatura em $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

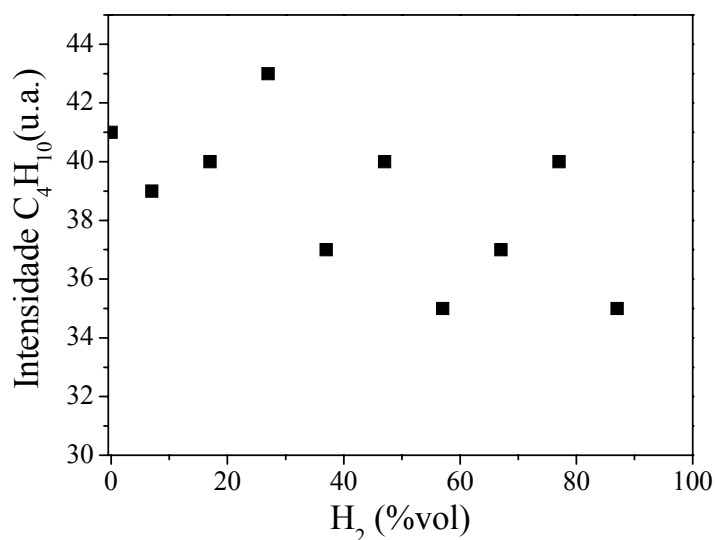


Figura 78 – Perfil da espécie C_4H_{10} em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de superfície. Temperatura $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e, pressão, 400 Pa. A amostra é Fe puro

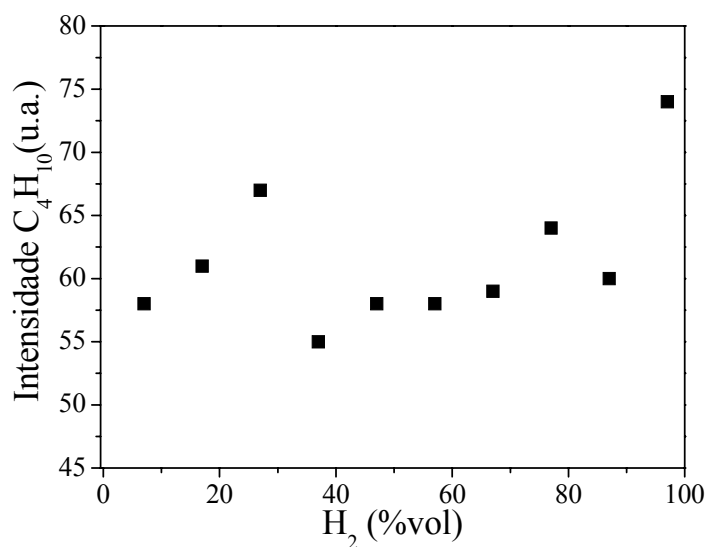


Figura 79 – Perfil da espécie C₄H₁₀ em função da introdução de hidrogênio na mistura gasosa realizada na configuração de volume. Temperatura 550 °C e, pressão, 400 Pa. Amostra de Fe puro

Sobre o perfil obtido na configuração de volume nada se pode afirmar devido a instabilidade observada na curva. Na configuração de superfície, a curva, apesar da instabilidade, apresenta uma leve tendência à uma diminuição na sua intensidade. Uma diminuição na intensidade desta espécie em função da introdução de hidrogênio era esperado, desde que a espécie precursora desta molécula (C₂H₅) é dissociada na presença deste gás, como apresentado pelas reações 37, 38 e 39.

O monitoramento do perfil de butano foi realizado em função da variação de temperatura, nas configurações de superfície e de volume. A mistura gasosa foi de 80% N₂; 18% H₂ e 2% CH₄ e, a pressão de 400 Pa. O resultado está apresentado na Figura 80.

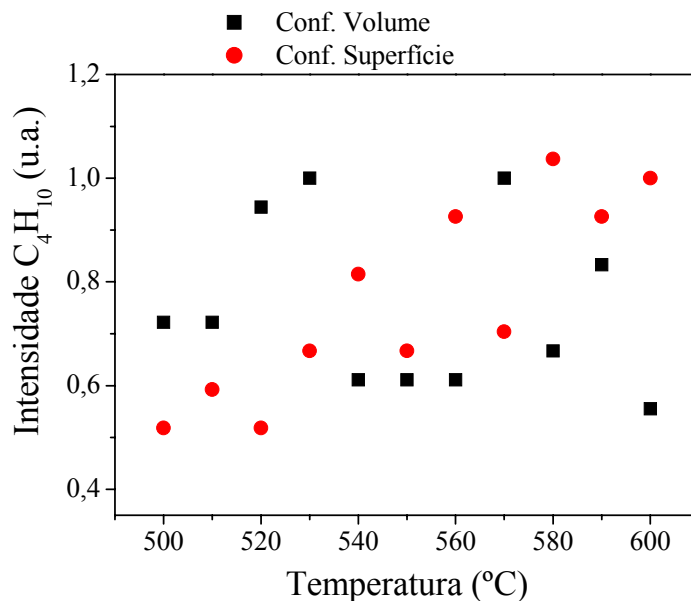


Figura 80 – Perfil de C_4H_{10} em função da variação de temperatura na configuração de superfície e de volume. Mistura gasosa: 80% N_2 + 18% H_2 + 2% CH_4 ; $P = 400$ Pa e amostra de Fe puro.

Novamente, sobre o ensaio realizado na configuração de volume nada se pode afirmar, mais na configuração de superfície observa-se um leve aumento na intensidade de C_4H_{10} com o aumento de temperatura no catodo.

4.2.2.9 – Outras espécies

As espécies C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3 e CH_2 não foram identificadas em nossos experimentos através da espectrometria de massa, mas não descartamos a possibilidade de formação destas espécies. Talvez, a eficiência de bombeamento na câmara intermediária seja a responsável pelas baixas intensidades de algumas espécies.

Além disso, para as moléculas C_2H_4 , C_2H_6 , a detecção do pico mais intenso destas espécies é $m/z = 28$ u (ver tabela 2, pg. 31), o qual coincide com o pico mais intenso do N_2 , gás de maior intensidade na mistura gasosa (80 %vol.). Este fato faz com que os produtos formados, que estão em menor quantidade sejam mascarados pelo nitrogênio.

Para o C_2H_2 seu pico principal ($m/z = 26$ u; EI = 11,41 eV) acaba coincidindo com o CN^+ ($m/z = 26$ u; EI = 19,43 eV) que é um dos fragmentos da ionização do HCN. Neste caso em especial não foi possível utilizar a técnica de separação das espécies através da energia de ionização devido a um problema prático ocorrido no laboratório.

Não foi possível, com este equipamento, detectar os radicais neutros CH_3 e CH_2 . Segundo Smolinsky [44] que estudou os produtos iônicos e neutros formados em uma descarga RF de metano. Em pressões acima de 0,2 Torr estas espécies reagem com facilidade formando hidrocarbonetos maiores como é o caso do etano.

4.2.3 – ESPECTROSCOPIA ÓTICA

Através desta técnica é possível estudar as espécies excitadas presentes na descarga. Além disso, a técnica de espectroscopia ótica é muito útil na complementação dos estudos de espectrometria de massa.

Os estudos aqui apresentados são todos qualitativos e, por conseguinte, quando comparações entre comportamentos de espécies são feitas, realizou-se a normalização das intensidades.

A Figura 81 representa um espectro completo, obtido na análise ótica, com comprimento de onda variando na faixa que vai de 330 a 490 nm. A mistura gasosa utilizada foi de 80% N₂, 20% H₂ e 5% CH₄, a uma temperatura e pressão de 550 °C e 400 Pa, respectivamente. O ensaio foi realizado na configuração de volume.

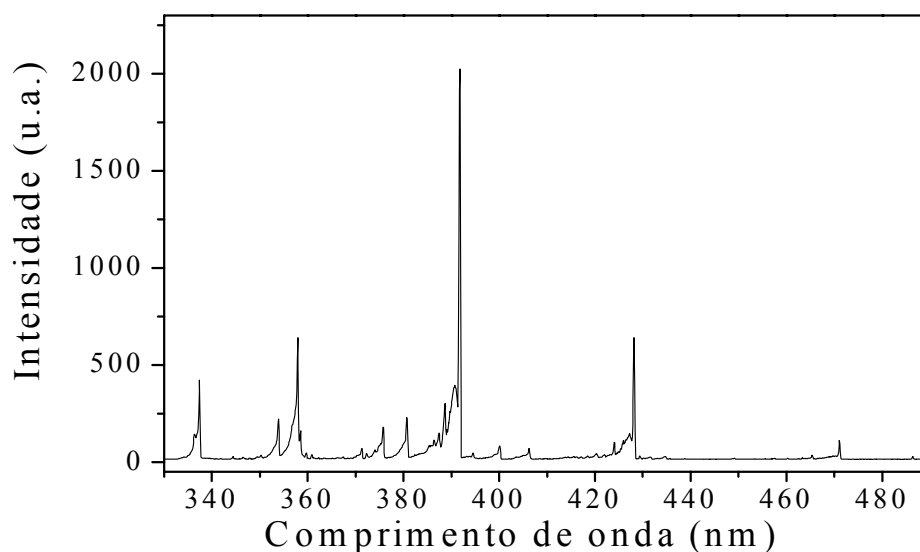


Figura 81 – Espectro ótico realizado na faixa de 330 a 490 nm numa mistura gasosa composta de 80% N₂, 20% H₂ e 5% CH₄, a uma temperatura de 550°C e pressão de 400Pa.

Muitas são as bandas observadas neste espectro. Mas somente algumas espécies, de maior interesse para o trabalho, serão investigadas neste capítulo. São elas, o CN (418,10 nm), CH⁺ (417,11 nm), CH (431,42 nm), H_β (486,10 nm), N₂ (357,69 nm), N₂⁺ (391,40 nm) e Fe (404,60 nm) (ver cap. 3, pg. 41).

Foram realizadas variações no teor de metano e na temperatura para observarmos o comportamento dos perfis das espécies escolhidas. Neste capítulo vamos apresentar primeiro os resultados de variação de metano e depois a variação de temperatura

4.2.3.1 – Variação de Metano

Todos os resultados apresentados neste item foram realizados na configuração de volume. A concentração de metano foi variado de 0-5 % vol. O teor de 80% vol. de N₂ foi mantido constante e o H₂ foi variado de 15-20%vol. A temperatura foi mantida em 550 °C e a pressão, 400 Pa.

A Figura 82 apresenta o perfil da espécie CN, identificada no comprimento de onda de 418,10 nm.

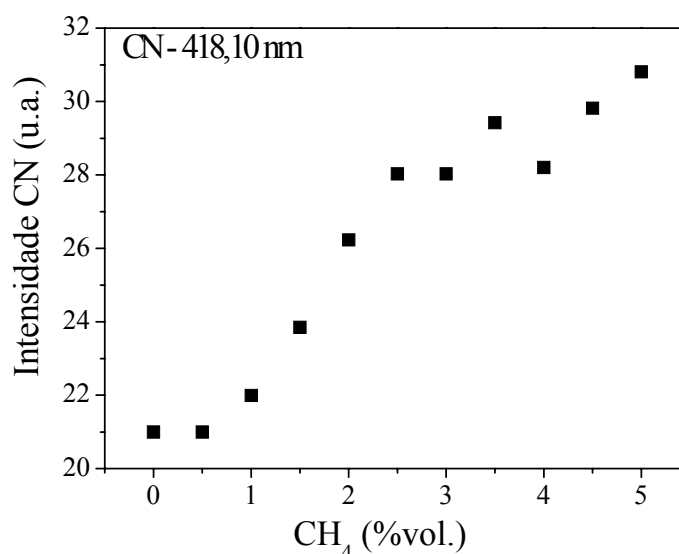


Figura 82 – Perfil da espécie CN (418,10 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa

Observamos um aumento no teor desta espécie para teores de metano acima de 1 %. Até esta mistura parece não ocorrer nenhuma variação na contagem desta espécie. Este comportamento é similar àquele observado para HCN nos ensaios de espectrometria de massa. Pintassilgo e colaboradores [29] sugerem uma reação onde o CN é um precursor para a formação da espécie HCN. Esta reação já foi apresentada neste trabalho (pg 94 – reação 31), mas vale repeti-la nesta discussão.



As reações 41, 42 e 43 foram reunidas na tese de Levaton [45], para explicar a formação de CN em uma mistura gasosa N₂/CH₄ em uma pós descarga (pink after glow).



A Figura 83 apresenta o perfil da espécie identificada no comprimento de onda de 417,11 nm. Esta pode ser o CH^+ ou N_2 , pois as duas espécies aparecem neste comprimento de onda. Como as contagens só começam a aparecer a partir da introdução de metano, estamos considerando que a curva resultante seja devido ao comportamento do CH^+ .

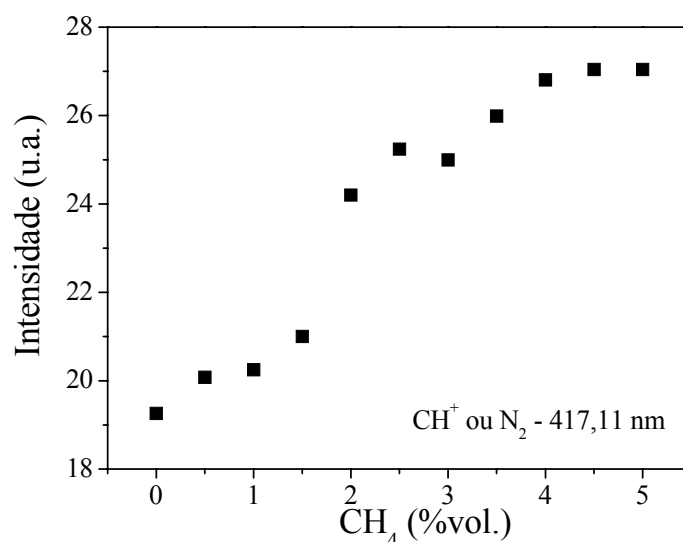


Figura 83 – Perfil da espécie CH^+ (417,11 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa

Notamos um aumento na produção desta espécie para todos os teores de metano estudados. Vale salientar que próximo de 1,5-2,0% vol. de CH_4 ocorre um aumento brusco nesta curva.

A Figura 84 apresenta o perfil da espécie CH , identificada no comprimento de onda de 431,42 nm.

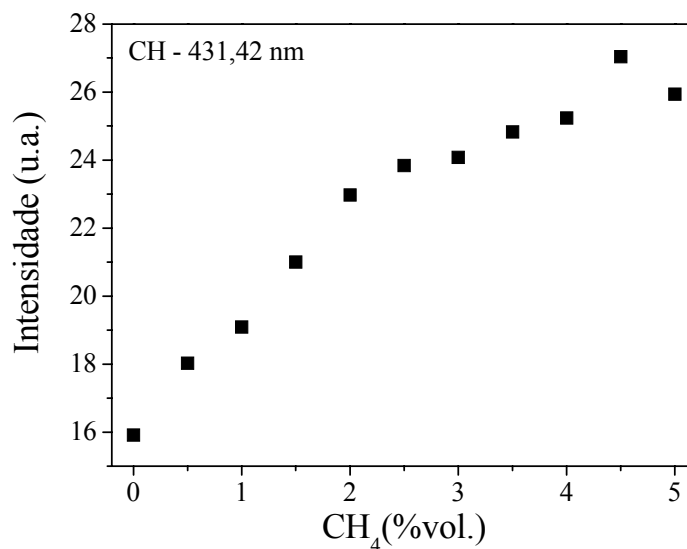


Figura 84 – Perfil da espécie CH^+ (431,42 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa

Para esta espécie, observamos um aumento na intensidade para todos os teores de metano estudados. Notamos novamente uma alteração na curva a partir de 2 % vol. de CH_4 , com a ocorrência de uma mudança na inclinação da curva.

A Figura 85 apresenta o perfil do H_β , identificada no comprimento de onda de 486,10nm.

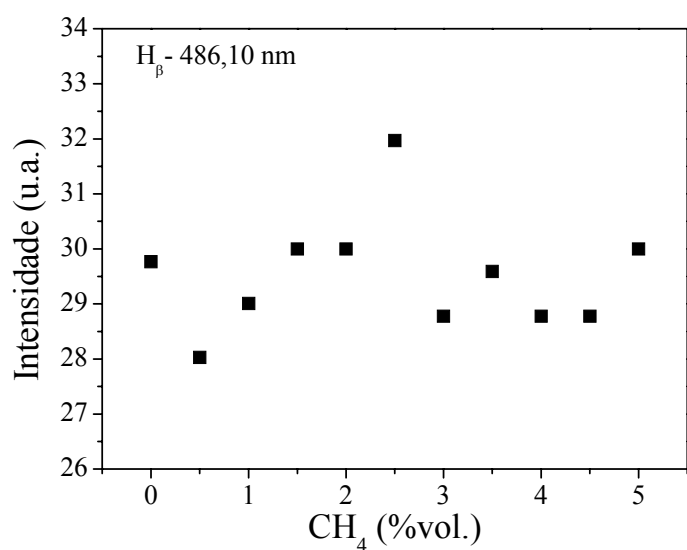


Figura 85 – Perfil da espécie H_β (486,10 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa

A Figura 86 apresenta os perfis de N_2 , N_2^+ e Fe identificadas nos comprimentos de onda de 357,69, 391,40 e 404,60 nm, respectivamente. Foi escolhido este tipo de apresentação, em grupo, para estas espécies devido à semelhança no comportamento das curvas. Ocorreu muita instabilidade nestas medidas, não é prudente comentar os perfis.

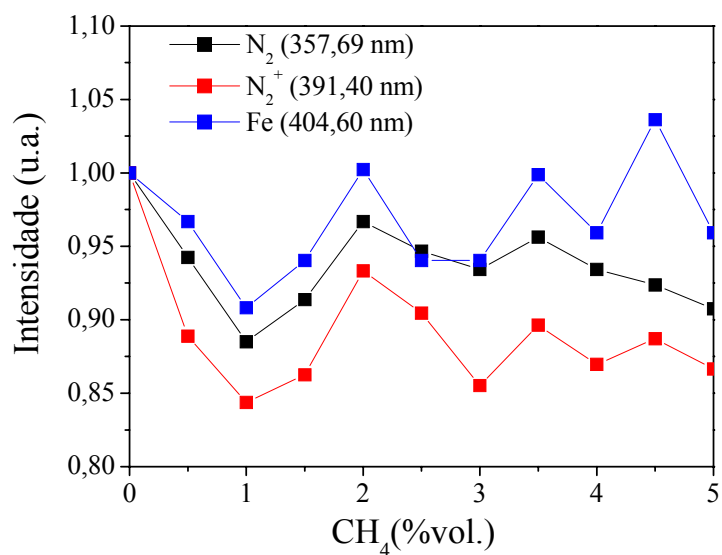


Figura 86 – Perfil das espécies N_2 (357,69 nm), N_2^+ (391,40 nm) e Fe (404,60 nm) durante a introdução de metano na mistura gasosa.

4.2.3.2 – Variação de Temperatura

Neste item são apresentados os resultados de variação de temperatura (500-600 °C). A mistura gasosa foi mantida constante, em 80% de N₂, 18% H₂ e 2 % CH₄ e a pressão em 400 Pa. Todos os ensaios foram realizados na configuração de volume.

A Figura 87 apresenta os perfis das espécies CN (418,10 nm), CH⁺ (417,11 nm), CH (431,42 nm), H_β (486,10 nm), N₂ (357,69 nm), N₂⁺ (391,40 nm) e Fe (404,60 nm).

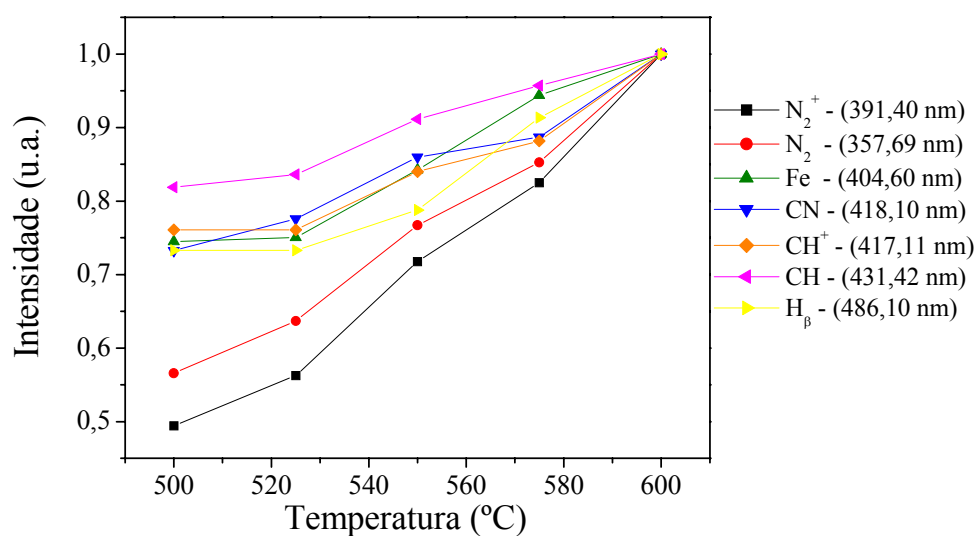


Figura 87– Evolução dos Perfis das espécies estudadas por espectroscopia ótica em função da variação de temperatura.

Observa-se que, em todos os casos estudados, ocorre um aumento na formação das espécies químicas enquanto a temperatura é aumentada.

4.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS

Neste item, pretende-se correlacionar os resultados obtidos, além de trazer novos resultados de experimentos especiais, necessários para responder algumas perguntas que surgiram no decorrer das discussões. Finalmente, tentaremos propor o mecanismo de absorção dos átomos de nitrogênio e de carbono para dentro da matriz ferrítica.

4.3.1 - ABSORÇÃO DOS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO

Como foi observado, Szabo e Wilhelmi [18], assim como Egert e colaboradores [19], já haviam proposto um mecanismo para a absorção de átomos de nitrogênio durante o processo de nitretação por plasma. O mecanismo proposto consiste na formação de amônia na mistura gasosa e posterior reação com os átomos de ferro pulverizados da superfície metálica, formando o composto intermediário FeNH_x , que se decompõe na superfície formando nitretos de ferro mais estáveis e liberando para a atmosfera do plasma as moléculas H_2 , N_2 e NH_3 . Nestes estudos a amônia formada como produto foi monitorada por espectrometria de massa e serviu como ferramenta na investigação dos estudos.

Seguindo a pista, fornecida por estes autores, investigou-se a formação de amônia no plasma durante o processo de nitrocementação. Verificou-se através das técnicas de espectrofotometria de infravermelho e de espectrometria de massa, que esta espécie é formada independentemente da presença do metano na mistura gasosa.

Observando as Figuras 28 (cap. 4.1.1.1, pg.57) e 55 (cap. 4.2.2.4, pg. 84) vê-se que existe uma semelhança no comportamento das curvas de formação de amônia e espessura de camada de difusão em função da introdução de metano na mistura gasosa. Isto pode ser observado na sobreposição destas curvas apresentada na Figura 88.

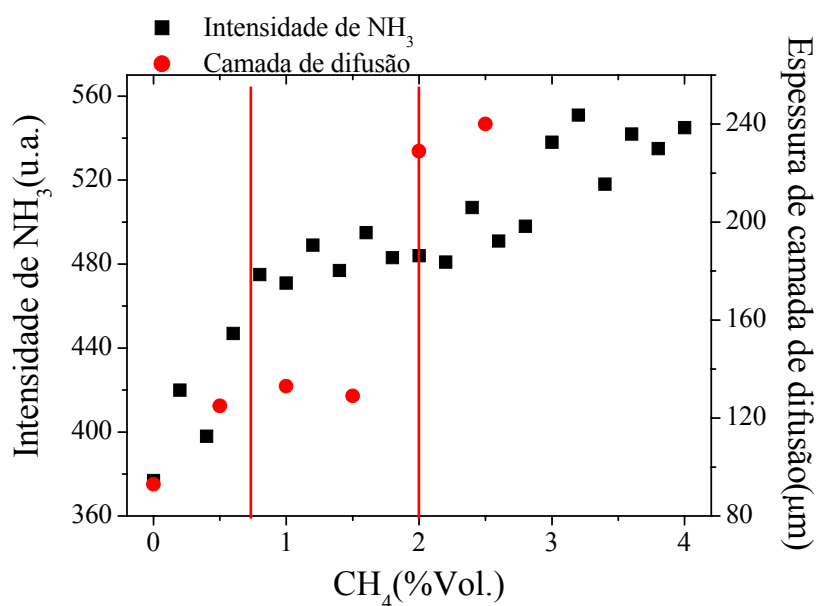


Figura 88 – Sobreposição das curvas de Intensidade de NH₃ e de espessura de camada de difusão em função da introdução de metano na mistura gasosa.

Pode-se observar três comportamentos distintos. Inicialmente ocorre uma elevação da curva até aproximadamente 0,8 % CH₄, em seguida observa-se a formação de um patamar até 2% CH₄, e finalmente a curva tem uma nova elevação. Supondo que a amônia monitorada seja aquela liberada como produto da reação de absorção de átomos de nitrogênio, então a semelhança nas curvas é de se esperar. Esta coincidência corrobora os resultados propostos por Szabo e Egert, indicando que a amônia formada no plasma tem correlação com a formação de camada de difusão.

Foi levantado que o hidrogênio liberado pelo metano poderia ser o responsável pela formação de amônia, neste caso através da equação 2 (cap. 2, pg 85).

Podemos observar na Figura 89 o perfil de hidrogênio em um plasma de N₂ enquanto se introduz CH₄ no reator. Vale frisar que neste experimento não houve a introdução do gás hidrogênio. A massa 2 observada é exclusivamente aquela dissociada do metano introduzido no plasma. Este experimento foi realizado na configuração de superfície, à 550 °C e uma pressão de 400 Pa.

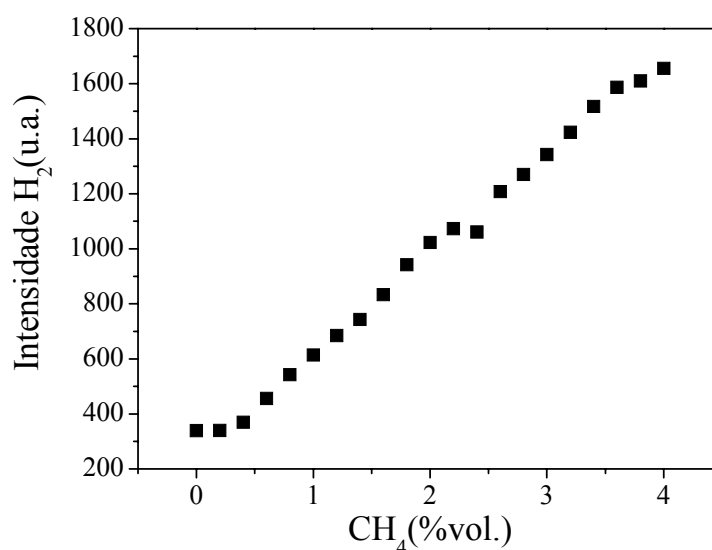


Figura 89 – Perfil de hidrogênio monitorado em plasma de nitrogênio enquanto ocorria a introdução de metano. Configuração de superfície, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

O aumento de H₂ nesta curva indica a dissociação da molécula de CH₄. Este H₂ liberado do metano, provavelmente, participa da reação de formação de NH₃, favorecendo seu aumento.

Para confirmar esta hipótese, foi realizado o monitoramento de NH₃ num plasma de N₂ durante a introdução de metano, sem a presença de H₂ no reator, a não ser aquele ligado ao carbono da molécula de metano. A amostra usada foi de ferro puro, a temperatura, de 550 °C, e a pressão, de 400 Pa. O resultado pode ser acompanhado na Figura 90.

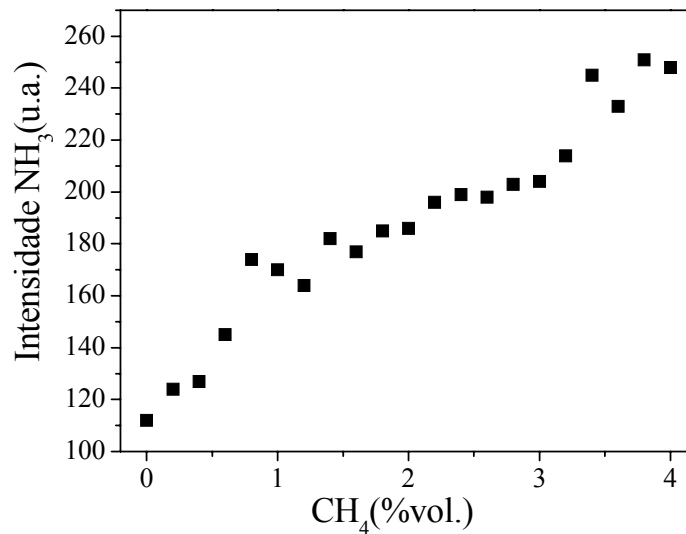


Figura 90 - Amônia monitorada na configuração de superfície. Mistura gasosa de 96-100% N₂ e 0-4% CH₄, temperatura 550 °C, pressão 400 Pa. Amostra de Fe puro.

Observa-se que, dentro dos limites de erro, a curva tem o mesmo comportamento da Figura 55 (pg 84), indicando que o hidrogênio dissociado do metano tem um papel importante nas reações de nitrocementação. Constatou-se, inclusive, a formação de um curto patamar, entre aproximadamente 1,5 e 2,5% CH₄.

Pode-se questionar o porquê do uso de H₂ na mistura gasosa, uma vez que o metano presente já fornece este elemento para a ocorrência das reações. Foi realizado um tratamento em uma amostra de ferro puro com um plasma N₂/CH₄ por 2 horas e, depois de todo o procedimento metalográfico, foi realizada a medida de espessura da camada de difusão. O resultado está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos nos tratamentos de nitrocementação

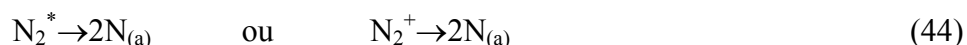
| Mistura | Tensão (V) | Corrente (mA) | Espessura (µm) |
|---|------------|---------------|----------------|
| 80%N ₂ /18%H ₂ /2%CH ₄ | 450 | ~50 | 229 |
| 80%N ₂ /2%CH ₄ | 550 | ~50 | 197 |

Obteve-se nos dois experimentos uma espessura de camada de difusão bastante similar. Mas, observa-se que é preciso 100 V a mais para se obter a mesma corrente num plasma livre de hidrogênio. Este resultado corrobora o trabalho de Petijean e Ricard [21], onde eles mostram que uma pequena porcentagem de hidrogênio leva a um importante aumento da corrente.

Foi investigada, também, a formação de amônia com a variação de hidrogênio na mistura gasosa. O monitoramento realizado na configuração de superfície (Figura 57, pg. 86) apresentou a formação de um pico máximo em aproximadamente 25% de hidrogênio, exatamente como obtido para os resultados de nitretação (Figura 8, pg. 18).

Mas quando o monitoramento foi realizado na configuração de volume (Figura 58, pg.87) o resultado foi diferente, apresentando dois máximos, um em 45% H₂ e outro em 75%H₂

Na literatura [46; 47; 48; 49; 50] sobre síntese de amônia em plasmas, encontra-se que as superfícies metálicas funcionam como catalisador na formação desta espécie através das seguintes reações:



Fazendo o balanço das equações acima, obteremos a seguinte reação:



Existem duas propostas para as espécies químicas precursoras nesta reação. Uma que considera a formação de amônia favorecida pela presença de moléculas de nitrogênio excitadas (N₂^{*}) [46; 47], e uma outra que atribui o papel principal ao íon N₂⁺ [48; 51]. A molécula de nitrogênio excitada ou ionizada é adsorvida na superfície metálica, formando dois átomos de nitrogênio adsorvido (N_(a)). Este se combina com hidrogênio proveniente da fase gasosa formando moléculas NH adsorvidas (NH_(a)), que se recombina com novas moléculas de hidrogênio para condensar NH₃ na superfície e, liberando-a, em seguida, para a fase gasosa (NH_{3(g)}).

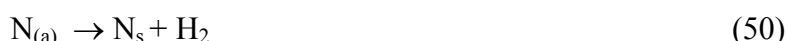
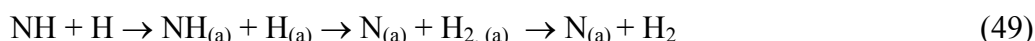
Baseado na estequiometria desta reação (1N₂:3H₂) pode-se explicar o segundo máximo de formação de amônia na proporção de 75%H₂ na mistura gasosa. O outro máximo

obtido em 45% H₂ pode ser aquele relacionado com a difusão de nitrogênio pela matriz metálica, como proposto por Szabo e Wilhelmi [18], e discutido por Egert e colaboradores [19]. Este pode ter aparecido um pouco deslocado para a direita, porque a distância do porta-amostra nesta configuração, acaba “diluindo” no volume de plasma as espécies formadas na superfície no metal.

São, então, levantadas duas hipóteses sobre o mecanismo de formação da amônia. Primeiro, a amônia é formada pela *adsorção* de nitrogênio nas superfícies metálicas presentes no sistema e, em contato com o hidrogênio do gás, forma amônia gasosa. Neste caso, as superfícies do catodo, da parede e mesmo dos eletrodos, são responsáveis pela formação de amônia. Na segunda hipótese, o nitrogênio (ou compostos de nitrogênio) é *absorvido* e difunde pela matriz metálica. Neste caso, a amônia observada seria o produto final liberado após a formação dos nitretos/carbonitretos, como postulado por Szabo e Wilhelmi [18] durante a nitretação e que parece funcionar muito bem durante a nitrocementação.

Sabe-se que o processo pode acontecer em qualquer destas misturas usadas. O modelo proposto por Szabo tenta explicar a nitretação em uma região com teores baixos de H₂ e onde confere a maior espessura de camada de difusão.

Tamaki e colaboradores [52] fazem uma proposta de formação de camadas de nitretos, durante a nitretação, em regiões com teores mais altos de H₂ e esta se encaixa muito bem com toda a teoria de adsorção de NH_x discutida até agora. O mecanismo proposto por Tamaki está esquematizado nas reações 49 e 50.



Os radicais NH adsorvidos na superfície podem ser dissociados por átomos de hidrogênio também adsorvidos. O nitrogênio é então liberado na superfície, formando as camadas de nitreto e, o hidrogênio, liberado para a fase gasosa. Na realidade, este mecanismo é concorrente àquele proposto para a adsorção de NH₃, mas, como o plasma é um meio rico em reações, todas as hipóteses podem estar ocorrendo concomitantemente, o que explica a formação de camadas de nitretos e de amônia dessorvida. As reações de adsorção também podem estar ocorrendo em todas as misturas gasosas estudadas. O que fica evidente é o seu máximo em 75% H₂.

Voltando ao resultado obtido na configuração de superfície, observa-se a formação de apenas um máximo em aproximadamente 25% de hidrogênio (Figura 57, pg. 86). É interessante salientar que o segundo máximo (75%) não aparece neste caso. Mas, como trata-se, também, de uma reação de superfície, esperaria-se encontrá-la neste monitoramento próximo à superfície da amostra. Uma provável explicação poderia ser que, neste caso, a difusão de nitrogênio pela matriz do ferro é a reação predominante, o que acaba mascarando o resultado do segundo mecanismo proposto.

Para verificar esta hipótese pensou-se em diminuir a difusividade do nitrogênio através da matriz ferrítica. Realizou-se o experimento de variação de H_2 em uma amostra de Fe puro que já havia sido previamente nitrocementada em outro experimento por 2 horas. Este resultado está apresentado na Figura 91.

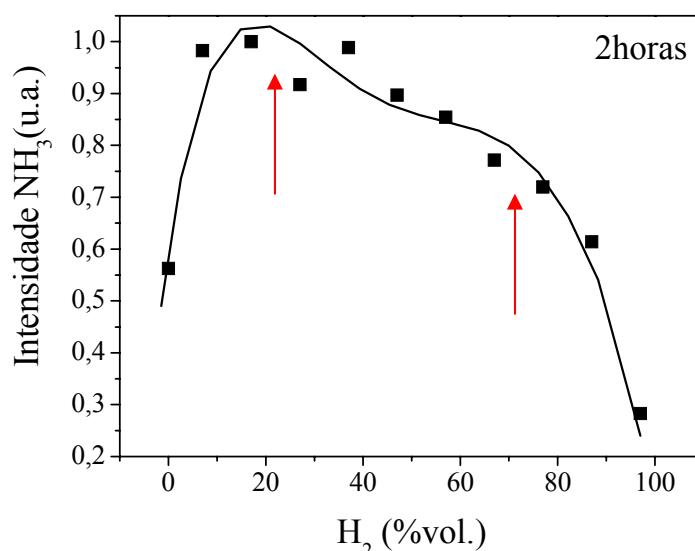


Figura 91 - Amônia formada durante a introdução de H_2 na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em $550\text{ }^\circ\text{C}$ e, a pressão em 400 Pa. Foi utilizada uma amostra de Fe puro já nitrocementada por 2 horas.

Observa-se uma elevação da curva, em torno de 70% H_2 , o que poderia indicar o aparecimento do segundo máximo. Ou seja, segundo a hipótese proposta neste trabalho, a reação de difusão é diminuída e o segundo mecanismo de formação de amônia começa a aparecer.

Pensou-se em aumentar um pouco mais o tempo de tratamento prévio da amostra para verificar o que aconteceria. Uma amostra foi tratada por 4 horas e, em seguida, foi realizado o experimento de variação de hidrogênio. O resultado pode ser visualizado na Figura 92.

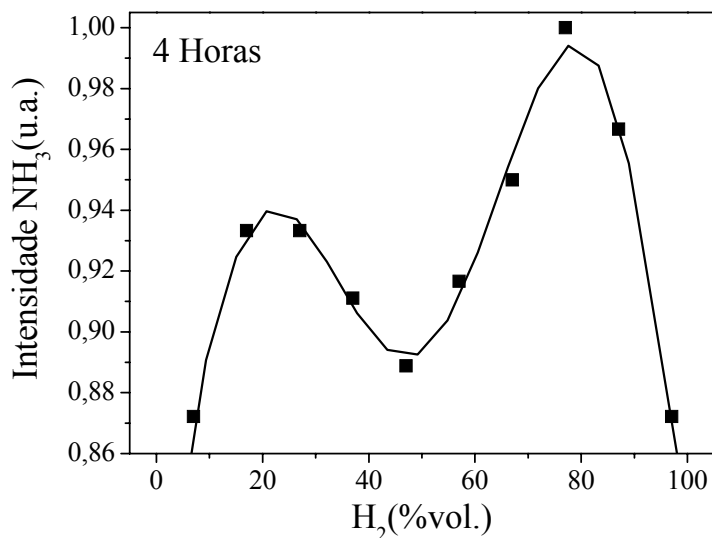


Figura 92 - Amônia formada durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície. O teor de metano foi mantido constante em 3%, a temperatura em 550 °C e, a pressão em 400 Pa. Foi utilizada uma amostra de Fe puro já nitrocementada por 4 horas.

Observa-se claramente a formação de dois picos distintos, corroborando mais uma vez a hipótese levantada, ou seja, com a redução na difusividade do nitrogênio na matriz ferrítica a partir de uma nitrocementação prévia, consegue-se evidenciar o segundo mecanismo proposto para a formação de amônia. Esta amônia, formada a partir da adsorção de nitrogênio, pode ser originada na superfície da própria amostra. Porém, não se pode descartar a hipótese de ela ser formada também nas paredes do reator e nos eletrodos, já que ela aparece de forma predominante na configuração de volume.

Com estes experimentos consegue-se também confirmar que a proposta para a formação do primeiro máximo está relacionado com a difusão de nitrogênio através da matriz ferrítica.

Nosso grupo de pesquisa já vinha investigando [53] o envolvimento das superfícies metálicas presentes no reator na catalise da amônia, durante a nitretação por plasma. As superfícies investigadas foram o catodo e a parede do reator.

Nas investigações sobre a influência do catodo na formação de amônia, utilizam-se diferentes materiais, tais como o aço AISI 1020 (aço carbono com 0,20% de carbono em média), alumínio (comercial), cobre (comercial) e níquel (aço AISI 1020 com depósito superficial de níquel, espessura de 1 a 2 μm). O resultado obtido está apresentado na Figura

93. Vale lembrar que as análises são qualitativas, logo todas as comparações entre as curvas são normalizadas com seus máximos.

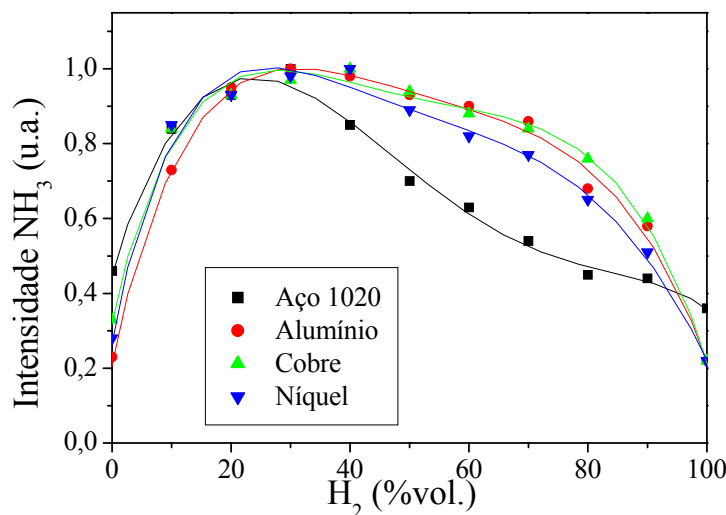


Figura 93 – Variação do perfil da intensidade de amônia formada durante a introdução de H₂ na mistura gasosa, obtida na configuração de superfície para diferentes materiais no catodo. A temperatura era de 500 °C e, a pressão 400 Pa.

Pode-se observar claramente um máximo de formação de NH₃ bem definido quando se utiliza o aço 1020, exatamente como nas curvas observadas nos experimentos com ferro puro durante a nitrocementação. A difusividade do nitrogênio na matriz ferrítica é conhecida e, como observado nos experimentos de nitrocementação (Figuras 91 e 92), o mecanismo de absorção é dominante em relação àquele de adsorção.

Quando a difusividade não é favorecida, como no caso dos outros metais estudados, observa-se que a curva tem uma diminuição mais suave até 75% H₂ indicando a presença mais acentuada do segundo mecanismo.

No caso do níquel e do cobre, não ocorre a formação de nitretos na temperatura utilizada nos experimentos (500 °C). Estes nitretos (CuN) somente se formariam à temperaturas acima de 3000 °C, bem superior às de fusão desses materiais, ou do ferro [54].

Para o caso do cobre, ainda cabem algumas observações adicionais. Em primeiro lugar, a eficiência da pulverização catódica por íons na superfície do cobre é muito maior nas condições da descarga de corrente contínua. Comparada ao ferro, a taxa de pulverização pode chegar a ser aproximadamente 10 vezes maior. Outra observação pertinente é o fato de que, apesar da impossibilidade de formação dos nitretos de cobre diretamente no substrato, estes se formam na fase gasosa [55, 56], por reações entre o cobre arrancado do substrato e os átomos de nitrogênio após dissociação do N₂ na descarga. Trata-se do Cu₃N, que pode se depositar

nas paredes do reator e no anodo. Sua temperatura de decomposição é de 300 °C, o que o impede de se depositar no catodo, bem mais quente. Constitui um depósito superficial e não sabemos qual seu efeito na formação da amônia. Mas sabe-se que sua dissociação pode formar amônia [54], particularmente por reação espontânea com a H₂O.

No caso do alumínio, sabe-se que os nitretos podem ser formados a temperaturas mais baixas. Porém, neste caso a presença de uma camada óxida (Al₂O₃) na superfície do Al constitui um obstáculo para a difusão de nitrogênio [57, 58]. Esta camada óxida pode alcançar uma espessura da ordem de 0,1 µm, e seria necessário realizar um “sputtering” antes da nitretação para se ter um processo eficiente, o que não foi realizado neste estudo. Procedeu-se apenas a uma limpeza com H₂, por 15 min, a 300 °C e 333 Pa, o que não é suficiente para uma completa retirada da camada oxidada [59].

Conseqüentemente, a quantidade dessorvida de NH₃ é mais acentuada nestes casos, ou seja, o segundo máximo (~75%H₂) aparece mais elevado.

Nos estudos de variação de parede do reator foram utilizados diferentes tipos de materiais moldados em forma de túnel e colocados no reator de forma a aproximar os eletrodos (amostra = catodo e parede/túnel = anodo) na configuração de superfície. O intuito na utilização deste túnel era aproximar os eletrodos para intensificar o efeito das reações em regiões mais próximas ao orifício de coleta.

A distância original entre os eletrodos e a parede do reator é de aproximadamente 160 mm. Quando se utiliza o túnel sobre os eletrodos a distância diminui para aproximadamente 70 mm. Vale ressaltar que devido a proximidade do túnel em relação aos eletrodos, este acaba ficando aquecido. Não foi realizado o monitoramento desta temperatura, mas estima-se, grosseiramente, que este tenha alcançado aproximadamente 100 °C.

Na Figura 94 observa-se o perfil de intensidade de amônia obtido nestes experimentos. Os túneis utilizados foram feitos de vidro, alumínio (comercial), aço inox ABNT 304 (0,08% C máx; 2,00% Mn máx; 0,045% P máx; 0,030% S máx; 1,00% Si máx; 18,00/20,00% Cr e 8,00/10,50 % Ni) e cobre (comercial). Os ensaios foram realizados a 500°C e 400 Pa.

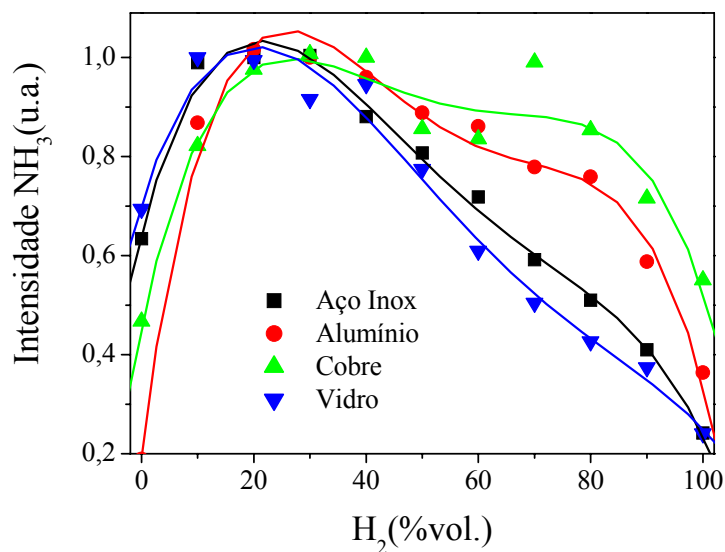


Figura 94 – Perfil de intensidade de NH_3 para diferentes concentrações da mistura N_2-H_2 quando se utiliza túneis de diferentes materiais; $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 400\text{ Pa}$.

O material do catodo foi mantido constante (aço AISI 1020). Observa-se a formação de um máximo, para todos os metais usados, em torno de 25% H_2 . Lembrando que o catodo é sempre o mesmo, a existência do primeiro máximo é aceitável, pois este está ligado a absorção de nitrogênio pelo metal.

Para os túneis de cobre e alumínio observa-se, claramente, uma elevação da curva em teores de H_2 superiores a 25%, indicando que esta superfície também participa da reação de formação de NH_3 através do mecanismo de adsorção/dessorção.

No caso da curva obtida com túnel de vidro o segundo máximo não foi observado. Na realidade o comportamento da curva foi igual àquela encontrada para o aço, isto acontece porque as ligações de adsorção de nitrogênio com a superfície do vidro são fracas, o que acaba indicando que o vidro tem uma eficiência catalítica semelhante a do aço [48] e, conseqüentemente, este não participa da formação de NH_3 a teores altos de hidrogênio.

Foi, ainda, investigado o efeito da temperatura na formação de NH_3 . É apresentada na Figura 95, a curva de intensidade de amônia em função da variação de mistura gasosa para três diferentes temperaturas. Neste caso, não foi usado túnel, pois, a finalidade principal era observar a formação de amônia em função da temperatura do catodo. O catodo usado era de aço 1020 e anodo de aço inox 304.

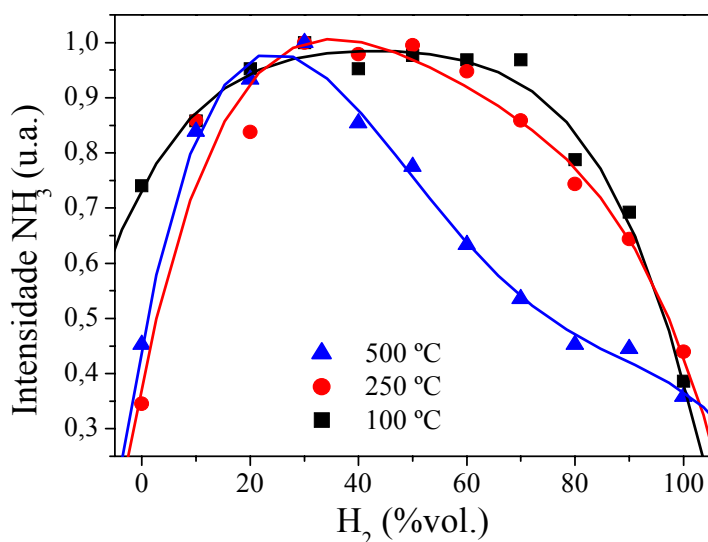


Figura 95 – Perfil de amônia em função da variação da mistura gasosa, para diferentes temperaturas.

Observa-se a valorização do máximo formado a teores mais baixos de H_2 quando a temperatura é aumentada. Para a temperatura a $100\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se que não houve grandes variações no comportamento da curva. À $250\text{ }^\circ\text{C}$, a curva passou a apresentar uma elevação em aproximadamente 25% H_2 . À $500\text{ }^\circ\text{C}$, esta elevação se tornou mais acentuada. Isto é perfeitamente aceitável, já que a hipótese defendida para este máximo é relacionada à difusão de átomos de nitrogênio. E sabe-se que a difusão através da superfície metálica é favorecida pelo aumento de temperatura.

4.3.2 - ABSORÇÃO DOS ATOMOS DE CARBONO

O estudo da nitrocementação através de análises no material possibilitou a observação da formação da camada composta em função do teor de metano introduzido na mistura gasosa. A fase ϵ é formada na parte mais externa do metal e, simultaneamente, ocorre a nucleação de uma faixa de fase ϵ na base desta camada. Esta, por sua vez, cresce através de pontes formadas na direção da superfície do metal. Vale lembrar ainda que a partir de 1,5 % de CH_4 , a fase ϵ inferior tem um aumento no sentido de suprimir a fase γ' .

Observando os resultados obtidos através de espectrometria de massa não foi encontrado nenhum indicativo de que alguma espécie estivesse envolvida nos mecanismos. Foram identificadas algumas espécies neutras que são abundantemente produzidas na mistura gasosa estudada, assim como seu comportamento em função de algumas variações na mistura gasosa e na temperatura. Estas espécies são o HCN , CH_3NH_2 , C_3H_8 e C_4H_{10} . Mas não foi encontrada nenhuma evidência sobre a correlação destas espécies químicas com a formação da camada composta.

A literatura [8, 16, 60] atribui às espécies químicas CH_x ($x = 1-3$) o papel de fornecimento de átomos de carbono para a formação dos nitrocarbonetos no material. No entanto, devido a baixa intensidade apresentada nos espectros, não foi possível realizar um estudo sobre estas espécies via espectrometria de massa. Assim, tornou-se necessário realizar alguns ensaios de espectroscopia ótica para tentar encontrar alguma indicação para conduzir os próximos trabalhos, no sentido de elucidar os mecanismos de absorção de átomos de carbono pela matriz ferrítica.

Observando os resultados de espectroscopia ótica, nota-se que o íon CH^+ (Figura 83, pg. 110) apresenta mudanças na inclinação da curva a partir de 1,5-2,0% CH_4 . Esta concentração de metano já havia sido mencionada na formação da fase ϵ como um valor onde mudanças na microestrutura são observadas. A Figura 96 apresenta os perfis de espessura de fase ϵ e o monitoramento da espécie CH^+ (417,11 nm) por espectroscopia ótica em função da variação da concentração de metano na mistura gasosa.

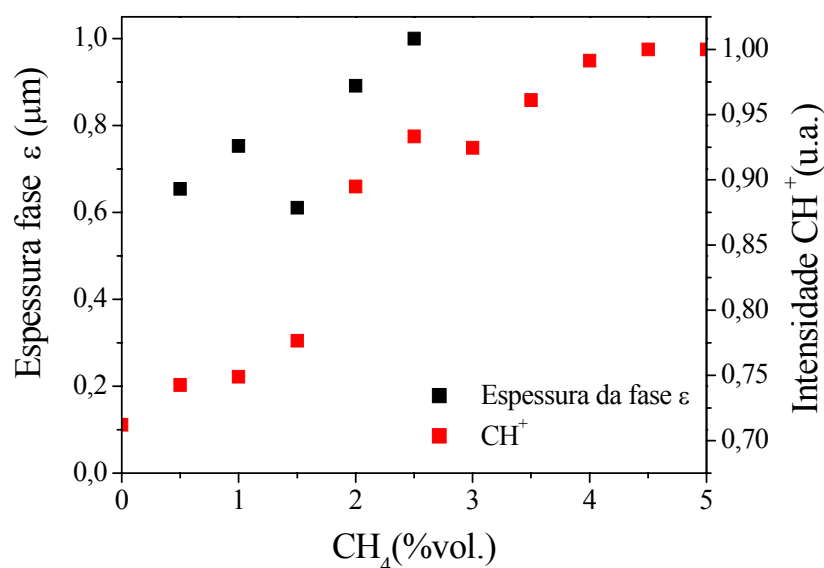


Figura 96 - Perfis de espessura da fase ϵ e do monitoramento da espécie CH^+ (417,11 nm) em função da variação da concentração de metano na mistura gasosa.

Notou-se que ocorre um aumento nas curvas para misturas com um teor de metano acima 1,5%CH₄. Fazendo uma analogia no tocante às investigações realizadas com a amônia no mecanismo de absorção de nitrogênio, esta coincidência pode indicar que o CH^+ esteja de alguma forma envolvido nos mecanismos de absorção de metano. Além disso, como já mencionados, na literatura é indicado que as espécies do tipo CH_x seriam as responsáveis por esta função.

O fenômeno ocorrido a partir de 1,5-2,0%CH₄ não foi ainda precisamente determinado. Não se sabe ao certo a forma como esta espécie está ligada ao mecanismo. Mas, acredita-se que mais investigações neste sentido trarão informações valiosas.

Vale comentar ainda que esta mistura (1,5-2,0%CH₄) também é decisiva na formação de camada de difusão em função da introdução de metano, para a qual, a partir deste valor, a camada tem um aumento significativo na sua espessura (Figura 28, pg. 57). Apesar de já ter sido identificado que as espécies do tipo NH_x estão diretamente envolvidas na absorção de nitrogênio, suspeita-se que a introdução de metano deva, de alguma forma, interferir na difusão de nitrogênio dentro da matriz ferrítica. A introdução de metano favorece a formação da fase ϵ , enquanto suprime a fase γ' , o que significa que o carbono toma o lugar do nitrogênio na microestrutura, e esta espécie se difunde, então, para dentro do metal, formando a camada de difusão. Até esta mistura gasosa (1,5-2,0%CH₄) as duas espécies estão dividindo lugar na camada composta, isto é, na realidade, o que ocorre é que o carbono está sendo

consumido na estabilização das pontes de fase ϵ . A partir desta mistura o excesso de carbono favorece o crescimento desta fase e então o nitrogênio difunde para o interior da camada de difusão.

4.3.3 – TEMPERATURA DO CATODO

Variações na temperatura do catodo trazem mudanças significativas na formação da camada nitrocementada formada. No metal, o aumento da temperatura faz com que ocorra um aumento na difusão das espécies, facilitando e acelerando todo o processo de formação das camadas compostas e de difusão. No plasma, enquanto se aumenta a temperatura no catodo, observa-se um aumento na intensidade das espécies estudadas. E, com um maior número destas espécies em contato com a superfície do metal, a absorção dos átomos de nitrogênio e de carbono é favorecida. Mas, para se aumentar a temperatura, aumenta-se a tensão aplicada ao catodo e, conseqüentemente a corrente da descarga, que interferem, também, diretamente no comportamento das espécies formadas no plasma. Para precisar o efeito da temperatura nos mecanismos de absorção de átomos de carbono e de nitrogênio seria necessário realizar ensaios que nos permitissem separar o efeito da temperatura e da tensão. Logo, um estudo mais detalhado é necessário para podermos discutir os efeitos da temperatura.

4.3.4 – INTRODUÇÃO DE HIDROGENIO NA MISTURA GASOSA.

Sabe-se que a introdução de uma pequena percentagem de hidrogênio na mistura gasosa favorece o aumento da corrente de descarga, favorecendo, conseqüentemente, a ocorrência de uma série de reações, melhorando os processos ocorridos no plasma. Os resultados deste trabalho indicaram que o excesso de hidrogênio na mistura gasosa dissocia algumas espécies químicas inicialmente formadas no plasma (metilamina, propano, butano), enquanto o metano é novamente formado. Esta recombinação de metano deve conseqüentemente reduzir as espécies do tipo CH_x também, o que acaba por prejudicar a formação das camadas formadas. Não foram realizadas análises de microestrutura em função da variação de hidrogênio, mas pode-se lembrar dos estudos de Egert (ver Fig. 8, pg 18), onde a espessura de camada de difusão sofre uma redução.

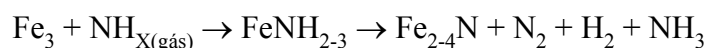
Também foi discutido que o excesso de hidrogênio prejudica a absorção de átomos de nitrogênio, devido ao fato de favorecer a recombinação destas espécies adsorvidas na superfície com átomos de hidrogênio para então formar e dessorver moléculas de amônia.

4.3.5 – CONFIGURAÇÃO DE TRABALHO

A utilização de duas configurações de trabalho diferentes, ou seja, a coleta de espécies em diferentes regiões do plasma, foi uma ferramenta muito útil nos estudos sobre os mecanismos de nitrocementação por plasma. Esta técnica permitiu detectar reações de superfície no momento em que elas estavam ocorrendo, sem a perda destas por reações com outras espécies do plasma. Foi também possível detectar espécies que participam de reações que estariam ocorrendo no volume do plasma e, recebendo influência de outras superfícies, que não só aquela do próprio metal.

5 – CONCLUSÕES

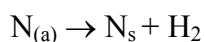
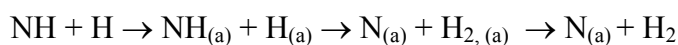
Em estudos de nitretação por plasma, Szabo e Wilhelmi, propuseram uma formulação de mecanismo em que as moléculas do tipo NH_x reagem com o ferro pulverizado da matriz ferrítica, formando o composto intermetálico FeNH_x . Este, ao se dissociar em nitretos mais estáveis (Fe_{2-4}N), libera átomos de nitrogênio para difundir no metal, ao mesmo tempo em que moléculas de N_2 , H_2 e NH_3 são “devolvidas” para o ambiente de plasma.



Partindo desta proposta, foram realizados estudos de nitrocementação por plasma que mostraram que este mecanismo de absorção de nitrogênio é válido, também, neste processo. Constatou-se que a amônia liberada como produto da reação foi a espécie detectada, e que esta funcionou como um sinalizador do mecanismo durante as investigações realizadas. Conclui-se que este mecanismo é válido principalmente para baixos teores de hidrogênio na mistura gasosa.

Com a introdução deste gás (altos teores de hidrogênio), a reação de adsorção de nitrogênio e posterior dessorção de amônia é favorecida, o que acaba competindo com a reação de absorção. Isto resulta em menores espessuras de camada de difusão, ou seja, o excesso de hidrogênio prejudica o processo de nitrocementação.

Nesta faixa (à altos teores de H_2), Tamaki postula um mecanismo de difusão de nitrogênio concorrente às reações de adsorção;



Sobre a absorção de átomos de carbono, utilizando a técnica de espectroscopia ótica, foi possível detectar uma indicação de espécie química envolvida no mecanismo. Aparentemente o íon CH^+ pode estar envolvido de alguma forma nos mecanismos de absorção, corroborando o trabalho proposto por Li e Manory [8]. No metal, a formação da camada composta se dá inicialmente por uma nucleação de fase ϵ na base desta camada e, com o aumento do teor de metano, esta cresce através de pontes que dão ligação à mesma fase formada na parte superior da camada. Durante este crescimento, a fase γ' é suprimida. A fase

ε na parte superior da camada composta é imediatamente formada, não sofrendo variações significativas durante a introdução de CH_4 .

O estudo do mecanismo de absorção de átomos de carbono e de nitrogênio permitiram ainda mais algumas conclusões paralelas:

* A utilização de duas posições de coleta de espécies químicas durante os ensaios de espectrometria de massa foi de extrema importância nas investigações dos mecanismos de nitrocementação.

* O acoplamento das diferentes técnicas de análise de espectrometria (infravermelho, massa e ótico) nos estudos das espécies formadas no plasma foi vital para este estudo.

* Observou-se o efeito da temperatura sobre a formação das camadas no metal e nas espécies detectadas no plasma. Foi constatado que a temperatura é um parâmetro que favorece as reações em muitos aspectos, mas não foi possível caracterizar os mecanismos exatos.

6 – SUGESTÕES

* Ainda existem muitos aspectos sobre os mecanismos de absorção de átomos de carbono para serem investigados e esclarecidos; nos próximos trabalhos pode-se concentrar as investigações na pista da absorção dos átomos de carbono pela matriz ferrítica;

* Pode-se introduzir mudanças no espectrômetro de massa, no sentido de se conseguir uma contagem melhor das espécies investigadas. Desta forma, quem sabe, conseguimos detectar espécies neutras do tipo CH_x ;

* A faixa de temperatura utilizada é referente à nitrocementação ferrítica. Quando este processo estiver totalmente compreendido, deve-se partir para faixas de temperatura mais altas, correspondente à nitrocementação austenítica;

* O material utilizado no catodo foi o ferro puro. O próximo passo seria mudar o material e fazer investigações com aço-carbono e aços com elementos de liga. Isto permitiria verificar a contribuição do carbono proveniente da composição do metal e das ligas nos mecanismos de nitrocementação.

ANEXO A

PLASMA

O plasma em estudo é produzido a partir de um campo elétrico aplicado em uma mistura gasosa. As descargas elétricas são utilizadas em uma larga faixa de aplicações, como por exemplo, na indústria microeletrônica (gravura (etching) e modificações de superfícies, e em deposição de filmes finos), lasers, lâmpadas fluorescentes, analisadores espectroquímicos, entre outros [61].

A obtenção de uma descarga elétrica pode ser realizada através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões, com partículas neutras do gás (átomos e moléculas), promovendo a ionização destas. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma.

Segundo Chapman [62], plasma é “um gás parcialmente ionizado, constituído de igual número de cargas positivas e negativas, além de um grande número de espécies neutras”. Isto significa dizer que uma fração dos átomos/moléculas é ionizada, e que estes íons, elétrons e átomos/moléculas ionizadas do gás coexistem na câmara do reator.

A.1 - A DESCARGA ELÉTRICA

Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente gerada no plasma, diferentes regimes de descarga podem ser obtidos, como pode ser visto na Figura 97.

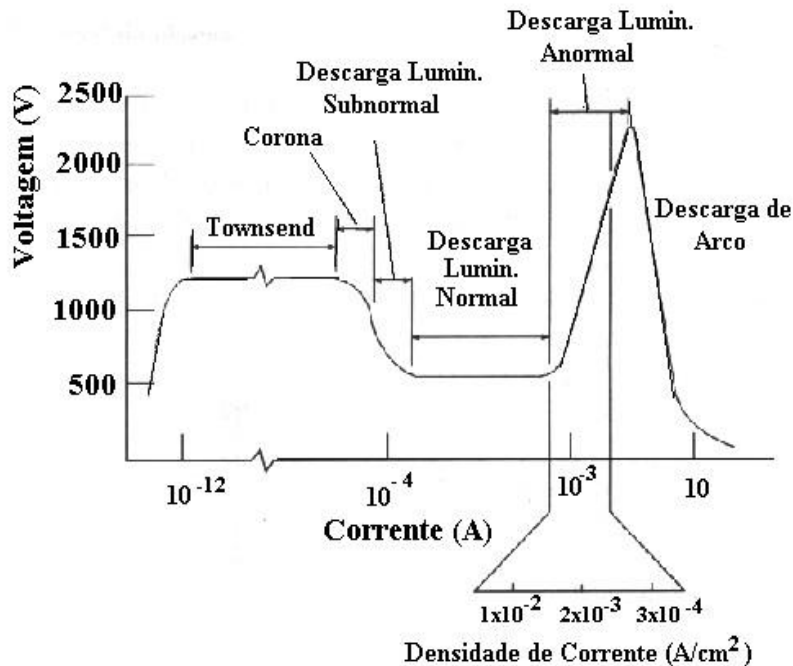


Figura 97 - Representação corrente-voltagem na descarga elétrica [62].

As descargas de Townsend e Corona são de baixa corrente e, conseqüentemente, não envolvem totalmente o cátodo que, em nosso caso, corresponde à amostra. Este é um dos motivos pelo qual estas descargas não são usadas em processos termoquímicos.

A descarga luminescente Normal, embora seja estável e apresente um aumento da corrente sem variação da tensão, tampouco envolve totalmente o catodo, o que torna o tratamento não uniforme. Com o aumento da corrente, aumenta a área do catodo recoberta pela descarga, até que se alcance o início do regime Anormal.

A região luminescente Anormal é a mais indicada para ser usada em processos termoquímicos, pois, nesta região, a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o catodo é completamente envolto pela descarga. Estas características permitem uma boa uniformidade da camada nitretada e do controle da descarga.

A.2 - ARQUITETURA DA DESCARGA

A Figura 98 mostra a distribuição do Potencial do Plasma entre dois eletrodos (anodo e catodo) numa descarga luminescente anormal. O catodo (amostra) é colocado em um potencial negativo e o anodo em potencial zero (ligado ao terra). Observa-se, desta forma, três regiões distintas; a região catódica, a região luminescente e a região anódica.

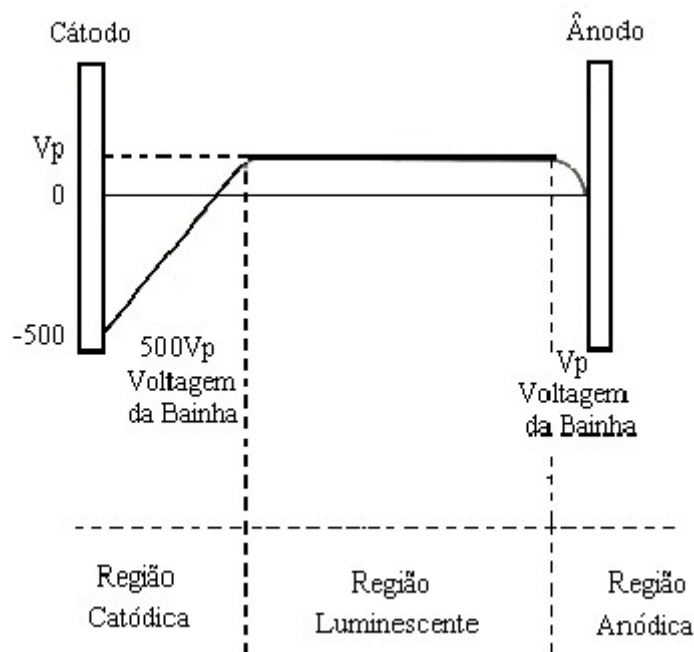


Figura 98 – Distribuição do potencial em uma descarga Anormal.

Na região catódica, há um campo elétrico muito forte e os íons provenientes da região luminescente são acelerados em direção ao catodo. Esses íons, ao colidirem com o catodo, causam a emissão de elétrons secundários, que são acelerados em direção à região luminescente. Desta maneira, adquirem energia suficiente para causar ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas.

Na região luminescente ocorre a maior parte das ionizações no plasma as quais se devem à grande quantidade de elétrons secundários provenientes da bainha catódica. Nesta região, o gás ionizado é uma mistura neutra de elétrons, íons e partículas neutras.

Na região anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Da mesma forma que nas proximidades do catodo existe uma região com algumas características específicas, na região do anodo existe a região denominada de anódica. Mas, neste caso, a diferença de potencial é menor do que na região catódica, contribuindo muito pouco na manutenção da descarga.

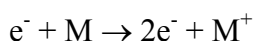
A.3 - REAÇÕES NO PLASMA

A fase gasosa em uma descarga luminescente possui elétrons, diferentes tipos de íons, átomos e moléculas neutras, e fótons. Pode haver colisões entre todos os possíveis pares de permutação, mas algumas colisões são mais importantes que outras durante os processos.

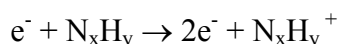
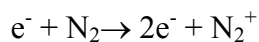
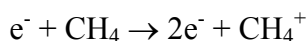
Na **REGIÃO LUMINESCENTE** ocorrem reações de ionização, excitação, relaxação, dissociação e recombinação. Nesta região são encontrados elétrons chamados de primários, e também aqueles chamados de secundários, que são arrancados do catodo pelo bombardeamento de íons e moléculas rápidas. Estes elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica e alcançam a região luminescente com grande energia, sendo responsáveis pela manutenção da descarga.

a) Ionização – A ionização por impacto eletrônico é o tipo de colisão mais importante e é a responsável por manter a descarga elétrica.

O elétron mais energético, ao colidir com as moléculas do gás, remove um elétron do átomo, produzindo um íon positivo e dois elétrons:



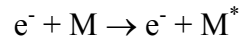
ex.:



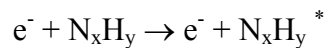
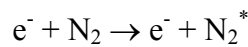
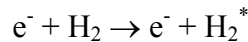
Os elétrons produzidos pela ionização através de colisões elásticas com os elétrons secundários de alta energia são termalizados, aumentando a sua energia cinética até que também possam contribuir na ionização.

Uma energia mínima deve ser transferida à molécula para que ocorra sua ionização. Esta é igual a energia necessária para remover a ligação mais fraca entre o elétron e o átomo e é conhecida como *Energia Potencial de Ionização*. A ionização não é produzida apenas pelo impacto dos elétrons, ela também acontece através da ativação térmica e da ativação por fótons. A ativação térmica é a energia recebida pelo impacto com átomos neutros do gás ou com átomos da parede. No entanto, a sua contribuição na ionização total é desprezível.

b) Excitação – no processo de ionização por impacto eletrônico, um elétron ligado a um átomo é liberado deste. Se nas colisões elétron-molécula, a energia for inferior àquela necessária para a ionização, então o elétron poderá saltar para um nível de energia superior. É o processo conhecido como excitação (o estado excitado é convencionalmente representado por um asterisco).

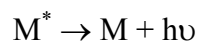


ex.:

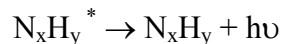
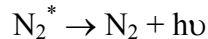
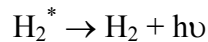


Tal como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária para ocorrer (potencial de excitação) e é variável para cada estado excitado.

c) Relaxação – Como o estado excitado é um estado instável, a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental. Isto ocorre pelo decaimento da energia dos elétrons a níveis inferiores, resultando na emissão de luz (liberação de fótons de energia). Essa emissão de fótons é que dá a característica luminescente à descarga.

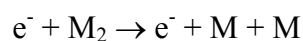


ex.:

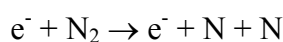


A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga permite determinar as espécies presentes no processo.

d) Dissociação – O processo de dissociação é a quebra de parte de uma molécula.

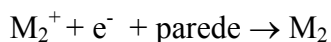


ex.:

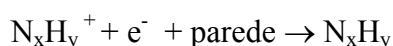
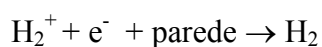
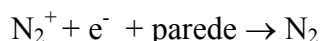


Um resultado normal da dissociação é o aumento da atividade química, já que os produtos são mais reativos do que as moléculas mães.

- e) Recombinação – Assim como a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização. Normalmente, esta reação necessita de um terceiro corpo para ocorrer, geralmente a própria parede, mas pode também ser um outro átomo do gás.

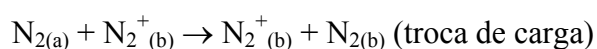
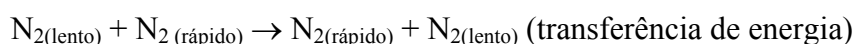


ex.:



Na **REGIÃO CATÓDICA** podem ocorrer reações na bainha catódica e também na superfície do cátodo.

- a) Bainha Catódica – Nesta região como o campo elétrico da região catódica impede o deslocamento dos elétrons da região luminescente, somente existe na bainha catódica os elétrons secundários. Estes arrancados do catodo pela colisão dos íons rapidamente alcançam alta energia cinética com a diminuição significativa de seção eficaz de colisão $e^- + \text{átomo}$ ou molécula [62]. Em conseqüência poucas colisões $e^- + \text{átomo}$ ou molécula ocorrem. É por isso que terá pouca excitação, portanto, pouca relaxação e a região catódica é relativamente escura, pelo menos comparada com a região luminescente. No entanto, podem ocorrer colisões entre íons e neutros. Neste caso, os íons colidem com moléculas neutras, formando moléculas ou átomos rápidos que, por troca de energia translacional, irão colidir com o cátodo, ou ainda resultar em transferência de carga (Figura 99).



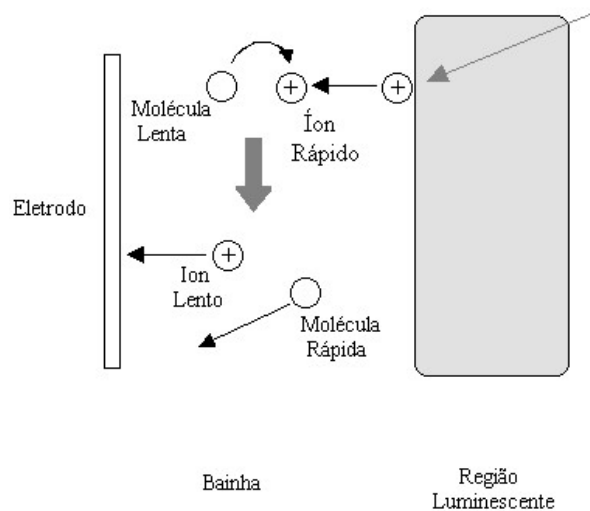


Figura 99 – Colisões íon-partícula na bainha catódica [62].

b) Superfície do Catodo - A queda de potencial na região catódica é grande, normalmente da ordem de algumas centenas de volts. Portanto, os íons são fortemente acelerados em direção ao catodo e, assim, adquirem energia suficiente para causar modificações na sua superfície. Ao colidirem com o catodo, parte da energia do íon ou das partículas neutras é convertida em calor. E outra parte é usada em processos, como:

Reflexão ou neutralização de íons – os íons são refletidos ou neutralizados no catodo pela combinação com elétrons Auger;

Pulverização catódica (sputtering) – é a ejeção de átomos da amostra como consequência de sucessivas colisões entre átomos provocadas pelo impacto iônico;

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

Implantação – os íons podem penetrar na amostra, onde ficarão implantados (estes necessitam de íons de alta energia, da ordem de alguns keV),

Rearranjo estrutural – O impacto pode causar rearranjo estrutural da camada superficial, podendo ocorrer desde a formação de vacâncias e intersticiais até mudanças estequiométricas.

Todas estas reações são ilustradas na Figura 100. Estas interações com a superfície permitem a formação de uma camada superficial totalmente diferente do substrato que, no caso da nitretação dos materiais ferrosos, consiste de nitretos, os quais, por sua vez, são decisivos na determinação das características superficiais de desgaste e de corrosão.

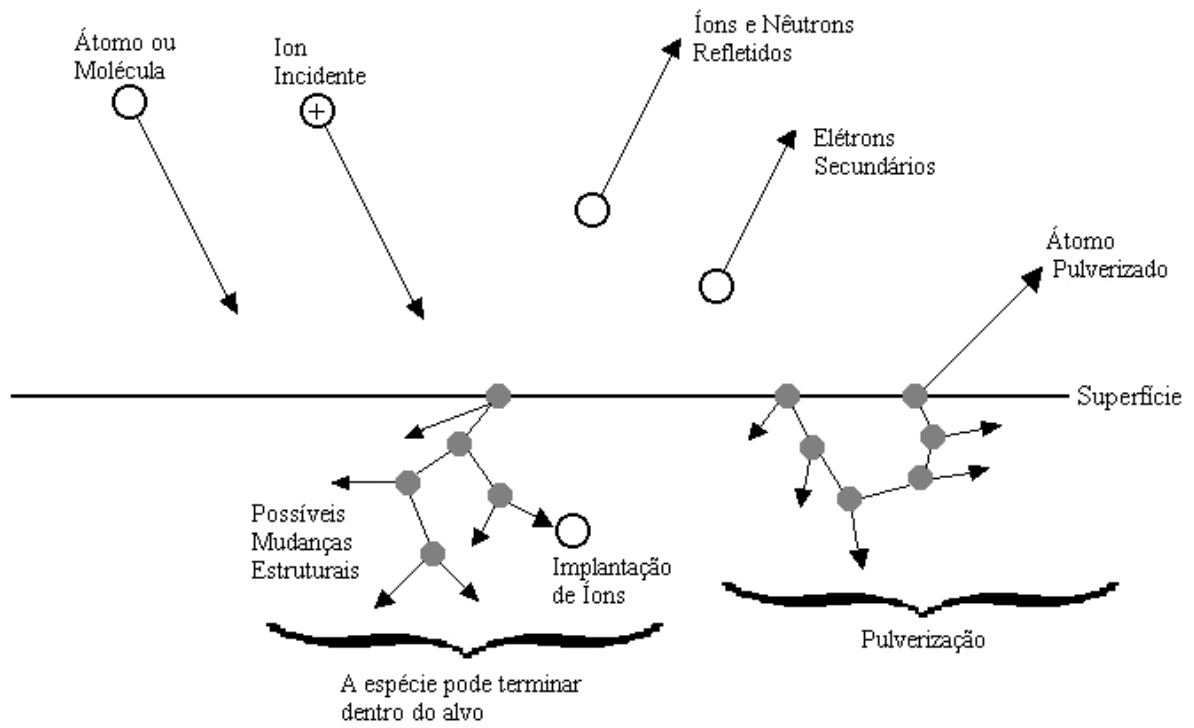


Figura 100 - Interações das espécies do plasma com a superfície de tratamento [62].

ANEXO B

ESTRUTURA DO METAL

B.1 - ALOTROPIA DO FERRO

O ferro é um metal puro que se caracteriza por apresentar várias fases alotrópicas. Isto quer dizer que ocorrem mudanças, reversíveis, em sua estrutura cristalina, sob determinados intervalos de temperatura, sem haver variações químicas da composição.

O ponto de fusão do ferro é em 1538°C. Abaixo desta temperatura, o ferro cristaliza-se de acordo com um reticulado cristalino do tipo cúbico de corpo centrado (com átomos de Fe nos vértices e nos centros das faces, como pode ser visto na Figura 101a) e é chamado de ferro- δ (ferro delta).

Esta forma persiste estável até que se alcance a temperatura de 1394°C, onde ocorre uma redistribuição espontânea dos átomos e forma-se um novo reticulado, o cúbico de face centrada (os átomos deste elemento se encontram nos vértices e no centro desta célula, um esquema desta estrutura pode ser visto na Figura 101b). Esta forma alotrópica é chamada de ferro- γ (ferro gama).

Baixando mais a temperatura, até cerca de 912°C, ocorre uma nova transformação alotrópica, com novo rearranjo atômico, voltando o reticulado a adquirir a forma cúbica de corpo centrada; essa forma alotrópica é conhecida como ferro- α (ferro alfa). Abaixo de 912°C não ocorre mais qualquer rearranjo atômico.

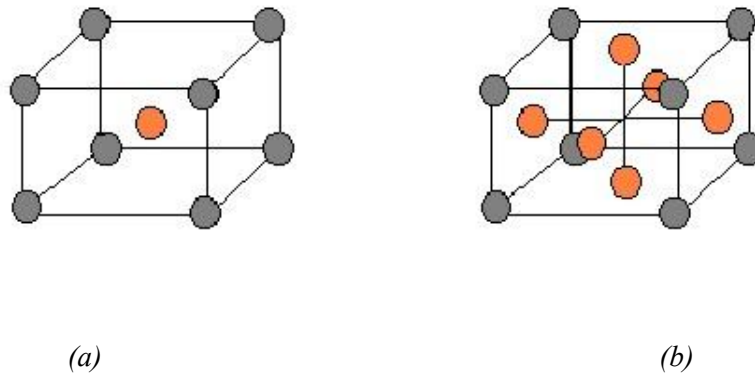


Figura 101 - Representação esquemática de uma estrutura (a) cúbica de corpo centrado e de uma (b) cúbica de face centrada.

A principal consequência do fato do ferro possuir as estruturas alotrópicas alfa (α) e gama (γ), que são diferentes e de grande importância prática nos tratamentos térmicos das ligas ferro-carbono, é a seguinte: o ferro gama pode manter em solução o carbono, ao passo que o ferro alfa não. Na realidade, o ferro alfa pode manter em solução uma quantidade pequena de carbono (0,008% à temperatura ambiente), tão pequena, entretanto, que pode ser desprezada em primeira aproximação. A Figura 102 mostra as diferentes fases alotrópicas apresentadas pelo ferro puro em função da variação da temperatura.

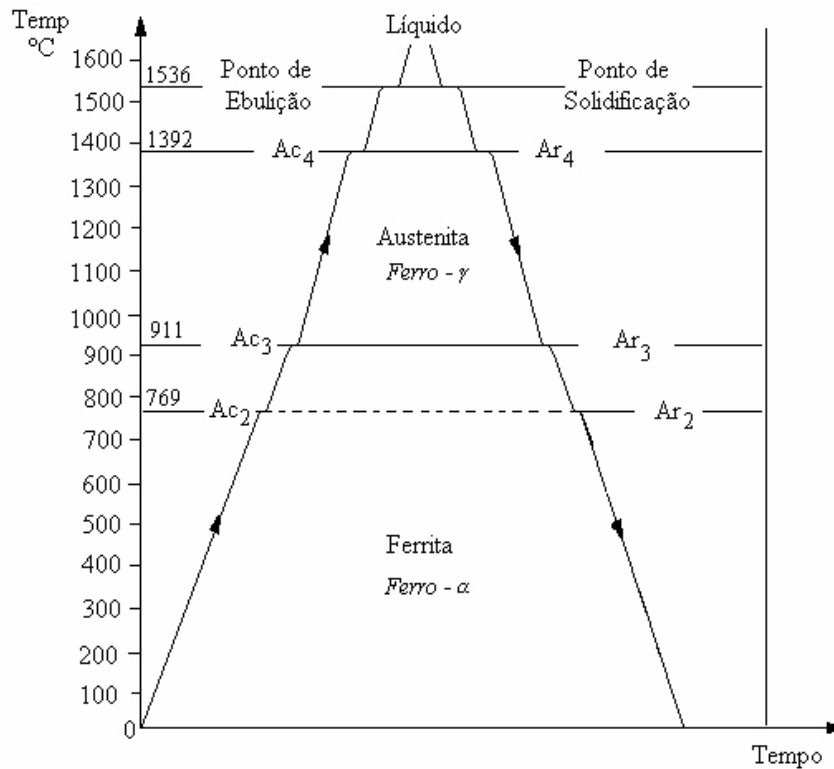


Figura 102 – Curva de aquecimento e resfriamento para o ferro puro.

B.2 - ESTRUTURA DO AÇO

O aço é uma liga de ferro-carbono, que contém em geral de 0,008% de carbono até aproximadamente 2,11% de carbono, além de conter certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (Mn, Si, P e S).

Os limites, dizem respeito a solubilidade do C na estrutura cristalina do ferro, ou seja, o limite inferior (0,008%) é a máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente; enquanto o limite superior (2,11%) corresponde a máxima solubilidade de carbono no ferro à temperatura de 1148°C.

A Figura 103 mostra o diagrama da liga binária Fe-C para teores de carbono de até 6,7%. Esse diagrama é geralmente representado até 6,7% de carbono porque este elemento forma com o ferro o composto Fe_3C , que contém, aproximadamente, 6,7% de carbono. Por outro lado, pouco ou nada se conhece acima desse teor; na realidade, acima de 4% a 4,5% de carbono, essas ligas apresentam pequena ou nenhuma importância comercial.

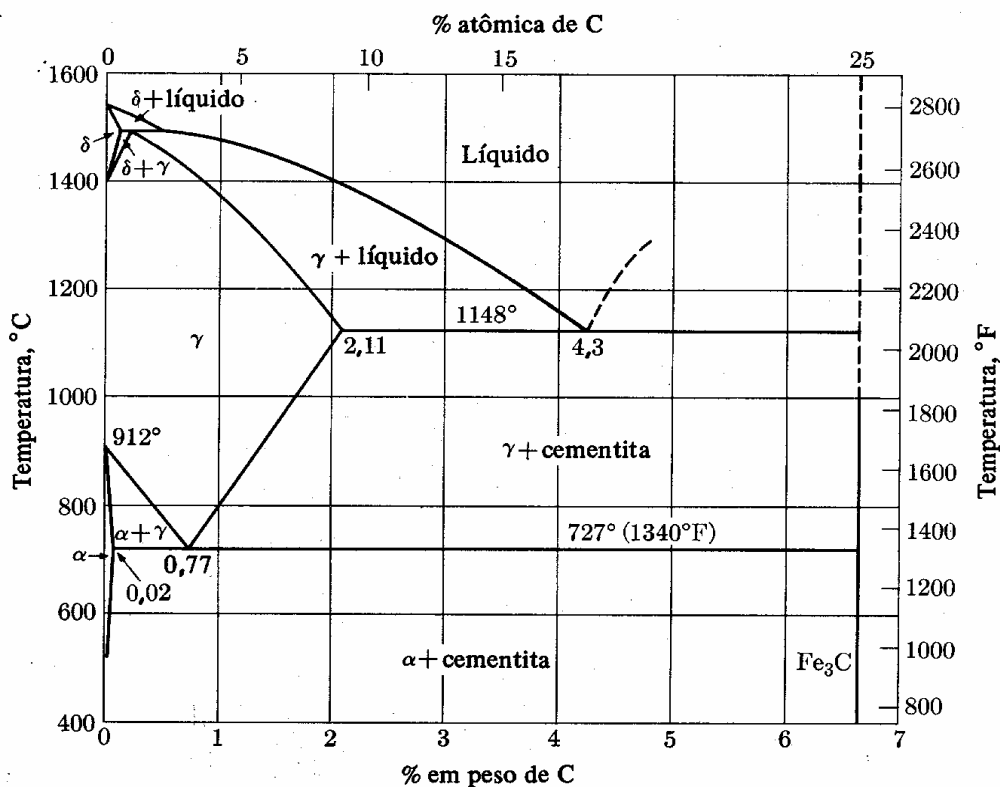


Figura 103 - Diagrama de equilíbrio Fe-C [63].

Os constituintes básicos dos aços são a austenita, ferrita, cementita, perlita, martensita e bainita.

A austenita nos aços carbono comuns, só é estável acima de 727°C; consta de uma solução sólida de carbono no ferro gama e apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares; possui boa resistência mecânica e apreciável tenacidade; é não magnética.

A ferrita é ferro no estado alotrópico alfa, contendo em solução traços de carbono; apresenta também uma estrutura de grãos poligonais irregulares, possui baixa dureza e baixa resistência a tração, cerca de 275 MPa, mas excelente resistência ao choque e elevado alongamento.

A cementita é o carboneto de ferro Fe₃C contendo 6,67% de carbono, muito dura, quebradiça, é responsável pela elevada dureza e resistência dos aços carbono, assim como pela sua menor ductilidade. Possui estrutura cristalina ortorrômbica.

A perlita é a mistura de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita, na forma de lamelas finas (de espessura raramente superior a um milésimo de milímetro) dispostas alternadamente. As propriedades mecânicas da perlita são, portanto, intermediárias entre as da ferrita e da cementita, dependendo, entretanto, do tamanho das lamelas de cementita. Sua resistência a tração é, em média, 735 MPa. A proporção de perlita num aço cresce de 0% para ferro até

100% para aço eutetóide (0,77% de carbono), de modo que um aço com 0,5% de carbono, por exemplo, apresentará cerca de 65% de perlita.

A martensita é uma solução sólida de carbono e outros elementos de ligas em ferro alfa com estrutura distorcida. É formada sob resfriamento rápido da austenita a partir de uma temperatura acima da crítica [64].

A bainita é formada na transformação isotérmica da austenita na faixa 250-400°C. Trata-se de uma mistura altamente dispersa de ferrita e carbetos.

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. De fato, as propriedades mecânicas desses aços simplesmente com a presença de carbono, sem qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações na prática.

B.3 - DIAGRAMA DE FASES

Um diagrama de fase indica o estado mais estável de um sistema em função da temperatura e da composição a uma pressão constante.

O diagrama de equilíbrio Fe-N (Figura 104) representa o equilíbrio entre o ferro e um meio no qual o potencial químico do nitrogênio varia, sendo que este equilíbrio pode somente ocorrer na interface do Fe com o meio que o envolve.

Este diagrama mostra os limites de solubilidade do nitrogênio na fase α (CCC - cúbica de corpo centrado) e γ (CFC - cúbica de face centrada) do ferro e também as fases que os átomos de nitrogênio formam sob diferentes concentrações e temperatura.

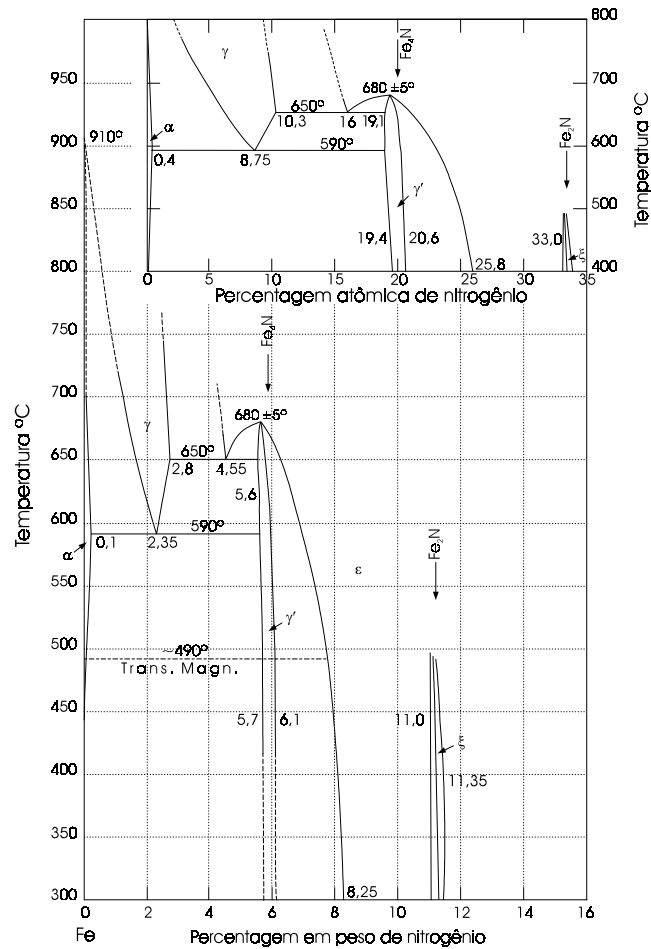


Figura 104 – Diagrama de Equilíbrio ferro-nitrogênio [63].

O sistema Fe-N mostra a existência das fases α , γ' , ϵ e ξ abaixo de 590°C, que possuem estruturas cristalinas do tipo cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada, hexagonal compacta e ortorrômbica, respectivamente.

Pelo diagrama de equilíbrio podemos observar que a fase ϵ existe dentro de uma larga faixa de composição de nitrogênio (6,1 -11,0% em peso) que varia com a temperatura. A fase ϵ acima de 7,5% em massa de nitrogênio pode ser resfriada sem decomposição; abaixo deste teor, esta se torna instável.

Quando o teor de nitrogênio alcança 11,0%, a fase se transforma na fase ξ . Esta fase é estável na faixa de temperatura entre 325 a 475°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 varia de 5,64 a 5,82%, em peso de nitrogênio, entre as temperaturas de 400 e 680°C.

O diagrama de fase Fe-N-C é construído baseado nas observações de estudos de raios-x das varias fases obtidas a partir da nitretação de pó de ferro e de grafita. As análises relacionadas ao desenvolvimento microestrutural no processo de nitrocementação são baseados no diagrama de fases Fe-N-C publicado por Naumman e Langenscheid em 1965 [65]. Estes estudos foram realizados numa faixa de temperatura de 500-700°C [66].

Slycke [66] faz uma reavaliação sobre os diagramas ternários em 1988. E apresenta o diagrama à temperatura em torno de 570°C (Figura 105), que é a temperatura usada no processo de nitrocementação.

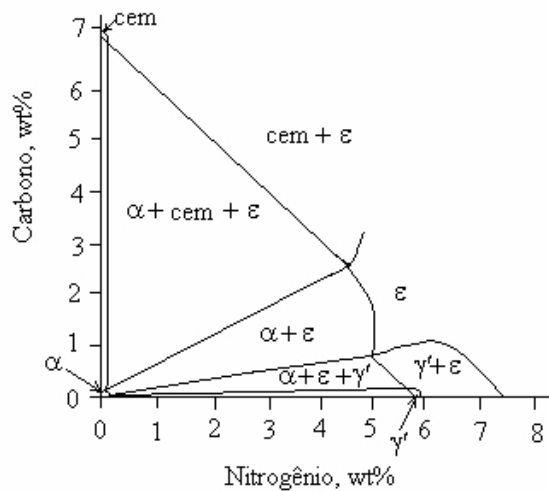


Figura 105 – Diagrama de equilíbrio de fase ternário Fe-N-C a 570°C [66].

O diagrama é caracterizado por duas regiões de equilíbrio entre três fases ($\alpha + \varepsilon + \gamma'$ e $\alpha + \text{cementita} + \varepsilon$) e uma região de equilíbrio entre duas fases ($\alpha + \varepsilon$).

Pode-se notar que a fase ε é alcançada com maiores teores de carbono. Isto é uma consequência do efeito estabilizador do carbono na fase ε .

B.3.1 -FASE ε

Esta fase é composta de ferro na estrutura hexagonal compacta e é deformada pela presença dos átomos de nitrogênio/carbono nas posições intersticiais (figura 106). A rede contém seis sítios octaédricos por malha hexagonal nos quais os elementos intersticiais (carbono ou nitrogênio) podem se alojar [67]. Estes sítios octaédricos são arranjados em planos perpendiculares ao eixo c a uma distância interplanar de $\frac{1}{2}c$, e onde se encontra um empacotamento ordenado de átomos de nitrogênio [68].

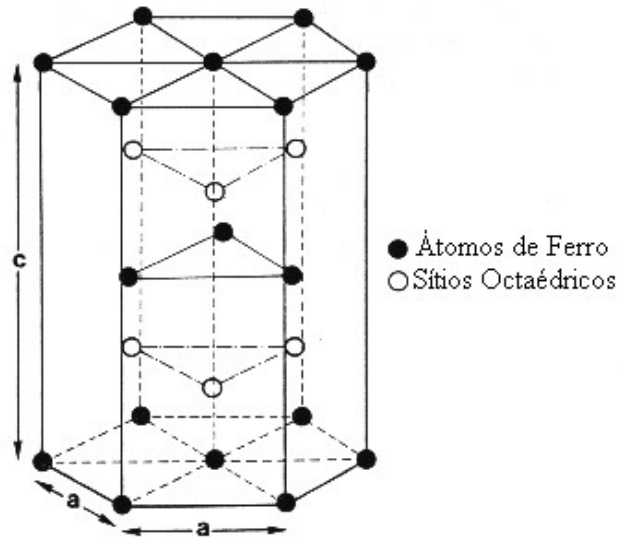


Figura 106 – Posição da malha hexagonal compacta formada pelos átomos de ferro dos sítios octaédricos suscetíveis de serem ocupados pelos átomos de carbono ou de nitrogênio [67].

A fase ϵ pode ser do tipo $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ou $\text{Fe}_3(\text{N,C})$. No arranjo da fase $\text{Fe}_3(\text{N,C})$ um terço dos interstícios em cada camada são preenchidos de tal maneira que os seis interstícios mais próximos do átomo de nitrogênio ou de carbono é a sua própria camada plana, e os interstícios diretamente acima e abaixo em plano adjacente permanecem desocupados, conferindo uma seqüência de camadas de átomos do tipo ABAB... esta estrutura é mostrada na figura 107.

O arranjo $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ é formado por átomos de nitrogênio adicionais conferindo camadas alternadas do tipo AB' AB'... A mudança da fase $\text{Fe}_3(\text{N,C})$ para $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ocorre apenas depois do sistema alcançar uma concentração de nitrogênio suficiente para obter a estrutura $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ [68].

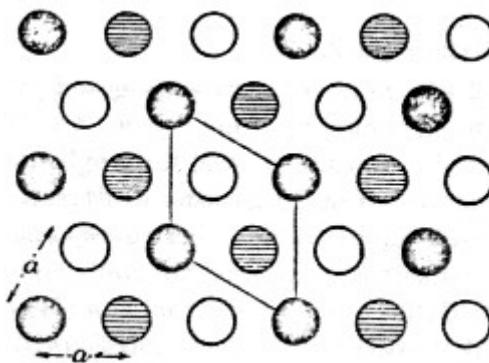


Figura 107 – Esquema de uma camada plana de interstícios octaédricos de nitretos de ferro ϵ , mostrando os arranjos de átomos de nitrogênio para as fases $\text{Fe}_2(\text{N,C})$ ou para $\text{Fe}_3(\text{N,C})$. ● camadas planas pares ocupadas, A; camadas planas ímpares ocupadas, B; ○ camadas planas A e B desocupadas [68].

B.3.2 - FASE γ'

Nesta fase o arranjo cristalino é do tipo cúbico de face centrada com os átomos de ferro na posição 000 , $1/2 1/2 0$, $1/2 0 1/2$, $0 1/2 1/2$, e os átomos de nitrogênios se alojam nos sítios octaédricos $1/2 1/2 1/2$. Este arranjo pode ser observado na Figura 108.

Há três outros possíveis sítios equivalentes para átomos de nitrogênio dentro da célula unitária nas posições $1/2 00$, $0 1/2 0$ e $00 1/2$, mas estes permanecem desocupados. A fase γ' tem, portanto uma estrutura CFC de átomos de ferro com átomos de nitrogênio equidistantes entre si, e ocupando um quarto do número de interstícios octaédricos de uma maneira completamente ordenada. Os valores dos parâmetros cristalinos está entre $3,78$ e $3,803 \text{ \AA}$.

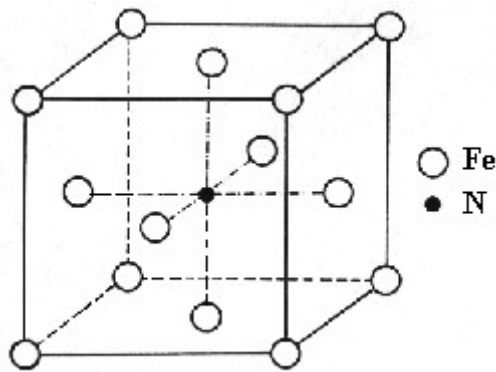


Figura 108 - Estrutura do nitreto Fase γ' - Fe_4N .
O átomo de nitrogênio se aloja no centro do cubo [67].

ANEXO C

ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa é uma técnica analítica usada para identificar e quantificar os compostos desconhecidos, e para elucidar as propriedades químicas das moléculas. Os compostos podem ser identificados a concentrações muito baixas (da ordem de uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas. A espectrometria de massa fornece informações valiosas a uma larga faixa de profissionais tais como físicos, químicos, astrônomos, biólogos, médicos, etc [69].

Esta técnica é capaz de fornecer informações sobre: (1) a composição elementar das amostras analisadas; (2) a estrutura das moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas; (3) a composição qualitativa e quantitativa das misturas complexas; (4) a estrutura e composição de superfícies sólidas [70].

As técnicas mais comuns usadas em análise molecular, além da espectrometria de massa, são a espectrometria de infravermelho, ultravioleta/visível, e a ressonância magnética nuclear. Todas elas possuem o mesmo princípio básico, isto é, todas são baseadas no princípio da excitação da molécula à partir do estado fundamental por absorção de radiação eletromagnética. Neste caso, a molécula que foi excitada retorna ao seu estado fundamental. Estas formas de espectrometria são, desta forma, métodos de análise não destrutivos.

Na espectrometria de massa, as moléculas são ionizadas e fragmentadas para, em seguida, serem examinadas em detalhes. Uma vez formados estes íons, o processo não pode ser revertido, isto é, a amostra original não pode ser recuperada. Portanto este constitui um método de análise destrutivo [71].

O atual sistema de extração das espécies químicas é composto de uma sonda mergulhada no plasma, contendo um orifício ($\sim 100 \mu\text{m}$), através do qual as espécies são coletadas. Durante o processo de tratamento superficial da amostra, o interior do reator encontra-se a uma pressão da ordem de 2 a 3 Torr, enquanto que o interior da sonda encontra-se a pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Este gradiente de pressão induz o movimento das espécies neutras e carregadas do plasma para dentro do espectrômetro de massa.

C.1 - FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO

Um espectrômetro de massa é um instrumento no qual um composto é bombardeado com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos [34]. Um registro obtido desta forma é um espectro de massas. A separação dos íons assim produzidos é feita em relação a sua razão massa/carga (m/z). Como a maioria dos íons avaliados possui carga unitária (isto é, $z = 1$) a razão m/z detectada será, quase sempre, igual à massa do íon.

O diagrama de blocos apresentado na Figura 109 mostra os principais componentes presentes no espectrômetro de massa utilizado em nossos laboratórios.

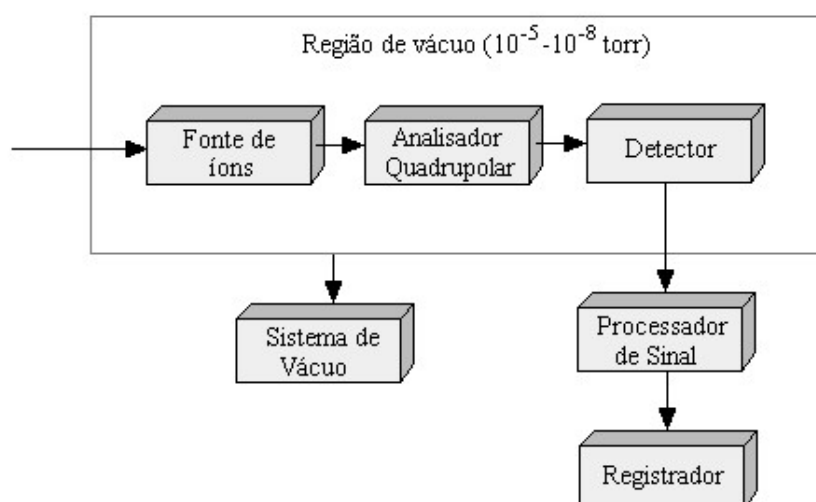


Figura 109 – Diagrama de bloco de um espectrômetro de massa.

C.1.1 - FONTE DE ÍONS

Com esta técnica, podem ser analisadas amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Quando a amostra a ser analisada estiver em fase sólida ou líquida é necessário fazer uma evaporação ou sublimação da amostra, o que usualmente é feito através de aquecimento. Os gases podem ser introduzidos por orifícios de entrada através de controladores de fluxo.

Então a amostra, em fase de vapor, é introduzida no espectrômetro de massa, na região da "Fonte de Íons". O papel da fonte de íons é converter as moléculas em íons, os quais normalmente carregam uma carga positiva, embora íons negativos também possam ser produzidos. As moléculas que não são ionizadas e os fragmentos neutros resultantes são bombeados para fora do sistema [69].

Esta ionização é feita através do bombardeamento por elétrons acelerados através de uma diferença de potencial. Os elétrons são emitidos de um filamento metálico aquecido (usualmente fios feitos de tungstênio, rênio ou irídio).

O interior do equipamento é representado com mais detalhes no esquema mostrado na Figura 110. Pode-se observar que no lado oposto ao do filamento encontra-se uma chapa conhecida como eletrodo coletor. Este eletrodo coletor é mantido em um potencial positivo em relação ao filamento.

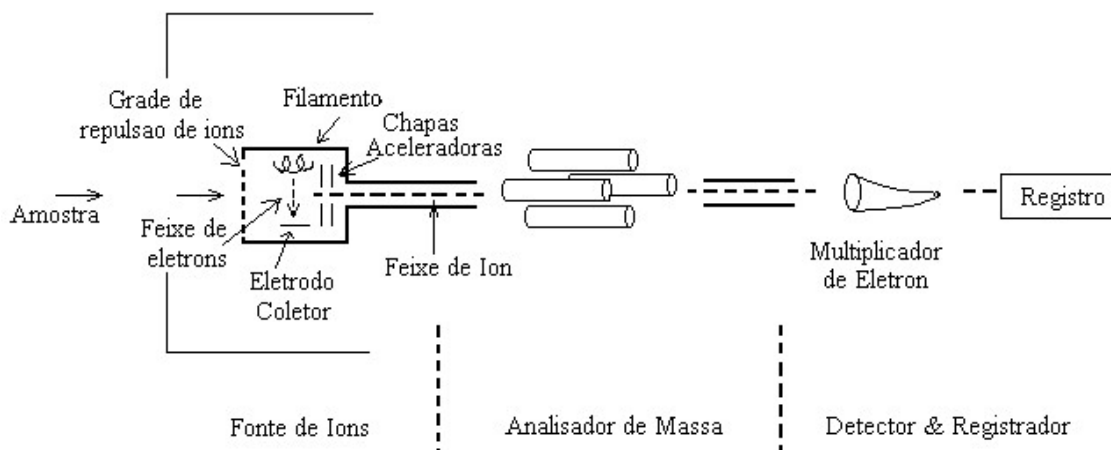


Figura 110 - Enfoque mais detalhado do interior de um espectrômetro de massa.

Este eletrodo coletor tem o intuito de atrair os elétrons carregados, fazendo com que eles viajem através da câmara de íons, chocando-se com as moléculas.

O processo pode ser escrito em termos da equação onde o bombardeamento do elétron (e_b) reage com a molécula (M)



onde e_m representa um elétron removido da molécula.

O potencial entre o filamento e o eletrodo coletor pode ser variado, mas usualmente ele é mantido a 70 volts produzindo elétrons com 70 eV.

A Figura 111 representa a curva de eficiência de Ionização para a maioria dos gases [71].

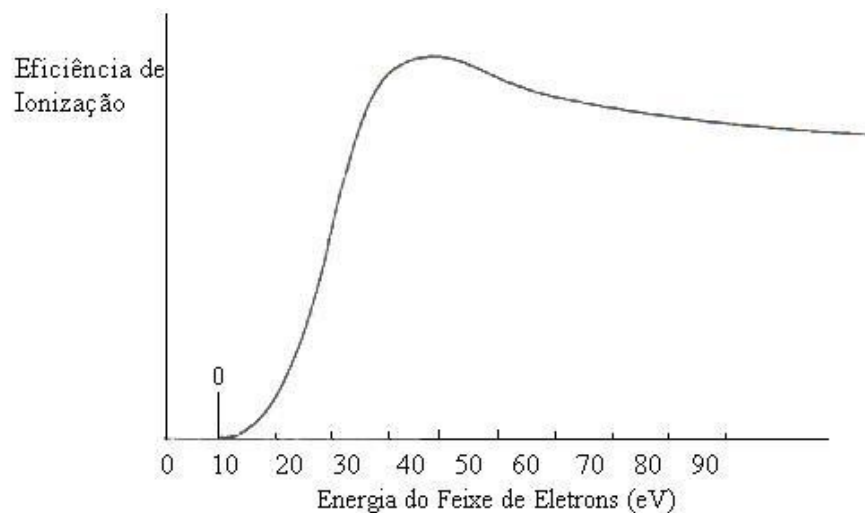


Figura 111 – Ilustração da curva de eficiência de ionização segundo Davis e Frearson [71].

Observa-se que, entre aproximadamente 50 eV e 120 eV, existe um largo patamar, condição que faz com que a eficiência de ionização praticamente não seja afetada, para pequenas variações de energia do feixe de elétrons. Isto resulta simultaneamente em maior reprodutibilidade do espectro e sensibilidade do instrumento [71].

A justificativa para a escolha do valor de 70 eV é complementada usando-se a curva de eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases, representada na Figura 112. Pode-se observar que este valor (70 eV) é suficiente para remover um elétron da molécula, e ainda excitar o íon formado. Mas, em geral não é suficiente para produzir uma ionização dupla. Desses 70 eV, apenas uma fração é transferida à molécula, sendo que o restante permanece com o elétron, na forma de energia cinética .

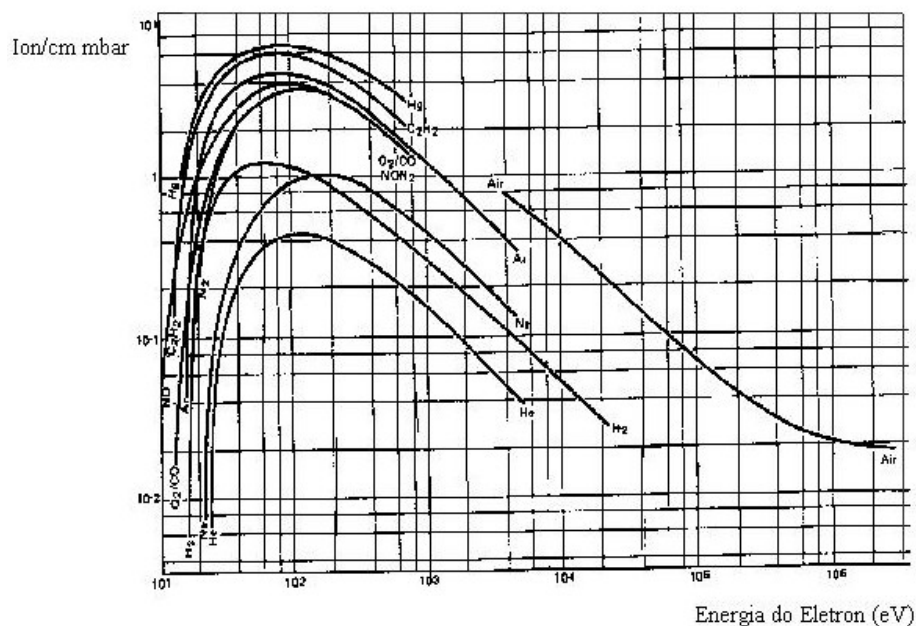


Figura 112 – Curva de eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases [71].

C.1.2 - ANALISADOR QUADRUPOLAR

Após a aceleração, os íons entram na região de análise. O analisador consiste de dois pares de barras cilíndricas paralelas, conforme mostra a Figura 113. Pode-se também observar nesta figura a combinação das conexões elétricas entre as barras. A separação das partículas, ou a determinação da razão m/z é feita através da combinação de um campo elétrico contínuo com um campo elétrico alternado. Barras opostas são conectadas eletricamente de tal forma que cada par de barras fique sujeito à componente contínua U associada à componente alternada $V \cos \omega t$, onde V é a tensão associada à alta frequência.

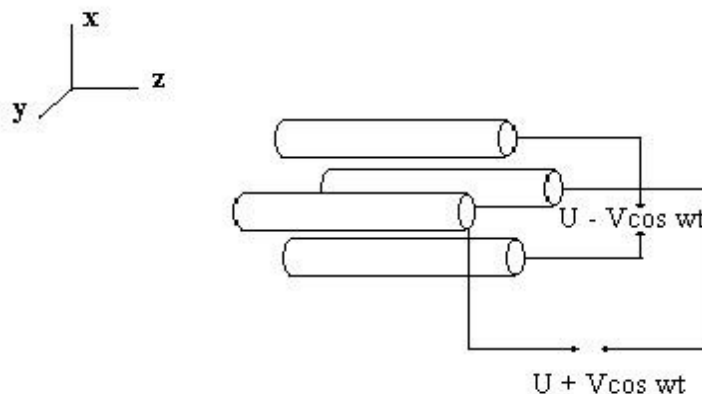


Figura 113 – Arranjo das barras em um analisador de massa quadrupolar [71].

Os íons são introduzidos no analisador com velocidade constante em uma direção paralela aos pólos (direção z) e, então, passam a oscilar nas direções x e y. Este movimento do elétron é obtido pela aplicação simultânea de uma voltagem de corrente contínua (DC) e de uma voltagem de rádio frequência (RF) às barras do quadrupolo [34].

Ocorre uma “oscilação estável” que permite ao íon passar de um extremo ao outro do quadrupolo sem chocar-se com as barras. Esta oscilação depende da razão massa/carga do íon. Assim, apenas os íons com uma determinada razão m/z conseguirão atravessar o analisador. Os demais íons terão oscilações instáveis e chocar-se-ão com os pólos. A varredura de massa é feita variando-se a radiofrequência e a voltagem da corrente contínua, mantendo sua razão constante.

Por causa desta ação de filtragem, este tipo de analisador é freqüentemente chamado de filtro de massa quadrupolar.

C.1.3 - DETECTOR

Após a seleção, os íons alcançam o detector que consiste de um multiplicador de elétrons. Este multiplicador de elétrons consiste de um dispositivo capaz de multiplicar em milhões de vezes a corrente produzida por cada íon que o atinge.

Há dois tipos básicos de multiplicadores. O primeiro é o multiplicador de dinodos (ver Figura 114), que é o mais antigo [71]. Neste caso, o íon é acelerado em direção a uma superfície metálica ou eletrodo de conversão (primeiro dinodo). A superfície deste eletrodo é formada de um material especial – por exemplo, cobre e berílio (CuBe) - e o impacto do íon sobre ele provoca a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados e dirigidos

para o segundo dinodo. E assim, o processo se repete, em cascata, com os elétrons que foram liberados, utilizando-se outros eletrodos (dinodos), resultando assim numa avalanche de elétrons sobre o ultimo eletrodo (coletor).

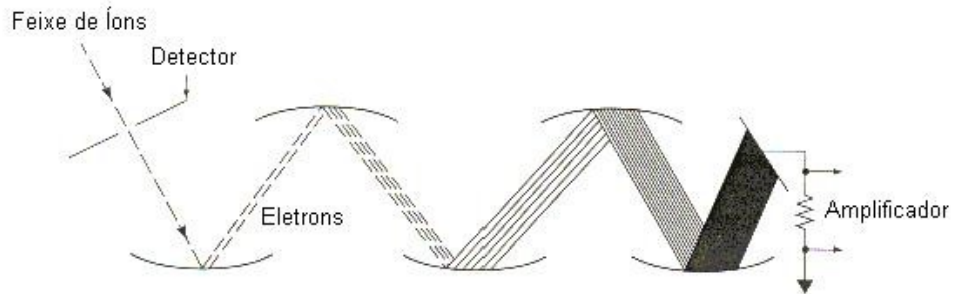


Figura 114 – Multiplicador de elétrons [70].

Assim, a corrente iônica é transformada em corrente eletrônica, podendo apresentar um ganho superior a 10^6 , possibilitando a sua detecção.

Mas estes detectores tem a desvantagem de ser relativamente instáveis quando expostos repetidamente à atmosfera. Atualmente, novas estruturas têm sido fabricadas utilizando alumínio, que é menos suscetível à degradação [72].

Existem também os multiplicadores de superfície contínua, o channeltron. A maioria deles é fabricada em vidro, embora alguns sejam construídos de cerâmica dopada ou de uma combinação de vidro e cerâmica [73].

Este multiplicador é constituído por uma superfície contínua de resistividade variável, sobre a qual é aplicada uma tensão alta (da ordem de alguns kvolts) em seus terminais. A representação deste dispositivo está esquematizada na Figura 115. É construído de um material especial de vidro silicato de chumbo [72]. Quando apropriadamente processado este vidro exhibe as propriedades de condutividade elétrica e emissão secundária.

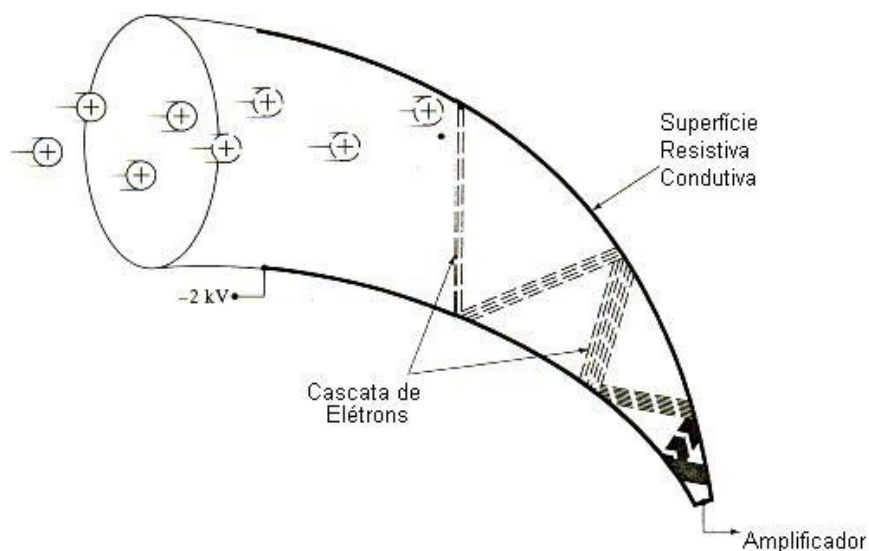


Figura 115 – Multiplicador de elétrons Channeltron [70].

Um multiplicador channeltron deve operar sob vácuo de 10^{-6} Torr, não superior a 10^{-4} , devido à tensão alta aplicada, que poderia provocar a deterioração da superfície.

Assim, o sinal emitido pelo analisador é amplificado para que um circuito eletrônico possa interpretá-lo na forma de espectro de massa.

C.1.4 - ESPECTRO DE MASSA

Um espectro de massa é um gráfico que apresenta a intensidade de íons como função da razão massa/carga (m/z) das espécies ionizadas produzidas à partir da ionização dos componentes do sistema. Este registro de íons e suas intensidades servem para determinar a massa molecular e a estrutura dos compostos que estão sendo analisados.

Podem aparecer picos no espectro de massa provenientes de diferentes tipos de íons [74]:

- a) íon molecular – É aquele formado, na fonte de íons, por perda de um elétron à partir de um átomo ou de uma molécula. É na maioria das vezes, aquele encontrado em maior quantidade e que contém o maior número de isótopos.

ex.: em um espectro de massa da molécula CO_2 (Figura 116) encontramos o íon molecular CO_2^+ ($m/z=44 u$).

- b) íons fragmentados - são aqueles provenientes da ruptura, na fonte de íons, das ligações intramoleculares dos íons moleculares;
 ex.: no caso da molécula CO_2 encontramos os íons C^+ ($m/z=12 u$), O^+ ($m/z=16 u$) e CO^+ ($m/z=28 u$) proveniente da fragmentação do íon molecular CO_2^+ .
- c) íons policarregados – originam-se da extração de um número de elétrons superior a um.
- d) íons de rearranjo – resultam de fenômenos secundários e de colisões dos íons fragmentados e são inexplicáveis por um exame da fórmula química desenvolvida.

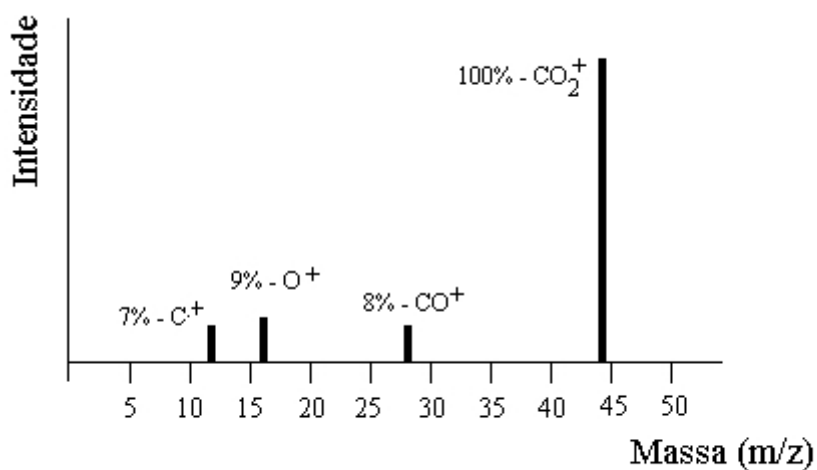


Figura 116 – Espectro de massa para a molécula de CO_2 para 70 eV.

- e) picos isotópicos – são originados dos íons provenientes dos isótopos mais leves ou mais pesados daqueles elementos que se encontram naturalmente na mistura dos elementos. A Tabela 9 apresenta a abundância dos isótopos naturais de alguns elementos encontrados nos gases residuais.

Tabela 9 – Isótopos principais encontrados nos gases residuais [74].

| Símbolo | Massa (<i>u</i>) | % |
|---------|--------------------|--------|
| H | 1 | 99,985 |
| | 2 | 0,015 |
| C | 12 | 98,89 |
| | 13 | 1,11 |
| N | 14 | 99,63 |
| | 15 | 0,37 |
| O | 16 | 99,759 |
| | 17 | 0,037 |
| | 18 | 0,204 |
| Ne | 20 | 90,92 |
| | 21 | 0,257 |
| | 22 | 8,82 |
| S | 32 | 95,0 |
| | 33 | 0,76 |
| | 34 | 4,22 |
| Cl | 35 | 75,53 |
| | 37 | 24,47 |
| Ar | 36 | 0,337 |
| | 38 | 0,063 |
| | 40 | 99,60 |

Os principais gases responsáveis pelos espectros residuais são o hidrogênio ($m=2 u$) e o monóxido de carbono ($m=28 u$), porque os dois são adsorvidos nas paredes metálicas, e das espécies químicas formadas na fonte de íons. Além destes gases encontram-se os constituintes do ar, o nitrogênio ($m=28 u$), oxigênio ($m=32 u$) e o argônio ($m=40 u$). Dependendo dos dispositivos de bombeamento utilizados, ainda podemos encontrar os gases raros: hélio ($m=4 u$) e neônio ($m=20 u$), bem como os produtos de degradação dos óleos de bombeamento ou dos vapores de mercúrio, algumas vezes utilizados nas bombas de difusão.

ANEXO D

ESPECTRO PADRÃO DE INFRAVERMELHO

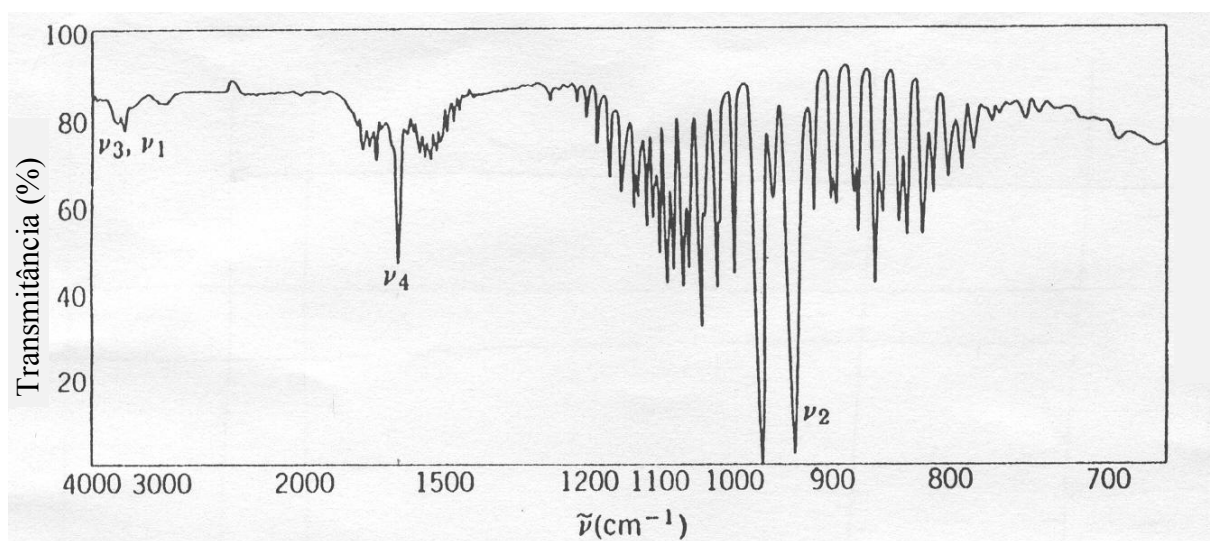


Figura 117 – Espectro correspondente à estrutura fina do espectro rotacional-vibracional da amônia [41].

BIBLIOGRAFIA

1. LAMPE, T.; Eisenberg, S.; Laudin, G.; **Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising** – Surface Engineering vol.9 n°1 pg.69-76, 1993;
2. BELL, T. ; Sun, Y.; Suhadi, A.; **Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising** - Vacuum, Vol. 59 (1), pg. 14-23, 2000;
3. BARREIRO, J.A.; **Tratamientos Térmicos de los Aceros** – Editorial Dossat – Madrid – 4 edição, 1961;
4. MALISKA, A.M.; **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados** - Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. UFSC, 1995;
5. BELL, T.; **Gaseous and Plasma Nitrocarburizing** – Surface Hardening of Steel; pg.425 – 436;
6. LIANG, W.; Xiaolei X.; **XTEM and XPS studies of plasma nitrocarburising layers on 0.45% C steel** - Surface and Coatings Technology, Vol.126, n° 2-3, pg. 288-293; 2000;
7. EDENHOFER, B.; **Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding**. Part 2 - Heat Treatment of Metals; p.59-67, 1974;
8. LI, S.; Manory, R.; **Comparison of Compound Layer Nucleation Mechanisms in Plasma Nitriding and Nitrocarburizing: the Effect of CH_n Species** - Journal of Materials Science; vol. 34; pg.1045-1049; 1999;
9. RIE, K.T.; Schnatbaum, F.; **Influence of pulsed DC- Glow-Discharge on the phase Constitution of nitride layers during plasma nitrocarburizing of sintered materials** – Materials science and Engineering A - Structural Materials : properties microstructure and processing, vol. 140, pg. 448-453, 1991;
10. MASI, M.; Cavallotti, C.; Carrà, S.; **Different approaches for methane plasmas modeling** – Chemical Engineering Science; vol. 53; n° 22; pg. 3875-3886; 1998;
11. STAINES, A.M.; Bell, T.; **Technological Importance Of Plasma-Induced Nitrided And Carburized Layers On Steel** - Thin Solid Films; vol.86: (2-3); pg. 201-211; 1981;

12. HARUMAN, E.; Bell, T.; Sun, Y.; **Compound Layer Characteristics Resulting from Plasma Nitrocarburizing in Atmospheres containing Carbon Dioxide Gas Additions** – Surface Engineering, vol. 8 , Nº 4, pg. 275-282 ,1992;
13. KÖLBEL, J.; **The Nitride Layer Formation in Glow Discharge Nitriding.** (German) Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, No. 1555. Westdeutscher Verlag, Koln, 1965;
14. SPALVINS, T.; **Plasma Assisted Surface Coating/Modification Processes: an Emerging Technology** – Proceedings of an International conference on Ion Nitriding – Cleveland, Ohio, USA; 15-17 september 1986;
15. SPALVINS, T.; **Frictional and Structural Characterization of Ion-Nitrided Low and High Chromium Steels** – Journal Vacuum. Science Technology. A3(6), nov/dec1985;
16. EDENHOFER, B.; Gräfen, W.; Muller-Ziller, J.; **Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century** – Surface and Coatings Technology 142-144; pg. 225-234; 2001;
17. ROBINO, C.V.; Inal, O.T., **Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels**, Materials Science and Engineering; 59; pg 79-90; 1983;
18. SZABO, A.; Wilhelmi, H.; **Mass Spectrometric Diagnosis of the Surface Nitriding Mechanism in a D.C. Glow Discharge** – Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 4, Nº 2, pg. 89-105; 1984;
19. EGERT, P.; Speller, C.V.; Amorim, J.; Maliska, A.M.; **Mass Spectrometric Study of Ammonia During the Plasma Nitriding Process by a Glow Discharge** - Surface and Coating Technology, 1998;
20. HUDIS, M.; **Study of Ion-Nitriding** – Journal Appl. Phys. Vol.44, Nº 4, pg.1489-1496; April 1973;
21. PETITJEAN, L.; Ricard, A. ; **Emission Spectroscopy Study of N₂-H₂ Glow Discharge for Metal Surface Nitriding** – J. Phys. D.: Appl. Phys., 17 (1984) 919-929.
22. TIBBETTS, G.G.; **Role of Nitrogen Atoms in “Ion Nitriding”** – Journal of applied Physics. Vol.45, Nº 11, pg. 5072-5073; November 1974;
23. MOORE, W.J.; **Físico-química** –Editora Edgard Blucher Ltda – Editora da Universidade de São Paulo; vol. 2; 1976;
24. RUSSEL, J.B.; **Química Geral** – Editora McGraw-Hill do Brasil; São Paulo; 1981;
25. O’CONNOR, R.; **Introdução a química** –Editora Harper & row do Brasil Ltda; São Paulo; 1977;

26. CASTELLAN, G.; **Fundamentos de físico-química** – LTC – Livros técnicos e científicos Editora; Rio de Janeiro –RJ; 1986;
27. AVERY, H.E.; **Cinética química básica y mecanismos de reaccion** – Editorial Reverté S.A; Barcelona- Spain; 1977;
28. SEEBER, A.; **Desenvolvimento de um sistema experimental para o estudo da interação plasma-superfície utilizando a técnica de espectrometria de massa** – Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, agosto, 1997;
29. PINTASSILGO, C.D.; Loureiro, J.; Cernogora, G.; Touzeau, M.; **Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures** - Plasma Sources Science & Technology ; vol. 8; n° 3 , pg. 463 – 478; 1999;
30. LEGRAND, J-C.; Diamy, A-M.; Hrach, R.; Hrachová, V.; **Kinetics of reactions in CH₄/N₂ afterglow plasma** – Vacuum 48 (7-9); pg 671-675 ; 1997;
31. LEGRAND, J-C.; Diamy, A-M.; Hrach, R.; Hrachová, V.; **Kinetics of reactions in CH₄/N₂ afterglow plasma: a simplified model** – Vacuum 50(3-4); pg 491-495 ; 1998;
32. LEGRAND, J-C.; Diamy, A-M.; Hrach, R.; Hrachová, V.; **Mechanisms of methane decomposition in nitrogen afterglow plasma** – Vacuum 52; pg 27-32 ; 1999;
33. NIST Chemistry WebBook – permite o acesso à dados compilados e distribuídos pelo NIST sobre o “Standard reference data program”. Disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em 25/02/2002;
34. SILVERSTEIN, R.M.; Bassler, C.; Morrill, T.C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** - Editora Guanabara Dois S.A.; Rio de Janeiro- RJ; 1979;
35. SKOOG, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; **Princípios de Análise instrumental** – Bookman, editora oficial da sociedade brasileira de química – 5° edição; Porto Alegre-RS; 2002;
36. PEARCE, R.W.B.; Gaydon, A.G.; **The identification of molecular spectra** – ed. Chapman and Hall; New York; 1984;
37. RUSSET, C.; Bloyce, A.; Bell, T.; **The influence of cooling rate on the microstructure of plasma nitrocarburised compound layers** - Heat treatment of metals; vol. 22; n° 4; pg. 95-100; 1995;
38. BORBA, E.C.; **Estudo experimental da nitretação em ligas Fe-C e nitrocementação no ferro puro por plasma** - Tese de doutorado, Curso de Engenharia Mecânica, UFSC, setembro, 1998;

39. COSTA, H.B; **Microestrutura e comportamento mecânico de ligas ferrosas sinterizadas nitretadas por plasma: um estudo experimental** - Tese de doutorado, Curso de Engenharia Mecânica, UFSC, agosto, 1998;
40. FAST, J.D.; Verrijp, M.B.; **Diffusion of Nitrogen in Iron** – Journal of the iron and steel institute – pg. 24-27; 1954;
41. NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman spectrometry of inorganic and coordination compound** – Ed. John Wiley, NY; 4^o edição; pg. 9 - cap.1; 1992;
42. MUTSUKURA, N.; Akita, K-I.; **Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous CN_x films prepared in CH₄/N₂ r.f. discharge** – Thin solid films; vol. 349; pg. 115-119; 1999;
43. ZHU, R.S.; Zhang, R.Q.; Chan, K.S.; **Carbon nitride formation in gas-phase reactions of CH₄, NH₃ and H₂: an ab initio study** – Chemical Physics letters; vol. 320; pg. 561-566; 2000;
44. SMOLINSKY, G.; Vasile, M.J.; **Ionic neutral products of an RF discharge in methane** – International Journal of mas Spectrometry and Ion Physics, 16; pg. 137-149; 1975;
45. LEVATON, J.; **Produção de espécies ativas de N₂⁺ e CN numa pós-descarga de N₂-CH₄ em regime de “Pink afeterglow”: aplicação a tratamentos de nitretação e carbonitretação** - Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSC, março, 2000;
46. TOUVELLE, M.; Muñoz Licea, J.L.; Venugopalan, M.; **Plasma Chemical Synthesis. II. Effect of wall Surface on the Synthesis of Ammonia** - Plasma Chemistry and Plasma Processing; vol. 7; n^o1; pg. 101-108; 1987;
47. KIYOOKA, H.; Matsumoto, O.; **Reaction scheme of Ammonia Synthesis in the ECR Plasmas** – pg. 547-561, 1995;
48. EREMIM, E.N.; Mal'tsev, A.N.; Syaduk, V.L.; **Catalytic Synthesis of Ammonia in a Barrier Discharge.** – Russian Journal of Physical Chemistry, 45 (5), pg. 635-638, 1971;
49. RUBTSOVA, E.A.; Eremim, E.N.; **Heterogeneous-catalytic Effects in the Reactions of Ammonia in Electric Discharges. I . The Glow Discharge.** – Russian Journal of Physical Chemistry, 42 (4), pg. 536-539, 1968;
50. AMORIM, J.; Baravian, G.; Gultan, G.; Appl. Phys. Lett. 68 (14), pg. 1915-1917, 1996;

51. UYAMA, H.; Nakamura, T.; Tanaka, S.; Matsumoto, O.; **Catalytic Effect of Iron Wires on the Syntheses of Ammonia and Hydrazina in a Radio-Frequency Discharge** – Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 13, N° 1, pg.117-131, 1993;
52. TAMAKI, M.; Tomii, Y.; Yamamoto, N.; **The role of hydrogen in plasma nitriding: Hydrogen behavior in the titanium nitride layer** – Plasmas & Ions; 3; pg. 33-39; 2000;
53. QUANDT, M.; **Formação de amônia durante o processo de nitretação por plasma** - Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSC, outubro, 2002;
54. ESPI – High purity metal specialist. Material safety data sheets. Disponível em: <http://www.espimetals.com/msds.htm>. Acesso em 12 de setembro de 2002;
55. MASON, R.; Pichilingi, M.; **Sputtering in a glow discharge ion source-pressure : theory and experiment** - Journal Phys. D: Appl. Phys.; vol. 27, pg. 2363-2371, 1994;
56. HABIB, S.K.; Mousa, I.A.; Rizk, A.; **Glow discharge and sputtering characteristics of copper alloys** - Vacuum; vol. 47; n° 9; pg. 1043-1046; 1996;
57. HONG, S.-P.; Kim, K.-H.; **Surface hardening of steels by ion-nitriding with aluminum subsidiary cathode** - Surface and Coating Technology 122; pg. 260-267; 1999;
58. MÖLLER, W.; Parascandola, S.; Telbizova, T.; Günzel, R.; Richter, E.; **Surface processes and diffusion mechanisms of iron nitriding of stainless steel and aluminium** - - Surface and Coating Technology 136; pg. 73-79; 2001;
59. CHEN, H-Y.; Stock, H-R.; Mayr, P.; **Plasma-assisted nitriding of aluminium** - Surface and coatings technology; vol. 64; pg. 139-147; 1994;
60. RIE, K.-T.; Menthe, E.; Wöhle, J.; **Optimization and control of a plasma carburizing process by means of optical emission spectroscopy** - Surface and Coatings technology; vol 98; pg. 1192-1198; 1998;
61. BOGAERTS, A.; **Comprehensive modelling network for dc glow discharges in argon** – Plasma Sources Science & Technology; vol. 8 , n° 2 , pg. 285 – 294; 1999;
62. CHAPMAN, B.N.; **Glow Discharge Process** – New York, John Wiley & Sons, 1980;
63. DR. HANSEN, P.M.; **Metallurgy and Metallurgical engineering series**. McGraw-Hill Book Company – New York. Toronto. London. 1958;
64. KAMENISCHNY, I.; **A short Handbook of heat treatment** ; Peace Publishers – Moscow;

65. NAUMANN, F.K.; Langenscheid, G.; Arch Eisenhüttenwesen; 9; pg. 677-682; 1965 citado por SLYCKE, J.; Sproge, L.; Agren, J.; **Nitrocarburizing And The Ternary Fe-N-C Phase-Diagram** - Scandinavian Journal Of Metallurgy; vol.17: (3); pg. 122-126; 1988;
66. SLYCKE, J.; Sproge, L.; Agren, J.; **Nitrocarburizing And The Ternary Fe-N-C Phase-Diagram** - Scandinavian Journal Of Metallurgy; vol.17: (3); pg. 122-126; 1988;
67. EL HAJJAJI, M.; **Etude des transformations du Carbonitruire de Fer ϵ** - Institut national Polytechnique de Lorraine; Ingénieur Civil des Mines de Nancy ; Octobre 1983;
68. JACK, K.H.; **The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides** – Acta Cryst. 5, 404-411, 1952;
69. WHAT IS MASS SPECTROMETRY? – ASMS, The American Society for Mass Spectrometry; Third edition;1998;
70. SKOOG, D. A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; **Principles of Instrumental Analysis** - fifth Edition; 1992;
71. DAVIS, R; Frearson, M.; **Mass Spectrometry – Analytical Chemistry by Open Learning** – Published on behalf of ACOL, University of Greenwich, London by JOHN WILEY & SONS, 1992;
72. PASTO, D.J.; Johnson, C.R.; **Organic Structure Determination** – 1969;
73. CHANNELTRON – Electron multiplier handbook for mass spectrometry applications – GALILEO – Electro – Optics Corporation, 1991;
74. SOUCHET, R.; Sarrau, J.; Valdener, G.; Analyse des gaz résiduels en ultra-vidé – Le vidé; n°159-160; mai-juin-juillet-aout 1972;