

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA - PROMEC

NITRETAÇÃO DE SUBSTRATOS FERROSOS E AÇOS EM DESCARGAS ELÉTRICAS

por

J E F F E R S O N P I Z Z O L A T T I

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Mecânica  
da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de  
Pós - Graduação em Engenharia Mecânica - PROMEC

PORTO ALEGRE

1988

NITRETAÇÃO DE SUBSTRATOS FERROSOS E AÇOS EM DESCARGAS ELÉTRICAS

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica-  
PROMEC, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

por

JEFFERSON PIZZOLATTI

ENGENHEIRO ELETRICISTA

1988

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós - Graduação.

Orientador: Ph. D. Alwin Wilhelm Elbern

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Banca Examinadora: Ph. D. Alwin Wilhelm Elbern

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ph. D. Cesar Antônio Leal

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Cláudio de Oliveira Graça

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

Coordenador do PROMEC

Dr. Arno Kremzinger

## R E S U M O

O método de nitretação em descarga elétrica é um processo termo-físico-químico que permite a introdução de nitrogênio atômico e a deposição de nitretos de elementos liga em substratos ferrosos e aços, conferindo-lhes melhores propriedades mecânicas e tribológicas.

O processo desenvolve-se em um meio plasmático gerado e mantido por meio de uma descarga elétrica em gases a baixa pressão.

Na interface plasma-metal ocorrem os fenômenos que permitem a auto-sustentação da descarga elétrica e o transporte do nitrogênio da fase gasosa para o interior do substrato.

O transporte depende de uma relação entre os mecanismos nitretantes (bombardeio de espécimens, pulverização, reação química, retropulverização, adsorção e difusão) e os parâmetros do sistema (composição do gás, pressões parciais, temperatura, corrente e a queda de tensão no espaço escuro).

Um equacionamento matemático é proposto para obter-se uma expressão que permita a análise do método, na tentativa de explicar como agem os fenômenos da penetração e difusão na formação das camadas nitretadas superficiais, através de um relacionamento entre a concentração de nitrogênio no substrato, após o tratamento, e a dureza alcançada pelo mesmo.

## A B S T R A C T

The method of nitriding in electrical discharge is a thermal-physical-chemical process which allows the introduction of atomic nitrogen and the deposition of the nitrides of binding elements in ferrous substrata and steel materials, thus providing them with better mechanical and tribologic properties.

The process takes place in a plasmatic environment, originated and kept by means of an electrical discharge in gases at low pressure.

The phenomena which allow the self-sustenance of the electrical discharge and the transportation of the nitrogen of the gaseous phase to the inner part of the substratum, take place in the plasma-metal interface.

The transportation depends on a relationship between the nitriding mechanisms (bombardment of specimens, sputtering, chemical reaction, retrosputtering, adsorption and diffusion) and the system parameters (gas composition, partial pressures, temperature, current and the voltage difference across the dark space).

A relationship between the concentration of nitrogen in the substratum after the treatment, and the hardness level it reaches is assumed.

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Alwin W. Elbern, por seu apoio e sugestões dadas na orientação deste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro dado a este projeto.

Ao Departamento de Metalurgia, pelo apoio nas análises metalográficas.

Ao Departamento de Engenharia Nuclear, onde este trabalho foi desenvolvido.

A Engenheira Rosangela Masseroni, nas correções ortográficas do texto.

A Lenora F. Costa, nas análises químicas das amostras.

A Ana M. Porcello e Janice S.B. da Costa, pelo apoio bibliográfico.

A Suzi Mari P. Marques, nas fotografias.

A Rachid W. Maluf, em homenagem póstuma, por ter iniciado este trabalho e suas valorosas observações.

A Pro Rad, pelo empréstimo do computador no qual este trabalho foi editado.

A todos que colaboraram, mesmo que indiretamente, para a realização deste trabalho.

"As hipóteses são como redes, só quem as lança colhe."

A Lógica da Pesquisa Científica

Karl R. Popper

## Í N D I C E

RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS .....	X
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XV
Capítulo 1 - Introdução .....	1
Capítulo 2 - Generalidades .....	3
2.1 - Métodos convencionais .....	4
2.1.1 - Cementação .....	4
2.1.2 - Carbonitreção .....	4
2.1.3 - Nitreção convencional .....	5
2.2 - Nitreção em descargas elétricas .....	6
Capítulo 3 - Os Mecanismos Iônicos da Descarga Elétrica .....	9
3.1 - A descarga elétrica .....	10
3.2 - Processos básicos da nitreção iônica .....	13
3.2.1 - A zona do cátodo .....	15
3.2.1.1 - A região do espaço escuro .....	15
3.2.1.2 - A região do cátodo .....	20
3.2.2 - A zona da incandescência negativa .....	23



Capítulo 4 - Processos Cinéticos do Método de Nitretação .....	26
4.1 - Reações superficiais no substrato .....	26
4.2 - O bombardeio iônico .....	28
4.3 - Pulverização .....	28
4.4 - Retropulverização .....	33
4.5 - Adsorção .....	34
4.6 - Difusão .....	36
4.7 - A dinâmica da nitretação .....	38
Capítulo 5 - O Modelo Matemático da Cinética Nitretante .....	47
5.1 - Modelo cinético superficial .....	47
5.2 - A nitretação como processo de difusão .....	56
Capítulo 6 - Procedimento Experimental .....	59
Capítulo 7 - Discussão e Análise dos Resultados .....	73
7.1 - A difusão na camada nitretada .....	76
7.2 - A interação e difusão na camada nitretada ..	89
7.3 - A temperatura na nitretação .....	100
Capítulo 8 - Conclusões .....	106
Capítulo 9 - Sugestões para Futuros Trabalhos .....	109
Apêndice A: Classificação dos Métodos de Endurecimento de Superfícies .....	110
Apêndice B: Aspectos e Características da Nitretação em Descarga Elétrica .....	113
Apêndice C: Métodos Convencionais .....	117
Apêndice D: Diagrama de Fases do Ferro-Nitrogênio .....	129
Bibliografia .....	130

## ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

### Figuras:

01 - O equipamento utilizado na nitretação iônica .....	7
02 - Característica da tensão em função da corrente de uma descarga elétrica .....	11
03 - As regiões da descarga incandescente .....	14
04 - Produção de íons no espaço escuro .....	16
05 - Trocas de carga no espaço escuro do cátodo .....	18
06 - Emissão do elétron secundário como função da energia do íon de argônio e do átomo neutro bombardeando o molib- dênio .....	21
07 - Plasma .....	23
08 - Interação do íon com uma superfície .....	26
09 - Processos de colisão na pulverização .....	29
10 - Probabilidade de um íon de $N_2^+$ seja dissociado na colisão com a superfície em relação à energia do íon .....	35

11 - Concentração de nitrogênio no ferro e no aço depois de nitretado por uma hora a 516 °C .....	40
12 - Efeitos da composição do gás e a dureza produzida pela nitretação iônica .....	41
13 - Possíveis reações físico-químicas na superfície do substrato a ser nitretado .....	42
14 - Perfis de dureza em relação à profundidade .....	44
15 - Eventos computados na elaboração do modelo cinético da nitretação .....	48
16 - Espécimens energéticos que colidem com o substrato .....	50
17 - Corte realizado no corpo de prova para análise de microdureza Vickers, no aço VW-9 e AISI 4140 .....	66
18 - Área seccionada do corpo de prova nitretado para análise de microdureza Vickers (Hv 500g) .....	68
19 - Esquema do equipamento laboratorial utilizado nas experiências da nitretação iônica .....	70
20 - Fotografias do equipamento utilizado na nitretação iônica dos aços VW-9 e AISI 4140.	
(A) O equipamento global .....	71
(B) O reator .....	72
21 - Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 nitretado a 500 °C .....	74

22 - Fotografias das camadas nitretadas relativa aos 6 tempos de nitretação do aço VW - 9 a 500 °C. (A) t=5h (B) t=10h (C) t=15h (D) t=20h (E) t=25h (F) t=30h .....	75
23 - Profundidade da camada nitretada como função do tempo de nitretação para o aço VW-9 .....	79
24 - Perfil de microdureza em função da profundidade da camada nitretada e a curva teórica da equação (36) para o aço VW-9.(A) t=5h (B) t=15h (C) t=25h .....	80
25 - Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço AISI 4140 nitretado a 500 °C .....	83
26 - Fotografias das camadas nitretadas relativas aos 4 tempos de nitretação do aço AISI 4140 à 500 °C. (A) t=4h (B) t=6h (C) t=8h (D) t=10h .....	85
27 - Profundidade da camada nitretada como função do tempo de nitretação para o aço AISI 4140 .....	86
28 - Perfil de microdureza em função da profundidade da camada nitretada e a curva teórica da equação (38) para o aço AISI 4140. (A) t=4h e (B) t=6h .....	87
29 - Perfil de microdureza em função da profundidade da camada no aço VW-9 nitretado em descarga elétrica à 500 °C as curvas teóricas das equações (36) e (42). (A) t=10h (B) t=20h (C) t=30h .....	91

30 - Perfil de microdureza em função da profundidade da camada no aço AISI 4140 nitretado em descarga elétrica à 500 °C e as curvas teóricas das equações (38) e (43). (A) t=8h (B) t=10h .....	94
31 - Curvas de profundidade de camada em função da dureza para o ferro puro (99.9%), Fe-1%Mn, Fe-1%Mo, Fe-1%Si nitretadas em descarga elétrica .....	98
32 - Curvas de profundidade de camada em função da dureza para o Fe-1% Al, Fe-1%Ti, Fe-1%V e Fe-1%Cr nitretadas em descarga elétrica .....	99
33 - Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 nitretado à 400 °C por: (A) t=5h (B) t=10h ...	101
34 - Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 nitretado à 600 °C por: (A) t=5h (B) t=10h ...	102
35 - Fotografias das camadas nitretadas relativas aos 4 tempos de nitretação do aço VW-9. Temperatura 400 °C - (A) t=5h (B) t=10h. Temperatura 600 °C - (C) t=5h (D) t=10h .....	103
36 - Dureza da superfície e do núcleo como função da temperatura para o aço 4340 nitretado por 16 horas .....	104
37 - Sistematização dos métodos de endurecimento de superfícies de acordo com os elementos difundentes e condições do meio saturante .....	112
38 - Taxas de desenvolvimento da camada para o aço 4340 submetido a vários tipos de tratamento .....	114

39 - Aumento da dureza em função do material e a forma de tratamento .....	116
40 - Diagrama de fases do ferro-nitrogênio .....	129

Tabelas:

01 - Distribuição iônica no cátodo (%) como função da composição do gás .....	39
02 - Condições experimentais da nitretação iônica do aço VW-9 (série número 1) .....	63
03 - Condições experimentais da nitretação iônica do aço VW-9 (série número 2) .....	64
04 - Condições experimentais da nitretação iônica do aço AISI 4140 (série número 3) .....	65

## LISTA DE SÍMBOLOS

$V_b$	: Tensão de ruptura.
$d_c$	: Distância entre o cátodo e a incandescência negativa.
$V_c$	: Queda de tensão no espaço escuro do cátodo.
$e^-$	: Elétron.
$y_i$	: Coeficiente do elétron secundário ou produção.
$N_2^0$	: Molécula neutra de nitrogênio.
$H_2^0$	: Molécula neutra de hidrogênio.
$N^+$	: íon atômico de nitrogênio.
$H^+$	: íon atômico de hidrogênio.
$N_n^+$	: Molécula ionizada de nitrogênio que pode assumir um valor $n$ (1 a 4).
$NH_n^+$	: Molécula ionizada de nitrogênio - hidrogênio que pode assumir um valor $n$ (1 a 5).
$N_2H^+$	: Molécula ionizada de nitrogênio-hidrogênio.
$N_2H_2^+$	: Molécula ionizada de nitrogênio-hidrogênio.
$A^+$	: íon atômico de argônio.
$Im^+$	: íons moleculares.
$Ia^+$	: íons atômicos.
$In^*$	: Átomos neutros energéticos.
$I^+$	: Conjunto de espécimens ionizados e neutros energéticos.
$O_I^+$	: Fluxo de espécimens $I^+$ .
$n_I^+$	: Densidade do conjunto de espécimens $I^+$ .
$\bar{v}_I^+$	: Velocidade média do conjunto de espécimens $I^+$ .
$S(Fe)$	: Coeficiente de produção da pulverização.
$C_{Fe}$	: Concentração de átomos de ferro.
$C_N$	: Concentração de átomos de nitrogênio.

- $C_{I^+}$  : Concentração de espécimens ionizadas.  
 $P_d$  : Potência da descarga.  
 $T_c$  : Temperatura do cátodo.  
 $V_d$  : Tensão da descarga.  
 $I_d$  : Corrente da descarga.  
 $I_t$  : Corrente total no cátodo.  
 $I_e$  : Corrente de elétrons.  
 $I_i$  : Corrente de íons.  
 $\sum_{n=x}^y$  : Somatório de uma série que assume valores de x até y.  
 $Fe_xN$  : Nitreto de ferro (x varia de 1 a 4).  
 $N(\alpha)$  : Átomos de nitrogênio que difunde na fase alfa do ferro.  
 $m_i$  : Massa do íon.  
 $m_a$  : Massa do alvo.  
 $E$  : Energia das partículas.  
 $U_0$  : Energia de ligação dos átomos na rede cristalina.  
 $\dot{Z}$  : Taxa de reações entre os átomos ejetados e o meio de reação.  
 $J$  : Quantidade de matéria que difunde por unidade de área e por unidade de volume na direção x.  
 $D$  : Coeficiente de difusão.  
 $C(x,t)$  : Concentração de nitrogênio a uma distância x da superfície num tempo t de nitretação.  
 $C_i$  : Concentração inicial de nitrogênio no aço.  
 $C_f$  : Concentração de nitrogênio na superfície.  
 $J_c$  : Densidade de corrente no cátodo.  
 $P_{N_2}$  : Pressão de nitrogênio no reator.  
 $P_{H_2}$  : Pressão de hidrogênio no reator.  
 $H_{vi}$  : Dureza inicial da amostra antes de nitretar.  
 $H_{vf}$  : Dureza alcançada pela amostra após nitretar.  
 $H_{vo}$  : Média projetada das durezas na superfície da amostra.  
 $H_v(x,t)$  : Dureza da amostra a uma distância x da superfície num tempo t de nitretação.  
 $t^{1/2}$  : Raiz quadrada do tempo de nitretação.



- $t$  : Tempo.  
 $N$  : Número de átomos por unidade de volume.  
 $l$  : Livre caminho médio.  
 $x$  : Profundidade em relação à superfície.  
 $\text{erfc}(y)$ : Função erro complementar.  
 $I$  : Número de reações entre as partícula e o alvo a uma distância  $x$ .  
 $I_0$  : Número de partículas incidente na amostra de espessura  $x$  contendo  $N$  alvos.

#### LETRAS GREGAS:

- $\gamma_{\text{Fe}}$  : Fração de perdas de átomos de ferro.  
 $\theta_{\text{Fe}}$  : Fração de deposição de átomos de ferro.  
 $|\dot{z}_{\text{Fe}}|$  : Fração de formação de nitretos.  
 $\sigma_{\text{Fe-N}}$  : Seção de choque de absorção.  
 $|\beta \dot{z}_{\text{Fe}}| N$  : Fração de perdas de ferro no nitreto.  
 $|\delta \dot{z}_{\text{Fe}}| N$  : Fração de deposição de nitretos.  
 $\Gamma_{\text{Fe}}$  : Fração de re-emissão de átomos de ferro.  
 $\Psi_{\text{Fe}}$  : Fração de re-emissão de átomos de ferro após a deposição  
 $\omega_{\text{N}}$  : Fração de re-emissão de nitrogênio.  
 $\sigma_t$  : Seção de choque total de colisão.  
 $\int t$  : Seção de choque macroscópica total de colisão.  
 $\mu$  : Coeficiente de atenuação linear.

## 1 - INTRODUÇÃO

A nitretação em descarga elétrica de substratos ferrosos e aços foi introduzida como um método de endurecimento de superfícies na década de 1960.

É um método que confere aos substratos receptores uma excelente combinação de propriedades mecânicas, químicas e tribológicas, oferecendo inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais (cementação, carbonitretação e nitretação gasosa).

Aspectos teóricos e práticos deste método foram pesquisados e descritos em numerosos trabalhos. Hudis (1), Jones et al (2), Petijean et al (3), Elbern (4), entre outros, abordaram a ação da descarga elétrica, o bombardeio iônico, os espécimens ativos do plasma, e os mecanismos de nitretação.

Enquanto, Seybolt (5), Lakthin et al (6), Robino et al (7), entre outros, dedicaram-se aos aspectos metalográficos do método, às composições químicas das camadas formadas e às propriedades mecânicas e tribológicas dos substratos.

Neste trabalho serão abordados os aspectos cinético-físico-químicos da formação das camadas na nitretação iônica.

A modelagem matemática, a deposição e o transporte no substrato, bem como a especificação de parâmetros para a realização da nitretação e análises metalográficas das microdurezas da camada formada de alguns aços serão aqui mostrados.

Neste trabalho foram utilizados como corpos de prova o aço VW-9 e o aço AISI 4140.

Três séries de experiências foram realizadas com os seguintes objetivos:

1. Especificar os parâmetros experimentais que influem na nitretação em descarga elétrica de acordo com a literatura e condições experimentais.

2. Nitretar uma série de amostras do aço VW-9, em tempos diferenciados, mantendo-se constantes a corrente, a tensão, a temperatura e a pressão relativa do nitrogênio e hidrogênio no reator.

3. Nitretar uma segunda série de amostras do aço VW-9, em tempos diferentes, mantendo os outros parâmetros constantes, como no item dois, exceto a temperatura que terá sua grandeza aumentada e diminuída.

4. Nitretar uma terceira série de amostras do aço AISI 4140, em tempos diferenciados, mantendo-se constantes a corrente, a tensão, a temperatura e a pressão relativa do nitrogênio e hidrogênio no reator. Porém, com grandezas diferentes da primeira série, exceto a temperatura.

5. Levantar um perfil de microdurezas das camadas formadas, da superfície em direção ao núcleo.

6. Determinar as espessuras das camadas nas três séries.

7. Relacionar as microdurezas das camadas formadas na nitretação com a concentração de nitrogênio na mesma, para avaliar quantitativamente os experimentos realizados e explicar o comportamento das curvas obtidas.

## 2 - GENERALIDADES

O homem tem procurado desde a antiguidade, incansavelmente, produzir utensílios e armas com base em ligas de ferro e carbono, que sejam mais duráveis e resistentes. Porém, os problemas básicos relacionados com a fabricação e o melhoramento do aço permaneceram quase inalterados até o final do século XIX.

Neste período descobriu-se que as características superficiais dos aços influenciavam de modo decisivo nas suas propriedades mecânicas (elasticidade, ductibilidade, fluência, tenacidade, dureza), químicas (corrosão, oxidação) e tribológicas (atrito, desgaste adesivo, abrasivo e erosivo).

Estas descobertas, juntamente com a necessidade de materiais cada vez mais resistentes à fadiga e aos diversos tipos de desgaste, estimularam o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de superfícies.

Os métodos de endurecimento de superfícies tem-se proliferado amplamente, apresentando uma grande variedade de opções.

Os métodos mais comumente usados são: a cementação, a carbonitreção e a nitreção. Para ilustrar serão descritos rapidamente os processos de cementação, carbonitreção e nitreção convencional, para a seguir, analisar o processo de nitreção em descarga elétrica ou iônica.

## 2.1 - MÉTODOS CONVENCIONAIS

### 2.1.1 - CEMENTAÇÃO

Segundo Santos et al (8), a cementação foi o primeiro método de tratamento superficial desenvolvido. Este surgiu da constatação de que o ferro forjado é macio, porque quase não contém carbono, enquanto que o ferrogusa é frágil, pois o contém em demasia.

Este método foi inicialmente aplicado para obter aço-carbono a partir de ferro forjado, porém, posteriormente veio a ser empregado em tratamentos termoquímicos superficiais. Este evento ocorreu após a descoberta de que a passagem por determinados processos térmicos e a adição de elementos químicos (como o Cr, Ni, V, Mo, Mn, Ti, W) modificavam as propriedades dos aços, conferindo-lhes um aumento na dureza e resistência aos vários tipos de desgastes (8,9).

A cementação é um método que consiste na incorporação do carbono à camada superficial de determinados tipos de aços.

Maiores detalhes deste método encontram-se no Apêndice C.

### 2.1.2 - CARBONITRETAÇÃO

Segundo Santos et al (8), foi na década de 1940 que desenvolveram-se os métodos de carbonitretação. Neste método a camada superficial do aço passava a ser constituída de carbonitreto, principais responsáveis pela resistência à fadiga e ao desgaste, em vez dos compostos binários entre o ferro e o nitrogênio na nitretação, ou entre o ferro e o carbono na cementação.

A carbonitretação é um processo combinado de nitretação e cementação que permite a formação de uma camada rica em nitrogênio e carbono, os quais possibilitam o endurecimento superficial do metal (10).

Maiores detalhes deste método encontram-se no Apêndice C.

### 2.1.3 - NITRETAÇÃO CONVENCIONAL

Os métodos de tratamento mencionados anteriormente proporcionam bons resultados, e atualmente continuam sendo amplamente utilizados em processos industriais.

Entretanto, devido ao rápido avanço tecnológico, fez-se necessário desenvolver novos métodos de tratamento de superfícies. Casos típicos desta necessidade são o uso de materiais ferrosos na mecânica fina e em peças de precisão. Estas aplicações obrigam o cumprimento de exigências, nem sempre satisfeitas pelos métodos de endurecimento até então desenvolvidos.

Entre estas novas exigências destacam-se que as peças ao serem tratadas não devem ter suas dimensões alteradas além de limites restritos, que em alguns casos extremos, chegam a ser em torno de um micron, segundo Santos et al (8).

Para fazer frente a estas exigências foram desenvolvidos os tratamentos termoquímicos, denominados nitretantes, que permitem enobrecer os aços, conferindo-lhes melhores propriedades mecânicas e tribológicas em relação aos métodos anteriormente comentados.

A nitretação de aços é um método conhecido em metalurgia há mais de um século (10).

Segundo Lakhtin et al (6), a nitretação é um processo usado para o endurecimento de vários aços liga, ferramenta, resistentes ao calor, à corrosão, etc.

Seu uso permite a obtenção de componentes com elevada dureza superficial (maior resistência ao desgaste) e com um núcleo mole e tenaz (boa resistência a choques) (9). Estas são propriedades essenciais para o bom desempenho de muitos componentes.

No momento a nitretação é conduzida numa ampla faixa de temperaturas e em vários meios saturantes (11). Os meios nitretantes (saturantes) diferenciam os métodos e podem ser classificados em: líquidos, gasosos e plasmáticos.

Para maiores detalhes sobre a nitretação líquida e gasosa ver Apêndice C.

## 2.2 - NITRETAÇÃO EM DESCARGAS ELÉTRICAS

A procura de fontes de nitretação mais ativas, possibilitou o desenvolvimento da nitretação em descarga elétrica ou iônica.

Segundo Kurney et al (13) e Jindal (36), a primeira patente sobre o uso de descargas elétricas na nitretação foi obtida por Berghaus em 1932 e seu uso comercial iniciou somente em 1960.

As descargas elétricas têm sido muito usadas numa variedade de aplicações, tais como na tecnologia dos semicondutores, no tratamento de componentes mecânicos para uso em aeronaves, foguetes, componentes de motores e outros equipamentos.

Na nitretação em descargas elétricas o gás (ou gases) a baixa pressão é ionizado pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico DC entre os eletrodos imersos no reator. O componente a ser tratado é acoplado ao cátodo e, a câmara do reator é usada como ânodo (13,14,30,36,47). O equipamento utilizado na nitretação iônica foi proposto por Jones et al (2) e está

ilustrado na figura 1.

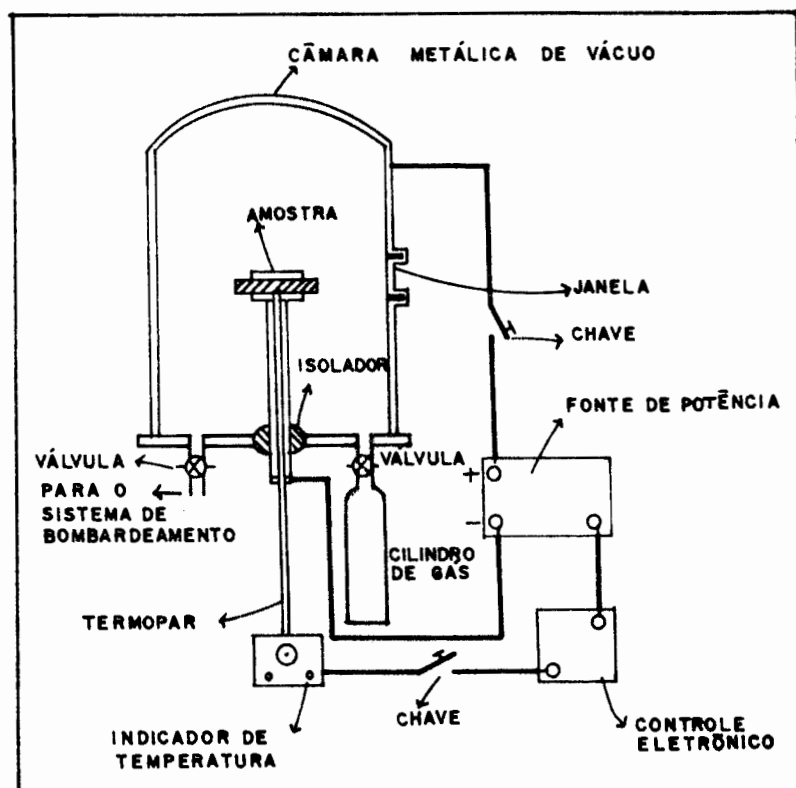


FIGURA 1. O equipamento utilizado na nitretação iônica (2).

Em linhas gerais e segundo vários autores (1,4,5,10,13, 14,26,37,48,51), o processo é realizado em uma câmara (figura 1), onde o ar é substituído por uma mistura de  $N_2$ -  $H_2$  ou amônia a uma pressão entre 1 e 10 torr. Entre o ânodo e o cátodo (corpo de prova) aplica-se uma tensão entre 400 e 2500 volts, com densidade de corrente da ordem de 1 a 100  $mA/cm^2$ .

Entre os eletrodos circula uma corrente elétrica que ioniza o gás (ou gases) do meio de reação, os íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam o cátodo com considerável energia cinética.

Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam, entre outros, dos seguintes eventos: pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio. A difusão ocorre porque



nas condições acima mencionadas, a temperatura do cátodo (substrato) atinge valores da ordem de 500 °C e nesta temperatura o nitrogênio difunde no substrato (51).

### 3 - OS MECANISMOS IÔNICOS DA DESCARGA ELÉTRICA

Em uma descarga elétrica ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio de reação, assim elétrons livres ganham energia do campo elétrico entre os eletrodos, e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas e átomos leva à formação de uma variedade de novos espécimens, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas.

O meio onde estas descargas ocorrem é denominado de plasma, o qual tem sido aplicado extensivamente na modificação das propriedades superficiais de metais.

Alguns produtos são quimicamente ativos e podem servir como precursores na formação de novos compostos estáveis (15).

Características mecânicas e tribológicas podem ser alteradas através das reações que ocorrem entre a superfície do metal e os espécimens ativos do plasma. A nitretação iônica é um exemplo típico deste tipo de reação.

O presente trabalho concentra-se também no estudo dos fenômenos relacionados à nitretação iônica, entre os quais incluem-se: a geração da descarga elétrica e suas regiões, sua auto-sustentação, os processos físico-químicos que nela atuam, bem como os aspectos cinéticos dos mecanismos da nitretação.

Para a compreensão dos mecanismos iônicos da descarga, e o processo de nitretação iônica, é necessário considerar alguns aspectos da descarga elétrica, os quais serão discutidos a seguir.

### 3.1 A descarga elétrica.

A ocorrência de uma descarga elétrica em um gás a baixa pressão deve-se à presença de um campo elétrico, suficientemente grande para produzir elétrons e íons livres, no espaço entre os eletrodos. Além disso, as características da descarga elétrica dependem da tensão e corrente aplicados, pressão e tipo de gás, forma e material do cátodo. Importante salientar que no presente trabalho os gases utilizados para a descarga foram o nitrogênio e o hidrogênio, em pressões totais que variaram entre 6 e 8 torr. A tensão e a corrente, em estado estacionário, foram em média de 450 volts e 140 miliamperes. O cátodo é constituído de aço sob a forma plana.

A figura 2, referida por vários autores (4,16,17,21), ilustra a dependência da tensão com a corrente para uma descarga elétrica entre eletrodos planos.

A seguir serão mencionados os mecanismos que explicam o comportamento descrito na figura 2.

Quando a tensão através dos eletrodos é aumentada muito lentamente, ocorrem pulsos randômicos de corrente (figura 2 A). Entretanto, quando elétrons livres estão presentes no espaço entre os eletrodos em quantidade suficiente, além do auxílio de um volume de ionização externa, uma corrente estacionária sem a presença dos pulsos pode ser observada. A irradiação do cátodo permite a emissão de elétrons e a passagem de uma corrente foto-elétrica. Sob um nível constante de radiação a corrente aumentará com a tensão até alcançar um patamar conhecido como corrente de saturação (figura 2 B). Neste nível todos os elétrons emitidos pelo cátodo e/ou produzidos no gás são coletados no ânodo (21).

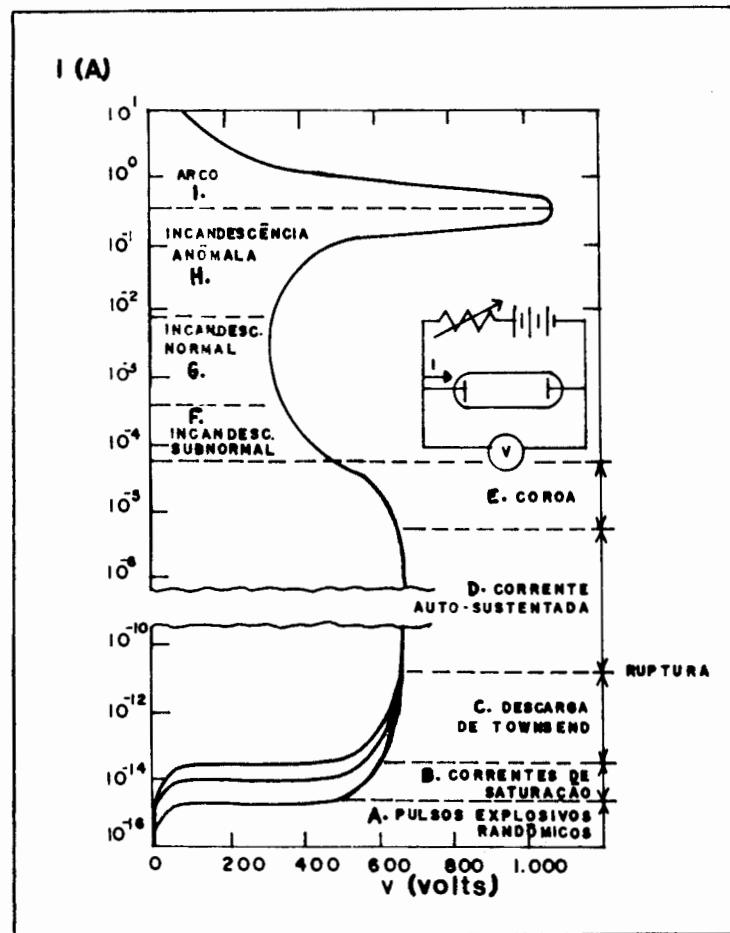


FIGURA 2. Característica da tensão em função da corrente de uma descarga elétrica (21).

O aumento da tensão através do espaço entre os eletrodos não afetará a corrente por algum tempo, mas a partir de um certo ponto nota-se um crescimento exponencial da corrente. Esta área é chamada de descarga de Townsend (figura 2 C).

Nesta região inicia-se a ionização de átomos e moléculas do gás ou gases por colisão com elétrons. Além deste ponto, um acréscimo na tensão implicará em um aumento super-exponencial da corrente seguida por um colapso na tensão entre os eletrodos. Esta transição abrupta é conhecida como ruptura dielétrica do gás (breakdown). Este fenômeno é caracterizado por um acréscimo na

corrente de várias ordens de magnitude com pouca mudança na tensão (17).

Portanto, para que a descarga tenha ignição é necessário que a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos alcance um valor crítico ( $V_b$ : breakdown voltage). Este valor depende do tipo e pureza do gás, da pressão do mesmo na câmara de reação, da distância entre os eletrodos, material e geometria destes.

O valor de  $V_b$  para uma descarga típica na nitretação é da ordem de 500 a 650 volts, a uma pressão de 1 torr em  $N_2-H_2$ .

A partir deste ponto a descarga incandescente torna-se auto-sustentada (figura 2 D). Tem-se então uma estabilização da descarga devido a corrente não ser somente função da fonte externa, mas também estar sendo promovida pela própria descarga. Segundo Hollahan (15) e Francis (17), quando isto ocorre, a tensão aplicada necessária a sua manutenção é menor que a tensão de ruptura, e a descarga passa através de uma região de transição tendo uma característica negativa. Esta região é conhecida como coroa e incandescência subnormal (figura 2 E e F). Neste ponto, a descarga torna-se fracamente visível com a luz e os espaços escuros arranjados de maneira característica.

A descarga é dita incandescente e auto-sustentada quando as suas propriedades são determinadas fundamentalmente pelas cargas livres no espaço entre os eletrodos, e que as mesmas sejam geradas por colisões.

Quando se atinge a tensão mínima de ionização, associada a um acréscimo na tensão da fonte, tem-se um aumento na corrente de duas a três vezes a ordem de magnitude, enquanto que a queda de potencial entre os eletrodos permanece constante. Esta é a região da incandescência normal (figura 2 G). Nesta região observa-se claramente que a descarga reveste apenas uma parte do cátodo. A área coberta é proporcional à densidade de corrente que tende a permanecer constante (15,17).

Quando todo o cátodo estiver coberto, e um aumento na

corrente for devido ao acréscimo da tensão aplicada, a curva volt-ampere tem uma característica positiva e a região é conhecida como incandescência anômala ou anormal (figura 2 H).

Para vários autores (3,4,8,15,26,36) os fenômenos da nitretação iônica ocorrem na região da incandescência anômala da descarga elétrica.

Neste regime de operação da descarga, a sua manutenção depende, basicamente, da relação entre o número de elétrons emitidos do cátodo pelo bombardeio de espécimens, e do número de íons positivos produzidos por colisão de elétrons com as moléculas e átomos do gás de descarga. Ou seja, os elétrons quando de sua passagem pelo gás produzem íons positivos, os quais colidem com o substrato (cátodo) liberando um novo elétron, e deste modo, o processo torna-se contínuo.

Portanto, para a descarga auto-sustentar-se, em estado estacionário, deverá existir uma taxa de produção de pares íons-elétrons numericamente iguais, levando-se em conta as perdas de ambas as partículas para os eletrodos e outras superfícies no interior do reator.

### 3.2 Processos básicos da nitretação iônica.

A descarga elétrica tem um arranjo distinto de regiões luminosas e espaços escuros entre o ânodo e o cátodo. A figura 3 mostra estas regiões.

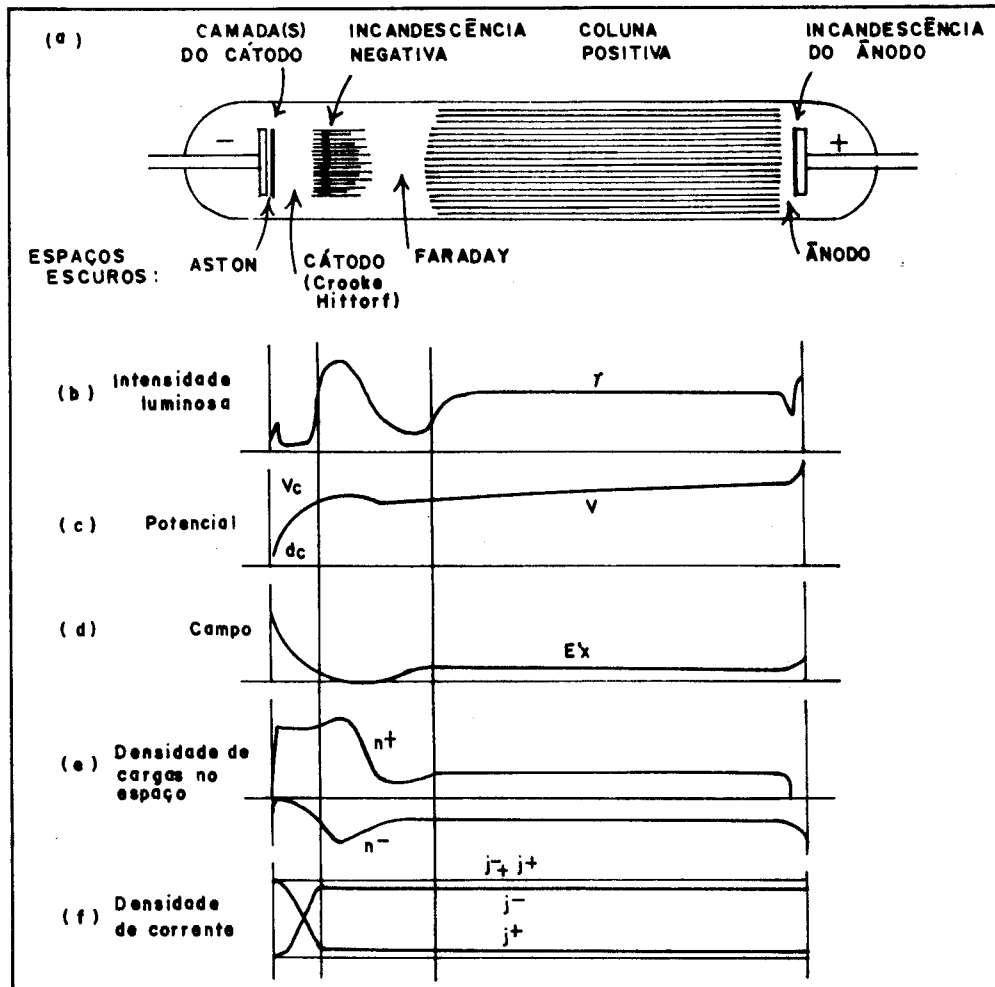


FIGURA 3. As regiões da descarga incandescente (15,16,18,19,21).

Nasser (21) sugere a divisão das regiões da descarga em quatro zonas: a do cátodo, a da incandescência negativa, a da coluna positiva e a do ânodo. Cada zona engloba uma ou mais regiões que estejam próximas, como destaca a figura 3 (a). Dentre as várias zonas serão destacadas as duas que são mais importantes para a nitretação iônica, bem como, os respectivos fenômenos que ocorrem em ambas, como segue.

### 3.2.1 A zona do cátodo.

Os processos mais importantes na nitretação desenvolvem-se na zona do cátodo e na incandescência negativa, pois são nelas que ocorrem fenômenos tais como transferência de carga, ionizações e excitações, produção de elétrons secundários, pulverização, retropulverização, adsorção e difusão (15,16,21,27,35).

Por isso é importante frizar estes mecanismos que permitem a formação e a ação contínua destas espécimens e fenômenos, pois estes são os responsáveis pelo desenvolvimento do processo nitretante.

A zona do cátodo tem fronteiras bem distintas, indo da própria superfície do cátodo até a borda da incandescência negativa (figura 3 (a)). Pela figura 3 (c) observa-se que  $d_c$  é a distância entre as fronteiras na qual ocorre a queda de tensão  $V_c$  (16,21).

A zona do cátodo subdivide-se em várias regiões, porém duas serão de maior interesse: a do espaço escuro e a do cátodo.

#### 3.2.1.1 A região do espaço escuro.

A região do espaço escuro é uma região caracterizada por um intenso campo elétrico, no qual os elétrons e os íons são acelerados.

Segundo Class (18), o comprimento do espaço escuro (distância entre o cátodo e a nuvem de íons) é função da pressão e natureza do gás, sendo o comprimento inversamente proporcional à pressão.

Nesta região ocorrem numerosos fenômenos, porém para a nitretação os mais importantes são: ionização e excitação, troca



de cargas e retropulverização. Os dois primeiros serão agora comentados, e a retropulverização será detalhada no Capítulo 4.

### 1. Ionização e excitação.

Os elétrons emitidos do cátodo, devido ao bombardeio de partículas, são acelerados pela acentuada queda de tensão entre o cátodo e a incandescência negativa. Em sua trajetória em direção ao ânodo, colidem com os átomos e moléculas neutras do gás, provocando ionizações e excitações.

Alguns desses elétrons sofrem colisões ionizantes com as espécimens neutras do gás ao passarem pelo espaço escuro (35), enquanto outros promoverão ionizações na incandescência negativa.

A figura 4 ilustra o evento. Os íons gerados são acelerados em direção ao cátodo e os dois novos elétrons aceleram na direção da incandescência negativa, onde promoverão novas colisões ionizantes e excitantes.

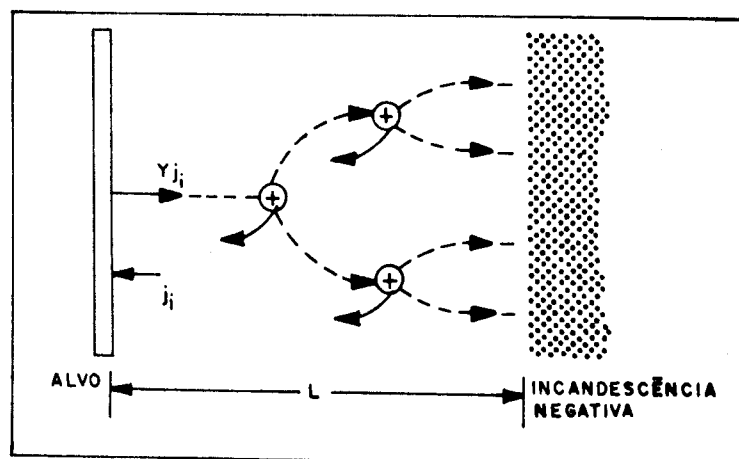
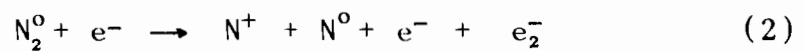
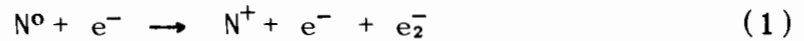


FIGURA 4. Produção de íons no espaço escuro (16).

Para cada ionização, um novo íon é formado bem como um novo elétron (reações (1) e (2)). Para cada elétron que deixa o substrato, uma nova percentagem de íons é formada. E para cada íon que colide com o cátodo novos elétrons secundários são emitidos, além da liberação (sputtering) de átomos do cátodo, o qual será mencionado em maiores detalhes no Capítulo 4.



As reações acima referem-se à ionização de um átomo de nitrogênio e de uma ionização dissociativa de uma molécula do gás nitrogênio (18,27).

Assim, cada íon que bate no substrato conduzirá à geração de novos íons dentro do espaço escuro.

A produção de um íon por íon incidente na região em questão seria adequada para manter o fluxo de íons no cátodo. Contudo, demonstra-se que os íons não são suficientes em número para manter este fluxo, e portanto auto-sustentar a descarga e promover a nitretação (16,21).

Portanto, o processo responsável pela produção de cargas positivas nesta região é aquele que ocorre entre um elétron e os espécimens neutros do gás. E as cargas negativas, pela emissão de elétrons do cátodo devido ao bombardeio de partículas.

## 2. A transferência de cargas.

Um íon que chega na interface entre a incandescência negativa e o espaço escuro tem uma energia cinética negligenciável quando comparada com a queda de tensão da região do espaço escuro. Na ausência de colisões, o íon acelera através do espaço, perdendo energia potencial e colide com o substrato com uma ener-

gia equivalente à queda de tensão do espaço escuro.

Porém, normalmente os íons colidem com ou sem troca simétrica de cargas. A figura 5, ilustra este mecanismo.

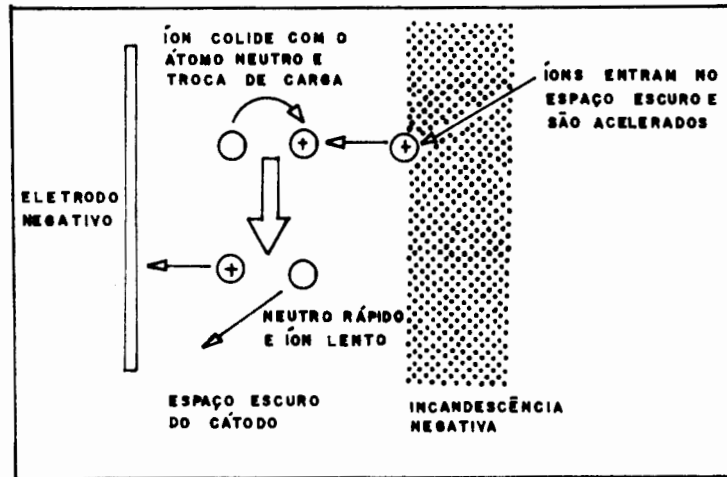


FIGURA 5. Trocas de carga no espaço escuro do cátodo (16).

Neste processo um íon colide com um átomo neutro ou uma molécula neutra e como resultado a carga é transferida, na maioria das vezes de forma simétrica (31), deixando o íon neutralizado e o átomo ionizado, segundo as reações seguintes:



Onde,  $N^+$  é um íon atômico de nitrogênio que colide com um átomo neutro de nitrogênio  $N^0$ , e forma um átomo neutro energético  $N^*$  e um íon lento  $N^+$  (reação (3)). O processo repete-se

para a reação íon-molécula neutra (reação (4)) e para a reação molécula ionizada-molécula neutra (reação (5)) (3,27,31).

Para uma descarga em  $N_2$  à 2.7 torr tem-se um livre caminho médio do íon, que troca de carga, da ordem de ( $l_i = 0.05$  cm) para a reação (4) e ( $l_i = 0.008$  cm) para a reação (5), para uma  $d_c = 0.1$  cm (27).

Neste caso, o livre caminho médio do íon ( $l_i$ ) é menor que a espessura do espaço escuro do cátodo ( $d_c$ ). Sendo assim, a possibilidade da formação de múltiplas trocas de cargas não podem ser negligenciadas (30), pois a maior parte dos íons não é capaz de alcançar o cátodo sem ter no mínimo realizado uma colisão deste tipo (31,35).

Os íons aceleram através do espaço escuro por uma curta distância antes de serem neutralizados, e após a colisão não são mais acelerados. Os novos íons gerados na colisão, por sua vez, serão acelerados em direção ao cátodo, na distância remanescente, e ambos bombardeiam o substrato para promover a sua pulverização.

Este efeito é importante no método de nitretação iônica porque modifica a distribuição de energia das partículas que bombardeiam o substrato. A distribuição de energia dos íons é influenciada não somente pela transferência de cargas, mas também pelas colisões ionizantes nesta região escura. Este efeito manifestar-se-á no processo de pulverização, o qual depende da energia das partículas.

Assim para a descarga auto-sustentar-se cada íon que é neutralizado no bombardeio deve ser substituído por outro, gerado numa colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso tal evento não ocorra, o cátodo drenará os íons da incandescência negativa, neutralizando-os, e a descarga extingue-se.

### 3.2.1.2 A região do cátodo

O cátodo representa a mais importante parte do sistema de nitretação iônica, pois neste o substrato torna-se o cátodo da descarga e é o local onde ocorrem os principais fenômenos termo-físico-químicos do processo. Estes fenômenos tem um papel significativo na manutenção da descarga e no crescimento da camada de nitretos sobre o substrato. Entre os quais destacam-se: a emissão de elétrons secundários, a dissipação de calor, a emissão de radiação eletromagnética, a pulverização da superfície, a deposição dos nitretos, a adsorção e a difusão do nitrogênio (15,18,35). Os três primeiros serão comentados a seguir, os demais eventos serão detalhados no próximo Capítulo.

#### 1. Emissão de elétrons secundários.

A colisão de uma partícula energética com a superfície de um metal, normalmente envolve a emissão de um elétron secundário, ocasionando a neutralização da partícula (íon). O número de elétrons emitidos por partícula incidente é denominado de coeficiente do elétron secundário ou produção ( $\gamma_i$ ) (3,16,18,21,29).

A emissão de elétrons secundários pode ser obtida pelo bombardeio de íons, fótons e átomos neutros (em estado excitado e fundamental) sobre superfícies metálicas (16,18).

a. Fótons: a emissão de elétrons, devido ao bombardeio de fótons, é causada pela radiação eletromagnética na frequência da luz visível e ultra-violeta, proveniente da incandescência negativa (15,18). Este processo tem uma importância secundária na nitretação, pois as taxas de produção são baixas, devido a radiação ser fraca e os fótons serem normalmente refletidos pela superfície.

b. Átomos neutros: na proximidade do cátodo, os íons colidem com os átomos neutros originando trocas de cargas. Se a

energia absorvida for suficiente, estes átomos neutros podem causar a emissão de elétrons da superfície.

A figura 6 mostra a produção de elétrons por íons e átomos neutros. Pela figura, vê-se que os elétrons emitidos devido ao bombardeio de átomos neutros são pouco importantes para a nitratação, pois a energia dos átomos neutros é de poucas unidades de elétrons-volt (16).

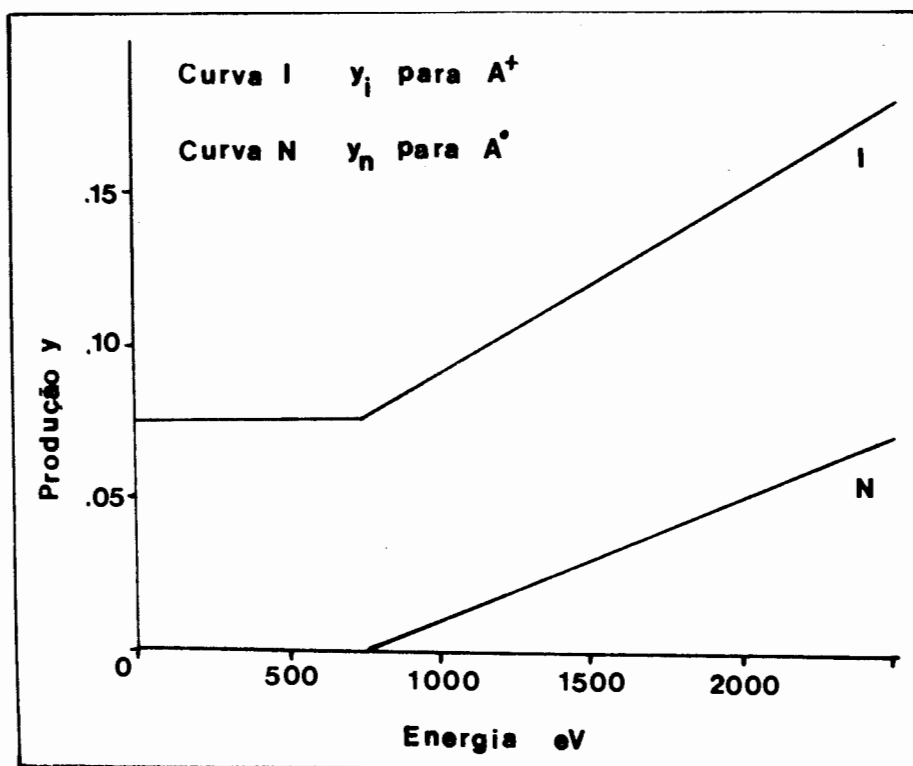


FIGURA 6. Emissão do elétron secundário como função da energia do íon de argônio e do átomo neutro bombardeando o molibdênio (16).

c. Íons: o mecanismo de emissão de elétrons do cátodo pelo bombardeio de íons deve-se à interação entre os íons positivos e a superfície do cátodo. Considerando-se que uma grande par-

cela da corrente no cátodo é formada de íons, figura 3 (e e f), um maior número de interações irá ocorrer, e portanto, um maior número de elétrons serão emitidos. A figura 6 mostra que a produção por este mecanismo é fundamental para a descarga (29,32).

Portanto, a contribuição do bombardeio de íons é fundamental para a produção de elétrons secundários para a descarga, sendo que a produção por fótons e átomos neutros contribuem adicionalmente.

## 2. Dissipação de calor.

Os íons que incidem no substrato dissipam 90% de sua energia cinética na forma de calor neste local. Parte da energia é absorvida para aquecer o substrato até a temperatura do tratamento, ao mesmo tempo que a nitretação ocorre (18). Enquanto outra parte, é dissipada por radiação para as paredes e o meio de reação, como sugere a equação 6. O restante da energia é levada pelos íons refletidos e pelos átomos pulverizados. O controle da temperatura é feito mediante a variação de corrente na descarga.

A temperatura do substrato ( $T_c$ ) pode ser obtida, segundo Petitjean et al (3), como uma função da potência da descarga, como mostra a equação abaixo:

$$P_d = V_d I_d = K T_c^4 \quad (6)$$

## 3. Emissão de radiação eletromagnética.

É ocasionada pela rápida desaceleração dos íons ao colidirem com a superfície. O espectro abrange a luz visível e ultra-violeta.

### 3.2.2 A zona da incandescência negativa.

A zona da incandescência negativa, mostrada na figura 3 (a), é a primeira região que pode ser caracterizada como plasma.

O plasma é definido, por Class (18) e Chapman (15), como sendo um gás quase-neutro consistindo de íons positivos e elétrons num mar de átomos neutros, como ilustra a figura 7.

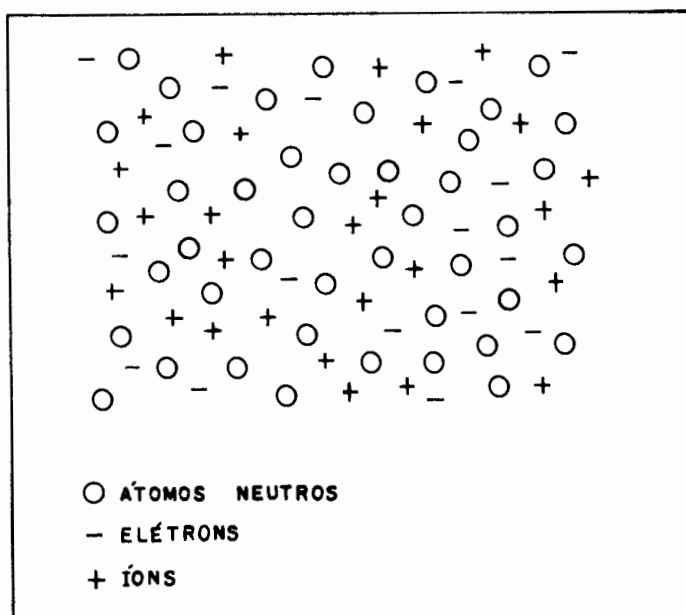


FIGURA 7. Plasma

Esta região tem uma fronteira bem definida com o espaço escuro do cátodo. É a região mais luminosa da descarga e decresce suavemente até a borda do espaço escuro de Faraday, onde fica difusa. O campo elétrico decresce linearmente do cátodo até esta zona (31).

A luminosidade é causada por elétrons energéticos, que

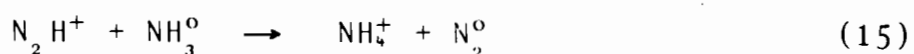
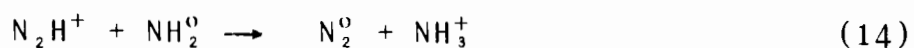
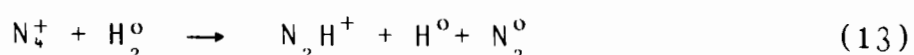
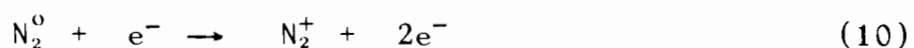
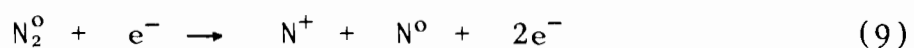


alcançam o fim do espaço escuro do cátodo, onde atingem a máxima energia, e colidem elasticamente com as espécimens neutras do gás causando a excitação e a ionização.

As taxas de ionização e excitação alcançam o valor máximo e decrescem gradualmente, até a margem do espaço escuro de Faraday. O decréscimo é devido a perda de energia dos elétrons colidentes (21)

A ionização nesta região pode ser causada por impacto de elétrons rápidos e térmicos com átomos neutros, moléculas neutras e metaestáveis do gás.

Segundo Knewstubb (34), os principais íons formados nesta zona, numa descarga em  $N_2 - H_2$ , são:



Considerando-se estas possibilidades de ionização, conclui-se que a principal fonte de ionização na descarga é obtida pelo impacto de elétrons com átomos e moléculas neutras do gás e reações molécula ionizada-molécula neutra na incandescência nega-

tiva, com possíveis contribuições adicionais de ionização por impacto de elétrons e íons no espaço escuro do cátodo (1,3,16,21,27,31,34).

## 4 - PROCESSOS CINÉTICOS DO MÉTODO DE NITRETAÇÃO

### 4.1 Reações superficiais no substrato.

Quando uma partícula energética (íon ou átomo neutro) incide sobre uma superfície sólida tem-se como resultado a ocorrência de vários eventos.

Um resumo qualitativo pode ser visto na figura 8, na qual estão representados a colisão e seus produtos.

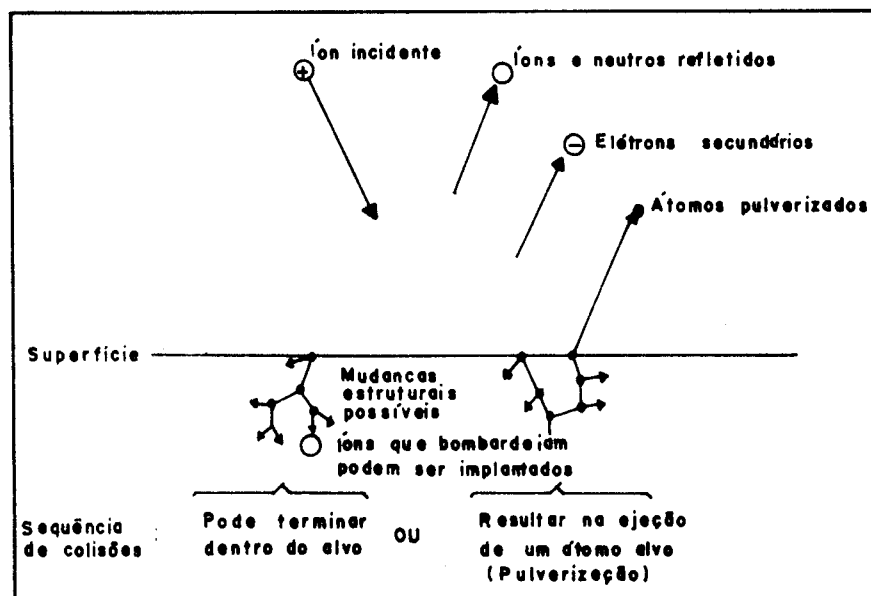


FIGURA 8. Interação do íon com uma superfície (16).

Como resultado da interação de uma partícula com a superfície do metal tem-se os seguintes fenômenos (12,16,28,29,41,42):

a. O íon incidente pode ser refletido, provavelmente neutralizado no processo.

b. O impacto do íon pode causar a emissão de um elétron na superfície metálica, chamado de elétron secundário, como comentado no Capítulo 3.

c. O íon pode ficar implantado no substrato.

d. O bombardeio pode dar início a uma série de colisões entre os átomos da rede do alvo, conduzindo a ejeção de um ou mais destes átomos (pulverização).

e. O impacto da partícula pode provocar colisões em cascata, causando um grande número de rearranjos estruturais na superfície do alvo (substrato). Estas modificações são coletivamente referenciadas como alterações das camadas superficiais (12). Estas e o bombardeio produzem uma instabilidade termodinâmica nesta região superficial, bem como alterações químicas.

Enquanto o bombardeio atuar, o equilíbrio termodinâmico e químico não pode tomar corpo, devido a rede estar continuamente sendo alterada (desintegrada pela pulverização e reintegrada pela retropulverização).

A corrente de partículas energéticas no substrato é a responsável pela interação física entre a nuvem de íons da incandescência negativa e a superfície do metal, e pelos efeitos causados na rede cristalina e química superficial (15,62,63).

Estes efeitos conjugados com a alta mobilidade da rede cristalina influenciarão na dinâmica do processo nitretante. Os principais mecanismos afetados são: a pulverização, a composição química, a adsorção e a difusão. A seguir serão analisados estes fenômenos que participam ativamente da dinâmica nitretante, para ao final do capítulo nos referenciar-mos ao método no seu espectro global.

## 4.2 O bombardeio iônico.

Na nitretação iônica a introdução de nitrogênio atômico em substratos ferrosos pode dar-se por dois processos dominantes: o bombardeio iônico e a adsorção.

O bombardeio iônico produz nitrogênio atômico por dois mecanismos. No primeiro, os íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e espaço escuro do cátodo, são acelerados para o cátodo, pela queda de tensão no espaço escuro, colidem e podem ficar implantados. No outro, os íons moleculares dissociam-se na colisão com partículas do gás de descarga ou, quando colidem com a superfície produzindo o nitrogênio atômico (15), o qual pode então ser adsorvido e difundir no substrato.

## 4.3 Pulverização

Segundo Sigmund (46), a pulverização catódica se dá por transferência de momento entre a partícula incidente e os átomos da superfície, seguida de colisões binárias sucessivas no interior do sólido próximo a esta superfície. A figura 9 ilustra o fenômeno.

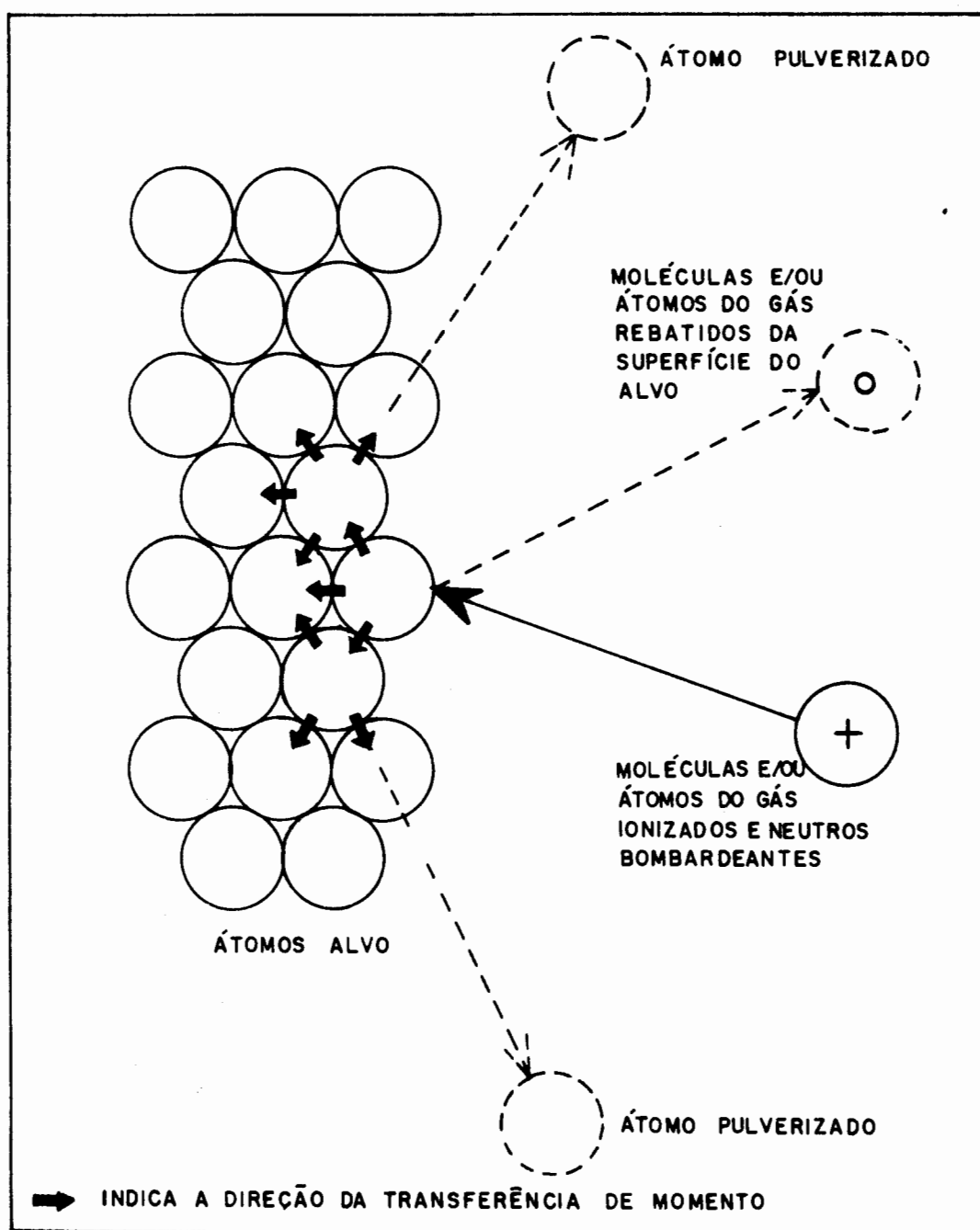


FIGURA 9. Processos de colisão na pulverização (18)

Na figura 9 observa-se que o momento é transferido na direção dos átomos que estão em contacto direto, resultando na

ejeção de átomos ao longo destas direções.

A série de colisões no substrato (íon - átomo, átomo neutro - átomo) é conhecida como colisão em cascata, como ilustra a figura 8.

Esta série de colisões entre os átomos do cátodo provoca a ejeção de átomos em estado excitado, neutralizado e raramente (menos de 5%) na forma de íons da superfície quando a energia fornecida a estes for maior que a energia de ligação do sólido (4,16,42). Se isto não ocorrer, o efeito cascata dirige-se para o interior do substrato, dissipando gradualmente sua energia em colisões eletrônicas e nucleares com a rede cristalina (12,29).

O íon incidente pode implantar-se no sólido, em profundidades que dependem das condições do bombardeamento (energia do íon, ângulo de incidência, massa do íon e material do cátodo), ou pode ser refletido (4,16,18,28).

O processo de pulverização caracteriza-se por um coeficiente denominado de produção (S), expresso em termos de átomos ejetados por partícula incidente (1,15,16,28,33).

Para o bombardeio de partículas com baixa energia ( $E \leq 1 \text{ Kev}$ ) a produção (S) tem a seguinte expressão:

$$S = 0.076 \alpha \frac{4 m_i \cdot m_a}{(m_i + m_a)^2} \cdot \frac{E}{U_0} \quad (16)$$

Onde  $\alpha$  é uma grandeza adimensional que varia entre 0 e 1.5, dependendo da relação  $m_a/m_i$  (massa do alvo/massa do íon).

Nesta equação observa-se que a produção é proporcional ao montante de energia depositada pelas partículas (E) e inversamente proporcional à energia de ligação do átomo na rede ( $U_0$ ).

Esta expressão também induz a pensar que a produção cresce linearmente com a energia, porém na prática esta linearidade mantém-se para energias até 1 Kev, acima desta a produção

torna-se relativamente constante (16,21).

Valores típicos de S para o ferro bombardeado com íons de argônio com energias de 50 a 600 eV, estão na faixa de 0.15 a 1.26 átomos por íon (12,16).

A corrente de partículas no cátodo  $I_t$  consiste de uma corrente de íons ( $I_i$ ) que chegam ao cátodo e uma corrente de elétrons ( $I_e$ ) que deixam o cátodo. Então a corrente total é dada por:

$$I_t = I_e + I_i \quad (17)$$

Por definição, a produção de elétrons secundários no cátodo é dada pela razão  $y_i = I_e/I_i$ , então pode-se escrever que:

$$I_t = I_i (1 + y_i) \quad (18)$$

Como  $y_i$  é pequeno (tipicamente entre 0.01 e 0.1), a equação (18) sugere que a corrente no cátodo é muito mais uma corrente de íons do que de elétrons, como mostra a figura 3(e). Esta corrente de íons é importante para o processo de pulverização, porque é ela quem promove a ejeção dos átomos, enquanto que a corrente de elétrons não realiza reações pulverizantes, e portanto, não influe diretamente no processo nitretante (15,16, 18,31).

A energia média dos íons que colidem no substrato, sem sofrer colisões, pode ser obtida pela seguinte expressão (64):

$$\bar{E}_i (\text{eV}) = 8.8 \cdot 10^2 \left[ \frac{2Mg^{1/2} L12^2}{1 + y} \right]^{2/5} \cdot \left[ \frac{V}{p} \right]^{2/5} \quad (19)$$

Onde  $Mg = 28g$ ,  $L12 = 4E-5 \text{ torr.cm}$ ,  $y = 0.1$ ,  $V = 0.5 \text{ kV}$ ,  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  e  $p = 7 \text{ torr}$ , assim  $\bar{E}_i = 1 \text{ eV}$ .



A energia média para os íons que trocam de carga os valores ficam entre 0.16 eV para o  $N_2^+$  e 0.75 eV para o  $N^+$  (3).

Estes valores contrastam bastante quando comparados com a energia das moléculas de amônia na nitretação convencional, onde a energia está em torno de 0.067 eV. Na nitretação convencional a energia das moléculas depende apenas da energia térmica do processo, pois não há aceleração das partículas pelo campo elétrico, não podendo portanto, haver implantação.

Os materiais empregados (aços) na produção de componentes são agregados policristalinos, com uma distribuição randômica dos cristais individuais, os quais são diferentemente orientados, isto provoca uma randomização de trajetórias de ejeção (18), e uma pulverização a diferentes taxas dos elementos constituintes do substrato. Os átomos ejetados originam-se, predominantemente, do topo da camada superficial.

A superfície do cátodo pode ser considerada como uma fonte de disposição planar de pontos, com cada fonte podendo emitir átomos, elétrons e íons neutralizados.

Como foi mencionado no Capítulo 3, a maior parcela de íons provém da incandescência negativa, porém a maioria não atinge o cátodo sem antes interagir na região do espaço escuro, em reações com transfêrencia de cargas. Estas reações diminuem a energia dos íons provocando um decréscimo na taxa de pulverização. Entretanto, as colisões com trocas de cargas produzem um fluxo de átomos neutros energéticos que colidirão com o substrato, o qual compensa na produção de átomos pulverizados (3,35,63).

As impurezas presentes no meio de reação podem depositar-se na superfície que está sendo pulverizada. Estas tendem a ser adsorvidas quimicamente pela superfície, inibindo a pulverização do substrato base, reduzindo o efeito nitretante. O processo também ejeta outros elementos e moléculas como carbono, água, nitrogênio, oxigênio e outras impurezas provenientes da contaminação superficial do substrato (4,48).

Assim, a pulverização da superfície do cátodo é um dos fenômenos responsáveis pela nitretação do metal, pois estes átomos ejetados vão a posteriori participar da formação dos nitretos, dando origem ao fenômeno da retropulverização.

#### 4.4 Retropulverização

Os átomos ejetados do substrato em estados excitados, neutros e ionizados reagem quimicamente com os átomos reativos de nitrogênio formando moléculas de nitretos de ferro ( $Fe_x N$ ), na região do cátodo (4,48).

Os átomos pulverizados da rede cristalina são lançados para a zona do cátodo, onde podem migrar para outras partes do sistema, como as paredes e o ânodo ou podem reagir e formar os nitretos, os quais podem depositar-se na superfície do substrato por um processo denominado de retropulverização. Este evento é o responsável pelo crescimento da camada de nitretos na superfície do componente (1,4,23,25), proporcionando a melhoria nas propriedades mecânicas e tribológicas do material tratado.

Em pressões acima de 0.5 torr ocorre uma forte retrodifusão dos átomos pulverizados, possibilitando que camadas de nitretos mais espessas, da ordem de 10 a 600 microns, depositem-se na superfície, dependendo do tempo e dos parâmetros utilizados no tratamento.

Em levantamentos quantitativos mostrou-se que os átomos pulverizados e os nitretos concentram-se na região do cátodo. Relacionando esta concentração em função da distância do cátodo observa-se um decaimento exponencial da concentração com o aumento da distância. Nestas condições gera-se um gradiente de potencial químico na região do cátodo, que aliado ao fluxo de partículas que se dirige para o mesmo, permite que a maior parte destes

elementos retorne ao substrato pelo fenômeno da retropulverização (23). Os nitretos depositados na superfície são adsorvidos e formam uma zona de compostos caracterizada por uma alta dureza (22, 23, 25, 35).

Uma maior queda de tensão que venha a ocorrer no espaço escuro será responsável por uma maior aceleração dos íons que entram neste espaço por difusão da região de incandescência negativa. Com isso, haverá um aumento na taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários. Quanto mais átomos são lançados, maiores são as probabilidades de reações químicas formadoras de nitretos, e portanto, sua retropulverização, com um conseqüente aumento nas taxas de deposição.

Portanto, a taxa de formação da camada de nitretos no substrato depende do montante de pulverizações. A pulverização depende da corrente de partículas e esta da corrente da descarga. Contudo, a produção também depende da energia da partícula, e deste modo, da tensão da descarga, a qual determina a queda de tensão no espaço escuro. Além de a tensão requerida para manter a corrente do sistema ser função da densidade de partículas do gás (16, 22).

#### 4.5 Adsorção.

A adsorção do nitrogênio pode dar-se por dois mecanismos. No direto o nitrogênio atômico é obtido pela dissociação das moléculas de nitrogênio ionizadas e por íons moleculares de nitrogênio e hidrogênio gerados na fase gasosa, quando colidem com a superfície (15). Alguns desses átomos são refletidos para fora da superfície, outros são adsorvidos fisicamente pela rede.

A figura 10 mostra a probabilidade de dissociação do íon  $N_2^+$  quando colide com a superfície.

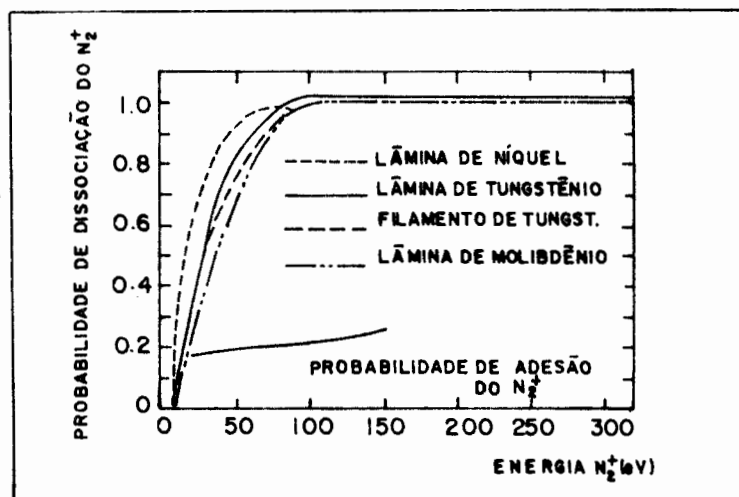
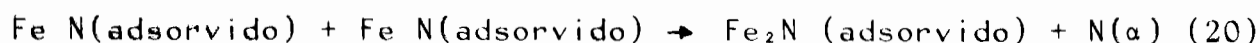


FIGURA 10. Probabilidade que um íon  $N_2^+$  seja dissociado na colisão com a superfície em relação à energia do íon (12).

A probabilidade de dissociação equivale à probabilidade do íon reagir quimicamente em consequência da colisão (12).

A figura 10 mostra que a probabilidade dos átomos de nitrogênio permanecerem aprisionados na superfície é de aproximadamente 20%, onde formam uma fina camada de nitretos. Os 80% restantes são refletidos para a fase gasosa (12).

No mecanismo indireto os átomos pulverizados reagem com o nitrogênio nas proximidades do cátodo formando nitretos ( $Fe_xN$ ). Uma parcela destes compostos retrodifundem para o substrato onde podem ser adsorvidos (15). O nitrogênio atômico é então produzido pela adsorção química do nitreto de ferro via reação:



Onde,  $N(\alpha)$  representa os átomos de nitrogênio que difundem dentro da fase alfa do ferro.

Portanto, o crescimento da camada superficial de nitretos depende em parte da capacidade da rede cristalina adsorver o nitrogênio, e por outra da retropulverização dos nitretos formados na região do cátodo, os quais vão acumulando-se durante o tempo de tratamento. Estes nitretos difundem pela interface entre a camada alterada e o substrato base não alterado, onde se fixam aumentando a concentração de átomos deste elemento (38).

O montante de nitrogênio neste local aumentará se a superfície for continuamente reabastecida de moléculas e átomos ionizados e com os nitretos depositados.

#### 4.6 Difusão.

Durante o bombardeio, os átomos do topo da superfície são continuamente removidos deixando vazios interatômicos. Aliado a este fato, um grande número de lacunas e interstícios migram do corpo do substrato para a superfície (12,41). Assim, a região superficial encontra-se em um estado de alta mobilidade química e vibracional.

Estes fenômenos associados ao efeito cascata, à adsorção, às reações químicas, à difusão e à continuidade do momento da partícula incidente são os mecanismos mais prováveis pelos quais a composição de elementos da segunda, terceira e subseqüentes camadas podem ser alteradas. Desde que, muitas das partículas pulverizadas vem do topo da camada, somente o processo de pulverização não altera significativamente a composição das camadas mais profundas, mas uma vez que tenha gerado uma alteração na composição da camada do topo, o processo difusivo influirá na composição das camadas inferiores (41).

Nestas circunstâncias, e considerando-se os mecanismos da nitretação (pulverização, reação química, adsorção e difusão) é que percebe-se como o nitrogênio penetra no substrato durante a descarga. Após o início do processo, a fase rica em nitrogênio ( $\text{FeN} - \alpha$ ), reduz-se na superfície e o nitrogênio atômico penetra pelos contornos de grão do material (39). Deste modo, o nitreto de ferro depositado pela retropulverização, que é adsorvido na superfície ao decompor-se, aumenta a concentração de nitrogênio, produzindo um gradiente de concentração de nitrogênio na interface (camada alterada-substrato base), o qual promoverá um fluxo difusivo de matéria desta região para as camadas inferiores (4, 12, 38, 39).

Ao estudar as camadas nitretadas usando microscopia eletrônica, Norén et al (39), concluiu que na nitretação iônica a difusão intersticial é predominante, porque há uma condensação homogênea de nitretos de ferro sobre a superfície. Além disso, o bombardeio iônico também provoca a pulverização simultânea do carbono da superfície, estimulando a descarbonização no contorno de grão nas proximidades da superfície, fazendo com que o nitrogênio penetre sem o efeito inibidor da formação de carbonitretos (4, 39, 48), como ocorre na nitretação convencional. Assim, uma superfície sem impurezas e com baixo conteúdo de carbono é da maior importância, pois o carbono pode formar carbonitretos e inibir a difusão do nitrogênio no corpo do substrato (29, 40, 48, 49).

Na maioria dos métodos de nitretação aparece a chamada "camada branca" que é indesejável, porque é uma camada quebradiça que se desprende do componente quando colocado em regime de trabalho. Na nitretação iônica ela também pode desenvolver-se na superfície do substrato se a taxa de deposição do nitrogênio nesta for maior do que a sua adsorção e difusão para o interior da amostra. Esta fina camada é constituída de  $\text{Fe}_4\text{N}$ , como ilustra o diagrama Fe - N do Apêndice D.

Porém, na nitretação iônica, ela pode ser controlada e

ser removida da superfície através de uma descarga com hidrogênio. Este combina com o excesso de nitrogênio formando amônia, e resultando assim, na sua remoção (4,37).

Estes efeitos conjugados têm uma acentuada influência no tempo de nitretação, pois se estes mecanismos forem afetados pelas impurezas, o tempo para atingir o efeito nitretante desejado aumenta.

#### 4.7- A dinâmica de nitretação.

A difusão termodinâmica (do gás para o metal), o bombardeio iônico do nitrogênio e a adsorção do gás foram os primeiros mecanismos sugeridos para explicar a nitretação (2,5). Embora muitas pesquisas tenham sido conduzidas no estudo da nitretação, tanto na área físico-química quanto na metalúrgica, desconheciasse qual era o mecanismo dominante na nitretação, e também quais seriam as espécies que bombardeiam o cátodo durante a descarga elétrica.

A pesquisa de Hudis (1) foi decisiva na tentativa de responder ambas as questões. Nesta foram determinadas as possíveis espécies iônicas, e discutiu-se os fenômenos separadamente.

A distribuição das espécies iônicas como função da composição do gás estão mostradas na tabela 1.

Pela tabela 1 verifica-se que para uma mistura de gás nitrogênio e argônio na nitretação, os espécimens dominantes são o  $N^+$ ,  $N_2^+$  e o  $A^+$ . Quando uma parcela de hidrogênio é adicionada o  $H$  e o  $NH_3^+$  tornam-se dominantes com uma grande redução na corrente de  $N^+$  e  $N_2^+$ . Quando estão presentes apenas o  $H_2$  e o  $N_2$ , o nitrogênio é transportado para o cátodo por íons moleculares, sendo que

a fração de íons  $N^+$  e  $N_2^+$  é uma parcela muito pequena da corrente total.

Espécimens	$p N_2$	1.2	1.2	1.2
	$p A$	0	4.0	4.8
	$p H_2$	4.8	0.8	0
		(Torr)	(Torr)	(Torr)
$H^+$		86.2	78.6	0
$N^+$		0.05	1.8	48.6
$NH^+$		0.16	4.3	0
$NH_2^+$		1.62	3.4	0
$NH_3^+$		6.8	7.0	0
$NH_4^+$		2.8	2.9	0
$NH_5^+$		0.5	0.1	0
$N_2^+$		0.02	0.1	18.3
$N_2 H_2^+$		1.04	0.64	0
$A^+$		0	1.2	32.7
$N_3^+$		0	0.01	0.2
$N^+ + N_2^+ + N_3^+$		0.07	1.91	67.1
$NH^+ + NH_2^+ + NH_3^+ +$				
$NH_4^+ + NH_5^+ + N_2 H_2^+$		12.92	18.34	0

TABELA 1. Distribuição iônica no cátodo (%) como função da composição do gás (1).

Tibbetts (24) em suas experiências usou uma grade próximo ao cátodo para repelir os íons positivos da superfície da amostra, não permitindo, desta forma, que alcancem o cátodo.



Mostrou que o aço poderia ser nitretado em uma mistura de  $N_2 - H_2$ , apenas com espécimens neutras, especialmente o átomo neutro de nitrogênio. A figura 11 mostra os resultados obtidos.

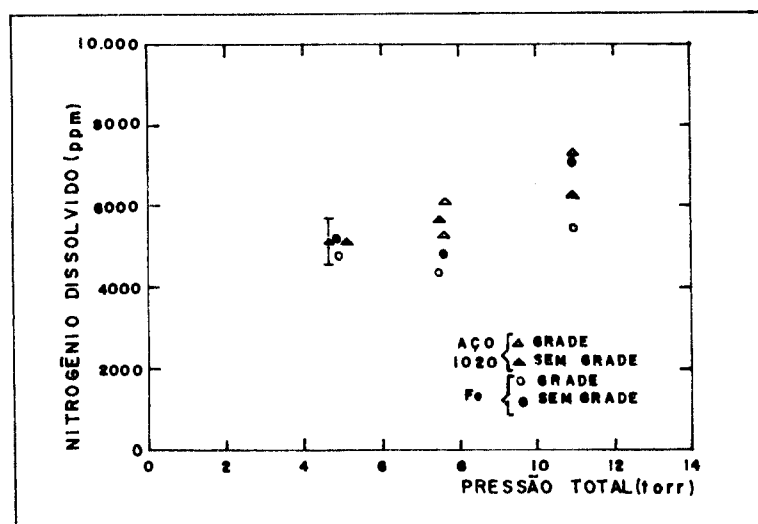


FIGURA 11. Concentração de nitrogênio no ferro e no aço depois de nitretado por 1 hora a  $516\text{ }^{\circ}\text{C}$  (24).

Estas duas experiências mostram que as principais espécimens que bombardeiam o cátodo, num plasma de  $N_2 - H_2$ , são os íons atômicos de hidrogênio, átomos neutros energéticos de nitrogênio e íons moleculares. Um acréscimo na relação entre átomos neutros e íons moleculares ocorre, devido a maioria destes espécimens serem dissociados e neutralizados antes de alcançar o cátodo. Este fenômeno de troca de cargas, como mencionado no Capítulo anterior, tem uma grande probabilidade de ocorrer, porque os íons moleculares têm um livre caminho médio curto ( $l_i \ll d_c$ ) (3,35,62).

Como observa se na tabela 1, a composição do gás tem um

grande efeito na nitretação iônica. Empiricamente, uma mistura de  $N_2$  e  $H_2$  tem produzido os melhores resultados nitretantes.

Se o hidrogênio é substituído por argônio, ou qualquer gás nobre, a profundidade e a dureza da camada decrescem (1,15). Os dados da figura 12, ilustram este fato.

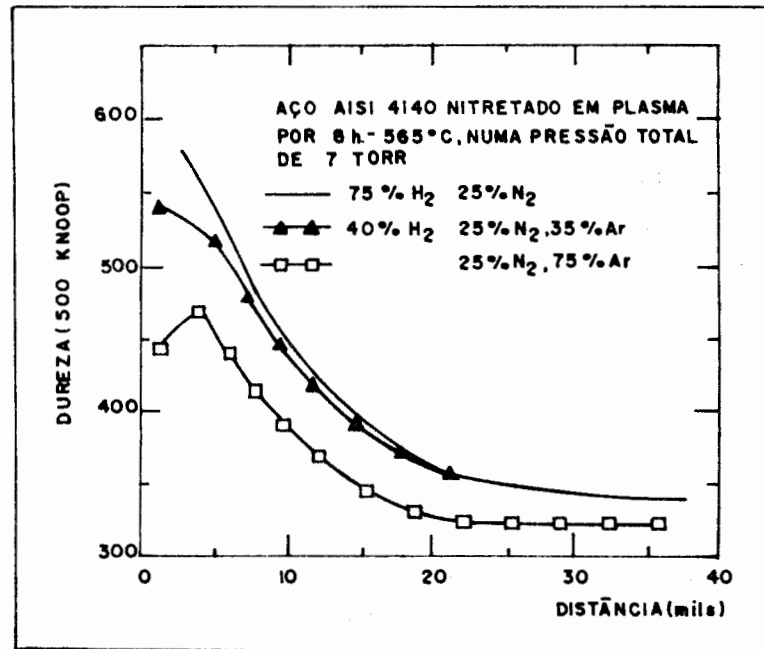


FIGURA 12. Efeitos da composição do gás e a dureza produzida pela nitretação iônica (15).

Na temperatura de nitretação (450 a 550 °C), os nitretos de ferro (Fe N) retropulverizados, depositados na superfície do substrato, são instáveis e se decompõe formando  $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$  (48), como ilustra a figura 13.

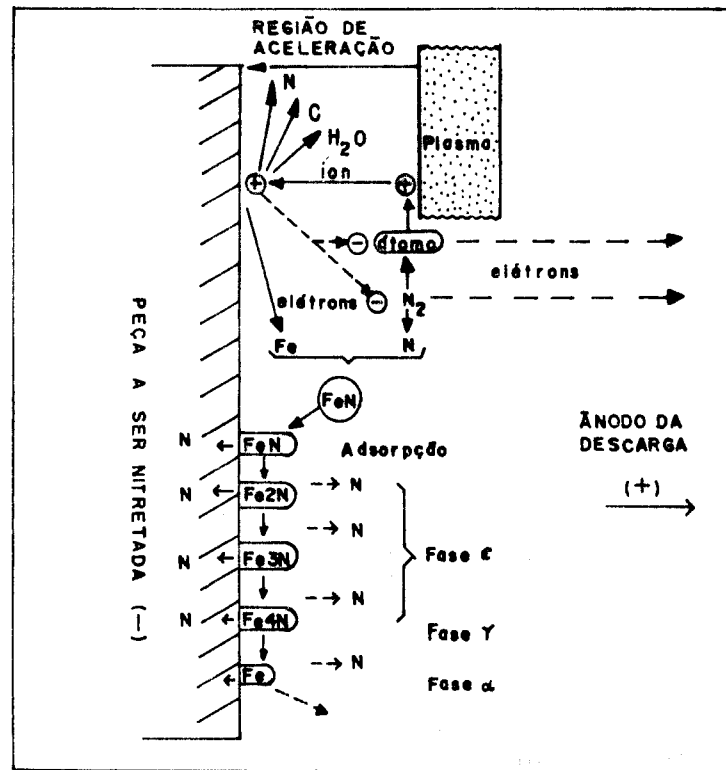


FIGURA 13. Possíveis reações físico químicas na superfície do substrato a ser nitretado (20).

Neste processo há liberação de nitrogênio, que difunde no substrato, penetrando o ou retornando à descarga.

Os fenômenos que provavelmente são responsáveis pelo decaimento do Fe N, segundo Kolbel (22), são:

a. Os nitretos não entram em equilíbrio químico com o ferro alfa do substrato, pois a concentração dos vários nitretos na superfície não são iguais. As distribuições destes em diferentes concentrações na fase alfa, não permite uma igualdade de potenciais químicos no substrato, e portanto, não se atinge o equilíbrio químico.

b. Não existe equilíbrio termodinâmico entre o plasma

de nitretação e a superfície do substrato, porque a temperatura não é a mesma em todos os pontos do sistema. A temperatura do substrato não é a mesma do ânodo e nem a do plasma, isto significa que existem gradientes de temperatura no interior do reator. Estes fatos contrastam com o conceito de equilíbrio termodinâmico, o qual nas suas premissas considera que para haver equilíbrio o sistema deve estar isento de campos de força e gradientes de temperatura.

c. No processo de pulverização catódica, o nitrogênio é mais facilmente pulverizado que o ferro.

Os dados mostrados na figura 12 podem ser interpretados baseados nos dois modelos que buscam explicar o método de nitretação como será mostrado a seguir:

#### 1. O modelo da adsorção.

Admite que para uma superfície absorver um elemento químico, é necessário que esta esteja limpa e que o hidrogênio seja o agente de limpeza superficial, removendo os óxidos (22). Quando o hidrogênio é trocado por argônio, as impurezas adsorvidas formam uma camada sobre o substrato, ao longo do tempo, reduzindo a pulverização e a adsorção do nitrogênio, e portanto, o poder nitretante e a dureza decrescem (figura 12).

Convém mencionar que o hidrogênio atua também como agente removedor da camada branca e pulverizador. Uma parcela de H pode ser adsorvida pela rede e re-emitida pelo bombardeio, e a maior parte é refletida na superfície.

Este modelo também admite que a temperatura e a pressão do sistema são constantes durante o tratamento, e desta forma não afetariam o fenômeno da adsorção.

Se somente com a adsorção direta explicasse a nitretação iônica, então uma amostra imersa em um plasma de RF de  $N_2 - H_2$  seria nitretada. Porém, o estudo experimental de Hudis (1) demonstrou que nestas condições a amostra não nitreta. Portanto,

uma corrente no cátodo é necessária para a nitretação, como ilustra a figura 14.

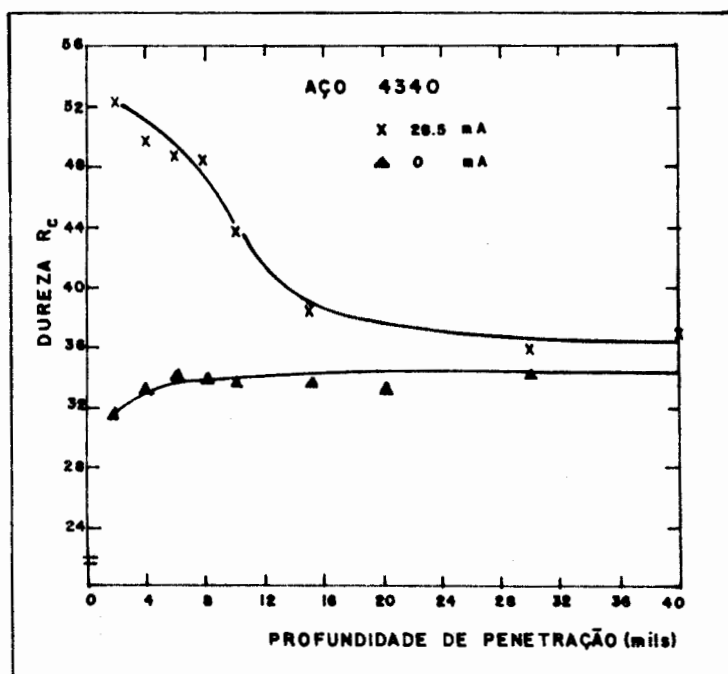


FIGURA 14. Perfis de dureza em relação à profundidade (1).

Uma amostra foi nitretada com 0 mA somente com RF, a mesma amostra foi nitretada num potencial DC com 28 mA, ambas a 500 °C por 6 horas num plasma  $N_2-H_2$ . Observa-se na figura 14 que a amostra que estava sobre a ação de uma corrente nitretou e apresentou um acréscimo na dureza, enquanto a outra não.

Se adsorção indireta explica o fenômeno, então uma pequena mudança na corrente teria um grande efeito nos resultados nitretantes. Porém, este efeito não tem sido observado experimentalmente (15).

Na nitretação a adsorção indireta ou química é dominante, pois os resultados dos mecanismos de adsorção conduzem a uma

reação química na superfície como consequência do fenômeno.

Através de análises por espectroscopia de massa, Hudis (1) concluiu que para certos aços (4140 e 4340) a adsorção não é o mecanismo dominante na nitretação, e que o processo de nitretação ocorre, principalmente, devido ao bombardeio iônico e reação química na superfície (20).

Portanto, conclui-se que somente a adsorção não explica os efeitos produzidos pela nitretação.

## 2. O modelo do bombardeio molecular iônico.

Este modelo proposto por Hudis (1), no qual íons moleculares seriam os responsáveis pelo maior efeito na nitretação, seria válido se não fosse possível nitretar uma amostra com apenas átomos neutros de nitrogênio, como demonstrado por Tibbetts (24).

Desta forma, o bombardeio iônico também não explica o fenômeno da nitretação.

Conclui-se que a nitretação não é resultado apenas da implantação direta dos íons de nitrogênio no substrato, mas, principalmente, de uma relação entre os mecanismos: bombardeio iônico e neutro, pulverização, reação química no meio gasoso, retropulverização, reação química na superfície, adsorção e difusão, os quais ocorrem de maneira intermitente, durante todo o tempo de exposição ao tratamento no plasma (1,4,15,23), e possibilitam o transporte do nitrogênio da fase gasosa para o interior do substrato.

A relação entre estes mecanismos depende diretamente dos parâmetros do processo, tais como: a composição dos gases e suas pressões parciais, a temperatura do plasma e do substrato, a densidade de corrente no cátodo e queda de tensão no espaço escuro do cátodo.

A combinação destes parâmetros com aqueles mecanismos são os responsáveis pela nitretação do material, sendo que os

resultados obtidos não são função apenas de um ou outro mecanismo dominante, mas sim, de uma conjugação dos vários fenômenos. Estes permitem a introdução do nitrogênio e o desenvolvimento da camada de nitretos no substrato.

## 5 - O MODELO MATEMÁTICO DA CINÉTICA DA NITRETAÇÃO

Para a descrição matemática do método de nitretação iônica considerou-se a divisão do problema em duas regiões. A primeira, considera a região externa do substrato e a segunda da superfície para o interior.

Será feito um balanço de matéria, de acordo com os fenômenos ocorridos na primeira região, buscando apresentar um modelo dinâmico qualitativo da nitretação. Uma avaliação quantitativa não será realizada nesta primeira região.

A segunda região será analisada no item seguinte (5.2).

### 5.1 Modelo cinético superficial.

O modelo aqui proposto considera os principais eventos que agem na nitretação iônica na zona externa do substrato, ilustrados na figura 15.

As hipóteses assumidas na concepção do modelo são as seguintes:

1 - O modelo é apropriado para sistemas pulverizantes DC que ocorre entre placas paralelas. Considerou-se que a maior parte dos espécimens ionizados originam-se na incandescência negativa, e são acelerados em direção ao cátodo pelo campo elétrico do espaço escuro. Em sua trajetória, atravessam um meio composto de átomos reativos e neutros. No impacto com a superfície, e em



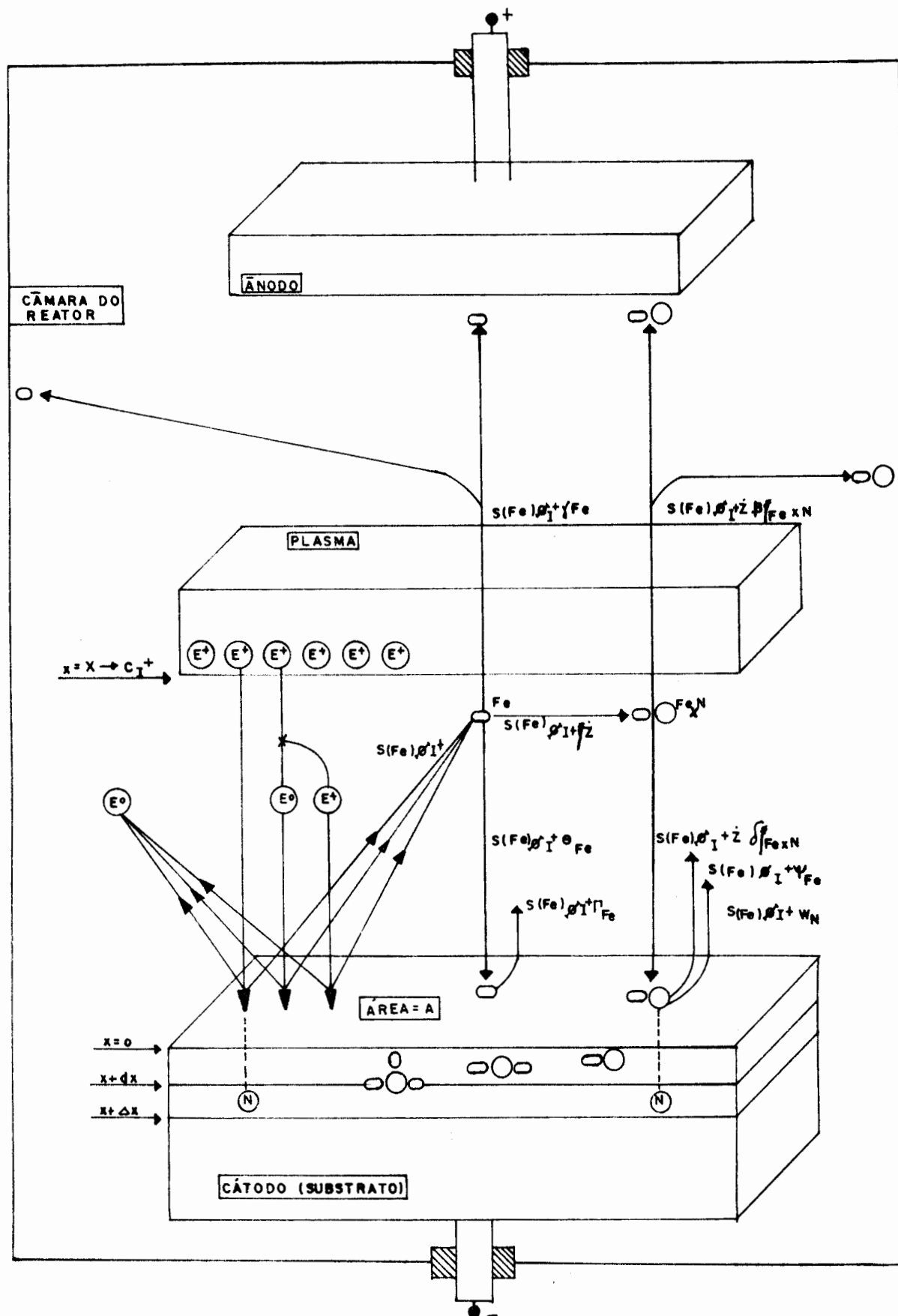


FIGURA 15. Eventos computados na elaboração do modelo cinético da nitretação.

sua viagem participam de numerosos eventos, como os mencionados nos capítulos anteriores.

2 - Admite-se que a superfície do substrato ( $x = 0$ ) é bombardeada, por uma corrente de íons moleculares ( $\sum_{n=1}^5 NH_n^+ + N_2^+ H_2^+ + N_2^+ + N_3^+$ ), átomos ionizados ( $\sum N^+ + H^+$ ) e por átomos neutros energéticos ( $\sum N^* + H^*$ ), segundo Tibbetts (24), Keller et al (25) e Hudis (1).

Ao conjunto de íons moleculares denominaremos de  $Im^+$ , aos átomos ionizados de  $Ia$ , e aos átomos neutros de  $In^*$ , sendo que o conjunto dos espécimens será mencionado como  $I^+$ :

$$I^+ = Im^+ + Ia^+ + In^* \quad (21)$$

3 - Os espécimens que colidem com o substrato podem, segundo Keller (25), ser subdivididos em quatro grupos, como ilustrados na figura 16.

a. Espécimens ionizados gerados na incandescência negativa que atravessam o espaço escuro do cátodo sem sofrer colisões ou trocar de carga. Estes têm maior energia que os demais, e possivelmente ficam implantados (figura 16 (1)).

b. Espécimens ionizados gerados em algum local do espaço escuro, produzidos por troca de carga (figura 16 (2)).

c. Espécimens neutros energéticos produzidos por trocas de cargas com íons originados na incandescência negativa, na região do espaço escuro (figura 16 (3)).

d. Espécimens neutros energéticos produzidos por trocas de carga secundárias no espaço escuro (figura 16 (4)) (16,23,35).

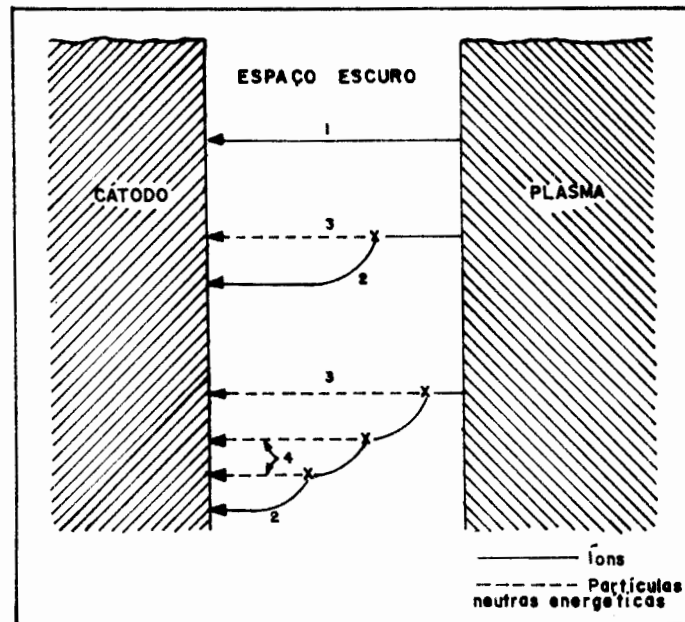


FIGURA 16. Espécimens energéticos que colidem no substrato (25).

4 - Supõe-se que a concentração de espécimens ionizados em  $x = X$  seja constante e igual a  $C_{I^+}$ .

Admite-se constante porque é necessário um número mínimo de íons produzidos por segundo, por centímetro quadrado, para manter a descarga. Portanto, para um regime permanente, sem variação de corrente no processo, a concentração é constante.

5 - Os espécimens  $I^+$  migram por difusão da região da incandescência negativa, aceleram na região do espaço escuro e bombardeiam o cátodo dando ascensão ao processo de pulverização.

Esta região estende-se de  $x = 0$  até a borda da incandescência negativa onde  $x = X$ .

6 - Denominando  $\phi_{I^+}$  como o fluxo de espécimens  $I^+$  (número)

que incide numa unidade de área A de todas as direções num tempo t, temos (35):

$$\phi_{|+} = n_{|+} \cdot \bar{v}_{|+} \quad (\text{número de espécimens/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (22)$$

sendo que  $n_{|+}$  é a densidade do conjunto de espécimens ( número de íons e neutros/cm<sup>3</sup>) e  $\bar{v}_{|+}$  a velocidade média dos mesmos (cm/s).

7 - O material do substrato é aço e sua composição é policristalina, porém, o elemento de maior percentagem na liga é o ferro. Assumir-se-á que somente os átomos de ferro são pulverizados da superfície pelo fluxo de espécimens incidentes.

A região de onde os átomos são ejetados compõe a parte do topo da superfície e algumas camadas abaixo desta, visto que, as camadas alteradas no bombardeio serão aquelas expostas ao meio de reação, segundo Winters (12). Assim, tem-se que a produção na pulverização é dada por um coeficiente S(Fe):

$$S(\text{Fe}) = \frac{\text{número de átomos de Ferro ejetados da superfície}}{\text{espécime incidente na superfície}}$$

Logo,  $S(\text{Fe}) \phi_{|+}$  é o número de átomos ejetados da superfície do substrato, numa unidade de área A, em todas as direções em um tempo t (41).

8 - Considerando que os átomos ejetados da superfície podem ter três destinos diferentes, envolvendo o retroespalhamento do material emitido, a parcela de material que é transportado para o ânodo e as paredes do reator e a parcela que reage quimicamente e forma nitretos, como ilustra a figura 15, tem-se o se-

seguinte balanço:

$$\begin{aligned} (\text{átomos de ferro ejetados}) &= (\text{átomos de ferro perdidos}) + \\ &+ (\text{átomos de ferro que retornam}) \\ &+ (\text{átomos de ferro que reagem e} \\ &\quad \text{formam nitretos}) \end{aligned}$$

ou seja:

$$S(\text{Fe}) \phi_{I+} = \left( \gamma_{\text{Fe}} + \theta_{\text{Fe}} + |\dot{Z}_{\text{Fe}}| \right) S(\text{Fe}) \phi_{I+} \quad (23)$$

sendo que:

$S(\text{Fe}) \phi_{I+} \gamma_{\text{Fe}}$  é a parcela de átomos que não reage e nem retorna à superfície, e são transportadas para o ânodo e paredes da câmara, onde ficam depositados. Denominaremos esta parcela de coeficiente de perdas de ferro.

$S(\text{Fe}) \phi_{I+} \theta_{\text{Fe}}$  é a parcela de átomos ejetados que retornam a superfície do substrato. Denominaremos esta parcela de coeficiente de deposição de átomos de ferro.

$S(\text{Fe}) \phi_{I+} |\dot{Z}_{\text{Fe}}|$  é a parcela de átomos de ferro que participa de uma reação química com o nitrogênio do meio de reação e forma nitretos. Denominaremos esta parcela de coeficiente de formação de nitretos.

9 - Representando por  $\dot{Z}$  a taxa de reações químicas entre os átomos de ferro ejetados da superfície em estado excitado, neutro, e uma parte em forma de íons e os espécimens do meio (principalmente o N e N<sup>+</sup>), formando nitretos, tem-se:

$$|\dot{Z}| = \phi_{I^+} \sigma_{\text{Fe-N}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \quad (\text{reações/cm}^3 \text{s}) \quad (24)$$

Onde  $\sigma_{\text{Fe-N}}$  é a secção de choque de absorção,  $C_{\text{Fe}}$  é a concentração de átomos de ferro no meio que não retornaram ao cátodo e nem foram perdidos e  $C_{\text{N}}$  a concentração de nitrogênio no meio ( $\text{N}$  e  $\text{N}^+$ ).

10 - Pela figura 15 vê-se que o coeficiente de formação de nitretos subdivide-se em duas parcelas:

a. Uma de nitretos que são perdidos para o meio, ou seja, coeficiente de perda de nitretos :

$$S(\text{Fe})\phi_{I^+} + |\beta| \dot{Z}_{\text{Fe}_x\text{N}} \quad (24a)$$

b. Outra de nitretos depositados pela retrodifusão, ou seja, coeficiente de nitretos depositados :

$$S(\text{Fe})\phi_{I^+} + |\delta| \dot{Z}_{\text{Fe}_x\text{N}} \quad (24b)$$

A re-emissão do material depositado, tanto o ferro como o nitrogênio, pode ocorrer, tendo-se que considerar este coeficiente, assim tem-se:

c. A taxa de re-emissão do ferro depositado:

$$S(\text{Fe})\phi_{\text{I}+} \quad r_{\text{Fe}} \quad (24c)$$

d. A taxa de re-emissão do ferro, depois de ter formado o nitreto e ter sido depositado:

$$S(\text{Fe})\phi_{\text{I}+} \quad \psi_{\text{Fe}} \quad (24d)$$

e. A taxa de re-emissão do nitrogênio da superfície:

$$S(\text{Fe})\phi_{\text{I}+} \quad \omega_{\text{N}} \quad (24e)$$

Convém observar que os coeficientes de re-emissão da superfície são devidos ao bombardeio contínuo durante o tratamento. Estes coeficientes expressam numericamente as partículas que são re-ejetadas para a zona do cátodo e reiniciam todo o ciclo cinético do processo.

Considerando-se a região no intervalo  $(0, X)$ , ou seja, da superfície a borda da incandescência negativa, tem-se o balanço de ferro nesta região:

$$\begin{aligned} (\text{Variação da concentração de ferro em } (0, X)) &= \\ &= (\text{produção de átomos de ferro}) - \\ &- (\text{coeficiente de perdas de ferro}) + \\ &+ (\text{coeficiente de deposição de ferro}) + \\ &+ (\text{coeficiente de formação de nitretos}) + \\ &+ (\text{coeficiente de re-emissão de ferro}) + \\ &+ (\text{coeficiente de re-emissão de ferro } (\text{Fe}_x\text{N})) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Fe}}{dx} = & (S(Fe) \phi_{I+}) - (S(Fe) \phi_{I+} + \gamma_{Fe}) + (S(Fe) \phi_{I+} + \theta_{Fe}) + \\ & + (S(Fe) \phi_{I+} + \zeta) + (S(Fe) \phi_{I+} + \Gamma_{Fe}) + (S(Fe) \phi_{I+} + \Psi_{Fe}) \end{aligned} \quad (24f)$$

ou ainda:

$$\frac{dC_{Fe}}{dx(0,X)} = S(Fe) \phi_{I+} (1 - \gamma_{Fe} + \theta_{Fe} + \zeta_{Fe} + \Gamma_{Fe} + \Psi_{Fe}) \quad (24g)$$

11. Realizando-se um balanço de matéria na região (0,X),  
obtem-se que:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Variação da concentração} \\ \text{de nitretos em } (0,X) \text{ em} \\ \text{relação ao tempo} \end{array} \right| =$$

$$\begin{aligned} = & ( \text{coeficiente de produção de nitretos} ) + \\ & + ( \text{coeficiente de nitretos depositados} ) - \\ & - ( \text{coeficiente de perdas de nitretos} ) + \\ & + ( \text{coeficiente de re-emissão de Fe e N} ) - \\ & - ( \text{taxa de variação de concentração de ferro} \\ & \text{em } x(0,X) ) \end{aligned}$$



$$\frac{dC_{Fe N}}{dt} = S(Fe) \phi_I + (1 - \beta \dot{Z}_{Fe N} + \delta \dot{Z}_{Fe N} + \psi_{Fe} + \omega_N) - D \frac{d^2 C_{Fe}}{dx^2} \quad (25)$$

## 5.2 A nitretação como processo de difusão.

A segunda região, considerada na descrição do modelo matemático da cinética nitretante, está compreendida entre a superfície ( $x = 0$ ) e uma distância ( $x + \Delta x$ ) abaixo desta. Este intervalo está relacionado diretamente com as camadas alteradas, a adsorção e a difusão do nitrogênio atômico.

Aqui, o modelo deriva dos pressupostos anteriores, e considera que a quantidade de nitrogênio que difunde no substrato é proporcional à quantidade de nitretos acumulados e adsorvidos durante o tratamento, e a quantidade de nitrogênio que foi implantado, assim:

$$\begin{aligned} & \text{( taxa de acumulação de nitrogênio no substrato )} = \\ & = \text{( coeficiente de deposição de nitretos )} - \\ & - \text{( coeficiente de re-emissão de nitrogênio } \\ & \quad \text{dos nitretos depositados )} \\ & + \text{( coeficiente de íons implantados )} \end{aligned}$$

ou seja:

$$\begin{aligned} \text{Nitrogênio acumulado} = S(Fe) \phi_I + \delta \dot{Z}_{Fe N} - S(Fe) \phi_I + \omega_N + \\ + I_{N^+} \end{aligned} \quad (26a)$$

$$\frac{dC_{Na}}{dx(0,x)} = S(Fe) \phi_{I^+} ( | \delta \dot{Z}_{Fe} N^{-\omega N} + I_{N^+} ) \quad (26b)$$

Desta equação, podemos dizer que a variação da concentração de nitrogênio com o tempo, no substrato, pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$\frac{dC_N}{dt} = - D \frac{d^2 C_{Na}}{dx^2(0, x+\Delta x)} \quad (26c)$$

Portanto, chega-se a uma equação unidimensional, que relaciona a variação de concentração de átomos de nitrogênio com o tempo e a profundidade. Esta é a equação básica da difusão (2ª Lei de Fick) e, portanto, o processo de nitretação será agora analisado como um processo difusivo. No capítulo posterior serão confrontados os resultados obtidos experimentalmente com os teóricos aqui propostos.

A segunda lei de Fick descreve a variação da concentração das partículas que difundem no espaço e no tempo.

Se o coeficiente de difusão for independente da concentração, a equação da difusão é definida como:

$$\frac{dC}{dt} = - D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (27)$$

A solução apresentada a seguir refere-se à difusão unidimensional, em regime transitório para sólidos semi-infinitos, segundo Bokshtein (43) e Szekely (44).

Considerando-se o coeficiente de difusão independente da

concentração, e a concentração na superfície do aço constante e igual ao valor de equilíbrio desde o início da nitretação, nas seguintes condições de contorno:

a. Para  $x=0$ ,  $C(0,t) = C_f$ , qualquer que seja  $t$ ,

b. Para  $t=0$ ,  $C(x,0) = C_i$ , qualquer que seja  $x$ ,

$C_f$  - concentração de nitrogênio na superfície (concentração final de equilíbrio químico com o meio ambiente).

$C_i$  - concentração inicial de nitrogênio no aço.

A solução da equação de Fick (27) que satisfaz as condições nas fronteiras é:

$$C(x,t) = C_i + (C_f - C_i) (1 - \operatorname{erfc}(y)) \quad (28)$$

onde:  $y = x / 2 (Dt)^{1/2} \quad (29)$

e

$$\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{x/2(Dt)^{1/2}} e^{-z^2} dz \quad (30)$$

Sendo  $C(x,t)$  é a concentração de nitrogênio a uma distância  $x$  da superfície num tempo  $t$  de nitretação.

## 6 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Das três séries de experiências realizadas, em duas utilizou-se o aço-liga VW-9 (aço ferramenta para trabalho a quente) e em outra o aço AISI 4140 (aço de construção). As composições químicas foram obtidas por análise de Espectrofotometria de AA-1275 e Leco CS- 244 (realizada no Laboratório de Metalurgia da UFRGS), e estão relacionadas abaixo:

### Aço VW-9

Elemento	C	S	Mn	Cr	V	Mo	Si	Ni	Cu	W	Co	Fe
%	.29	.022	.31	2.5	.22	.22	.22	.18	.62	9.25	.1	86.62

### Aço AISI 4140

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	Ni	V	Ti	Fe
%	.37	.32	.95	1.13	.23	.042	.11	.01	.01	96.82

Foram escolhidos estes aços por serem comumente empregados na fabricação de vários componentes mecânicos e apresentarem uma composição química apropriada para a nitretação iônica.

Dentre as várias referências (1,2,3,4,10,14,24,26,49) que apresentam parâmetros para a nitretação optou-se pelos valores mais amplamente utilizados neste tipo de tratamento e compo-

sição química.

Os parâmetros comumente usados são os seguintes:

- a. Tensão: em torno de 500 volts.
- b. Densidade de corrente: variação entre 1 e 100 mA/cm<sup>2</sup>, dependendo da configuração do reator, dimensão da amostra e da temperatura.
- c. Temperatura: em torno de 500 °C.
- d. Pressão total no reator: entre 1 e 10 torr, numa pressão parcial que pode variar entre 10 a 25% - 90 a 75% de N<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>, respectivamente.

Os valores utilizados nos experimentos realizados para este trabalho estão relacionados nas tabelas deste capítulo e nas figuras do capítulo 7.

O objetivo das presentes experiências, a partir da escolha dos parâmetros, é nitretar os corpos de prova observando a formação das camadas e seu endurecimento. A temperatura escolhida de 500 °C assegura a nitretação do aço sem prejudicar o núcleo. Porém, em uma série de experiências as temperaturas foram alteradas para 400 °C e 600 °C, com as quais desejava-se observar a influência da temperatura no tratamento.

Foram preparados dez corpos de prova do aço VW-9 e quatro do aço AISI 4140.

Antes do tratamento, os corpos de prova foram preparados observando-se os seguintes itens:

- a. As amostras foram lixadas externamente.
- b. Desengraxadas.
- c. Lavadas em água corrente.
- d. Banhadas em ácido oxálico.
- e. Lavadas em água corrente.
- f. Limpas com éter de petróleo.
- g. Secas.

Desta forma, remove-se a camada superficial de óxidos, graxas e outras impurezas.

Convém salientar que não somente os corpos de prova devem estar isentos de oxidações, óleos e outros agentes nocivos ao tratamento. As partes do equipamento (bomba de vácuo, reator, eletrodos e termopar) que ficam expostos diretamente ao plasma devem estar devidamente limpas, para evitar a contaminação do corpo de prova por impurezas destas partes.

A bomba de vácuo foi limpa com acetona e éter de petróleo para remover o material depositado e poeira. Após foi colocado o óleo novo. As camadas de material depositado no reator, eletrodos e termopar foram retiradas com ácido oxálico e banhadas em éter de petróleo.

Estando o equipamento e o corpo de prova preparados, este é montado no suporte (cátodo) e o termopar é fixado no mesmo.

A seguir, a bomba de vácuo é acionada para baixar a pressão no interior da câmara de reação até uma pressão de aproximadamente 0.08 torr, com impurezas de menos de 21% de  $O_2$ .

Na descarga elétrica em  $N_2 - H_2$  as impurezas de  $O_2$  são da ordem de menos de 20 ppm para gases não puros.

O tempo médio para atingir aquele valor de pressão é da ordem de 30 minutos.

A partir deste ponto inicia-se o tratamento nitretante. Os eletrodos são conectados à fonte de potência DC. Os medidores de tensão, corrente, temperatura e de pressão são ligados.

Injeta-se o hidrogênio no reator até alcançar uma pressão menor ou igual a 0.5 torr.

Nesta pressão liga-se a fonte de potência e aumenta-se gradativamente a tensão e a corrente entre os eletrodos até atingir um valor entre 500 e 650 V, dependendo da pressão. Entre estes valores de tensão ocorre a ruptura da rigidez dielétrica do gás.

O hidrogênio nesta pressão funciona como um agente de

limpeza gasosa da superfície da amostra, ao mesmo tempo que promove o aquecimento da mesma. Este efeito é observado pelo faiscamento e instabilidade na descarga. Estas condições são mantidas durante uns 10 a 15 minutos. Após o qual a descarga estabiliza-se.

Um sistema composto de um relé contactor protege eletricamente a bomba de vácuo e a fonte de potência contra as possíveis anomalias elétricas.

Terminada a limpeza gasosa e estando a amostra aquecida ajusta-se a pressão do hidrogênio para o valor de tratamento e injeta-se o nitrogênio na sua respectiva pressão. Os parâmetros experimentais dependem do tipo de aço, composição química e da profundidade de camada que se deseja alcançar. Aqueles devem manter-se constantes durante todo o tempo de tratamento. O ajuste foi feito manualmente, porém pode ser regulado por um controlador eletrônico realimentado.

O controle de temperatura no interior do reator foi feito com o auxílio de um termopar "cromel/alumel", acoplado a um medidor de milivolts "Micronta - esc. vdc = 1" que foi utilizado como indicador de temperatura.

A temperatura no interior do reator oscilou entre 500 +/- 10 °C, 400 +/- 10 °C e 600 +/- 10 °C para cada série de experiências. Sendo que o tempo para a estabilização nestas temperaturas varia entre 5 e 10 minutos.

Ao término do tratamento desconecta-se a fonte e deixa-se o corpo de prova esfriar na atmosfera nitretante até alcançar a temperatura ambiente. O tempo médio de resfriamento é de 10 minutos. Este resfriamento em atmosfera nitretante é realizado para evitar a oxidação das amostras quando da abertura da válvula de entrada de ar no reator.

Na primeira série de experiências com o aço VW-9, os corpos de prova foram nitretados nas seguintes condições:

Amostra nº	Tempo h	Corrente mA	Tensão V	Temperatura °C	Área cm <sup>2</sup>	PH <sub>2</sub> Torr	PN <sub>2</sub>	Jc mA/cm <sup>2</sup>
1	5	185	430	500	24.2	6	2	7.6
2	10	185	450	500	19.1	6	2	9.7
3	15	180	430	500	19.9	6	2	9.0
4	20	180	450	500	20.9	6	2	8.6
5	25	180	440	500	20.0	6	2	9.0
6	30	135	580	500	14.1	6	2	9.6

TABELA 2: Condições experimentais da nitretação iônica do aço VW-9 (série número 1).

Nesta primeira série de experiências seis amostras foram nitretadas em seis tempos diferentes a uma temperatura de 500 °C, numa pressão total de 8 torr com 25% N<sub>2</sub> e 75% H<sub>2</sub> durante todo o tempo de tratamento.

Na tabela 2 estão também relacionadas as áreas dos corpos de prova, assim como as densidades de corrente (Jc) incidentes sobre cada uma.

Ocorreram variações na tensão, corrente e densidade de corrente devido às diferenças de áreas das amostras, de espaçamento ânodo-cátodo, as quais modificaram as tensões e correntes requeridas para manter as amostras cobertas pelo plasma nitretante.

Realizando-se uma média para as tensões e densidades de corrente, nesta primeira série, encontramos valores da ordem de 460 volts e 9 mA/cm<sup>2</sup>. Estes valores indicam que obteve-se uma densidade média de potência consumida por amostra da ordem de 4 W/cm<sup>2</sup>. Sendo a média das áreas das amostras de 20 cm<sup>2</sup>, a



energia efetiva média consumida por amostra é de 80 Wh. A energia total fornecida ao sistema está em torno de 1 KWh, dividido entre 1/2 Hp da bomba de vácuo e 627 W da fonte de potência. Isto produz um rendimento médio, nesta série, de 8%.

Os resultados das durezas em função das profundidades alcançadas pela camada formada estão ilustradas no capítulo 7.

Na segunda série de experiências com o aço VW-9, quatro corpos de prova foram nitretadas nas seguintes condições:

Amostra n <sup>o</sup>	Tempo h	Corrente mA	Tensão V	Temperatura °C	Área cm <sup>2</sup>	PH <sub>2</sub> torr	PN <sub>2</sub> torr	Jc mA/cm <sup>2</sup>
7	5	160	460	400	21.4	6	2	7.5
8	10	160	460	400	21.4	6	2	7.5
9	5	115	530	600	6.8	6	2	17.0
10	10	115	530	600	6.8	6	2	17.0

TABELA 3: Condições experimentais da nitretação iônica do aço VW-9 (série número 2)

Nesta série duas amostras foram nitretadas a uma temperatura de 400 °C e duas a 600 °C, numa pressão total de 8 torr e com os mesmos percentuais da série anterior. Na tabela 3 também encontram-se relacionadas as áreas e as densidades de corrente. Importante observar, que na alteração da temperatura de 400 para 600 °C a densidade de corrente aumentou mais de duas vezes, enquanto que a área da amostra tem uma dimensão três vezes menor, mostrando o acentuado consumo de energia necessário para aquecer a amostra.

Para as amostras nitretadas a 400 °C a densidade média

de potência por amostra está em torno de  $3.45 \text{ W/cm}^2$ , resultando num consumo médio de energia de  $74 \text{ Wh}$ , e com um rendimento de  $7.4\%$ .

Nas amostras nitretadas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  estes valores ficam em torno de  $9 \text{ W/cm}^2$ , num consumo de  $61 \text{ Wh}$  com rendimento de  $6.1\%$ .

O objetivo destas séries era observar a influência da temperatura na nitretação. Os resultados obtidos em termos de durezas alcançadas pelas amostras estão ilustradas no capítulo 7, que apresenta as figuras que relacionam as durezas em função da profundidade de nitretação.

Nestas temperaturas ficou comprovado que as amostras nitretam, porém com algumas restrições, as quais são comentadas no próximo capítulo.

Na última série de experiências, os corpos de prova do aço AISI 4140 foram nitretadas nas seguintes condições:

Amostra nº	Tempo h	Corrente mA	Tensão V	Temperatura °C	Área cm <sup>2</sup>	PH <sub>2</sub> torr	PN <sub>2</sub>	Jc mA/cm <sup>2</sup>
11	4	90	490	500	6	4.8	1.2	15.0
12	6	90	490	500	6	4.8	1.2	15.0
13	8	90	490	500	6	4.8	1.2	15.0
14	10	90	490	500	6	4.8	1.2	15.0

TABELA 4: Condições experimentais da nitretação iônica do aço AISI 4140 (série número 3).

Nesta última série foram nitretados quatro amostras a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  em quatro tempos diferentes. A pressão total no reator foi

de 6 torr com 20% de  $N_2$  e 80% de  $H_2$ . A densidade média de potência está em torno de  $7.35 \text{ W/cm}^2$  e a energia efetiva média consumida de 44 Wh, com um rendimento de 4.4%.

Os resultados em termos de dureza em função da profundidade da camada formada estão ilustradas no capítulo 7. Na preparação das amostras para análise metalográfica, estas foram seccionadas transversalmente na máquina Discotom na metade de seu volume, como mostra a figura 17.

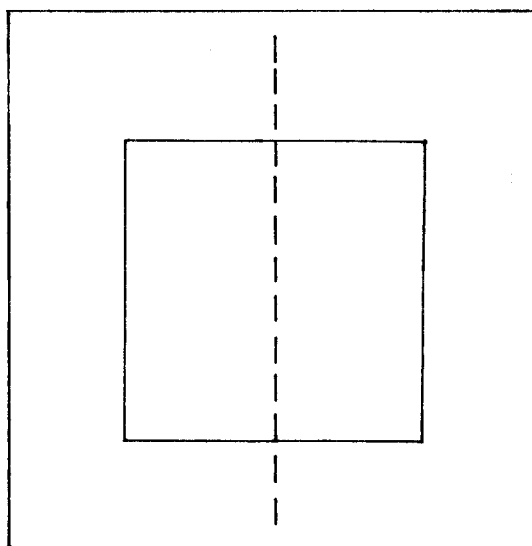


FIGURA 17. Corte realizado no corpo de prova para análise de microdureza Vickers, no aço VW-9 e AISI 4140.

O embutimento da amostra foi feito com auxílio de acrílico auto-polimerizante num suporte de PVC para dar sustentação mecânica à amostra. Após foi realizado o lixamento com a série de lixas 220, 320, 400, 600 e um polimento final na máquina rotativa com alumina de 1 micron. Por fim, atacadas quimicamente com Nital 2%.

Na área seccionada realizaram-se os ensaios de microdureza Vickers no microdurômetro "Durimet Leitz-Welzlar-Germany" com um aumento de 400 vezes e uma carga de 500 gramas, realizado no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.

A dureza é a resistência que um metal oferece à penetração de um corpo mais duro, sem sofrer deformações permanentes.

Convém salientar que existem vários métodos de ensaios de medição como: Knopp, Rockwell, Brinell, Shore e a Vickers. Os métodos diferem entre si pelo tipo: de ponta penetradora (esférica, piramidal, cônica), de material que compõe o corpo de prova, escalas e cargas.

A opção pela microdureza Vickers foi feita por esta permitir analisar o aço e poder ser empregado em peças pequenas com finas espessuras de camada endurecida. Sua escala é a mais completa, e pode ser relacionada com as demais escalas dos demais métodos numa ampla faixa de cargas (15g - 10Kg).

As impressões de microdureza foram feitas da superfície em direção ao núcleo, sendo que a dureza medida é determinada através da média das durezas correspondentes às duas diagonais da pirâmide de base quadrada, como ilustra a figura 18.

Os traços + indicam os locais onde foram realizadas as impressões da microdureza.

Na medição das microdurezas foi possível também visualizar as espessuras das camadas formadas que podiam ser medidas diretamente na escala microscópica do microdurômetro, ou ainda serem obtidas nos gráficos que relacionam a microdureza com a profundidade da camada (capítulo 7). Nestes, chega-se a valores muito próximos aos medidos opticamente, pois observa-se que quando a dureza atinge um valor próximo ao valor que apresentava antes de nitretar, indica o fim da camada formada.

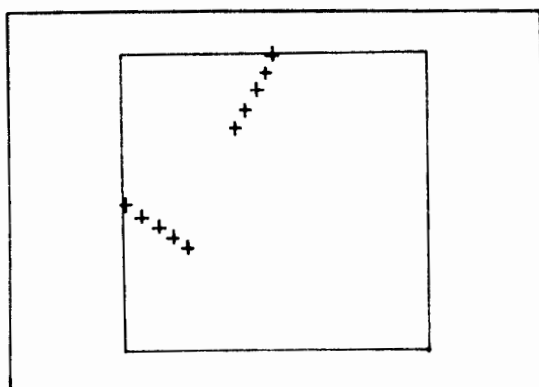


FIGURA 18. Área seccionada do corpo de prova nitretado para análise de microdurezas Vickers (Hv 500g).

As impressões das microdurezas efetuaram-se diagonalmente à superfície da amostra em duas regiões diferentes (vide figura 18). Tais impressões foram assim realizadas para que se pudesse avaliar a uniformidade das durezas na camada e também para que fosse possível medir em pequenos intervalos de profundidade (10, 20 ou 50 microns).

O sistema experimental de nitretação em descarga elétrica usado nos experimentos está ilustrado esquematicamente na figura 19.

Nesta figura estão ilustrados os vários componentes em que foram montados e desenvolvidos os experimentos deste trabalho. E a figura 20 mostra as fotografias do equipamento. Nestas pode-se observar os componentes do sistema nitretante (reator, cilindros de gases, fonte de potência) e o sistema de medição dos parâmetros do processo (pressão, temperatura, correntes e tensões), sendo que alguns não aparecem na fotografia.

O reator que aparece na figura 20 (B), mostra a amostra

esférica estando envolta pelo plasma nitretante. A região escura próxima à amostra e entre as duas regiões luminosas é o espaço escuro do cátodo. A região luminosa mais externa é a da incandescência negativa, na qual são geradas a maior parte dos espécimens ionizados. O substrato todo envolto pela descarga, como mencionamos no capítulo 3, indica que estamos operando esta na região anômala, onde o processo nitretante toma corpo.

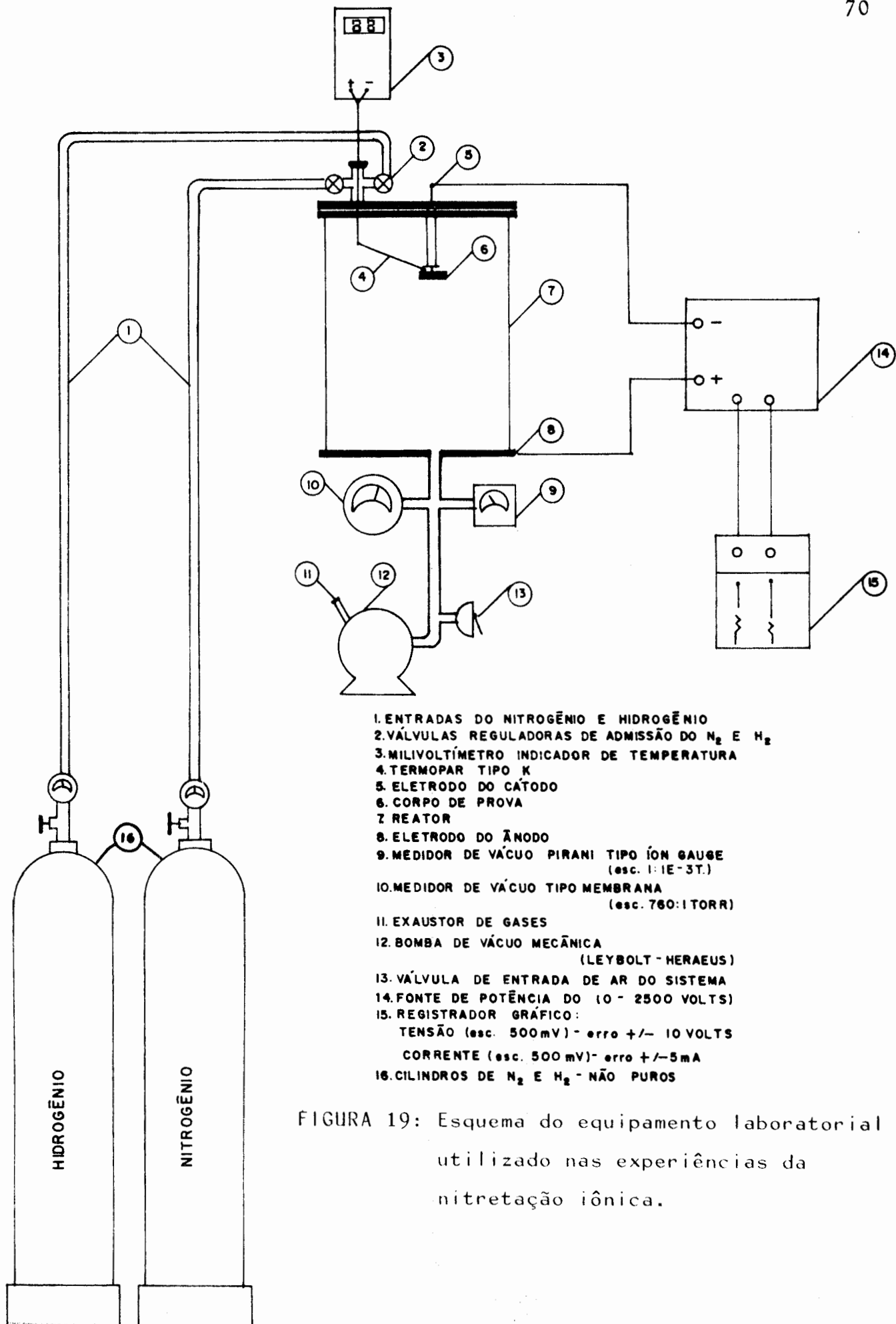


FIGURA 19: Esquema do equipamento laboratorial utilizado nas experiências da nitretação iônica.

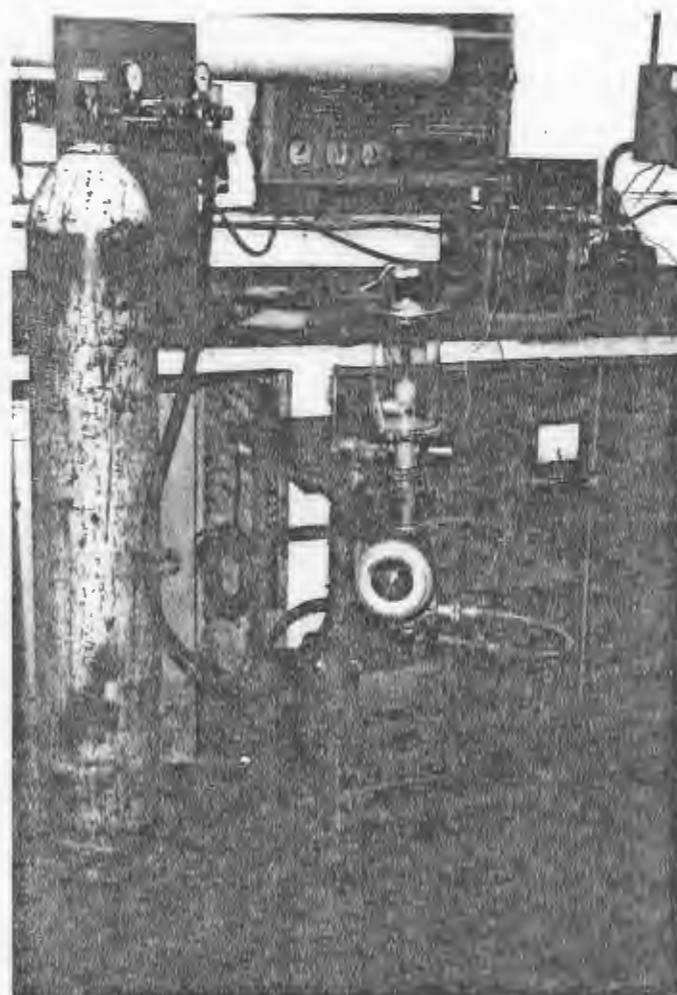


FIGURA 20 (A)

FIGURA 20. Fotografias do equipamento utilizado na nitretação iônica dos aços VW-9 e AISI 4140. (A) O equipamento global (B) O reator.





FIGURA 20 (B)

## 7 - DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Serão apresentados, em primeiro lugar, os resultados da primeira série de experiências realizadas com o aço VW-9.

Os perfis de microdureza para diferentes tempos de nitretação estão reunidos no gráfico da figura (21).

Esta figura apresenta as curvas de microdurezas em função da profundidade para os seis tempos de nitretação da primeira série de experiências. A linha tracejada indicando dureza inicial significa a dureza que o material tinha antes de ser submetido ao tratamento nitretante, ou seja, 260 Hv.

Como pode-se observar as microdurezas após o tratamento alcançaram um valor médio de 1000 Hv na superfície, e decresceram de acordo com a profundidade. Isto representa um aumento substancial na dureza do material, aproximadamente quatro vezes. Representando que este material tem um ciclo de vida útil de até quatro vezes a mais do que o material não tratado, para as mesmas condições de operação.

As profundidades da camada nitretada variam de acordo com o tempo, indo de aproximadamente de 300 microns para 5 horas até 500 microns em 30 horas. A medida de profundidade alcançada considerada acima é obtida quando o material atinge a dureza que tinha inicialmente.

A figura 22 mostra as fotografias das camadas nitretadas relativa aos tempos de tratamento.

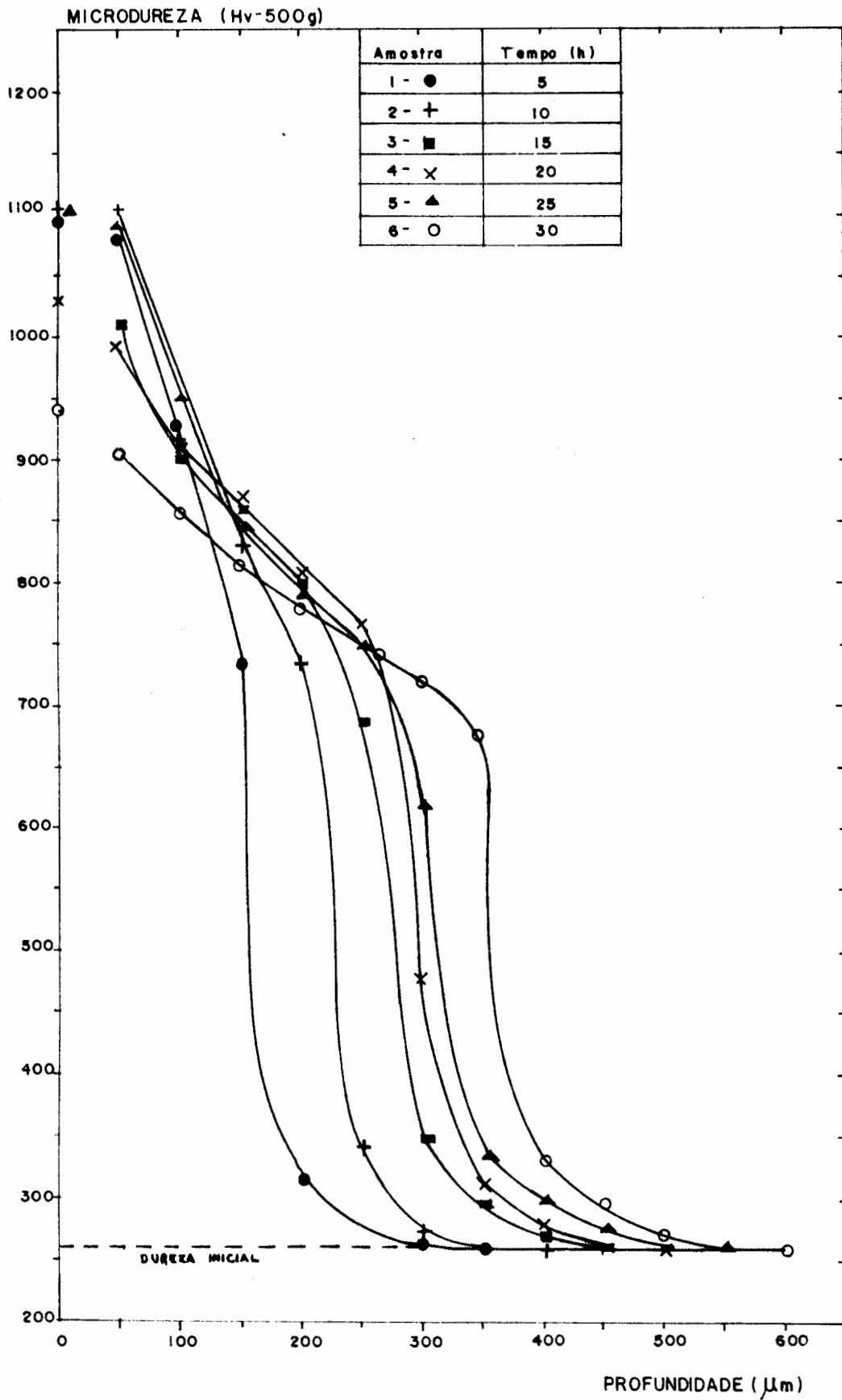


FIGURA 21. Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 - nitretado a 500 °C.

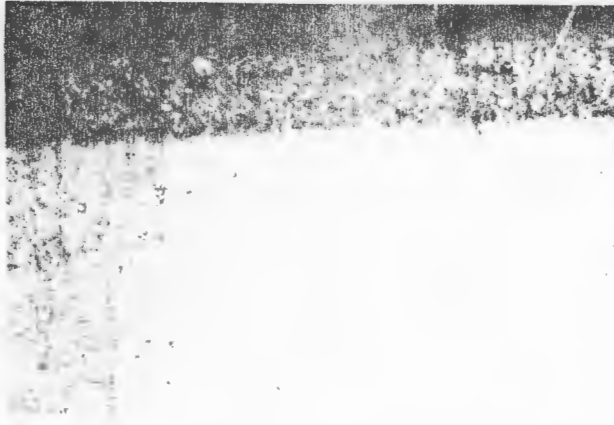


FIGURA 22 (A)



FIGURA 22 (B)

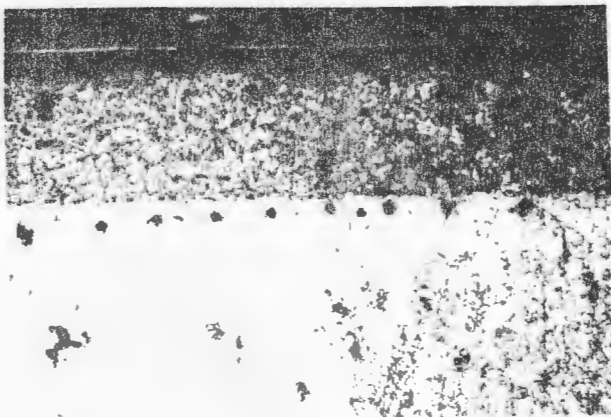


FIGURA 22 (C)

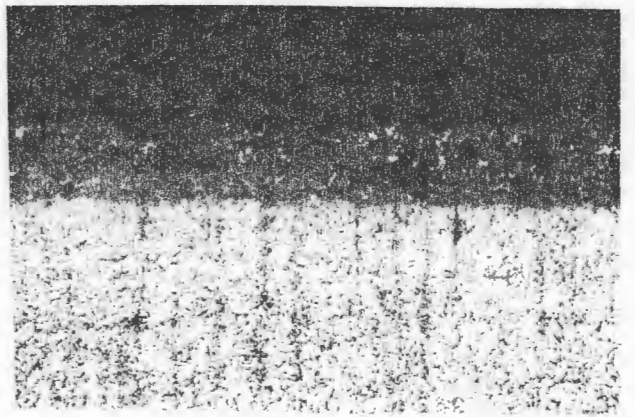


FIGURA 22 (D)



FIGURA 22 (E)

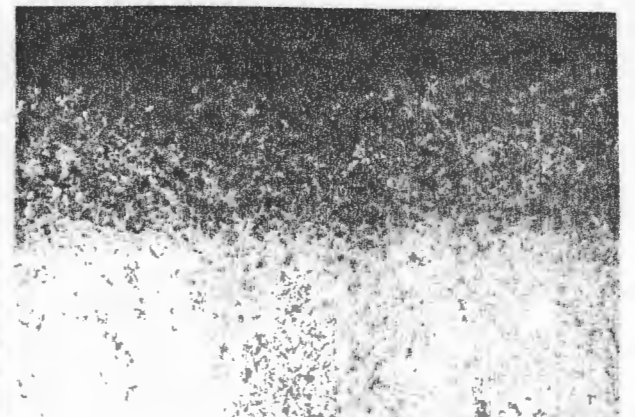


FIGURA 22 (F)

FIGURA 22. Fotografias das camadas nitretadas relativa aos 6 tempos de nitretação do aço VW-9 a 500 °C. (A)  $t=5h$  (B)  $t=10h$  (C)  $t=15h$  (D)  $t=20h$  (E)  $t=25h$  (F)  $t=30h$ . Aumento: 50x - Nital 2%.

As fotografias das amostras nitretadas mostram claramente a camada que foi alterada pelo tratamento (região escura) e a aquela não alterada (região clara). Sendo que a espessura da camada nitretada aumenta com o passar do tempo, como também ilustra a figura 21.

Pela observação das fotografias não se observa a formação da camada branca.

Os ensaios de microdureza foram realizados na superfície da amostra, e após foram medidas da superfície em direção ao núcleo, por toda a extensão da camada até adentrar na região não alterada. Para confirmar se houve alteração na dureza do núcleo foram também realizados ensaios de microdurezas neste, o qual não apresentou alterações perceptíveis quando tratado na temperatura de 500 °C.

A seguir, será apresentado o método desenvolvido para a análise dos resultados obtidos, bem como os resultados das outras séries de experiências.

Em primeiro lugar, analisaremos a introdução do nitrogênio no substrato como um processo puramente difusivo, para a posteriori nos determos na análise, considerando a interação partículas-substrato e difusão conjuntamente.

### 7.1 A difusão na camada nitretada.

Neste ítem consideraremos que a introdução do nitrogênio no substrato dá-se somente pelo processo difusivo. Para a determinação das curvas teóricas de difusão do nitrogênio no ferro e o relacionamento com os pontos experimentais foi realizado como segue.

Admitiu-se como solução da equação que expressa a 2ª Lei de Fick (29), aquela que considera D (coeficiente de difusão) in-

dependente da concentração e  $C_f$  (concentração final) constante desde o início do tratamento, logo:

$$C(x,t) = C_i + (C_f - C_i) \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \quad (31)$$

Como não foi possível determinar experimentalmente as concentrações de nitrogênio e de nitretos no corpo de prova ( $C_i$  e  $C_f$ ), assumiu-se que as concentrações são proporcionais às durezas alcançadas pelos corpos de prova. Isto pode ser realizado porque os nitretos formados durante o tratamento são os responsáveis pelo acréscimo na dureza do material. Neste modelo não foram consideradas as quantidades e distribuição das fases, do diagrama Fe - N, no substrato. Então,  $H_{vi}$  (dureza inicial da amostra antes de nitretar) substituirá  $C_i$  e  $H_{vf}$  (dureza alcançada pela amostra após o tratamento) será aplicada em substituição a  $C_f$ .

Desta forma, a equação (31) pode ser expressa por:

$$H_v(x,t) = A + B \operatorname{erfc}(y) \quad (32)$$

Onde  $y = x / 2 (Dt)^{1/2}$  e os coeficientes A e B são determinados pela equivalência entre a dureza e a concentração. Assim, pode-se dizer que:

$$A = C_i = H_{vi} \text{ e } B = (C_f - C_i) = (H_{vf} - H_{vi})$$

Para o valor de A, no caso do aço VW-9, consideramos que  $H_{vi} = 260$ , ou seja, a dureza inicial da amostra antes de nitretar, e que  $B = 2010 - 260$ , isto é,  $H_{vf} = 2010$ . O valor 2010 é tido como um valor projetado da dureza que a amostra teria após o tratamento nitretante para todos os tempos. Foram simulados vários valores porém, este foi o que melhor adaptou-se às curvas ex-

perimentais. Portanto, a equação (32), fica sendo:

$$H_v(x,t) = 260 + 1750 \operatorname{erfc}(y) \quad (33)$$

Para simular o comportamento da curva da equação (33) necessita-se relacionar a profundidade de nitretação ( $x$ ) em função da raiz do tempo ( $t^{1/2}$ ), para encontrar o valor de  $D$ . Após substituí-se este valor na equação  $y = x/2(Dt)^{1/2}$  e plota-se o gráfico que representa a equação (33). Os valores para o cálculo desta relação foram retirados da figura 21, onde a profundidade de nitretação é obtida quando a dureza alcançada pela amostra é igual a dureza desta antes de nitretar. A figura 23 ilustra a relação da profundidade com a raiz do tempo obtida.

A reta que melhor se ajusta aos pontos foi determinada pelo método dos mínimos quadrados e regressão linear, fornecendo em ambos os casos, a seguinte equação para o aço VW - 9:

$$X(\mu m) = 154.8 + (63.9 * t(h)^{1/2}) \quad (34)$$

ou ainda:

$$X(\mu m) = 154.8 + (4083.2 * t(h))^{1/2} \quad (35)$$

Onde  $x$  é a distância em microns e  $t$  é o tempo em horas.

O valor de  $D$  obtido na equação (35) é, portanto, 4083.2, que quando substituído na equação (33) resulta em:

$$H_v(x,t) = 260 + 1750 \operatorname{erfc} x / (4083.2 t)^{1/2} \quad (36)$$

Assim, obtém-se uma expressão que relaciona a dureza no material a uma distância  $x$  da superfície num tempo  $t$  de nitretação.

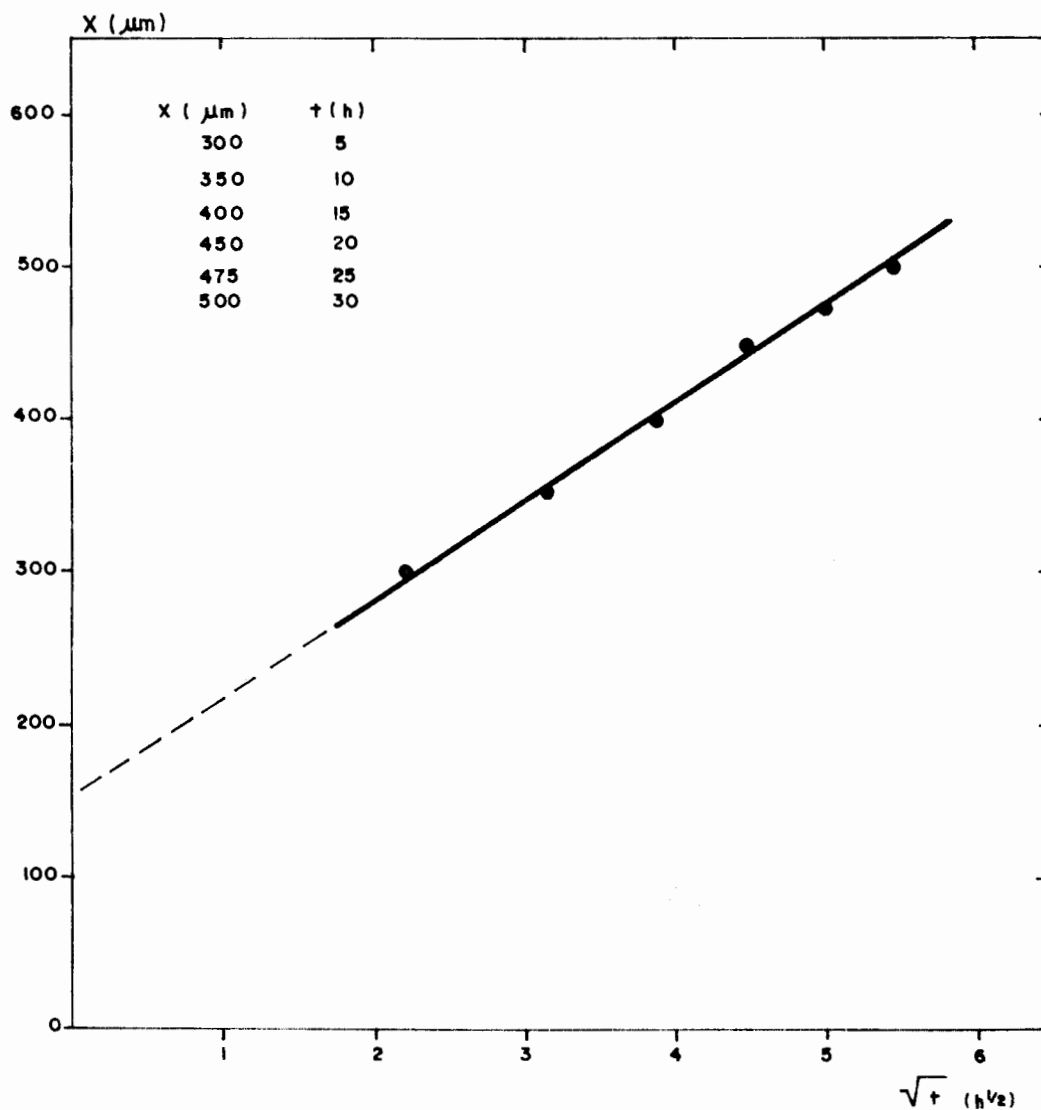


FIGURA 23. Profundidade da camada nitretada como função do tempo de nitretação para o aço VW-9.

Os pontos experimentais e a curva teórica calculada pela equação (36) estão mostradas na figura 24. Esta figura mostra os pontos experimentais para o aço VW-9 e a curva da difusão simulada pela analogia proposta em três tempos diferentes.



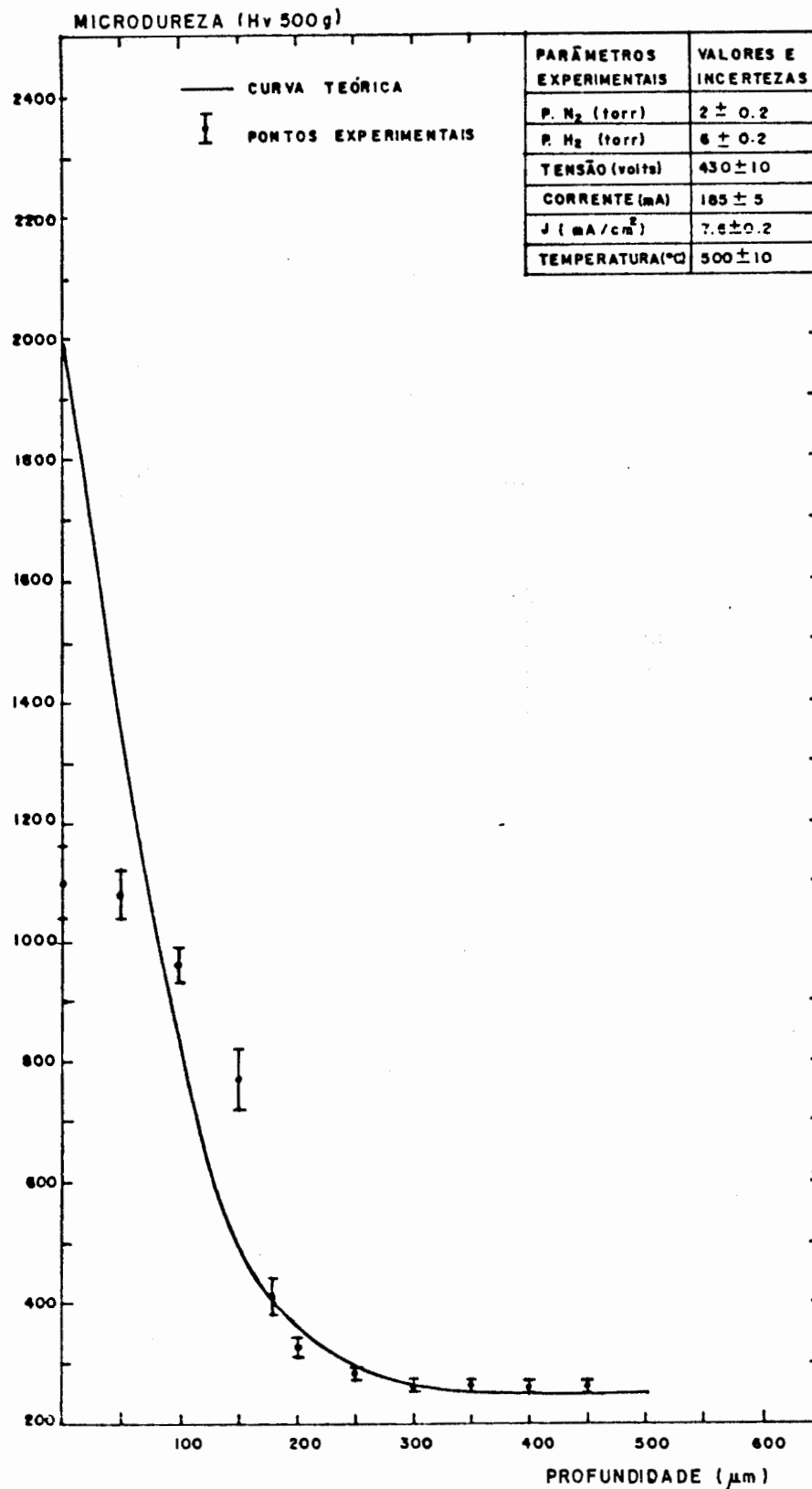
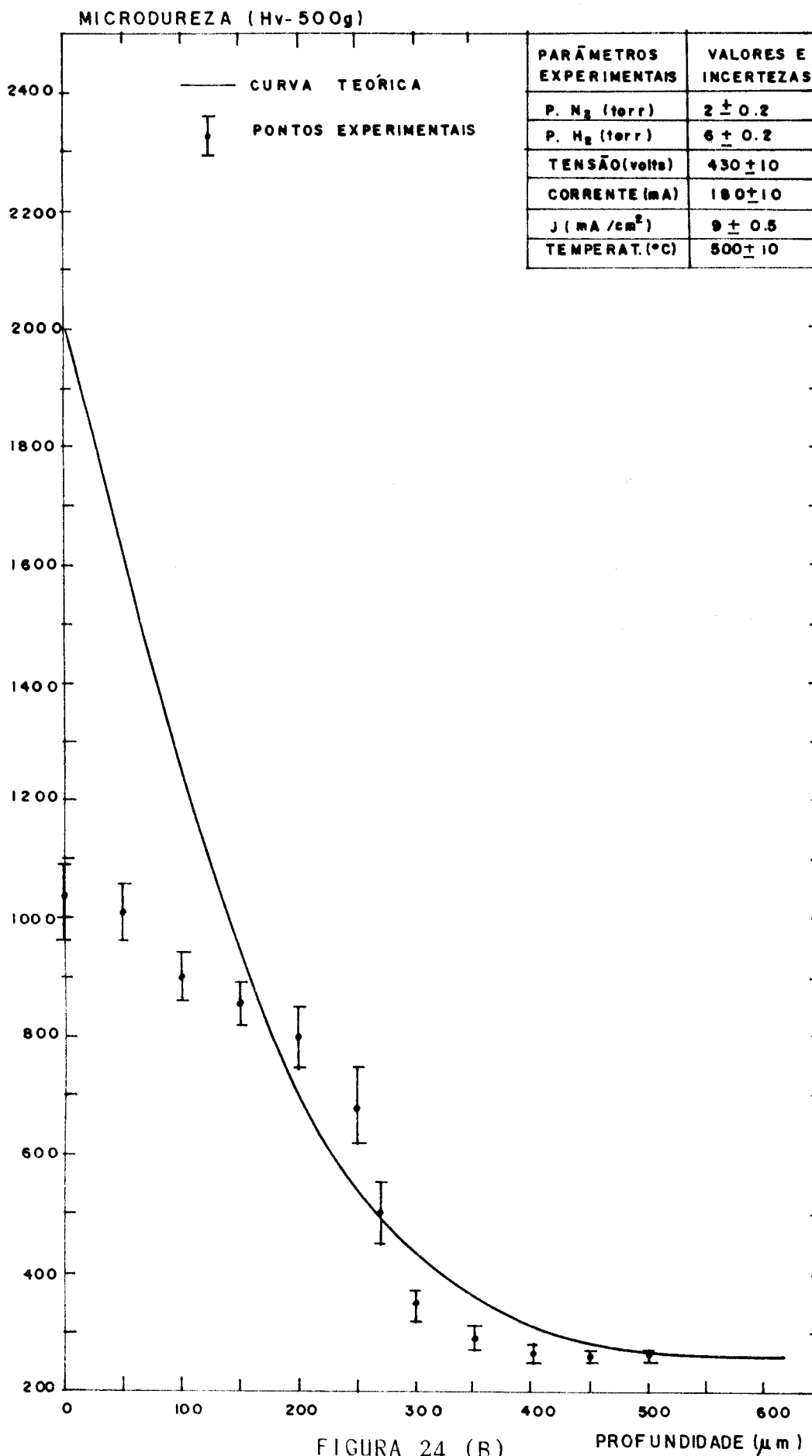
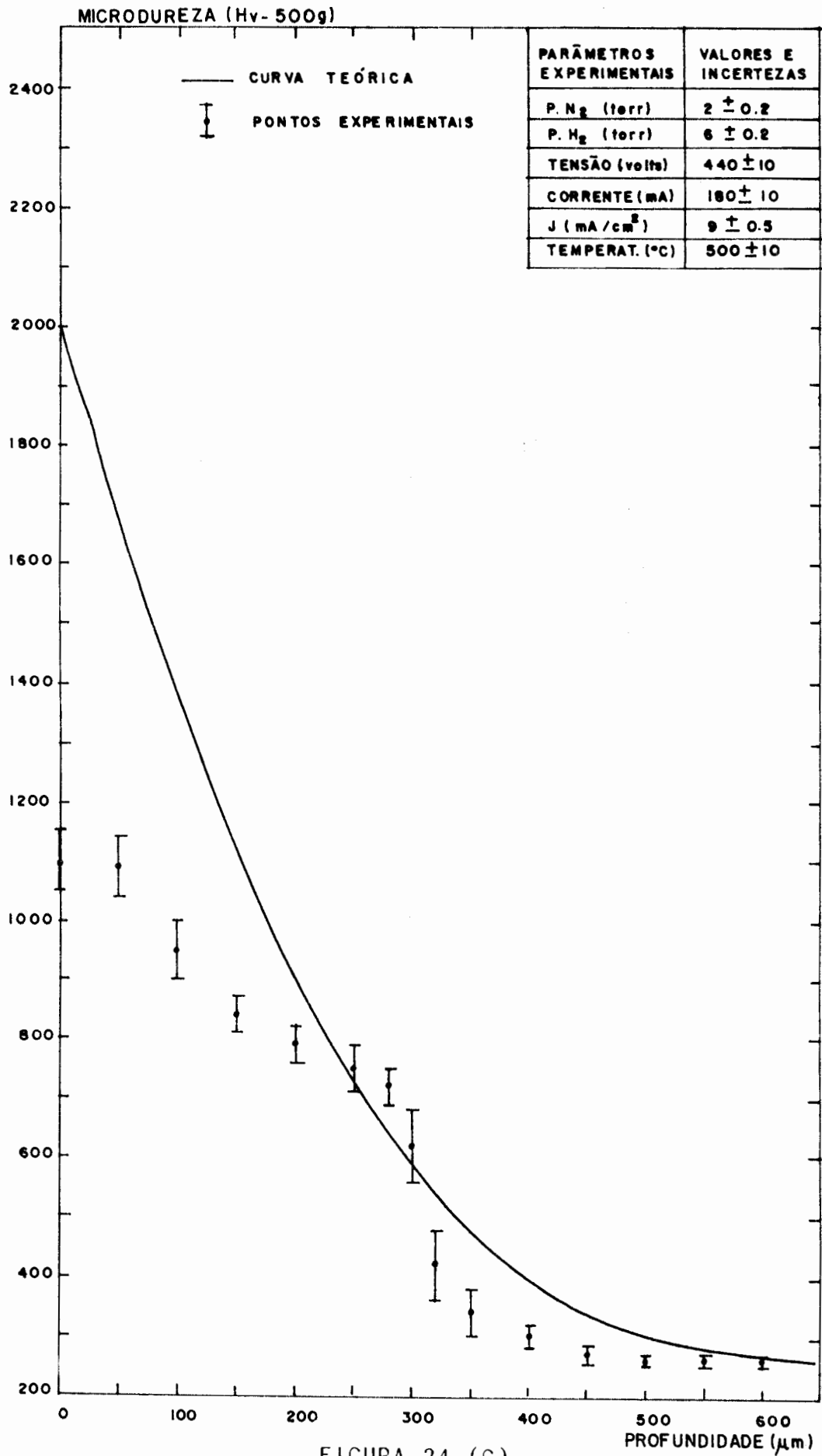


FIGURA 24 (A)

FIGURA 24. Perfil de microdureza em função da profundidade da camada nitretada e a curva teórica da equação (36) para o aço VW-9. (A)  $t=5h$  (B)  $t=15h$  (C)  $t=25h$ .





Observa-se que as curvas de difusão aproximam-se das experimentais apenas na região de decaimento, porém, o mesmo não ocorre na região do patamar. Com estes fatos pode-se pensar que a introdução do nitrogênio no substrato pode em parte ser associada ao processo difusivo, contudo este não explica o comportamento na região do patamar.

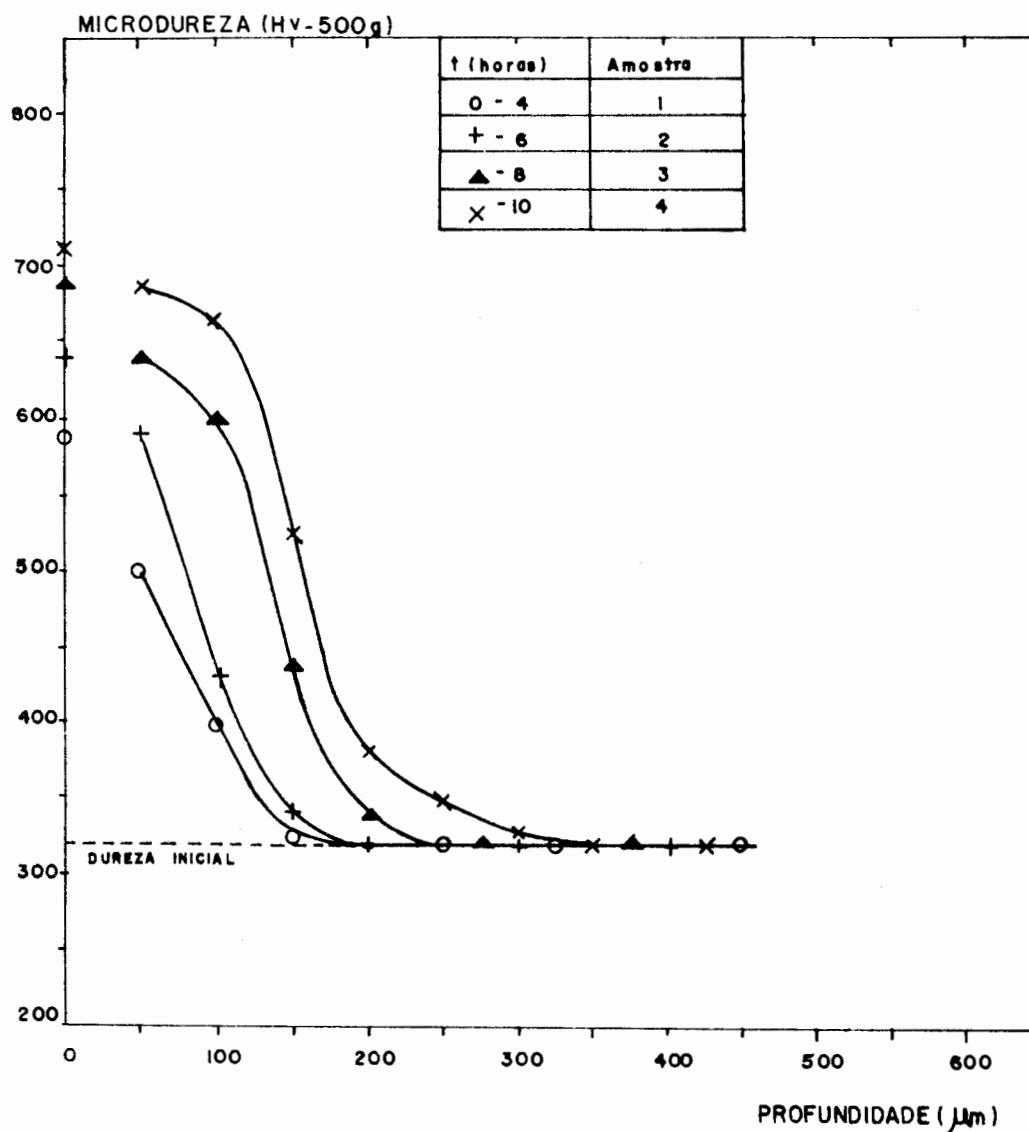


FIGURA 25. Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço AISI 4140 nitretado a 500 °C.

A seguir, serão apresentados os resultados da terceira série de experiências realizada com o aço AISI 4140, para podermos novamente comparar os resultados teóricos e experimentais.

Os perfis de microdureza para os diferentes tempos de nitretação estão reunidos no gráfico da figura 25.

Nesta figura estão representadas as curvas experimentais para quatro tempos diferentes de tratamento. Aqui, a linha tracejada também indica a dureza do material antes de nitretar, que neste aço é de 320 Hv.

Nesta série as microdurezas na superfície, em média, adquiriram um valor de 650 Hv, ou seja, aumentaram cerca de duas vezes sua dureza inicial. Estes valores estão abaixo da série anterior porque os tempos de tratamento foram menores, a composição química do aço e a pressão são diferentes.

As profundidades da camada formada variaram entre 150 microns para 4 horas até 280 microns em 10 horas de tratamento.

A figura 26 mostra as fotografias das camadas nitretadas relativa aos tempos de tratamento. As fotografias, neste caso, não mostram claramente a camada nitretada. Este fato pode ter ocorrido pelos seguintes fatos: (a) O tipo de ataque químico feito pode não ter sido o adequado para este tipo de aço. (b) Houve problemas na vedação do reator, o que pode ter induzido ao acúmulo de impurezas na superfície da amostra, influenciando na má formação da camada. (c) A influência exercida pelos elementos da liga (Cr, Mo e Al), podem ter provocado um comportamento anômalo nestes tratamentos, causando assim uma menor dureza e dificuldades na formação das camadas, como mostra as figura 31 e 32.

Apesar de não poder-se visualizar a camada formada, as amostras foram nitretadas e apresentaram um acréscimo na dureza do material, como mostrou-se na figura 25.

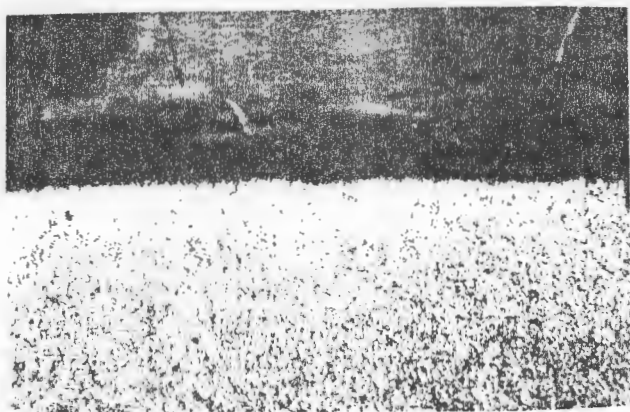


FIGURA 26 (A)

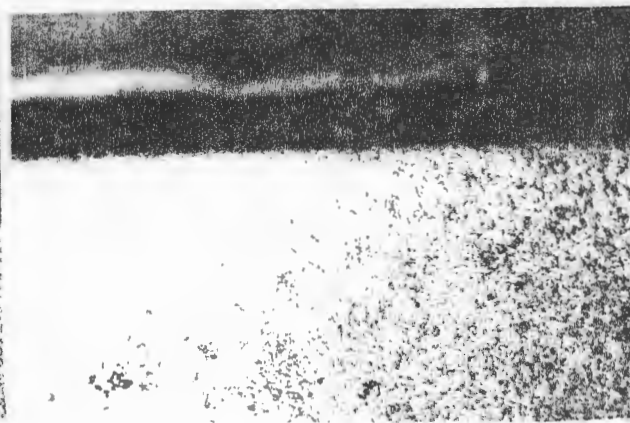


FIGURA 26 (B)



FIGURA 26 (C)

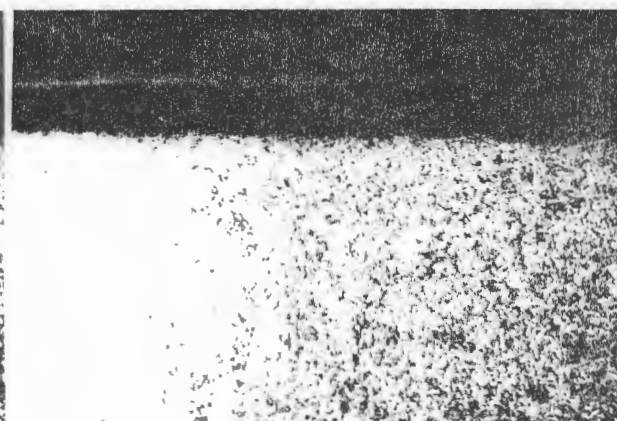


FIGURA 26 (D)

FIGURA 26. Fotografias das camadas nitretadas relativas aos 4 tempos de nitretação do aço AISI 4140 à 500 °C. (A) t=4h (B) t=6h (C) t=8h (D) t=10h.

Aumento: 100x      Ataque: Nital 2%

Mantendo-se os mesmos procedimentos anteriores e usando-se a figura 27, tem-se a equação que relaciona a profundidade com a raiz do tempo, para o aço AISI 4140:

$$X (\mu m) = -89.08 + (13351.8 \cdot t (h))^{1/2} \quad (37)$$

A figura 27 ilustra a relação obtida entre a profundidade e a raiz do tempo para esta série.

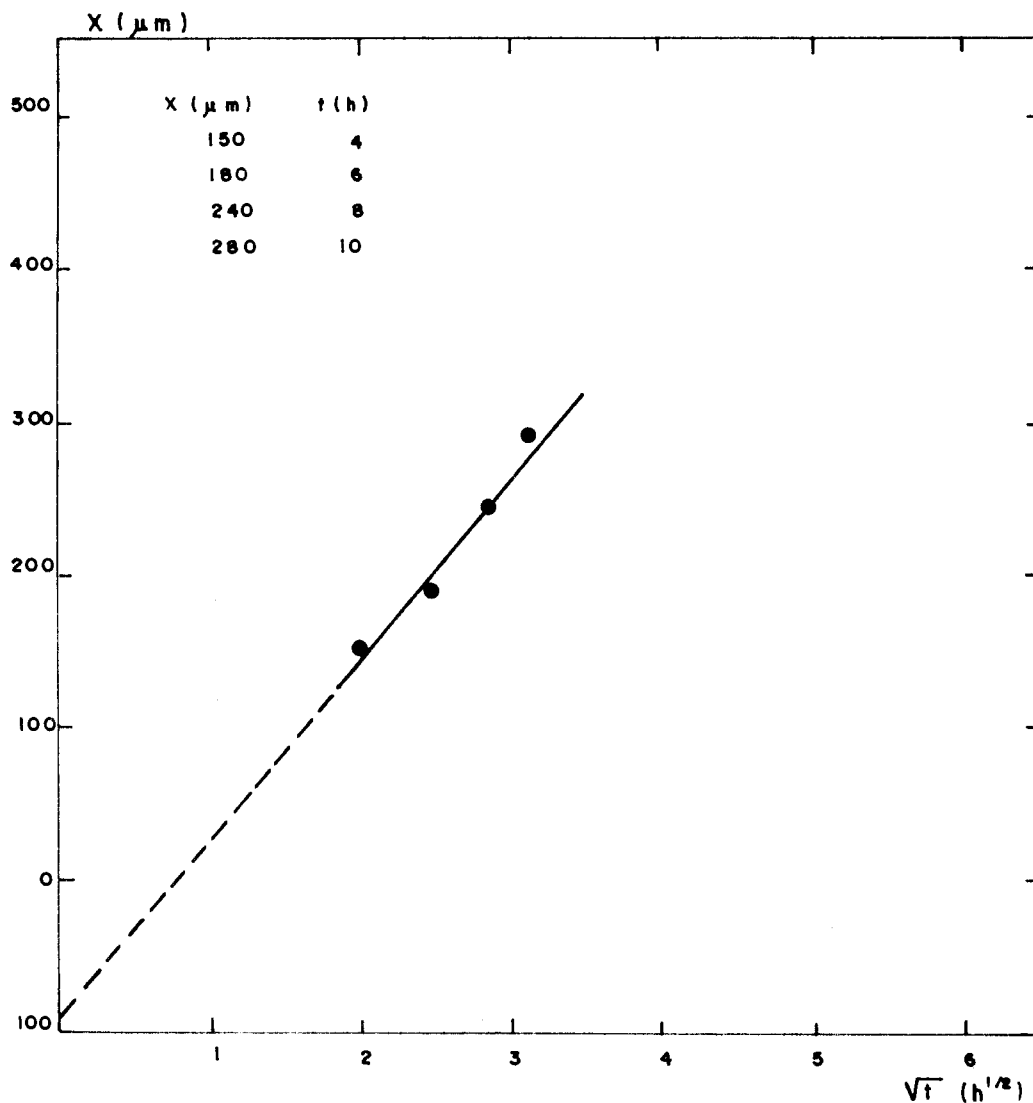


FIGURA 27. Profundidade da camada nitretada como função do tempo de nitretação para o aço AISI 4140.

Assumindo-se que o valor projetado de dureza da amostra ( $H_{vf}$ ) seja da ordem de 600, e sendo  $H_{vi} = 320$ , então  $B = 600 - 320$ , assim  $B = 280$ . Portanto, a equação (32) fica:

$$H_v(x,t) = 320 + 280 \operatorname{erfc} x / (13351.8 \cdot t)^{1/2} \quad (38)$$

Os pontos experimentais e a curva teórica calculada pela equação (38) estão ilustradas na figura 28.

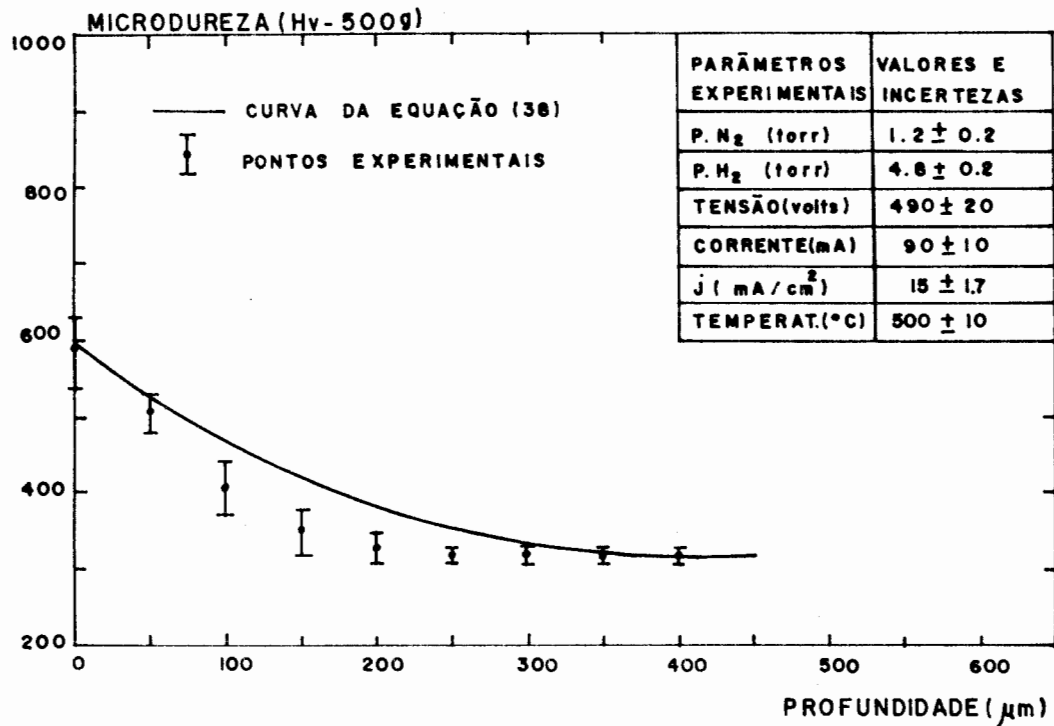


FIGURA 28 (A)

FIGURA 28. Perfil de microdureza em função da profundidade da camada nitretada e a curva teórica da equação (38) para o aço AISI 4140. (A)  $t=4h$  (B)  $t=6h$

O gráfico que relaciona profundidade com a raiz do tempo deve ser uma reta que passa obrigatoriamente pela origem, quando o mecanismo de um processo é descrito pela solução da equação de Fick, dada pela equação (31), pois pela lei da difusão  $x \propto (Dt)^{1/2}$ .



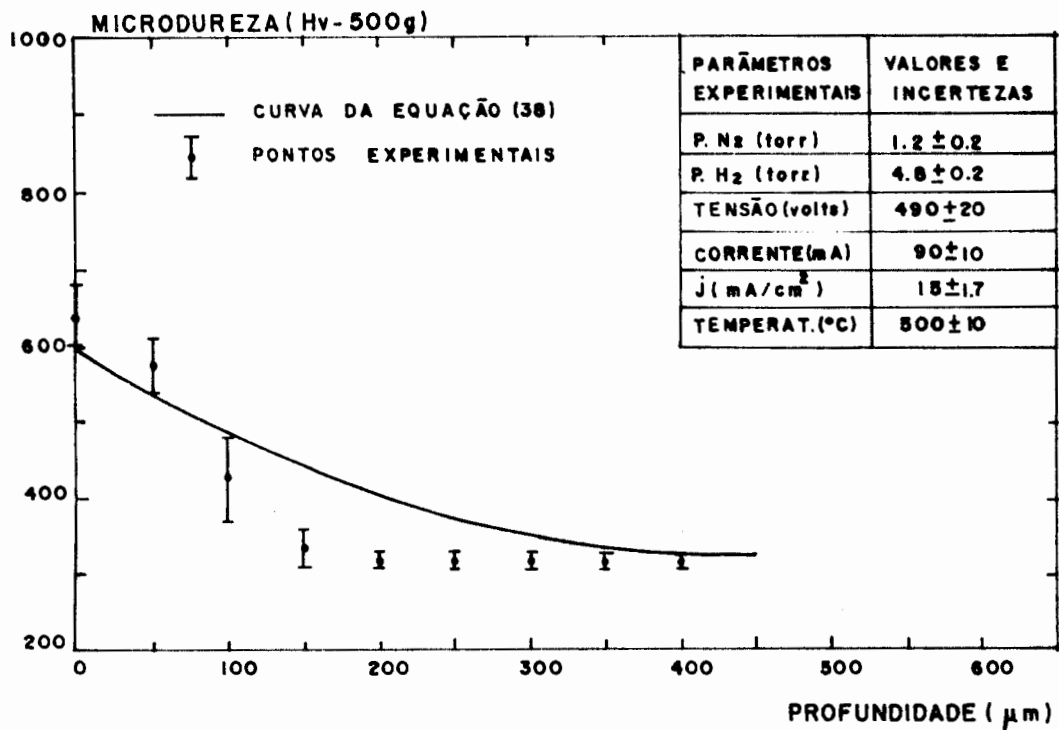


FIGURA 28 (B)

Nas condições em que a nitretação foi realizada e avaliada neste trabalho, tanto para o aço VW - 9 e AISI 4140, isto não ocorre. Assim, podemos concluir que somente a difusão não explica o comportamento da curva obtida experimentalmente.

Como se observa nas curvas apresentadas (figuras 24 e 28), o comportamento difusivo difere bastante dos pontos experimentais na região do patamar, mas a partir do final deste o decaimento de ambas as curvas parece adaptar-se mutuamente.

Estes fatos nos conduzem a analisar a interação de partículas energéticas com a matéria.

## 7.2 A interação e a difusão na camada nitretada.

Assim, consideraremos que a região do patamar é aquela que sofre diretamente o efeito destas interações.

Nesta interação o fluxo de partículas incidente sobre um alvo provoca numerosas reações por unidade de volume e tempo, de modo que, a equação que descreve este pode ser expressa como:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (39)$$

Onde,  $I_0$  é o número de partículas incidentes em um material de espessura  $x$  contendo  $N$  alvos por unidade de volume,  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear para colisões do feixe com o material e é definido como  $\mu = N\delta = 1/l$ , sendo:  $\delta$  é a seção de choque e  $l$  o livre caminho médio (55,56,57).

Adaptando este conceito ao método de nitretação iônica, considerou-se que a taxa de reações entre os espécimens ionizados e neutros e a superfície do substrato (implantação e deposição) é proporcional à dureza da camada formada. Assim, pode-se dizer que:

$$H_v(x) = H_{v0} e^{-\Sigma t x} \quad (40)$$

Onde,  $H_{v0}$  é a média projetada das durezas na superfície de um determinado material após o tratamento.  $\Sigma t$  é definido como a seção de choque total de colisão, dada por:

$$\Sigma t = N\delta t \quad (41)$$

O valor de  $\Sigma t$  foi determinado por simulação, chegando-se a um valor médio de  $14 \text{ cm}^{-1}$  para o aço VW-9 e  $15 \text{ cm}^{-1}$  para o aço AISI 4140.

O valor médio de  $H_v$  encontrado para o aço VW-9 foi de 1050 e, para o AISI 4140 foi de 700. Assim, a equação (40) pode ser expressa por:

$$H_v(x) = 1050 e^{-14x} \quad (42)$$

para o aço VW-9 e

$$H_v(x) = 700 e^{-15x} \quad (43)$$

para o aço AISI 4140.

As curvas calculadas pelas equações (36), (42) e os pontos experimentais do aço VW-9 estão plotados na figura 29.

Pelos resultados apresentados nas figuras 29 e 30, pode-se observar que há uma boa aproximação entre as curvas experimentais e teóricas. Assim, tem-se que, a conjugação entre os fenômenos induzidos pelo bombardeio e pela difusão adaptam-se relativamente à situação observada.

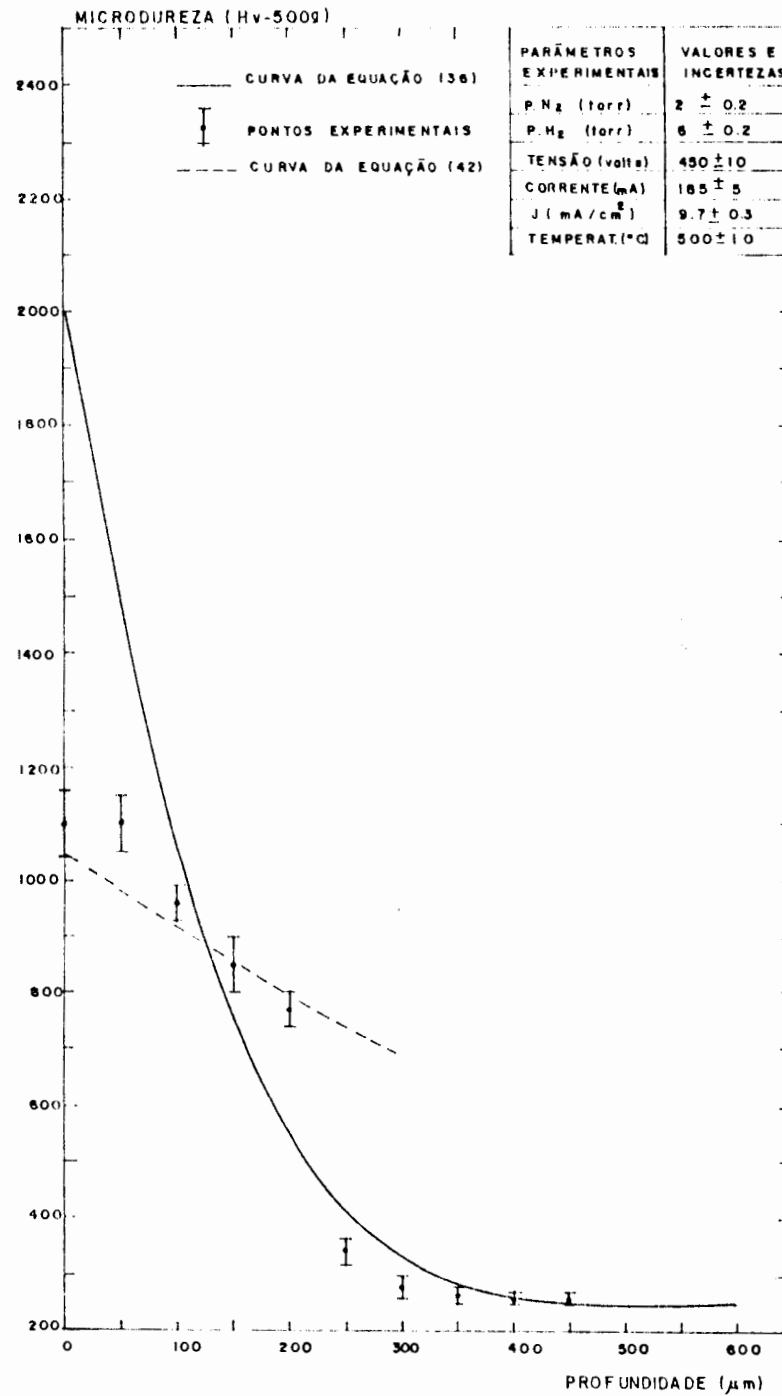


FIGURA 29 (A)

FIGURA 29. Perfil de microdureza em função da profundidade da camada no aço VW-9 nitretado em descarga elétrica à 500 °C e as curvas teóricas das equações (36) e (42). (A)  $t=10h$  (B)  $t=20h$  (C)  $t=30h$ .

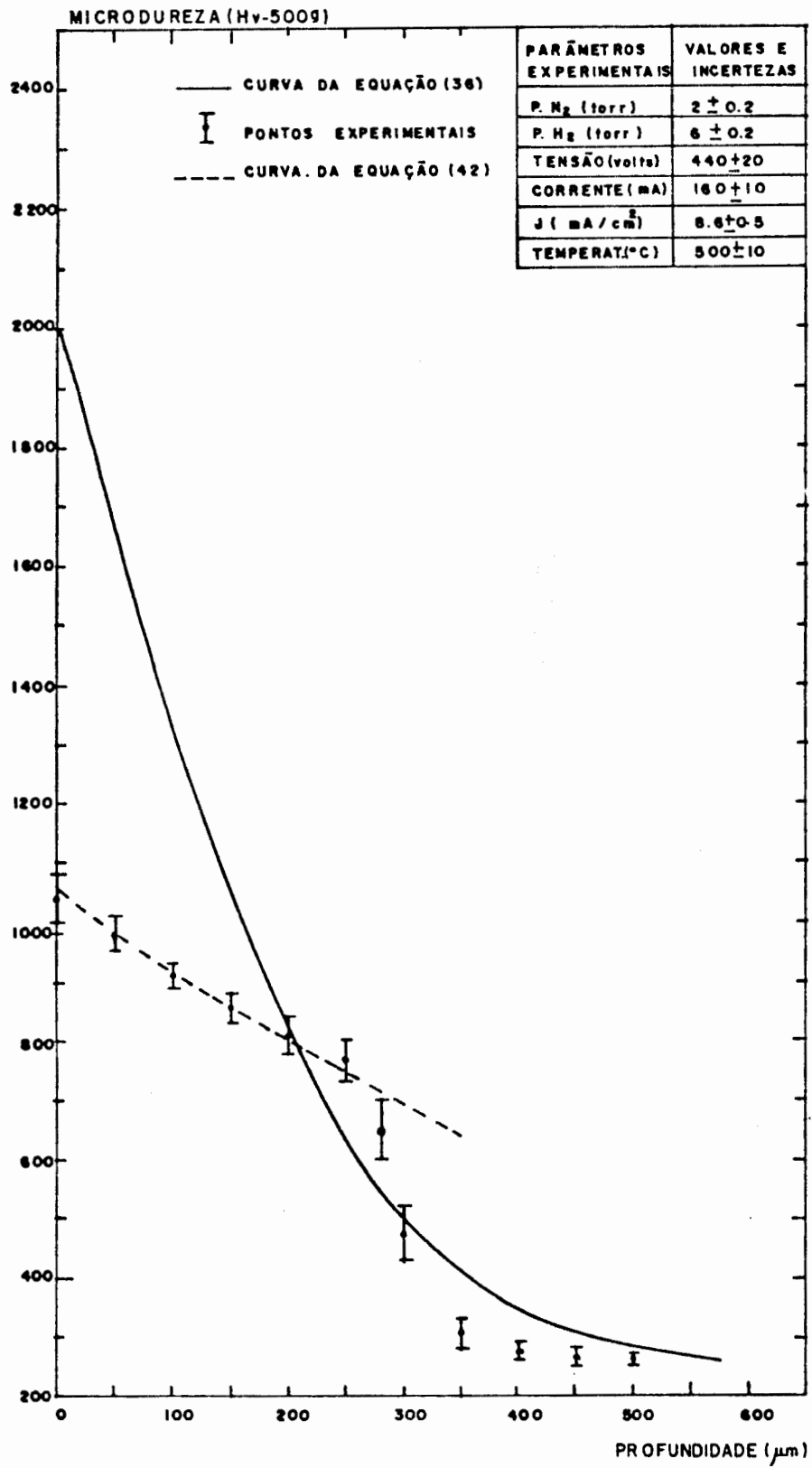


FIGURA 29 (B)

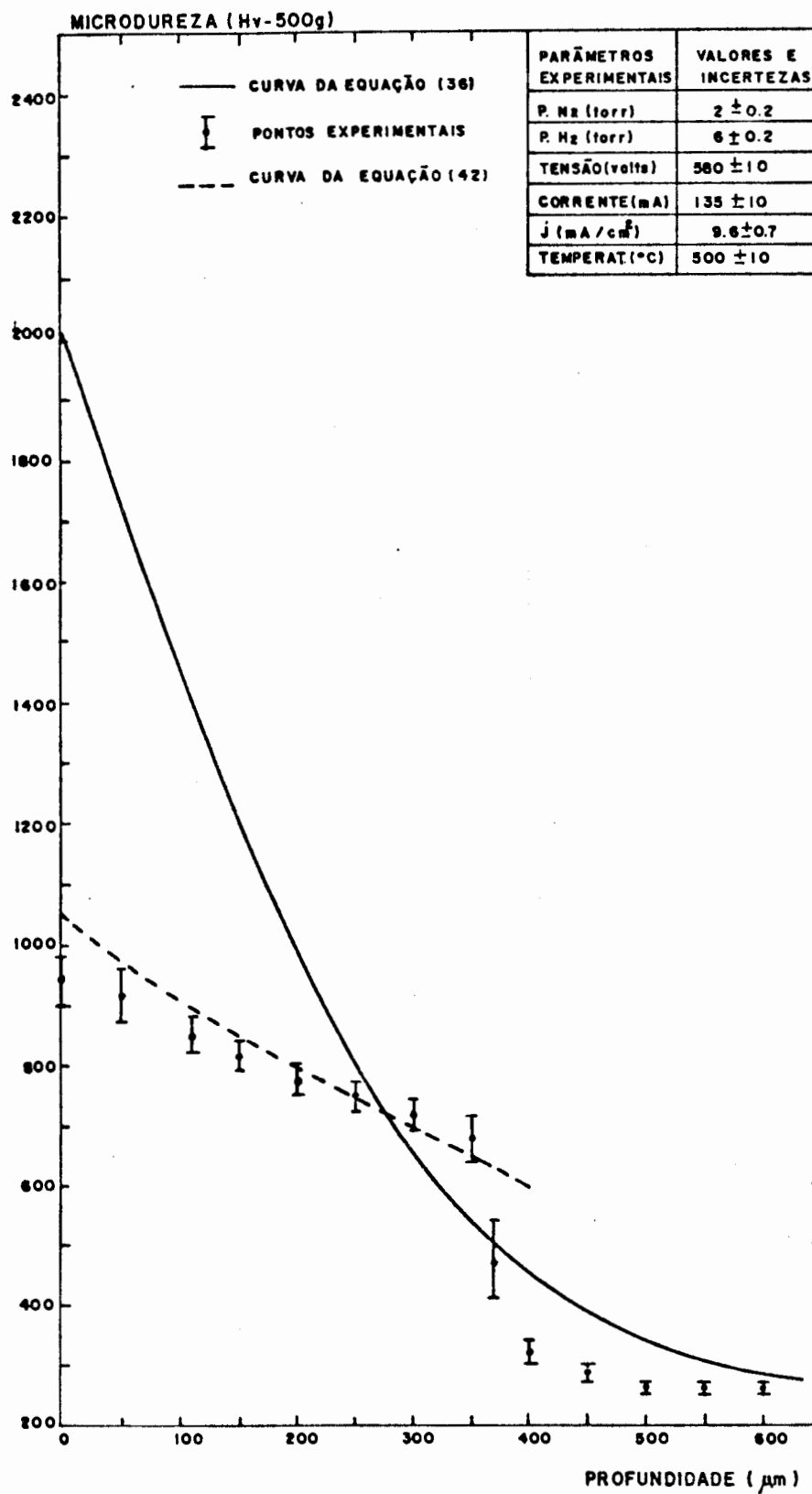


FIGURA 29 (C)

As curvas calculadas pelas equações (38) e (43) e os pontos experimentais do aço AISI 4140 estão plotadas na figura 30.

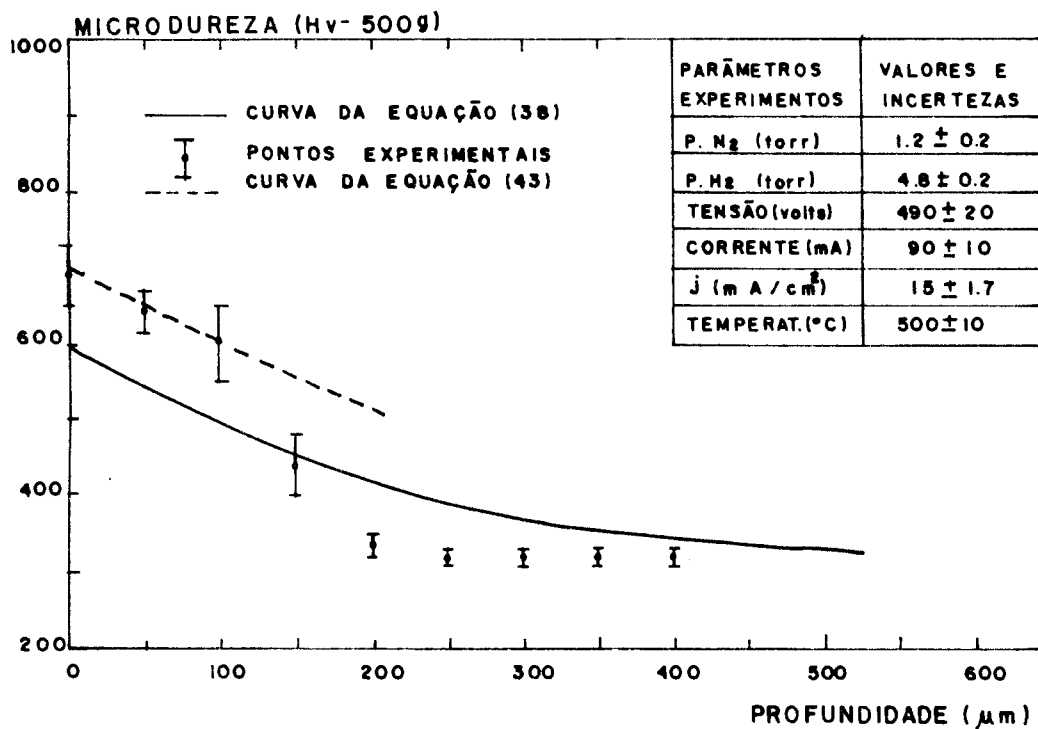


FIGURA 30 (A)

FIGURA 30. Perfil de microdureza em função da profundidade da camada no aço AISI 4140 nitretado em descarga elétrica à 500 °C e as curvas teóricas das equações (38) e (43). (A)  $t=8h$  (B)  $t=10h$ .

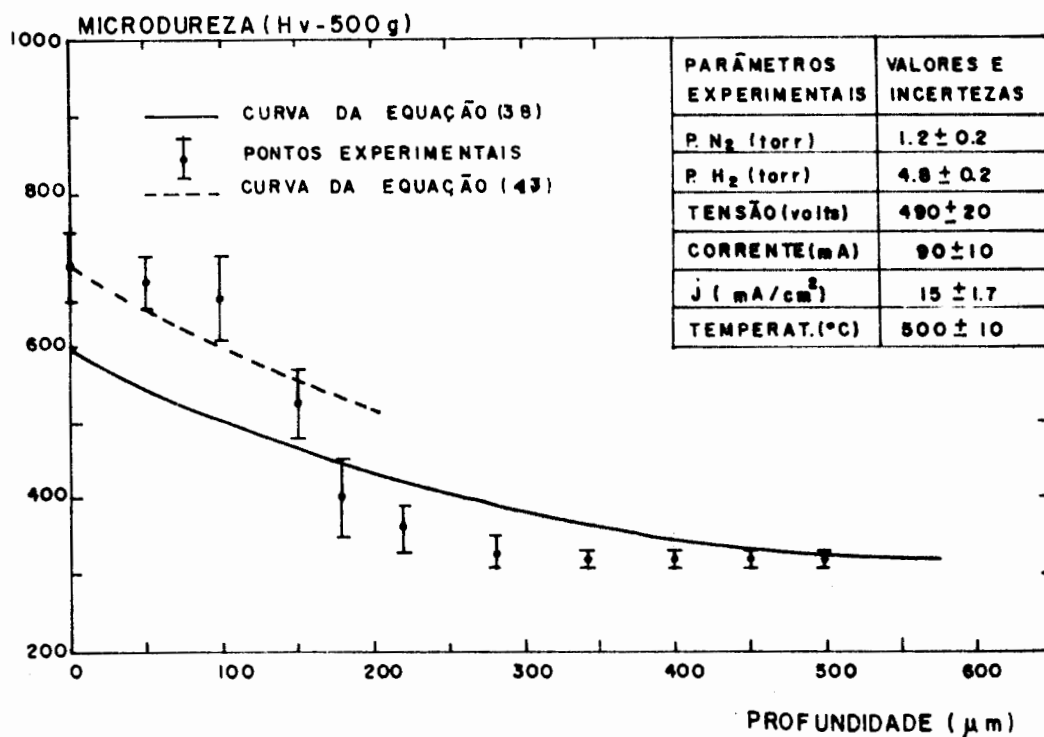


FIGURA 30 (B)

As figuras 23 e 27 mostram a proporcionalidade existente entre a profundidade alcançada pela camada e a raiz do tempo, notadamente, mostrando que a nitretação sofre a influência de outro fenômeno que não o difusivo, pois a reta que representa  $x$  em função do  $t^{1/2}$  não passa na origem dos eixos. Assim, pode-se considerar que o desvio em relação à origem é devido à interação do feixe com a superfície metálica e a alteração na camada provocada pelo mesmo.

As defasagens que as curvas experimentais apresentam em relação às teóricas, pode ter sido gerada por erros quando se relacionaram as concentrações e microdurezas. Ou ainda, nas adaptações das soluções da equação de difusão, onde assumiram-se várias condições para a determinação dos parâmetros da equação, os quais provavelmente contribuíram na defasagem. Tendo-se ainda que



considerar os erros oriundos das avaliações metalográficas das microdurezas.

As curvas experimentais apresentam duas regiões distintas, uma representada por um patamar e outra por uma região de decaimento até atingir um valor constante. Estas diferenças estão associadas ao desenvolvimento de duas zonas que formam a camada nitretada (6,7,48,58,61). Estas subdividem-se em:

a. Zona de compostos químicos.

A zona de compostos ou zona superficial de nitretos é uma camada uniforme formada na superfície do substrato durante o tratamento e constituída por nitretos dos elementos que compõe a liga e que foram depositados.

b. Zona de difusão.

Já a zona de difusão ou zona de nitretação interna é decorrência da conjugação dos efeitos dos mecanismos nitretantes. Ou seja, durante o tratamento, o bombardeio, a pulverização, a reação química, a retropulverização e a adsorção são os fenômenos responsáveis pelo transporte do nitrogênio da fase gasosa para a superfície do substrato. Estes causam uma alteração físico-química na camada superficial até uma certa profundidade. Na camada alterada os nitretos depositados fazem ligações de mais baixa ordem, liberando o nitrogênio, o qual migra para uma interface que se forma entre a camada alterada e o substrato base (não alterado). Assim, com a contribuição da zona de nitretos e com a implantação direta de íons pelo bombardeio e adsorção dos átomos, desenvolve-se na interface ( $0, x+dx$  da figura 15), uma região de concentração de nitrogênio. Deste modo, um gradiente do potencial químico permite a difusão do nitrogênio para o interior do substrato base, formando a zona de difusão (38,58).

Como observa-se nas figuras 21 e 25 que relacionam a profundidade com a dureza da camada nitretada e segundo diversos

autores (4,11,14,36), a medida que o tempo de exposição ao plasma diminui a curva tende a apresentar um comportamento puramente difusivo. No caso inverso, a medida que o tempo aumenta, o patamar tende a avançar e deslocar a curva da difusão.

Desta forma, pode concluir-se que a profundidade da camada é proporcional ao tempo e determina a relação entre os fenômenos da interação e difusão. Porém, a relação entre a espessura da camada e o tempo de nitretação é obtida não apenas por um coeficiente de proporcionalidade (D), mas sim de uma composição deste com outros parâmetros.

Jindal (36) determinou esta relação e encontrou a seguinte expressão:

$$x = (2C_N \cdot D \cdot t / R C)^{1/2} \quad (44)$$

Onde  $C_N$  é a concentração de nitrogênio na superfície, C é a concentração do elemento na liga original, R é razão do nitrogênio no elemento liga na fase nitreto, D é o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita e t é o tempo de difusão.

As duas regiões, zona de compostos e de difusão, formadas pelos fenômenos associados à alteração da camada superficial e difusão são influenciadas pela temperatura, pelos elementos que compõe a liga e seus percentuais e pela composição da atmosfera gasosa.

A melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas, está relacionada com a composição química do substrato. Sendo que o acréscimo da dureza superficial é atribuído, principalmente, à formação dos nitretos com os elementos presentes na liga do aço (7), como o Cr, V, Ti, W e Al.

As taxas de reações formadoras de nitretos dependem da capacidade de interação entre um elemento particular e o nitrogênio, a concentração do elemento na liga, a temperatura e o potencial nitretante da mistura gasosa usada.

Em pesquisas experimentais (7,36) observou-se que quanto maior o conteúdo em peso de elementos liga no substrato base, menor é a profundidade da camada nitretada e a dureza obtida com igual tempo e temperatura de tratamento.

Os aços encontrados comercialmente contêm em sua grande maioria elementos liga como: Si, Cr, Mo, Mn, Ti, Al, V, Ni e W.

É observado que o efeito nitretante é influenciado de maneira diversa pelos diferentes elementos químicos que compõe a liga e pela variação na concentração destes elementos, quando se nitreta materiais ferrosos.

O Mn, Mo, Si e Ni nas condições de operação da nitretação não formam nitretos, mesmo assim, sua adição na liga do aço contribui para o endurecimento do material.

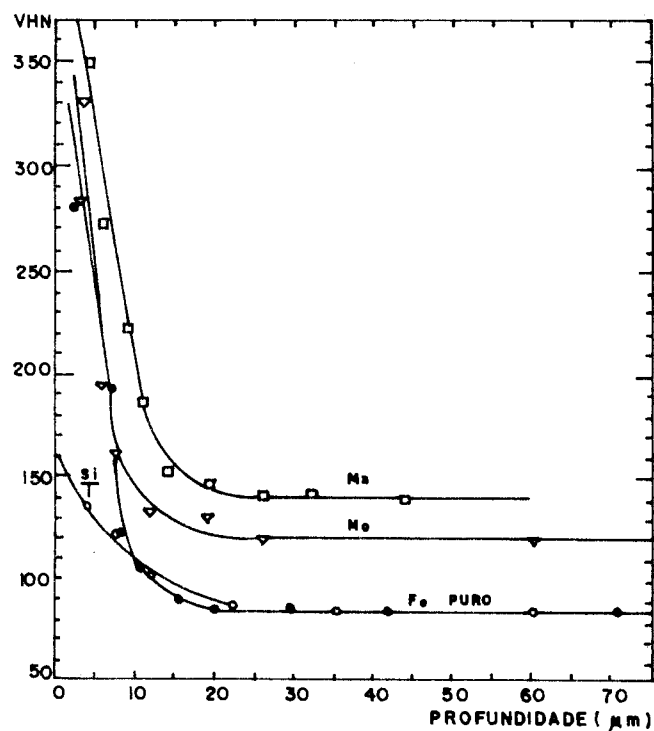


FIGURA 31. Curvas de profundidade da camada em função da dureza para o ferro puro (99.9%), Fe-1%Mn, Fe-1%Mo, Fe-1%Si nitretados em descarga elétrica (7).

A figura 31 mostra a influência destes elementos, quando nitretados juntamente com o ferro a 550 °C, a uma pressão total de 5 torr, com 20% de N<sub>2</sub> e 80% de H<sub>2</sub> por 5 horas.

Já para aqueles elementos que formam nitretos, como o Cr, Al, Ti, V e W as características da relação dureza em função da profundidade que apresentam são diferentes, como mostra a figura 32, exceto o Al que exibe um comportamento anômalo. As condições experimentais são idênticas às anteriores.

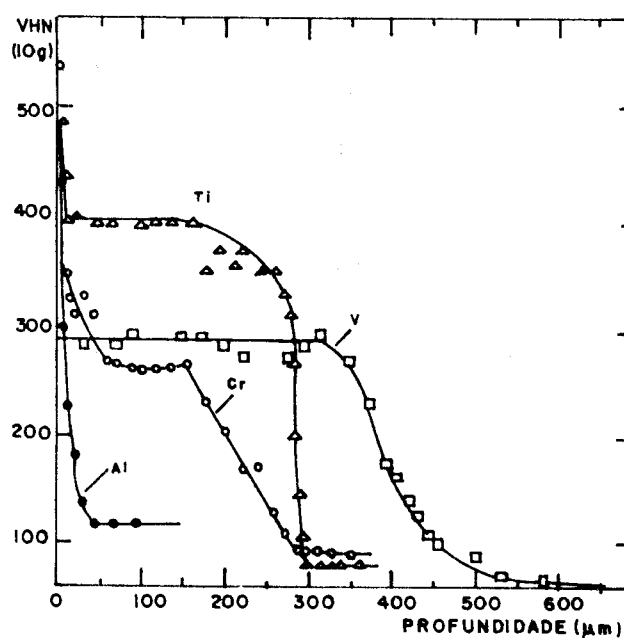


FIGURA 32. Curvas de profundidade de camada em função da dureza para o Fe-1%Al, Fe-1%Ti, Fe-1%V e Fe-1%Cr nitretados em descarga elétrica (7).

A diferença das curvas da figuras 31 e 32 é que as últimas apresentam a formação de um patamar de dureza, proporcionando uma profundidade de nitretação mais ampla com a mesma dureza, principalmente quando o Ti e o V estão presentes. Ambos tem uma excelente resposta ao tratamento, caracterizados por uma

alta dureza superficial combinado com uma grande profundidade de camada. Estes efeitos associados proporcionam uma redução no tempo de nitretação.

Estes nitretos formados são estáveis, o que proporciona a utilização deste aço em operações a altas temperaturas sem perder sua dureza.

Os melhores efeitos na nitretação de aços são encontrados naqueles que possuem uma combinação química na seguinte forma: material base constituído por Fe, Si, Mo, Mn, Si, Cr e a adição de Al, Ti, V e W. A combinação de Cr-Al, Cr-V, Cr-Ti adicionados separadamente na liga base oferece uma maior dureza do substrato (7,37).

### 7.3 A temperatura na nitretação.

A segunda série de experiências foram realizadas com o aço VW-9, em duas temperaturas diferentes. Os perfis de microdureza para os diferentes tempos e temperaturas encontram-se nas figuras 33 e 34.

As figuras 33 e 34 mostram que para temperaturas abaixo e acima do valor normalmente usado neste método (500 °C), o aço é nitretado. Porém, para a temperatura de 400 °C não há uma boa formação da camada, como mostra a figura 35 (A e B).

Na próxima página:

FIGURA 33. Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 nitretado à 400 °C por: (A) t=5h (B) t=10h.

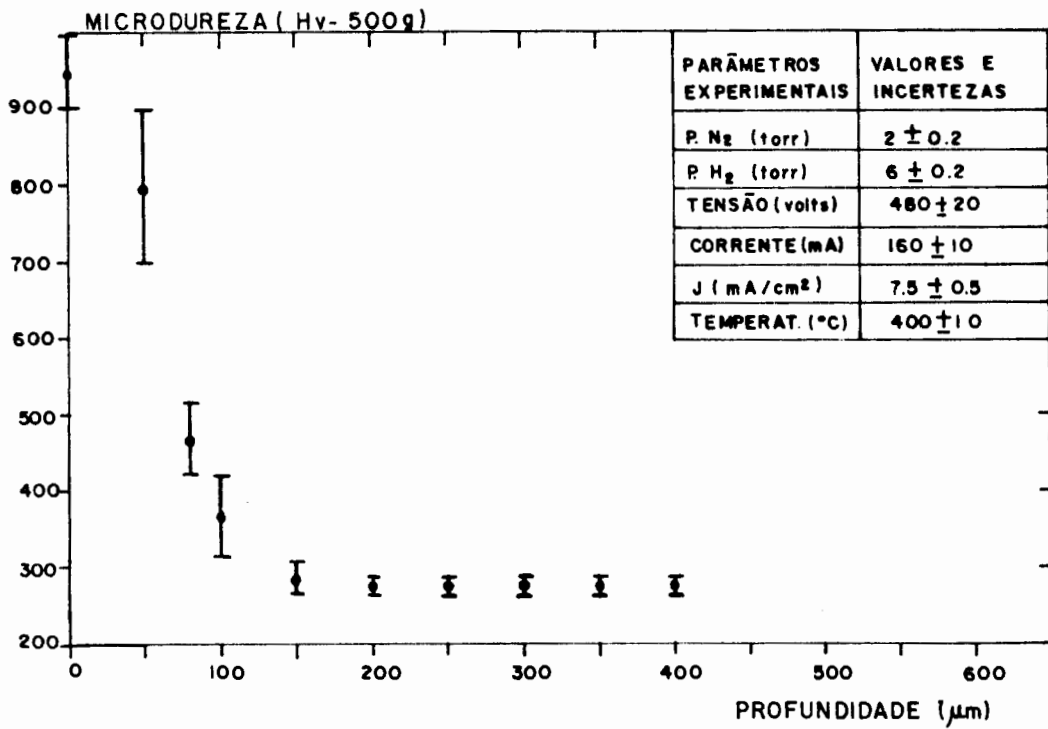


FIGURA 33 (A)

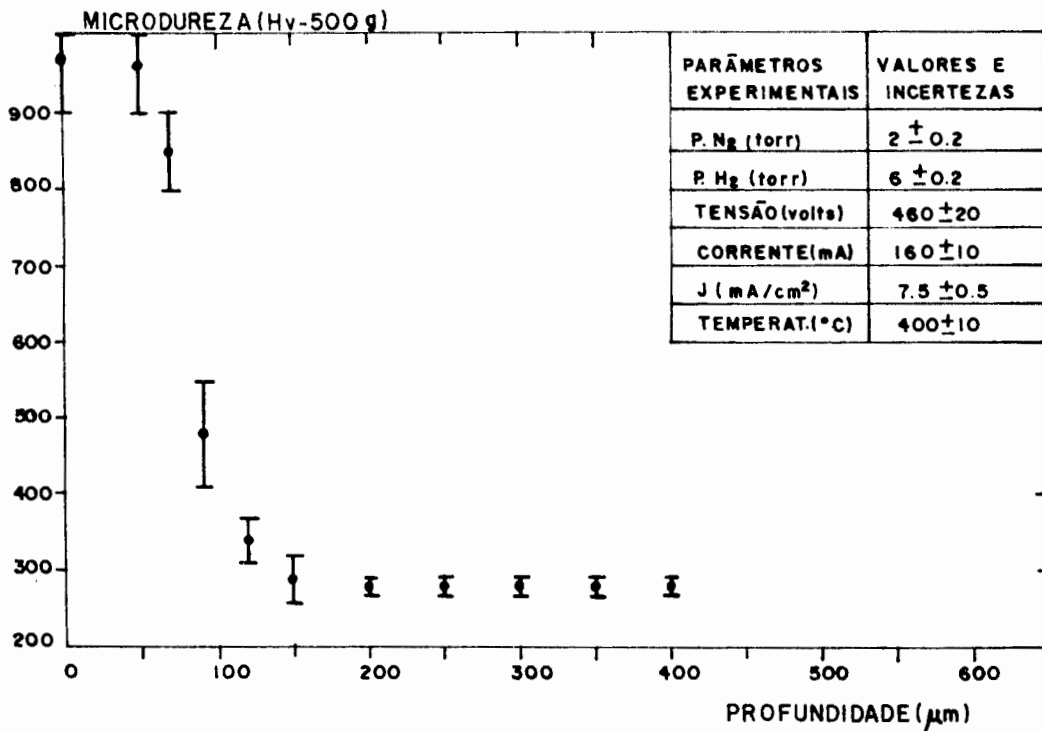


FIGURA 33 (B)

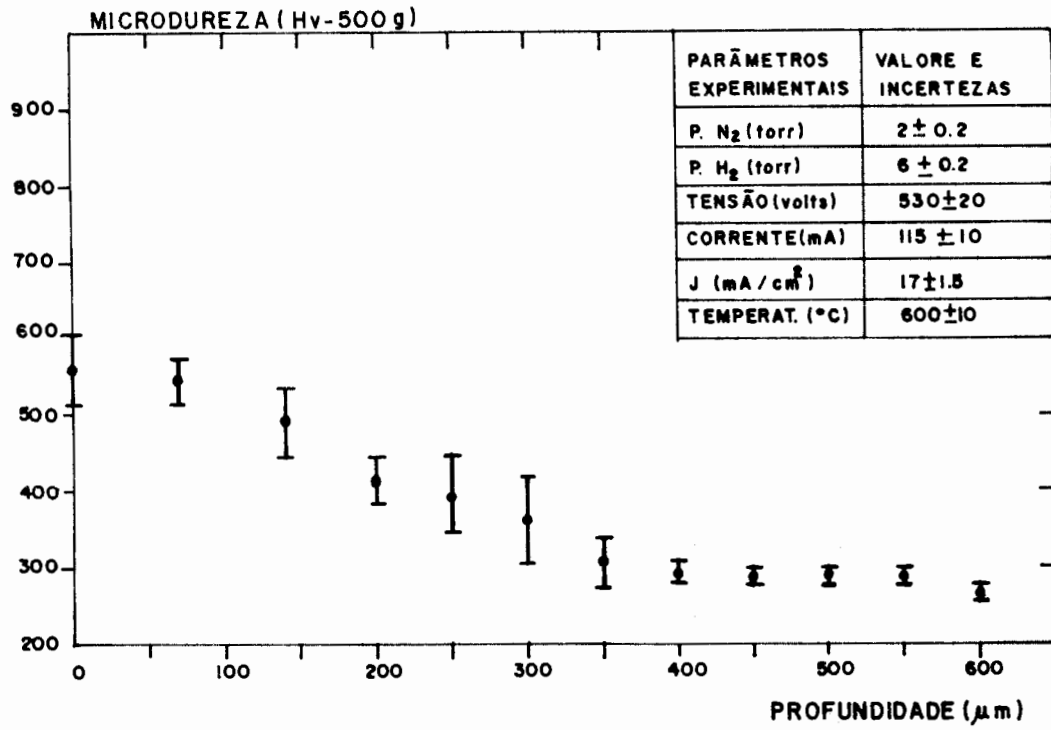


FIGURA 34 (A)

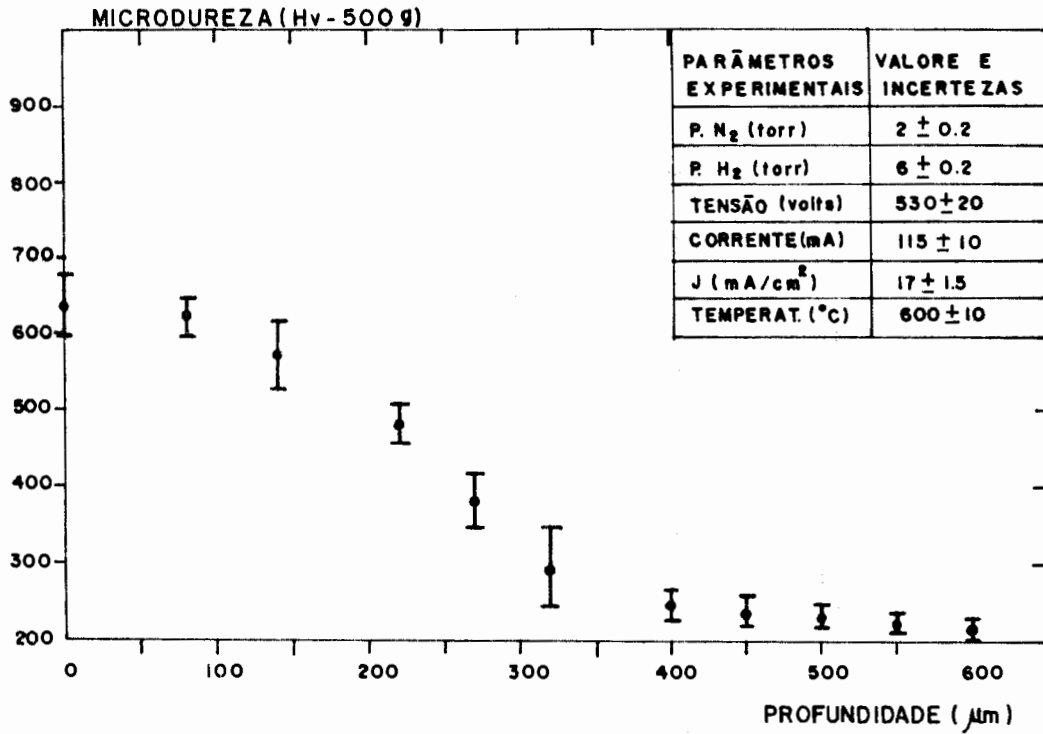


FIGURA 34 (B)

Na página anterior:

FIGURA 34. Perfis de microdureza em função da profundidade para o aço VW-9 nitretado a 600 °C por: (A)  $t=5h$  (B)  $t=10h$ .

A figura 35 mostra as camadas nitretadas relativas aos tempos de nitretação e temperaturas das figuras 33 e 34.



FIGURA 35 (A)

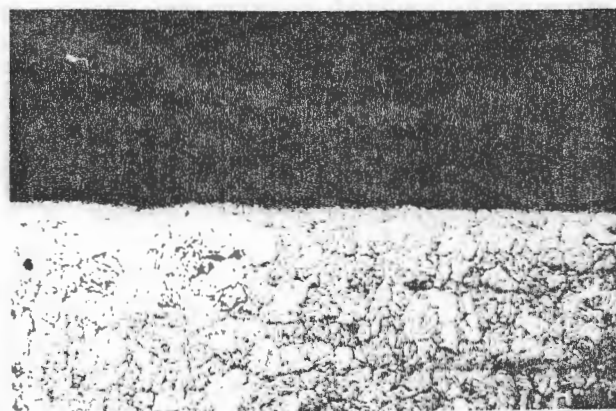


FIGURA 35 (B)

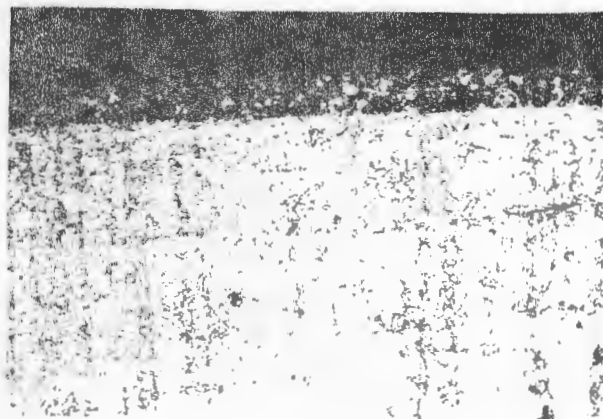


FIGURA 35 (C)



FIGURA 35 (D)

FIGURA 35. Fotografias das camadas nitretadas relativas aos 4 tempos de nitretação do aço VW-9. Temperatura 400 °C: (A)  $t=5h$  (B)  $t=10h$ . Temperatura 600 °C: (C)  $t=5h$  (D)  $t=10h$ .



Para a temperatura de 600 °C a camada é formada, porém a dureza do núcleo decresce em relação a sua dureza inicial. Para o aço VW-9 o valor inicial era de 260 Hv, após o tratamento durante 5 horas ficou em torno de 240 Hv, e após 10 horas chegou a 210 Hv.

Na temperatura de 600 °C, a dureza da superfície alcançou no máximo a 650 Hv, enquanto para a temperatura de 400 °C este valor subiu para 950 Hv.

Estes fatos são corroborados pelas experiências feitas por Taylor et al (14), onde foi demonstrado que fora do ponto ótimo de tratamento (500 °C) a dureza na superfície e do núcleo decrescem, como ilustra a figura 36.

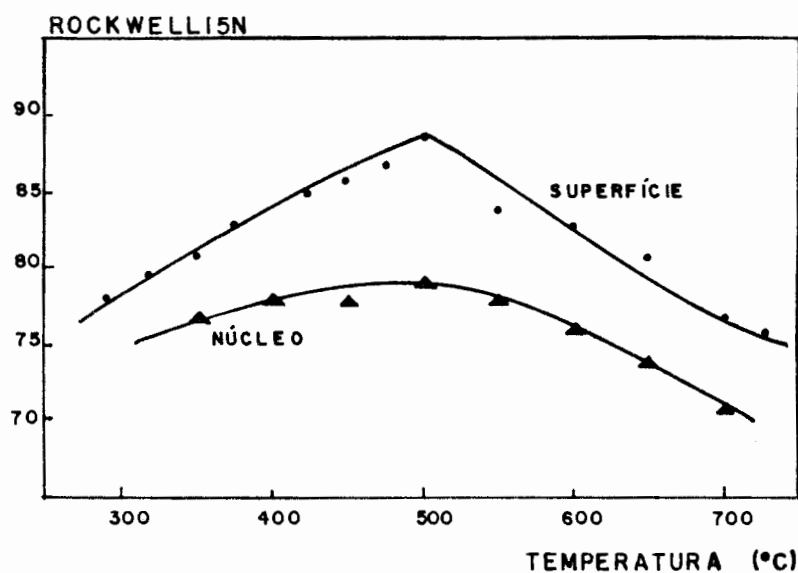


FIGURA 36. Dureza da superfície e do núcleo como função da temperatura para o aço 4340 nitretado por 16 horas (14).

Cho et al (48) também demonstrou que para temperaturas abaixo de 450 °C e acima de 550 °C a dureza diminui para qualquer tempo de nitretação.

Assim, pode-se dizer que em temperaturas baixas há uma

tendência a não formação da camada nitretada, seja ela por dificuldades de difusão dos nitretos na região alterada pelo bombardeio e/ou na difusão do nitrogênio no substrato. Estas barreiras poderiam, portanto inibir a formação não permitindo assim seu desenvolvimento durante o tratamento. As altas temperaturas permitem o desenvolvimento regular da camada, porém alteram o núcleo e não apresentam uma dureza muito superior, em relação aquelas tratadas na temperatura normal.

Portanto, podemos dizer que a camada nitretada divide-se em duas zonas com comportamentos distintos, cada uma sendo influenciada por fenômenos diferentes, um associado à interação dos espécimens energéticas com o sólido e outro com o processo difusivo.

## 8 - CONCLUSÕES

A nitretação, como foi comprovado neste trabalho, é um método que permite a introdução de nitrogênio atômico e a deposição de nitretos de elementos liga em substratos ferrosos.

O plasma gerado e mantido por uma descarga elétrica fornece o meio para a ocorrência de diversos fenômenos, possibilitando o transporte do nitrogênio da fase gasosa para o substrato.

Os principais espécimens que bombardeiam o substrato são os átomos neutros energéticos de nitrogênio gerados no espaço escuro do cátodo por troca de carga, e íons atômicos e moleculares gerados na incandescência negativa.

A relação entre os mecanismos nitretantes: o bombardeio de espécimens energéticos, a pulverização, a reação química, a retropulverização, a adsorção e a difusão, depende dos parâmetros da descarga elétrica e do substrato. Estes parâmetros são: a composição dos gases de descarga e suas pressões parciais, a temperatura, a corrente no cátodo, a queda de tensão no espaço escuro, a composição química do substrato e o tempo de exposição.

A combinação dos parâmetros da descarga elétrica com os mecanismos nitretantes é o responsável pelo crescimento da camada de nitretos e introdução do nitrogênio atômico no substrato, conferindo-lhe melhores propriedades mecânicas e tribológicas.

Observa-se que a relação entre as curvas experimentais e teóricas das figuras 24 e 29 são distintas, o mesmo acontecendo para as figuras 28 e 30.

As figuras 24 e 28 apresentam a nitretação iônica como um processo meramente difusivo, no qual observa-se claramente a

defasagem dos pontos experimentais dos teóricos, principalmente na região do patamar.

Nas experiências realizadas não foi observado a formação da camada branca, demonstrando que a mesma pode ser controlada e removida na nitretação iônica.

Assim, pode-se considerar que a camada nitretada subdivide-se em duas zonas, a de compostos químicos e a de difusão. A primeira está associada ao fenômeno da interação das partículas energéticas com as camadas superficiais do substrato, e a segunda com o processo de difusão do nitrogênio nas camadas mais interiores.

Isto demonstra que a introdução do nitrogênio em um substrato ferroso é devido a dois fenômenos, a interação e a difusão. Na nitretação convencional somente o processo difusivo ocorre, não havendo implantação.

Na simulação matemática da interação e da difusão, o comportamento das curvas das figuras 29 e 30 aproximam-se dos resultados experimentais, sendo que os desvios em relação a estes podem ter sido gerados quando relacionou-se a dureza com a concentração de nitrogênio no substrato. Na realidade observa-se que esta relação não é linear e totalmente correta, pois a dureza é função da concentração de nitretos dos elementos liga. Como as medidas obtidas foram realizadas em função da dureza e não da concentração de nitretos, estas podem ser co-responsáveis pela defasagem nos resultados.

Portanto, pode-se concluir que a nitretação não é resultado apenas do bombardeio e da adsorção do nitrogênio, mas principalmente de uma relação entre a implantação dos íons e os mecanismos nitretantes.

A melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas está relacionada com os elementos químicos que compõe o substrato.

A primeira zona da camada é formada por nitretos de Fe, V, Ti, Cr, W e a segunda por nitrogênio que difundiu intersticial-

mente e pelos contornos de grão na rede cristalina. Em decorrência da reconfiguração química e cristalina resultante promovem-se as melhorias nas propriedades do material.

As melhores condições para o tratamento devem limitar-se aos seguintes parâmetros:

- a. Pressão total ( 5 a 10 torr ).
- b. Temperatura ( 450 a 550 °C ).
- c. Tensão da descarga ( 450 a 600 volts ).
- d. Tempo ( 1 a 60 horas ).
- e. Composição de gases ( N<sub>2</sub> (10-25%) - H<sub>2</sub> (90-75%) ).
- f. Composição química do substrato: ( material base Fe, (0.3-0.5%) C, (0-0.3%) Si, (0-0.7%) Mn, (0.4-1.5%) Mo, (1-2%) Ni, (1-6%) Cr, mais (0.2-2%) V, ou (0.3-1.8%) Ti, ou (0.1-1%) Al ).

A nitretação iônica oferece inúmeras vantagens técnicas e econômicas em relação aos métodos convencionais. Entre as quais destacam-se uma melhor combinação de propriedades mecânicas e tribológicas do substrato receptor, o processo desenvolve-se num ambiente limpo, menores alterações dimensionais, controle e economia de energia por componente tratado.

## 9 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Determinar os perfis de concentração de nitrogênio e dos nitretos em relação a profundidade da camada, aplicando posteriormente o método proposto (interação-difusão), para uma análise do comportamento das curvas de forma mais precisa.

2. Realização de ensaios no material tratado para determinar as propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais nitretados antes e após o tratamento.

3. Realização de testes com os componentes mecânicos nitretados em condições reais de uso para avaliação de desempenho.

4. Desenvolver um projeto de um sistema nitretante completo para uso industrial, com especial atenção ao desenvolvimento de um controlador eletrônico programável que permita a regulação automática dos parâmetros do processo (temperatura, pressões parciais dos gases, corrente e tensão da descarga).

5. Desenvolver um software que, através dos diversos parâmetros termo-físico-químicos e metalúrgicos, avalie e indique os prováveis resultados que seriam alcançados na descarga elétrica, no plasma, nas camadas formadas e nas propriedades mecânicas e tribológicas resultantes.

6. Realizar um estudo energético e custo/benefício do método de nitretação iônica em relação aos convencionais.

## APÊNDICE A

### CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE ENDURECIMENTO DE SUPERFÍCIES

Os métodos de endurecimento de superfícies de materiais ferrosos têm-se desenvolvido muito nestas últimas décadas.

A variedade é ampla, tanto em relação aos elementos difundentes e substratos receptores, quanto aos processos usados para realizá-los.

Segundo Sachs et al (53), estes fatos têm grande importância quando da escolha do melhor método a usar.

Cada método exige certas condições operacionais específicas e forma camadas superficiais características, as quais possuem propriedades mecânicas, químicas e tribológicas particulares.

Neste conjunto de métodos são necessárias duas etapas para solucionar o problema (53):

- 1 - Uma sistematização dos métodos existentes.

- 2 - O estabelecimento de critérios para a qualidade e propriedades das camadas superficiais produzidas para vários os tipos de substratos e condições operacionais.

A classificação mais usual, segundo Bohmer et al (54), está baseada nas condições do meio de reação e o tipo dos elementos saturantes (figura 37). A composição da atmosfera e as reações determinantes do potencial saturante dependem de cada método em particular.

A camada formada pode ser caracterizada pelos seguintes parâmetros, depois de realizado o tratamento:

1 - Geometria: espessura da camada formada, considerando-se a zona de compostos superficiais e a subcamada difusional.

2 - Concentração: a concentração e o gradiente de concentração dos elementos difundentes.

3 - Estrutura: tipo, quantidade e distribuição das fases na camada formada, distribuição da dureza com a profundidade, resistência ao desgaste, fadiga, corrosão e cargas alternadas.

As maneiras de controlar os métodos podem ser divididos em dois grupos:

1 - Controle do processo pelos resultados obtidos depois da conclusão do tratamento diretamente sobre a amostra. Este envolve a medição da profundidade da camada, estrutura, dureza e mudanças dimensionais. Neste caso, aplicam-se análises metalográficas e métodos não destrutivos.

2 - Controle pela temperatura e tempo de formação da camada. É possível analisar a composição da atmosfera e a concentração dos elementos que difundem. A maior vantagem dos processos que usam gases é a possibilidade de controle por meio deste método. O controle é facilitado pela combinação de analisadores de íons, correntes, massas e energias, os quais determinam a composição da atmosfera e a concentração dos elementos difundentes.

O uso de um determinado método de endurecimento depende, por um lado, das propriedades obtidas e a qualidade da camada formada e por outro, da eficiência tecnológica do método, da reprodutividade dos resultados na produção em massa, efeitos econômicos, segurança do meio requerido e da energia consumida no tratamento.



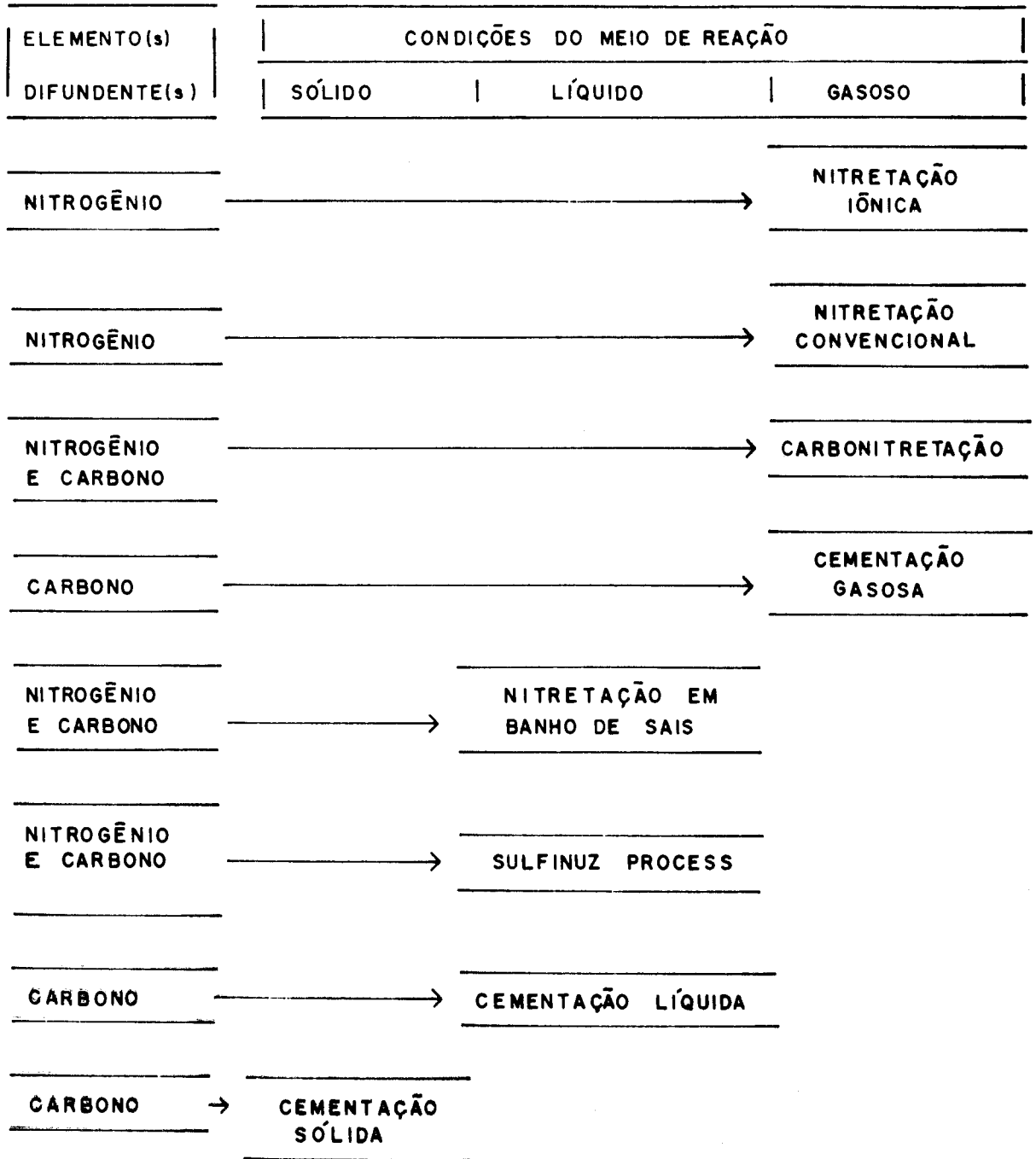


FIGURA 37. Sistematização dos métodos de endurecimento de superfícies de acordo com os elementos difundentes e condições do meio saturante.

## APÊNDICE B

### ASPECTOS E CARACTERÍSTICAS DA NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação em descarga elétrica apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais (4,11,13,14,49), as quais serão agora comentadas:

a. A camada formada é de estrutura cristalina superior e é controlada pelo ajuste das variáveis do processo. Permitindo assim, que o sistema possa ser controlado automaticamente por dispositivos eletrônicos.

b. Pequeno tempo de processamento. Realizando um tratamento de nitretação convencional a 530 °C durante 40 a 60 horas, em aços ferramenta, obtem-se a mesma espessura de camada que nitretando em descarga elétrica por 20 horas. A figura 38 ilustra outras comparações entre o tempo de tratamento e a profundidade alcançada pela camada para os vários métodos.

Como pode ser observado na figura 38, para qualquer tempo de tratamento a nitretação iônica apresenta maiores profundidades de camada, o que representa uma considerável economia de tempo, energia e gases.

c. Forma camadas com espessuras uniformes, pois toda a área superficial é coberta pelo plasma nitretante, que associada com a completa limpeza da superfície pelo hidrogênio, garante uma transferência uniforme e efetiva do nitrogênio da fase gasosa para o componente.

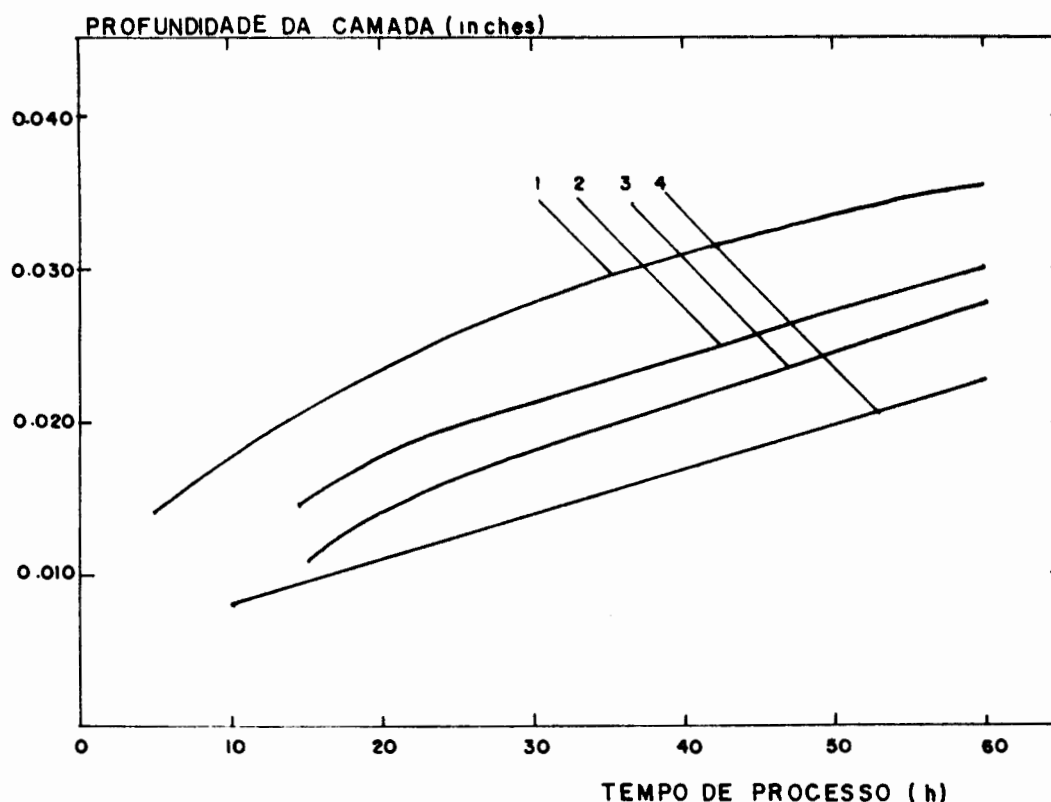


FIGURA 38. Taxas de desenvolvimento da camada para o aço 4340 submetido a vários tipos de tratamento (14).

- 1 - Nitretação iônica.
- 2 - Nitretação gasosa (duplo estágio).
- 3 - Nitretação em banho de sais.
- 4 - Nitretação gasosa (único estágio).

d. Apresenta baixas temperaturas de operação em relação aos métodos cementantes, o que minimiza as distorções e deformações nos componentes, economizando energia.

e. A energia e os custos são muito menores que nos processos convencionais. O rendimento médio do método está em torno de 6.24%, com um consumo de energia da ordem de 1000 Wh no sistema laboratorial, para um consumo de energia efetiva de 62.4 Wh. O consumo de gás, dependendo da pressão de trabalho, é de 20 a

150 l/h. Os custos de produção são menores, pois o método proporciona que somente os componentes sejam aquecidos e o tempo de tratamento seja reduzido.

f. O manuseio, a limpeza da superfície e a colocação das peças no reator são comparáveis aos outros processos. O método não requer limpeza pós-nitretante, o que resulta em considerável economia de tempo e energia.

g. O tratamento e deposição de resíduos não são necessários.

h. Os custos de manutenção e reparos são pequenos, exceto as bombas de vácuo.

i. Os aços utilizados são os mesmos empregados na nitretação em atmosfera de amônia, ou de acordo com a recomendação sugerida no capítulo 8.

j. Não necessita de têmpera, revenido ou mecanização posterior ao tratamento nitretante.

k. As seguintes propriedades mecânicas e tribológicas são sensivelmente melhoradas:

- Dureza superficial e um núcleo tenaz.
- Resistência ao desgaste abrasivo.
- Resistência à corrosão.
- Estabilidade dimensional.
- Resistência à fadiga.
- Manutenção da dureza a altas temperaturas.

A figura 39 mostra a relação entre a dureza e a profundidade da camada alcançadas para três processos diferentes.

Nesta figura vê-se que a dureza e a profundidade das camadas alcançadas pela nitretação iônica são maiores em relação aos métodos convencionais, exceto para tempos curtos e temperaturas altas, onde ambos equiparam-se.

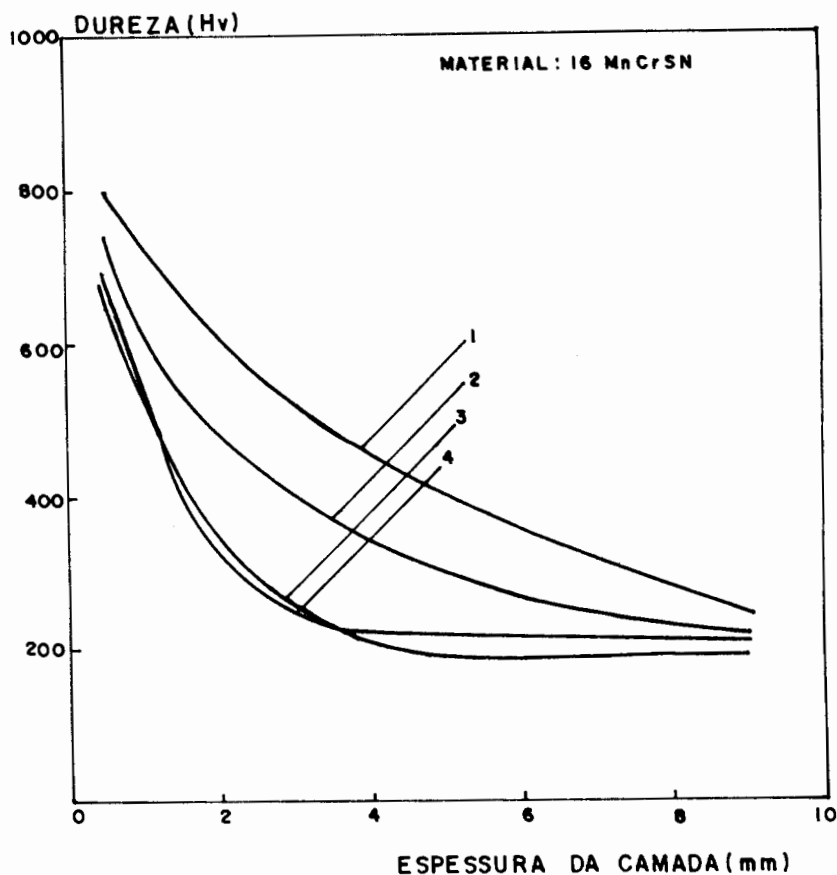


FIGURA 39. Aumento da dureza em função do material e a forma de tratamento (20). 1 - Nitretação iônica, 20h a 550 °C. 2 - Nitretação gasosa, 60h a 500 °C. 3 - Nitretação iônica, 1h a 570 °C. 4 - Nitretação líquida, 1h a 570 °C.

Portanto, pode-se observar que a nitretação iônica oferece uma gama de combinações valiosas de propriedades mecânicas e tribológicas, as quais justificam os custos de investimento neste método, tanto para uso na indústria convencional como na nuclear.

Apesar de ser um método mais sofisticado, a nitretação iônica otimiza os resultados, proporcionando bons efeitos práticos e econômicos.

## APÊNDICE C

### MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

#### C.1 - Cementação sólida

A cementação sólida consiste na colocação das peças de aço com baixo teor de carbono numa caixa de reação junto com o material cementante, onde aquelas podem incorporar o carbono em sua superfície. A fonte fornecedora de carbono é constituída de carvão vegetal e um ativador (composto inorgânico).

A condição para que espécie atômica possa difundir-se para o interior do aço é que o elemento difundente forme com o ferro um composto químico sólido (9). Caso tal reação ocorra uma fina camada destes compostos forma-se na superfície do aço.

Nos tratamentos termoquímicos em geral, são empregadas temperaturas elevadas (no caso da cementação 900 a 950 °C).

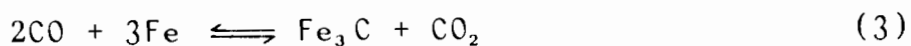
Este fato é adotado porque a solubilidade dos elementos na matriz aumenta com a temperatura, assim como aumenta o coeficiente de difusão do carbono no ferro e a decomposição do material cementante. Entretanto, temperaturas demasiadamente elevadas podem acarretar um aumento excessivo na concentração de carbono na superfície do aço, o que torna a camada superficial frágil e quebradiça (9).

Durante o aquecimento da caixa, formam-se dois gases, o primeiro partir da reação do oxigênio existente nos poros da

mistura com o carvão, e o segundo de outras fontes de carbono e oxigênio oriundos dos compostos inorgânicos que atuam como ativadores (9):



O monóxido de carbono reage quimicamente com o ferro do substrato, enriquecendo-o em carbono, o qual difunde para o interior do mesmo.



Na quarta reação, o  $\text{CO}_2$  volta a combinar-se com o carbono do cementante, e o ciclo reinicializa.

Segundo Pascual (50), a espessura da camada cementada é função da temperatura, do tempo de duração do processo e do potencial de carbono no meio saturante. A percentagem de carbono na camada depende do cementante utilizado e da temperatura.

Usando-se um bom cementante, pode-se alcançar 1 mm de espessura em 8 horas, na temperatura de 925 °C.

A cementação com materiais sólidos apresenta as seguintes inconveniências (9,50) :

- Operação prolongada.
- Alto consumo de energia.
- Elevado custo de preparação e colocação das peças nas

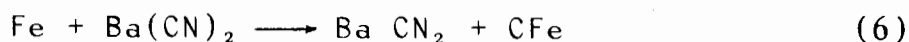
caixas.

- Impossibilidade de temperar diretamente as peças e portanto, de utilizar dispositivos automáticos.
- Existência de gradientes de temperatura no interior das caixas de cementação.
- Necessidade de locais especiais para armazenagem do material cementante.
- Necessidade de tratamento térmico posterior.

## C.2 - Cementação líquida

O tratamento em banhos de sais são realizados a base de cianetos de sódio, com percentagens variáveis de cloretos e fluorretos de bário, cálcio ou potássio que atuam como catalizadores, aumentando a penetração do carbono.

Nos banhos com sais ativados de  $Ba Cl_2$ , a cementação é devida, as seguintes reações:



Este tipo de cementação é mais apropriado para endurecer peças pequenas e obter finas espessuras de camada (9).

O tratamento é realizado em fornos, os quais aquecem o ambiente de tratamento e proporcionam a fusão dos sais.

A cementação efetuada em banhos de sais é operada a elevadas temperaturas (920-930 °C) não apresentando uma sobrecarburagem perceptível, ao contrário, permite uma regular absorção do



carbono e sua melhor difusão.

Os carbetos formados são agregados de forma granular finíssima e difusa, proporcionando o aumento da dureza.

As vantagens que este método apresenta são:

- Ausência de ar durante o aquecimento, evitando a oxidação.
- Formação de um filme sobre o componente, evitando a oxidação na transferência da peça do banho para a têmpera.
- Minimização das distorções volumétricas.
- Operação mais rápida devido a alta transferência de calor do banho.

As inconveniências que apresenta são:

- Os sais são altamente tóxicos e nocivos à saúde, podendo provocar contaminação ambiental.
- Manutenção diária dos banhos de acordo com normas estabelecidas, para controlar a composição química.
- Elevado consumo de energia.
- Elevados gastos na desintoxicação dos efluentes.
- Rigoroso controle de temperatura.

### C.3 - Cementação gasosa

A cementação gasosa proporciona uma maior velocidade de aquecimento do meio de reação e permite o controle do potencial de carbono desejado.

É realizada mediante o aquecimento da peça num forno com atmosfera que contém carbono sob a forma de monóxido de carbono e metano.

Segundo Coelho (9), a principal reação que ocorre durante o processo é a da dissociação do metano, sendo que o monóxido

de carbono tem um efeito relativamente fraco:



Terminado o processo, os componentes são temperados e revenidos.

Para o tratamento de um aço ao Cr-Ni a 900 °C durante 1 horas, a espessura total alcançada pela camada chega a 1.5 milímetros, cementando num forno gasoso. A mesma espessura pode ser alcançada a uma temperatura de 925 °C e num tempo de 9 horas (50). Para alcançar os mesmos resultados, cementando em calhas a uma temperatura de 850 °C., seriam necessários de 36 a 48 horas.

O Si, Al, Co, Ni, Cu, Ti são elementos solúveis no ferro que retardam a cementação. Os elementos que formam os carbetos (Mn, Mo, W, Cr, C, Fe) ativam a velocidade de cementação.

O tempo de processamento é determinado pela composição química do aço a cementar.

Este processo apresenta as seguintes vantagens sobre a cementação sólida (9):

- O teor de carbono na superfície é determinado através do controle do potencial de carbono na atmosfera.
- Redução de tempo de tratamento, pois não existe necessidade de aquecer as caixas cheias de material cementante.
- Possibilidade de automatização, mecanização do processo e simplificação dos tratamentos térmicos (têmpera direta).

É como desvantagens (50):

- Anomalias: fragilização do núcleo, escamamento e rachaduras na camada cementada, espessuras das camadas não uniformes e frágeis.

- Dependendo do ciclo cementante operante há necessidade de uma ou duas têmperas, revenido, um recozimento intermediário e uma mecanização.
- Consumo elevado de energia para manter o forno de cementação a temperaturas de 880-930 °C durante o tratamento.
- Necessidade de controle periódico da atmosfera do forno.

#### C.4 - Carbonitretação gasosa

A carbonitretação é um processo combinado de nitretação e cementação baseado na ação do carbono e do nitrogênio na superfície do aço permitindo assim, a formação na superfície do componente de uma camada de compostos rica em nitrogênio e carbono, os quais possibilitam o endurecimento superficial.

Geralmente, para este tratamento termoquímico utiliza-se um forno de cementação gasosa, onde é injetado um fluxo de gás amoniacal, ou em estado líquido, e carboidratos (propano e metano) os quais cedem o nitrogênio e carbono que são absorvidos pelo aço.

Como ocorre nos processos de cementação, segundo Pascual (50), a velocidade de penetração e a profundidade alcançada pela camada na carbonitretação aumentam com a temperatura. A composição química da camada carbonitretada depende do tempo de tratamento, temperatura, do potencial de carbono e nitrogênio na atmosfera da câmara e também do tipo de aço empregado.

Nos processos de carbonitretação é usual obter-se camadas com espessuras que variam de 0.1 a 0.6 milímetros, dependendo do material a ser tratado e do tempo de operação, numa temperatura que pode variar de 750-900 °C (50,51).

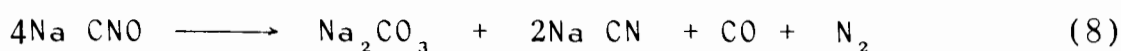
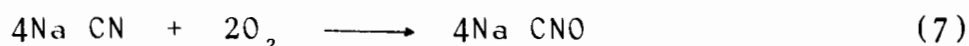
Finalizado o processo, segundo a profundidade da camada desejada, os componentes são temperados de acordo com a composição química do aço obtendo-se assim, uma grande dureza superficial com uma boa tenacidade do núcleo.

### C.5 - Carbonitretação líquida

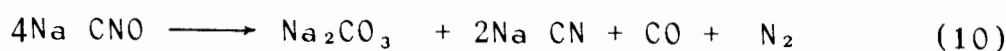
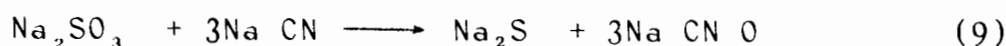
Além do método acima mencionado, são empregados os métodos de carbonitretação em banhos de sais. São conhecidos como "Tufftride" e "Sulfinuz". Em ambos os componentes são pré-aquecidos a 350-400 °C e depois carbonitretados a 570 °C. (51).

O processo realiza-se num forno de reações oxidantes e catalíticas.

No método "Tufftride" o processo desenvolve-se através de uma reação de oxidação do cianeto de sódio, transformando-se em cianato (7), e de uma reação catalítica quando o cianato entra em contato com a superfície do aço (8), conforme as reações:



No método "Sulfinuz" as reações são as seguintes:



A função do enxofre é acelerar a formação do cianato.

Os resultados obtidos nestes métodos mostra a formação de uma camada com boa resistência ao desgaste, com espessuras da ordem de 8-20 microns, dependendo do material do substrato e do tempo de tratamento (aproximadamente três horas) (10).

Em ambos os métodos, forma-se uma camada de compostos e uma zona de difusão. Obtem-se a formação de carbonitretos de ferro com concentrações variáveis de carbono e nitrogênio.

Vantagens que oferece a carbonitretação (50,51):

- Elevadas durezas superficiais.
- Menor deformação nas peças em relação aos processos cementantes.
- Aumento da resistência ao abrandamento por efeito do calor.
- A resistência à fadiga é consideravelmente melhorada.
- Boa resistência ao desgaste.

As inconveniências (9,50,51) são:

- Necessidade de têmpera.
- Necessidade de revenido posterior ao tratamento.
- Consumo elevado de energia no tratamento.
- Os banhos de sais são tóxicos, podendo provocar contaminação ambiental.
- Altos custos na desintoxicação dos efluentes contendo cianatos.

## C.6 - Nitretação Líquida

Basicamente, o método utiliza sais de cianetos como meio saturante, os quais cedem ao aço, o carbono e nitrogênio, aplicando o processo conhecido como "Teniffer Process" (13).

Embora, os sais sejam quase idênticos aos da cementação

líquida e carbonitreção, a nitreção líquida adiciona mais nitrogênio e menos carbono ao aço, dependendo das temperaturas utilizadas. Isto deve-se ao fato que os sais fundidos a distintas temperaturas adquirem diferentes propriedades. Quando a temperatura do banho com elevado conteúdo de cianeto alcança os 760 °C o efeito nitretante diminui proporcionando assim, uma maior atividade do efeito cementante. No caso inverso, a medida que a temperatura baixa, a cementação diminui e o efeito nitretante aumenta (50).

Várias combinações de composições desses sais são usados no tratamento de uma ampla variedade de aços carbono, ferramenta e de baixa liga (13).

O tratamento realiza-se a uma temperatura de 570 °C, por um período que pode variar entre 5 e 40 minutos, dependendo do material (50).

A nitreção líquida fornece as mesmas vantagens que a gasosa, além disso, com a adição do nitrogênio na fase líquida é permitido produzir um revestimento nitretado satisfatório sobre os aços carbono.

A nitreção a gás é preferida onde camadas mais profundas e mais duras sejam necessárias (13).

A desvantagem é o problema da toxicidade dos sais e da disposição dos resíduos. Produtos químicos não tóxicos foram empregados na tentativa de eliminar estes problemas.

Os problemas mais comuns encontrados estão relacionados com a temperatura de operação do banho.

O sobreaquecimento causa:

- um consumo maior dos sais;
- provoca rachaduras na camada nitretada;
- as propriedades mecânicas do núcleo deterioram-se.

O subaquecimento provoca:

- o desenvolvimento lento do processo;
- a deteriorização das propriedades mecânicas da camada

superficial.

### C.7 - Nitretação gasosa

Em linhas gerais, o processo de nitretação numa atmosfera de amônia parcialmente dissociada consiste em colocar os componentes em contato com uma atmosfera de amônia dentro de um forno, a uma temperatura entre 500-560 °C, por um período de 16 a 72 horas (13,50,51).

Segundo Santos et al (10), com a adição do nitrogênio por difusão nas superfícies dos materiais ferrosos realizada naquele intervalo de temperaturas, faz com que ocorra o endurecimento do material até profundidades da ordem de 1 milímetro, proporcionando aos componentes mecânicos tratados, resistência ao desgaste à fadiga.

Naquela ordem de temperaturas, a amônia dissocia-se de acordo com a equação



A amônia dissocia-se parcialmente sobre a superfície do substrato ferroso, liberando o nitrogênio, o qual combina-se quimicamente com os elementos da liga do aço formando os nitretos. O processo é controlado pela medição do fluxo de amônia e a checagem do percentual de dissociação desta (13).

Segundo Kurney et al (13), o processo de nitretação pode ocorrer em um único estágio, ou em um duplo estágio.

No processo de único estágio o grau de dissociação da amônia alcança uma percentagem entre 15 e 30% , com a temperatura

variando entre 500 e 525 °C.

O processo de duplo estágio é conhecido como "Floer Process".

Na primeira etapa o tratamento desenvolve-se a 525 °C com uma taxa de dissociação de 25% por um período que pode variar de 5 a 10 horas.

Na segunda a temperatura alcança os 550 °C e a taxa de dissociação chega aos 80-85% no restante do ciclo.

Este segundo passo serve como um ciclo de difusão, permitindo que uma camada superficial com mais alto conteúdo de nitrogênio difunda no substrato, sendo similar à difusão na cementação gasosa.

Os aços mais utilizados na nitretação convencional são (11,13):

- 1 - Nitralloys, aços de baixa liga contendo alumínio.
- 2 - Médio carbono, aços liga com baixo conteúdo de cromo SAE 4100, 4300, 5700, 6100, 8600, 9300 e série 9800.
- 3 - Para trabalhos a quente - H11, H12, H13.
- 4 - Aços inox ferrítico e martensítico - série 400.
- 5 - Aços inox austeníticos - série 300.
- 6 - Aços inox endurecidos por precipitação - 17-4 PH, 17-7 PH.

Os elementos liga utilizados nos aços comerciais Al, Cr, V, Ti, Fe, W, auxiliam grandemente nas características nitretantes. Estes elementos combinam-se com o nitrogênio para formar os nitretos, os quais são estáveis nas temperaturas do tratamento nitretante. Outros elementos de liga, como o Ni, Cu, Si, Mg, Mn tem pouco efeito nas características nitretantes (13).

Os problemas mais comuns que podem ocorrer na nitretação em atmosfera de amônia dissociada são:

- Camadas de baixa dureza.
- Descoloração das peças.
- Excessivas mudanças dimensionais.



- Rachamento das superfícies nitretadas.
- Variações nas percentagens de dissociação da amônia.
- Profundidades de camada branca maior que a permitida.

As vantagens da nitretação em atmosfera de amônia em relação aos outros métodos de endurecimento superficial e providas pelo próprio método (10,11,50) são:

- redução do risco de distorção e deformação em relação à cementação;
- eliminação do resfriamento rápido;
- produção de uma superfície muito dura com núcleo tenaz;
- a resistência à fadiga por corrosão da água, ar e vapor é mais elevada;
- melhor resistência ao desgaste e ao lascamento;
- melhor resistência à corrosão;
- resistência ao efeito de amolecimento ao calor em temperaturas acima da temperatura de nitretação.

As desvantagens são:

- longos períodos de tratamento (24-72 horas);
- necessidade de usar aços especiais contendo cromo e/ou alumínio;
- formação de camada branca;
- mudanças volumétricas podem ocorrer, causando alongamento do núcleo;
- elevado consumo de energia para aquecimento e manutenção das temperaturas de tratamento no forno;
- necessidade de refrigeração do forno;
- contaminação ambiental devido as misturas gasosas ( $\text{NH}_3$  + hidrogênio + nitrogênio,  $\text{NH}_3$  + ar ) ;
- a amônia sob certas condições de misturas e concentrações pode tornar-se explosiva;
- a amônia em contato com o ar é corrosiva, deteriorando os equipamentos;
- exames e manutenção periódica de equipamento.

APÊNDICE D

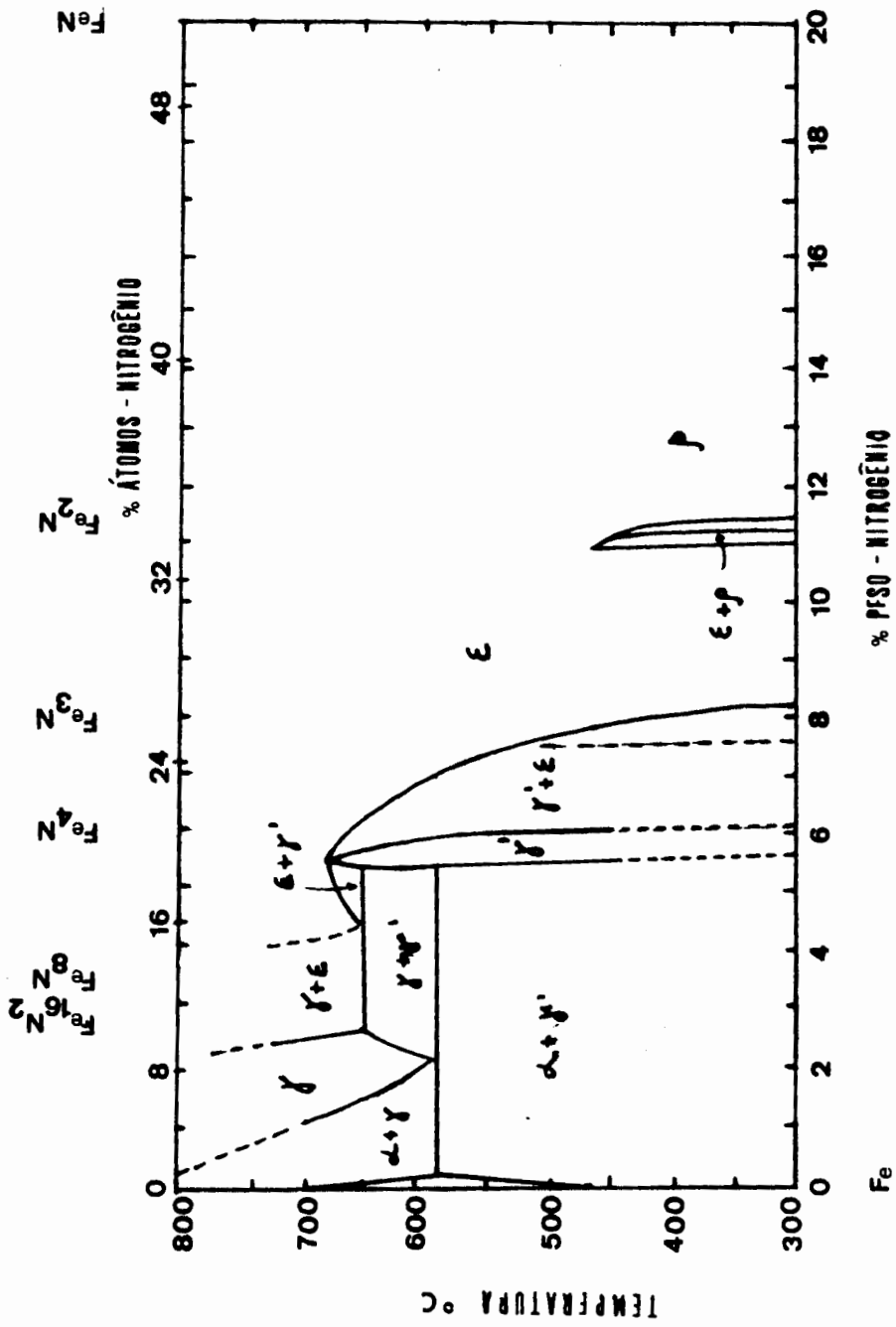


FIGURA 40 - Diagrama de fases do ferro-nitrogênio

## BIBLIOGRAFIA

- (01) HUDIS, M., "Study of ion-nitriding". J. Appl. Phys., vol.44, 4, 1489-1496, (1973).
- (02) JONES, C. K. and MARTIN, S. W., "Nitriding, sintering and brazing by glow discharge". Metal Progress, 85, 94-98, (1964).
- (03) PETIJEAN, L., RICARD, A., CASEDEUS, P., MICHEL, H. and GANTOIS, M., "N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> D.C. Discharge for metal surface nitriding". 4th. Int. Col. on Plasma and Sputtering, Nice, 183-190, (1982).
- (04) ELBERN, A. W., "Nitretação iônica - física e tecnologia". Anais do IV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC, 157-168, (1980).
- (05) SEYBOLT, A. U., "Some observations on the metallurgy of ion nitriding". Transaction of the Metallurgical Society of AIME, vol. 145, 769-778, (1969).
- (06) LAKHTIN, Yu. M. and KOGAN, Ya. D., "Trends in nitriding". Metalloved. Term. Obrab. Met., 10, 13-19, (1977).
- (07) ROBINO, C.V. and RINAL, O. V., "Structural characterization of the some ion-nitrided steels". Thin Solid Films, 95, 195-207, (1982).
- (08) SANTOS, C.A. e BAUMVOL, I.J.R., "O aço tratado". Ciência Hoje. vol.5, 26, 73-76. (1986).
- (09) COELHO, S.M., Estudo teórico-prático da cementação dos aços ABNT 8620 e ABNT 1010. Tese Mestrado (PPGEMM). UFRGS, 11-72, (1978).

- (10) SANTOS, C.A. & BAUMVOL, I.J.R., "Nitriding of Steels: Conventional Processes and Ion Implantation. IV International Conference on Ion Implantation: Equipments and Techniques Berchtesgaden, Germany. 48-55, (1982).
- (11) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Gas Nitriding. Handbook Vol.2 8th Edition, 149-166. Metals Park- Ohio.
- (12) WINTERS, H. F., Topics in current chemistry, 94, 69-125, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1980).
- (13) KURNEY, A.S.W., RAO, M.M., and MALLYA, R.M., "Nitriding of steels - an overview". Tool & Alloy Steels, 333-340, (1983).
- (14) TAYLOR, A. M. and TOOKEY, K. M., "Ion-nitriding: a process with a future". Metallurgia, 64-66, (1981).
- (15) HOLLAHAN, J. R. and BELL, A. T., Techniques and applications of plasma chemistry. J. Wiley & Sons. (1974).
- (16) CHAPMAN, B. N., Glow discharge process. J. Wiley & Sons, (1980).
- (17) FRANCIS, G., The glow discharge at low pressure. Encyclopedia of Physics, vol. XXII, S. Flügge, Editor Springer-Verlag, (1956).
- (18) CLASS, W. H., The book of basics. Materials Research Corporation. Orangeburg, New York 10962, U.S.A.
- (19) COBINE, J. D., Gaseous conductors, Dover, New York, (1958).
- (20) EDENHOFER, B., "Physikalische und metallkundische Vorgänge beim nitrieren im Plasma einer Glimmentladung". Hertereitechnische Mitteilungen, 29, 105, (1974).
- (21) NASSER, E., Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics. John Wiley & Sons, (1971).
- (22) KOLBEL, J., "Die Nitritschichtbildung bei der Glimmnitrierung. Forschungsbericht Land Nordrh". Westf. nr1555, (1965).
- (23) ELBERN, A.W., "Measurement of the axial density profiles of sputtered cathode atoms in a DC glow discharge". Journal Vac. Sci. Technol. 16 (5), 1564-1568, (1979).
- (24) TIBBETTS, G.G., "Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding".

- Journal of Applied Physics, vol.45, 11, 5072-5073, (1974).
- (25) KELLER, J.H., SIMMONS, R.G., "Sputtering process model of deposition rate". IBM J. Res. Develop., vol 23, 1, 24-32, (1979).
- (26) PETITJEAN, L. and RICARD, A., "Emission spectroscopy study of N - H glow discharge for metal surface nitriding". J. Phys. D: Appl. Phys., 17, 919-929, (1984).
- (27) SHAHIN, M.M., "Ion-molecule interaction in the cathode region of a glow discharge". The J. of Chem. Phys., vol.43, 5, 1798 - 1805, (1966).
- (28) TSONG, I.S.T. and BARBER, D.J., "Review: sputtering mechanisms for amorphous and polycrystalline solids". J. of Mat. Sci., 8 123-135, (1973).
- (29) MACDONALD, R.J., "The ejection of atomic particles from ion bombarded solids". Advances in Physics, vol.18, 457-524, (1970).
- (30) WEHNER, G.K., "Sputtering by ion bombardment". Advances in electronics and electron physics, vol.7, 239-298, (1955).
- (31) DAVIS, W.D. and VANDERSLICE, T.A., "Ion energies at the cathode of a glow discharge". Physical Review, vol.131, 219-228, (1963).
- (32) SCHULZE, A. Guenther, "Cathodic sputtering: an analyses of the physical process". Vacuum, vol.3, 4, 360-374, (1953).
- (33) OECHSNER, H., "Sputtering - a review of some recent experimental and theoretical aspects". Appl. Phys., 8, 185-198, (1975).
- (34) KNEWSTUBB, P. and TICKNER, A.W., "Mass spectrometry of ions in glow discharge. III. Nitrogen and its mixtures with hydrogen and oxygen". The J. of Chemical Phys., vol 37, 12, 2941-2949, (1962).
- (35) ABRIL, I., GRAS-MARTI, A. and VALLES-ABARCA, J.A., "Energy transfer process in glow discharges". J. Vac. Sci. Technol. A 4(3), 1773-1778, (1986).

- (36) JINDAL, P.C., "Ion nitriding of steels". J. Vac. Sci. Technol. 15(2), 313-317, (1978).
- (37) PHILLIPS, V.A. and SEYBOLT, A.U., "A transmission electron microscopy study of some ion-nitrided binary iron alloys and steels". Transactions of Metallurgical Society of AIME, vol. 242, 2415-2422, (1968).
- (38) WINTERS, H.F., "The growth of nitrided surface layers by ion bombardment". J. Appl. Phys., vol. 43, 11, 4809-4811, (1972).
- (39) NOREN, T. & KINDBORN, L., "Gefuege nitrierter Verguetungsgestahle", Stahl und Eisen 78, 1881, (1958).
- (40) RISK, A.S., The physical and chemical effects of treating carbon, stainless steel and inconel 625 in low pressure plasma. Thesis Phd degree. University of Sussex. (1979).
- (41) COBURN, J.W., "Sputtering in the surface analysis of solids: a discussion of some problems". J. Vac. Sci. Technol. Vol. 13, 5, 1037-1044, (1976)
- (42) GRUEN, D.M.; PELLIN, M.J.; YOUNG, C.E. AND CALAWAY, W.F., "Laser spectroscopy of sputtered atoms". J. Vac. Sci. Technol. A, 1779-1785, (1986).
- (43) BOKSHTEIN, B.S., Difusion em metales. Editorial Miz. Moscú. (1980).
- (44) SZEKELY, J. and THEMELIS, N.J., Rate phenomena in process metallurgy. John Willey & Sons, (1971).
- (45) HOLLAND, L., "A review of plasma process studies". Surface Technology, 11, 145-169, (1980).
- (46) SIGMUND, P., Physics Review, 184, 383, (1969).
- (47) LEBRUN, J.P., "Nitruration ionique". Materiaux et Techniques, 411-416, (1981).
- (48) CHO, K.S. and LEE, C., "The effects of carbon on ion nitriding". J. of Eng. Mat. and Technol., vol. 102, 229-233, (1980).
- (49) TANAKA, A.; EDAMURA, M.; FURUITZU, S. & KUNIZE, S., Ion-nitriding process. United States Patent 4212687, jul. 15, (1980).

- (50) PASCUAL, J., Técnica y práctica del tratamiento termico de los aceros. Editorial Blume. (1970).
- (51) SANTOS, C.A., Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços-carbono implantados com nitrogênio. Tese de Doutorado (Instituto de Física) - UFRGS. (1984).
- (52) DE SOUZA, S.A., Ensaio mecânicos de materiais metálicos. São Paulo. Edgard Blucher. (1974).
- (53) SACHS, K. and CLAYTON, D.B., "Nitriding and nitrocarburising in gaseous atmosferes". Heat Treatment of Metals, 29-34. (1979).
- (54) BOHMEM, S.; SHOROTER, W.; LAKHTIN, Yu M.; LERCHE, W. and KOGAN, Ya D., "Principles of classification, control and application of nitriding process". Metal Sci. and Heat Treat., 21, 9/10, 761-766, (1979).
- (55) PAUL, E.B. Nuclear and particle physics. Nort-Holland Publishing Company - Amesterdam, (1969).
- (56) FITZGERALD, J.J.; BROWNELL, G.L.; MOHONEY, F.J.; Mathematical theory of radiation dosimetry. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., (1967).
- (57) MURRAY, R.L.; COBB, G.C., Physics concepts and consequences. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, (1970).
- (58) MARTOVITSKAYA, N.N., "Determination of the thickness of the nitride layer on nitrided steels". Metal Sci. and Heat Treat. vol. 25, 12, 111-117, (1983).
- (59) KAPLOW, R.N.; RUSSO, C.J., Method for forming material surfaces. United States Patent 4326898, Apr. 27, (1982).
- (60) LAKHTIN, Yu M., "Prospective developments in nitriding". Metal Sci. and Heat Treat., vol. 7/8, 22, 501-509, (1980).
- (62) HESS, D.W., "Plasma-surface interactions in plasma-enhanced chemical vapor deposition". Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 163-183, (1986).
- (63) THORNTON, J.A., Plasma in deposition process. Deposition

technologies and applications (notes). University of California, Los Angeles, CA, Jun 16-20, (1980).

- (64) ELBERN, A.W., Experimentelle Untersuchungen zum Nachweis von metallischen Verunreinigungen in Plasmen mittels der Fluoreszenzspektroskopie. Dissertation Thesis, Ruhr-Universität Bochum, (1976).