

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de
Materiais- PPGEM

INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA NOS PROCESSOS DE
NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA DO AÇO
AISI 4140

Adão Felipe Oliveira Skonieski

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Julho de 2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de
Materiais- PPGEM

INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA NO PROCESSO DE
NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA DO AÇO
AISI 4140

Adão Felipe Oliveira Skonieski
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre, Julho de 2008

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha
Co-orientador: Priv. Doz. Dr. Ing. Thomas Hirsch

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. Jaime Álvares Spim Júnior

Dr. Mario Wolfart Júnior

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Agradecimentos

A minha querida mãe Rosina Skonieski e minha querida esposa Cristina Peñaherrera por todo o apoio.

Ao Professor Alexandre da Silva Rocha pela orientação, pelo incentivo e, principalmente, pelo auxílio pessoal e pela amizade.

Ao Professor Thomas Hirsch pela orientação, por disponibilizar as análises de GDOES no IWT-Bremen e pelas proveitosas sugestões para a confecção final deste trabalho.

Ao Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS pelo apoio concedido em termos de equipamento e suporte técnico, sem o qual, não se teria conseguido um trabalho com a mesma qualidade de análise.

Aos Estagiários do LdTM Marcelo Reffatti e Tiago Coser pelo auxílio geral prestado.

Às Amigas Neiva Menegas Alves, Rejane Lorcato, Léia Felícia Lorcato e Elisângela Porto Netto, integrantes do GBOEX – Cruz Alta, pelo apoio no momento difícil.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

À memória do grande brasileiro e meu maior exemplo de vida: meu querido pai Adão Skonieski.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	3
3	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	Endurecimento Superficial de Aços.....	4
3.1.1	Metalurgia Física dos Processos Difusionais.....	6
	Equação 3.....	7
3.2	Nitretação.....	10
3.2.1	Tipos de Processos de Nitretação.....	11
3.2.2	Mecanismos de Endurecimento na Nitretação.....	12
3.2.3	Morfologia e Formação da Camada Nitretada.....	13
3.2.4	Nitretação a Plasma.....	20
3.3	Nitrocarbonetação.....	26
3.3.1	Considerações Sobre o Processo.....	26
3.3.2	Aspectos Termodinâmicos da Nitrocarbonetação Gasosa.....	28
3.3.3	Formação da Camada de Compostos na Nitrocarbonetação Gasosa.....	29
3.3.4	Nitrocarbonetação a Plasma.....	33
3.4	Processos de Endurecimentos Superficiais Combinados “Tratamentos DUPLEX”.....	35
3.5	Testes de Adesão e Tenacidade de Tratamentos Superficiais.....	36
4	Materiais e Métodos.....	38
4.1	Introdução.....	38
4.2	Fabricação e Preparação das Amostras de AISI 4140.....	39
4.3	Nitretação a Plasma em Diferentes Regiões da Câmara.....	40
4.4	Caracterização das amostras no estudo de temperaturas.....	41
4.4.1	Análises da Camada Nitretada por Microscopia Ótica.....	42
4.4.2	Perfis de Microdurezas.....	43
4.4.3	Análise de GDOES na Camada Nitretada.....	44
4.5	Procedimento experimental na nitretação com várias atmosferas.....	44
4.6	Caracterização das amostras nitretadas na segunda seqüência de experimentos.....	47
4.6.1	Análises do Topo e de Perfil das Amostras com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	47
4.6.2	Análise de Raios-X com Radiação de Cobre.....	48
4.6.3	Medição da Dureza Superficial.....	48
4.6.4	Estimativa da Tenacidade da Camada.....	49
4.6.5	Testes de Rugosidade Sobre a Camada Nitretada.....	49
5	Resultados e Discussões.....	50
5.1	Variações Térmicas na Câmara.....	50
5.2	Avaliação da Influência da Atmosfera na Nitretação a Plasma.....	53
5.2.1	Análise Metalográfica da Seção Transversal e GDOES.....	53
5.2.2	Análise de Raios-X.....	61
5.2.3	Medição dos Perfis de Microdureza e Microdureza Superficial.....	64
5.2.4	Testes de Tenacidade das Superfícies Nitretadas por Identadores Vickers.....	68
5.2.5	Medição da Rugosidade Superficial e Análise Topográfica por Microscópio Eletrônico de Varredura.....	72
5.3	Síntese dos Resultados e Resultados Qualitativos Adicionais.....	78

6	Conclusões.....	82
7	Sugestões para Futuros Trabalhos	83
8	Anexos.....	84

Índice de Figuras

Figura 1.	Difusão “morro abaixo”. Porter ³	6
Figura 2.	Gradiente de concentração de átomos intersticiais B em função da profundidade. Porter ³	8
Figura 3.	Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Fe-N. Pay ¹²	13
Figura 4.	Exemplificação da morfologia da camada nitretada de uma típica nitretação. Adaptação de Pay ¹²	14
Figura 5.	Ilustração da formação da rede de nitretos na zona de difusão. Pay ¹³	16
Figura 6.	Carbonetos precipitados em contornos de grão de aço rápido. Rocha ⁷	16
Figura 7.	Representação do crescimento da camada nitretada. Pay ¹³	18
Figura 8.	Aparecimento de porosidades na camada branca em função da atividade de N, temperatura e tempo. Mittemeijer ²⁴	19
Figura 9.	Tensão em função da corrente de uma descarga elétrica. Pay ¹²	23
Figura 10.	Regiões do Plasma. Pizzolati ¹²	24
Figura 11.	Perfis de microdurezas comparativos produzidos por 80 horas de nitretação e 16 horas de nitrocarbonetação. Pay ¹²	27
Figura 12.	Diagrama de fases ternário do sistema Fe-C-N proposto por Nauman e Langerscheid em 1965	30
Figura 13.	Novo diagrama de fases proposto por Wells e Bell para o sistema Fe-C-N a 570°C	31
Figura 14.	Metalografias correspondentes as nitrocarbonetações a, b, c, d, e, f as quais as representações esquemáticas de composição química estão sobrepostas na Figura 13	32
Figura 15.	Teste de adesão superficial de filme fino de M-Cr-Al-Y depositado. Gee ⁴⁸	36
Figura 16.	Trincas circunferenciais (esquerda) e trincas de Palmqvist (direita). Nolan ¹⁴	37
Figura 17.	Metalografia do Núcleo da amostra de AISI 4140 após processos de tempera e revenimento apresentando martensita revenida. Aumento de 1000X.	40
Figura 18.	Desenho esquemático da câmara de nitretação a plasma e distribuição da carga (esquerda). Foto das amostras 1, 2, 3 e 4 durante o processo (direita).	41
Figura 19.	Perfis de microdurezas das amostras 1 (esquerda) e 4 (direita).	43
Figura 20.	Disposição das amostras no estudo das nitretações com várias atmosferas.	45
Figura 21.	Profundidade de penetração dos raios-X em função do ângulo de análise. Rocha ⁷	48
Figura 22.	Medida de temperaturas das amostras em várias regiões da câmara em função do tempo.	50
Figura 23.	Amostra 1, nitretada a 550°C apresentando maior camada branca.....	51
Figura 24.	Amostra 4, nitretada a 525°C apresentando menor camada branca.....	51
Figura 25.	Perfis de microdurezas das amostras 1 e 4.....	52
Figura 26.	Medida de temperaturas das amostras em várias regiões da câmara em função do tempo.	53
Figura 27.	Metalografia da amostra CO ₂ -6h com aumento de 1000X.	56
Figura 28.	Análise de GDOES da amostra CO ₂ -6h para as espécies químicas C e N.	56
Figura 29.	Metalografia da amostra CH ₄ -6h com aumento de 1000X.	57
Figura 30.	Análise de GDOES da amostra CH ₄ -6h para as espécies químicas C e N.	57

Figura 31.	Metalografia da amostra 70N ₂ -6h com aumento de 1000X.....	58
Figura 32.	Análise de GDOES da amostra 70N ₂ -6h para as espécies químicas C e N.	58
Figura 33.	Metalografia da amostra 24N ₂ -6h com aumento de 1000X.....	59
Figura 34.	Análise de GDOES da amostra 24N ₂ -6h para as espécies químicas C e N.	59
Figura 35.	Metalografia da amostra 5N ₂ -6h com aumento de 1000X.....	60
Figura 36.	Análise de GDOES da amostra 5N ₂ -6h para as espécies químicas C e N.	60
Figura 37.	Metalografia da amostra 5N ₂ -2h com aumento de 1000X.....	61
Figura 38.	Análise de GDOES da amostra 5N ₂ -2h para as espécies químicas C e N.	61
Figura 39.	Difrações de raios-X das amostras nitretadas com suas intensidades relativas em função do ângulo de análise.	64
Figura 40.	Perfis de Microdurezas das amostras: CO ₂ -6h, CH ₄ -6h, 70N ₂ -6h, 24N ₂ - 6h, 5N ₂ -6h e 5N ₂ -2h.	67
Figura 41.	Estimativa da dureza superficial das amostras: CO ₂ -6h, CH ₄ -6h, 70N ₂ -6h, 24N ₂ -6h, 5N ₂ -6h e 5N ₂ -2h.....	67
Figura 42.	Metalografia de identações onde ocorreram as primeiras trincas em cada nitretação. Microscópio ótico com diferentes aumentos.	69
Figura 43.	Magnitude das cargas onde ocorreram as primeiras trincas em cada nitretação.	70
Figura 44.	Amostra 5N ₂ -2h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1834X.	71
Figura 45.	Amostra 5N ₂ -6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 929X.	71
Figura 46.	Amostra 24N ₂ -6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2018X.	71
Figura 47.	Amostra 70N ₂ -6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1718X.	72
Figura 48.	Amostra CH ₄ -6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1631X.	72
Figura 49.	Análise das rugosidades superficiais das amostras juntamente com os resultados das rugosidades médias (Ra).	73
Figura 50.	Rugosidades médias (Ra) de cada amostra.	76
Figura 51.	Aspecto morfológico da superfície da amostra de aço AISI 4140 polida com pasta de 1µm. Microscópio Eletrônico de Varredura com 1000X de aumento.	76
Figura 52.	Morfologia superficial das amostras tratadas. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1000X.....	77
Figura 53.	Microdureza Superficial versus carga de ruptura das camadas	79
Figura 54.	Potências médias despendidas em cada experimento.	80
Figura 55.	Metalografias dos perfis de Microdureza Vickers das amostras no estudo das misturas gasosas. Aumento de 200X.....	84
Figura 56.	Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 5N ₂ -2h com várias cargas. Aumento de 200X.	85
Figura 57.	Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 5N ₂ -6h com várias cargas. Aumento de 200X.	86
Figura 58.	Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 24N ₂ -6h com várias cargas. Aumento de 200X.	87

Figura 59. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 70N ₂ -6h com várias cargas. Aumento de 200X.	88
Figura 60. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra CH ₄ -6h com várias cargas. Aumento de 200X.	89
Figura 61. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra CO ₂ -6h com várias cargas. Aumentos de: 500X para (a), 200X para (b), (c) e (d), 100X para (e), (f), (g) e (h) e, 50X para (i).	90

Índice de Tabelas

Tabela 1.	Tipos de Tratamentos Superficiais de Aços, conforme Lampman ¹	5
Tabela 2.	Valores da variável z e os correspondentes valores da função erro.	10
Tabela 3.	Atividades de N, C e O para processos de nitrocarbonetação a gás com várias atmosferas e a 580°C.	29
Tabela 4.	Composição química das amostras	40
Tabela 5.	Fluxo de cada tipo de gás em cada experimento realizado.....	45
Tabela 6.	Tensão, corrente, potências e densidades de corrente médias medidas nos experimentos.....	46
Tabela 7.	Síntese dos resultados	81

Lista de Símbolos

PC – profundidade de camada

K – Constante de Difusão

μ_A – Potencial químico da espécie química A

μ_B – Potencial químico da espécie química B

k – Constante de Boltzmann

T – Temperatura

\vec{J}_B – Fluxo de átomos B do plano (1) para o plano (2)

\vec{J}_B – Fluxo de átomos B do plano (2) para o plano (1)

t_B – Saltos por segundo da espécie química B

n_1 – número de átomos por m^2 no plano (1)

n_2 – número de átomos por m^2 no plano (2)

$C_B(1)$ – Concentração da espécie Química B no plano (1)

$C_B(2)$ – Concentração da espécie Química B no plano (2)

$\frac{\partial}{\partial x}$ – Derivada Parcial em relação a variável x .

α – Espaçamento entre os planos cristalinos (1) e (2)

$erf(z)$ – Função Erro de z

γ' – Fase Gama linha

ϵ – Fase Épsilon

α'' – Fase alfa duas linhas

a_N – Atividade do Nitrogênio

p_N – Pressão parcial de Nitrogênio

R_a – Rugosidade Média

Resumo

Influência da mistura gasosa no processo de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140

Neste trabalho realizaram-se varias nitretações e nitrocarbonetações a plasma em um aço AISI 4140 temperado e revenido, com o objetivo de avaliar a magnitude do parâmetro “composição gasosa” nas propriedades metalúrgicas das camadas formadas após a nitretação. Para a realização deste trabalho foram necessárias adaptações do forno e experimentos prévios para verificar a influência do posicionamento das peças na câmara.

Todas as superfícies nitretadas para o estudo das misturas gasosas, foram caracterizadas quanto aos seguintes parâmetros: dureza superficial, perfis de dureza e de composição química, fases formadas nas primeiras regiões da superfície, espessura da camada branca, tenacidade superficial, rugosidade e morfologia topográfica. As amostras provenientes do estudo das variáveis térmicas da câmara foram estudadas quanto à espessura da camada branca e perfis de dureza e composição química.

Encontrou-se que as variáveis térmicas são determinantes em termos de alterações no processo e que, cuidados com simetria, devem ser levados em consideração em estudos similares em equipamentos sem aquecimento auxiliar nas paredes. Verificou-se também amplas variações nas propriedades microestruturais das amostras tratadas sob as diferentes misturas gasosas postas em uso e, foi possível sugerir com base nos resultados e na literatura, aplicações para alguns dos casos estudados.

Palavras-Chave: Plasma, Nitretação, Misturas Gasosas

Abstract

Influence of gas mixture on plasma nitriding and plasma nitrocarburizing process of AISI 4140 steel

In this work various plasma nitriding and plasma nitrocarburizing treatments with hardened and tempered AISI 4140 steel were carried out. The main aim was evaluating the gas mixture influence on metallurgical properties of plasma nitriding and nitrocarburizing layers. For the realization of this study, furnace adaptations and previous experiments in order to verify the parts position influence on final treatments results were necessary.

The samples that were nitrided in previous experiments were characterized concerning of compound layer, hardness and chemical composition profiles. All nitride surfaces, were characterized with the parameters: surface hardness, hardness and chemical composition profiles, phases composition on surface, thickness of compound layer, surface toughness, surface roughness and topographical morphology.

It was found that thermal parameters are determinants in order to modify the process. Care must be taken about symmetry with this kind of equipment that have no auxiliary heating wall. Later, large variations on microstructural properties in samples under different gas conditions were verified and applications to some cases were proposed.

Key words: Plasma, Nitriding, Gas Mixtures

1 Introdução

As técnicas de endurecimento superficial de peças e ferramentas são largamente empregadas na indústria por proporcionar ao material elevadas durezas superficiais ao mesmo tempo em que mantém um núcleo relativamente tenaz. Estes tratamentos resultam em uma ótima combinação de propriedades, principalmente quando se deseja melhorar a resistência ao desgaste abrasivo, combinado com adequada resistência ao impacto assim como melhor controle dimensional em comparação ao endurecimento por têmpera total da seção.

A Nitretação a Plasma ou Nitretação Iônica é um método que emprega diferenças de potenciais elétricos elevados e uma atmosfera a baixa pressão (com pré-vácuo) para a formação de plasma. Diferentemente do convencional processo a gás, o qual utiliza NH_3 (amônia) para gerar o nitrogênio atômico, o processo a plasma usa uma mistura gasosa de nitrogênio, hidrogênio e argônio a pressões de 1 a 10 mbar. O gás é ionizado devido à diferença de potencial elétrico entre ânodo (normalmente a carcaça da câmara) e o cátodo (peças). Íons de nitrogênio são então acelerados contra as peças transmitindo um momento linear causando o aquecimento. Além da elevação de temperatura, o nitrogênio tem uma elevada atividade na superfície do ferro corroborando com as maiores taxas de difusão observadas, principalmente no início do processo.

As principais vantagens da nitretação a plasma, em contraste com métodos à base de atmosfera gasosa ou meios líquidos, é a melhor possibilidade de seleção microestrutural, tempos e temperaturas de operação relativamente baixos, o que culmina com redução de custos e melhores propriedades mecânicas dos produtos, além deste ser um processo ecologicamente correto.

Entretanto, sabe-se que desvantagens como a falta de homogeneidade de temperaturas em peças de geometria complexas ou mesmo na distribuição da carga de trabalho no forno acabam por afetar a reprodutibilidade do tratamento, limitando uma ainda maior aplicação desta técnica. No que tange a seleção das camadas nitretadas com melhores propriedades, uma das considerações mais importantes a se fazer é a seleção da atmosfera de tratamento.

Esta dissertação é compreendida de uma revisão bibliográfica (capítulo 3) que aborda principalmente os processos de nitretação e nitrocarbonetação.

No capítulo 4 são abordados os procedimentos envolvidos na realização dos experimentos, preparação das amostras, realização dos testes, parâmetros de tratamento e técnicas de análise empregadas. É também feita uma descrição dos materiais e equipamentos empregados.

No capítulo 5, resultados e discussões obtidos das análises são apresentados na forma de tabelas, gráficos e figuras, discutindo-se os aspectos considerados mais importantes e servindo como base para as conclusões que são reservadas ao capítulo 6.

Foi possível no presente estudo concluir que as nitretações com menores proporções de N_2 resultam em camadas mais tenazes e com melhores potencias de serem empregadas em tratamentos com posterior deposição de filmes finos. Por outro lado, foi verificado que nitretações com altas quantidades de N_2 , juntamente com metano, apresentam as mais altas durezas superficiais com potencial aplicação em peças que necessitem de maior resistência ao desgaste abrasivo.

2 Objetivos

O presente trabalho propõe um estudo detalhado da influência de diversas misturas gasosas na câmara de nitretação a plasma sobre as propriedades mecânico-metalúrgicas das superfícies, através de diversificadas técnicas de caracterização tais como: dureza superficial, gradiente e profundidade das camadas, tenacidade das superfícies bem como composição de fases, morfologia e rugosidade. Uma vez que a variação do parâmetro “mistura gasosa” implica em processos que culminam por gerar peças com diferentes propriedades microestruturais na superfície, é possível se utilizar desta vantagem do processo a plasma para otimizar esse parâmetro, sendo possível propor diferentes aplicações para alguns casos. Entretanto, um trabalho inicial, também parte desta dissertação, mostra que para cumprir este objetivo, é necessário considerar as variações de temperaturas dentro da câmara.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 *Endurecimento Superficial de Aços*

Métodos de endurecimento superficial de aços incluem uma larga variedade de técnicas e são usados para aumentar a resistência ao desgaste de peças sem afetar a tenacidade do núcleo mais macio. Esta combinação de uma superfície dura aliada à resistência ao impacto é aplicável em peças como, por exemplo, engrenagens que necessitam de ambas as propriedades. O endurecimento superficial de aços tem também como vantagens sobre a têmpera total, a possibilidade de emprego de aços baixo carbono e médio carbono (em geral mais baratos) com menores problemas de distorções e trincas associados à têmpera de peças com espessuras mais finas¹. Atualmente, existe uma grande quantidade de métodos de endurecimento superficial sendo que estes podem ser divididos em dois grandes grupos: os que adicionam camadas e os que tratam o substrato conforme exemplificado na Tabela 1.

Segundo Davis², existe três importantes considerações a se fazer para a seleção do método de endurecimento superficial mais adequado:

- Os requisitos de desempenho, que podem variar largamente dependendo da aplicação da peça. Camadas mais profundas são indicadas para resistirem maiores cargas e tensões cíclicas que poderiam causar eventuais danos por fadiga enquanto que filmes finos depositados, por exemplo, são empregados basicamente para resistência ao desgaste por abrasão e redução do atrito.
- Dimensões dos componentes, uma vez que o tamanho e o formato da peça podem afetar a reprodutibilidade do tratamento superficial.
- Análise econômica. Uma análise da relação/custo benefício deve ser cuidadosamente realizada considerando-se todos os custos de todas as etapas dos processos de tratamentos superficiais bem como em relação aos requisitos finais das peças tratadas em termos de solicitações e vida útil.

As nitretações e as nitrocarbonetações, peças deste estudo, se encaixam no segundo grupo mostrado na Tabela 1, mais especificamente os processos difusionais no qual se encaixam a nitretação e nitrocarbonetação em todas as suas derivações, entre elas, os processos a plasma.

Adição de Camadas	
Recobrimento com Solda	Recobrimento com Solda
	Spray Térmico (Recobrimento Colado não Fundido)
Deposições	Deposição Eletroquímica
	Deposição Química de Vapor (CVD)
	Deposição Física de Vapor assistida ou não a Plasma
	Mistura Iônica
Tratamento do Substrato	
Métodos Difusionais	Cementação
	Carbonitreção
	Nitrocarbonetação
	Nitreção
	Boretção
	Difusão de Titânio e Carbono
	Processo de Difusão Toyota
Métodos de Endurecimento Seletivos	Têmpera por Chama
	Têmpera por Indução
	Têmpera a Laser
	Têmpera a Plasma
	Implantação Iônica
	Nitreção e Cementação Seletivas

Tabela 1. Tipos de Tratamentos Superficiais de Aços, conforme Lampman¹

Segundo Lampman¹, a profundidade da camada difundida (PC), a qual é de grande interesse em todos os processos difusionais, é diretamente proporcional a raiz quadrada do tempo de processo e a uma constante de difusão (K) a qual engloba as variáveis temperatura, composição química do metal e do gradiente de concentração do soluto (Equação 1). A constante de difusão aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura absoluta. Isso que faz com que processos difusionais possam ser considerados termicamente ativados.

$$PC \propto K \sqrt{\text{tempo}} \quad \text{Equação 1}$$

3.1.1 Metalurgia Física dos Processos Difusionais

A razão pela qual um processo difusional ocorre é sempre relacionada a uma diminuição da energia de Gibbs e pode ocorrer tanto no sentido da eliminação da heterogeneidade de dois componentes (difusão “morro a baixo”) como da separação dos mesmos (difusão morro acima). No caso da Figura 1, é possível notar que a diminuição da energia de Gibbs está relacionada ao aumento da mistura dos elementos químicos A e B sendo este fenômeno a força motriz para a difusão “morro abaixo”³.

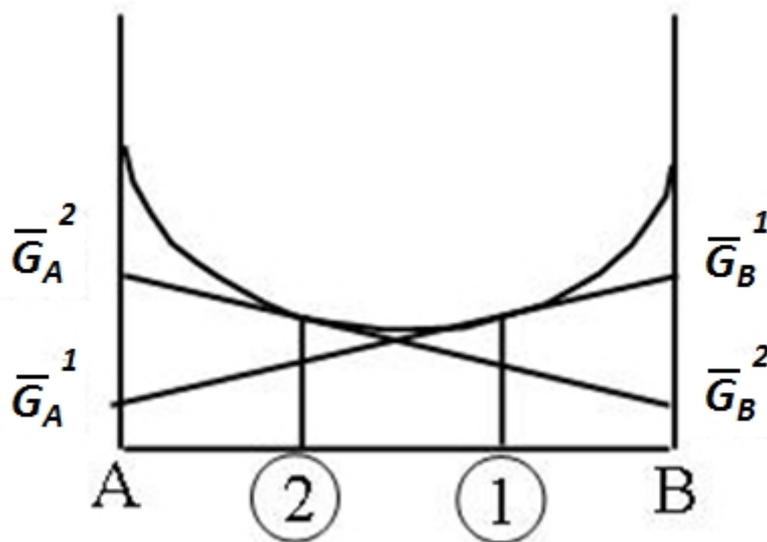


Figura 1. Difusão “morro abaixo”. Porter³.

Os mecanismos atômicos na difusão dependem do tipo de solução que o átomo irá formar com o metal base dependendo da relação do seu tamanho com o tamanho dos átomos da matriz. Dessa forma, a difusão pode ser substitucional, em que os átomos de soluto possuem o tamanho similar aos átomos da matriz e dependem da presença de vacâncias nesta para que, a partir de sua energia principal vibracional mensurada por $3.k.T$ (onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura), possam migrar para esta matriz metálica. A outra forma de difusão, que corresponde ao tipo de difusão ocorrente na nitretação devido a grande diferença entre o tamanho dos átomos envolvidos, é a difusão intersticial³.

A difusão intersticial, ao qual ocorre na difusão do nitrogênio no ferro, foi desenvolvida matematicamente por Fick através da teoria probabilística de saltos atômicos dos átomos de soluto de um plano cristalino para outro. Segundo Fick, ao assumirmos que em média, um átomo B intersticial pula Γ_B saltos por segundos, e que

cada pulo é dado em uma direção aleatória, existe uma igual probabilidade de que o átomo pule para um dos seis sítios adjacentes. Se o plano (1) contém n_1 B átomos por m^2 , o número de átomos que irão pular do plano (1) para o plano (2) será:

$$\mathbf{r} J_B = \frac{1}{6} t_B n_1 \text{ átomos } m^{-2} s^{-1} \quad \text{Equação 2}$$

Onde $\mathbf{r} J_B$ é o fluxo difusivo de átomos B de (1) para (2),

Da mesma forma o fluxo inverso $\mathbf{s} J_B$ de átomos B oriundos do plano (2) para o plano (1) será:

$$\mathbf{s} J_B = \frac{1}{6} t_B n_2 \text{ átomos } m^{-2} s^{-1} \quad \text{Equação 3}$$

Desde que n_1 seja maior do que n_2 , haverá fluxo de átomos B do plano (1) para o plano (2):

$$J_B = \mathbf{r} J_B - \mathbf{s} J_B = \frac{1}{6} t_B (n_1 - n_2) \quad \text{Equação 4}$$

Onde n_1 e n_2 estão relacionados ao número de átomos B nos planos cristalinos 1 e 2 respectivamente. Se a separação entre os planos (1) e (2) for a , a concentração de B no plano (1) é dada por:

$$C_B(1) = \frac{n_1}{a} \quad \text{Assim como, } C_B(2) = \frac{n_2}{a};$$

Onde $C_B(1)$ é a concentração de átomos B no plano (1) e $C_B(2)$ é a concentração de átomos B no plano (2).

Sendo assim, $(n_1 - n_2) = a(C_B(1) - C_B(2))$ e da Figura 2 pode ser visto que: $C_B(1) - C_B(2) = -a \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)$.

Substituindo essas equações na equação 4, se tem:

$$J_B = - \left(\frac{1}{6} t_B a^2 \right) \frac{\partial C_B}{\partial x} \text{ átomos } m^{-2} s^{-1} \quad \text{Equação 5}$$

A parcela da equação 3 correspondente aos saltos aleatórios dos átomos B, é diretamente proporcional a energia térmica e a entropia do material e é chamada de coeficiente de difusão dos átomos B sendo comumente representada por D_B . Assim chega-se a primeira lei de Fick da difusão³.

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{Equação 6}$$

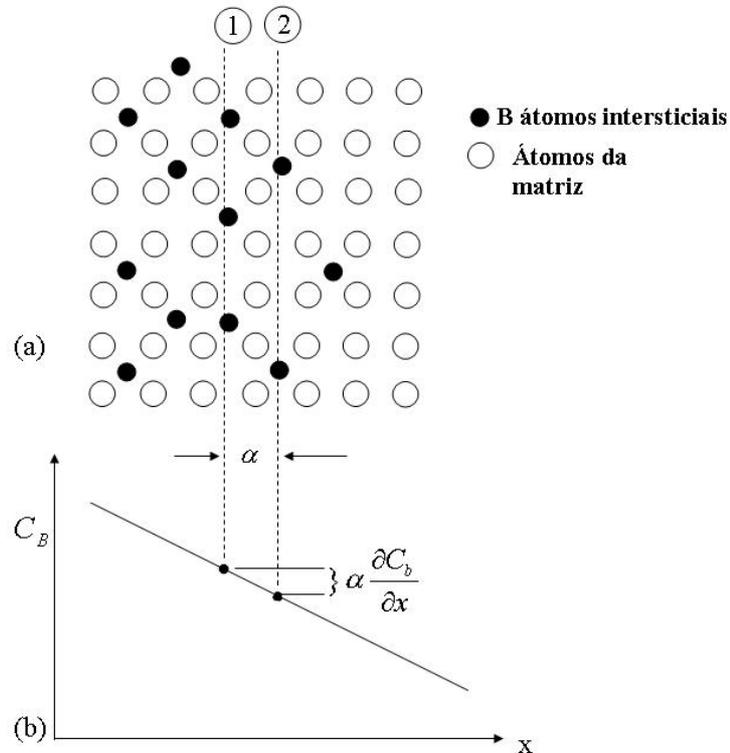


Figura 2. Gradiente de concentração de átomos intersticiais B em função da profundidade. Porter³.

Dessa forma, uma vez que o coeficiente de difusão depende basicamente da temperatura, pode se dizer que esta variável ao lado da do gradiente de concentração de átomos solutos são a força motriz do fluxo difusivo.

No entanto, na maioria das situações práticas, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido variam ao longo do tempo caracterizando um estado de difusão não estacionário. Em um estado não estacionário, a concentração de soluto sendo difundido é variável com o tempo sendo que, para um instante infinitesimal, pode-se escrever:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} \quad \text{Equação 7}$$

E substituindo a equação 7 na primeira Lei de Fick, teremos:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Uma vez que seja possível a constatação de que o coeficiente de difusão é independente da concentração, escreve-se:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad \text{Equação 9}$$

A equação 9 também é conhecida como 2ª Lei de Fick para o estado não estacionário e é aplicável para a maioria das situações práticas de processos difusionais intersticiais. Esta equação diferencial de 2ª ordem tem como solução:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Onde *erf* refere-se à função erro dada por:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad \text{Equação 11}$$

Os valores dessa função erro em relação aos valores de *z* encontram-se na Tabela 2 sendo dessa forma possível, por exemplo, conhecendo-se a concentração de carbono no substrato C_0 , a concentração de carbono imediatamente na superfície C_s (que deve ser aproximadamente a mesma da atmosfera), o tempo *t* e o coeficiente de difusão *D*, a determinação da concentração C_x a uma determinada profundidade *x* em um processo de cementação de uma forma muito mais precisa e completa do que aquela apresentada por Lampman¹.

<i>z</i>	<i>erf(z)</i>	<i>z</i>	<i>erf(z)</i>	<i>z</i>	<i>erf(z)</i>
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,6	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,1	0,1125	0,7	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,2	0,2227	0,8	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,3	0,3286	0,9	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,4	0,4284	1	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,5	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

Tabela 2. Valores da variável *z* e os correspondentes valores da função erro.

O interesse desse tipo de análise mais precisa para a previsão de profundidades de camadas em processos difusionais é de grande interesse ao que se refere à otimização e automatização de processos⁴. Keddam et al^{4,5} apresenta em seus estudos uma proposta de modelos cinéticos, derivados das leis de Fick anteriormente apresentadas, para a predição da profundidade de camada em processos de nitretação a gás e a plasma.

3.2 Nitretação

A nitretação é o método de endurecimento superficial difusional em que o nitrogênio é introduzido na superfície do aço intersticialmente enquanto este se encontra abaixo da linha subcrítica A1 do diagrama Fe-Fe₃C. Por não existir transformações de fase da matriz como é o caso da posterior têmpera que ocorre no processo de cementação, esse processo destaca-se pela mínima distorção e excelente controle dimensional que proporciona as peças. Aços que são nitretados são geralmente médio carbono e contém elementos que são fortes formadores de nitretos como cromo, alumínio, vanádio e molibdênio⁶.

Segundo Lampman¹, as principais melhorias alcançadas nas peças devido ao processo de nitretação são: obtenção de alta dureza superficial e conseqüente resistência

ao desgaste abrasivo, aumento da resistência a fadiga e aumento da resistência a corrosão.

3.2.1 Tipos de Processos de Nitretação

De modo geral, a nitretação de aços pode ser realizada com a utilização de três tipos de processos bem estabelecidos: a nitretação a gás, a nitretação líquida ou em banho de sais e a nitretação a plasma. Inicialmente, a faixa de temperaturas empregadas na nitretação era de 500 a 590°C em processos de nitretação líquida e gasosa, sendo atualmente expandida para 350 a 650°C com a nitretação a plasma. Na nitretação a gás, o nitrogênio ativo que irá se difundir no metal tem origem da dissociação parcial da amônia. Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento, requerendo um determinado tempo de incubação. O nitrogênio irá difundir para o substrato devido ao gradiente de concentração química.

Os aços para nitretação a gás são, geralmente, aços liga contendo alumínio, cromo, vanádio e molibdênio. Aços carbono sem elementos de liga não devem ser usados na nitretação a gás por que a camada de compostos formada é muito frágil e se desprende com facilidade. A temperatura de revenido deve ser suficientemente elevada para garantir estabilidade estrutural do núcleo durante a nitretação, sendo geralmente fixada pelo menos 25°C acima da temperatura máxima deste tratamento superficial.

A nitretação líquida tem um desenvolvimento mais recente que a nitretação a gás. Como na cementação em banho de sais, o meio líquido é de cianetos fundidos, sendo um banho comercial típico constituído de uma mistura de sais de sódio e potássio, os primeiros de 60 a 70% em peso da mistura total e os segundos de 30 a 40%. A faixa de temperaturas é aproximadamente igual a utilizada na nitretação a gás, ou seja de 500 a 575°C. Uma desvantagem desse processo é seu caráter altamente poluente.

De modo geral, a nitretação líquida é bem mais eficiente que a nitretação gasosa. Segundo Thelning a durção do tratamento fica restrito na nitretação líquida devido a formação de poros na camada branca que tendem a aumentar com o tempo de tratamento⁷.

A nitretação a plasma, foco deste trabalho, será abordada de maneira mais completa no item 3.2.4.

3.2.2 Mecanismos de Endurecimento na Nitretação

São dois os principais mecanismos de endurecimento na nitretação: o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação. De acordo com Dieter⁸, a introdução de átomos de soluto em solução sólida em uma rede de átomos solventes produz, invariavelmente, uma liga mais forte que o metal puro. Existem dois tipos de solução sólida: solução sólida substitucional, a qual ocorre quando os átomos de soluto e solvente são aproximadamente similares em termos de tamanho e, intersticial, em que os átomos de soluto são significativamente menores como é o caso do nitrogênio no ferro⁸. Apesar de ocorrer aumento de dureza devido a este mecanismo no final da zona de difusão, de acordo com O'Brien et al⁹, esse incremento de dureza é pequeno quando comparado ao endurecimento por precipitação, aumentando apenas levemente a dureza em relação ao núcleo.

O endurecimento por precipitação ocorre após a saturação do elemento químico nitrogênio no reticulado cristalino do ferro que, para as temperaturas usuais de nitretação, é da ordem de 0,1% em peso conforme ilustra o diagrama de equilíbrio Fe-N na Figura 3. Quando o conteúdo de nitrogênio excede esse valor, inicia-se a formação de compostos denominados nitretos ou carbonitretos de altíssima dureza dispersos na matriz do ferro. Primeiramente ocorre a formação do nitreto γ' que possui composição estequiométrica Fe_4N e estrutura cristalina cúbica de face centrada abaixo de 680°C. Aumentando-se a concentração de N no reticulado acima de 6%, forma-se também o nitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ que possui maior dureza que γ' e estrutura hexagonal¹⁰. Os nitretos ϵ e γ' , apesar de também se encontrarem dispersos na zona de difusão, são as fases predominantes na camada de compostos localizada mais a superfície da peça e são do tipo incoerentes com relação a matriz do aço. No entanto, a elevada dureza na zona de difusão se deve principalmente a precipitados que estão coerentes e semi-coerentes que distorcem o reticulado. A quantidade e distribuição dos nitretos de liga formados e a dureza do material base determinam a dureza observada na camada nitretada¹¹.

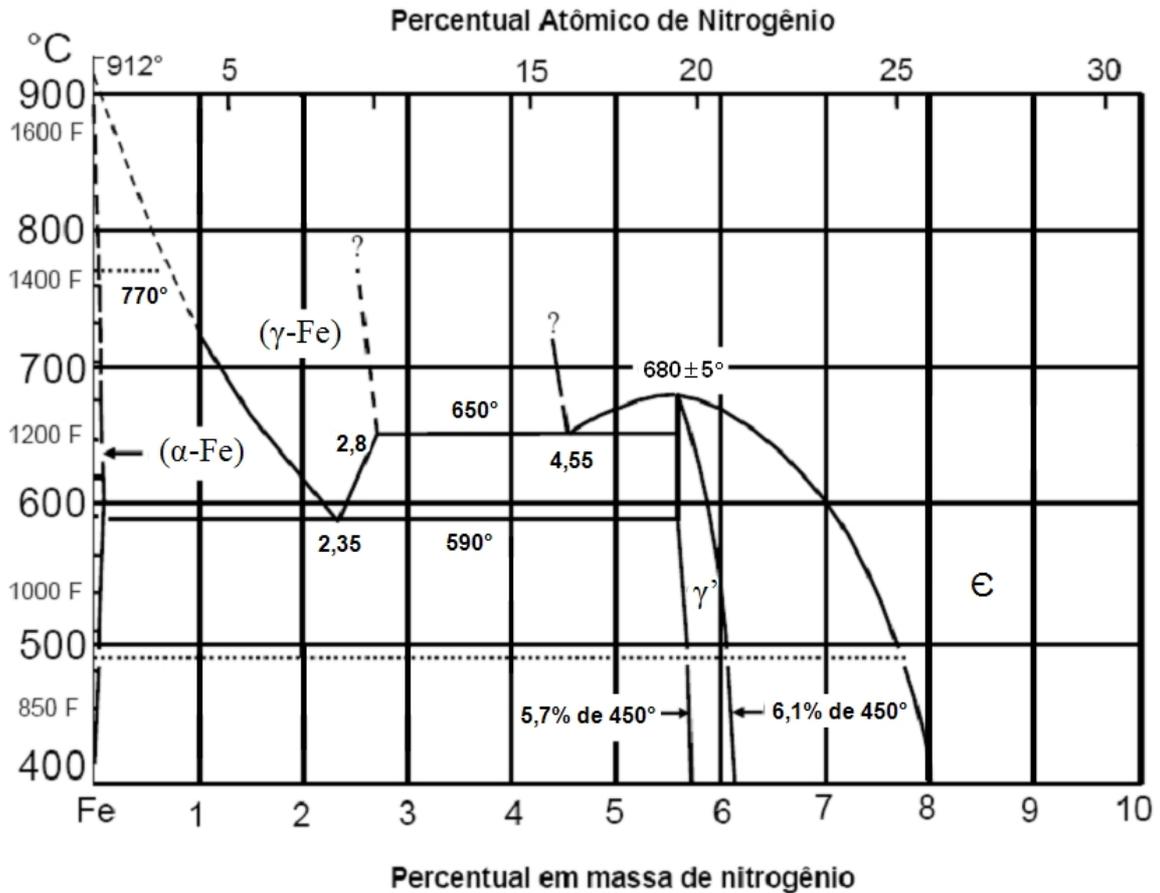


Figura 3. Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Fe-N. Pay¹².

3.2.3 Morfologia e Formação da Camada Nitretada

Pye¹² apresenta a superfície nitretada como sendo composta por três regiões: a camada de compostos, a zona de difusão assim como menciona o núcleo temperado e revenido (com microestrutura martensítica) conforme exemplifica a Figura 4. Os subitens 3.2.3.1 e 3.2.3.2 fazem referência respectivamente à camada de compostos e a zona de difusão.

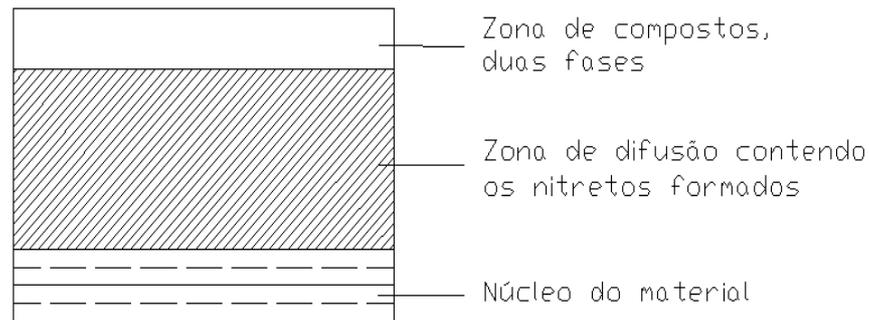


Figura 4. Exemplificação da morfologia da camada nitretada de uma típica nitretação.

Adaptação de Pay¹².

3.2.3.1 Zona de Compostos ou Camada Branca

A primeira região formada é a camada de compostos ou camada branca a qual é extremamente dura e frágil. A camada de compostos é assim chamada por, na maioria das vezes, ser formada pelas fases ϵ (mais a superfície) e γ' (logo abaixo). No entanto em outra publicação, Pye¹³ comenta que o termo camada de compostos não é tão adequado, embora seja muito usual, devido ao fato de que induz que necessariamente seja formada mais de uma fase nesta camada (ϵ e γ') o que pode não ocorrer principalmente quando o processo permite um melhor controle microestrutural, como é o caso da nitretação a plasma. Apesar da sugestão desse mesmo autor para o uso de *Camada Superficial* para referenciar esta parte da camada nitretada, preferiu-se usar para o restante deste trabalho simplesmente o nome *Camada Branca* em substituição a *Camada de Compostos* uma vez que o conceito de superfície também é de caráter relativo.

A espessura da camada branca é determinada pelo tempo, temperatura, composição química do aço e composição gasosa do processo representando, em geral, menos de 5% do tamanho da camada nitretada total. Aços para chapas baixo carbono sempre terão maior camada branca do que aços ligados com elementos que são fortes formadores de nitretos¹³. Ainda a respeito da espessura da camada branca, Nolan¹⁴ apresenta indiretamente, como parte de seu estudo sobre a medição de tenacidade da camada branca, que a espessura desta possui uma relação mais acentuada com a temperatura do que com o tempo de nitretação, ocorrendo grande variação de espessura entre as temperaturas de 540-580°C para o aço AISI H13 nitretado.

Pay¹³, afirma que para a obtenção de uma camada branca com predominância de ϵ , é necessária a adição de metano na atmosfera. O'Brien⁹ sugere para o mesmo objetivo que, na nitretação a plasma, seja adicionado esse mesmo gás em uma concentração de 1 a 3%. Entretanto, outros autores têm estudado mais a fundo esse tema, uma vez que se tem tido dificuldades para se conseguir uma camada monofásica ϵ na camada branca. Bell¹⁵, por exemplo, destaca a importância do uso do oxigênio juntamente com um gás hidrocarboneto para este fim. Entretanto este assunto que é um dos objetivos deste trabalho será mais abordado nos itens 3.3.2 e 3.3.3.

3.2.3.2 Zona de Difusão

Logo abaixo da camada branca, encontra-se a zona de difusão que pode ser subdividida em duas regiões conforme exemplifica a Figura 4: a primeira é uma zona de transição não saturada que surge acima do núcleo onde ocorre apenas endurecimento por solução sólida e, a segunda, é uma região onde acontece concomitantemente endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Isso é devido ao fato de que, uma vez que a concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície, precipitados coerentes muito finos são formados quando o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro é excedido. Esses precipitados podem existir tanto nos contornos como no interior dos grãos e distorcem o reticulando aumentando sensivelmente a dureza da peça¹³.

Apesar de ser o principal mecanismo de endurecimento na nitretação, a formação de precipitados na zona de difusão requer cuidados. Elevadas temperaturas promovem a formação de redes de nitretos precipitados, promovendo dessa forma, a fragilidade da zona de difusão principalmente em regiões de canto e em materiais com grande concentração de elementos formadores de nitretos como aços ligados ao cromo¹³ (Figura 5). Temperaturas mais baixas também são benéficas para a tenacidade da zona de difusão de aços rápidos da série M. Isso devido a menor precipitação de carbonetos nos contornos de grão durante o processo⁷ tal qual ocorre, por exemplo, na Figura 6. Segundo Rocha⁷, a precipitação de carbonetos em contornos de grão se deve ao fato de que, na faixa de temperaturas usada na nitretação, os nitretos são mais estáveis que os carbonetos e, sendo assim, o nitrogênio proveniente da nitretação desestabilizaria os carbonetos para formar nitretos. A consequência deste mecanismo é que o carbono seria

assim liberado e, em altas temperaturas, possuiria suficiente mobilidade para migrar para regiões com maior energia livre, no caso contornos de grão.

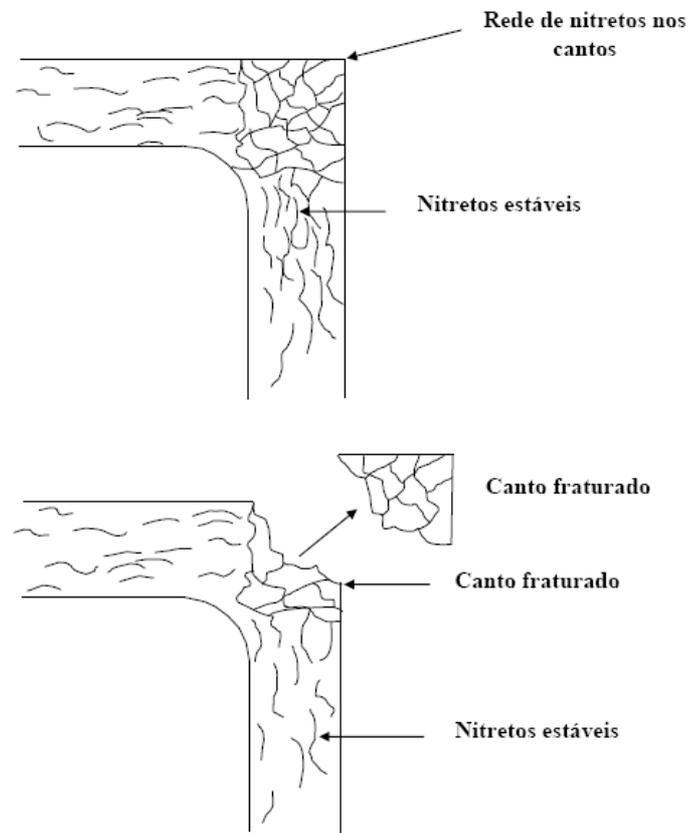


Figura 5. Ilustração da formação da rede de nitretos na zona de difusão. Pay¹³.

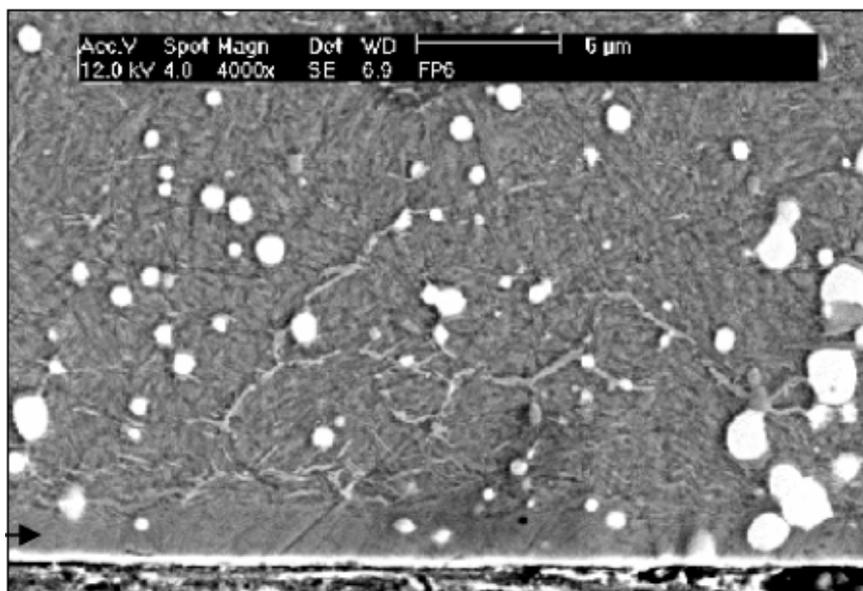


Figura 6. Carbonetos precipitados em contornos de grão de aço rápido. Rocha⁷.

A taxa de resfriamento após a nitretação pode ter grande influência no aspecto micrográfico da zona de difusão. O estudo de Gontijo¹⁶, o qual utilizou ferro puro nitretado nos seus experimentos, mostra que um grupo de peças que foi resfriada rapidamente ao ar não apresentou a formação de agulhas de γ' -Fe₄N na zona de difusão, mas sim, uma grande quantidade de α'' -Fe₁₆N₂ ao contrário de outro grupo de peças que, ao serem resfriadas dentro da câmara, formaram ambas as fases.

3.2.3.3 Formação da Camada Nitretada

Nos aços, a formação da camada nitretada inicia através de uma série de sítios de nucleação em sua superfície. Estes sítios irão eventualmente iniciar a formação da camada branca a qual não se difunde para o interior do aço permanecendo na imediata superfície do aço e aumentando a espessura com o tempo, temperatura e sendo esse crescimento dependente também da composição gasosa. A camada branca inicia sua nucleação através da fase γ' (conforme Figura 7) até que ocorra a formação de ϵ dependendo da composição atmosférica¹². Esta afirmação é reforçada por Slycke e Sproge¹⁷ os quais afirmam que a fase γ' forma-se antes de ϵ mesmo em processos de nitrocarbonetação e, posteriormente, por Hirsch et al¹⁸ que realizaram análises *in-situ* da nitretação a plasma de um aço AISI 1045. No entanto, Slycke e Sproge afirmam que durante os processos de nitrocarbonetação a fase γ' ocorre por apenas alguns instantes e, após a nucleação de ϵ , sua taxa de crescimento é rápida. No caso da formação da zona de difusão, esta se dá pelas diferenças de concentração de nitrogênio entre a camada branca e o aço.

As dependências do crescimento da camada branca e da zona de difusão são diferentes. O crescimento da zona de compostos se dá por um avanço da interface dentro da zona de difusão. Este fenômeno é governado pela difusão do nitrogênio através da camada de compostos. O crescimento da zona de difusão é governado pela difusão na martensita, perlita e ferrita¹⁹.

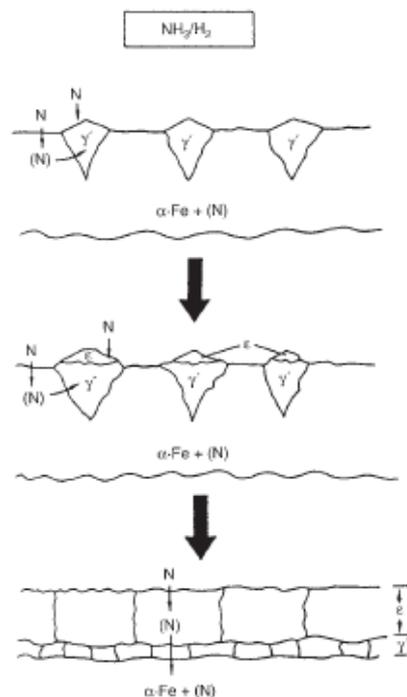


Figura 7. Representação do crescimento da camada nitretada. Pay¹³.

3.2.3.4 Considerações Sobre a Rugosidade Superficial e Topografia na Nitretação

A rugosidade superficial e a topografia são tão importantes quanto a dureza superficial no que se refere ao ponto de vista tribológico das camadas nitretadas²⁰. Rocha⁷, conclui em parte de seus resultados que um aço rápido, com condição superficial prévia de polimento, aumenta sua rugosidade superficial em 2 vezes após nitretação a plasma com atmosfera pobre em nitrogênio e 4 vezes quando esta atmosfera é rica em nitrogênio. Podgornik²¹ também faz menção ao aumento da rugosidade após a nitretação. No entanto, este último autor afirma que o tempo é uma variável importante neste aspecto sendo que, o aumento desta variável é diretamente proporcional ao aumento da rugosidade superficial. Isto também parece estar de acordo com o trabalho de Karakan et. al.²². Em seus resultados, Podgornik afirma que a cinética tem influência também na morfologia topográfica da superfície nitretada: menores tempos de nitretação implicam na formação de um maior número de “cones” sobre a superfície e tempos maiores de processo acabam por gerar menos “cones”, estes porém maiores. Alsaran²³ também encontrou diferenças morfológicas na topografia das nitretações de seus experimentos, este, entretanto, relaciona mais fortemente a diminuição do número de cones e aumento de seus tamanhos com o aumento da espessura da camada branca.

3.2.3.5 Considerações Sobre a Porosidade na Camada Branca

Apesar de que tanto a rugosidade quanto a porosidade da camada branca promoverem uma direta interferência nas propriedades tribológicas do material tratado, ambos os conceitos não devem ser sobrepostos.

Conforme Mittemeijer e Slycke²⁴, o equilíbrio químico entre a atmosfera gasosa e a camada de nitretos (dupla ou simples) ocorre somente na superfície, por isto diz-se que esta é uma zona de *equilíbrio local*. Dentro da camada, energia é liberada quando um nitreto se decompõe com formação de N_2 . Assume-se que: se uma redistribuição de nitrogênio local – conectada com a decomposição do nitreto – ocorre mais rapidamente que o transporte de nitrogênio através da camada, então ocorre a formação de poros. Desse modo, entende-se que o interior dos poros é preenchido basicamente pelo gás N_2 . Mittemeijer ainda afirma que é meramente cinética a questão referente a se a porosidade irá ou não ocorrer. Segundo ele, para tempos longos de nitretação, a camada formada necessariamente torna-se porosa. O gráfico apresentado na Figura 8, mostra que os poros presentes nas camadas brancas são visualmente identificados em configurações de atividades de nitrogênio e temperaturas diferentes dependendo do tempo de processo. Lê-se o gráfico da seguinte forma: acima das curvas tem-se o aparecimento visual de poros na camada branca abaixo das curvas não.

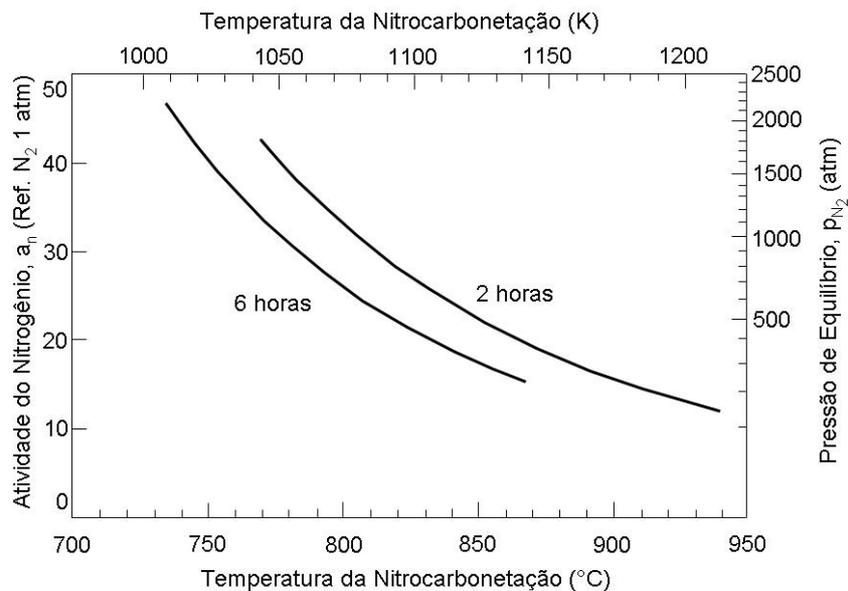


Figura 8. Aparecimento de porosidades na camada branca em função da atividade de N, temperatura e tempo. Mittemeijer²⁴.

3.2.4 Nitretação a Plasma

Embora a nitretação a plasma tenha tido o início de seu desenvolvimento por volta de 1920, foi somente a partir dos anos 70 que começou a ser aplicada comercialmente¹⁰.

A nitretação a plasma ou nitretação iônica é um método de endurecimento superficial que usa tecnologia de descarga luminescente para introduzir o nitrogênio nascente na superfície da peça de metal que difundirá para o interior do material. Os íons de nitrogênio são acelerados e colidem sobre o metal e, esse bombardeamento iônico aquece a peça, limpa a superfície e proporciona nitrogênio ativo^{9,25}.

3.2.4.1 Principais Vantagens da Nitretação a Plasma

O processo de nitretação iônica apresenta uma série de vantagens em relação aos métodos de nitretação convencionais como:

- Utilização de temperaturas relativamente baixas: Enquanto na nitretação a gás é tecnicamente excluída a possibilidade de se nitretar abaixo de 500°C, no plasma é possível tratar as peças a partir de 375°C²⁶. Isto é de grande importância principalmente quando se pretende nitretar ferramentas e outras peças temperadas, pois altas temperaturas em longos períodos causam um indesejável revenimento e acabam por diminuir a dureza de núcleo a patamares indesejáveis. Temperaturas mais baixas também são benéficas para a tenacidade da zona de difusão conforme já mencionado em 3.2.3.2.
- Tempo reduzido de tratamento: Segundo Edenhofer²⁷, a alta concentração de nitrogênio na superfície é o principal fator para a acelerada difusão do nitrogênio ocorrendo dessa forma difusão intercrystalina e intergranular de nitrogênio.
- Possibilidade de se nitretar aços inoxidáveis: Uma vez que esses aços são passivados devido a presença do elemento químico cromo (provocando a formação de uma pequena camada de óxido na superfície) eles são difíceis de nitretar em processos a gás. A camada de óxido de cromo age como uma barreira para a difusão do nitrogênio. No caso da nitretação a plasma, ocorre a remoção do filme de óxido em um pré tratamento com plasma de hidrogênio ou argônio²⁸.
- Melhor possibilidade de controle da camada nitretada. Isto é possível devido a possibilidade de alterar em variáveis tais como, temperatura, pressão gasosa, composição atmosférica²⁸ bem como densidade de corrente²⁹, influenciando nos

fenômenos físicos básicos da nitretação. Isto proporciona uma possibilidade de se selecionar o tipo de camada mais adequado para cada solicitação que a peça irá sofrer.

- Processo não poluente uma vez que utiliza apenas gases não poluentes e em baixas pressões parciais.

- Uma vez que a câmara está sob relativo vácuo e que somente as peças são aquecidas até a temperatura de tratamento, pode se dizer que a energia gasta é direcionada basicamente ao aquecimento do metal a ser nitretado. Dessa forma, o tratamento torna-se relativamente econômico.

3.2.4.2 Princípios da Formação e Sustentação do Plasma

O princípio da nitretação iônica é baseado na descarga elétrica entre dois eletrodos em um gás em baixa pressão, onde um determinado aumento da diferença de potencial entre os eletrodos é requerido para iniciar e manter uma descarga incandescente que depende da distância entre os eletrodos, da natureza dos gases e do tamanho e forma do cátodo³⁰. Na nitretação a plasma, o processo é realizado em um reator que consiste em uma câmara, onde o ar é substituído por uma atmosfera nitrogenosa (mistura de N₂ e H₂ ou amônia) em baixa pressão (1 a 10 mbar), que é ionizado por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (400-1000 V) entre dois eletrodos imersos no reator²⁵. O componente a ser tratado fica acoplado ao cátodo e a câmara do reator pode ser usada como ânodo. Através da descarga elétrica é gerado e mantido um plasma, pelo qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça (cátodo) com considerável energia cinética. Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam dos seguintes eventos: sputtering da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio no substrato³¹.

A ocorrência de uma descarga elétrica em um gás a baixa pressão deve-se a presença de um campo elétrico suficientemente grande para produzir elétrons e íons livres, no espaço entre os eletrodos. A natureza desta descarga elétrica depende das dimensões da amostra, da natureza do gás, da pressão, da tensão aplicada e da corrente.

Nesta região de descarga elétrica os gases sofrem reações físico-químicas, onde os elétrons livres ganham energia do campo elétrico entre os eletrodos, e perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas leva a formação de uma variedade de novos espécimes, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas e

excitadas. O meio onde estas descargas ocorrem é chamado de plasma e, características mecânicas e metalúrgicas podem ser alteradas através de reações que ocorrem entre a superfície do metal e os espécimes ativos do plasma.

Abaixo serão mencionados os mecanismos que explicam a dependência da tensão com a corrente para uma descarga elétrica. A Figura 9 descreve os mecanismos que explicam o comportamento característico da tensão em função da corrente de uma descarga elétrica.

As descargas de Townsend e Corona possuem correntes muito fracas sendo, desta forma, de pouco interesse na nitretação de metais.

A região da incandescência normal possui uma densidade de corrente muito baixa para se efetuar a nitretação, mesmo sendo ela estável e possuindo um aumento de corrente sem variação de tensão. Nesta região nota-se que a descarga reveste apenas uma parte do cátodo. A área coberta é proporcional à densidade de corrente que tende a permanecer constante.

A região onde a descarga reveste todo o cátodo, e um aumento na corrente for devido ao acréscimo de tensão aplicada, à curva da Figura 9, é chamada de região da incandescência anômala ou anormal. Nesta região a tensão e a corrente aumentam simultaneamente. O fator mais importante que caracteriza esta região de descarga incandescente como meio nitretante é a densidade de corrente. Conforme temos um aumento na área superficial a corrente total tem que ser acrescida para manter constante a densidade de corrente.

A manutenção deste regime de descarga depende da relação entre o número de elétrons emitidos do cátodo pelo bombardeio de espécimes, 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 cátodo liberando um novo elétron, desta forma, obtém-se um processo contínuo.

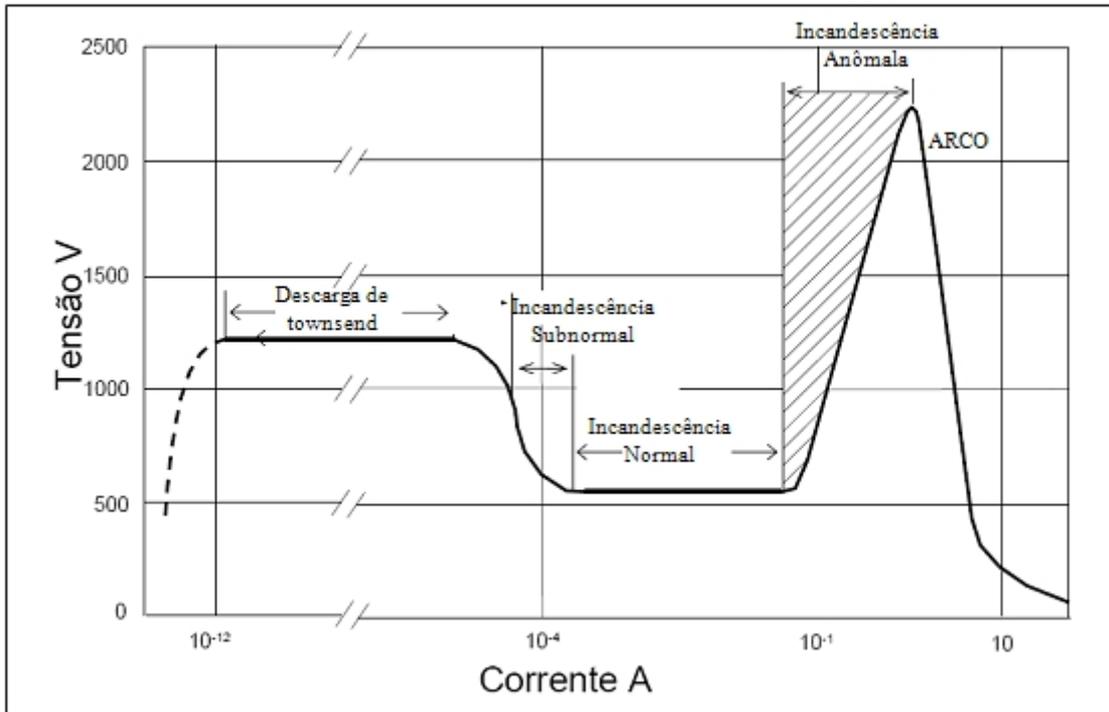


Figura 9. Tensão em função da corrente de uma descarga elétrica. Pay¹².

3.2.4.3 Regiões do Plasma

As principais regiões constituintes do plasma, as quais podem ser melhor entendidas a partir da Figura 10, são a região do cátodo, a incandescência negativa, a coluna positiva e a região do ânodo. As regiões do cátodo e da incandescência negativa são as mais importantes, pois são onde ocorrem os fenômenos mais importantes do processo nitretante. No cátodo, ocorrem os fenômenos mais significativos para a manutenção da descarga e crescimento da camada nitretada, como a emissão de elétrons secundários e radiação eletromagnética, dissipação de calor, sputtering na superfície, adsorção e difusão do nitrogênio. Na região do cátodo existe uma região chamada de espaço escuro, caracterizada por um intenso campo elétrico no qual os elétrons e íons são acelerados. Nesta região ocorrem trocas de cargas entre os átomos, ionização, excitação e retropulverização. Quanto maior for a queda de tensão no espaço escuro, maior será a aceleração dos íons e o aumento da taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários. Desse modo, aumenta-se a probabilidade de reações químicas formadoras de nitretos e a retropulverização. Desse modo, a taxa de formação da camada de nitretos no substrato depende do montante de pulverização que, por sua vez, é dependente da corrente de partículas e da tensão da descarga³².

O campo elétrico decresce linearmente desde o cátodo até a região da incandescência negativa (região mais luminosa da descarga). A luminosidade é resultado da colisão elástica de elétrons, que alcançam o fim do espaço escuro, onde atingem sua máxima energia, com átomos e moléculas do gás sofrendo excitação e ionização. Como o estado excitado é um estado instável, a molécula excitada tende a retornar ao seu estado fundamental e, dessa forma, o decaimento dos elétrons a níveis inferiores de energia resultam na emissão de luz (fótons). O espectro abrange luz visível e ultravioleta, originando a característica luminescente da descarga. As taxas de ionização e excitação atingem o seu valor máximo e decrescem até a margem do espaço escuro de Faraday devido a perda de energia dos elétrons na colisão.

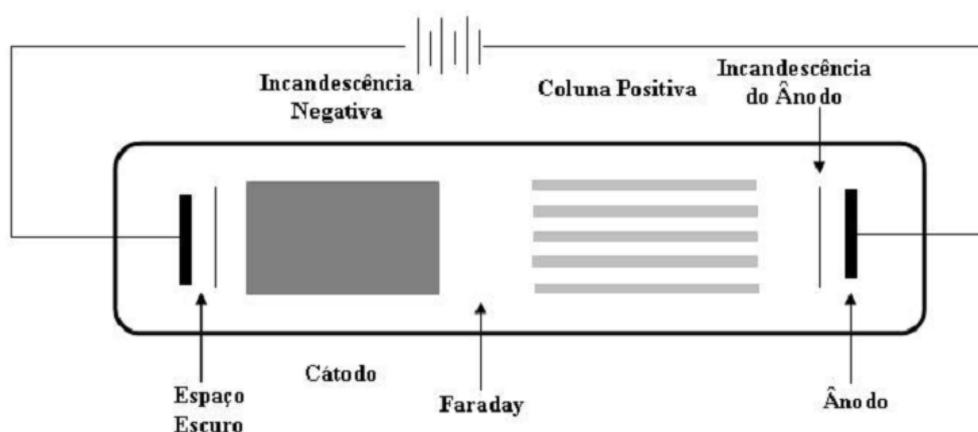


Figura 10. Regiões do Plasma. Pizzolati¹¹.

3.2.4.4 Influência do Hidrogênio na Nitretação a Plasma

O hidrogênio tem uma importante função redutora, funcionando com agente de limpeza superficial, removendo óxidos superficiais e, assim, fazendo com que a adsorção de elementos químicos na superfície seja eficiente³³.

De acordo com Digiácomo et al³⁴ o hidrogênio exerce um papel fundamental na ionização do nitrogênio, aumentando a eficiência do processo mesmo sendo baixo o teor de H₂ na mistura gasosa. Szasz et al³⁵ propôs um modelo salientando a importância da mistura gasosa contendo hidrogênio para aumentar a energia do plasma. Segundo esta proposta a presença de hidrogênio causa a formação de grandes quantidades de vacâncias na superfície produzindo pares hidrogênio-vacâncias. Os átomos de nitrogênio trocam de posição com os de hidrogênio, liberando estes para a formação de

novos pares. A formação de pares vazios-nitrogênio diminui a barreira de potencial para a migração do nitrogênio, acelerando a difusão.

Mais recentemente, Clarke et al³⁶ apresentou em seus estudos que nitretações a plasma com 100% de nitrogênio culminam por proporcionar resultados não satisfatórios difundindo muito menores quantidades de nitrogênio para um aço AISI 1045 do que misturas gasosas que possuíam, por exemplo, 24%, 76% e 95% de H₂ na atmosfera da câmara.

3.2.4.5 Influência da Densidade de Corrente na Nitretação a Plasma

Segundo Edenhofer³⁷, a densidade de corrente exerce uma pequena influência no perfil de microdurezas de aços para construção mecânica de baixa liga e nenhuma influência em aços ferramenta. No entanto, Edenhofer ressaltou uma forte influência da densidade de corrente na espessura da camada de branca que cresceu de 0-1 para 6-9µm variando a densidade de corrente de 0,48 mA/cm² para 1,18 mA/cm². É indicado que para um tratamento eficiente e com excelente reprodutibilidade é necessária uma boa cobertura de todas as peças pelo plasma, com um cuidadoso controle de temperatura e uma densidade de corrente suficientemente alta. Com uma densidade de corrente baixa, uma alta dispersão nos resultados pode ser esperada⁷.

3.2.4.6 Mecanismos da Formação de Nitretos na Nitretação a Plasma

Em processos de nitretação a plasma, ainda não estão bem estabelecidos os mecanismos de formação dos nitretos. Entretanto, a maioria dos estudos neste sentido converge para duas hipóteses principais. Na primeira hipótese, o nitrogênio atômico ou molecular é adsorvido pela superfície catódica da peça, onde reage com átomos de ferro para formar nitretos. A segunda hipótese, proposta por Köbel, considera como fator preponderante o bombardeamento da superfície da amostra por átomos do plasma. Segundo Köbel, os átomos de ferro resultantes da pulverização catódica combinam-se com as espécies reativas de nitrogênio formando nitretos FeN que se condensam na superfície da amostra. O nitreto FeN é metaestável e, em contato com a superfície, dissocia-se em fases mais pobres em nitrogênio (Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N). O nitrogênio atômico liberado se difunde para a estrutura cristalina do substrato de ferro produzindo a camada nitretada. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área. Em 1995, Simon conclui em seu estudo que a nitretação a plasma é uma mistura de

bombardeio do cátodo por espécies iônicas e neutras, pulverização do cátodo, reações químicas no plasma com formação de nitretos, adsorção e difusão de nitrogênio. Esses processos ocorrem de forma intermitente, simultânea e fora do equilíbrio termodinâmico, dificultando o isolamento de fatores para análise³⁸.

3.3 Nitrocarbonetação

3.3.1 Considerações Sobre o Processo

A Nitrocarbonetação Ferrítica é um tratamento termoquímico que envolve a adição difusional mútua de nitrogênio e carbono na superfície do ferro em temperaturas completamente abaixo da linha subcrítica do diagrama Fe-Fe₃C. A camada de compostos pode conter quantidades variáveis de γ' , ϵ , cementita e vários carbonetos e nitretos ligados e, a exata composição é função dos elementos formadores de nitretos no material e da composição da atmosfera. A nitrocarbonetação gasosa é realizada a 570°C, uma temperatura levemente abaixo da faixa austenítica para o sistema Fe-N e os tempos de tratamento abrangem geralmente de 1 a 3 h. O objetivo imediato desse tratamento é melhorar as características de desgaste abrasivo de componentes de máquinas ferrosos pela produção de uma camada de compostos na superfície¹⁵. Foi verificado também que o tipo de porosidade formada neste processo proporcionaria melhores condições de atrito².

Segundo G. Krauss⁶, o benefício comum resultante dos processos de nitrocarbonetação é a formação de uma única fase na camada de compostos: o carbonitreto epsilon (um hexagonal ternário composto de ferro, carbono e nitrogênio, formado entre 450 e 590°C). Essa camada de compostos formada somente por epsilon-Fe₂₋₃N, possui excelentes propriedades contra o desgaste abrasivo por sua elevada dureza. Entretanto, tem sido reportada a dificuldade de se conseguir a fase ϵ -Fe₂₋₃N isoladamente de γ' -Fe₄N³⁹.

Pay¹² sugere outras vantagens obtidas pelo uso desta técnica, tais como: aumento da resistência a fadiga, melhores características anti-corrosivas, menores riscos de distorções (assim como ocorre na nitretação), bem como uma substancial redução no tempo de processo. A Figura 11, mencionada por Pay, sugere que as propriedades obtidas por 60-80 horas de nitretação clássica, podem ser substituídas por 12 a 20 horas de nitrocarbonetação.

Na nitrocarbonetação, parte do aumento de dureza da camada é devido à zona de difusão situada logo abaixo da camada de compostos, especialmente no caso de aços mais altamente ligados através da formação de fortes nitretos. Como regra geral, pode-se dizer que a camada de compostos confere boas propriedades tribológicas, mas, uma substancial zona de difusão é necessária para uma boa resistência à fadiga¹⁵.

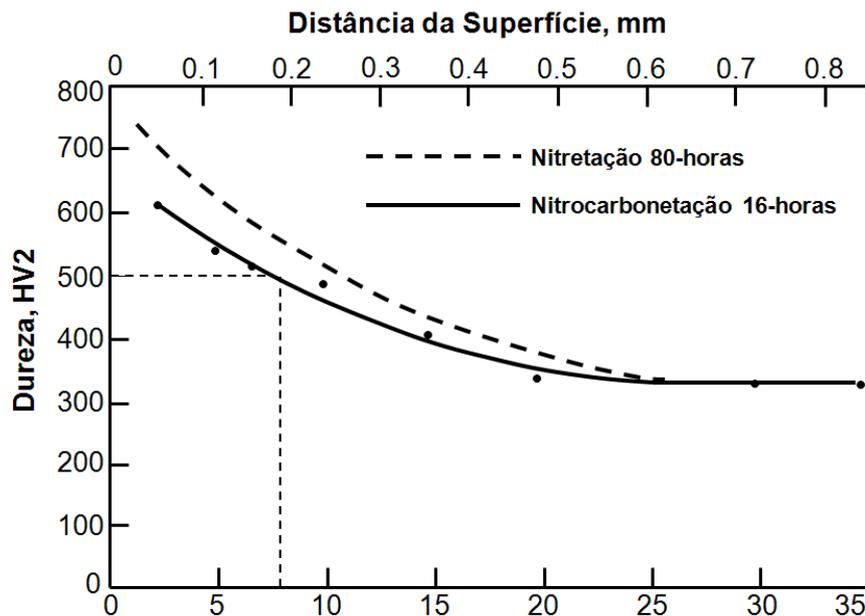


Figura 11. Perfis de microdurezas comparativos produzidos por 80 horas de nitretação e 16 horas de nitrocarbonetação. Pay¹².

Tratamentos de nitrocarbonetação ferrítica têm sido aplicados com sucesso na maioria dos materiais ferrosos, incluindo aços carbono e ligados, sinterizados, aços inoxidáveis e ferros fundidos. Até os anos 60, somente processos de nitrocarbonetação usando sais a base de cianeto conferiam as melhorias requeridas. Entretanto, desde então conceitos sobre aspectos ambientais abrangentes dos tratamentos térmicos têm surgido. Conseqüentemente existe um intenso interesse em desenvolver nitrocarbonetação livre de cianetos que sejam alternativas viáveis tecnicamente e economicamente¹⁵.

Recentemente, processos subseqüentes de pós-oxidação também têm sido estudados por alguns pesquisadores. Lee^{39,40} concluiu em seus estudos que a formação de uma pequena camada de óxido Fe_3O_4 (magnetita) sobre a camada de compostos nitrocarbonetada, conduz a significativas melhorias na resistência a corrosão de aços

baixa liga e de construção mecânica. No entanto, a oxidação pós nitrocarbonetação ainda precisa ser mais bem entendida uma vez que existem divergências na eficiência de sua aplicação no meio científico. Qiang⁴¹ demonstrou que ocorre perda na resistência ao desgaste do aço AISI 1045 nitrocarbonetado e oxidado em relação ao somente oxidado e, Lee⁴⁰, atribui as condições de tratamento formadoras da magnetita à diminuição da camada de compostos.

3.3.2 Aspectos Termodinâmicos da Nitrocarbonetação Gasosa

Embora um dos objetivos do presente trabalho seja o desenvolvimento da nitrocarbonetação a plasma, um completo entendimento das pesquisas e da ordem cronológica destas sobre esse processo, que é realizado convencionalmente a gás, deve ser realizado, uma vez que a nitrocarbonetação a plasma ainda não está completamente estabelecida no meio científico.

As considerações básicas por trás dos processos de nitrocarbonetação gasosa são os tipos de atmosferas que devem ser usadas para que o carbono e nitrogênio sejam adicionados simultaneamente na superfície do material ferroso para produzir a desejada monofase ϵ .

Prenosil em 1965 realizou um estudo detalhado no que diz respeito ao entendimento científico da nitrocarbonetação gasosa. Sua investigação foi referente a estrutura e composição da camada branca formada em um ferro relativamente puro após sofrer nitrocarbonetação ferrítica em uma atmosfera contendo 50% de amônia e 50% de propano a 580°C. Foi possível concluir desse estudo que uma atmosfera nitretante com alta concentração de carbono poderia formar uma camada branca composta simplesmente pela fase ϵ com conseqüente aumento da dureza e resistência ao desgaste. Bramley em 1935, já reportava a respeito do efeito catalítico do oxigênio na taxa de absorção do nitrogênio na superfície do ferro. Entretanto, somente em 1968, Eckstein e Lerche através de um estudo mais detalhado, mostraram que a presença do elemento químico oxigênio aumenta a taxa de crescimento do carbonitretro ϵ na nitrocarbonetação gasosa. Bell 1991, apresenta dados em uma tabela (Tabela 3) de um modelo matemático não publicado de Slycke onde são correlacionadas as atividades de cada elemento químico com a composição gasosa do tratamento termoquímico. Desta tabela pode ser constatado que a presença do carbono estabiliza a fase ϵ que se formará em muito menores atividades de nitrogênio do que na ausência de carbono.

As atividades de carbono e oxigênio estão relacionadas uma com a outra quando as condições de equilíbrio prevalecem. O efeito da adição de oxigênio ou oxigênio combinado é reconhecido como um importante constituinte na atmosfera para a obtenção de uma nitrocarbonetação de boa qualidade, ou seja, com uma monocamada ϵ . A importância disto tem sido enfatizada por Slycke e Sproge por seus estudos sobre a reação de transferência de massa de carbono/cianeto e hidrogênio na qual pode ser vista que para cada átomo de nitrogênio transferido, um átomo de carbono também é transferido. Isto faz com que o carbono aumente em concentração na camada branca e eventualmente forme cementita nesta (fase que é indesejável), a menos que este seja removido por uma reação de descarbonetação com uma atividade suficientemente baixa de carbono, a qual pode ser conseguida pela presença de oxigênio na atmosfera¹⁵.

Mistura de Gás Adicionada	a_N	a_C	a_O
50% endogas 50% NH ₃	1620	22,4	0,072
40% endogas 10% ar 50% NH ₃	1650	4,81	0,25
5% CO ₂ 60% N ₂ 35% NH ₃	1680	1,09	0,48
5% CO ₂ 5% CO 55% NH ₃	1640	3,32	0,34
5% CO ₂ 20% H ₂ 45% N ₂ 30% NH ₃	806	1,88	0,33

Tabela 3. Atividades de N, C e O para processos de nitrocarbonetação a gás com várias atmosferas e a 580°C.

3.3.3 Formação da Camada de Compostos na Nitrocarbonetação Gasosa

Tradicionalmente, tem sido aceito que a faixa de solubilidade de carbono para um carbonitreto estável ϵ pode ser derivado de uma seção isoterma de F-C-N publicado por Nauman e Langerscheid em 1965. Entretanto, em 1983 Wells e Bell demonstraram que a fase estável ϵ pode ser produzida com menores quantidades atômicas intersticiais de elementos que aquelas apresentadas no diagrama de fases da Figura 12 proposto por Nauman e Langerscheid.

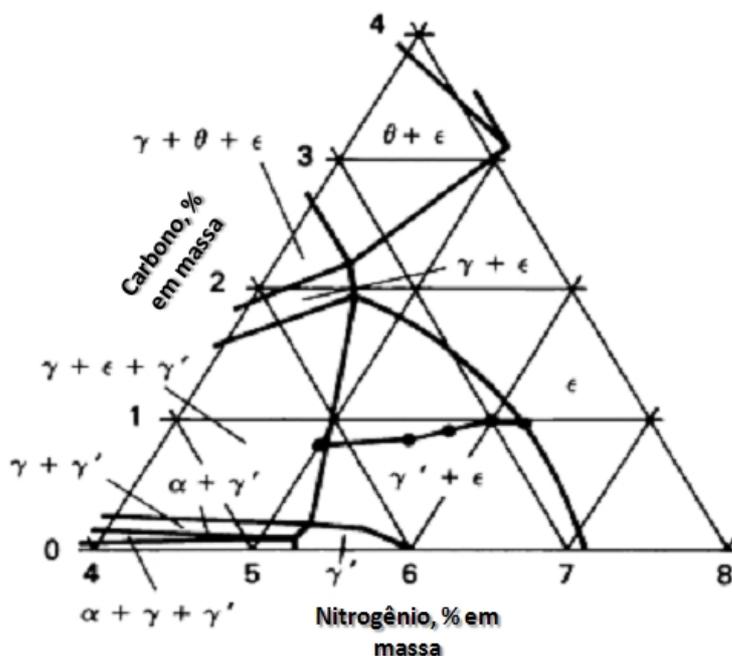


Figura 12. Diagrama de fases ternário do sistema Fe-C-N proposto por Nauman e Langerscheid em 1965

Não é conhecido até então se a presença de oxigênio com a fase ϵ influencia no limite da fase, mas, Xu e Li têm expressado a opinião de que a redução na pressão parcial de oxigênio poderia mudar consideravelmente a do campo de fases. Entretanto é claro que a estrutura da camada branca resultante do tratamento de nitrocarbonetação não pode ser necessariamente predito ou explicada pela versão de sistema Fe-C-N referenciada por Naumann e Langenscheid. Em 1987, Xu e Li mostraram por cálculos termodinâmicos que a região Fe_4N do diagrama ternário de equilíbrio de Naumann e Langenscheid estava correta, mas que a região ϵ requeria revisão. Além disso, seus cálculos mostram que a maioria dos dados experimentais de Wells e Bell estavam razoáveis. Dados experimentais posteriores aos quais foram revisados e que estão em discordância com o diagrama de Naumann e Langenscheid, incluem a existência de $\alpha + \epsilon + \text{Fe}_3\text{C}$ em torno de 570°C como observado em um número de estudos. Adicionalmente, durante a nitretação, tem sido observado que a cementita perlítica em aços baixa liga se transformam em ϵ . Então, a frente de transformação, α , ϵ e Fe_3C pode estar em contato a qualquer outra, indicando a existência de um campo trifásico $\alpha + \epsilon + \text{Fe}_3\text{C}$. Baseado em alguns novos experimentos, Slycke propôs um novo diagrama de fases ternário para o sistema Fe-C-N em temperaturas ao redor de 570°C . Este novo

diagrama ao qual é mostrado na Figura 13, liga para o contato direto entre a ferrita e a fase ϵ ao qual, como descrito acima, é frequentemente observado na nitrocarbonetação¹⁵.

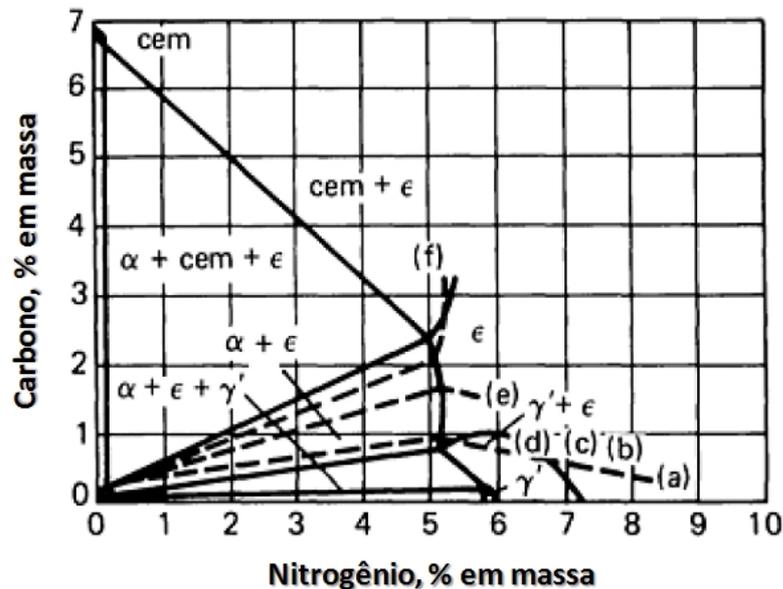


Figura 13. Novo diagrama de fases proposto por Wells e Bell para o sistema Fe-C-N a 570°C.

O uso deste diagrama tem sido mostrado para eliminar toda a ambigüidade relacionada à interpretação de como a estrutura da camada de compostos se desenvolve sobre as condições de processo de uma larga variedade de aços.

Pelo modo de exemplificar o novo diagrama Fe-C-N, é mostrado através da série de micrografias na figura 4, ao qual mostra a camada de compostos formada no ferro puro (99,9%) após nitrocarbonetação com várias misturas de metanol e metano. A estrutura típica da camada de compostos formada a baixas razões de metanol/amônia é ilustrada na Figura 14 (a). A análise de raios-x demonstra que a camada é composta predominantemente da fase ϵ . A estrutura da banda escura vista na camada de compostos foi determinada como sendo a fase γ' , a qual possui uma solubilidade de carbono muito restrita. Como a razão metanol/amônia na atmosfera foi aumentada, a posição das bandas estruturais da fase γ' na camada de compostos aumentou em relação a interface entre a camada e a matriz como pode ser visto da Figura 14 (b) para a Figura 14 (d). Em atmosferas com composição 45-60% de metanol/55-40% de amônia, a camada foi formada livre de γ' ou qualquer outra fase detectável sendo formada apenas pela monofase ϵ , Figura 14 (e). A camada branca que foi formada sob atmosferas com

quantidade de metanol acima de 60% são mostradas na Figura 14 (f). Esta camada é fina bifásica contém uma fase identificada nas difrações de raios-X como cementita. A representação esquemática da composição da superfície de cada amostra na série e os gradientes resultantes são sobrepostos no novo diagrama de fases Fe-C-N na Figura 13, onde pode ser visto que existe uma boa concordância entre as fases descritas e analisadas.

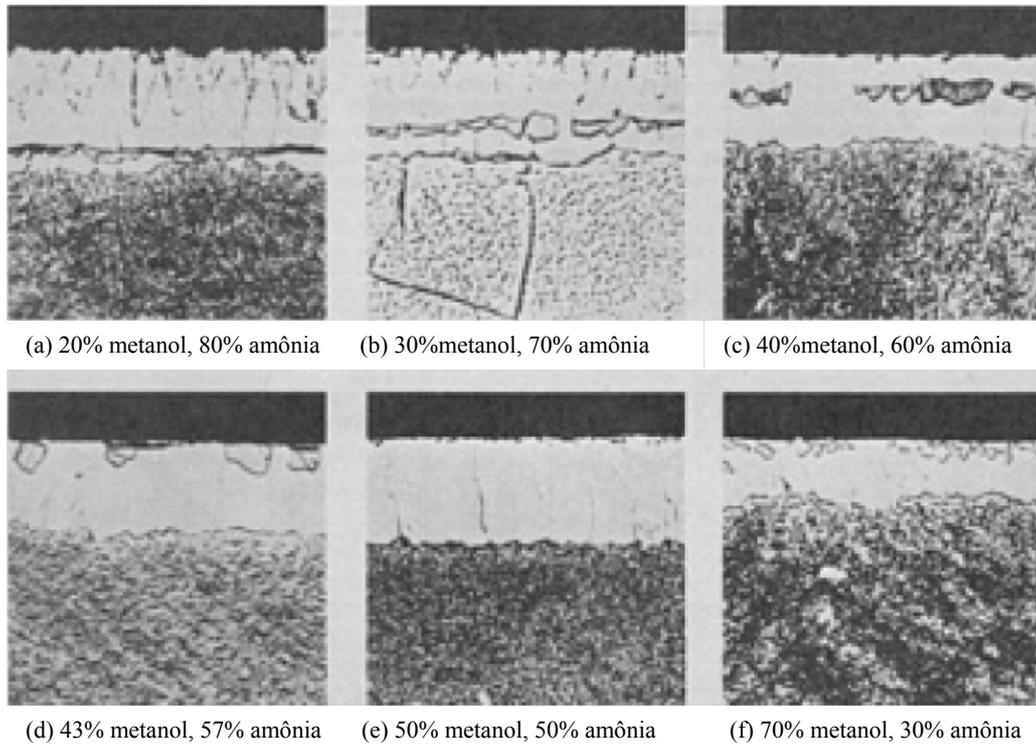


Figura 14. Metalografias correspondentes as nitrocarbonetações a, b, c, d, e, f as quais as representações esquemáticas de composição química estão sobrepostas na Figura 13.

Similarmente, pode ser demonstrado que se um aço alto carbono é tratado em atmosfera sobre uma larga faixa de atividades de carbono, a seguinte seqüência de eventos pode ocorrer:

- Ferrita e cementita dissolvem o nitrogênio
- Cementita se transforma em ϵ pela reação: ferrita + cementita \rightarrow ferrita + ϵ
- Epsilon cresce a custo da ferrita até uma completa camada branca ser formada
- Crescimento contínuo da camada de compostos monofásica é controlada pela difusão do nitrogênio¹⁵.

3.3.4 Nitrocarbonetação a Plasma

O'Brien⁹ relatou em seus estudos que uma camada branca composta por duas fases possui problemas de falta de adesão entre elas além de diferentes coeficientes de expansão térmica. Dessa forma existe muito maior probabilidade de que ocorram fraturas nesta interface. Sua publicação apresenta composições gasosas para a obtenção de camadas monofásicas na nitretação a plasma sejam elas compostas por ϵ ou por γ' . Segundo ele, em termos gerais para a obtenção de uma camada nitretada sem camada branca, é preciso empregar na atmosfera uma mistura gasosa de 1 a 5 % de nitrogênio juntamente com gases de acompanhamento (geralmente Ar ou H₂). Para a ocorrência de uma camada branca com apenas γ' , deveria ser usada uma mistura gasosa entre 15 e 30% de N₂ com gases de acompanhamento e, para que somente seja presente a fase ϵ , seria preciso que se empregasse entre 60 a 70% de N₂ e 1 a 3 % de metano além do gás de acompanhamento (Ar ou H₂).

Entretanto, muitos estudos apontam para o fato de que a obtenção de camadas monofásicas, principalmente em se tratando da monocamada ϵ , é de grande complexidade no caso de processos a plasma e que depende de fatores que abrangem desde a composição atmosférica da câmara, temperatura e composição química dos aços. Bell¹⁵, em 1991, afirmou que a nitrocarbonetação a plasma ainda enfrentava o problema de controlar a qualidade e características da estrutura da camada branca. Ainda segundo Bell, considerações de equilíbrio termodinâmico poderiam indicar que um aumento nos níveis de carbono na atmosfera poderia produzir uma estrutura monofásica ϵ . Entretanto, fora das condições de equilíbrio termodinâmico ocorrentes em processos a plasma, um aumento nos níveis de carbono não faz com que se produza automaticamente 100% de fase ϵ e ainda a cementita pode aparecer acima de certos níveis de carbono na camada branca. Estudos laboratoriais mostraram que usando metano como fonte de carbono no gás do plasma, alguma estabilização de ϵ é possível, mas que acima de certo limite (dependendo do substrato do material), a cementita sempre aparece e sua formação é difícil de prevenir.

Essas afirmações foram novamente enfatizadas por Chen e Chang⁴² em 2003 que estudaram o efeito da adição de CH₄ como hidrocarboneto para a nitrocarbonetação a plasma de um aço inoxidável austenítico. Em seus estudos, foram utilizados os aços AISI 304L e AISI 316L nitrocarbonetados a 570°C em uma mistura gasosa que continha

uma razão 4:1 de nitrogênio em relação ao hidrogênio e adicionalmente 0, 1, 3 e 5% de CH₄ durante 5 horas. Os resultados deste estudo, apesar de não conterem uma conclusão bem sucedida na obtenção de uma monocamada ϵ , apresentam-se bastante interessantes do ponto de vista científico, pois, os mesmos, mostram que o acréscimo de CH₄ diminui a espessura da camada branca para ambos os aços sendo que com 5% de CH₄, a camada branca é diminuída dramaticamente tanto para o 304L quanto para o 316L. A grande quantidade de penetração de carbono diminuiu a quantidade de nitrogênio depositado na superfície ao mesmo tempo em que promove a formação de carbeto e nitreto identificados por difração de raios-X como: Cr₇C₃, Cr₃C₂, CrN, Cr₂N, etc. Os resultados deste estudo mostraram que ocorreu um aumento da resistência ao desgaste principalmente nas amostras nitrocarbonetadas devido a redução do coeficiente de atrito também ter sido reduzido além de uma melhora nas propriedades anti-corrosivas para ambos os aços.

Recentemente, Jaoul e David⁴³ afirmaram nas conclusões de seus estudos, terem encontrado a interface ϵ/α (ou seja, sem a presença da fase γ') na nitrocarbonetação de um ferro puro usando um processo de “sopro após descarga” em que o gás é ionizado e “soprado” sobre as peças as quais são aquecidas separadamente. Segundo este estudo, as peças foram nitretadas e cementadas de forma intercalada uma temperatura de 580°C conseguindo-se uma monofase ϵ quando se adicionou entre 2 e 3% de propano (na etapa de cementação) diretamente sobre as peças (após a ionização dos outros gases) juntamente com 20% de hidrogênio e 77 e 78% de nitrogênio. Entretanto, não ficou claro neste trabalho o fato de que as difrações de raios-x terem sido realizadas somente no topo das amostras e não também através de desgastes progressivos.

Em 2005, Tsujikawa⁴⁴ publicou seus estudos relacionados a realização da nitrocarbonetação a plasma através de processos intercalados de nitretação e nitrocarbonetação usando se metano como fonte de carbono. Em seus experimentos, o referido autor realizou processos a temperaturas relativamente baixas (400°C) e três tipos de atmosferas para cada tipo de processo: 80% de N₂ e 20% de H₂ na nitretação, 95% de argônio e 5% de CH₄ na cementação e 80% de N₂, 5% de CH₄ e H₂ em balanço no caso da nitrocarbonetação. Tsujikawa intercalou seus experimentos em seqüência e separadamente para cada amostra usando diversas configurações de tempo. Entretanto, em seus resultados não foram aferidos indícios de se encontrar um monofase ϵ além da constatação de que o acúmulo de carbono gerado por uma cementação prévia, é empurrado para regiões mais profundas do substrato devido nitretações posteriores.

Em seu estudo em que utilizou o CO₂ como fonte de carbono para a nitrocarbonetação a plasma e posterior pós oxidação, Esfahani⁴⁵ (2008) variou a quantidade percentual desse gás de 0 a 10% com 80% de N₂ e H₂ em balanço estequiométrico a uma temperatura de 550° C por 5 horas em um aço AISI 5115. Foi encontrado neste estudo que a camada de compostos com maior quantidade de ε foi gerada pela atmosfera com 7% de CO₂ sendo que percentuais maiores que este diminui a proporção de ε em relação à γ' na nitrocarbonetação. Entretanto, esse mesmo autor promove na discussão de seu estudo, a possibilidade de que oxigênio advindo na molécula de CO₂ poderia formar um filme de óxido de ferro na superfície o qual poderia inibir a difusão do nitrogênio para a superfície do metal.

3.4 Processos de Endurecimentos Superficiais Combinados

“Tratamentos DUPLEX”

Deposição de filmes finos de materiais de altíssima dureza na superfície de metais têm se tornado uma das mais usadas técnicas para se conseguir durezas superiores a 2000HV superando a nitretação em termos de dureza e, conseguindo deste modo, uma elevada resistência ao desgaste abrasivo. Entretanto, uma das limitações deste tipo de técnica é que filmes muito finos, como é o caso dos que ocorrem em processos PVD (Physical Vapor Deposition / Deposição Física de Vapor), é a falta de sustentabilidade da camada podendo ocorrer o efeito conhecido como “casca de ovo” quando esta é solicitada com cargas elevadas. Este fato é provocado devido ao fato da camada depositada ser muito fina, o substrato acaba por absorver a maior parte das solicitações fazendo com que ocorram deformações plásticas e, por conseqüência, a falha prematura do sistema⁴⁶.

A fim de diminuir o gradiente de durezas entre a camada depositada e o núcleo do material, têm se usado tratamentos de nitretação e posterior deposição de filmes finos. Estes são chamados de “Tratamentos DUPLEX” que, não somente aumentam a sustentação de cargas sobre a superfície como também agregam as vantagens desse processo como a tenacidade em fadiga, resistência a altas temperaturas bem como resistência ao desgaste sobretudo com cargas elevadas⁴⁷.

Apesar de que as vantagens desse método o colocam como um dos mais empregados hoje na indústria, ainda não é bem estabelecido e/ou compreendido que características da camada previamente nitretada culminam por proporcionar melhores propriedades para o sistema: substrato / camada nitretada / filme fino, uma vez que

Podgornik ⁴⁷ afirma que uma camada branca composta apenas por γ' produz melhores resultados em termos de substrato que nitretações sem camada branca tradicionalmente melhor aceita.

3.5 Testes de Adesão e Tenacidade de Tratamentos Superficiais

Apesar de que processos de nitretação e nitrocarbonetação serem métodos bastante estabelecidos para aumentar rendimento de peças como matrizes e ferramentas de aço, ainda não é suficientemente completo o entendimento sobre o comportamento em fratura de materiais nitretados. O fato da natureza da camada nitretada ser bastante fina impossibilita a medida da tenacidade em fratura destas empregando-se métodos convencionais¹⁴ não havendo dessa forma, normatização em relação à avaliação da tenacidade dessas superfícies. Da mesma forma, existe uma dificuldade de se determinar a adesão dessas superfícies ao substrato metálico de maneira padrão.

Tem-se, no entanto, tentado de vários modos avaliar estas importantes propriedades mecânicas em camadas superficiais modificadas utilizando-se, entre outros métodos ainda não bem estabelecidos, identificações Vickers, por exemplo. Jennett e Gee⁴⁸, por exemplo, apresentam como modo de medir a adesão de superfícies oriundas de processos de deposição superficial como PDV e CVD a utilização de indentadores Rockwell. Neste caso, as tensões geradas ao redor da indentação causam fratura e delaminação da camada depositada e o grau dessa delaminação pode ser usado como uma medida da adesão superficial sendo que, se a falha se espalha para todos os lados, este foi delaminado; A área delaminada pode ser usada para quantificar o grau de tenacidade da adesão na interface entre o material depositado e o substrato conforme exemplificado na Figura 15.

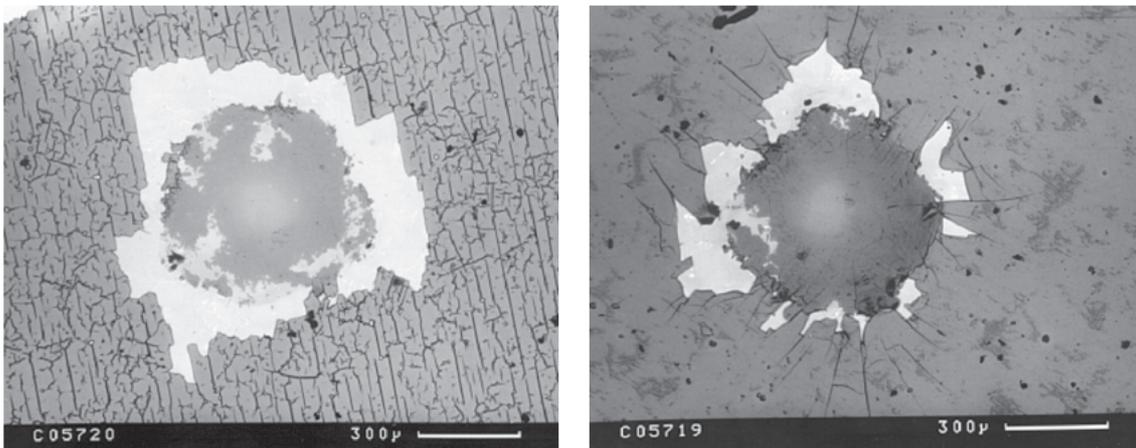


Figura 15. Teste de adesão superficial de filme fino de M-Cr-Al-Y depositado. Gee⁴⁸.

Mais recentemente, outros métodos têm sido apresentados no sentido de se determinar qualitativa e quantitativamente a tenacidade em fratura de camadas nitretadas. Nolan¹⁴ apresenta em seus estudos um método de estimar a tenacidade em fratura em camadas nitretadas usando-se indentadores Vickers que, ao penetrarem na peça sob uma determinada carga, provocam a formação de dois tipos de trincas conforme a Figura 16 adquirida de seu trabalho: trincas circunferenciais (a) e de Palmqvist (b). Segundo Nolan, as trincas circunferenciais são trincas de delaminação e que são oriundas de trincas médias sub-superficiais que iniciam nos cantos da pirâmide da indentação e emanam até a superfície. Trincas de Palmqvist, por outro lado, são aquelas oriundas de materiais bastante duros e frágeis como vidro e outros cerâmicos, bem como em algumas camadas nitretadas ocorrendo nos cantos da indentação. Nolan afirma ser possível a medição da tenacidade em fratura das camadas nitretadas para este tipo de trinca através da medida do comprimento desta, da meia diagonal da indentação e da carga empregada no teste. Entretanto, segundo o autor, estas trincas somente ocorrem se as camadas brancas da nitretação forem suficientemente espessas.

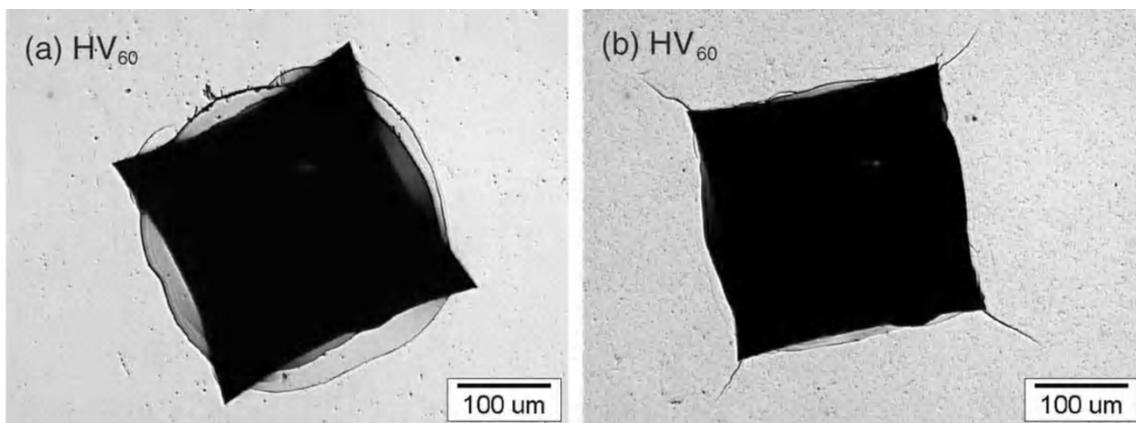


Figura 16. Trincas circunferenciais (esquerda) e trincas de Palmqvist (direita). Nolan¹⁴.

4 Materiais e Métodos

4.1 Introdução

Utilizando-se do conhecimento e experiência adquiridos em trabalhos anteriores no que tange a preparação dos experimentos e, com base no que anteriormente já fora estudado e publicado a respeito do assunto, elaborou-se um plano de trabalho estimulado pelo aperfeiçoamento das técnicas de nitretação e/ou nitrocarbonetação a plasma. Para tanto foi utilizado durante os experimentos o reator localizado no Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O presente trabalho foi realizado seguindo a respectiva ordem:

- a) Fabricação e preparação das amostras de AISI 4140
- b) Experimentos para avaliar o efeito da posição na orientação radial no interior do reator
- c) Caracterização das amostras com diferenças de temperaturas mais significativas durante o processo
- d) Determinação do procedimento experimental com base nos resultados encontrados no item b (efeito da orientação radial) e nitretação com o uso de diferentes atmosferas com base na literatura
- e) Caracterização das amostras nitretadas (e nitrocarbonetada) na segunda seqüência de experimentos

Todas as nitretações realizadas desde o início dos experimentos se utilizaram de corpos de prova com as mesmas dimensões sendo estes portadores de uma geometria simples e uniforme. A caracterização das peças envolveu micrografias por microscópio ótico, análises de microdurezas, testes de tenacidade com indentadores vickers, determinação do perfil de composição química por GDOES (espectroscopia de emissão ótica em descarga incandescente), difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e análise de rugosidade da superfície.

As nitretações foram precedidas de uma completa limpeza na parte interna da câmara com álcool isopropílico e um sputtering (abertura de plasma sob baixas temperaturas e com H₂ para a limpeza da câmara) durante 30 minutos antes do aquecimento com argônio até a temperatura de trabalho.

Os experimentos foram realizados em uma câmara com capacidade de 280 litros (Figura 18 à esquerda) e por um conversor de plasma pulsado que gera uma diferença de potencial máxima de 1000 Volts entre o ânodo (a carcaça) e o cátodo (conjunto base/peças).

Para todos os testes, o controle do percentual de cada gás na atmosfera foi conseguido por meio de fluxímetros de massa que equipam a entrada dos gases na câmara do reator e a unidade de fluxo utilizada foi Ncm^3/min (normal centímetros cúbicos por minuto).

4.2 Fabricação e Preparação das Amostras de AISI 4140

Todas as amostras empregadas nos procedimentos experimentais foram confeccionadas com o Aço AISI 4140. Este material pertence à família dos aços médio-carbono baixa liga ultra-resistentes, na qual também são incluídos o AISI 4130 e o 4340, possuindo um limite de resistência à tração de 1650 MPa que pode ser alcançado através de tratamentos convencionais de têmpera e revenimento. O AISI 4140 pode ser usado em temperaturas relativamente altas de até 480°C, acima disso sua resistência diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Devido a sua proximidade em termos de composição química, este aço pode ser usado em substituição ao AISI P20 para a obtenção de matrizes de injeção de plásticos. Nesses casos normalmente é requerida a nitretação nesses materiais para aumentar sua vida útil.

As amostras foram fabricadas a partir de uma barra laminada do aço já mencionado, ao qual foi cortada e após, faceada para que estas obtivessem as dimensões de 30 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Posteriormente a esta etapa, as peças foram encaminhadas para o tratamento térmico onde foram recozidas a 880 °C e em seguida, austenitizadas com temperatura de 850°C em atmosfera controlada (potencial de carbono 0,4), temperadas em óleo agitado a 80°C e revenidas a 460°C por duas horas obtendo uma dureza final de 37 HRC. A microestrutura de martensita revenida obtida após a tempera e revenimento e antes das nitretações pode ser melhor visualizada na figura. Posteriormente as peças foram retificadas, lixadas, polidas e armazenadas de tal modo a evitar oxidação.

A composição química desse aço foi analisada através de Espectroscopia por Emissão Ótica e é apresentada na Tabela 4.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Al%	Cu%	Ti%	Pb%	Sn%	Fe%
0,359	0,235	0,717	0,0248	0,0334	0,926	0,155	0,0147	0,0401	0,0193	0,005	0,002	0,002	98,19

Tabela 4. Composição química das amostras.

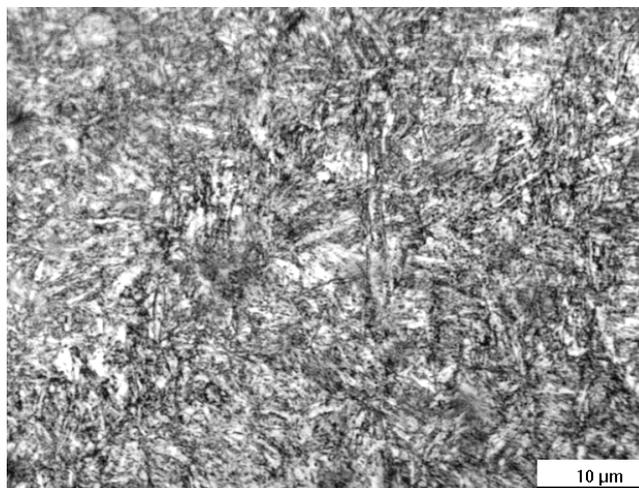


Figura 17. Metalografia do Núcleo da amostra de AISI 4140 após processos de tempera e revenimento apresentando martensita revenida. Aumento de 1000X.

4.3 Nitretação a Plasma em Diferentes Regiões da Câmara

Em um processo de nitretação a plasma, a câmara representa o pólo negativo do sistema (ânodo) e que, por conseguinte, não sofre aquecimento devido ao bombardeamento dos gases ionizados da atmosfera nitretante, existe fundamentalmente uma diferença de temperaturas entre o conjunto peças/base e as paredes. Dessa forma, sejam mais fortemente vinculadas a radiação ou a convecção, as trocas térmicas necessariamente irão ocorrer em alguma magnitude. Desta forma, durante o estudo preliminar deste trabalho procurou-se avaliar o quão importantes são essas trocas térmicas entre a carcaça e as peças quando as amostras estão alocadas em diferentes posições com relação à parede e, posteriormente, determinar as mudanças necessárias em termos de equipamento e procedimento do restante dos testes.

Foram realizados dois experimentos: o primeiro sem aquecimento auxiliar e o segundo com um aquecimento auxiliar de 400°C. Tendo-se em vista a extração de calor a partir da parede da câmara e, por conseguinte, as diferentes temperaturas geradas em peças alocadas em diferentes posições desta, realizaram-se experimentos acoplado-se termopares em quatro amostras de aço ABNT 4140. As peças foram posicionadas sobre uma base plana de aço carbono e separadas de 11 mm entre si, distribuindo-se ao longo do raio da câmara, conforme e demonstra a Figura 18 à direita.

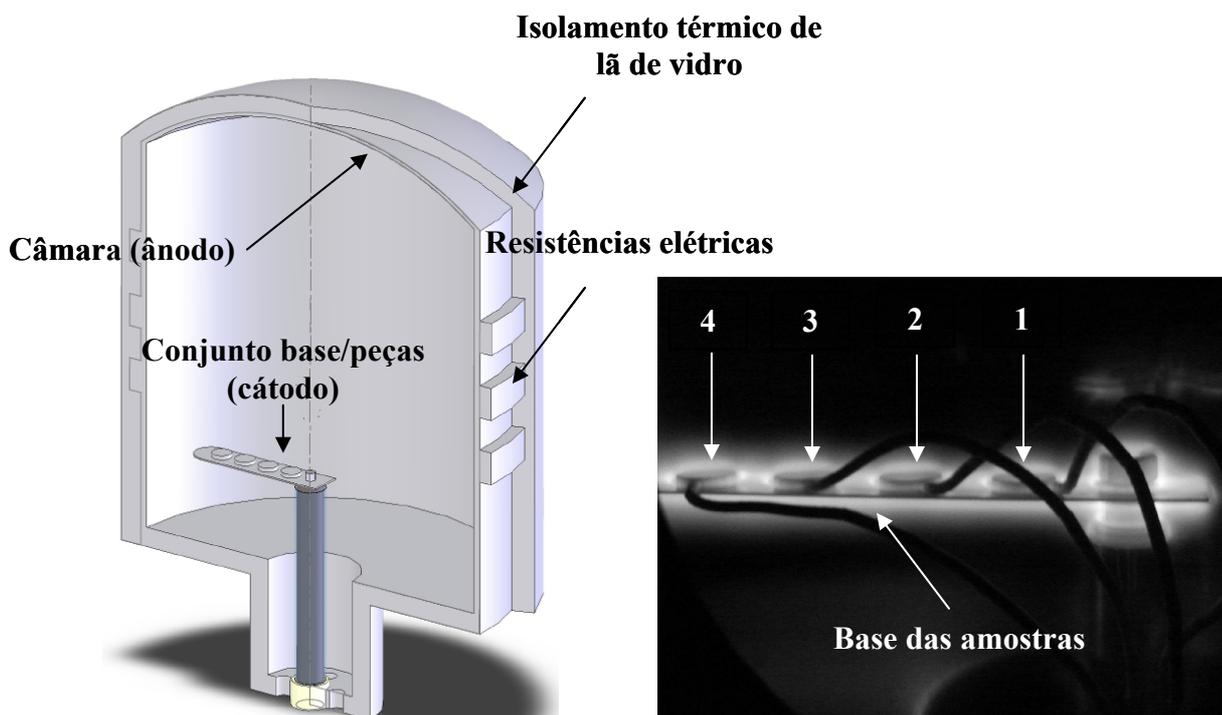


Figura 18. Desenho esquemático da câmara de nitretação a plasma e distribuição da carga (esquerda). Foto das amostras 1, 2, 3 e 4 durante o processo (direita).

Antes de executar os processos de nitretação a plasma, todas as amostras eram lixadas e polidas, garantindo dessa forma uma emissividade uniforme. Outros procedimentos antes da nitretação foram os usuais de limpeza em acetona para remover oleosidades.

As nitretações foram executadas a uma temperatura referencial de 550°C durante 6h, tomando-se a amostra 1 (veja Figura 18 à direita) como peça de referência para controlar os 550°C. Selecionou-se essa temperatura por esta se encontrar dentro de uma faixa onde, sensíveis variações de temperatura, ocasionam grandes diferenças morfológicas na camada nitretada conforme o item 3.2.3.1. Adicionalmente, a fim de monitorar a temperatura das peças individualmente e detectar eventuais diferenças dependentes dos parâmetros de processo, foram medidas as temperaturas de cada uma das amostras através de termopares tipo K inseridos nas mesmas. As misturas gasosas empregadas neste estudo prévio foram de 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio.

4.4 Caracterização das amostras no estudo de temperaturas

Após os processos de nitretação, foi realizada uma análise metalográfica e testes de microdurezas nas duas peças que apresentaram maior variação de temperatura entre si no decorrer do experimento em que não foi usado aquecimento auxiliar. Para a

confirmação das diferenças encontradas, foram realizadas análises quantitativas de composição química ao longo da profundidade da camada nitretada por meio de GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry/ Espectroscopia de Emissão Ótica em Descarga Incandescente).

4.4.1 Análises da Camada Nitretada por Microscopia Ótica

Para a realização de análises metalográficas bem sucedidas no sentido de preservação da camada branca durante as etapas de lixamento e polimento, a preparação de todas as amostras obedeceu a seguinte seqüência de etapas:

- a) As amostras nitretadas foram seccionadas por um corte transversal à superfície de análise através de avanços e recuos intermitentes no disco de corte e com bom nível de resfriamento a fim não superaquecer a amostra acarretando perda de dureza de núcleo.
- b) Sobre a superfície nitretada (região plana e de topo das amostras) foram colocados suportes metálicos de alumínio previamente lixados até a granulometria de 1200 Mesh. Este passo foi feito colocando-se a face cortada em cima de um suporte plano e posicionando-se o suporte paralelamente a superfície nitretada da amostra. Após, foi colocado cola plástica em pequena quantidade na intersecção visível do conjunto e, em seguida, ambas as peças (amostra e suporte) foram pressionados em um torno de bancada. Esta etapa da preparação teve por objetivo evitar o abaulamento excessivo na camada branca durante as etapas de lixamento e polimento que poderiam prejudicar sua completa visualização na metalografia.
- c) O conjunto material nitretado/suporte de alumínio foi embutido em baquelite com a seção transversal da camada nitreta (região de corte) voltada para baixo durante o embutimento, facilitando a seqüência da preparação.
- d) As amostras foram lixadas com a seguinte seqüência de lixas com granulometrias: 100, 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 Mesh e posteriormente polidas com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Posteriormente, a seção polida foi atacada por 5 segundos com nital (concentração de 2% de ácido nítrico em 98% de álcool isopropílico).

4.4.2 Perfis de Microdurezas

Os perfis de microdurezas foram realizados de tal forma que não ocorressem interferências entre as medidas devido ao encruamento local pela indentação vickers e que tivessem tamanhos possíveis de serem visualizados para uma medida confiável do perfil de microdurezas, sendo assim, as medidas de microdurezas foram feitas com cargas de 0,2 kg (~2N). Para evitar a interferência das medidas, a cada avanço de 20 μ m em direção ao núcleo era deixado um espaçamento lateral de 70 μ m e um vertical (perpendicular a camada) de 20 μ m, correspondente ao avanço, conforme exemplifica a Figura 19 que expõe as metalografias dos perfis de dureza realizados nas amostras 1 e 4. Esta metodologia foi empregada para respeitar a norma NBR-6672 ao qual estabelece que o centro de cada impressão e a borda da impressão contínua deve ser pelo menos 2,5 vezes o comprimento médio das duas diagonais. Como o objetivo dos perfis de microdurezas foi de demonstrar possíveis variações na zona de difusão, iniciou-se as medidas a partir de 50 μ m de distância à superfície uma vez que as análises metalográficas já haviam demonstrado que a máxima camada branca possuía cerca de 20 μ m de espessura. A medida de microdureza foi avaliada através da medida da diagonal paralela a superfície da peça somente para minimizar erros de distorção da indentação.

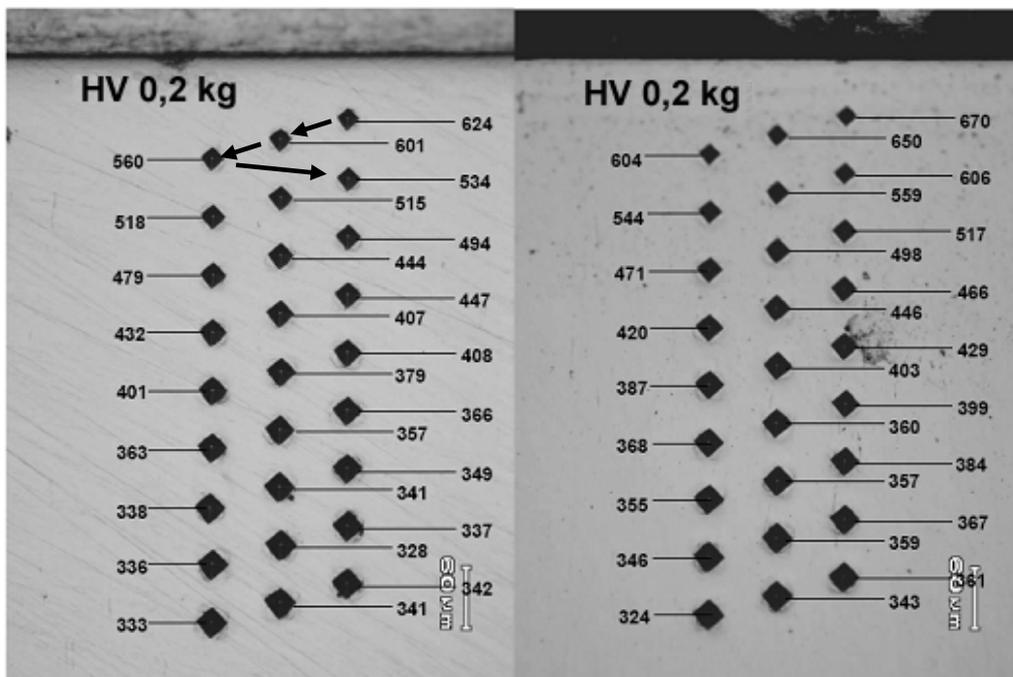


Figura 19. Perfis de microdurezas das amostras 1 (esquerda) e 4 (direita).

4.4.3 Análise de GDOES na Camada Nitretada

As medições de composição química em função da camada nitretada foram realizadas com a colaboração do IWT (Institut für Werkstofftechnik, Bremen, Alemanha) através da técnica de GDOES (Espectrometria de Emissão Ótica em Descarga Incandescente).

O princípio de funcionamento do GDOES consiste na determinação qualitativa e quantitativa dos fótons emitidos por átomos da superfície de um metal que são pulverizados e energizados pela colisão de íons de argônio em plasma, ao retornarem ao seu nível quântico de energia original. O nível de intensidade desses fótons e sua magnitude, através de padrões de calibração, determinam o tipo e a concentração de cada elemento químico através de um espectrômetro ótico posicionado próximo a região de análise. Como a pulverização de átomos da amostra no plasma da descarga incandescente causa um processo de erosão na superfície e, a profundidade de erosão está relacionada ao tempo de bombardeamento, é possível a obtenção da quantidade de elementos de liga em função da profundidade através do tempo de bombardeamento.

Para o caso dos experimentos preliminares, a análise de GDOES foi realizada a uma distância de $\frac{1}{4}$ do diâmetro da amostra cortada sendo que, a outra metade, foi destinada à análise metalográfica. O diâmetro da região analisada no GDOES foi de 4 mm.

4.5 Procedimento experimental na nitretação com várias atmosferas

Uma vez realizados e analisados os experimentos da etapa preliminar, foram conduzidos os experimentos com várias misturas gasosas na nitretação a plasma, utilizando-se em cada corrida três amostras de AISI 4140 polidas, sendo uma delas utilizada unicamente para a aquisição de temperaturas e as outras duas para as análises. Todas as amostras foram alocadas em uma base em forma de disco no centro da câmara e defasadas 120° entre si, garantindo igual condição térmica para cada uma (Figura 20).

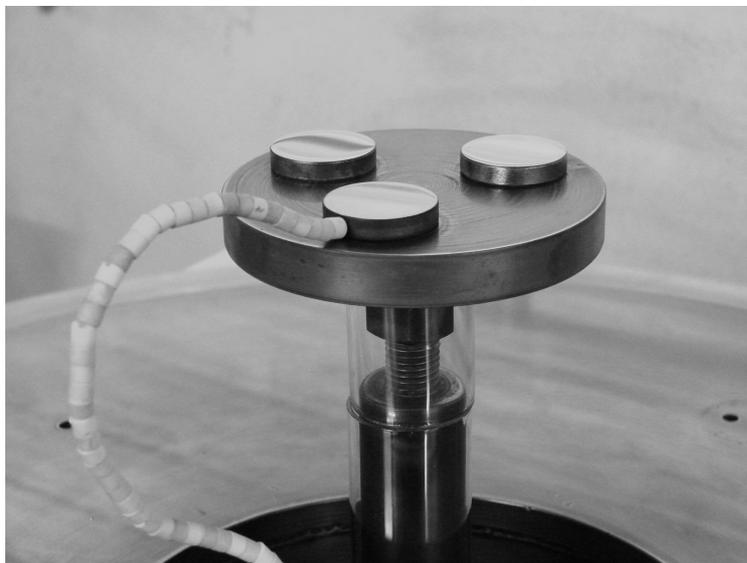


Figura 20. Disposição das amostras no estudo das nitreções com várias atmosferas.

Estabeleceu-se também que, para cada experimento, as paredes da câmara de nitreção, as quais contam com aquecimento resistivo auxiliar e manta isolante térmica, fossem aquecidas de forma padrão em cada experimento a 200°C desde o início do processo.

Foram realizadas quatro nitreções e duas nitrocarbonetações com várias relações de nitrogênio e hidrogênio e, no caso das nitrocarbonetações, utilizando-se pequenas adições de gases hidrocarbonetos juntamente com altas proporções de N₂. A seleção dos parâmetros atmosféricos dos experimentos (Tabela 5) teve como referência os estudos de O'Brien e as subseqüentes bibliografias referentes a formação de diferentes configurações de camadas brancas relatados em 3.3.4.

Mistura gasosa	CO ₂ -6h	CH ₄ -6h	70N ₂ -6h	24N ₂ -6h	5N ₂ -6h	5N ₂ -2h
Fluxo de N ₂ (Nm ³ /min)/ % do total	350/70%	350/70%	350/70%	120/24%	50/3,3%	50/3,3%
Fluxo de H ₂ (Nm ³ /min)/ % do total	135/27%	135/27%	150/30%	380/76%	950/63,3%	950/3,3%
Fluxo de CO ₂ (Nm ³ /min)/ % do total	15/3%	-	-	-	-	-
Fluxo de CH ₄ (Nm ³ /min)/ % do total	-	15/3%	-	-	-	-
Fluxo de Ar (Nm ³ /min)/ % do total	-	-	-	-	500/33,3%	500/3,3%

Tabela 5. Fluxo de cada tipo de gás em cada experimento realizado.

Embora os itens 3.3.2 e 3.3.3 relatarem o emprego de faixas de temperatura em torno de 570 e 580°C para a obtenção de camadas brancas monofásicas, o uso de temperaturas mais baixas é benéfico por evitar a formação de nitretos precipitados em contornos de grão da zona de difusão conforme já mencionado em 3.2.3.2. Além disso, trabalhar com temperaturas mais baixas é uma das vantagens dos processos a plasma consumindo menos energia e proporcionando uma menor perda de dureza do núcleo temperado por revenimento (3.2.4). Entretanto, temperaturas muito baixas poderiam diminuir demasiadamente a espessura das camadas brancas o que dificultaria sua caracterização pelos meio empregados neste trabalho (3.2.3.1). Dessa forma, optou-se por utilizar a temperatura de 500°C que pode ser considerada intermediária em processos a plasma. Para as amostras CO₂, CH₄, 70N₂, 24N₂ e 5N₂, utilizou-se um tempo padrão de 6 horas de processo sendo as amostras resfriadas dentro do forno sob vácuo até atingirem a temperatura de 80°C. Para a amostra 5N₂-2h, no entanto, o tempo de processo foi de duas horas.

Para todas as nitreções da segunda seqüência de experimentos, foram adquiridos os dados de voltagem e corrente para posterior análise juntamente com os resultados dos experimentos. A Tabela 6 apresenta os valores dessas variáveis em cada nitreção:

Amostra	CO2-6h	CH4-6h	70N2-6h	24N2-6h	5N2-6h	5N2-2h
Tensão Média (V)	573,00	490,41	461,76	568,9	627,85	612,74
Corrente Média (A)	5,64	4,67	5,12	5,4	5,86	5,23
Potência Média (W)	323,172	229,0215	236,4211	307,206	367,9201	320,463
Densidade de Corrente Média (mA/cm²)	2,83	2,35	2,57	2,71	2,95	2,63

Tabela 6. Tensão, corrente, potências e densidades de corrente médias medidas nos experimentos.

4.6 Caracterização das amostras nitretadas na segunda seqüência de experimentos

Com o objetivo de se determinar as alterações microestruturais e morfológicas tanto da zona de difusão como da camada branca na nitretação a plasma, variando-se o parâmetro atmosférico, realizou-se uma completa caracterização nas amostras tratadas termoquimicamente. Tanto a análise metalográfica como o perfil de composição química das peças foram realizados sob os mesmos equipamentos e técnicas já apresentados respectivamente em 4.4.1 e 4.4.3. Os perfis de microdurezas foram realizados de forma similar a 4.4.2 mudando se apenas o intervalo entre os avanços das identificações de 20 μm para 40 μm e medindo-se até a profundidade de 370 μm . No entanto, nesta parte do trabalho realizaram-se adicionalmente as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura no topo da superfície, análise de Raios-X com radiação de cobre, estimativa da dureza superficial com microdurômetro vickers, testes de tenacidade superficial com durômetro vickers e testes de rugosidade.

4.6.1 Análises do Topo e de Perfil das Amostras com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura tem por princípio de funcionamento a geração de elétrons dentro da coluna de alto vácuo a partir de um filamento termo iônico de tungstênio por aplicação de corrente e são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm a 6 μm , dependendo da natureza do material analisado. Para a formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x, y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do *display* é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto. Foi de interesse deste trabalho utilizar este tipo de equipamento pois, desta forma, foi possível a detecção em aspecto

tridimensional das alterações da rugosidade da superfície nitretada em cada parâmetro além de análises metalográficas mais apuradas.

4.6.2 Análise de Raios-X com Radiação de Cobre

Utilizou-se dessa técnica para uma análise qualitativa das fases presentes nos primeiros micrometros da superfície. Como a radiação Cu-K α fornece informações de menores profundidades que a radiação Cr-K α , a primeira foi preferida para o estudo em questão. Dado que a maior parte dos picos de radiação das fases mais importantes de um material nitretado encontram-se em $33 \leq 2\theta \leq 50$, pode-se afirmar que, considerando-se o gráfico apresentado por Rocha⁷ na Figura 21, a profundidade da região analisada está aproximadamente entre 0,5 e 1 μm . Os demais parâmetros na análise de raios-X são: intervalo entre os ângulos de análise de 0,02° e tempo de análise em cada ângulo de 10 segundos.

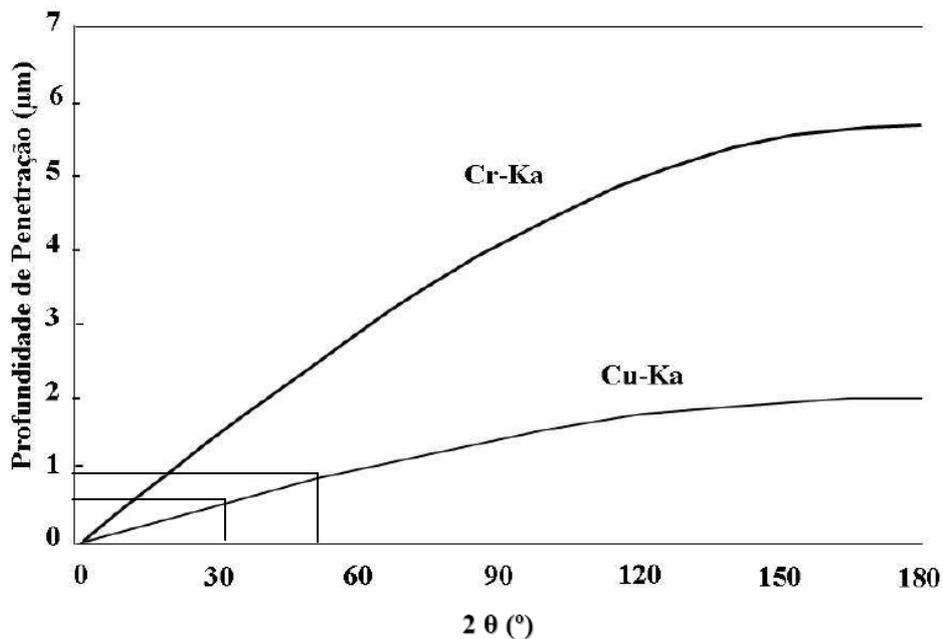


Figura 21. Profundidade de penetração dos raios-X em função do ângulo de análise. Rocha⁷.

4.6.3 Medição da Dureza Superficial

As medidas de dureza superficial foram obtidas através do método de variação de cargas na superfície. A lógica ante este experimento é que menores cargas culminam na formação de identações com menores profundidades de penetrações estimando uma

dureza mais superficial. Sendo assim, menores cargas tendem a possuírem maiores durezas, pois possuem menores influencias do substrato e, extrapolando-se a curva de durezas para a situação ideal onde a carga é zero, pode-se abstrair uma medida de microdureza superficial mais confiável. Para fins de comparação de amostras tratadas, usaram-se então as cargas de 500g, 300g, 200g, 100g, 50g e 25g com identador vickers.

4.6.4 Estimativa da Tenacidade da Camada

Para a determinação da tenacidade da camada nitretada foi utilizado o modelo de análise proposto por Nolan com identificações Vickers em várias cargas (item 3.4). No entanto, devido ao fato de que as nitreções realizadas envolveram parâmetros que de fato não formariam camadas brancas com grande profundidade, optou-se pela utilização apenas qualitativa do método uma vez que as trincas formadas neste caso são radiais. As identificações foram realizadas no “topo” das amostras de forma ortogonal a superfície nitretada e, para cada amostra, foi identificada a carga com a qual as amostras iniciavam sua ruptura na superfície, se utilizado para tanto, microscopia ótica com o aumento requerido. As cargas utilizadas no durômetro Vickers foram de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 100 kg.

4.6.5 Testes de Rugosidade Sobre a Camada Nitretada

Os testes de rugosidade foram realizados por meio de um rugosímetro marca Seimitsu, Surfucum 130A de acordo com a norma brasileira NBR ISO 4287. Assim como em todos os testes de análise superficial, as amostras foram limpas com álcool isopropílico para evitar a interferência de partículas estranhas no teste.

5 Resultados e Discussões

A margem do que foi apresentado a respeito dos métodos empregados neste trabalho para fins de caracterização, os resultados juntamente com as discussões oriundos destes experimentos serão apresentados em ordem e formato lógico a fim de facilitar a compreensão e discussão dos principais resultados encontrados.

5.1 Variações Térmicas na Câmara

Analisando-se o monitoramento das temperaturas durante a nitretação sem o uso de aquecimento auxiliar, foi possível observar uma significativa variação de temperaturas, em média 25°C, entre as amostras 1 e 4 como pode ser visto na Figura 22. As oscilações de temperatura observadas para todas as amostras na Figura 22 são devido ao controle de tensão do plasma, percebe-se que as oscilações ocorrem de forma muito similar para todas as amostras. No entanto, a diferença de temperaturas entre amostras mantém-se constante para o período monitorado de nitretação.

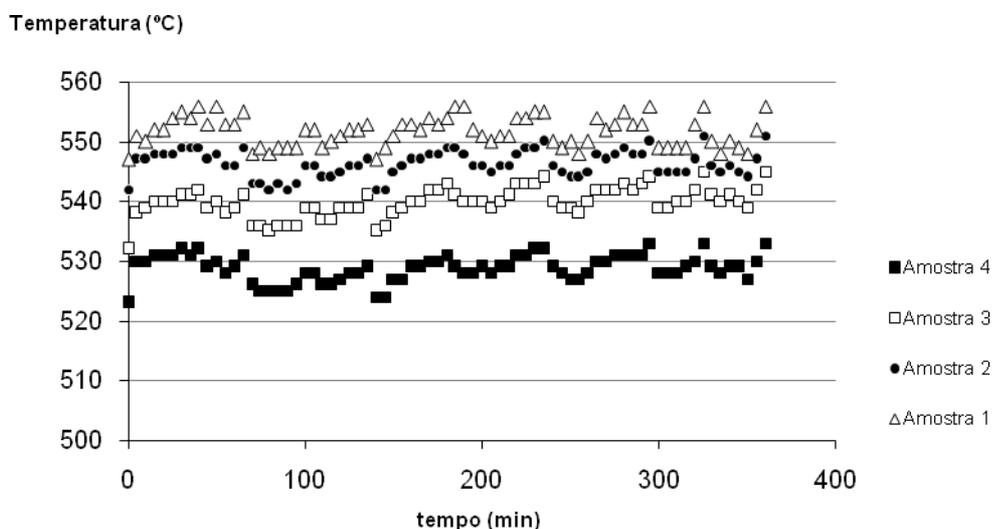


Figura 22. Medida de temperaturas das amostras em várias regiões da câmara em função do tempo.

As análises metalográficas realizadas nas amostras 1 (mais próxima do centro) e 4 (mais próxima da parede) as quais obtiveram a maior diferença de temperaturas entre si, indicam uma sensível diferença em termos de tamanho da camada branca. Observa-se nas Figuras 23 e 24 que a camada de compostos da peça que teve a temperatura mais

elevada (amostra 1 / 550°C) teve uma espessura maior (cerca de 5 μm). Esta diferença p \hat{o} de ser confirmada através das análises de GDOES (gráficos sobrepostos às figuras) que mostraram maiores concentrações de nitrogênio em regiões mais profundas para a amostra 1 (Figura 23) configurando assim, a formação de uma maior camada de compostos para esta peça do que no caso da amostra 4 (Figura 24).

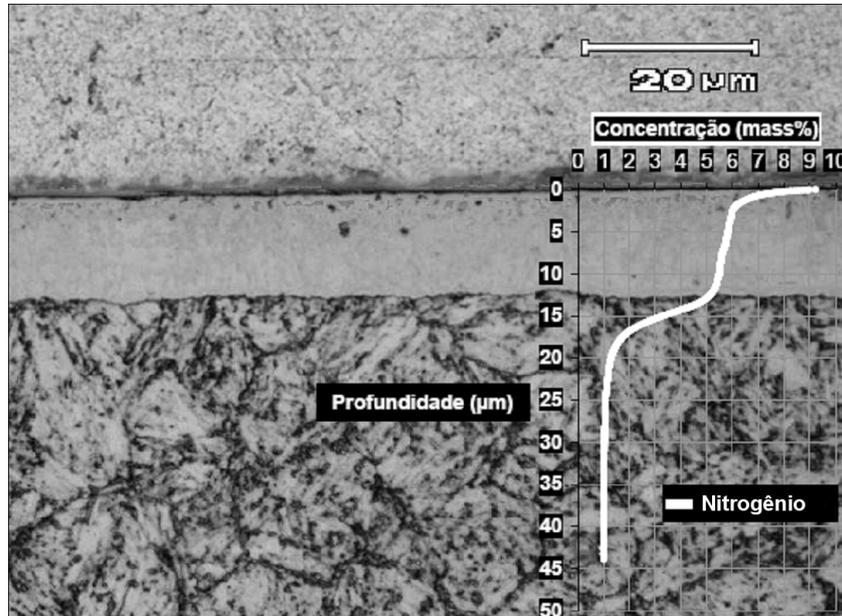


Figura 23. Amostra 1, nitretada a 550°C apresentando maior camada branca

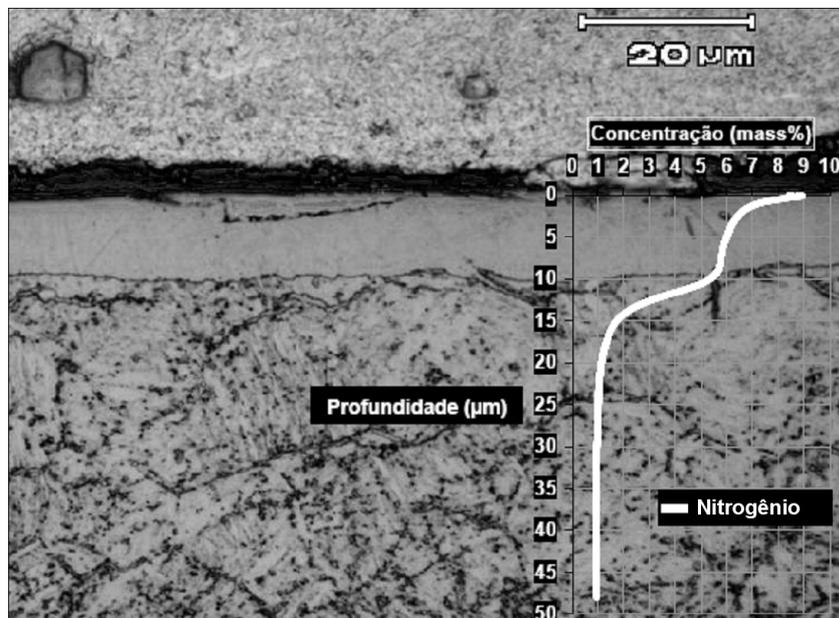


Figura 24. Amostra 4, nitretada a 525°C apresentando menor camada branca

As medições dos perfis de microdurezas na seção transversal também mostraram discrepâncias entre as amostras nitretadas em diferentes regiões do forno. As medidas

foram realizadas conforme explicado em 4.4.2. Os resultados mostram que a peça nitretada na posição 4, por esta ter ocorrido em uma temperatura mais baixa, apresentou uma zona de difusão significativamente mais dura que a que foi nitretada na posição 1 (Figura 23). Isso pode ser explicado pelo fato de que ocorreu uma maior perda de dureza por revenimento da fase martensita na amostra 1, já que a temperatura de revenimento para estas amostras foi de 460°C.

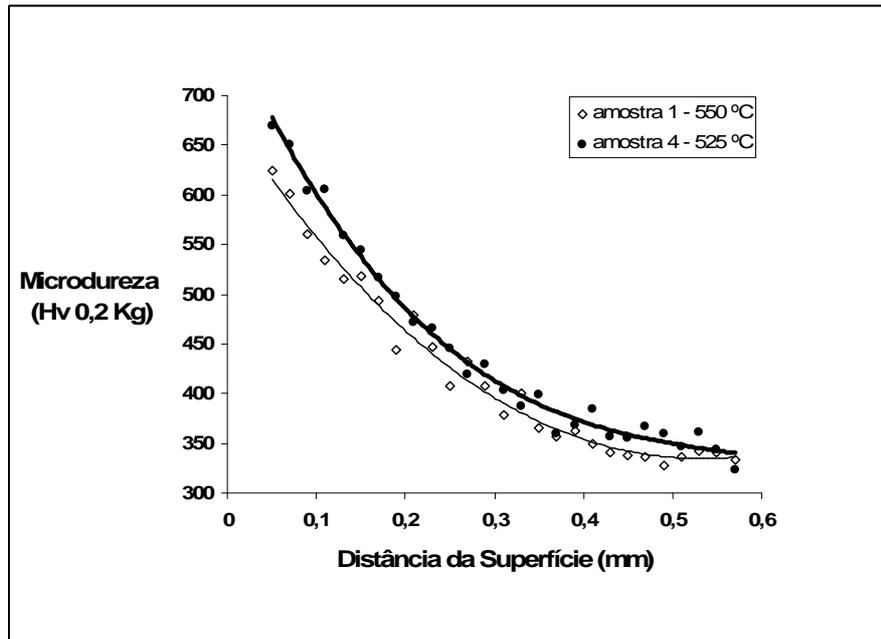


Figura 25. Perfis de microdurezas das amostras 1 e 4.

Os resultados apresentados confirmam a falta de homogeneidade de temperaturas no processo pode ser um fator preocupante mesmo para a produção de peças similares em larga escala. Entretanto, o uso de aquecimento auxiliar nas paredes poderia ser uma solução para evitar a extração térmica através destas, podendo isto eliminar ou ao menos reduzir este problema. A Figura 26 apresenta o gráfico de aquisição de temperaturas para a nitretação que teve aquecimento auxiliar nas paredes. Nota-se pela comparação dos dois gráficos (Figuras 22 e 26) que as diferenças de temperaturas máximas, ambos os casos ocorrendo entre as peças 1 e 4, foram reduzidas de 25 para 10 graus em média pelo uso do aquecimento da câmara.

Muitos pesquisadores^{49, 50, 51} têm estudado a questão da heterogeneidade através do emprego de novas técnicas associadas com processos a plasma, no qual, a peça a ser nitretada não funciona como cátodo sendo aquecida por radiação por um cátodo “permanente”. Tratam-se do “Plasma Nitriding” e “Plasma Screen”. Segundo esses

estudos, são evitados com estas técnicas os problemas de falta de homogeneidade na câmara, cátodo oco e efeitos de borda nas peças. No entanto, ainda não está claro se o aquecimento por radiação é eficiente para peças com grandes massas e, se algum aquecimento auxiliar resistivo interno não precise ser usado o que parece ser um potencial campo de estudo.

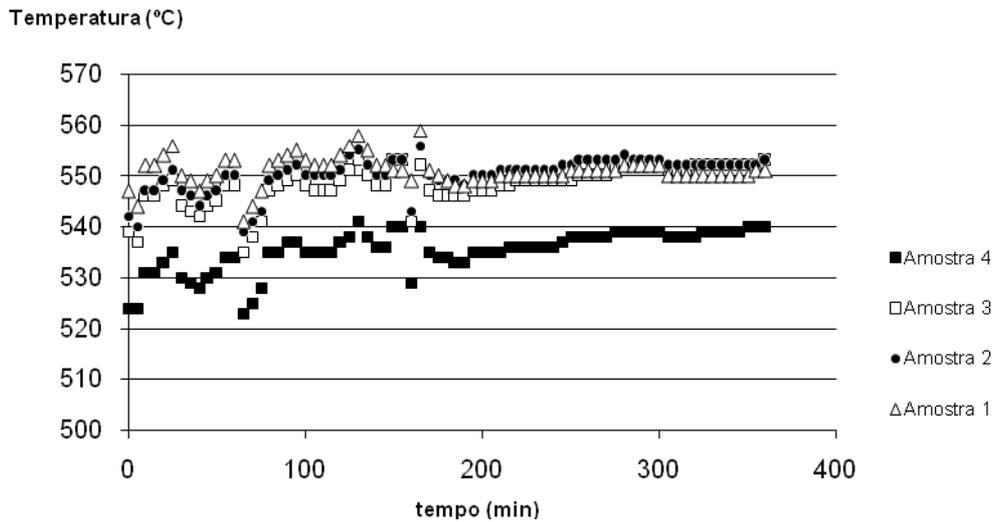


Figura 26. Medida de temperaturas das amostras em várias regiões da câmara em função do tempo.

5.2 Avaliação da Influência da Atmosfera na Nitretação a Plasma

5.2.1 Análise Metalográfica da Seção Transversal e GDOES

Uma vez que se isolou a variável “atmosfera” evitando-se as variações térmicas na câmara conforme mostrado em 4.5 e com resultados apresentados em 5.1, bem como mantendo constante outro parâmetros, foi possível determinar a influência das misturas gasosas em processos de nitretação a Plasma. Conforme já mencionado no capítulo 3, foi realizada uma completa caracterização em amostras de aço AISI 4140 submetidas à nitretações a plasma sob diferentes atmosferas com o objetivo de direcionar as melhores condições deste processo em aplicações industriais. As Figuras 27, 29, 31, 33, 35 e 37 apresentam os resultados das análises metalográficas e as Figuras 28, 30, 32, 34, 36 e 38 as respectivas análises de GDOES, das amostras CO₂-6h, CH₄-6h, 70N₂-6h, 24N₂-6h, 5N₂-6h e 5N₂-2h nesta ordem.

É possível notar que o aumento da espessura da camada branca é proporcional ao aumento da concentração de nitrogênio no forno. A amostra com percentual de 70% de N₂ (70N₂), representada pela Figura 31, apresentou a formação de uma camada branca com aproximadamente 15 μm de profundidade em contraste com as amostras com menor porcentagem de N₂: 24% de N₂ (24N₂-6h, Figura 33) e 5% de N₂ (5N₂-6h, Figura 35) que apresentaram respectivamente 10 μm e 5 μm de camada branca. No entanto, no processo de nitretação em que se usou a mesma quantidade de N₂ que em 70N₂-6h juntamente com o gás CH₄ (em fato, uma nitrocarbonetação), foi possível observar uma redução em termos de profundidade da camada branca para aproximadamente 10 μm (Figura 29). Este fato confirma neste trabalho os resultados de Chen e Chang⁴² referenciados no item 3.3.4, os quais afirmam que o aumento de CH₄ é inversamente proporcional a profundidade da camada branca na nitretação a plasma. Conforme sugerido por Chen et al⁴², isto se deve provavelmente a uma diminuição da atividade do nitrogênio na atmosfera, similarmente ao que acontece na nitrocarbonetação gasosa descrito por Slycke, Sprogue e Bell para o caso da nitrocarbonetação gasosa .

A amostra com menor concentração de nitrogênio, 5N₂, apresentou uma significativa camada branca. Sabe-se que esta mesma mistura pode evitar a formação da camada branca em outros aços^{7,52}. Tendo-se em vista este comportamento diferenciado do AISI 4140, realizou-se outra nitretação com esta mistura gasosa variando-se o parâmetro tempo de 6 horas para 2 horas buscando-se avaliar se a redução do tempo de processo poderia evitar a camada branca. Conforme pode ser visualizado nas Figuras 34 e 36, as nitretações com essa atmosfera gasosa em ambos os casos é bem sucedida, podendo ser observado nos perfis de composição (Figuras 36 e 38) uma concentração de nitrogênio relativa somente a zona de difusão. Somente no processo que emprega maior tempo, é possível visualizar através da microscopia a formação de camada branca. Deve-se, no entanto, ter atenção a elevação do pico de nitrogênio para as primeiras regiões de profundidade em 5N₂-2h o que, em fato, não exclui a hipótese de que uma camada branca bastante fina também tenha se formado para esta condição de tratamento.

Além da espessura da camada branca, através das análises de GDOES, é possível observar as variações do perfil de carbono com as diferentes misturas atmosféricas. As nitretações com 5% de N₂, 24% de N₂ e 70% de N₂ apresentaram

invariavelmente um vale de concentração de carbono seguido de um pico de concentração de esta espécie química onde se localizam os fins das camadas brancas.

Uma possível explicação para o vale de concentração de carbono, bem como já mencionado por outros estudos^{53, 54} é que, devido ao fato de a existência de uma atmosfera com íons positivos de hidrogênio no plasma, este possa se combinar com o carbono localizado imediatamente as margens da superfície das amostras formando hidrocarbonetos, descarbonetando as peças. Tier et al⁵⁵ evidenciou, da mesma forma que neste estudo, o pico de concentração de carbono na interface entre a camada branca e a zona de difusão para o aço AISI M2. Conforme sugerido por Tier et al⁵⁵ esse fenômeno ocorre por que a camada branca já formada serviria como uma barreira para o carbono que difunde do núcleo em direção a superfície devido as diferenças de potenciais químicos de carbono (entre núcleo e superfície) derivados da descarbonetação.

A hipótese de a camada branca ser uma barreira para a difusão está de acordo também com os resultados referentes à nitretação 5N₂-2h a qual claramente não apresentou uma camada branca considerável e que, conforme a análise metalográfica (Figura 37) e análise de GDOES (Figura 38), apresentou uma descarbonetação de aproximadamente 20μm além de não apresentar o pico do carbono.

É importante salientar que o pico de concentração de carbono logo abaixo da camada branca é relacionado com a formação de precipitados de cementita Fe₃C em contornos de grão sendo este um fator de perda de tenacidade da camada^{53, 54, 55}.

Ainda com relação ao perfil de carbono, a amostra CH₄-6h (Figura 29) demonstra uma difusão paralela entre o carbono e o nitrogênio (apesar de também apresentar o primeiro vale), mostrando que a nitrocarbonetação de fato ocorreu. Entretanto, em duas profundidades distintas, o teor de carbono ultrapassou 0,8% em massa de acordo com o GDOES o que poderia ser um indicativo de que alguma fase cementita, que é indesejável, poderia ter sido formada, dependendo da distribuição desse carbono na formação de outros carbonitretos bem como sua dissolução em solução sólida na camada.

Com o objetivo de conseguir a camada branca monofásica ε e baseando-se nos estudos referidos em 3.3.4, utilizou-se o gás CO₂ juntamente com uma atmosfera rica em nitrogênio (70%). Para tanto, os resultados tanto das metalografias como do GDOES, sugerem que a nitretação (nitrocarbonetação) sequer ocorreu de forma efetiva. Os resultados dessa combinação gasosa, porém, serão discutidos no item 5.2.2.

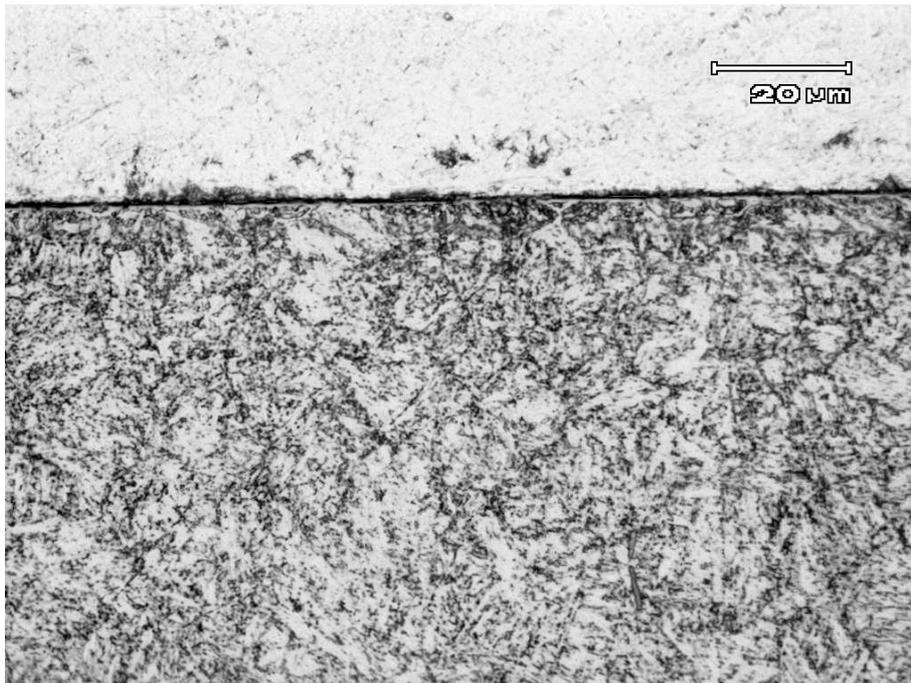


Figura 27. Metalografia da amostra CO₂-6h com aumento de 1000X.

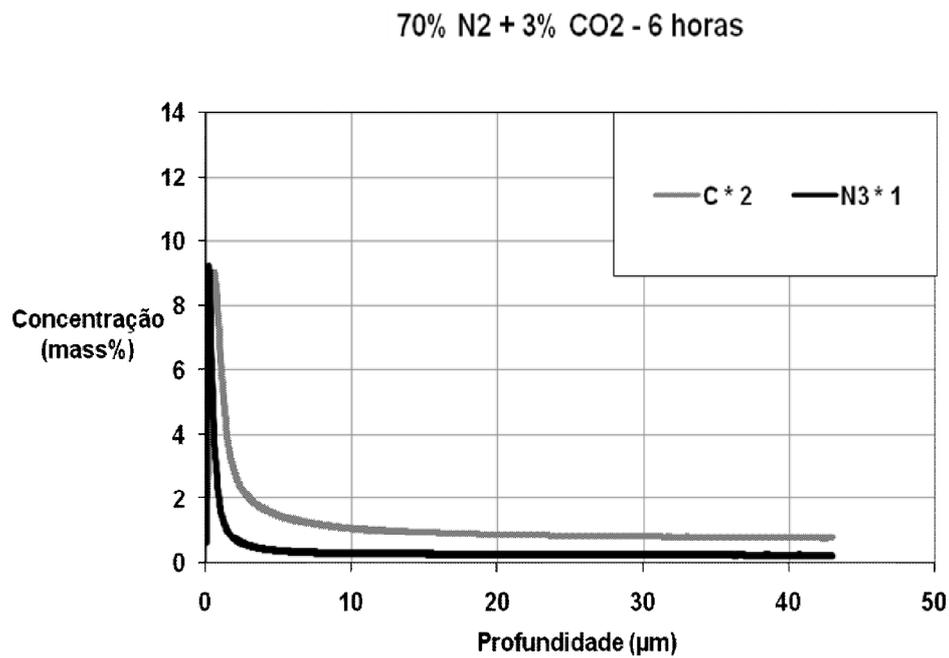


Figura 28. Análise de GDOES da amostra CO₂-6h para as espécies químicas C e N.

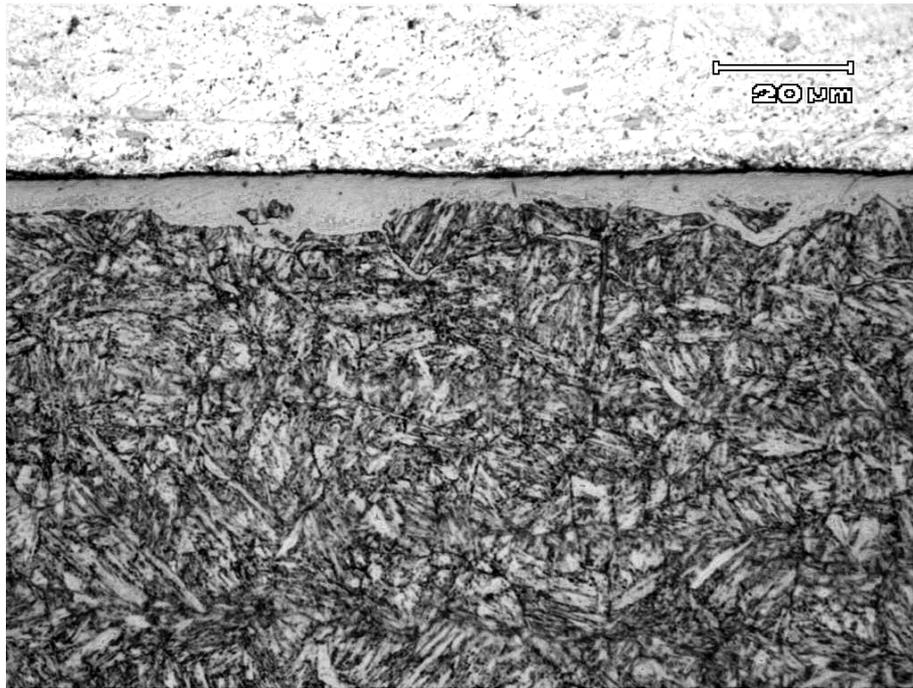


Figura 29. Metalografia da amostra CH₄-6h com aumento de 1000X.

70% N₂ + 3% CH₄ - 6 horas

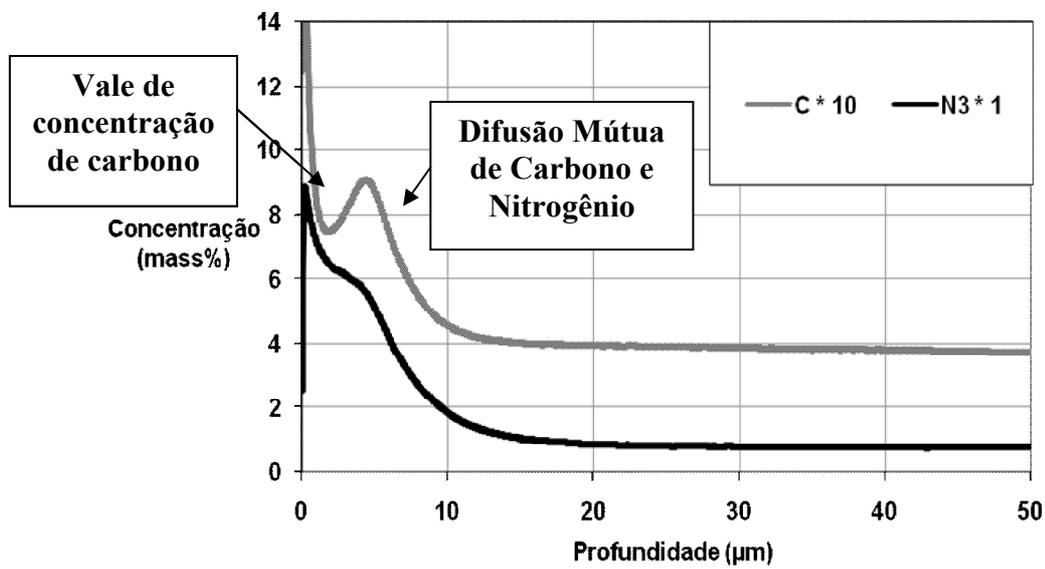


Figura 30. Análise de GDOES da amostra CH₄-6h para as espécies químicas C e N.

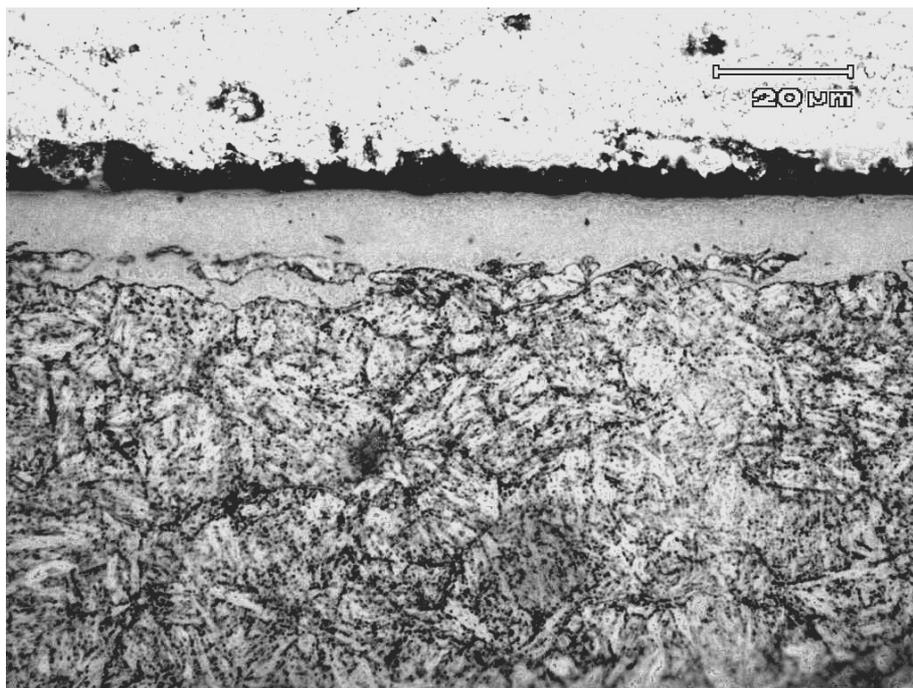


Figura 31. Metalografia da amostra 70N₂-6h com aumento de 1000X.

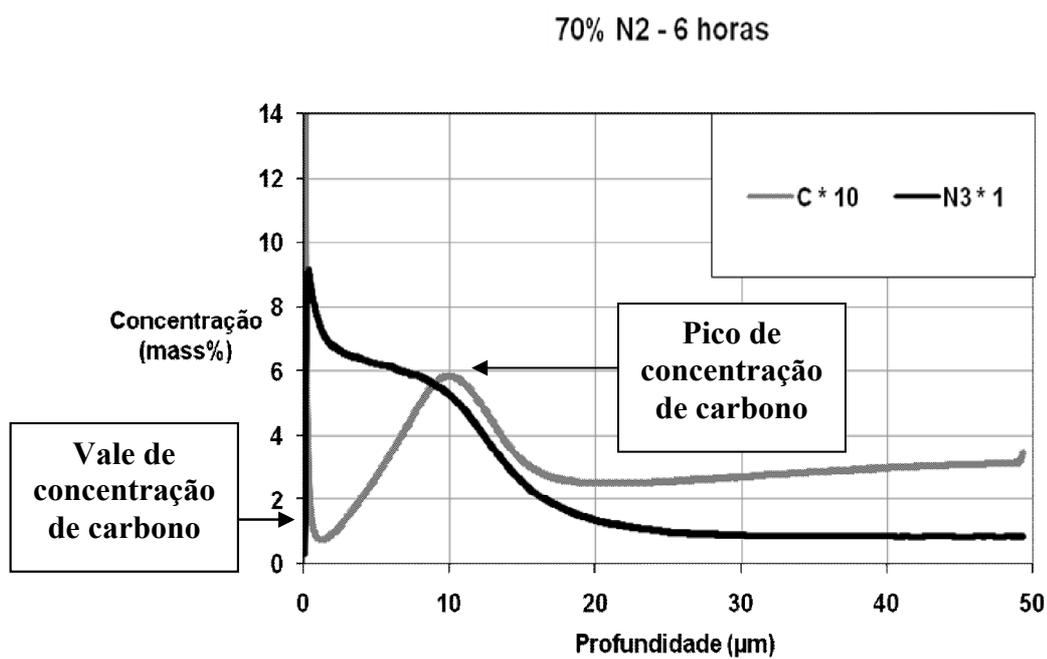


Figura 32. Análise de GDOES da amostra 70N₂-6h para as espécies químicas C e N.

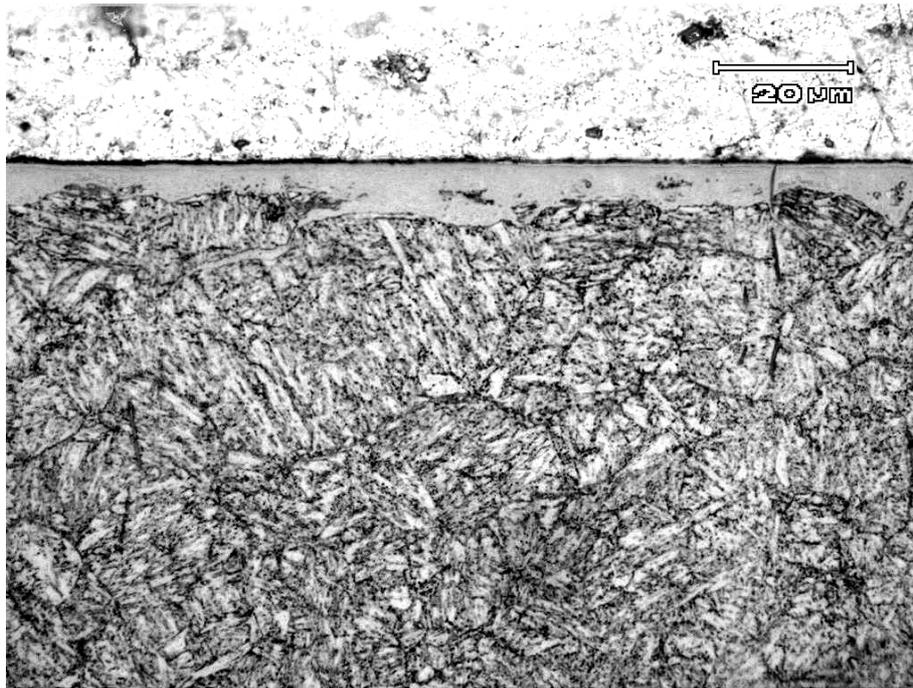


Figura 33. Metalografia da amostra 24N₂-6h com aumento de 1000X.

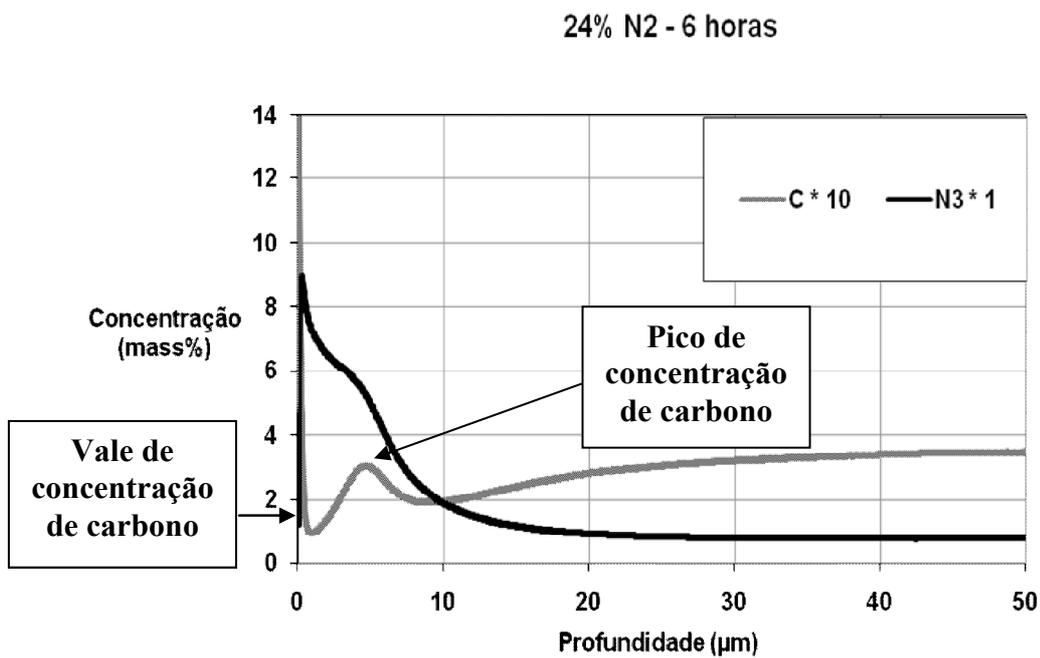


Figura 34. Análise de GDOES da amostra 24N₂-6h para as espécies químicas C e N.

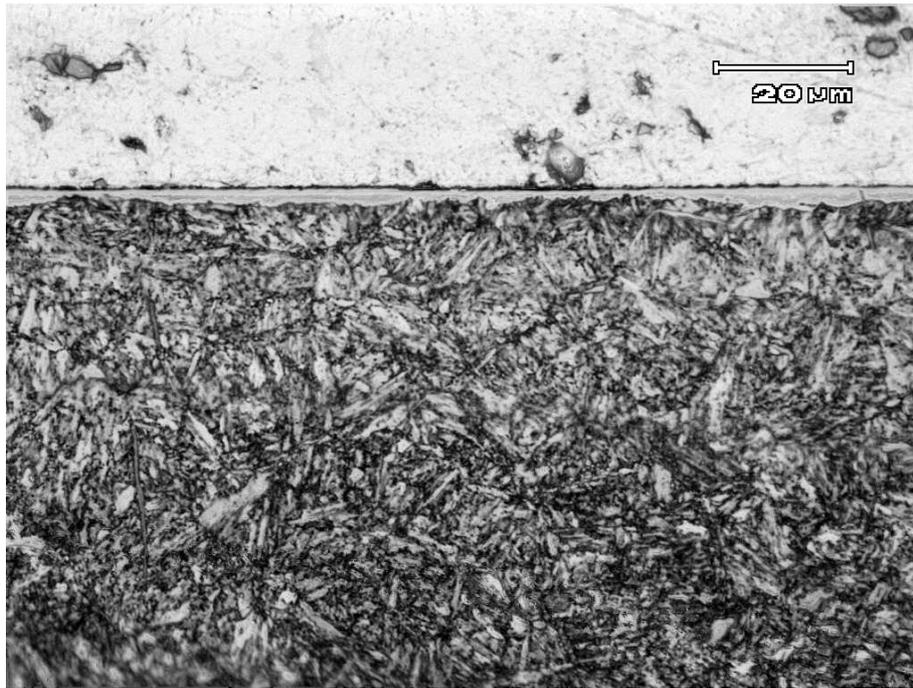


Figura 35 Metalografia da amostra 5N₂-6h com aumento de 1000X.

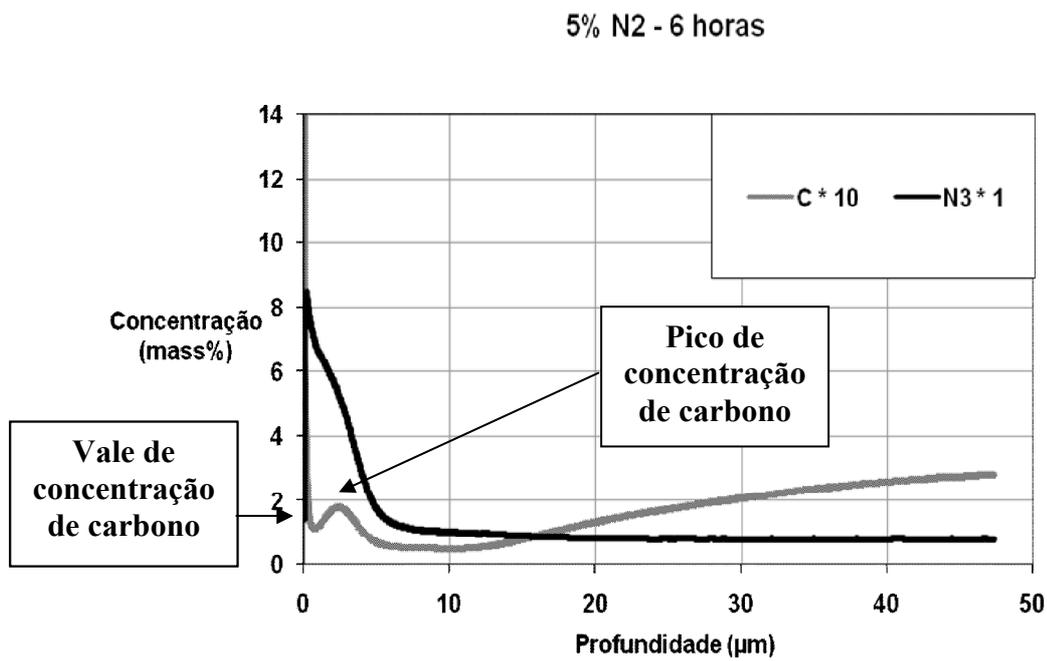


Figura 36. Análise de GDOES da amostra 5N₂-6h para as espécies químicas C e N.

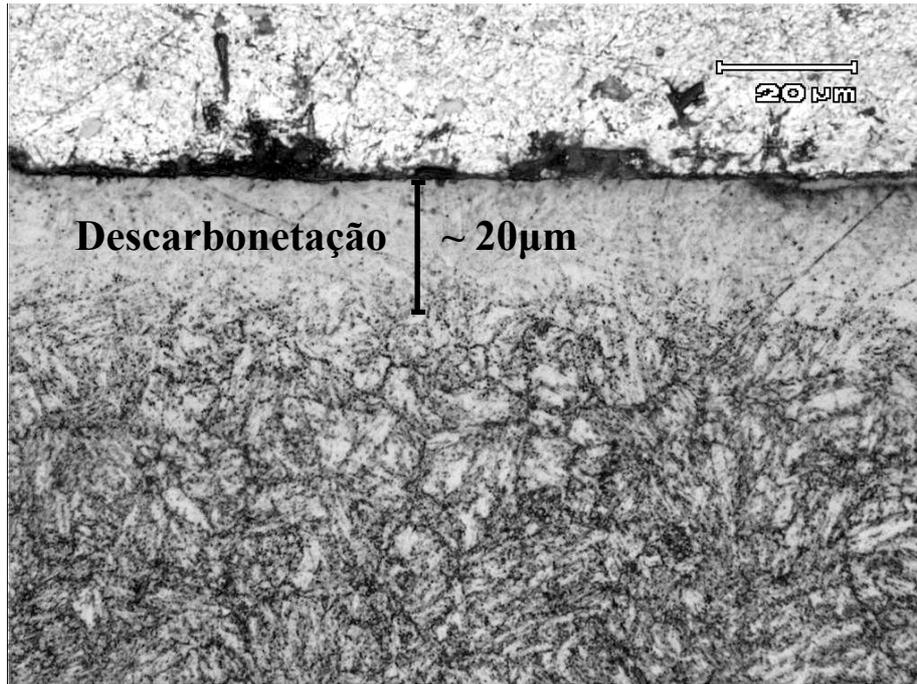


Figura 37. Metalografia da amostra 5N₂-2h com aumento de 1000X.

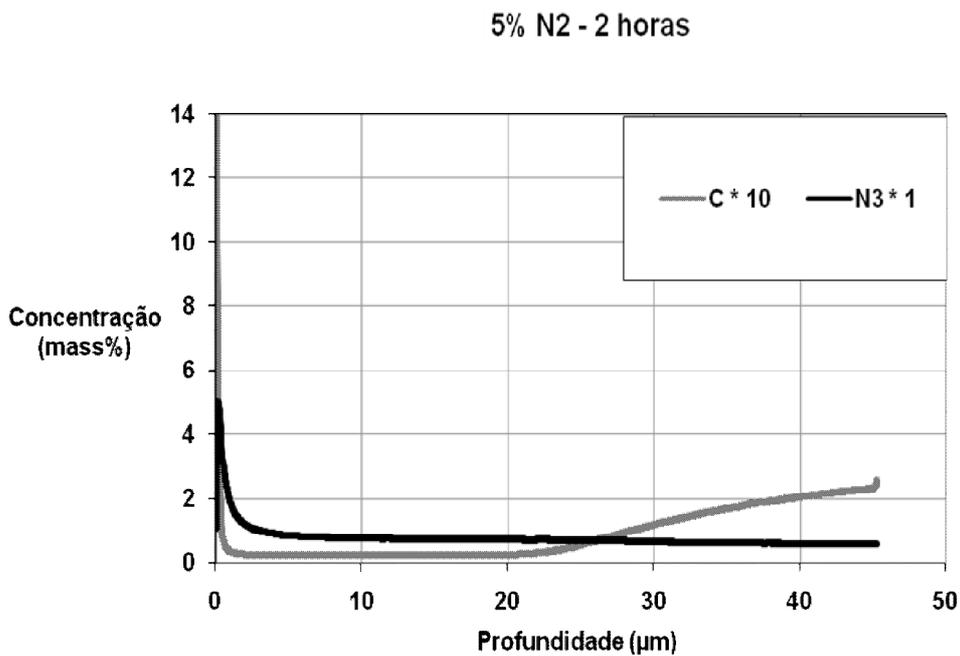


Figura 38. Análise de GDOES da amostra 5N₂-2h para as espécies químicas C e N.

5.2.2 Análise de Raios-X

Analises de raios-x foram realizadas e, conforme explicado em 4.6.2, teve como intuito determinar as fases presentes nas primeiras regiões de nitretação (entre aproximadamente 0,5 e 1 µm). A Figura 39 apresenta os gráficos das intensidades

relativas captadas pelo detector em função do ângulo de análise para todas as nitretações realizadas, além de uma amostra unicamente temperada e revenida.

A amostra sem nitretação apresenta um único grande “pico” de intensidade no ângulo característico do ferro α , como já era de se esperar. As amostras nitretadas com 5% de N_2 com os tempos de 6 e 2 horas, apresentaram diferenças entre si. É possível notar que em $5N_2$ -2h o pico de intensidade do ferro permanece presente estando, porém, levemente deslocado para a esquerda e, além disso, a os picos relativos à fase Fe_4N - γ' (Figura 39 a, b, c) parecem “iniciar” sua formação (embora com intensidades muito baixas). Esta análise concorda com o que foi escrito no item 5.2.1 no que se refere a que uma camada branca muito fina possa ter sido formada mesmo para a nitretação com 5% de N_2 durante 2 horas. A amostra $5N_2$ -6h, no entanto, evidencia a formação de uma monofase Fe_4N - γ' com picos característicos bastante distintos e, com o pico do ferro praticamente ausente. Nota-se que neste caso, o “crescimento” da camada branca (confirmadamente monofásica γ') teve uma origem fundamentalmente cinética uma vez que ambas as temperaturas, misturas gasosas e demais variáveis correlatas foram constantes. A camada branca de $5N_2$ -6h também é evidenciada na Figura 35.

As nitretações com mistura intermediária ($24N_2$) e com altas concentrações de N_2 ($70N_2$ e CH_4) apresentaram invariavelmente o pico característico das fases ϵ - $Fe_{2.3}N$ e γ' - Fe_4N . Isto indica claramente que misturas intermediárias com concentrações acima de 24% de N_2 são ineficientes ao que se refere à formação da monofase γ' para períodos de tempo de até 6 horas e sob essas condições (sabidamente γ' é mais tenaz que ϵ). É preciso salientar que a mistura de 24% de N_2 foi escolhida por ter sido citada por Podgornik et al⁵⁶, o qual usou esse mesmo aço em seus testes, como composição que formaria γ' puro. Por outro lado, mais recentemente Corengia et al⁵⁷ (também usando o aço AISI 4140, 500°C e esta composição gasosa), concluiu que a monofase γ' surge para esse aço e essas condições somente acima de 15 horas de nitretação através da evolução ainda não muito bem compreendida ($\epsilon + \gamma'$) \rightarrow γ' . O trabalho de Corengia⁵⁷ está de acordo tanto com Podgornik et al⁵⁶ quanto com os resultados encontrados neste estudo uma vez que o tempo de tratamento no primeiro caso foi de 17 horas enquanto que no segundo foi de 6 horas.

Outra constatação da análise de raios-x é que a amostra com 70% de N_2 na qual foi adicionado 3% de CH_4 , mesmo tendo aumentado a proporção de ϵ , não eliminou a presença da fase γ' e, por conseqüência, não se conseguiu produzir a monofase ϵ na

superfície com essa atmosfera. Esses resultados mostram que a obtenção de uma única fase ϵ na camada branca em nitreções a plasma é mais complexa do que foi proposto por O'Brien (apresentado em 3.3.4) e concorda com trabalhos que não obtiveram êxito no que se refere a este objetivo com este tipo de gás^{39, 42, 44} na nitreção a plasma.

Confirmou-se com as análises de raios-X que a nitreção em que se usou CO_2 de fato não ocorreu de maneira eficiente. Observa-se o início de formação dos picos das fases ϵ e γ' nas análises desse tratamento, mas, por outro lado, nota-se que o pico de maior intensidade é o do ferro e, além disso, a fase cementita Fe_3C também parece estar presente na superfície da amostra neste caso (ver Figura 39, linhas verticais tracejadas). A margem do que foi encontrado neste estudo, com estes parâmetros, muitos outros pesquisadores vem afirmando conseguir nitrocarbonetações bem sucedidas ao utilizar o gás CO_2 como fonte de carbono^{14, 22, 44, 45}, embora sem conseguir uma fase ϵ pura com parâmetros e materiais muito próximos aos que foram usados neste trabalho. Dessa forma, pode-se concluir prematuramente que a nitrocarbonetação CO_2 -6h não foi bem sucedida desde a sua essência. Este fato pode ter ocorrido devido a contaminantes presentes no gás CO_2 utilizado.

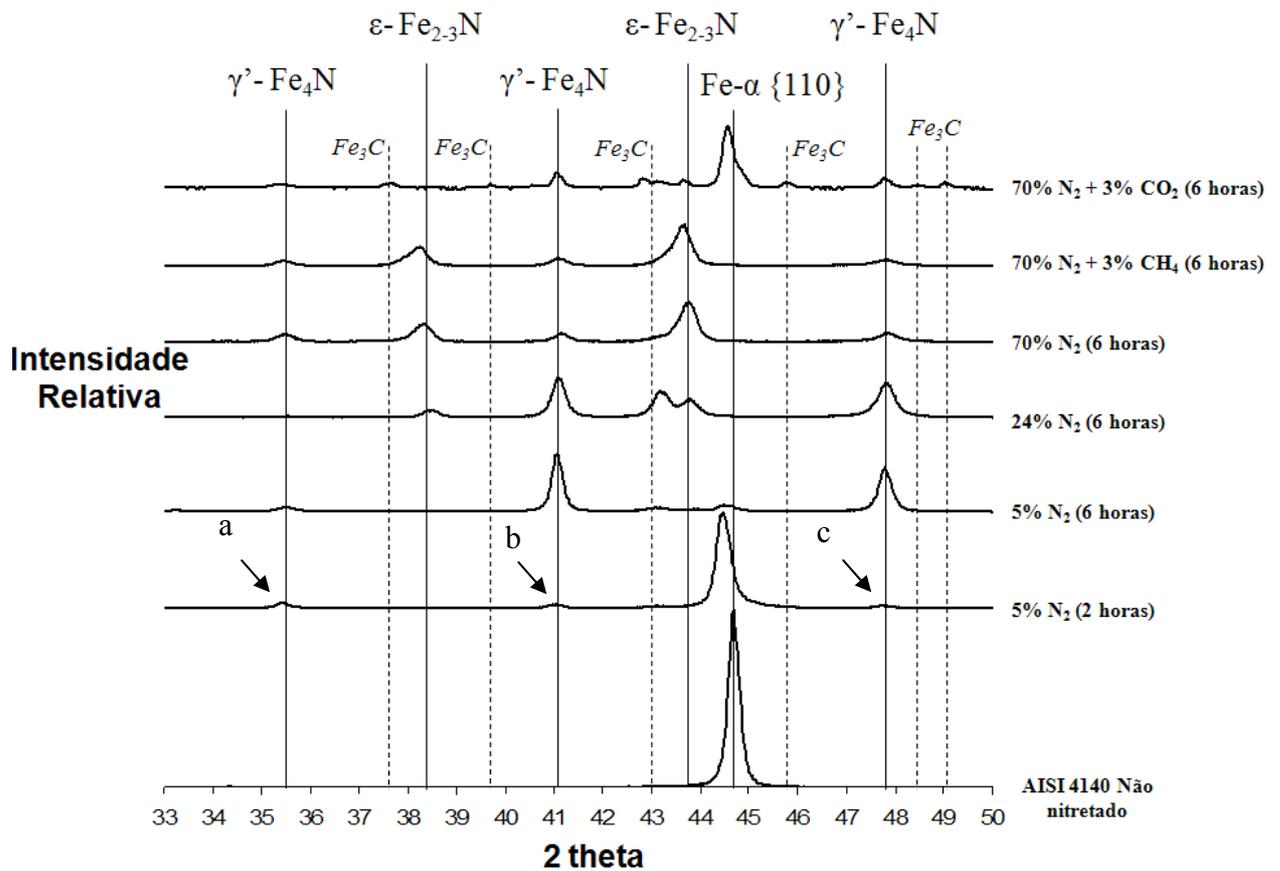


Figura 39. Difrações de raios-X das amostras nitretadas com suas intensidades relativas em função do ângulo de análise.

5.2.3 Medição dos Perfis de Microdureza e Microdureza Superficial

As Figuras 40 e 41 mostram respectivamente as medidas dos perfis de microdureza e os testes de dureza superficial realizados de acordo com os procedimentos apresentados em 4.6 e 4.6.3. As metalografias dos testes de microdureza encontram-se nas figuras em anexo a este trabalho no item 8.

As durezas de núcleo das peças previamente temperadas e revenidas foram de 37 HRC. No entanto, devido ao fato de as peças terem sido nitretadas a 500°C por um período de tempo de 6 horas (a exceção da amostra 5N₂-2h), pôde-se dizer que, para todas as amostras, a dureza de núcleo caiu para 35 HRC que corresponde a 340 Vickers. Considera-se o final de uma camada endurecida por qualquer que seja o meio, 50 Vickers acima da dureza correspondente ao núcleo desta peça (norma DIN 50 133 parte 2)³⁰.

Assim, foi usado como “ponto de corte” a dureza de 390 Vickers para se estabelecer o final da zona de difusão de todas as nitreções. A amostra CO₂-6h,

confirmando o que já foi analisado anteriormente, não apresentou uma camada nitretada aceitável. Entretanto, foi possível observar uma leve elevação da dureza na região que corresponderia a zona de difusão e, conforme mostra a Figura 41, parece ter ocorrido uma elevação da dureza superficial também para essa amostra (em torno de 700 HV). Enquanto a “nitrocarbonetação” usando CO_2 pôde ter sido considerada não eficiente, a que usou CH_4 alcançou resultados bastante interessantes no que tange a dureza superficial e perfil de microdurezas. A diferença de valores entre as amostras CH_4 -6h e 70N_2 -6h a $50\mu\text{m}$ da superfície foi de aproximadamente 150 HV ou, um aumento cerca de 12%. Extrapolando-se as curvas da Figura 41 para uma carga imaginária “zero”, tal qual já explicado em 4.6.3, ter-se-á uma medida de dureza sem influência do substrato. Dessa forma, continuando as comparações entre CH_4 -6h e 70N_2 -6h temos respectivamente as durezas superficiais de 1400HV e 1200HV. Isso parece comprovar as expectativas a respeito do aumento dureza da camada tratada devido à incrementação simultânea de carbono e nitrogênio na superfície em especial, na camada branca. No entanto, observa-se que ambas as amostras (CH_4 -6h e 70N_2 -6h) tiveram, a rigor, a mesma profundidade na zona de difusão levando em conta a norma relatada anteriormente (aproximadamente $350\mu\text{m}$). Levando em consideração as afirmações de Pay¹², referenciadas no item 3.3.1, ao qual menciona que as propriedades obtidas por 60-80 horas de nitretação poderiam ser substituídas por 12-20 horas de nitrocarbonetação, era de se esperar que, mantendo-se o tempo constante, ter-se-ia uma maior zona de difusão para o caso da nitrocarbonetação. Nas condições estudadas neste trabalho, isso não foi observado.

Analisando-se com os mesmos critérios as nitretações com atmosferas de 24% de N_2 e 5% de N_2 (com tempo de processo de 6 horas), encontrou-se as durezas superficiais de 1100HV e 1000HV respectivamente (Figura 41) e, as profundidades de camada foram, nesta mesma ordem, de $350\mu\text{m}$ e $300\mu\text{m}$. Comparando-se as três condições de nitretações: 70N_2 -6h, 24N_2 -6h e 5N_2 -6h tanto em termos de perfil de microdurezas quanto em termos de microdureza superficial, parece ter havido um decréscimo de ambas medidas juntamente com o decréscimo de nitrogênio na atmosfera do forno. No entanto, essa diferença parece não ter sido tão significativa principalmente em relação ao perfil de microdureza, pois, a nitretação que formou uma camada branca composta de apenas γ' (segundo a literatura com maior tenacidade), apresentou uma zona de difusão muito próxima das demais. Entretanto, a nitretação com a mesma proporção de nitrogênio na atmosfera (5%) mas que durou 2 horas ao invés de 6,

mostrou uma zona de difusão consideravelmente abaixo das demais (aproximadamente 150 μ m). A dureza superficial dessa peça também não foi muito elevada: em torno de 700HV. Este fato foi provavelmente acentuado devido à descarbonetação para esta amostra, apresentada no item 5.2.1 e elucidado através das Figuras 36 e 37.

Apesar de esses resultados parecerem lógicos e estarem de acordo com a maioria de outros resultados de testes em situações similares, ou seja, que afirmam que aumentando-se a proporção de nitrogênio aumenta-se o perfil de microdurezas, isso é completamente contrário ao estudo de Karakan et al⁵⁸. Segundo este autor, que usou em seus experimentos um aço de composição química bastante parecida com o usado neste trabalho (AISI 5140), nitretações com misturas gasosas com 90% de N₂ e 10% de H₂ a 450°C proporcionam camadas nitretadas com profundidade de 160-190 μ m enquanto que, 10% de N₂ e 90% de H₂, 210-240 μ m. Uma possível hipótese para isto é que possa existir um valor mínimo de H₂ para tornar a nitretação efetiva.

Alsaran²³, por outro lado, já havia anteriormente tentado explicar o aumento da profundidade de camada nitretada com o aumento da proporção de hidrogênio em relação ao nitrogênio. Nitretações com mais hidrogênio necessitam de aplicações de maiores diferenças de potenciais para sustentar a mesma temperatura uma vez que o átomo de hidrogênio, com menor massa, causa um menor momento linear causando por consequência um menor aquecimento e, deste modo, deva ser mais “acelerado” com o aumento da voltagem. Como consequência desse aumento de voltagem, estaria uma maior dissociação do nitrogênio na atmosfera tornando essa atmosfera mais potencialmente nitretante. A proposta de Alsaran parece fazer sentido com este trabalho ao que se refere a voltagem média dos processos em relação proporção de H₂ na atmosfera. No entanto, não se verificou no presente estudo a efetividade dessa suposta maior dissociação de nitrogênio a ponto de promover maiores perfis de microdurezas para proporções de gás com menos N₂.

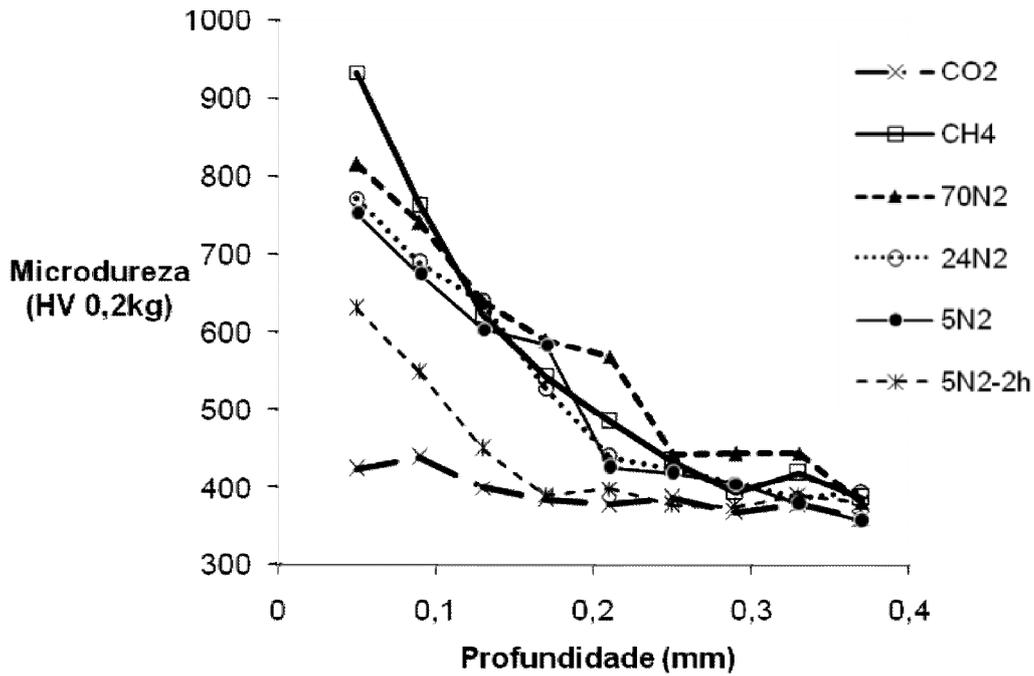


Figura 40. Perfis de Microdurezas das amostras: CO₂-6h, CH₄-6h, 70N₂-6h, 24N₂-6h, 5N₂-6h e 5N₂-2h.

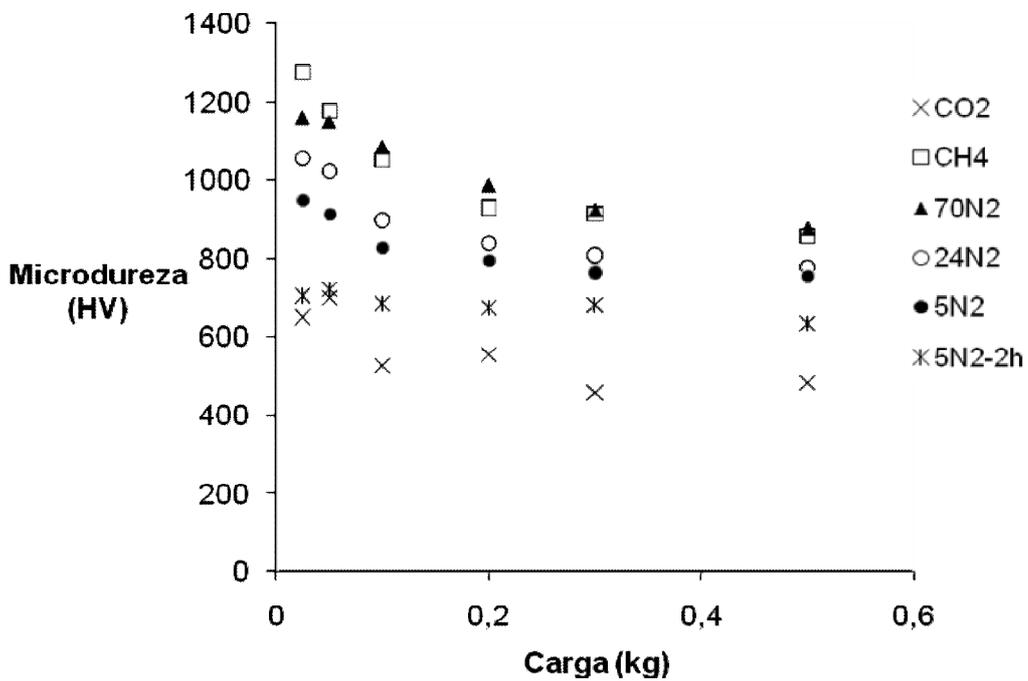


Figura 41. Estimativa da dureza superficial das amostras: CO₂-6h, CH₄-6h, 70N₂-6h, 24N₂-6h, 5N₂-6h e 5N₂-2h

5.2.4 Testes de Tenacidade das Superfícies Nitretadas por Identadores Vickers

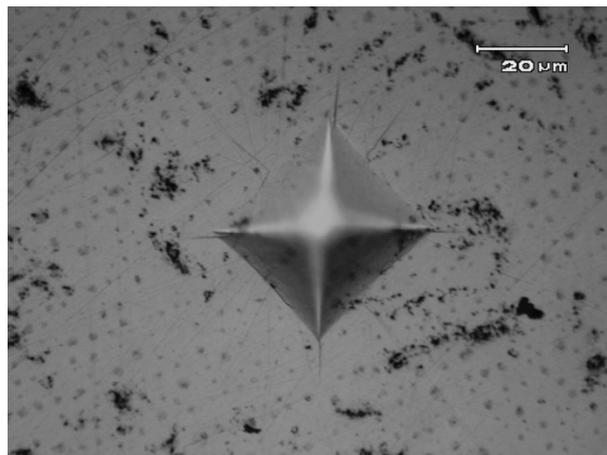
Tendo-se a diminuição da tenacidade, de modo geral, como sendo o contraponto à elevação da dureza superficial, realizaram-se testes de tenacidade conforme mencionado por Nolan citado no item 3.5. Escolheu-se esse método apresentado por Nolan pelo fato de que a pirâmide do identador vickers apresenta arestas de 90° que induz a formação de trincas de Palmqvist a partir destes pontos. Apesar de que as trincas radiais médias serem as que indiquem o descolamento da camada branca devido a sua formação ter início abaixo desta, trincas originadas na camada branca também poderiam ser danosas principalmente em componentes que tenham que suportar altas cargas e carregamentos alternados, pois podem representar o início de uma falha por fadiga, por exemplo. Deve-se considerar também o fato de que a transição entre as trincas de palmqvist para trincas radiais médias, mencionado por Nolan (o que determinaria o início de trincas no substrato) não ter sido clara nos experimentos deste trabalho.

Pelos motivos apresentados no parágrafo anterior e pelo fato de que este tipo de teste ainda não ser completamente estabelecido no meio científico para camadas nitretadas, foi adotado como critério de falha de camada a carga na qual pôde se verificar, através de microscopia ótica, o início de quaisquer dos tipos de trincas.

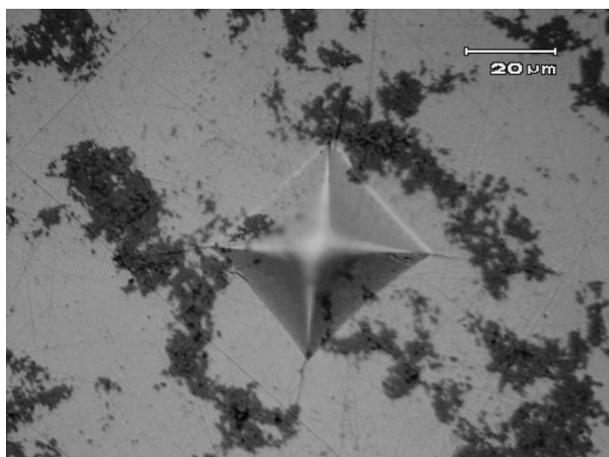
A Figura 42 apresenta uma seqüência de microscopias óticas referentes às cargas onde ocorreram as primeiras falhas de camadas. É possível notar que todas as amostras tratadas com atmosferas com 70% de nitrogênio (CO_2 -6h, CH_4 -6h, 70N_2 -6h) formaram trincas prematuramente (apenas 1 kg). A amostra 24N_2 -6h iniciou trincas a partir de 5 kg. Deve-se destacar, no entanto, as nitretações com baixas concentrações de N_2 na atmosfera 5N_2 -6h e 5N_2 -2h. A primeira rompeu com 30 kg e a segunda, mesmo com as cargas mais elevadas do teste (100 kg) não apresentou nenhum indício de trinca. A Figura 43 apresenta um gráfico de colunas que indica a magnitude das cargas de ruptura de cada amostra analisada. A lista completa das metalografias das análises encontra-se no item 8.



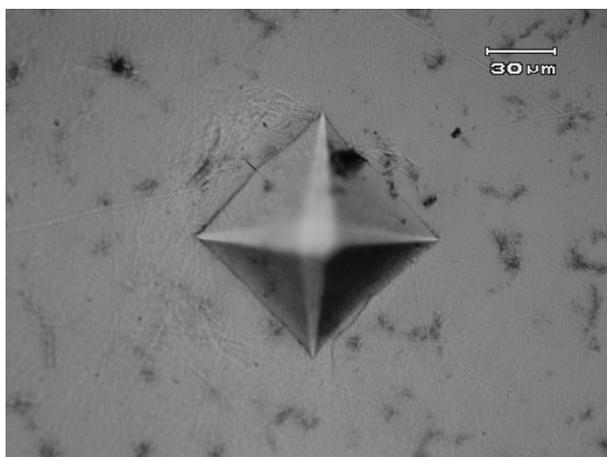
(a) 70% de N₂, 27% de H₂ e 3% de CO₂; 1 kg



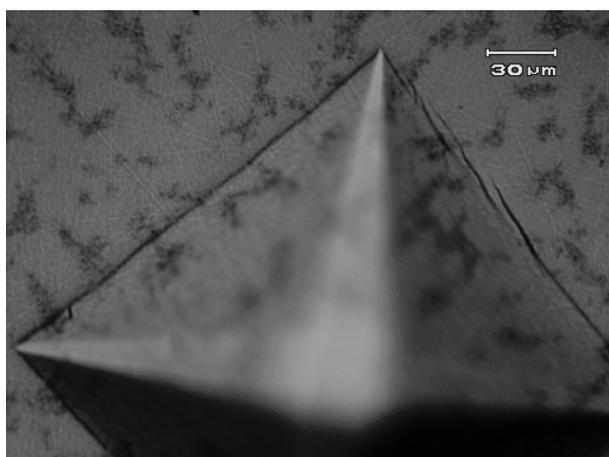
(b) 70% de N₂, 27% de H₂ e 3% de CH₄; 1 kg



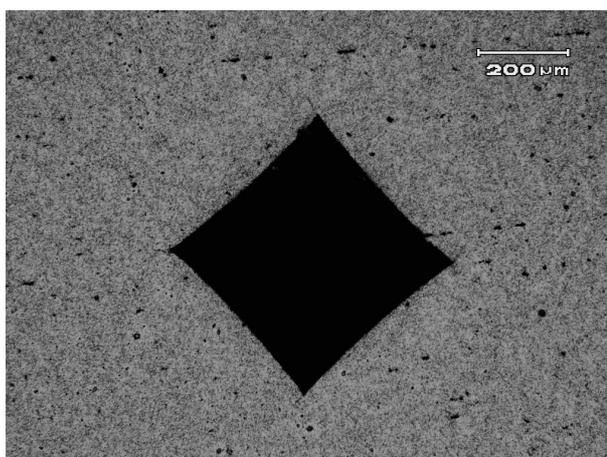
(c) 70% de N₂ e 30% de H₂; 1 kg



(d) 24% de N₂ e 76% de H₂; 5 kg



(e) 5% de N₂ e 95% de H₂ (6h); 30 kg



(f) 5% de N₂ e 95% de H₂ (2h); >100 kg

Figura 42. Metalografia de identações onde ocorreram as primeiras trincas em cada nitretação. Microscópio ótico com diferentes aumentos.

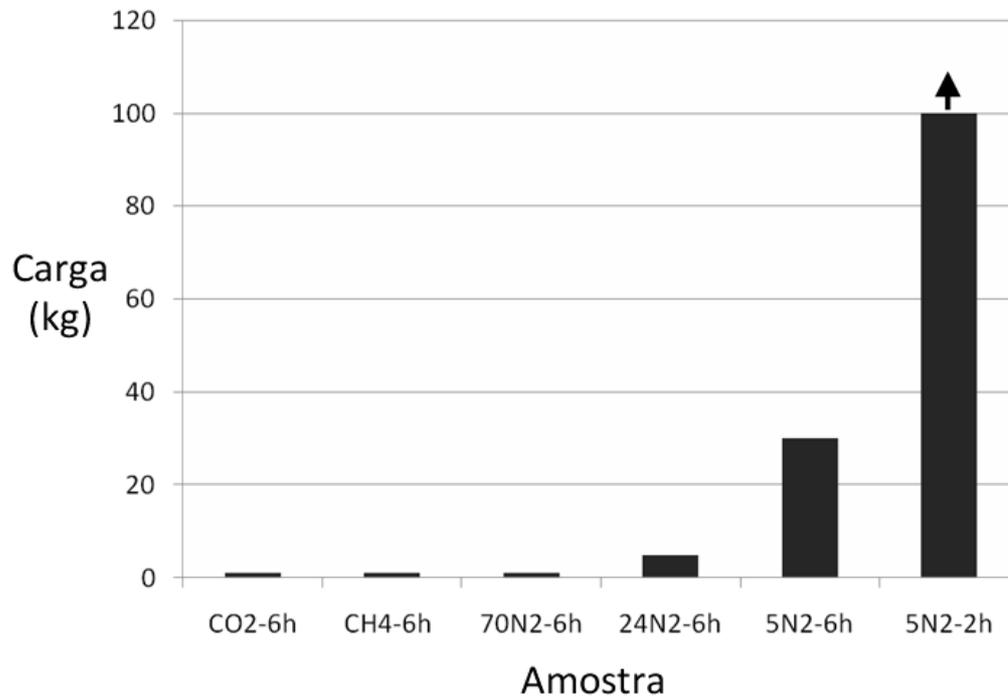


Figura 43. Magnitude das cargas onde ocorreram as primeiras trincas em cada nitretação.

Realizaram-se análises com o microscópio eletrônico de varredura para as amostras 5N₂-2h, 5N₂-6h, 24N₂-6h, 70N₂-6h e CH₄-6h para verificar a possibilidade de correlação das baixas tenacidades das amostras nitretadas com elevadas proporções de N₂, com a formação de precipitados de cementita em contornos de grão tal qual já mencionado nos itens 3.2.3.2 e 5.2.1. Os resultados mostram que ocorreram precipitações de cementita para todas as amostras estudadas, a exceção da amostra 5N₂-2h (ver Figuras 44, 45, 46, 47 e 48). Isso provavelmente tem influencia direta do fato de ocorrer elevação da concentração de carbono nas regiões de interface entre a camada branca e a zona de difusão conforme explicado em 5.2.1. Isso parece confirmar que a presença da camada branca acaba por induzir a formação desses precipitados sendo este um dos fatores da perda de tenacidade da camada nitretada.

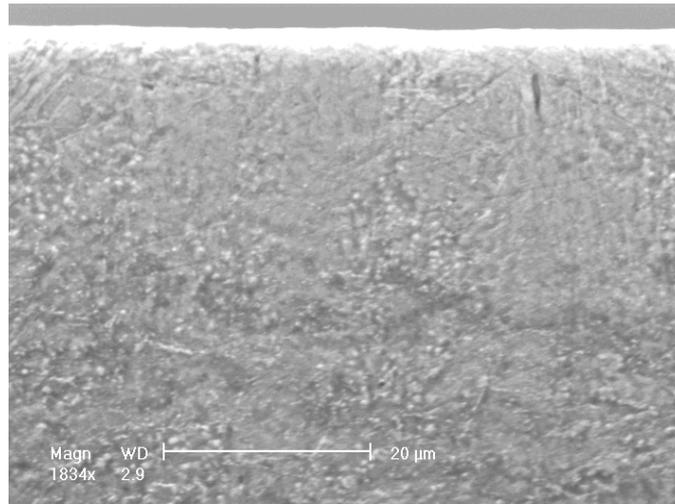


Figura 44. Amostra 5N₂-2h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1834X.

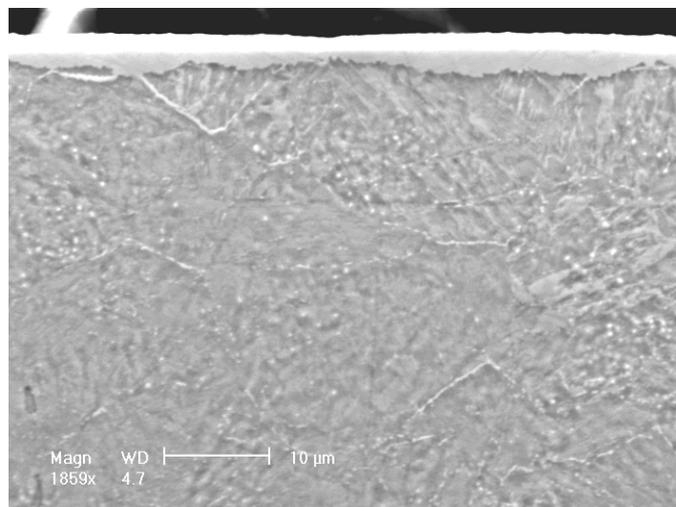


Figura 45. Amostra 5N₂-6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 929X.

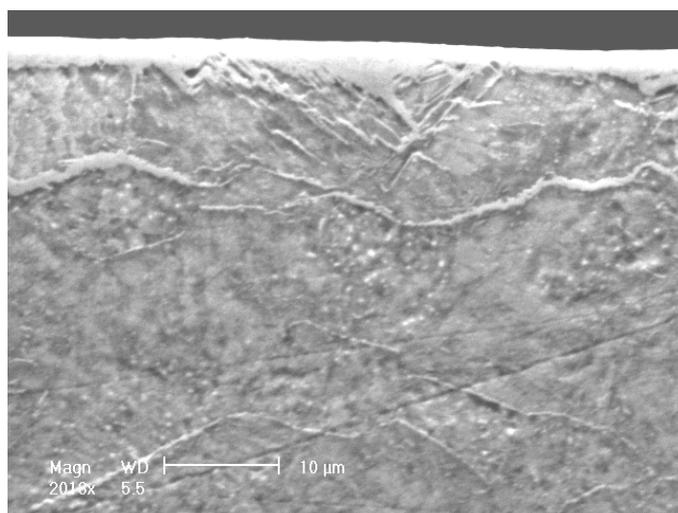


Figura 46. Amostra 24N₂-6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2018X.

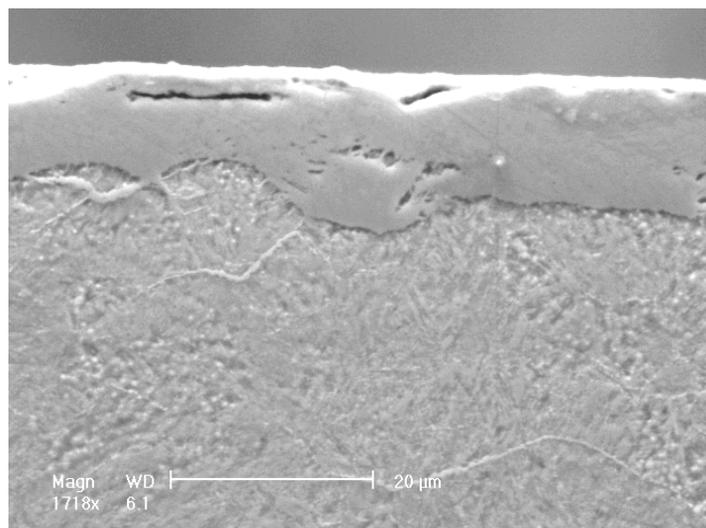


Figura 47. Amostra 70N₂-6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1718X.

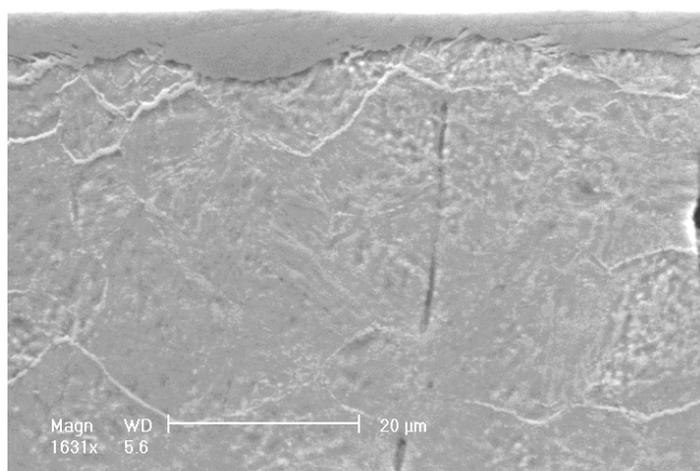


Figura 48. Amostra CH₄-6h. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1631X.

5.2.5 Medição da Rugosidade Superficial e Análise Topográfica por Microscópio Eletrônico de Varredura

A Figura 49 apresenta os gráficos sobrepostos relativos aos testes de rugosidades da superfície das camadas nitretadas com os resultados de Ra (rugosidade média). A Figura 50 apresenta um gráfico onde as rugosidades médias estão sob a forma de colunas a fim de elucidar melhor o que foi encontrado. É possível constatar através da Figura 50 que o acréscimo no teor de nitrogênio na atmosfera nitretada conduz a um aumento da rugosidade de forma bastante proporcional. Estes resultados concordam com as afirmações de Rocha⁷ mencionado em 3.2.3.4 e que afirma em seu estudo o

mesmo fenômeno para a nitretação a plasma. A Figura 50, além disso, mostra que o que foi encontrado neste trabalho coincide com os trabalhos de Podgornik²¹ e Karakan²² no que tange ao aspecto cinético da rugosidade na nitretação. Nota-se nesta ilustração que a rugosidade média aumenta consideravelmente da amostra tratada em duas horas para a amostra tratada em 6 horas (5N₂-6h e 5N₂-2h). Outro fato importante a se considerar é que no caso da nitrocarbonetação (70% de N₂ + 3% de CH₄ + 27% de H₂) ocorreu um decréscimo na rugosidade média em relação a nitretação com a mesma proporção de nitrogênio (70% de N₂+ 30% de H₂). Aumento no tamanho e diminuição da quantidade dos “cones” superficiais foram vinculados ao aumento do tempo de processo por Podgornik²¹ e ao aumento da espessura da camada branca por Alsarani²³, conforme já citado em 3.2.3.4.

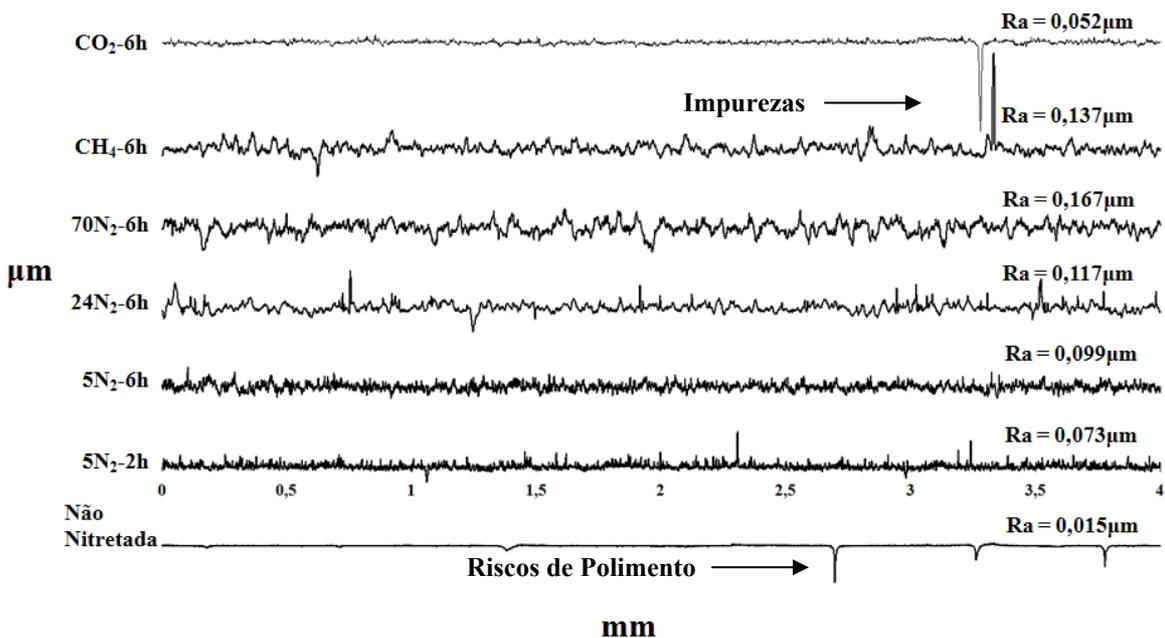


Figura 49. Análise das rugosidades superficiais das amostras juntamente com os resultados das rugosidades médias (Ra).

Este estudo, no entanto, mantendo as variáveis tempo e temperatura constantes pode demonstrar que o acréscimo de metano em uma atmosfera rica em nitrogênio promove a formação de uma condição superficial muito próxima a relatada por esses pesquisadores. O fato de a rugosidade média ter decrescido pelo uso de metano assim como a alta dureza superficial alcançada pelo uso desta atmosfera justificam as

afirmativas mencionadas no item 3.3.1 de que processos de nitrocarbonetação proporcionam melhores condições de atrito para as peças e que melhora o desgaste abrasivo. Por outro lado deve-se ter atenção ao fato de que a rugosidade média somente foi reduzida se comparada a nitretação com alta concentração de nitrogênio na atmosfera, pois, comparativamente as nitretações com baixo nitrogênio, essa rugosidade ainda é alta.

A seqüência de fotografias de topo da superfície obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (Figura 52) mostra a evolução das condições morfológicas topográficas para todas as nitretações realizadas em relação à amostra polida sem nitretação (Figura 51). As imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura ao topo das amostras revelam também um aumento na concentração dos vários pequenos cones da amostra 5N₂-2h para a amostra 5N₂-6h. Essas amostras foram as que justamente apresentaram os melhores resultados referentes aos testes de tenacidade superficial e, a luz dos resultados das análises de raios-x, pode se dizer que esses “cones superficiais” são formados basicamente pela fase γ' -Fe₄N. Ambas as amostras nitretadas com 5% de nitrogênio possuem características que potencialmente apresentam as qualidades requeridas para os processos avançados de engenharia de superfícies relatados em 3.4 por Podgornik⁵⁶. Podgornik⁵⁶ apresentou um estudo no qual destaca a importância do controle do tratamento de nitretação prévio para a aquisição de melhores propriedades de adesão e desgaste em filmes de TiN e TiAlN posteriormente depositados. Tratamentos superficiais duplos ou “DUPLEX”, os quais apresentam um menor gradiente de durezas na seção transversal devido à nitretação prévia, apresentam muito mais sustentabilidade da camada depositada evitando o efeito “casca de ovo”. Muitos pesquisadores^{59,60,61} afirmaram que para que o tratamento DUPLEX apresente boas propriedades de adesão, é necessário que, na nitretação prévia, não ocorra a formação de camada branca de nenhuma espécie, pois segundo eles, a fraca adesão da camada branca com o aço e a porosidade contribuem para o descolamento prematuro do filme.

Paralelamente ao anteriormente exposto, Podgornik, que usou em seus experimentos um aço AISI 4140 e que obteve camadas brancas de 5 μ m de γ' puro além de nitretações sem camada branca, mostrou em seus resultados que tanto as nitretações com camada branca quanto as sem, promovem melhor adesão aos filmes posteriormente depositados em comparação com as sem nitretação. Uma vez que as características das camadas nitretadas são muito parecidas com as que foram encontradas neste trabalho

(camada branca de $5\mu\text{m}$ de puro γ' e sem camada branca), alguns aspectos podem ser discutidos referentes ao tema de tratamentos duplos. É possível que, o aumento da rugosidade superficial tanto no caso estudado por Podgornik quanto neste trabalho, culminem por proporcionar ao filme depositado um melhor “ancoramento” diminuindo o descolamento deste em relação a deposições sobre peças não nitretadas. Além disso, o fato de não possuírem a fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ evita com que se tenha a interface γ'/ϵ que potencialmente poderia provocar “falta de adesão” por falha fragil. Isto reforça a hipótese de que uma nitretação prévia, desde que bem controlada, é benéfica para a confecção de tratamentos superficiais duplos. Apesar de que as rugosidades médias das nitretações aumentam quase que linearmente com o aumento da proporção de nitrogênio na atmosfera do forno, não se conseguiu explicar o fato de que morfologia topográfica das nitretações não seguiu um padrão em termos de tamanho dos cones especialmente com relação às amostras $24\text{N}_2\text{-6h}$ e $70\text{N}_2\text{-6h}$. A amostra proveniente da nitrocarbonetação ao qual se usou o gás CO_2 , apesar de possuir uma condição superficial de baixa rugosidade, não foi analisada de maneira mais profunda por razões de que, dado os resultados anteriores, não promoveu um tratamento termoquímico minimamente satisfatório.

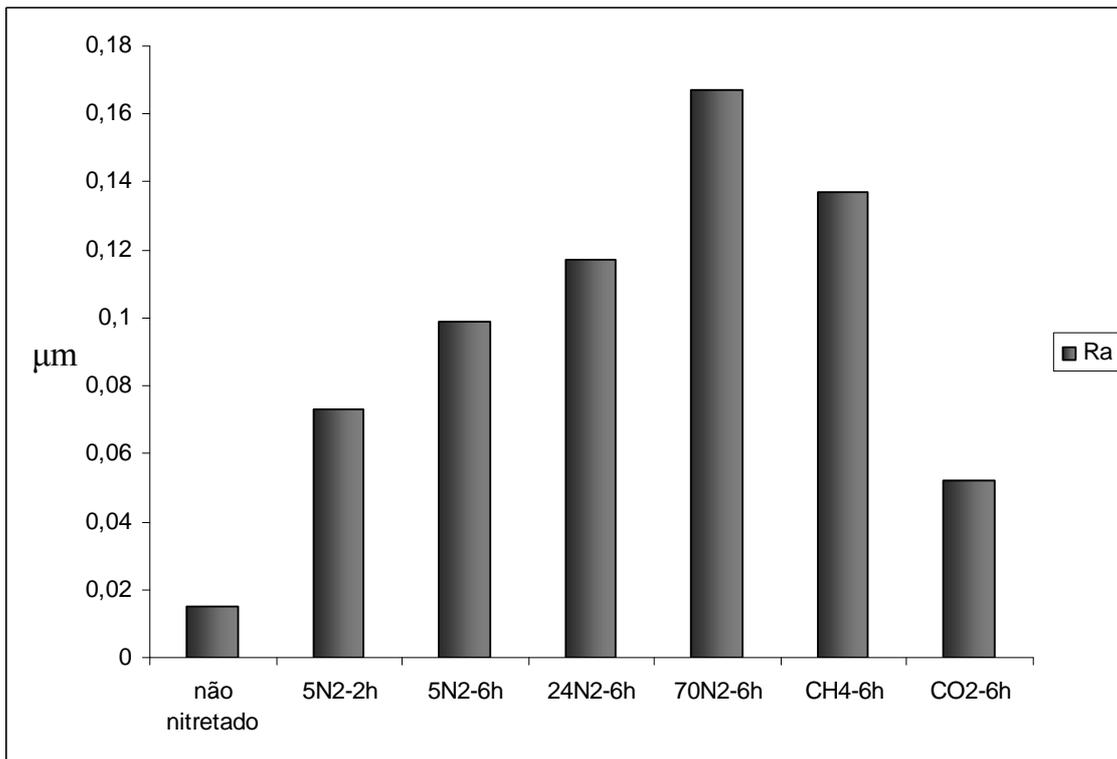


Figura 50 Rugosidades médias (Ra) de cada amostra.

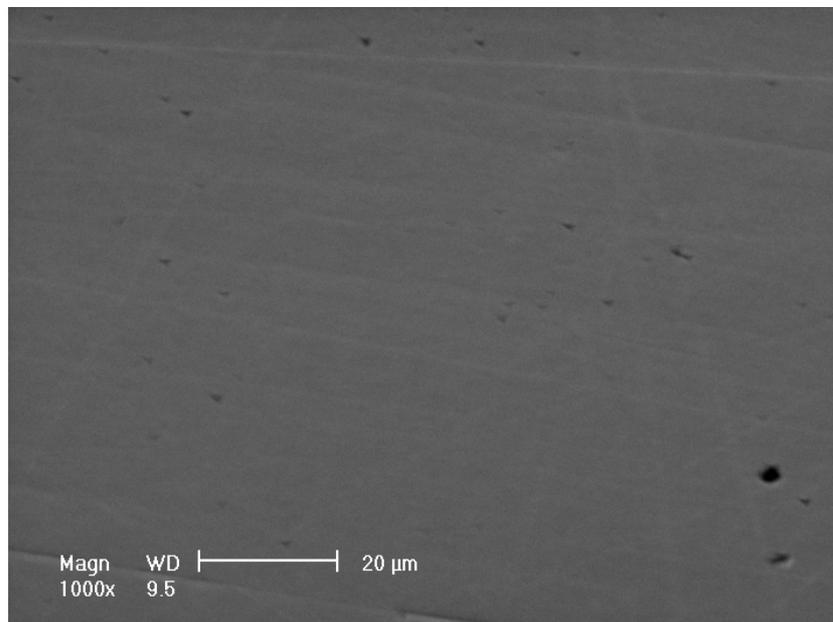
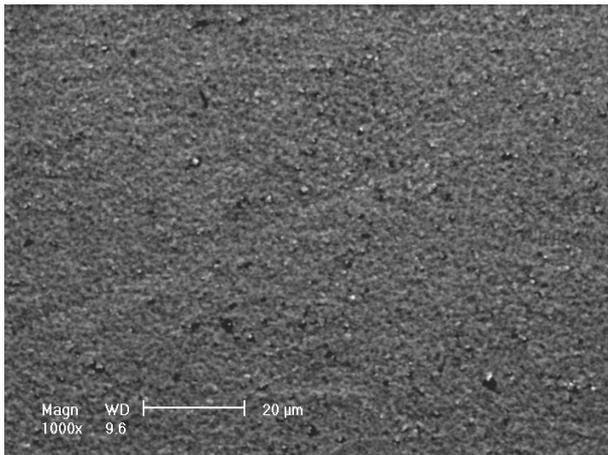
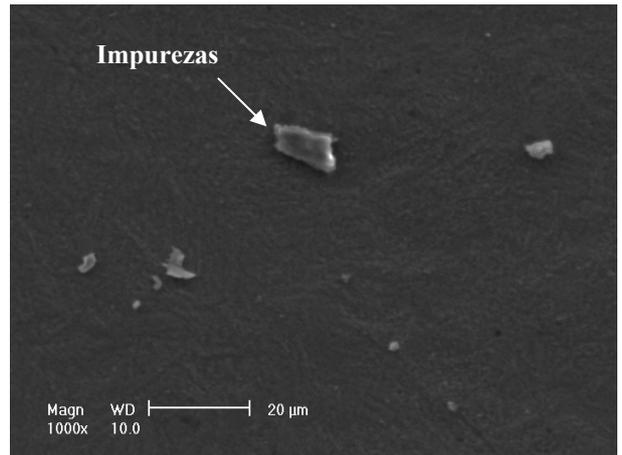


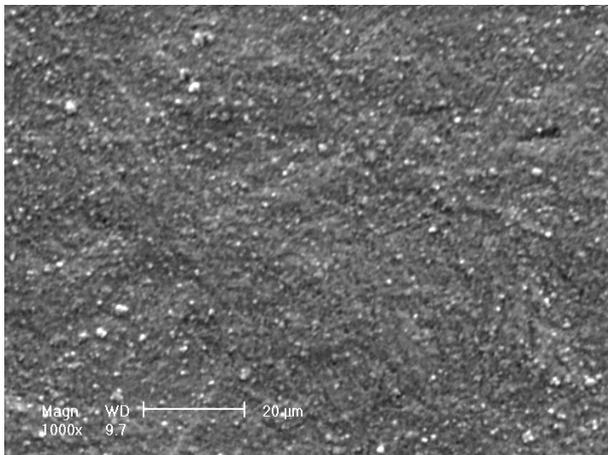
Figura 51. Aspecto morfológico da superfície da amostra de aço AISI 4140 polida com pasta de 1μm. Microscópio Eletrônico de Varredura com 1000X de aumento.



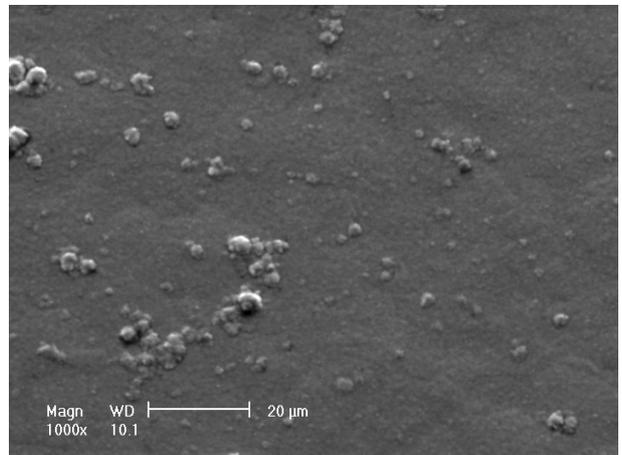
(a) Amostra CO₂-6h



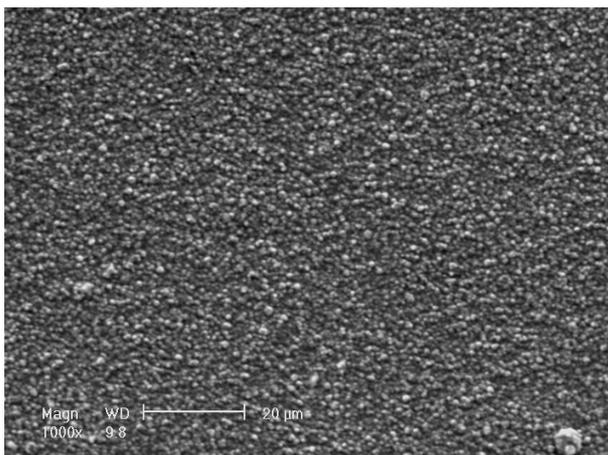
(b) Amostra CH₄-6h



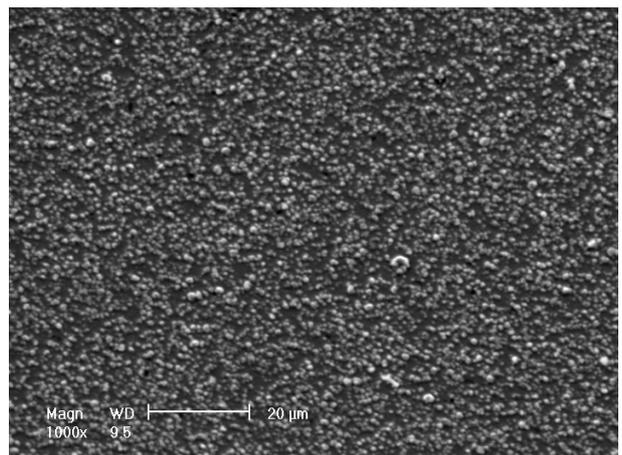
(c) Amostra 70N₂-6h



(d) Amostra 24N₂-6h



(e) Amostra 5N₂-6h



(f) Amostra 5N₂-2h

Figura 52. Morfologia superficial das amostras tratadas. Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1000X.

5.3 Síntese dos Resultados e Resultados Qualitativos Adicionais

A primeira observação com relação a todos os dados obtidos é que o estudo preliminar, descrito em 4.3, foi de fundamental importância ao determinar que, diferenças importantes em termos de microestrutura podem ocorrer pelo simples fato das amostras estarem dispostas em posições diferentes em relação as paredes da câmara conforme pode-se ver em 5.1. Um exemplo disso é a redução da espessura da camada branca descrita por Chen et al⁴² relatada no item 3.3.4, da mesma forma que foi encontrada neste trabalho, poderia ter sido “mascarada” ou demasiadamente acentuada caso os devidos cuidados não tivessem sido tomados. Ressalta-se dessa forma que estudos relacionados à eliminação desta variável, a qual esta diretamente relacionada com a capacidade do processo, devem ser realizados para ampliar a viabilidade desta técnica. Estudos de desenvolvimento de processos como “Plasma Screen”, “Plasma Cage”, “Afterglow Process” ou incrementação de aquecimento auxiliar nas paredes da câmara podem ser alternativas para a solução deste problema.

Foi possível com este estudo traçar um paralelo entre as propriedades de dureza e tenacidade de todas as nitretações. A Figura 53 apresenta um gráfico que relaciona a tenacidade da camada (conforme os critérios adotados) com a dureza superficial estimada através do método de variações de cargas. Destacam-se, neste caso, as nitretações realizadas com baixas quantidades de N₂ na atmosfera (5N₂-6h e 5N₂-2h).

A nitretação com 5% de N₂ e 6 horas de processo, ao qual formou na superfície uma monofase γ' , apresentou um aumento de 285% em sua dureza superficial (de 350Hv para 1000Hv), um perfil de microdurezas muito próximo aos resultados das amostras nitretadas com 70% de N₂ (a exceção de CO₂-6h) e com profundidade de camada de 300 μ m. Entretanto, observando-se a Figura 53, abstrai-se que esta amostra possui uma tenacidade de camada muito superior as amostras 70N₂-6h e CH₄-6h fato este que potencializa a seleção da atmosfera usada neste caso em aplicações onde sejam necessárias propriedades que não sejam somente a resistência ao desgaste abrasivo.

Um exemplo prático de possível aplicação dessa atmosfera para este aço em nitretações é o tratamento de matrizes para injeção de plástico (uma vez que este material substitui muitas vezes o aço AISI P20 que tem maiores concentrações de Cr e Mo). Esta afirmação se justificaria devido ao fato de que, a ausência da fase ϵ poderia trazer melhores resultados com relação à fadiga térmica ao mesmo tempo em que uma fina camada de γ' garantiria maiores durezas e relativa proteção contra corrosão.

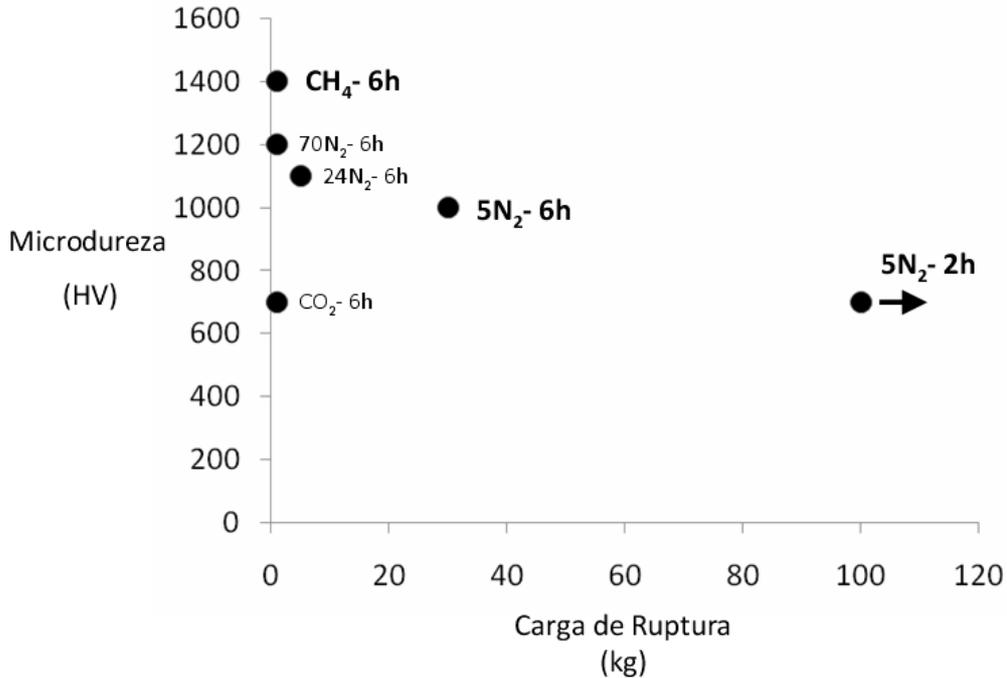


Figura 53. Microdureza Superficial versus carga de ruptura das camadas

Outra possível aplicação da atmosfera com 5% de N₂ e nitretada com 6 horas é a de servir de substrato para deposição de filmes finos como processos de PVD pois, como já mencionado, este tipo de camada aumenta a adesão do material depositado devido não existência de dupla fase para este tipo de aço (publicado por Podgornik⁵⁶) bem como pelo aumento da rugosidade superficial e formação de pequenos cones que poderiam aumentar o ancoramento do filme (suposição desse trabalho). No entanto, deve-se salientar que para qualquer uma das duas aplicações sugeridas, são necessários testes tribológicos complementares bem como testes de campo.

A amostra nitretada com baixo nitrogênio e 2 horas mostrou uma excelente tenacidade de camada juntamente com um considerável aumento de dureza em relação ao núcleo (de 350Hv para 700Hv). No entanto, a profundidade de nitretação foi baixa (cerca de 150 μm) e alguma corrosão superficial pôde ser observada. Apesar disso, é fortemente sugerido que se verifique para esta condição em termos de testes tribológicos e práticos as mesmas aplicações que para 5N₂-6h. Utilizando-se outros tipos de aços (aços ferramenta para trabalho a quente) esta condição pode ser extremamente benéfica, pois o desgaste superficial seria diminuído enquanto a tenacidade exigida para grandes cargas empregadas seria mantida.

A tentativa de realização da nitrocarbonetação foi bem sucedida para o caso em que se usou o gás metano como hidrocarboneto fornecedor de carbono. As durezas

superficiais encontradas para este caso foram de aproximadamente 1400Hv em contraste com os 350Hv originais de tempera e revenido. Uma vez que a camada branca diminuiu de espessura comparada a nitretação 70N₂ e que, a influencia do substrato é maior para o caso da amostra CH₄-6h, pode se dizer que a diferença entre as durezas superficiais das duas amostras é maior do que os 200Hv encontrados. Sendo assim, confirma-se uma grande elevação da dureza da camada branca pelo incremento de apenas 3% de metano na atmosfera. Situações onde esses aços são empregados que exijam relativa resistência mecânica, altíssimas durezas para resistir ao desgaste abrasivo e baixo custo de produção são aplicações onde esse processo poderia se inserir. A monofase ϵ , que pelos estudos de Bell, Slycke e Sproge são termodinamicamente possíveis em processos de nitrocarbonetação a gás, não foi encontrada para os parâmetros empregados neste estudo.

Este trabalho também faz ressalvas a respeito do vínculo da energia despendida em processos de nitretação a plasma para as diferentes atmosferas empregadas. O gráfico da Figura 54 é obtido a partir dos dados apresentados em 4.6. É possível notar um crescente aumento da potencia média despendida com o aumento da proporção de hidrogênio na câmara. Este fato parece concordar com as afirmações de Alsaran²³ de que maiores quantidades de hidrogênio no forno exigiriam maiores energias despendidas para a manutenção da mesma temperatura, o que teria por consequência, um maior consumo de energia durante o processo.

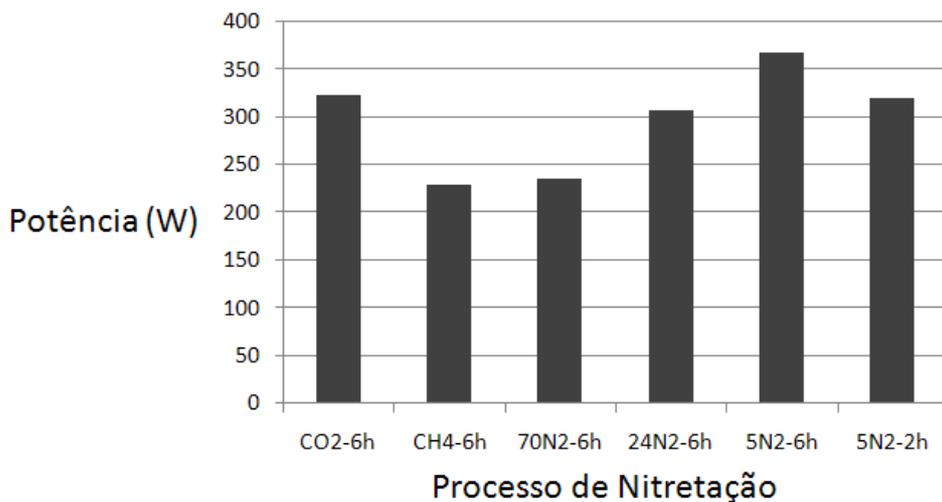


Figura 54. Potências médias despendidas em cada experimento.

A partir dos resultados obtidos é apresentada a Tabela 7 onde é evidenciada a síntese de todas as propriedades mecânico-metalúrgicas alcançadas na superfície peças tratadas para cada mistura gasosa estudada, assim como a potencia média de cada processo.

Mistura gasosa	CO ₂ -2h	CH ₄ -6h	70N ₂ -6h	24N ₂ -6h	5N ₂ -6h	5N ₂ -2h
Dureza superficial (Hv)	700	1400	1200	1100	1000	700
Profundidade da zona de difusão (µm)	-	350	350	350	300	150
Espessura da camada branca (µm)	<1	10	15	10	5	<1
Fases formadas na superfície (a menos de 1 µm)	Fe-α, γ', ε	γ', ε	γ', ε	γ', ε	γ'	Fe-α, γ'
Carga de ruptura no teste de tenacidade (Kg)	1	1	1	5	30	Não rompeu
Aumento da rugosidade superficial média (%)	246,6	813,3	1013,3	680	560	386,6
Observação de Cementita em contorno de grão	sim	sim	sim	sim	sim	não
Potencia média do processo (W)	323,172	229,0215	236,4211	307,206	367,9201	320,463

Tabela 7. Síntese dos resultados

6 Conclusões

Este trabalho utilizou-se de uma das principais vantagens da nitretação plasma frente a outros processos convencionais: a possibilidade de seleção apurada da propriedades microestruturais da camada nitretada. Foi verificado que variações nas proporções de H_2 e N_2 no interior da câmara, assim como a adição de gases hidrocarbonetos tendo em vista a nitrocarbonetação a plasma, conduzem a grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas tendo isso implicações diretas nas propriedades mecânicas e características tribológicas dos produtos finais.

Os resultados finais apontam que as camadas nitretadas com as melhores características para aplicações como substratos para revestimentos são aquelas realizadas sob baixas proporções de nitrogênio em relação a hidrogênio na atmosfera sendo estas também potencialmente indicadas para testes em outras aplicações como matrizes de injeção e, utilizando-se outros aços, matrizes de forjamento. Conclui-se também que a nitrocarbonetação a plasma pode ser realizada com pequenas adições de metano na atmosfera do forno e que isto conduz a formação de uma camada branca com menores espessuras, menos porosidade, morfologicamente menos rugosa (em relação a mesma proporção de nitrogênio) e com dureza consideravelmente maior que outras atmosferas e, desse modo, confirma trabalhos anteriores a respeito de suas vantagens e potenciais aplicações.

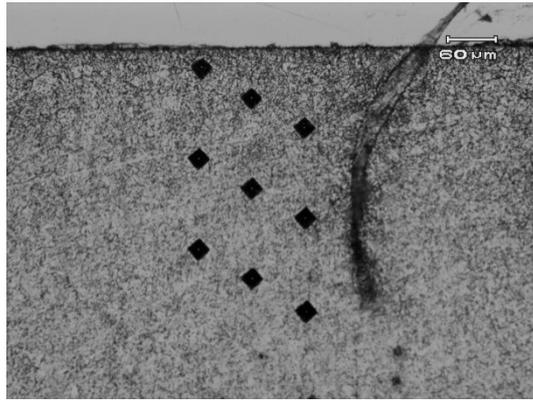
O trabalho ressalta também a importância das variáveis térmicas presentes no interior da câmara e cuidados devem ser tomados nesse sentido em trabalhos futuros similares.

7 Sugestões para Futuros Trabalhos

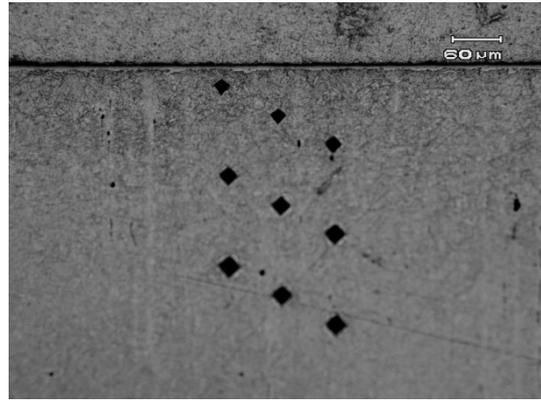
As seguintes sugestões de trabalhos são oferecidas a partir dos resultados até então obtidos:

- a) Realização de novas nitretações com os mesmos parâmetros empregados em $5N_2$ -6h, $5N_2$ -2h e CH_4 em amostras com dimensões maiores e a partir destas realizar:
 - Testes para avaliação do atrito (utilizando-se o teste de compressão axial do atrito, por exemplo).
 - Deposição de filmes finos sobre a superfície de algumas amostras e avaliar a adesão comparativamente entre as amostras.
 - Avaliação de desgaste das superfícies com e sem a deposição de filmes finos.
 - Testes de fadiga térmica com as amostras e com matrizes em campo.
- b) Realização de pesquisas com o intuito de resolver problemas de variações de temperatura na câmara.
- c) Testes de nitrocarbonetação com o gás CO_2 de alta pureza com outros parâmetros e com os mesmos usados neste trabalho bem como outros tipos de gases com o intuito de aperfeiçoar o processo e encontrar uma camada branca com a monofase ϵ .
- d) A utilização das análises metalográficas, de perfil de durezas e de composição química (GDOES) encontradas neste estudo para a verificação dos modelos difusionais propostos para a nitretação a plasma, apresentados no item 3.1.1.

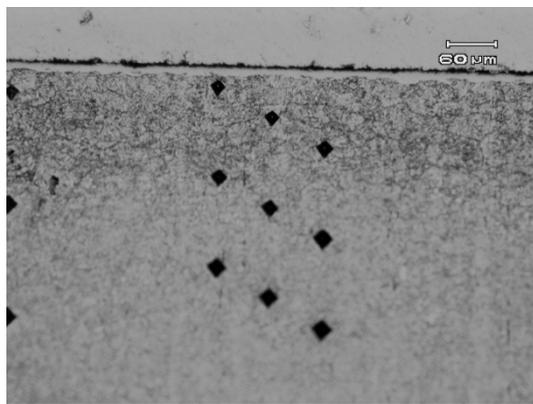
8 Anexos



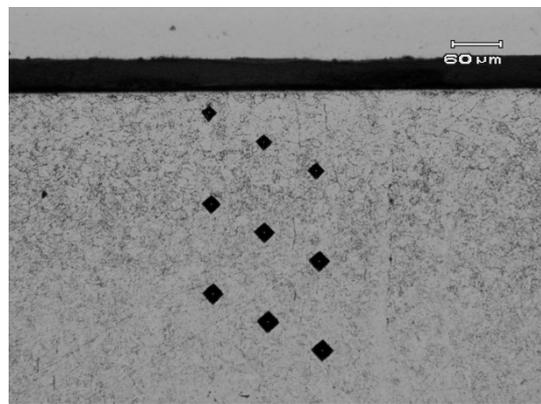
(a) CO₂-6h



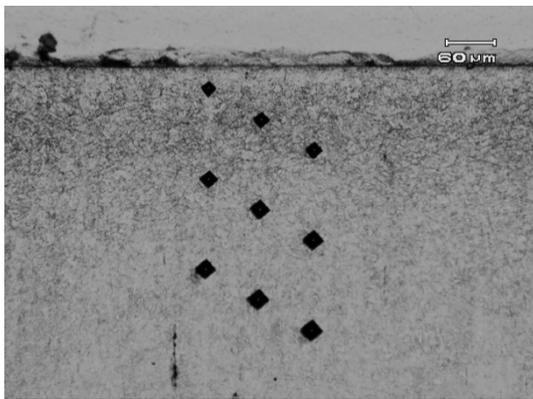
(b) CH₄-6h



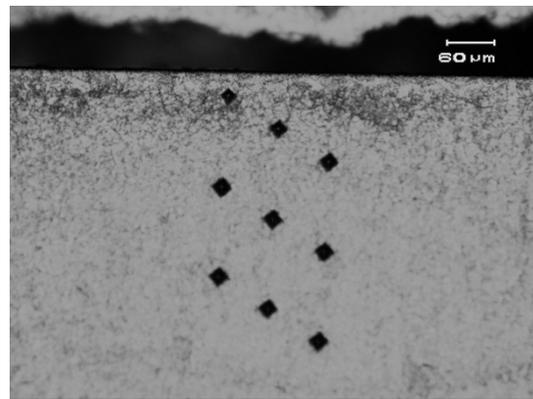
(c) 70N₂-6h



(d) 24N₂-6h



(e) 5N₂-6h



(f) 5N₂-2h

Figura 55. Metalografias dos perfis de Microdureza Vickers das amostras no estudo das misturas gasosas. Aumento de 200X.

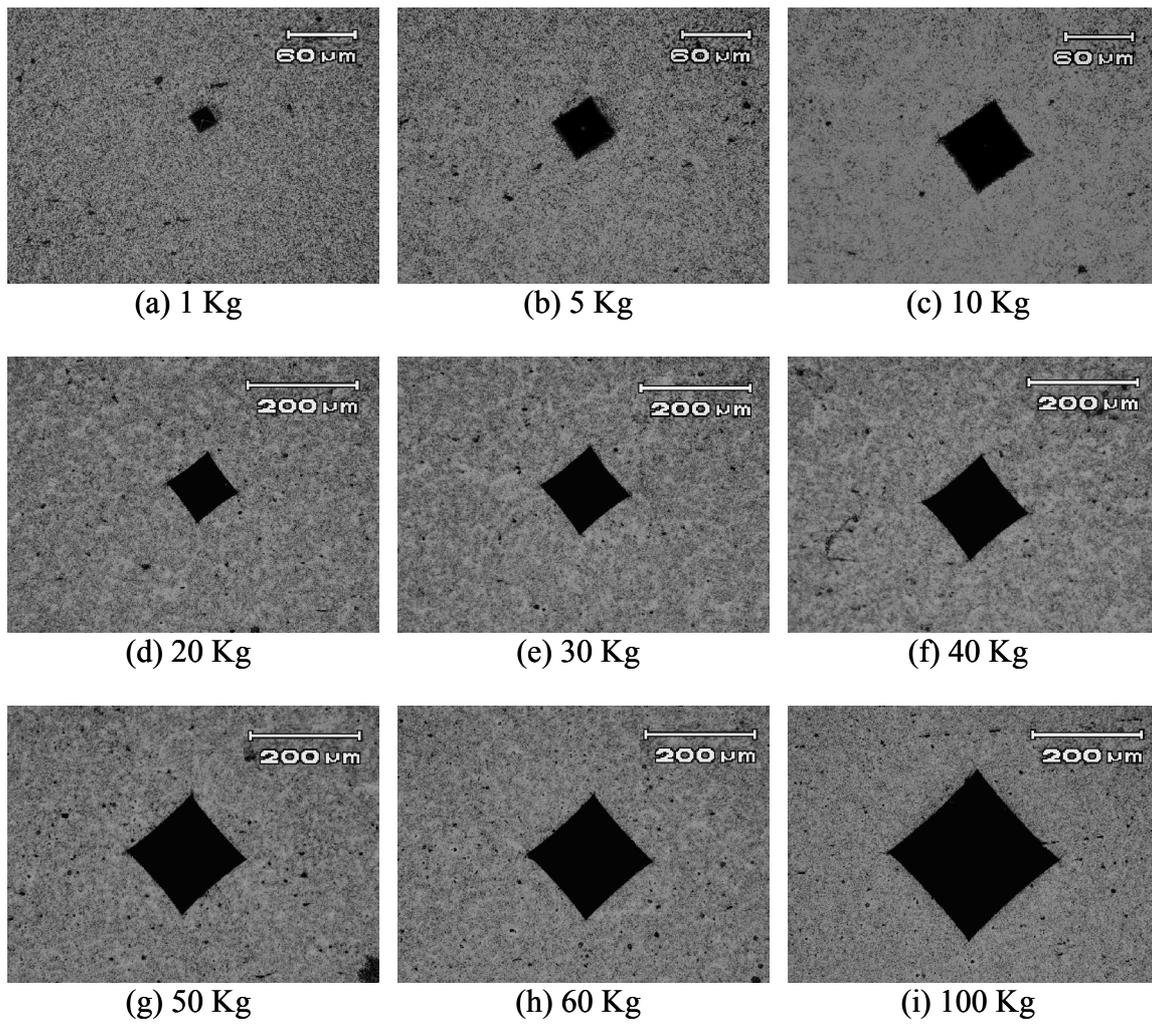


Figura 56. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 5N₂-2h com várias cargas. Aumento de 200X.

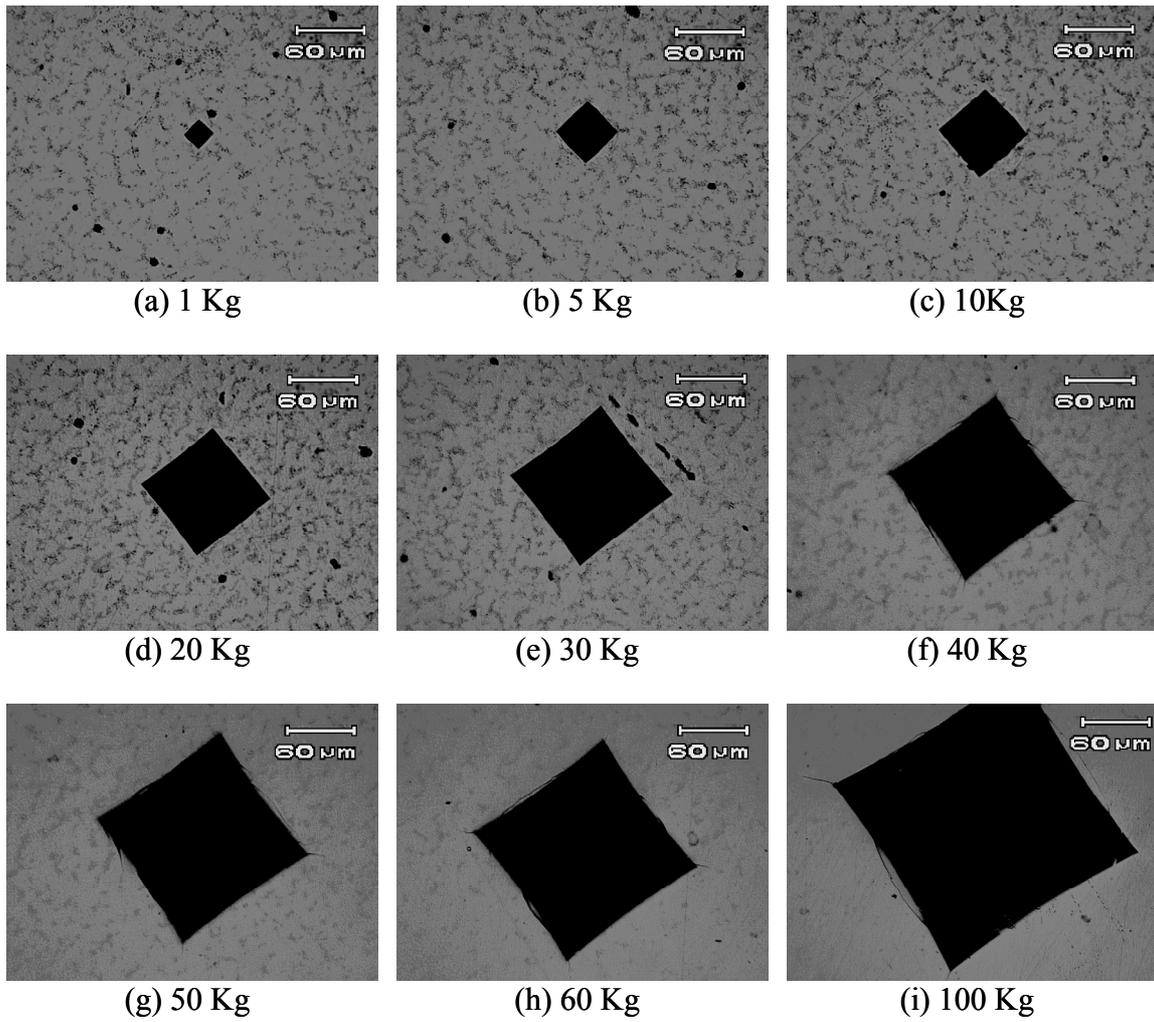


Figura 57. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 5N₂-6h com várias cargas. Aumento de 200X.

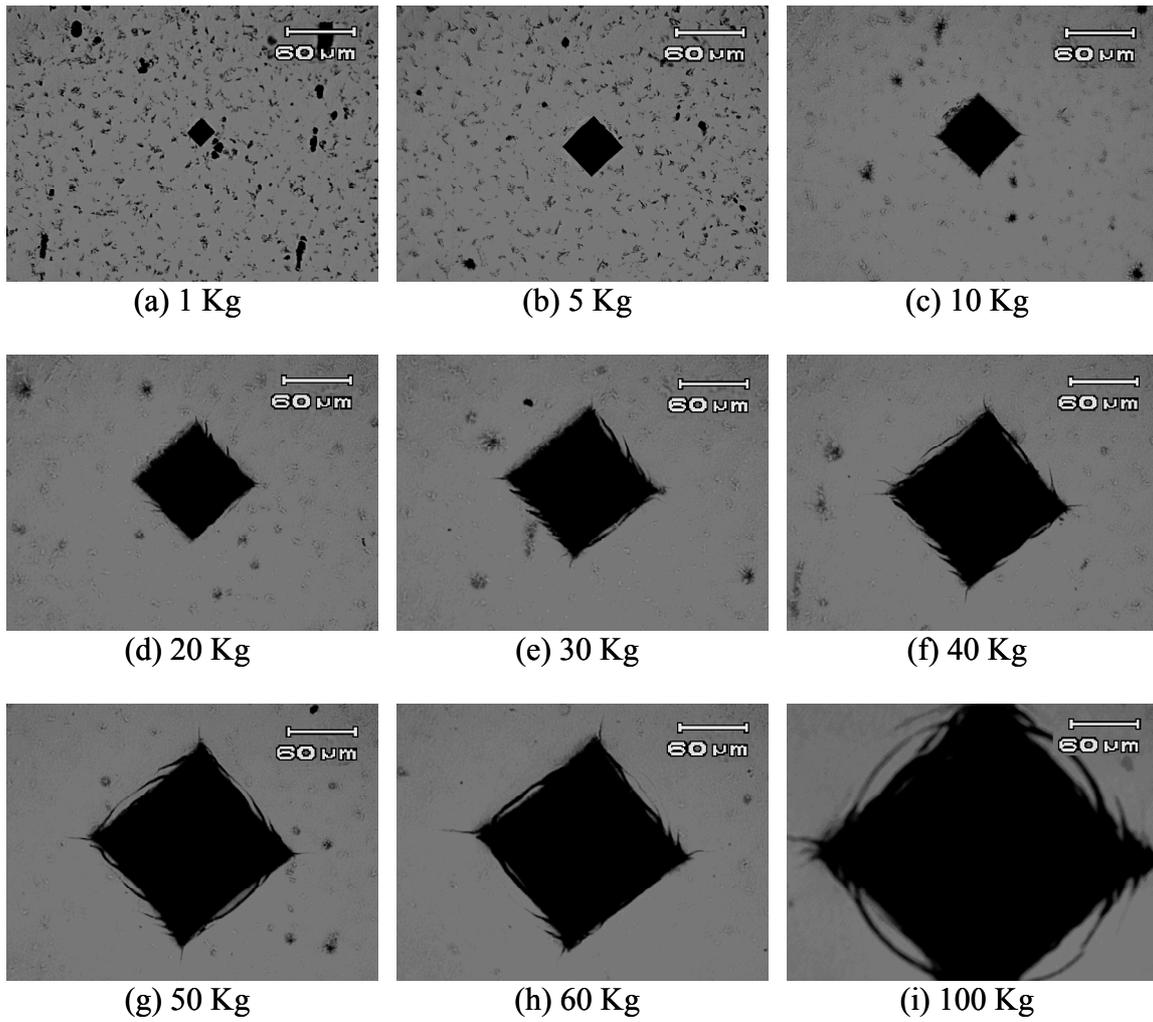


Figura 58. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 24N₂-6h com várias cargas. Aumento de 200X.

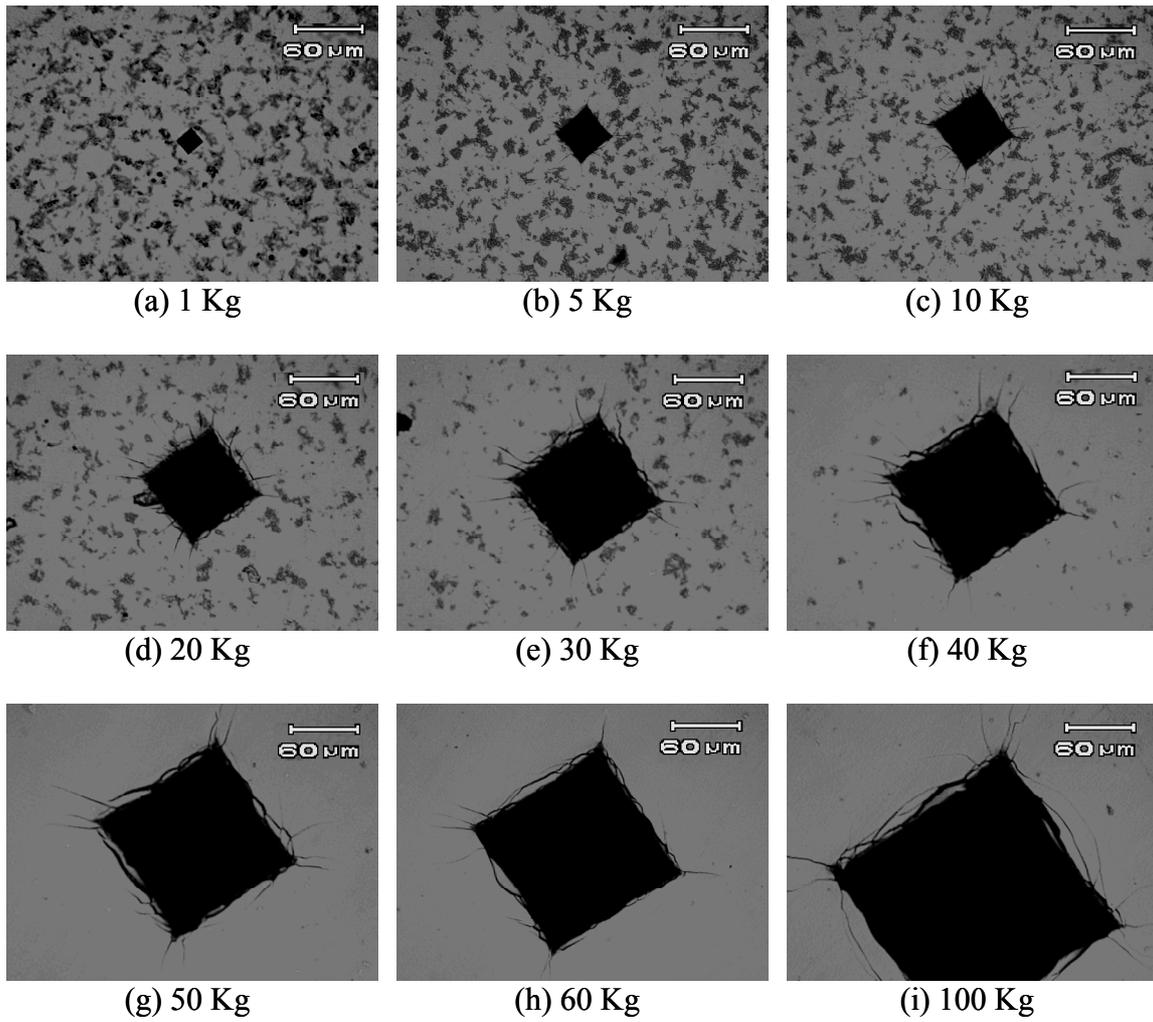


Figura 59. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra 70N₂-6h com várias cargas. Aumento de 200X.

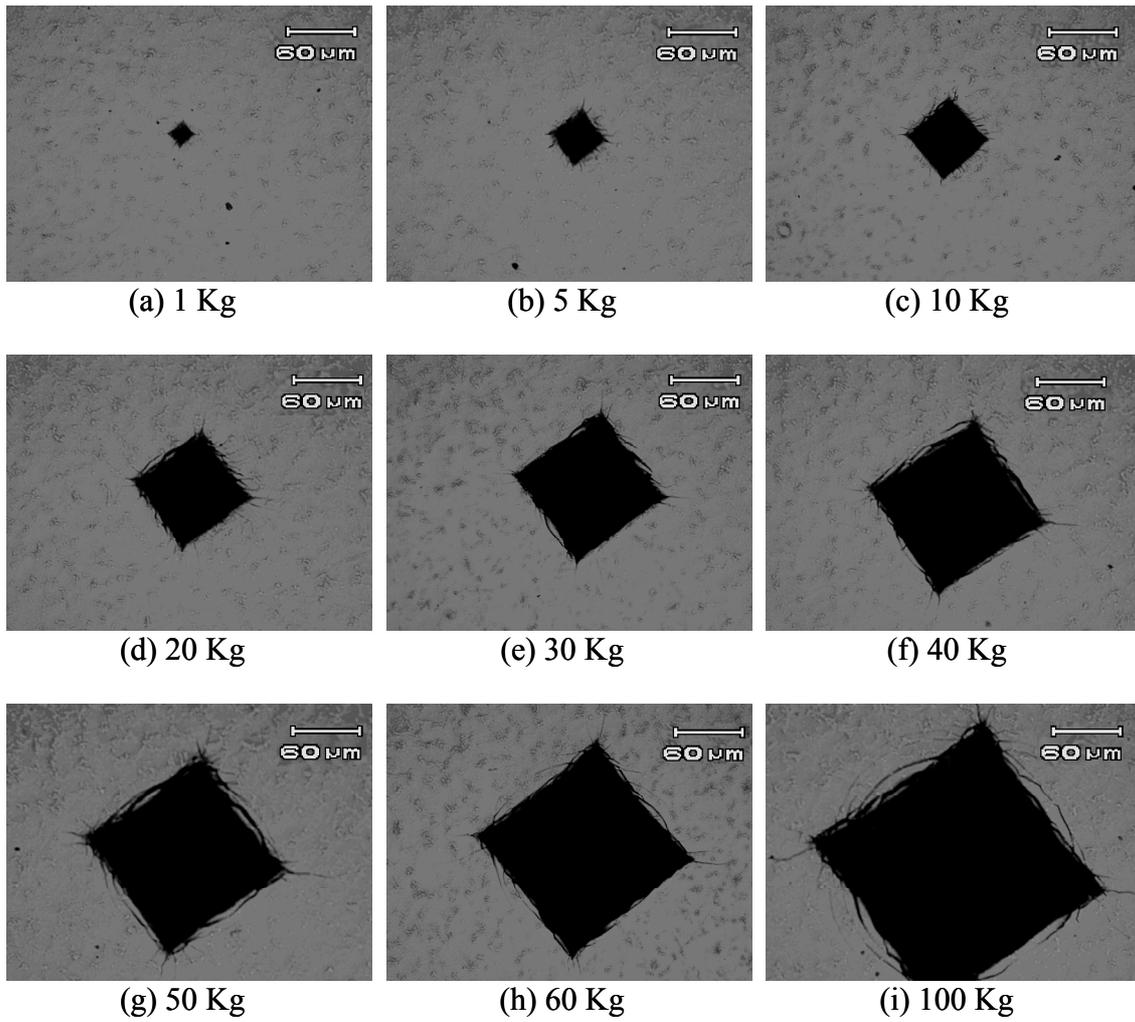


Figura 60. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra CH₄-6h com várias cargas. Aumento de 200X.

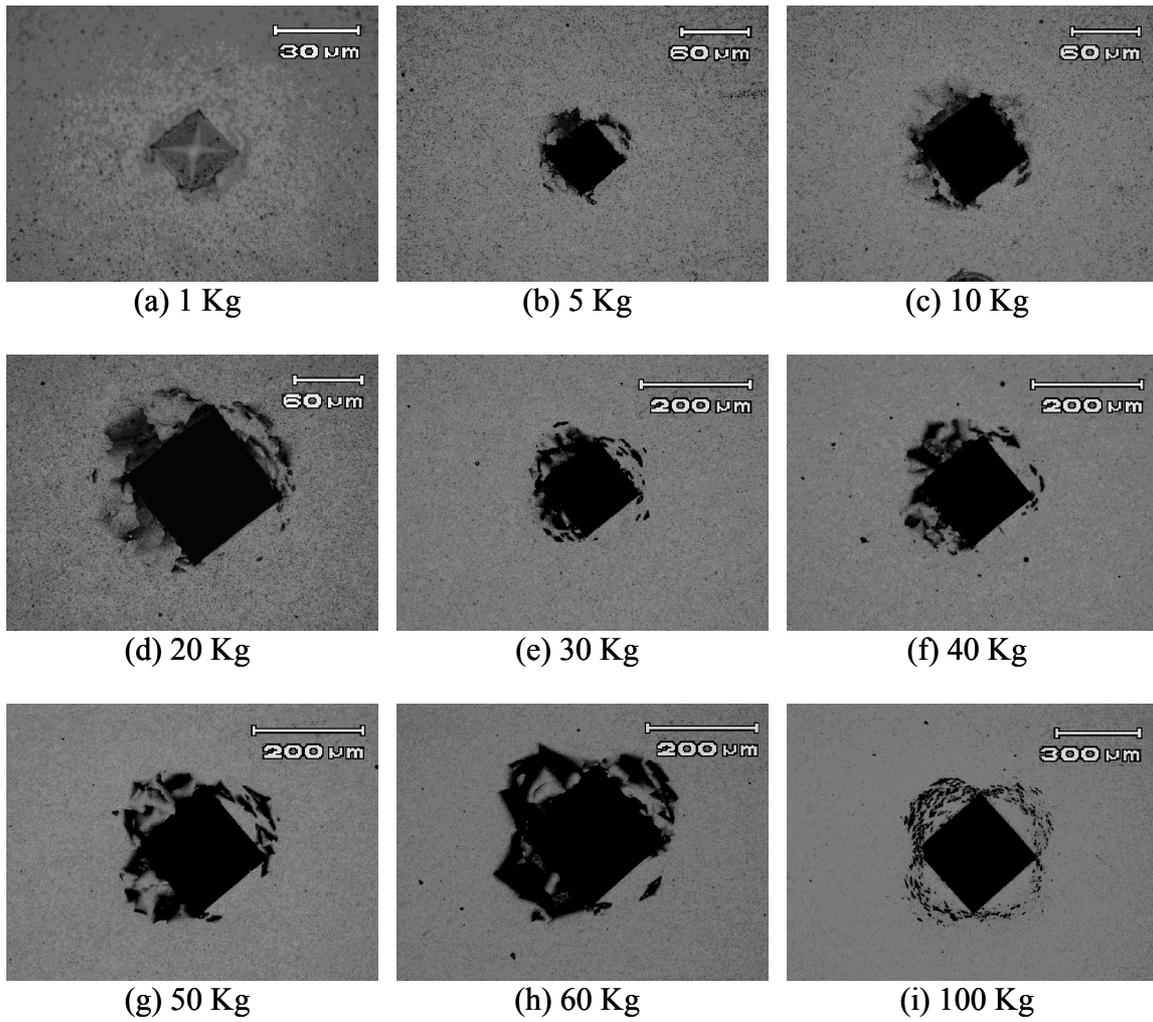


Figura 61. Metalografias dos testes de tenacidade para a amostra CO₂-6h com várias cargas. Aumentos de: 500X para (a), 200X para (b), (c) e (d), 100X para (e), (f), (g) e (h) e, 50X para (i).

REFERÊNCIAS

- ¹ LAMPMAN, S., 1991. Introduction to Surface Hardening of Steels. In: ASM International Handbook Committee (Eds), ASM Handbook: Heat Treating vol. 4. Utah, International Library Service, p. 259-267.
- ² DAVIS, J. R., Davis Associates, Surface Hardening of Steels, Understanding the Basics, ASM American Society of Metals, 2002, p. 1-313.
- ³ PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. Phase Transformation in Metals and Alloys, Chapman and Hall, 1991, p. 60-109.
- ⁴ KEDDAM, M., DJEGHLAL, M. E., BARRALLIER, L., A diffusion model for simulation of bilayer growth (ϵ/γ') of nitride pure iron. Materials Science and Engineering, 2004, p. 475-478.
- ⁵ KEDDAM, M., Surface Modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding: Application of a kinetic model. Materials Science and Engineering, 2007, p. 169-173.
- ⁶ KRAUSS, G., ASM American Society for Metals – Steels Processing, Structure and Performance, 2005. p. 1-559.
- ⁷ ROCHA, A. S., Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2, Tese de Doutorado, Porto Alegre, 2000, p. 1-165.
- ⁸ DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica, UFRJ, 2ª Edição, Editora Guanabara Dois, 1998, p. 91-92.
- ⁹ O'BRIEN, J. M., GOODMAN, D., 1991. Plasma (Ion) Nitriding. In: ASM International Handbook Committee (Eds), ASM Handbook: Heat Treating vol. 4. Utah, International Library Service, p. 420-424.
- ¹⁰ RAMOS, F. D., Influência das Tensões Sobre a Difusão de Nitrogênio no Processo de Nitretação a Plasma. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2003, p. 10.
- ¹¹ PIZZOLATTI, J., Nitretação de Substratos Ferrosos e Aços em Descargas Elétricas, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 1988.
- ¹² PYE, D., ASM American Society for Metals – Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, 2003, p. 1-256.
- ¹³ PYE, D., Nitriding Techniques, Ferritic Nitrocarburizing, and Austenitic Nitrocarburizing Techniques and Methods, 2006. In: Totten, G. E. (eds). Steel Heat Treating: Metallurgy and Technologies, Oregon, Portland State University, p. 474-538.

-
- ¹⁴ NOLAN, D., LESKOVSEK, V., JENKO, M., Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the Vickers indentation method, *Surface and Coating Technology*, 2006, p. 182-188.
- ¹⁵ BELL, T., 1991, Gaseous and Plasma Nitrocarburizing. In: ASM International Handbook Committee (Eds), *ASM Handbook: Heat Treating vol. 4*. Utah, International Library Service, p. 425-436.
- ¹⁶ CONTIJO, L. C., MACHADO, R., MIOLA, E. J., CASTELETTI, L. C., NASCENTE, P. A. P., Caracterização de Filmes Finos Formados na Superfície de Ferro Nitretado a Plasma, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2001, p. 31-36.
- ¹⁷ SLYCKE, J., SPROGE, L., AGREN, J., Nitrocarburizing and ternary Fe-N-C phase diagram. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1988, p. 122-125.
- ¹⁸ HIRSCH, T., CLARKE, T.R.G., da SILVA ROCHA, A. Na in-situ study of plasma nitriding, *Surface and Coating Tecnology*, 2007, p. 6380-6386.
- ¹⁹ EDENHOFER, B., BEWLEY, T. J., Low temperature Ion Nitriding: Nitriding at temperatures below 500°C for tools and precision machine parts, *Heat Treatments*, 1976, p. 7-13.
- ²⁰ PODGORNIK, B., VIŽINTIN, J., LESKOVŠEK, V., Tribological Properties of plasma nitrided AISI 4140 steel. *Surface and Coating Technology*, 1998, p. 454-460.
- ²¹ PODGORNIK, B., VIŽINTIN, J., LESKOVŠEK, V., Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel. *Surface and Coating Technology*, 1998, p. 454-460.
- ²² KARAKAN, M., ALSARAN, A., ÇELIK, A., Effect of process time on structural and tribological properties of ferritic plasma nitrocarburized AISI 4140 steel. *Materials Desing*, 2004, p. 349-353.
- ²³ ALSARAN. A., Determination of tribological properties of ion-nitrided AISI 5140 steel. *Materials Characterization*, 2002, p. 171-176.
- ²⁴ MITTEMEIJER, E.J; SLYCKE J.T.; Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres. *Surface Enginnering*.v.12. n.2. 1996. p.152-162.
- ²⁵ DOSSETT, J. L., BOYER, H. E., American Society for Metals, *Practical Heat Treating – Second Edition*, 2006, p. 155.

-
- ²⁶ KNERR, C. H., ROSE, T.C., FILKOWSKI, J. H., 1991. Gas Nitriding. In: ASM International Handbook Committee (Eds), ASM Handbook: Heat Treating vol. 4. Utah, International Library Service, p. 387-409.
- ²⁷ EDENHOFER, B., Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 1, Heat Treatments of Metals, 1974, p 23-28.
- ²⁸ TIER, M. D., Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma, Tese de Doutorado, Porto Alegre, 1998, p. 1-138.
- ²⁹ OCHOA, E. A., FIGUEROA, C. A., ALVAREZ, F., The Influence of the ion current on plasma nitriding precess. Surface and Coatings Technology, 2005, p. 2165-2169.
- ³⁰ WOLFART JR., M. Nitretação Iônica de Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – ABNT D6, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 1996, p. 1-68.
- ³¹ ALVES JR., C., RODRIGUES, J. A., Nitretação dos aços assistida por plasma (variabilidade de uso para as indústrias nacionais), Metalurgia, ABM, Vol.47, Nº 398, 1991.
- ³² PESSIN, M. A. Caracterização das camadas nitretadas a plasma com o uso de uma fonte de potência pulsada, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 1999, 71 páginas.
- ³³ RIE, K. T., Recent Advances in Plasma Diffusion Processes. Surface and Coatings Technology, 1999, p. 56-62.
- ³⁴ DIGIACOMO, M. R., Influência do Hidrogênio na Dissociação do Nitrogênio em Descargas Elétricas, Dissertação de Mestrado. Florianópolis, 1995, p. 82.
- ³⁵ SZASZ, A., FABIAN, D. J., HENDRY, A., SZASZNE-CSIH, Z., Nitriding of stainless steel in an rf plasma, Journal of Applied Physics 66, 1989, p. 5598-5601.
- ³⁶ CLARKE, T. G. R., da SILVA ROCHA, A., REGULY, A., HIRSCH, T., In situ XRD measurements during plasma nitriding of a medium carbon steel. Surface and Coatings Technology, 2005, p. 283-289.
- ³⁷ EDENHOFER, B., Progress in the control of plasma nitriding and carburizing for better layer consistency and reproducibility, Proceedings of the first international conference on plasma surface engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1988, p. 263-269.
- ³⁸ BALLEZ, A. C., Nitretação a Plasma como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra Na Proteção a Corrosão de Aço Baixo Carbono, Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2004, p. 8-10.

-
- ³⁹ LEE, I., Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel produced by plasma nitrocarburized. *Surface and Coatings Technology*, 2004, pp 669-674.
- ⁴⁰ JEON, E., PARK, I. M., LEE, I., Plasma Post Oxidation of Nitrocarburized SUM 24L steel. *Materials Science and Engineering*, 2007, p. 868-871.
- ⁴¹ QIANG, Y. H. , GE, S. R. , XUE, Q. J. , Microstructure and tribological properties of complex nitrocarburized steel. *Materials Processing Technology*, 2000, p. 180-185.
- ⁴² CHEN, F., CHANG, C., Effect of CH₄ addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 2003, p. 9-18.
- ⁴³ JAOU, C., BELMONTE, T., CZERWIEC, T., DAVID, N., Nitrocarburizing treatments using flowing afterglow processes, *Surface and Coatings Technology*, 2006, p. 8360-8366.
- ⁴⁴ TSUJIKAWA, M., YAMAUCHI, N., UEDA, N., SONE, T., HIROSE, Y., Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 2005, p. 309-313.
- ⁴⁵ ESFAHANI, A., SOHI, M. H., RASSIZADEHGHANI, J., MAHBOUBI, F., Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel, *Vacuum*, 2008, p. 346-351.
- ⁴⁶ HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., MATTHEWS, A., *Thin Film in Tribology*, Tribology Series vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 399.
- ⁴⁷ PODGORNIK, B., VIŽINTIN, J., WÄNDSTRAND, O., LARSSON, M., HOGMARK, S., Wear and friction behavior of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, p. 502-508.
- ⁴⁸ JANNETT, N. M., GEE, M. G., *Surface Coatings for Protection Against Wear "Mechanical Testing of Coatings"*, Cambridge, 2006, p. 58-78.
- ⁴⁹ RIBEIRO, K J. B., de SOUSA, R. R. M., de ARAÚJO, F. O., de BRITO, R. A., BARBOSA, J. C. P., ALVES Jr., C., Industrial Application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique. *Materials Science and Engineering*, 2008, p. 142-147.
- ⁵⁰ ZHAO, C., LI, C. X., DONG, H., BELL, T., Study on the active plasma nitriding and its nitriding mechanism. *Surface and Coatings Technology*, 2006, p. 2320-2325.
- ⁵¹ LI, C. X., BELL, T., Sliding wear properties of active screen plasma nitride 316 austenitic stainless steel. *Wear*, 2004, p. 1144-1152.

-
- ⁵² SKONIESKI, A. F. O., NUNES, R. M., ROCHA, A. S., Caracterização e Avaliação do Atrito para Matrizes de Aço Ferramenta AISI H13 Nitretadas a Plasma. 11^a Conferência Internacional de Forjamento, Bento Gonçalves, 2007. v. único. p. 327-341.
- ⁵³ TIER M. A., SANTOS, A. V., KUHNEN, C. A., BELL, T., STROHAECKER, T., A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel. *Surface Modification Technologies*, 2002, p. 225-231.
- ⁵⁴ ROCHA, A. S., STROHAECKER, T., TOMALA, V., HIRSCH, T., Microstructure and residual stresses of a plasma nitriding of steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, p. 24-31.
- ⁵⁵ TIER, M. A. D., KIECKOW, F., STROHAECKER, T. R., ROCHA, A. S., SANTOS, J. F., BELL, T., Estudo do perfil de carbono na camada nitretada do aço AISI M2. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, 2007, p. 6-11.
- ⁵⁶ PODGORNIK, B., VIŽINTIN, J., WÄNDSTRAND, O., LARSSON, M., HOGMARK, S., Wear and friction behavior of duplex-treated AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, p. 502-508.
- ⁵⁷ CORENGIA, P., YBARRA, G., MOINA, C., CABO, A., BROITMAN, E., Microstructural and topographical studies of plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel. *Surface and Coatings Technology*, 2005, p. 2391-2397.
- ⁵⁸ KARAKAN, M., ALSARAN, ÇELIK, A., Effect of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. *Materials Characterization*, 2003, p. 241-246.
- ⁵⁹ RIE, K., T., BROSZEIT, E., Plasma diffusion treatment and duplex treatment — recent development and new applications, *Surface and Coatings Technology*, 1995, p. 425-436.
- ⁶⁰ SPIES, H., J., LARISCH, B., HÖCK, K., BROSZEIT, E., SCHRÖDER, H.J., Adhesion and wear resistance of nitrided and TiN coated low alloy steels. *Surface and Coatings Technology*, 1995, p. 178-182.
- ⁶¹ HÖCK, K., SPIES, H. J., LARISCH, B., LEONHARDT, G., BUECKEN, B., Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components. *Surface and Coatings Technology*, 1996, p. 44-49.