

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

**NITRETAÇÃO DE UM AÇO H13 A BAIXAS PRESSÕES EM UM EQUIPAMENTO
IP35L/TECVAC**

Ricardo Callegari Jacques

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2005

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

**NITRETAÇÃO DE UM AÇO H13 A BAIXAS PRESSÕES EM UM EQUIPAMENTO
IP35L/TECVAC**

RICARDO CALLEGARI JACQUES
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2005

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André R. Froehlich, UNISINOS
Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha, UFRGS
Prof. Dr. Israel Baumvol, UCS

Prof. Dr. Antônio C. Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação a minha família, amigos e colegas de trabalho.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio e carinho prestados.

Ao Professor Dr. Afonso Reguly pela orientação e auxílio durante a execução desse trabalho.

Ao Professor Dr. Telmo Strohaecker por ter possibilitado a utilização do seu laboratório.

À toda a equipe lamefiana, em especial ao pessoal do GES por ter ajudado na preparação de amostras e pelas inúmeras discussões.

À banca examinadora por revisar e contribuir com este trabalho.

Aos Doutores Eduardo Tentardini e André Froehlich por terem me ajudado a utilizar o equipamento e pelas sugestões e discussões feitas.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À UFRGS por ter possibilitado a execução desse trabalho.

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	10
2.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	AÇO FERRAMENTA H13 PARA TRABALHO A QUENTE	12
2.2	NITRETAÇÃO	13
2.2.1	<i>Camada de Difusão</i>	<i>14</i>
2.2.2	<i>Camada de Compósitos</i>	<i>15</i>
2.3	NITRETAÇÃO A PLASMA	16
2.4	NITRETAÇÃO A PLASMA A BAIXAS PRESSÕES	20
2.5	PARÂMETROS DE PROCESSO	22
2.6	ADESÃO	27
2.7	TRATAMENTOS DUPLEX	30
2.8	FILMES FINOS	31
3.0	OBJETIVOS	32
4.0	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1	MATERIAL	33
4.2	EQUIPAMENTO	34
4.3	NITRETAÇÃO A PLASMA	34
4.3.1	<i>Preparação das amostras</i>	<i>34</i>
4.3.2	<i>Pré-Vácuo</i>	<i>35</i>
4.3.3	<i>Limpeza da Câmara</i>	<i>35</i>
4.3.4	<i>Sputtering</i>	<i>35</i>
4.3.5	<i>Aquecimento</i>	<i>35</i>
4.3.6	<i>Nitretação</i>	<i>36</i>
4.3.7	<i>Resfriamento</i>	<i>36</i>
4.4	CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA	36
4.4.1	<i>Metalografia</i>	<i>36</i>
4.4.2	<i>Microdureza</i>	<i>36</i>
4.4.3	<i>Difração de Raios X</i>	<i>37</i>
5.0	ESTUDO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E LIMITAÇÕES DA CÂMARA	38
6.0	GRUPO DE ENSAIOS I	41
6.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO GRUPO DE ENSAIOS I	41
6.2	RESULTADOS DO GRUPO DE ENSAIOS I	42
6.2.1	<i>Metalografia do Grupo de Ensaio I</i>	<i>42</i>
6.2.2	<i>Difração de Raios X do Grupo de Ensaio I</i>	<i>43</i>
6.2.3	<i>Microdureza do Grupo de Ensaio I</i>	<i>44</i>
6.3	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PRELIMINARES DO GRUPO DE ENSAIOS I	44
7.0	GRUPO DE ENSAIOS II	47

7.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO GRUPO DE ENSAIOS II.....	47
7.2	RESULTADOS DO GRUPO DE ENSAIOS II	47
7.2.1	<i>Metalografia do Grupo de Ensaios II</i>	47
7.2.2	<i>Difração de Raios X do Grupo de Ensaios II</i>	49
7.2.3	<i>Perfil de Microdureza do Grupo de Ensaios II</i>	49
7.3	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PRELIMINARES DO GRUPO DE ENSAIOS II	50
8.0	GRUPO DE ENSAIOS III.....	52
8.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	52
8.2	RESULTADOS DO GRUPO DE ENSAIOS III	52
8.2.1	<i>Metalografia do Grupo de Ensaios III</i>	52
8.2.2	<i>Difração de Raios X do Grupo de Ensaios III</i>	53
8.2.3	<i>Perfil de Microdureza</i>	54
9.	DIFICULDADES ENCONTRADAS E REPETIBILIDADE DE ALGUNS	
	RESULTADOS	57
10.0	CONCLUSÕES FINAIS	61
11.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
12.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Variação da dureza em função das condições de tratamento para diferentes aços ferramenta (ROBERTS 1998).	13
Figura 2.2: Diagrama de fase nitrogênio – ferro (RAMOS 2003).	14
Figura 2.3: Relação voltagem x corrente na produção de descargas incandescentes (TEICHMANN 2033)	17
Figura 2.4: Arranjo das regiões do plasma numa descarga incandescente. (TEICHMANN 2003).	18
Figura 2.5: Corrosão do substrato devido a falha do filme	27
Figura 2.6: Filme trinca sob efeito de carga pelo substrato ser macio	28
Figura 4.1: Microestrutura constituída de martensita revenida. Ataque Nital 3%.	33
Figura 4.2: Difratoograma de Raios X da barra de H13.	33
Figura 4.3: Dimensões internas da câmara de <i>Ion Plating</i>	34
Figura 4.4: Câmara de <i>Ion Plating</i> do LAMEF	34
Figura 4.5: Exemplo de preparação de amostra para microdureza.	37
Figura 5.1: Micrografia mostrando possível presença de uma camada negra.	40
Figura 5.2: Difração de raios X mostrando a presença de nitretos de ferro	40
Figura 6.1: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 100%N ₂ . Ataque Nital 3%. ...	42
Figura 6.2: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 76% N ₂ e 24% H ₂ . Ataque Nital 3%.	42
Figura 6.3: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 60%Ar + 40%N ₂ . Ataque Nital 3%.	42
Figura 6.4: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 37%N ₂ + 13% H ₂ + 50% Ar.	42
Figura 6.5: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 5%N ₂ e 95% H ₂ .	43
Figura 6.6: Difratoograma de Raios X das amostras nitretadas no ensaio I.	43
Figura 6.7: Perfil de microdureza das amostras nitretadas no ensaio.	44
Figura 7.1: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N ₂ de 2x10 ⁻³ mbar. Ataque Nital 3%.	48
Figura 7.2: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N ₂ de 2,9x10 ⁻³ mbar. Ataque Nital 3%.	48
Figura 7.3: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N ₂ de 4,5x10 ⁻³ mbar. Ataque Nital 3%.	48
Figura 7.4: Difratoograma de Raios X das amostras nitretadas no Grupo de Ensaio II.	49
Figura 7.5: Perfis de microdureza das amostras nitretadas no Grupo de Ensaio II.	50
Figura 8.1: Micrografia da amostra nitretada com a mistura de N ₂ +Ar. Ataque Nital 3%.	53
Figura 8.2: Micrografia da amostra nitretada com a mistura de N ₂ +H ₂ . Ataque Nital 3%.	53
Figura 9.1: Micrografia da amostra nitretada com o termopar protegido pelas miçangas	58
Figura 9.2: Micrografia da amostra nitretada com o termopar sem a proteção das miçangas.	58
Figura 9.3: Miçangas antes do tratamento de nitretação.	59
Figura 9.4: Miçangas após tratamento de nitretação.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2:1 Composição química típica de um aço H13.....	12
Tabela 2:2 Exemplos de Livre Caminho Médio a 25°C (WAITS 2000).....	20
Tabela 4: Composição Química da barra de aço H13.....	33
Tabela 6:1 Misturas gasosas utilizadas no Grupo de Ensaios I.....	41
Tabela 6:2 Resumo dos resultados obtidos no Grupo de Ensaios I.....	45
Tabela 8: Composição das misturas gasosas utilizadas no Grupo de Ensaios III.....	52

RESUMO

O tratamento duplex de nitretação a plasma e posterior deposição de TiN pode proporcionar um aumento na vida útil de ferramentas revestidas, já que a camada nitretada garante uma melhor adesão e maior capacidade de sustentação de carga. Essa melhoria ocorre desde que não haja a formação de uma camada contínua de nitretos de ferro, visto que esta é extremamente frágil, podendo causar o lascamento do filme protetor. A possibilidade de integração da nitretação a baixas pressões e posterior deposição de TiN em um processo contínuo se mostra interessante, pois possibilita a nitretação sem formação de camada de nitretos de ferro, eliminando assim uma etapa de polimento, diminuindo o grau de impurezas do revestimento e o tempo de processamento como um todo.

O objetivo desse trabalho é o estudo dos parâmetros de processo mais adequados para a nitretação a baixas pressões de um aço de trabalho a quente H13, de modo a preparar o substrato de forma efetiva para uma posterior deposição de TiN.

Diferentes temperaturas (faixa de 400-530°C), pressões e composições gasosas (misturas de N₂, N₂ + Ar e N₂+H₂) foram avaliadas por microscopia ótica, testes de microdureza e difração de raios X. Buscou-se a melhor condição de nitretação, caracterizada pela camada de difusão mais profunda, maior dureza superficial e não aparecimento de uma camada de nitretos de ferro.

Os resultados indicam que adições de argônio e hidrogênio não resultam na melhor condição de nitretação do aço H13, e que outros parâmetros que não haviam sido considerados como importantes, como rotação das amostras e proteção dos termopares com miçangas, têm grande efeito indireto no tamanho da camada nitretada. O melhor resultado obtido foi com os parâmetros de: temperatura 450°C, pressão total de N₂ de 2x10⁻³ mbar, termopares protegidos com miçangas, árvore de sustentação das amostras girando a duas e meia revoluções por minuto e filamentos de tungstênio novos.

ABSTRACT

Duplex treatment (nitriding and later film deposition) can improve the life of the treated tools, since the nitrided layer guarantees a better adhesion and higher capacity to sustain high loads. This improvement can be observed as long as the formation of a continuous layer of iron nitrides doesn't occur, since this layer is extremely brittle and may cause scaling of the film. The possibility to integrate low pressure nitriding and TiN deposition in a continuous process is interesting because it allows nitriding without the precipitation of iron nitrides, thus eliminating a polishing stage, decreases the degree of contamination and decreases the duration of the treatment as a whole.

The aim of this work is to study process parameters for low pressure nitriding of a H13 tool steel in order to prepare the substrate for a later TiN deposition.

Different temperatures (range 400-530°C), pressures and gas compositions (N_2 , $N_2 + Ar$ and N_2+H_2 mixtures) were analyzed using optical microscopy, microhardness indentation tests and X Ray diffraction. The study aimed for the best nitriding condition, characterized by the deepest diffusion layer, highest surface hardness and without the formation of iron nitrides.

Results indicate that hydrogen and argon additions do not produce the best nitriding condition for the H13 tool steel and that some other parameters that had not been previously considered as important, such as sample rotation and the use of ceramic protections for the thermocouples have a great effect in the nitrided layer.

The best result was found using the conditions of 450°C temperature, N_2 pressure equal to 2×10^{-3} mbar, thermocouples protected with ceramics, sample rotation of two and a half revolutions per minute and the use of brand new tungsten wires.

1.0 INTRODUÇÃO

O forjamento a quente e a injeção de alumínio são importantes processos para a produção de peças na indústria moderna. Esses processos são, no entanto, extremamente agressivos para as matrizes utilizadas, usualmente fabricadas com aço para trabalho a quente H13. As matrizes estão sujeitas a severas condições de desgaste, devido às altas pressões de contato e temperatura, o que resulta em grande dano à ferramenta por erosão, deformação plástica e fadiga mecânica e térmica (NAVINSEK 2001). Faz-se necessário, então, desenvolver um método para aumentar a vida útil das ferramentas, já que as paradas no processo para a reposição das mesmas acabam se tornando extremamente caras para a indústria.

Nos últimos anos, diversos processos de tratamentos de superfície foram disponibilizados à indústria. Esses tratamentos possuem diferentes características, sendo aplicados em diferentes setores conforme as propriedades obtidas. A fim de diminuir o desgaste de ferramentas, a nitretação a plasma é empregada sozinha ou combinada com uma deposição posterior de filmes finos, como o TiN, CrN e TiAlN, em um processo conhecido como *duplex*. Ambos tratamentos têm sido empregados com sucesso no aumento de vida útil e diminuição de dano ao ferramental, sendo que o segundo geralmente apresenta melhores resultados. A nitretação é utilizada para introduzir nitrogênio na matriz microestrutural da ferramenta, resultando em um gradiente de durezas que possibilita uma maior sustentação de cargas, enquanto que os filmes são depositados por apresentarem alta dureza, baixo coeficiente de fricção e resistência à corrosão. É necessário, no entanto, que em nenhum dos tratamentos ocorra lascamento tanto do filme quanto do substrato, uma vez que essas lascas, por serem muito duras, podem promover um aumento da taxa de erosão e corrosão do substrato. No caso da nitretação, não se deseja a formação de uma camada contínua de nitretos de ferro, pois eles são muito duros e frágeis e podem resultar em lascamento da camada nitretada ou lascamento de filmes depositados sobre a camada nitretada. Assim sendo, são feitos estudos de modo a

atingir condições que permitam a nitretação das matrizes sem a obtenção desses nitretos de ferro.

A nitretação a plasma a baixas pressões usando-se triodos possibilita um bom controle dos parâmetros de processo, sendo mais versátil do que as nitretações a plasma convencionais que utilizam maiores pressões e sistemas diodos. Num sistema triodo a baixa pressão, é possível se reduzir a pressão de nitrogênio de modo que não se obtenha formação de nitretos de ferro, o que só é possível nas nitretações de diodo a alta pressão através do controle da composição de misturas de nitrogênio e hidrogênio. Além disso, é possível se fazer uma nitretação a baixas pressões em triodo e se fazer a deposição de filmes finos num processo integrado, sem a necessidade de quebra de vácuo, resfriamento e troca de câmara.

O objetivo desse estudo é achar parâmetros que permitam a nitretação de um aço H13 a baixas pressões no equipamento de *Ion Plating* IP35L/TECVAC pertencente ao LAMEF, preparando o material de forma efetiva para ser um bom substrato para posterior deposição de filmes finos num processo integrado, de modo que não ocorra a formação de nitretos de ferro.

Como neste trabalho os tratamentos feitos foram baseados nos resultados dos testes e tratamentos anteriores, escolheu-se dividir os resultados em diferentes capítulos, sendo estes apresentados na ordem cronológica em que foram realizados. Assim sendo, cada capítulo intitulado Grupo de Ensaio apresenta uma breve explicação do porquê da escolha dos novos parâmetros de processo, os resultados obtidos, e as conclusões parciais. No final, é feito um fechamento de todos os ensaios realizados e são apresentadas as conclusões finais.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aço Ferramenta H13 para trabalho a quente

Os aços de forjamento a quente são comumente utilizados em matrizes de forjamento e injeção de peças, tendo sido desenvolvidos para a indústria de injeção de peças em alumínio. Esses aços possuem uma grande temperabilidade, pequena alteração dimensional na têmpera, pouca tendência de lascamento no resfriamento, resistência à erosão por alumínio, resistência à fadiga térmica e um razoável conteúdo de elementos de liga e custo. As características principais do aço H11 e sua família são a sua alta tenacidade e resistência ao choque. Apesar da sua dureza a quente ser menor do que a de outros tipos de aços para trabalho a quente, a alta tenacidade os torna preferíveis de serem utilizados para a maioria das operações de trabalho a quente, especialmente quando as matrizes são resfriadas com água ou com algum outro meio refrigerante. Aplicações típicas incluem matrizes de injeção de alumínio, zinco, e magnésio, forjamento de placas, insertos, punções, ferramentas de extrusão a quente, matrizes e lâminas para trabalho a quente. Alguns aços dessa família já foram utilizados para partes estruturais que necessitavam de um alto limite de resistência. A Tabela 2.1 mostra a composição química típica de um aço ferramenta para trabalho a quente H13.

Tabela 2.1 Composição química típica de um aço H13.

Tipo	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%V	%Fe
H13	0.32-0.45	0.2-0.5	0.8-1.2	4.75-5.5	0.3 max	1.1-1.75	0.80-1.20	Bal

Existe uma grande gama de durezas possíveis de serem obtidas via tratamentos térmicos para esses aços, conforme pode ser observado na Figura 2.1. A faixa de dureza mais comum de emprego do aço H13 vai de 44 até 50 HRC, sendo a dureza de 46 HRC mais comum para matrizes de injeção de alumínio e durezas de 50 HRC para matrizes de

forjamento. A microestrutura típica desse aço para essas aplicações consiste de martensita revenida com carbeto dispersos na matriz.

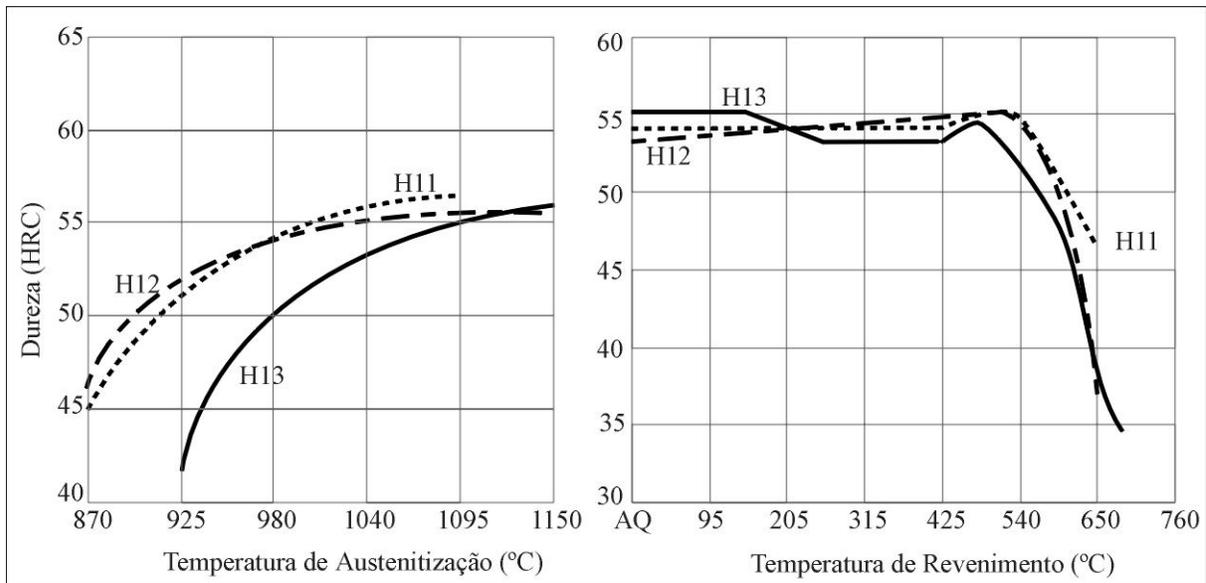


Figura 2.1: Variação da dureza em função das condições de tratamento para diferentes aços ferramenta (ROBERTS 1998).

2.2 Nitretação

A nitretação é um processo físico-químico termicamente ativado que consiste na difusão de nitrogênio para dentro de um substrato metálico, efetivamente aumentando a sua dureza superficial. Esse aumento na dureza se deve à distorção do reticulado cristalino devido à presença do nitrogênio intersticial e pela formação de carbeto, nitreto e carbonitretos que precipitam na matriz e que são muito duros. A concentração de nitrogênio na matriz e a quantidade de precipitados presentes irão influenciar no aumento da dureza.

A camada nitretada pode se apresentar na forma de uma camada de difusão apenas, ou na forma de uma camada de compósitos e uma camada de difusão. A camada de compósitos se localiza na superfície da peça e se forma quando a concentração de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro e se caracteriza por ser muito dura, porosa e possuir uma baixa tenacidade. Por ser mais clara do que a camada de difusão quando observada no microscópio ótico, essa zona também é conhecida como Camada Branca. A camada de difusão consiste principalmente de nitrogênio em solução sólida com alguns

precipitados, e se apresenta na forma de um gradiente, onde a maior concentração de nitrogênio está próxima da superfície da peça, diminuindo à medida que se aproxima do núcleo.

2.2.1 Camada de Difusão

A camada de difusão é uma zona que se apresenta na forma de um gradiente de concentrações de nitrogênio que vai desde aproximadamente zero, perto do núcleo da peça, crescendo na direção da superfície até aproximadamente 5,7% em peso, conforme a Figura 2.2. Ela se caracteriza pelo nitrogênio estar em solução sólida na matriz do ferro (podendo aparecer na forma de pequenos precipitados), distorcendo o reticulado cristalino e induzindo tensões que acabam por aumentar a dureza do material.

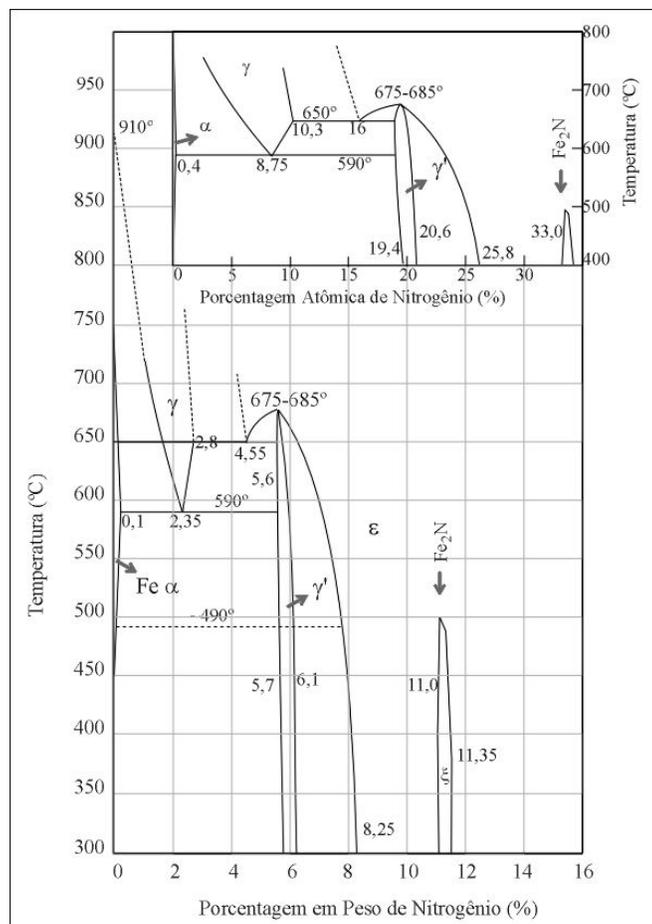


Figura 2.2: Diagrama de fase nitrogênio – ferro (RAMOS 2003)

O tamanho da camada de difusão obedece às leis da difusão e dependerá principalmente da composição química (elementos formadores de nitretos como Al, Ti, Cr, Mo, V, W e Nb inibem a difusão do nitrogênio) do aço e de fatores como concentração de nitrogênio na superfície, do tempo e da temperatura, de acordo com as equações (CALLISTER 2000) (1) e (2).

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

$$D = D_0 \times \operatorname{EXP}\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde:

C_x = Concentração na distância x
 C_s = Concentração na superfície
 C_0 = Concentração inicial
 erf = função erro (tabelada)
 t = tempo
 x = distância

D = Coeficiente de difusão
 D_0 = pre-exponencial independente da temperatura
 R = constante dos gases
 Q_d = energia de ativação para a difusão
 T = temperatura

Uma vez que a difusão depende exponencialmente da temperatura, pequenos aumentos da temperatura de trabalho podem resultar em grandes diminuições do tempo de tratamento.

2.2.2 Camada de Compósitos

A camada de compósitos pode ser formada por diferentes nitretos. A menos que exista grande concentração de elementos de liga, os nitretos de ferro serão os mais comuns. O primeiro deles, γ' , aparece quando a concentração de nitrogênio excede a solubilidade do mesmo no ferro. Esse nitreto possui uma composição estequiométrica Fe_4N e se apresenta na forma de uma célula unitária cúbica de face centrada. Quando a concentração de nitrogênio ultrapassa 6% (em peso), os nitretos γ' começam a se decompor e formam nitretos ϵ , de estrutura hexagonal e composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3,2$). Maiores concentrações de nitrogênio, 11% em peso, resultam na formação de nitretos ξ , de composição estequiométrica Fe_2N e com uma célula unitária ortorrômbica (TEICHMANN 2002).

Quando ocorre a presença de elementos de liga, nitretos como o CrN , Cr_2N , TiN e outros podem precipitar, sendo que os nitretos de Cr são muito comuns de serem vistos em aços inoxidáveis.

2.3 Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma só foi empregada comercialmente a partir da década de 70, apesar de ter sido descoberta em 1920. Essa técnica possui várias vantagens em comparação com as outras (gasosa e de banho de sais): possibilita total automação do processo, assegura alta repetibilidade dos resultados, não é um processo poluente, possibilita a seleção do tipo e tamanho das camadas nitretadas, tem baixo custo de energia, utiliza menores temperatura e tempos de processo (RAMOS 2003). Além disso, ela possibilita a nitretação de materiais que formam camadas de óxido protetoras, como o alumínio e aços inoxidáveis, que são difíceis de serem nitretados por outros métodos.

Nesse processo, os componentes são colocados em uma câmara com uma atmosfera controlada, e é gerada uma diferença de potencial entre o cátodo (peças) e o ânodo (carcaça da câmara). Como o gás se encontra parcialmente ionizado devido à presença de raios cósmicos na atmosfera, essa diferença de potencial irá gerar um plasma controlado, onde um campo elétrico intenso fará elétrons serem emitidos da base, ionizando o gás nitretante. Os íons positivos gerados são atraídos para a peça, fazendo com que ocorra adsorção e difusão de nitrogênio e emissão de novos elétrons, ou seja, o plasma é auto-sustentável desde que a diferença de potencial seja mantida.

Os principais fenômenos observados são relatados a seguir:

- (i) Bombardeio da superfície: a partícula, ao sofrer impacto com a superfície, irá converter parte da sua energia em calor e pode: emitir elétrons, implantar íons no substrato, gerar colisões em cascata que ocasionam rearranjos estruturais e ejeção de um ou mais átomos e, por fim, refletir;
- (ii) Pulverização (*sputtering*^{*}): ocorre no cátodo por transferência de momento entre as partículas incidentes e os átomos do substrato, causando a ejeção dos mesmos;
- (iii) Retropulverização: os átomos ejetados podem se combinar com nitrogênio, formar nitretos e depositar na superfície;

* Daqui em diante será utilizado o termo *sputtering*. A razão dessa utilização se encontra no Anexo 1.

- (iv) Adsorção: o nitrogênio atômico pode ser obtido pela dissociação das moléculas ao atingirem a superfície ou podem reagir com o ferro na superfície, gerando compostos do tipo Fe_xN que são adsorvidos pelo substrato;
- (v) Difusão: devido ao bombardeio iônico, átomos da superfície são arrancados, produzindo vazios, facilitando assim a migração de íons de nitrogênio para dentro da peça, uma vez que a concentração de nitrogênio dentro da peça é menor do que fora.

A curva presente na Figura 2.3 mostra a relação entre a voltagem e a corrente na produção de descargas incandescentes. A região de interesse para a nitretação a plasma se situa na zona de incandescência anômala, entre os pontos E e F.

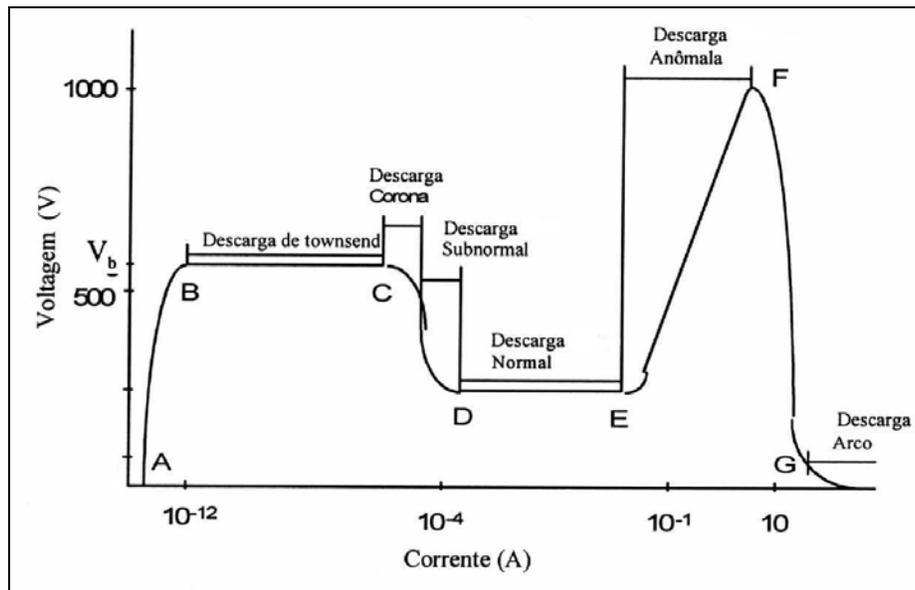


Figura 2.3: Relação voltagem x corrente na produção de descargas incandescentes (TEICHMANN 2003)

As descargas de Townsend e Corona possuem correntes muito fracas e são de pouco interesse. A região de luminescência normal possui densidade de corrente muito baixa e também é de pouco interesse. Na região de descarga de arco, ocorre um aumento localizado da densidade da corrente para voltagens muito baixas, fazendo com que ocorra aumento local de temperatura e podendo fazer alterações microestruturais e ocasionalmente fusão localizada. Na

região de incandescência anômala, o aumento da voltagem leva a um aumento controlado da corrente.

A descarga incandescente tem um arranjo distinto de quatro regiões entre o cátodo e o ânodo: a do cátodo, a da incandescência negativa, a da coluna positiva e a do ânodo, como pode ser observado na Figura 2.4. As duas zonas mais importantes para a nitretação a plasma são a do cátodo e a da incandescência negativa, pois é nessas regiões que ocorrem os fenômenos responsáveis pelo processo nitretante.

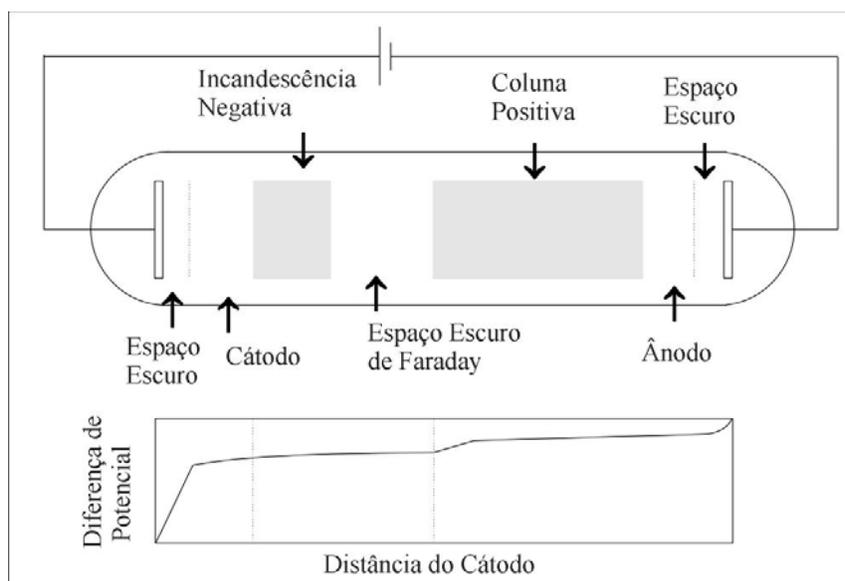


Figura 2.4: Arranjo das regiões do plasma numa descarga incandescente. (TEICHMANN 2003)

No cátodo ocorrem os fenômenos de emissão de elétrons secundários, dissipação de calor, emissão de radiação eletromagnética, *sputtering* da superfície, deposição de nitretos e adsorção e difusão de nitrogênio. A região do cátodo é subdividida em luminescência do cátodo e região de espaço escuro, cujo tamanho varia de acordo com o tipo de gás, pressão e outros fatores, conforme será visto mais adiante. Essa região é caracterizada por um intenso campo elétrico pelo qual os elétrons e os íons são acelerados, podendo ocorrer transferência de carga, e é onde ocorre a maior queda do potencial da descarga.

O campo elétrico decresce linearmente desde o cátodo até a região de incandescência negativa. Esta é a região mais luminosa da descarga, e sua intensidade decresce suavemente na direção do espaço escuro de Faraday, onde fica difusa. A luminosidade é causada por elétrons

energéticos que, ao alcançarem o fim do espaço escuro do cátodo atingindo máxima energia, colidem com o gás causando excitação e ionização. A intensidade da ionização decresce gradualmente até a margem do espaço escuro de Faraday, e se deve à perda de energia dos elétrons que colidem com o gás. Os principais fenômenos que acontecem na região do cátodo e na região de incandescência negativa são descritos a seguir:

- (i) Emissão de elétrons secundários: o bombardeio de íons, neutros e fótons na superfície do cátodo irá emitir elétrons que auxiliarão na excitação do gás, gerando mais íons e, conseqüentemente, mais elétrons num processo auto-sustentável;
- (ii) Ionização e excitação do gás: os elétrons secundários emitidos são acelerados pela diferença de potencial e em sua trajetória na direção do ânodo, colidem com moléculas do gás excitando-as. As moléculas ionizadas são atraídas para o cátodo por forças eletrostáticas e acabam gerando elétrons secundários ao bombardear o cátodo;
- (iii) Transferência de cargas: um íon que chega na interface da incandescência negativa e do espaço escuro do cátodo será acelerado e atingirá o cátodo com energia máxima se não sofrer colisões no caminho. Ao colidir com uma molécula ou íon, ele perde energia cinética e pode transferir sua carga, como demonstrado na equação (3), em que um íon colide com um neutro, transferindo a sua carga;



- (iv) Dissipação de calor: os íons que incidem no cátodo dissipam 90% da sua energia sob a forma de calor, promovendo aquecimento do cátodo. Esse é a principal forma de aquecimento do substrato em descargas de diodo sem aquecimento auxiliar. O restante da energia é dissipada para íons refletidos, átomos arrancados e por radiação;
- (v) Emissão de radiação eletromagnética: a molécula excitada está em um estado instável, ela tende a retornar para o seu estado fundamental. Isso ocorre através do decaimento dos elétrons a estados inferiores, resultando na emissão de fótons;
- (vi) *Sputtering*, adsorção e difusão do nitrogênio.

2.4 Nitretação A Plasma A Baixas Pressões

2.4.1 Vácuo

Enquanto que a nitretação a plasma convencional trabalha com pressões da ordem de 1 a 10 mbar, a nitretação a baixa pressão trabalha com pressões que vão da ordem de 10^{-2} mbar até 10^{-4} mbar. Assim, a quantidade de moléculas presente no vácuo da nitretação a baixa pressão é bem menor, e o Livre Caminho Médio é maior.

O Livre Caminho Médio (λ) é a distância média que uma molécula, átomo ou partícula irá viajar antes de se chocar com uma outra molécula (WAITS 2000). Existe 37% de chance de que ocorra uma colisão na distância de um livre caminho médio. O livre caminho médio irá depender basicamente da quantidade de moléculas presente no ambiente e do seu tamanho. A Tabela 2.2 exemplifica alguns casos.

Tabela 2:2 Exemplos de Livre Caminho Médio a 25°C (WAITS 2000)

Pressão (Torr)	Livre Caminho Médio a 25°C	
	Molécula de Água (u.m.a. 18)	Átomo de Hélio (u.m.a. 2)
10^{-4}	34 centímetros	150 centímetros
10^{-6}	34 metros	150 metros
10^{-9}	34 quilômetros	150 quilômetros

2.4.2 Aspectos das Descargas Luminescentes

FANCEY (1987) estudou alguns aspectos de descargas incandescentes e a distribuição de energias (em atmosferas de argônio puro) e comenta o trabalho de Davis e Vanderslice, onde foi demonstrado que os fatores que governam a distribuição de energias de íons e nêutrons que chegam ao cátodo são o tamanho da região de espaço escuro (L) e o livre caminho médio para colisões de transferência de carga (λ) para um campo linear. FANCEY (1987) ainda cita que Rickards, mais tarde, modificou esse modelo para outras distribuições de campo adicionando outras variáveis, mas chegou a conclusão que o valor de L/λ era o que tinha a maior influência sobre a distribuição das energias. Assim, a redução de L/λ produz um

espectro de energia no qual uma maior proporção de íons tem energias perto do máximo, uma vez que redução do fator significa:

- (i) Uma menor região de espaço escuro, que é a principal região onde os íons e moléculas são acelerados;
- (ii) Um maior livre caminho médio, assim a tendência de transferência de carga e perda de energia é menor;
- (iii) Um menor número de átomos, assim a tendência de transferência de carga e perda de energia é menor.

Assim sendo, se existe uma necessidade dos íons ultrapassarem uma certa energia mínima crítica, pode-se ter uma melhor formação de filmes ou reações na superfície da amostra através da redução de L/λ .

Segundo FANCEY (1987), L irá depender tipicamente da corrente aplicada no cátodo, permissividade do vácuo, carga iônica da espécie em questão, massa do íon e da queda da voltagem, de acordo com a equação de Child-Langmuir. Assim sendo, diferentes sistemas terão diferentes tamanhos de região de espaço escuro, sendo que um sistema triodo de descarga com um filamento negativo terá um menor L e uma menor relação L/λ quando comparado com um sistema de triodo com eletrodo positivo e com um diodo, como demonstrado por FANCEY (1987) em seus resultados de nitretação. Um sistema com triodo, então, resultaria num maior número de íons chegando no substrato com energia perto do máximo, e seria mais efetivo para tratamentos do que sistemas díodos, fato esse confirmado por KORHONEN (1983a) e LIANG (2001) em seus resultados.

KORHONEN (1982b) também fez estudos sobre as possíveis diferenças entre nitretações em diferentes sistemas, e afirma que a descarga incandescente é fortemente afetada pela pressão e pelo uso de um filamento aquecido. “A baixas pressões, a descarga incandescente se torna muito difusa e consiste de uma região de camada do cátodo apenas. Quando a pressão é aumentada, a região de espaço escuro e a de incandescência negativa se tornam visíveis. Isto se parece com as descargas incandescentes encontradas na indústria. Se um filamento quente é utilizado, a descarga muda ainda mais. Ela se torna mais difusa e se espalha até ocupar toda a câmara.”

2.4.3 Vantagens e Desvantagens

Em sistemas diodos a alta pressão, a temperatura é resultante da pressão utilizada e voltagem aplicada à peça. Em sistemas triodos, a temperatura é o resultado da pressão de trabalho, voltagem aplicada às peças e da corrente imposta ao filamento, uma vez que o filamento emite elétrons e ajuda a ionizar o gás. No sistema triodo, é possível se utilizar diferentes pressões, ou diferentes voltagens para uma mesma temperatura. Assim, o sistema triodo é o mais versátil, pois a temperatura se torna uma variável independente, e pode-se trabalhar com diferentes temperaturas, pressões e voltagens, enquanto que no sistema diodo a temperatura depende de um potencial aplicado nas peças sob uma determinada condição de pressão.

Para se fazer uma nitretação a baixas pressões em sistemas de diodo, muitas vezes é necessária a utilização de uma voltagem muito elevada e o emprego de gases de apoio como o Ar para se atingir a temperatura desejada. Sistemas de diodo são mais comumente utilizados em pressões mais elevadas (1-5mbar) e com a utilização de misturas gasosas de hidrogênio e nitrogênio, que serão discutidas em outro capítulo.

2.5 Parâmetros de Processo

2.5.1 Temperatura

A temperatura irá influenciar na profundidade da camada nitretada e na possível formação de nitretos. Olhando-se a equação (2), nota-se que quanto maior a temperatura, maior o coeficiente de difusão de uma dada espécie num substrato. Assim sendo, quanto maior a temperatura, maior será a camada nitretada obtida. Existe, no entanto, uma tendência de formação de nitretos de ferro quanto maior for a temperatura de trabalho (FROEHLICH 2003). Deve-se escolher a temperatura de tratamento baseado nesses dois fatos. Temperaturas típicas de nitretação a plasma se encontram em uma faixa de 380°C até 550°C.

2.5.2 Tempo

A duração do tratamento é um dos fatores que irá indicar a quantidade de nitrogênio que irá efetivamente difundir para dentro da peça. Quanto maior o tempo em temperatura na

câmara, maior a será a camada nitretada, como pode ser visto na equação (1). Tempos típicos de nitretação a plasma incluem tratamentos que duram desde 30 minutos até 20 horas.

Para o H13, em faixas de temperatura de 400 a 550°C, é comum se utilizar tempos de 1 a 3 horas, resultando em camadas de 10 a 60 microns. A literatura (FROEHLICH 2003) cita que em alguns casos onde normalmente não apareceria camada de nitretos, isso pode ocorrer se a peça é tratada por muito tempo.

2.5.3 Composição Gasosa

É necessário um grande cuidado ao se avaliar o papel de diferentes misturas gasosas na nitretação, uma vez que o efeito dos gases adicionados ao nitrogênio varia de acordo com o sistema de descarga luminescente. Enquanto que adições de hidrogênio comprovadamente fornecem maiores profundidades de camada para sistemas diodo a alta pressão, isso não ocorre necessariamente para sistemas triodo, como veremos adiante. Os resultados de diferentes misturas gasosas vão depender também do tipo de aço que está sendo utilizado. Deve se ter em mente que são arriscadas as comparações a nitretações feitas com aços inoxidáveis, onde é necessário que se quebre a camada de óxidos passivada e onde pode ser necessária a presença de hidrogênio e argônio, com nitretações feitas com aço carbono, onde isso não é necessário.

LEYLAND (1990), ao estudar a natureza de um plasma de nitrogênio puro para nitretar um aço H13, descobriu que a natureza do íon predominante na nitretação é dependente do sistema de descarga luminescente. Para sistemas diodo dc, o íon incidente predominante é o N^+ e a distribuição de energia dos íons que chegam no substrato é muito ampla. Sendo assim, apesar da voltagem do cátodo ser $-2kV$, a energia média dos íons é muito baixa. No caso de sistemas de triodo dc, o íon incidente é o N_2^+ , a faixa de energia dos íons é mais estreita, resultando em íons com energia média mais próxima do valor máximo e o perfil de durezas obtido é dependente da voltagem aplicada ao cátodo. Assim sendo, se for necessário que uma barreira de energia seja quebrada, a nitretação com triodo é mais efetiva do que a com diodo.

KARAKAN (2003), trabalhado num sistema diodo a alta pressão e aço 5140, afirma que adições de hidrogênio são mais efetivas do que adições de argônio à mistura, e o aumento da concentração de hidrogênio na mistura (mantendo-se pressão total constante) promove um aumento na profundidade da camada nitretada. KARAKAN (2003) diz que o argônio auxilia

na formação da camada de compósitos, e que adições de 20% no mínimo devem ser feitas para ser notada alguma diferença na dureza. Deve-se observar, no entanto, que as camadas nitretadas mais profundas foram observadas para misturas de N_2+H_2 , sem argônio. SANCHETTE (1997), ao contrário de KARAKAN (2003), obteve maiores taxas de nitretação quando adicionou Ar à mistura de trabalho N_2+H_2 para um sistema diodo a alta pressão e amostras feitas de aços M2 e H13.

WALKOWICZ (2003) trabalhando com um sistema diodo e fonte pulsada, a alta pressão, e mantendo pressão total constante, obteve a maior densidade de elétrons no plasma para uma mistura de N_2 (75%) e H_2 (25%) e não para misturas mais ricas em H_2 . Ele afirma que as principais espécies fornecedoras de nitrogênio são N_2^+ e N_2 neutro. LEYLAND (1990), ao contrário, encontrou que as espécies presentes em sistemas diodos eram principalmente N^+ . Nota-se, no entanto, que LEYLAND (1990) utilizou misturas de nitrogênio puro, ao contrário de WALKOWICZ (2003).

Considerando que a seção de choque do hidrogênio é consideravelmente menor do que a do nitrogênio, a adição de hidrogênio no plasma faz com que, para uma pressão constante, i.e. diminuição conseqüente da quantidade de nitrogênio, exista uma menor chance de que um íon N_2^+ vá sofrer uma colisão, transferir a sua carga e se dissociar em espécies N^+ . Assim, adições de H_2 estariam simulando um regime intermediário entre a alta pressão e a baixa pressão, o que condiz com alguns dos resultados encontrados em laboratório, onde amostras nitretadas num sistema diodo com atmosfera de nitrogênio (5%) e hidrogênio (95%) possuíam aproximadamente a mesma profundidade de camada do que amostras nitretadas em sistemas triodo em atmosferas de nitrogênio puro (para uma mesma temperatura e tempo).

Uma outra consideração que se deve fazer é a de que enquanto alguns autores mantêm a pressão total do sistema constante, outros mantêm a pressão parcial de nitrogênio constante, ao fazerem adições de hidrogênio na mistura. Assim, o fato de que MA (2001) fez nitretações sem obtenção de camada branca para uma mistura de N_2 (25%)+ H_2 (75%) e obteve camadas brancas para misturas de N_2 (50%) e H_2 (50%) pode não ser devida a uma diminuição da concentração de hidrogênio, mas sim a um aumento da pressão parcial de nitrogênio, uma vez que MA (2001) manteve a pressão do sistema constante.

FANCEY (1995a) fez estudos em sistemas diodos e triodos com nitrogênio puro e misturas de nitrogênio mais argônio. Ele obteve resultados que indicam que quanto menor a pressão de nitrogênio, menor a razão de neutros N/N_2 e que essa razão não é linear para um sistema de triodo com atmosfera de nitrogênio puro. Quando as misturas de nitrogênio mais argônio foram utilizadas no sistema triodo, ele descobriu que a razão de neutros N/N_2 exibe um comportamento diferente, e que o mínimo da curva (razão 0,1) não se localiza perto da menor pressão de nitrogênio. Assim sendo, o argônio agiria de forma a dificultar a presença de neutros do tipo N_2 . Para um sistema de diodo, um outro comportamento ainda é observado.

KUMAR (2000) fez estudos a baixa pressão e com uma fonte de radiofrequência e descobriu que adições de hidrogênio numa faixa de 5-50% aumentaram a profundidade da camada nitretada comparada com nitretações a nitrogênio puro, mas que adições de 75% diminuíram a profundidade da camada. Ele observou que a adição de hidrogênio diminui a concentração de espécies nitretantes, sobretudo para concentrações de H_2 maiores do que 10%. Ele atribui o fato das adições de 15 a 50% de H_2 terem resultado em camadas maiores do que em nitrogênio puro a possíveis efeitos que o hidrogênio tenha na superfície do material, o que é bem razoável, uma vez que ele utilizou aço inoxidável austenítico, onde é necessário se quebrar a camada passivada de óxidos para que ocorra nitretação.

PRIEST (2001) fez experimentos com pré-tratamentos com H_2 puro seguido de nitretação com N_2 puro e nitretações sem pré-tratamentos com misturas N_2+H_2 . Ele obteve as maiores camadas e maiores durezas para a nitretação sem pré-tratamento e com misturas de N_2 (75%)+ H_2 (25%). PRIEST (2001) argumenta que o H_2 auxiliaria a nitretação através de limpeza química da superfície (remoção de óxidos), ionização secundária das moléculas de nitrogênio, liberação de um nêutron excitado que ao atingir o cátodo com suficiente energia, pode liberar elétrons para a atmosfera, e também sugere que o hidrogênio pode ajudar a difusão do nitrogênio dentro da peça.

HIROHATA (2001) trabalhou com diferentes misturas de N_2+H_2 em um sistema de micro-ondas a baixa pressão, mantendo a pressão total constante, e descobriu que a intensidade de íons N_2^+ aumentou com o aumento de concentração de H_2 na câmara, atingiu um máximo para uma razão de pressões P_{H_2}/P_{N_2} de 0,5 e depois começou a decair. Ele argumenta que pequenas adições de hidrogênio aumentam a quantidade de elétrons

produzidos, ajudando a ionizar o nitrogênio, mas que a quantidade de nitrogênio que colide com íons e elétrons diminui quanto maior a quantidade de hidrogênio, existindo assim, uma razão ideal onde se tem uma otimização dos dois fenômenos concorrentes. No entanto, FANCEY (1995b) fazendo experimentos em sistemas triodo, obteve resultados que vão contra a idéia de HIROHATA (2001) que o hidrogênio poderia ajudar a ionizar o nitrogênio. Ele obteve os maiores resultados de dureza para uma mistura de nitrogênio puro, e os menores valores de dureza para a mistura com adições de hidrogênio.

Existem ainda estudiosos que tentam explicar o efeito da adição de H₂ usando outra linha de raciocínio. EGERT (1999) fez estudos sobre a descarbonetação de aços submetidos a plasma com diferentes misturas gasosas, e afirma que ela pode ser benéfica ou não para a nitretação. A remoção de carbono superficial aumenta a difusão de nitrogênio para dentro da peça, mas pode se tornar um problema se ela atingir espessuras maiores do que a espessura da camada nitretada pois irá ocorrer uma queda da dureza nessa região. Hidrogênio quando colocado em grandes quantidades pode ocasionar descarbonetação através da formação de radicais CH₃, o mesmo ocorrendo com oxigênio que, em quantidades de até 3%, acaba formando CO₂ que vai para a atmosfera.

Apesar da nitretação a plasma ser mais comumente feita com nitrogênio, pesquisadores como LIANG (2001) utilizam NH₃ como gás nitretante. Para este trabalho, no entanto, serão apenas estudados nitrogênio puro, e adições de argônio e hidrogênio.

2.5.4 Potencial ligado às Peças

Considerando que a nitretação consiste de nêutros e de cargas positivas (íons de nitrogênio) sendo atraídas para as peças que estão ligadas num potencial negativo, é apenas razoável se esperar que diferentes potenciais irão resultar em diferentes resultados. Uma vez que a quantidade de energia que é transferida da molécula para a peça é dependente da diferença de potencial entre a peça e a câmara, a nitretação pode ser mais efetiva quanto maior for o potencial. LEYLAND (1990) confirma essa suposição e prova com seus resultados que isso muitas vezes acontece para sistemas triodo. Esse fato também foi observado por HIROHATA (2001).

2.5.5 Sputtering e outros fatores

Além dos fatores anteriormente citados, existem outras variáveis, como tempo de *sputtering* e limpeza dos substratos via agentes químicos, que resultam em diferenças de adesão de filmes (KOSKY 1996) finos e diferentes tamanhos de camada nitretada (PRIEST 2001). Também são citados fatores como geometria da câmara e distância das peças aos filamentos de tungstênio.

2.6 Adesão

Um filme fino só protegerá efetivamente o substrato sobre o qual ele foi depositado se ele não lascar expondo, assim, o substrato. Ou seja, é necessária uma ótima adesão entre o filme e o substrato. Em aplicações onde a atmosfera à que o equipamento tratado está submetido é extremamente agressiva e corrosiva, trincas no filme podem acelerar o processo de corrosão localmente. Uma vez que o filme é mais inerte do que o substrato, o substrato é atacado preferencialmente e ocorre uma corrosão sub-superficial (Figura 2.5), que pode fazer o filme lascar. Se o filme chega a lascar, ele pode ajudar a erodir o substrato e diminuir a vida útil da ferramenta.

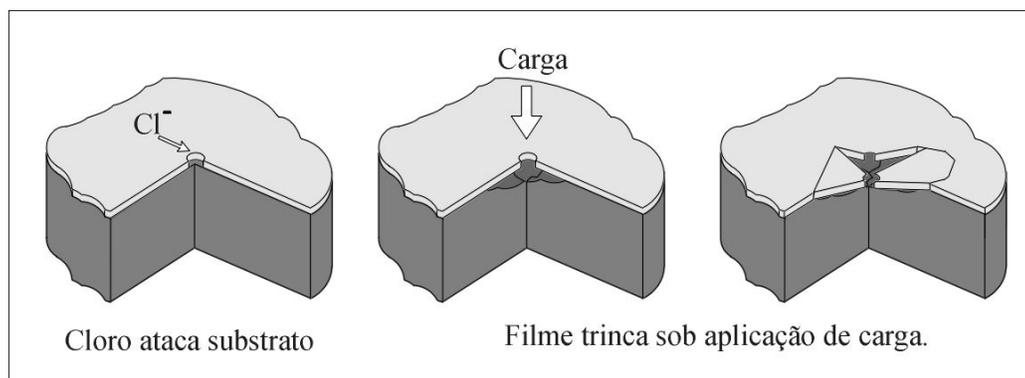


Figura 2.5: Corrosão do substrato devido a falha do filme

Uma boa adesão entre filme e substrato irá depender de uma grande gama de fatores, desde a limpeza adequada do substrato até a natureza química do filme. Considerando-se que se tem um substrato livre de impurezas e sujeira, alguns dos fatores que são mais comumente

trabalhados e controlados são: a rugosidade do substrato, tensões residuais, dureza do filme e substrato, fases presentes e parâmetros de deposição do filme.

Ao contrário de revestimentos mais espessos, onde pode ocorrer um ancoramento mecânico devido a uma maior área de contato filme-substrato, a adesão de filmes finos é prejudicada quando a rugosidade é alta. O substrato deve possuir uma rugosidade no mínimo menor do que a espessura do filme (CHOWDHURY 1999), do contrário não é possível se garantir que o filme está protegendo o substrato, além de existirem trabalhos que relatam que alta rugosidade resultam em filmes porosos e pouco aderentes (SPIES 1993, HÖCK 1996, MATTOX 1996).

Substratos muito macios, nos quais são depositados filmes muito duros, acabam cedendo quando sujeitos a tensões muito altas, fazendo com que o filme lasque e não proteja mais a peça (“efeito casca de ovo”, demonstrado na Figura 2.6).

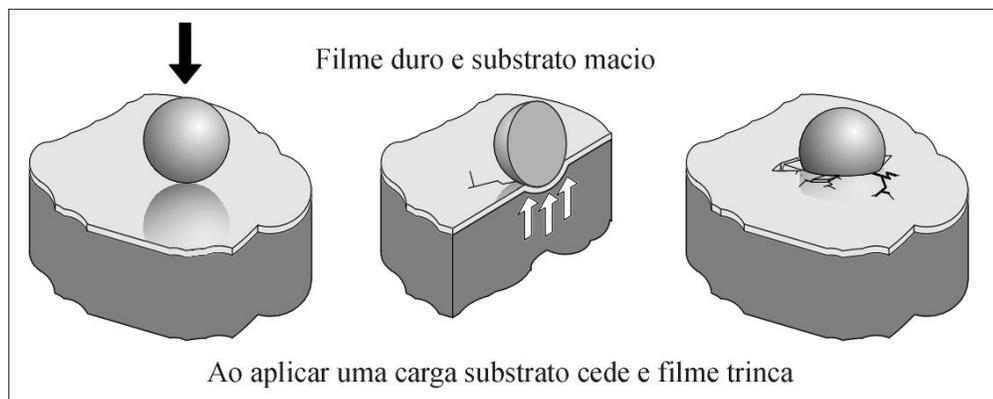


Figura 2.6: Filme trinca sob efeito de carga pelo substrato ser macio

Deseja-se, tipicamente, que o substrato forneça sustentação de carga (MATTOX 1996) e para isso a nitretação do aço tem um papel importante. Um gradiente de durezas é formado quando a peça é nitretada, com a maior dureza na superfície e a menor dureza na região próxima ao núcleo, e ele acaba atuando como uma espécie de amortecedor para cargas impostas ao conjunto. Esse efeito se observa quando existe camada de difusão, e pode não ocorrer caso exista uma camada contínua de nitretos de ferro na superfície da peça, uma vez que essa camada de nitretos é frágil.

Muitas vezes, durante a nitretação de aços, ocorre a formação de uma camada de nitretos, quando a concentração de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade do aço, conhecida como Camada Branca por ter uma aparência clara quando observada em microscópio ótico. Os nitretos mais comumente encontrados são os de ferro, Fe_{2-3}N e Fe_4N , mas muitas vezes aparecem nitretos de outros metais, como CrN , dependendo da composição química do aço. Esses nitretos são extremamente duros e formam uma camada porosa e de baixa tenacidade na superfície da peça. Para aplicações onde é necessária uma alta resistência ao desgaste e não é necessária uma alta tenacidade, a camada branca é muitas vezes utilizada.

No entanto, essa camada de compostos não é desejada quando é feita uma deposição posterior de filmes finos por prejudicar a adesão do mesmo ao substrato. Quando o conjunto é submetido a altas pressões de contato, ou choque, a camada branca acaba trincando, e o filme lasca, expondo o substrato e diminuindo a vida útil da ferramenta. Apesar de alguns poucos autores defenderem que a camada branca ajuda na sustentação de carga, a grande maioria (BUECKEN 1994, SANCHETTE 1997, NAVINSEK 2001, MA 2001, SPIES 1993, HÖCK 1995 e 1996, WALKOWICZ 1999) obteve resultados em que a essa camada é prejudicial para a adesão do filme. É comum o procedimento de polimento para retirada da camada branca (FROELICH 2003, KARAKAN 2003) antes de se fazer a deposição de filmes finos.

A nitretação a plasma (sobretudo a baixas pressões com sistemas triodo) aparece como solução para esse problema, uma vez que através do controle da temperatura de processo, pressão, tempo e composição gasosa é possível se obter camadas nitretadas sem a presença da camada branca.

Um outro fenômeno que se observa quando se faz a deposição de filmes finos em peças que possuam camada de nitretos, e até mesmo em nitretações feitas em altas temperaturas, é a desestabilização desses nitretos e formação de uma camada negra (*black layer*) pobre em nitrogênio, constituída basicamente de ferrita, que é muito mais macia e que não fornece sustentação de carga (BUECKEN 1994, WALKOWICZ 1997, DINGREMONT 1993). A fim de evitar a desestabilização desses nitretos, as temperaturas de tratamento não devem ultrapassar 550°C . De acordo com WALKOWICZ (1997 e 1999), essa temperatura pode baixar até 350°C quando Ar é utilizado no tratamento.

2.7 Tratamentos Duplex

O tratamento duplex de nitretação e posterior deposição de filmes finos comprovadamente traz melhoras para a adesão do filme (KORHONEN 1983a, YILBAS 2000), aumentando a resistência ao desgaste (RIE 1995, YILBAS 2000, SANCHETTE 1997, BATISTA 2002a e 2002b) e aumentando a vida útil de matrizes para forjamento a quente (NAVINSEK 2001). Essa melhora ocorre principalmente devido à sustentação de carga fornecida pela nitretação (BUECKEN 1994) e por dificultar a difusão de nitrogênio do filme para o substrato (CHOWDHURY 1999, DINGREMONT 1993), uma vez que já existe nitrogênio no substrato.

Comumente os tratamentos duplex são feitos em câmaras separadas. A nitretação pode ser feita a gás, em banho de sais fundidos ou a plasma, enquanto que a deposição de filmes pode ser feita via *Ion Plating* ou *Magnetron Sputtering*, entre outros. Esse tipo de procedimento apresenta alguns problemas como um maior gasto de energia e grande demora no processo, já que é necessário aquecer a amostra para a nitretação e depois para a deposição de filmes, sem mencionar o tempo necessário para se fazer vácuo para a deposição dos filmes e para a nitretação a plasma, quando utilizada. É muito comum ainda as amostras passarem algum tempo em bancadas, entre um processo e outro, estando sujeitas à corrosão e contaminação, o que prejudica a adesão do filme a ser depositado. Deve-se levar em conta que em nitretações a gás, em banho de sais fundidos e mesmo a plasma, muitas vezes é necessária uma etapa de polimento para remoção da camada branca formada.

SANCHETTE (1997) e HÖCK (1995 e 1996) defendem o uso de um tratamento duplex integrado em que se faz uma nitretação sem camada branca e deposição de filmes finos na mesma câmara. Esse processo apresentaria diversas vantagens, dentre as quais, menores gasto de energia e tempo, menor contaminação da amostra e alguns autores ainda citam melhoras na adesão quando utilizado o processo integrado (BUECKEN 1994). Os principal argumento contra, de acordo com WALKOWICZ (1997), é que peças com geometrias complicadas não ficam com camadas nitretadas uniformes no processo contínuo, e para garantir uma camada boa seria necessário um equipamento muito caro.

2.8 Filmes Finos

São revestimentos extremamente delgados, onde a espessura do filme é muito menor do que a espessura do substrato, que são colocados sobre peças para alterar as suas propriedades superficiais, geralmente buscando um aumento da vida útil da peça em serviço. Deste modo, para o meio externo, a peça se comporta como se fosse inteiramente formada pelo material do filme, e se pode fazer combinações como uma alta dureza superficial (do filme) e um núcleo tenaz (do substrato). Como exemplos se pode citar filmes de TiN e TiO₂, que são colocados em implantes médicos para aumentar a sua biocompatibilidade, de TiAlN e filmes de carbono, usados para diminuir o coeficiente de fricção de ferramentas, e CrN para aumentar a resistência a corrosão.

A tecnologia de filmes finos vem se desenvolvendo muito nos últimos anos, e diversos métodos de deposição são utilizados, como o *Magnetron Sputtering*, Evaporação Resistiva e *Ion Plating*, entre outros.

3.0 OBJETIVOS

- Verificar a possibilidade de nitretação na câmara de *Ion Plating* IP35L/TECVAC pertencente ao LAMEF;
- Estudar diferentes composições gasosas, pressões e temperaturas de modo a se obter camadas nitretadas com diferentes características;
- Escolher parâmetros de processo que resultem na maior camada de difusão e maior dureza superficial, desde que não ocorra formação de camada de nitretos.

4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Material

As amostras foram cortadas de uma barra de aço para trabalho a quente H13 na forma de cilindros com 17mm de diâmetro e 7mm de altura. A composição química da barra se encontra na Tabela 4. O material foi austenitizado a 1020°C, temperado e revenido três vezes a 580°C durante 2 horas, obtendo-se uma dureza final aproximada de 52HRC.

Tabela 4: Composição química da barra de aço H13

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
% (massa)	0,395	0,874	0,343	<0,001	0,002	5,30	1,23	0,112
Elemento	Al	Co	Cu	Ti	V	W	Sn	Fe
% (massa)	0,027	0,031	0,095	0,005	0,995	<0,010	0,003	90,588

A microestrutura consiste, basicamente, de martensita revenida, como pode ser vista na Figura 4.1. Pode-se observar, na Figura 4.2, o resultado de uma difração de Raios X, onde se observa, principalmente, os picos do ferro alfa.

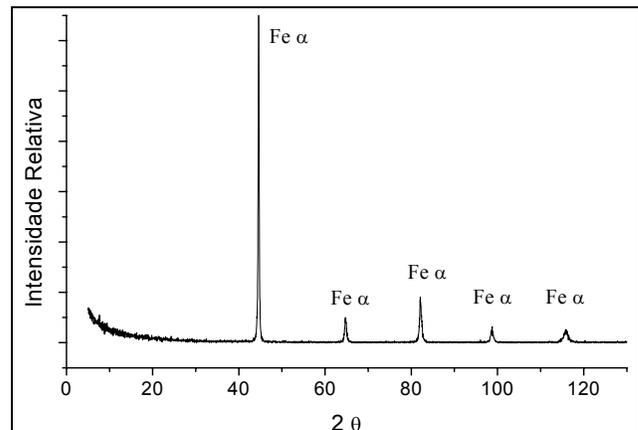


Figura 4.1: Microestrutura constituída de martensita revenida. Ataque Nital 3%.

Figura 4.2: Difratoograma de Raios X da barra de H13

4.2 Equipamento

Foi utilizado um equipamento industrial de *Ion Plating* IP35L da TEC VAC para as nitreções. As dimensões internas podem ser vistas na Figura 4.3, e uma foto do exterior do equipamento pode ser vista na Figura 4.4.

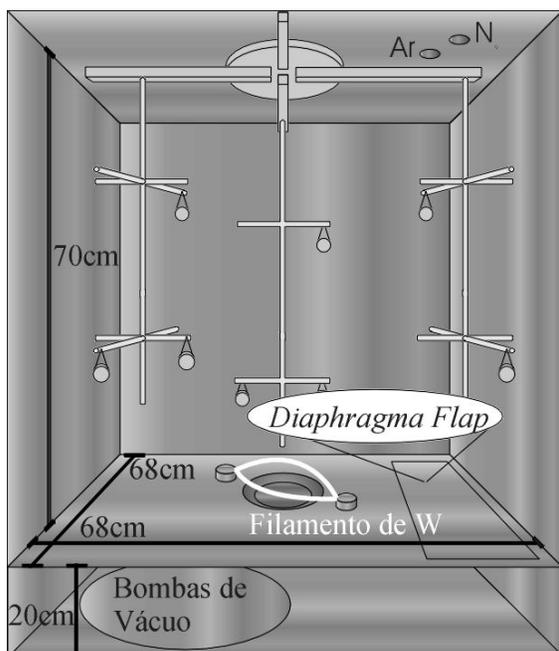


Figura 4.3: Dimensões internas da câmara de *Ion Plating* Figura 4.4: Câmara de *Ion Plating* do LAMEF

4.3 Nitreção a Plasma

Os parâmetros de nitreção e as variáveis de processo foram escolhidos a partir de uma série de testes que foram feitos com o equipamento e que está descrita no Capítulo 5.

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram cortadas, lixadas e polidas segundo norma padrão (seqüência de lixas 120, 220, 320, 400, 600, 1200; pastas de diamante de 4 e 1 μ m). Elas foram colocadas em acetona e levadas ao ultrasom por 15 minutos, sendo posteriormente levadas à câmara e presas num suporte. Os termopares foram colocados em contato com uma amostra falsa.

4.3.2 Pré-Vácuo

Primeiramente fez-se vácuo até uma pressão de 5×10^{-2} mbar utilizando-se uma bomba mecânica, etapa essa seguida de uma na qual se faz alto vácuo, $2,1 \times 10^{-5}$ mbar, com o auxílio de uma bomba difusora.

4.3.3 Limpeza da Câmara

Água quente foi passada pelas paredes da câmara para evitar que a umidade condense de modo a se obter um melhor vácuo. Os filamentos de tungstênio foram ligados para promover um pré-aquecimento e as linhas de gás, argônio e mistura, foram lavadas durante 15 minutos. Nas corridas que envolveram a presença de hidrogênio, os filamentos não foram ligados e a lavagem das linhas ocorreu por 30 minutos, a fim de garantir que a presença de oxigênio na câmara fosse mínima. Ao final dessa etapa, se obteve o melhor vácuo possível (tipicamente 1×10^{-5} mbar)

4.3.4 Sputtering

A etapa de *sputtering* foi feita com argônio puro numa pressão de $2,1 \times 10^{-2}$ mbar, sendo que a alta tensão DC é elevada lentamente, de 0 a 500V em 1 minuto, e de 500V a 1000V em 5 minutos. Uma vez que a tensão chegue em 1000V, é marcado um tempo de 20 minutos de *sputtering*. Como as amostras não formam camadas passivadas do tipo que se forma em aços inoxidáveis, não é necessário se fazer um *sputtering* muito longo, prevenindo aumento da rugosidade devido a essa etapa. Tipicamente, a temperatura sobe de 40°C até aproximadamente 160°C.

4.3.5 Aquecimento

Essa etapa foi feita com argônio puro numa pressão de 6×10^{-3} mbar, a tensão é aumentada de 1000V para 1100V e o filamento de tungstênio, em forma de arco, é energizado, sendo que a corrente no filamento é controlada de modo a se atingir a temperatura necessária para o tratamento. O filamento funciona como fonte de elétrons, e tipicamente quando a

corrente se aproxima de 35-40A, se observa um aumento da intensidade do plasma, que é o principal fornecedor de energia. O filamento também fornece energia na forma de radiação, mas acredita-se que essa quantidade de energia é muito baixa comparada à energia fornecida pelo plasma.

4.3.6 Nitretação

Uma vez atingida a temperatura, a tensão e a corrente no filamento foram mantidas constantes e a mistura foi adicionada à câmara. A temperatura foi controlada pela corrente do filamento, e o tempo de tratamento foi de duas horas, sendo que pequenas variações são observadas. As composições gasosas, temperaturas e pressões utilizadas são descritas para cada corrida específica nos Capítulos 5.0, 6.0, 7.0 e 8.0.

4.3.7 Resfriamento

A corrente no filamento de tungstênio foi diminuída até zero assim como a tensão das peças. As peças foram resfriadas em nitrogênio a uma pressão de 8×10^{-3} mbar.

4.4 Caracterização Metalúrgica

4.4.1 Metalografia

As amostras nitretadas foram cortadas transversalmente e embutidas em baquelite, sendo colocado um encosto metálico ao lado da região de interesse para evitar que uma possível camada branca fosse arrancada na preparação. Depois de embutidas, as amostras foram lixadas e polidas conforme descrito no procedimento acima e atacadas com Nital 3%, sendo então observadas em microscópio ótico.

4.4.2 Microdureza

Depois de observadas no microscópio, as amostras foram levadas para um microdurômetro Buehler, modelo 1600-6100. As indentações foram feitas com uma carga de

25g, com um espaçamento de 5 μ m entre elas para o perfil de microdurezas, sendo usado um indentador Vickers. O primeiro ponto das durezas foi sempre feito na camada de difusão, mesmo quando houve ocorrência de camada de compostos. A outra metade da amostra que foi previamente cortada, foi embutida longitudinalmente de modo a permitir que sejam feitas medidas de microdureza superficial, novamente com uma carga de 25g. A Figura 4.5 ilustra o procedimento.

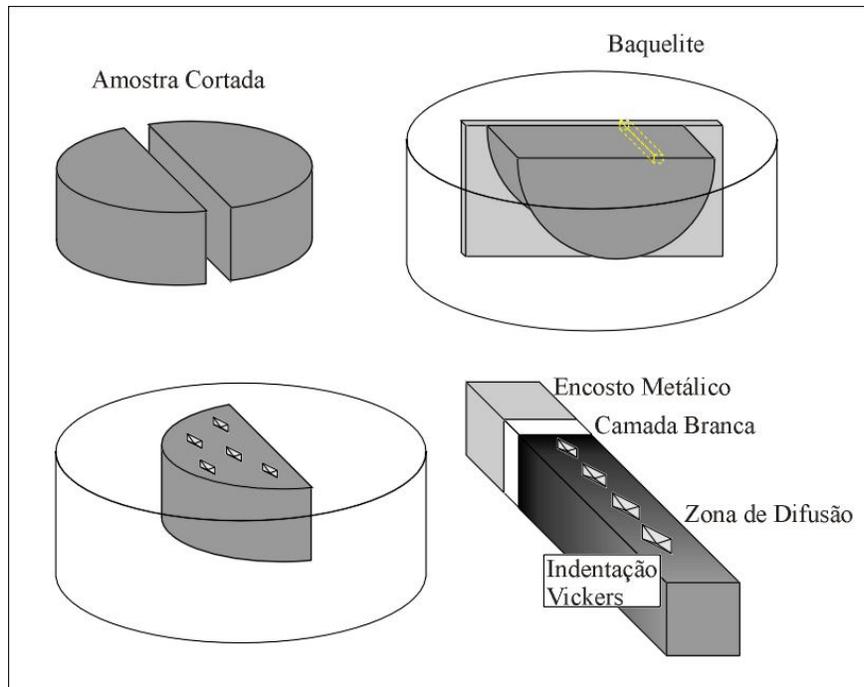


Figura 4.5: Exemplo de preparação de amostra para microdureza

4.4.3 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi feita num difratômetro Philips X-PERT MPT com um alvo de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), varrendo a amostra desde 20 até 130°, com um passo de 0,05°/passo e com um tempo por passo de 2s. As fendas de entrada e saída possuem 0,5mm de abertura.

5.0 ESTUDO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E LIMITAÇÕES DA CÂMARA

A fim de verificar a real possibilidade de nitretação no equipamento de *Ion Plating* IP35L/TECVAC do LAMEF, testes preliminares foram realizados para se analisar quais as limitações do equipamento.

O primeiro teste que foi feito com o equipamento foi a verificação de qual o melhor vácuo e qual a máxima pressão a que se consegue chegar utilizando-se as duas entradas de gás. O melhor vácuo obtido até agora consistiu de 9×10^{-6} mbar. O argônio com um fluxo de 55mL por minuto resulta numa pressão de $8,0 \times 10^{-3}$ mbar, enquanto que o nitrogênio com um fluxo de 198mL por minuto resulta numa pressão de 3×10^{-2} mbar. Ou seja, a pressão máxima que se pode chegar utilizando uma combinação de nitrogênio e argônio é de $3,8 \times 10^{-2}$ mbar. Essas pressões foram medidas com vácuo sendo feito com a bomba difusora e o *diaphragma flap* fechado.

Durante a etapa de *sputtering*, a entrada de argônio na câmara é feita através de uma outra entrada de gás de acionamento mecânico e pouca precisão, o que resulta numa pressão de $2,1 \times 10^{-2}$ mbar. Se necessário, é possível se utilizar essa entrada de gás para a nitretação, mas a imprecisão de controle é um grande empecilho.

O aquecimento via *sputtering*, com a utilização apenas do potencial negativo aplicado às hastes e gases de apoio, é difícil, pois, devido à baixa pressão do sistema, não ocorre transferência de energia suficiente do gás para as amostras de modo a elevar a temperatura das mesmas. Faz-se necessária a utilização dos filamentos de tungstênio para ionizar o gás e transferir energia para as amostras. Mesmo com a utilização dos filamentos de tungstênio, tratamentos em temperaturas maiores do que 570°C são difíceis por problemas de manutenção de temperatura.

Terminados os testes de avaliação da potencialidade do equipamento, foram feitas as seguintes considerações para a escolha dos parâmetros de processo:

- A temperatura do processo não pode exceder 580°C devido ao revenimento do aço H13 ter sido feito nessa temperatura.

- Qualquer nitretação feita a temperaturas abaixo de uma faixa 330-360°C requer muito tempo para que o nitrogênio efetivamente consiga se difundir porque o coeficiente de difusão do nitrogênio ser muito baixo nessa faixa de temperaturas.

- O aumento de temperatura parece facilitar a nucleação e formação de camada branca, como citado na literatura (FROEHLICH 2003), fato esse que não é desejado nesse estudo.

- Os tempos de processo variam desde 30min até 20 horas. Para o H13, em faixas de temperatura de 400 a 550°C, é comum se utilizar tempos de 1 a 3 horas, resultando em camadas de 10 a 60 microns (FROEHLICH 2003).

Feitas essas considerações, foram feitos testes de nitretações com nitrogênio puro em uma faixa de temperaturas de 400 a 550°C em tempos de duas horas. Os resultados mostraram que:

- A uma temperatura de 400°C a camada nitretada resultante possuía 10 microns e uma dureza superficial de 870HV_{25g}, que foi considerada muito baixa, visto que é possível se obter durezas de até 1200HV_{25g}. Como para aumentar o tamanho da camada seria necessário aumentar em muito o tempo de tratamento, preferiu-se trabalhar com uma temperatura mais elevada.

- A uma temperatura de 535°C encontrou-se regiões de baixa dureza na camada nitretada. Possivelmente, ocorreu uma desestabilização dos nitretos e formação de uma camada negra, como pode ser visto nas Figuras 5.1 e 5.2. De qualquer maneira, deseja-se trabalhar com uma temperatura menor do que essa para evitar esse fenômeno.

- A temperatura de 450°C mostrou resultados bastante interessantes e foi escolhida para ser estudada com outras composições gasosas.

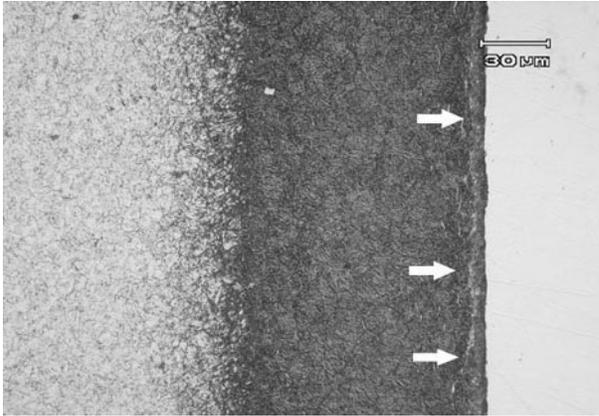


Figura 5.1: Micrografia da amostra nitretada à temperatura de 535°C.

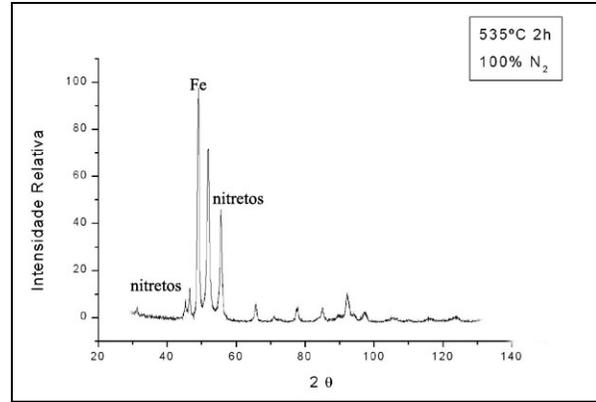


Figura 5.2: Difração de Raios X mostrando a presença de nitretos de ferro

A partir desses experimentos prévios, os seguintes três grupos de ensaios foram feitos para se tentar chegar a uma condição boa de nitretação para o processo duplex:

- Estudo da influência de adições de H₂ e Ar para nitretações feitas a uma pressão de 2×10^{-2} mbar mantendo-se a pressão total constante;
- Estudos sobre a influência da pressão de nitrogênio puro;
- Estudos sobre a influência de adições de Ar e H₂ ao nitrogênio mantendo-se a pressão parcial de nitrogênio constante.

6.0 GRUPO DE ENSAIOS I

No primeiro momento do estudo, cinco misturas gasosas foram utilizadas para verificar quais são as possíveis alterações na estrutura da camada nitretada devido à presença de argônio e hidrogênio nas misturas de nitrogênio. Buscou-se obter a maior dureza superficial e a maior profundidade de camada sem o aparecimento de camada branca. No caso de aparecimento de camada branca, a corrida foi considerada não satisfatória e foi ignorada para maiores desenvolvimentos.

6.1 Procedimento Experimental do Grupo de Ensaio I

Duas amostras foram colocadas em cada corrida. A limpeza, vácuo e aquecimento são descritos no Capítulo 4. Para as corridas com hidrogênio, a câmara foi purgada pela passagem da mistura nitretante e de argônio durante o tempo necessário para diminuir a níveis razoáveis a pressão de oxigênio da câmara, uma vez que durante o aquecimento é utilizado um filamento de tungstênio aquecido que poderia produzir uma explosão caso existisse uma pressão alta de oxigênio na câmara. As amostras foram nitretadas a uma temperatura de 450°C durante duas horas a uma pressão de 2×10^{-2} mbar, e as composições gasosas podem ser vistas na Tabela 6.1. O procedimento das análises feitas está descrito no Capítulo 4.

Tabela 6:1 Misturas gasosas utilizadas no Grupo de Ensaio I

Corrida no.	Composição Gasosa (% pressão)	Pressão Parcial de Nitrogênio (mbar)
1	N ₂ (100%)	20×10^{-3}
2	N ₂ (74%) + H ₂ (26%)	$14,8 \times 10^{-3}$
3	N ₂ (40%) + Ar (60%)	8×10^{-3}
4	N ₂ (37%) + H ₂ (13%) + Ar (50%)	$7,4 \times 10^{-3}$
5	N ₂ (5%) + H ₂ (95%)	1×10^{-3}

6.2 Resultados do Grupo de Ensaio I

6.2.1 Metalografia do Grupo de Ensaio I

Os resultados da metalografia podem ser vistos nas Figuras 6.1 a 6.5. Nota-se a presença de uma camada branca para as amostras nitretadas com 100% de N_2 e para a mistura 76% N_2 +25% H_2 . A menor profundidade de camada foi encontrada para a mistura de nitrogênio puro, e a maior camada para a mistura de nitrogênio, argônio e hidrogênio.

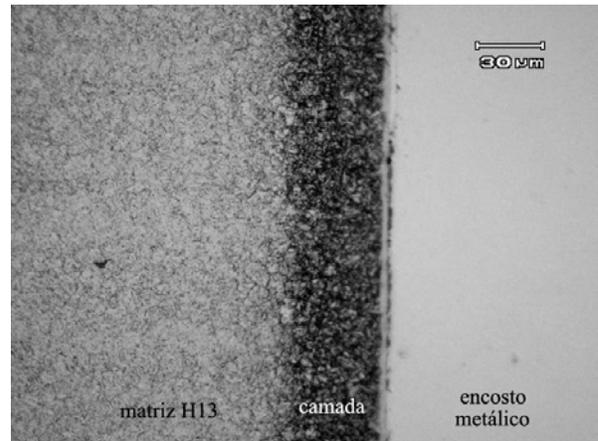
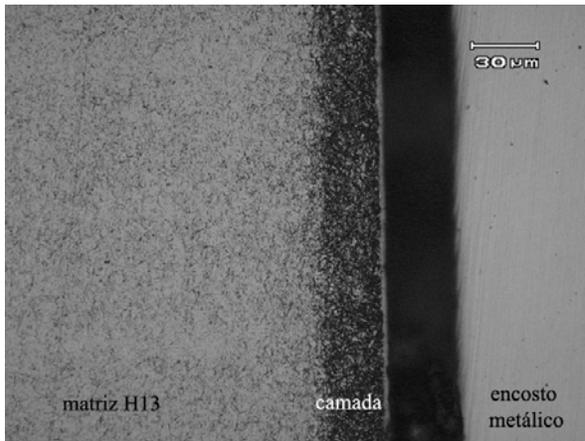


Figura 6.1: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 100% N_2 . Ataque Nital 3%.

Figura 6.2: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 76% N_2 e 24% H_2 . Ataque Nital 3%.

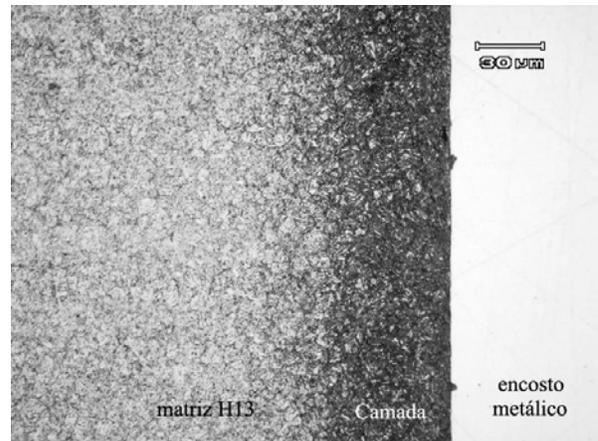
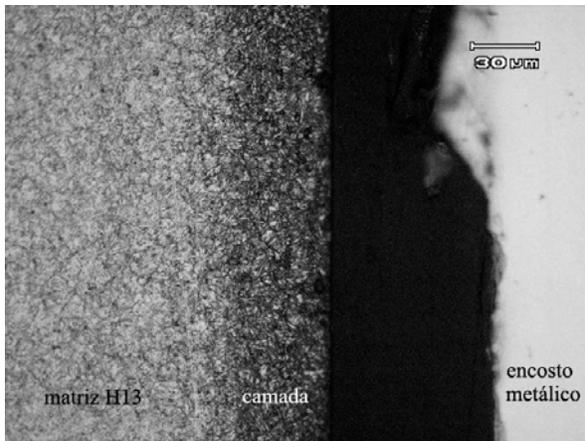


Figura 6.3: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 60%Ar + 40% N_2 . Ataque Nital 3%.

Figura 6.4: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 37% N_2 + 13% H_2 + 50% Ar. Ataque Nital 3%.

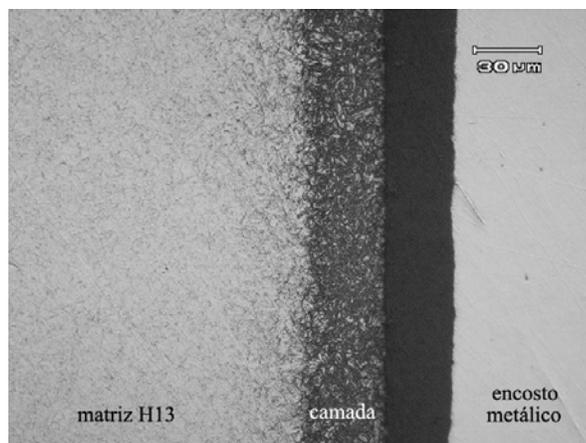


Figura 6.5: Micrografia da amostra nitretada com mistura de 5%N₂-95% H₂. Ataque Nital 3%.

6.2.2 Difração de Raios X do Grupo de Ensaio I

O difratograma de Raios X do Grupo de Ensaio I pode ser visto na Figura 6.6. A única corrida que não apresentou picos de nitretos foi a de composição gasosa 5% de N₂, que apresenta um espectro de difratometria igual ao apresentado pelo material base não tratado. Nas outras condições de tratamento, nota-se a presença de nitretos ϵ e γ' .

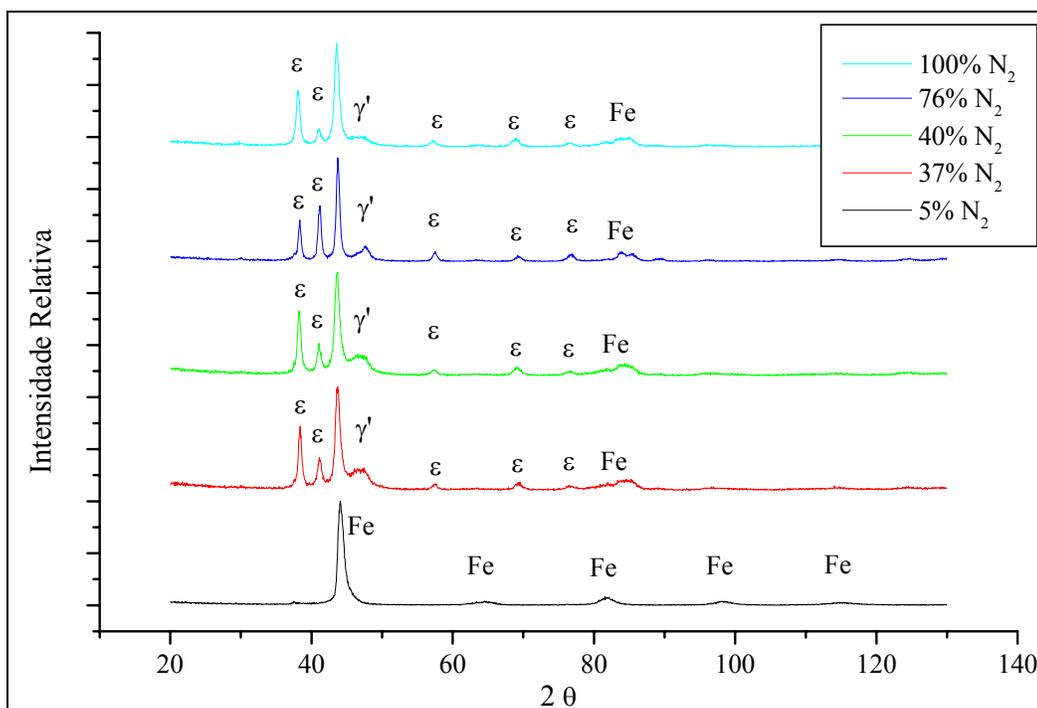


Figura 6.6: Difratograma de Raios X das amostras nitretadas no ensaio I.

6.2.3 Microdureza do Grupo de Ensaios I

A Figura 6.7 apresenta o perfil de microdurezas obtido para as amostras do Grupo de Ensaios I. A mistura com 100% de N₂ foi a que resultou em menores durezas de todas as corridas. O comportamento da dureza das outras misturas não segue um padrão, e, para efeitos de comparação, deve-se levar em conta durezas em profundidades específicas. Assim, até 35μm, a mistura com 40% de N₂ foi a que teve as maiores durezas, enquanto que a partir dessa profundidade, a mistura com 37% de N₂ foi a que teve as maiores durezas.

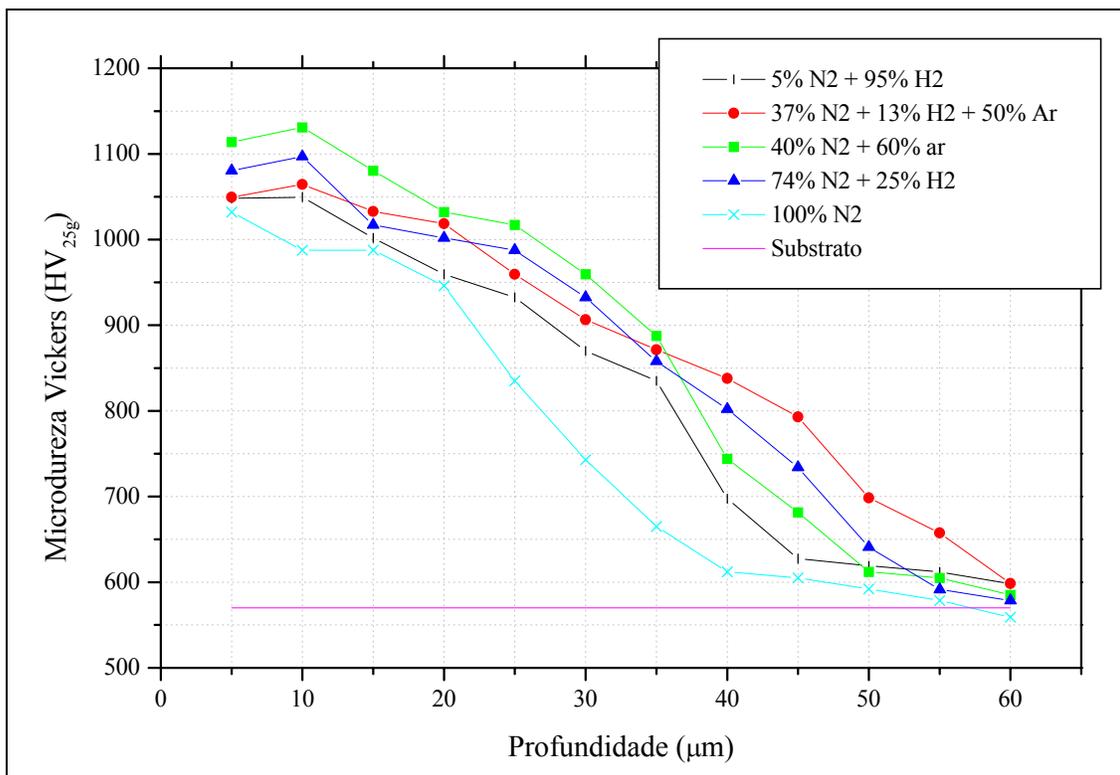


Figura 6.7: Perfil de microdureza das amostras nitretadas no ensaio

6.3 Discussão e Conclusões Preliminares do Grupo de Ensaios I

Em relação à camada de compósitos, com exceção da mistura de 5%N₂ + 95%H₂, todas as misturas não tiveram sucesso em evitar a sua formação. O fato de as corridas com adições de argônio não apresentarem camada branca nas metalografias não é um forte indicativo que o argônio ajude a evitar a formação de nitretos de ferro, uma vez que existem dois processos acontecendo ao mesmo tempo, a redução da pressão parcial de nitrogênio e a adição de argônio. Acredita-se que se fosse utilizada uma mistura de 40%N₂ + 60%H₂, seriam

obtidos resultados similares, uma vez que atribui-se o aparecimento da camada de nitretos não à utilização de gases auxiliares, mas sim a um excesso de concentração de nitrogênio. Assumindo que a pressão parcial de nitrogênio exerce uma influência maior do que a adição de argônio ou nitrogênio (ver Tabela 6.2) para a formação de nitretos de ferro, sugere-se que os próximos testes consistam em nitreções feitas em atmosferas de nitrogênio puro com uma pressão muito baixa, próxima à pressão parcial de nitrogênio da mistura de 5%N₂+95%H₂ justamente para tentar esclarecer essa suposição. FANCEY (1995) sugere que possivelmente existe uma faixa de pressões parciais de nitrogênio, limitada por um máximo de N₂, onde não ocorre formação de nitretos, e por um mínimo de concentração de N₂, de modo que não ocorra diminuição de espécies nitretantes. Assim sendo, o Grupo de Ensaios II consistiu de testes com nitrogênio puro feitos em uma faixa de pressões desde 2x10⁻³mbar (pressão mínima abaixo da qual não é possível abrir um plasma estável) até a uma pressão em que seja possível achar nitretos de ferro via análise de difração de Raios X.

Tabela 6:2 Resumo dos resultados obtidos no Grupo de Ensaios I.

Corrida No.	Composição Gasosa (%)	Pressão total (mbar)	Pressão Parcial de N ₂ (mbar)	Detecção de camada branca
1	100 N ₂	20x10 ⁻³	20x10 ⁻³	Raio X e Metalografia
2	74 N ₂ + 26 H ₂	20x10 ⁻³	14,8x10 ⁻³	Raio X e Metalografia
3	40 N ₂ + 60Ar	20x10 ⁻³	8x10 ⁻³	Raio X
4	37 N ₂ + 50Ar + 13H ₂	20x10 ⁻³	7,4x10 ⁻³	Raio X
5	5 N ₂ + 95H ₂	20x10 ⁻³	1x10 ⁻³	Não apareceu

Quanto à ação do hidrogênio, nota-se que pequenas adições de hidrogênio resultam em profundidades maiores de camada (comparando-se a Figura 6.1 com 6.2, e a Figura 6.3 com 6.4). No entanto, os ganhos obtidos são muito pequenos quando comparados com os ganhos obtidos para nitreções feitas a altas pressões.

Para câmaras diodo em processos convencionais, como as usadas por TEICHMANN (2002) e FROEHLICH (2003), é necessário que se utilize uma pressão total mínima, para que se possa abrir o plasma. Tendo-se uma idéia da pressão de nitrogênio necessária para nitretar a peça, utiliza-se um outro gás para fornecer elétrons e para possibilitar a formação da descarga incandescente. Como o hidrogênio possui pequena massa molecular, as moléculas de nitrogênio, ao sofrerem colisões com as de hidrogênio, irão perder apenas uma pequena parte

de sua energia, ou seja, o nitrogênio acaba chegando no substrato com uma alta energia, como ocorre no processo a baixa pressão. Além disso, a oxidação das peças a altas pressões é bem mais acentuada do que a baixas pressões. O fato de adições de hidrogênio ao nitrogênio nas nitretações feitas não terem resultado em grandes diferenças de camada, quando comparado aos resultados obtidos em alta pressão (TEICHMANN 2002), pode ser explicado pelo fato das moléculas de nitrogênio no processo a baixa pressão possuírem alta energia e sofrerem poucos choques devido ao grande livre caminho médio. FANCEY (1995) também não observou aumento na dureza ou na camada com adições de hidrogênio na mistura. Questiona-se, então, o uso de hidrogênio para nitretações a baixas pressões.

Em relação ao efeito do argônio, não podem ser obtidas conclusões significativas. Aparentemente, comparando-se as corridas 1 e 3, e 1 e 4, pode-se sugerir que o argônio auxilie na quebra da camada de nitretos de ferro superficial, que pode se tornar uma barreira para a difusão, resultando assim em profundidade de camada maiores. No entanto, a não formação da camada de nitretos pode também ser atribuída à menor pressão parcial de nitrogênio. A fim de tentar esclarecer tanto o efeito do hidrogênio quanto o do argônio, são apresentadas, no Capítulo 8.0, corridas em que a pressão de nitrogênio é mantida constante e são feitas adições desses gases de apoio.

Quanto à dureza, nota-se que os perfis de microdurezas são notadamente mais suaves do que os encontrados na nitretação a plasma convencional, o que é benéfico para a sustentação de carga. De todos os perfis, a mistura de nitrogênio puro é a menos desejada, por resultar em uma queda mais brusca de dureza e também por resultar em menores durezas superficiais. Apesar de se observar alguma diferença dentre os outros perfis obtidos, não se acredita que isso irá influenciar significativamente a sustentação de carga, de modo que qualquer um dos perfis possa ser usado.

7.0 GRUPO DE ENSAIOS II

A partir dos resultados obtidos no Grupo de Ensaio I, três novas corridas foram feitas para buscar determinar qual a pressão parcial de nitrogênio a partir da qual se tem a formação de camada branca. Novamente, buscou-se a maior dureza superficial, a maior camada nitretada e a não formação da camada de nitretos.

Além disso, foi feito um teste em uma câmara diodo dc, para verificação do que aconteceria caso a pressão parcial de nitrogênio utilizada no sistema triodo fosse utilizada no sistema diodo. O procedimento e resultados destes ensaios se encontram no Anexo 2.

7.1 Procedimento Experimental do Grupo de Ensaio II

Todas as amostras seguiram o processo de preparação, vácuo e aquecimento seguindo os procedimentos relatados no Capítulo 4. Ao atingirem 450°C, as amostras foram nitretadas com diferentes pressões e sempre com N₂ puro durante 2 horas. As pressões utilizadas foram: 2x10⁻³mbar, 2,9x10⁻³mbar e 4,5x10⁻³mbar.

7.2 Resultados do Grupo de Ensaio II

7.2.1 Metalografia do Grupo de Ensaio II

O resultado das metalografias das amostras nitretadas pode ser visto nas Figuras 7.1 a 7.3. A micrografia da amostra nitretada anteriormente a uma pressão de 2x10⁻²mbar em nitrogênio puro (Figura 6.1) foi adicionada para facilitar a comparação entre os processos.

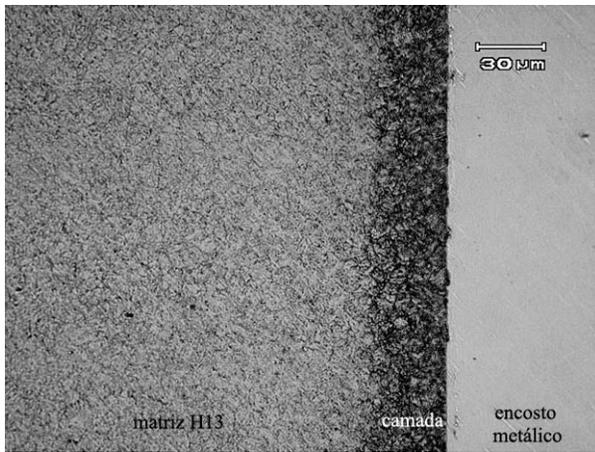


Figura 7.1: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N_2 de 2×10^{-3} mbar. Ataque Nital 3%.

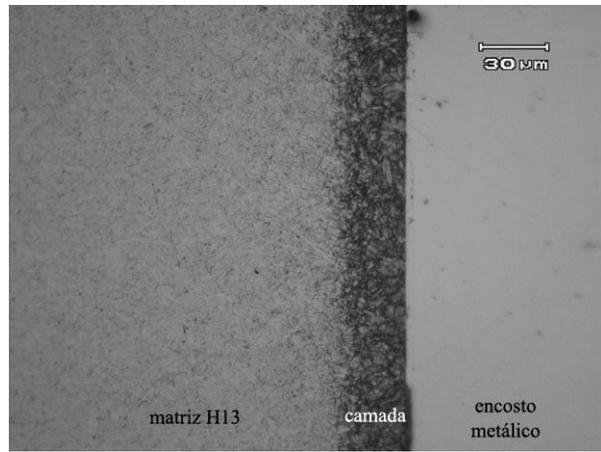


Figura 7.2: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N_2 de $2,9 \times 10^{-3}$ mbar. Ataque Nital 3%.

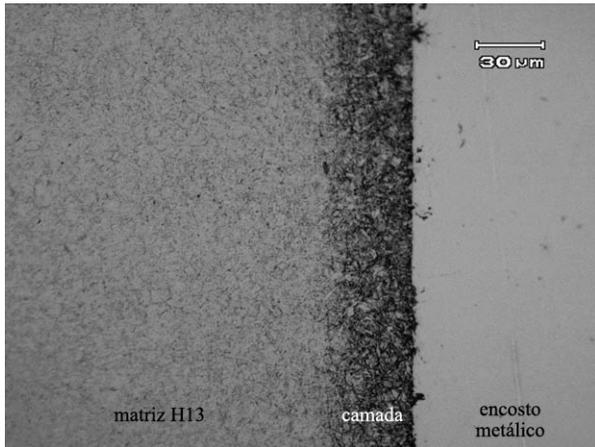


Figura 7.3: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N_2 de $4,5 \times 10^{-3}$ mbar. Ataque Nital 3%.

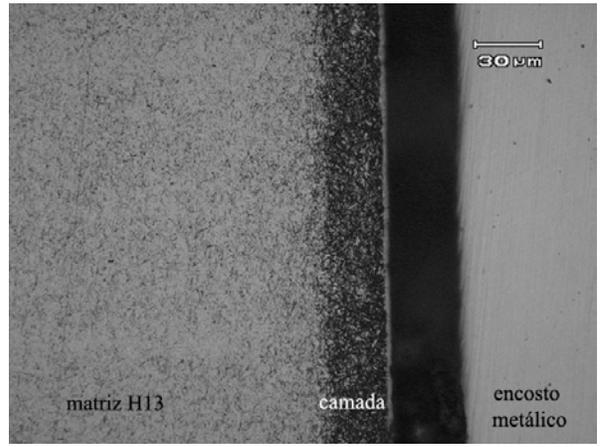


Figura 6.1: Micrografia da amostra nitretada para a mistura de 100% N_2 a uma pressão de 2×10^{-2} mbar. Ataque Nital 3%.

Não se notou a formação de camada branca para nenhuma das três primeiras amostras nitretadas. A camada de difusão foi de aproximadamente $30 \mu m$, sendo que a amostra nitretada a $2,9 \times 10^{-3}$ mbar exibiu uma camada menos profunda. Comparando com a amostra nitretada previamente, Figura 6.1, não se nota nenhuma perda de profundidade, ao contrário, as camadas das três Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 são mais profundas.

7.2.2 Difração de Raios X do Grupo de Ensaio II

O resultado da análise de Raios X pode ser visto na Figura 7.4. Novamente, o espectro da corrida anterior feita com nitrogênio puro a uma pressão de 2×10^{-2} mbar foi adicionado para facilitar comparação. Nota-se que as amostras nitretadas a pressões de 2×10^{-3} mbar e $2,9 \times 10^{-3}$ mbar não apresentam formação de nitretos de ferro, enquanto que a amostra nitretada a $4,5 \times 10^{-3}$ mbar apresenta nitretos de ferro ϵ .

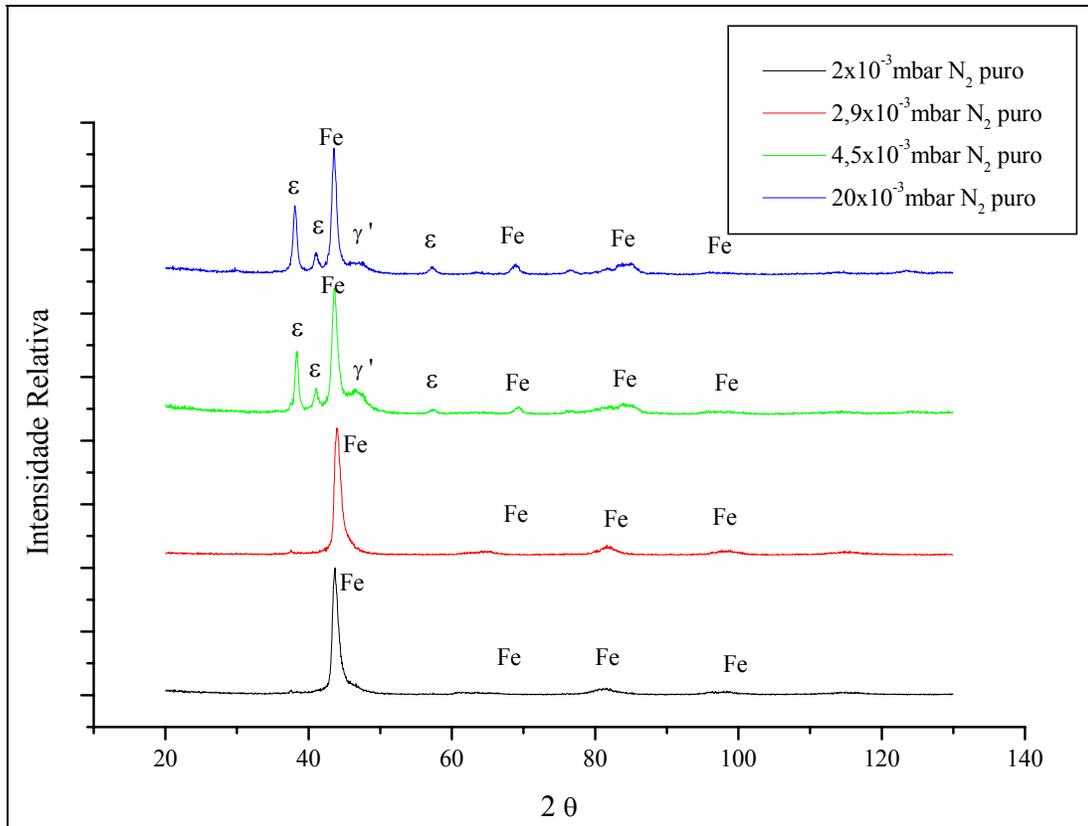


Figura 7.4: Difratograma de Raios X das amostras nitretadas no Grupo de Ensaio II.

7.2.3 Perfil de Microdureza do Grupo de Ensaio II

Os resultados dos perfis de microdureza se encontram na Figura 7.5. O perfil de microdureza da amostra nitretada com nitrogênio puro a uma pressão de 2×10^{-2} mbar foi adicionado para facilitar comparação entre as corridas. A pressão $4,5 \times 10^{-3}$ mbar foi a que apresentou a maior dureza, enquanto que as outras ficam intercaladas.

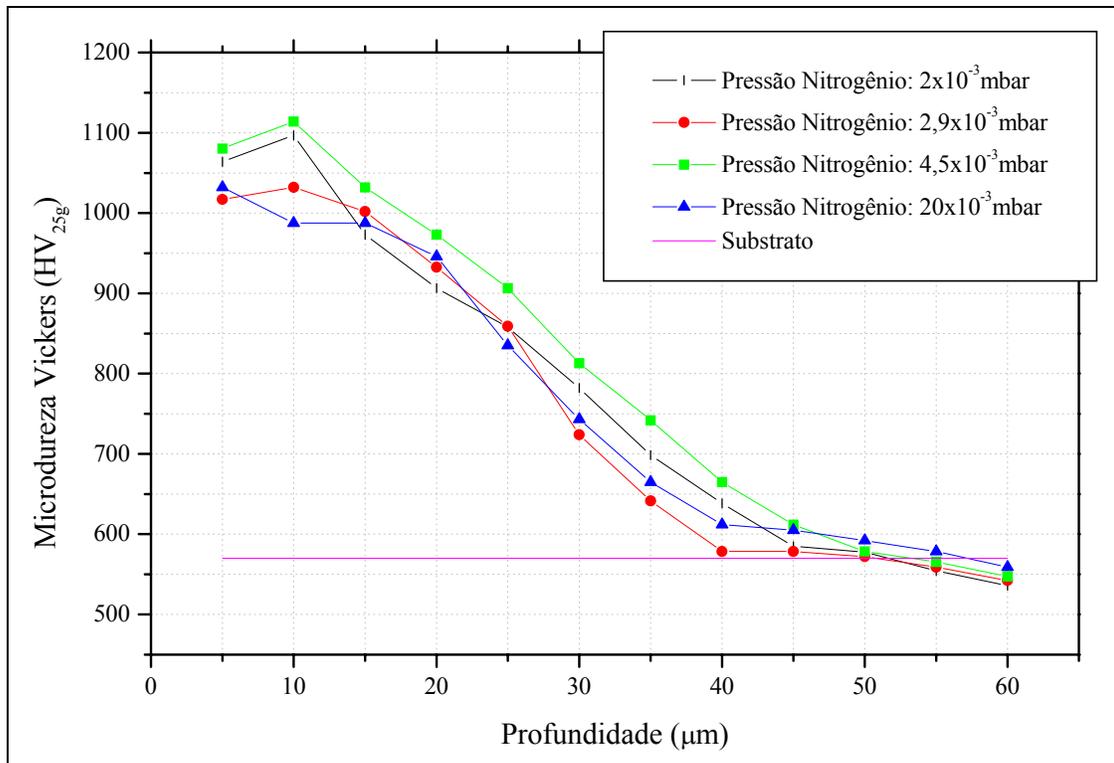


Figura 7.5: Perfis de microdureza das amostras nitretadas no Grupo de Ensaio II.

7.3 Discussão e Conclusões Preliminares do Grupo de Ensaio II

Aparentemente existe uma pressão limite superior, situada entre $2,9 \times 10^{-3}$ e $4,5 \times 10^{-3}$ mbar, abaixo da qual não ocorre a formação de nitretos de ferro para as condições de tratamento utilizadas, como já havia sido sugerido por FANCEY (1995). Como o objetivo desse trabalho não é determinar essa pressão exata, considera-se a aproximação já bastante razoável e sugere-se que em trabalhos futuros, a pressão de trabalho deve ser menor ou igual a $2,9 \times 10^{-3}$ mbar.

Observa-se tanto na metalografia quanto na microdureza que a profundidade da camada nitretada para todas as diferentes pressões é muito parecida. Os perfis de microdureza apresentam um comportamento muito semelhante, e não se acredita que exista diferença significativa entre eles para fins de sustentação de carga.

Sabendo-se que existe uma tendência de formação de nitretos de ferro para maiores tempos de tratamento, e como não houve grandes diferenças de camada entre as diferentes pressões, escolheu-se fazer maiores investigações com a menor das pressões, tentando-se

minimizar, assim, a ocorrência de nitretos, já que é necessário se tentar buscar uma camada nitretada mais profunda.

Além disso, é apresentado no Capítulo 8.0 o efeito de adições de argônio e hidrogênio à mistura pura de nitrogênio, mantendo-se a pressão parcial de nitrogênio constante.

8.0 GRUPO DE ENSAIOS III

De acordo com os resultados obtidos no Capítulo 7.0, decidiu-se manter a pressão parcial de N_2 em 2×10^{-3} mbar e fazer duas corridas com misturas de nitrogênio mais hidrogênio e nitrogênio mais argônio, a fim de verificar se a adição dos mesmos teria algum efeito significativo na profundidade da camada e dureza superficial. Os resultados são comparados com os resultados obtidos para a nitretação feita com nitrogênio puro a 2×10^{-3} mbar.

8.1 Procedimento Experimental

Todas as amostras foram nitretadas seguindo os procedimentos relatados no Capítulo 4. Ao atingirem 450°C , as amostras foram nitretadas com diferentes misturas gasosas de acordo com a Tabela 8. Novamente para a corrida com hidrogênio foi feita uma purga para evitar problemas, conforme descrito no capítulo 4.

Tabela 8 Composição das misturas gasosas utilizadas no Grupo de Ensaio III

Corrida No.	Composição Gasosa (% da pressão)	Pressão total (mbar)	Pressão Parcial de N_2 (mbar)
1	N_2 (76%) + Ar (24%)	$2,6 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
2	N_2 (76%) + H_2 (24%)	$2,6 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

8.2 Resultados do Grupo de Ensaio III

8.2.1 Metalografia do Grupo de Ensaio III

Os resultados de metalografia podem ser vistos nas Figuras 8.1 e 8.2. A amostra nitretada com adição de argônio resultou em uma camada de difusão aproximada de $10\mu\text{m}$, enquanto que a amostra nitretada com adição de hidrogênio resultou em uma camada de difusão aproximada de $35\mu\text{m}$. A Figura 7.1 foi adicionada para facilitar comparação entre os resultados.

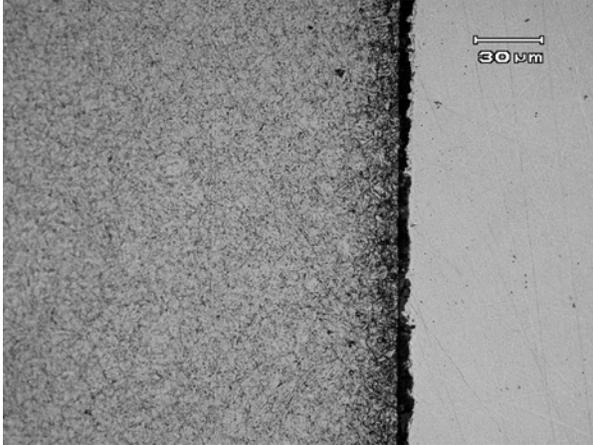


Figura 8.1: Micrografia da amostra nitretada com a mistura de N_2+Ar . Ataque Nital 3%.

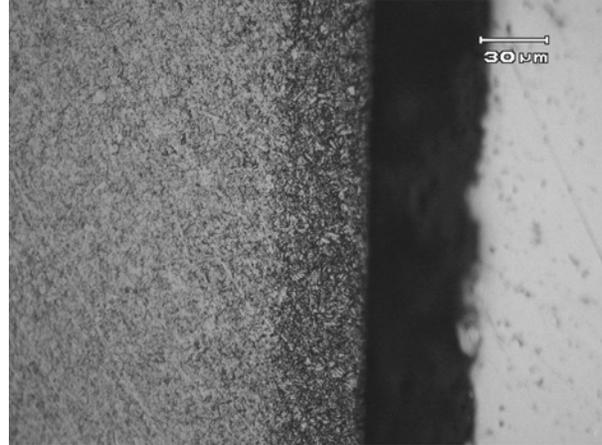


Figura 8.2: Micrografia da amostra nitretada com a mistura de N_2+H_2 . Ataque Nital 3%.

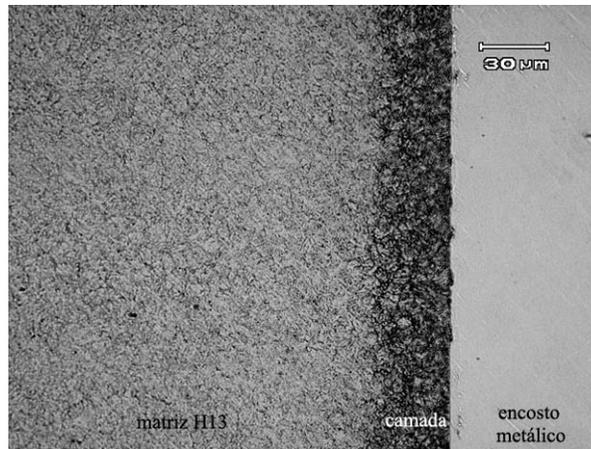


Figura 7.1: Micrografia da amostra nitretada a uma pressão de N_2 de 2×10^{-3} mbar. Ataque Nital 3%.

8.2.2 Difração de Raios X do Grupo de Ensaio III

Os resultados da análise de Raios X se encontram na Figura 8.3. O resultado de Raio X da amostra nitretada com nitrogênio puro a uma pressão de 2×10^{-3} mbar foi adicionado para facilitar a comparação. Nota-se que em nenhuma das duas corridas ocorreu formação de nitretos de ferro.

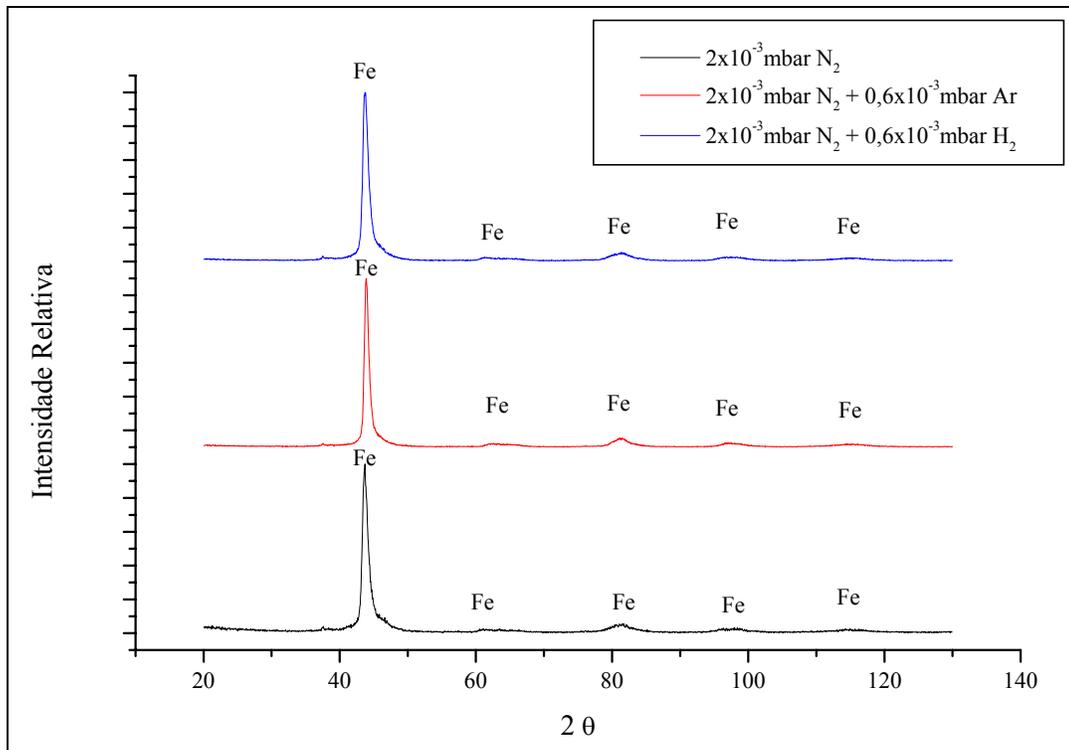


Figura 8.3: Difratoograma das amostras nitretadas no Grupo de Ensaios III

8.2.3 Perfil de Microdureza

O resultado do perfil de microdureza se encontra na Figura 8.4.

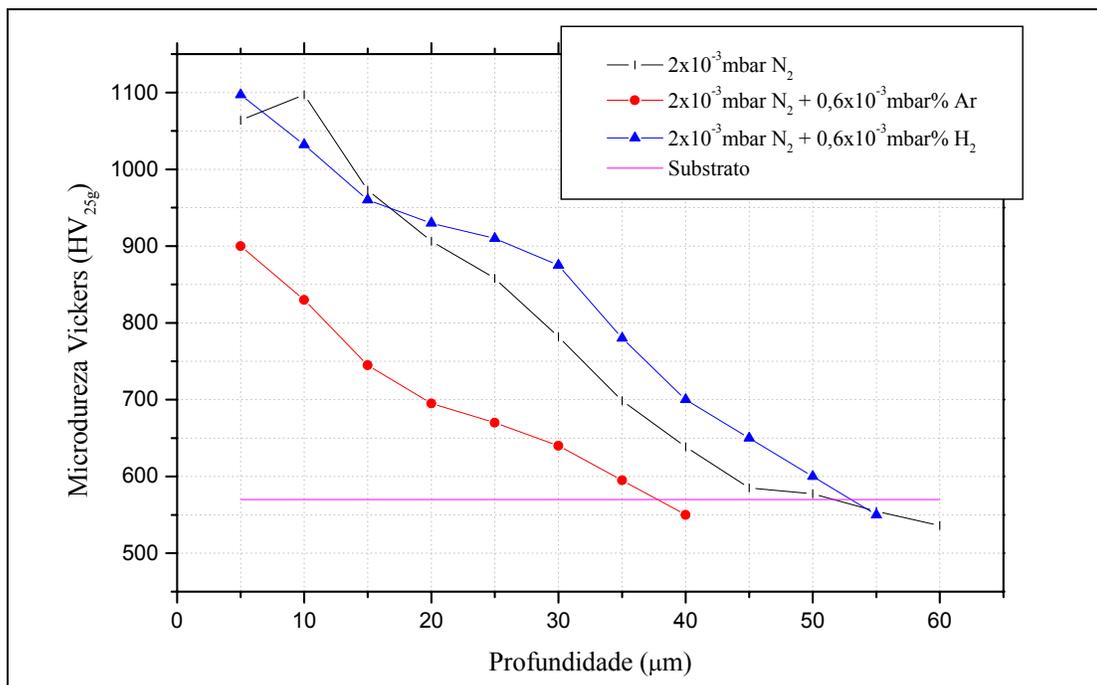


Figura 8.4: Perfis de microdureza das amostras nitretadas no Grupo de Ensaios III

Nota-se claramente que a corrida em que se fez a adição de argônio possui as menores durezas em todo o perfil. As durezas obtidas na nitretação com adição de hidrogênio são superiores às durezas da nitretação feita com nitrogênio puro a 2×10^{-3} mbar em diversos pontos do perfil.

8.3 Discussão e Conclusões Preliminares do Grupo de Ensaio III

A adição de hidrogênio foi mais efetiva do que a adição de argônio, tanto para a profundidade da camada quanto para a obtenção de durezas mais elevadas. Comparando-se a corrida com adição de hidrogênio com a corrida feita com nitrogênio puro a 2×10^{-3} mbar, nota-se um leve aumento tanto na profundidade da camada nitretada quanto maiores durezas no perfil de microdurezas. Acredita-se, no entanto, que essas diferenças não sejam muito significativas para a sustentação de carga, que é objetivo final.

Quanto à ação do argônio, é sugerido que esse gás tenha atuado de modo a diminuir a energia com que as moléculas de nitrogênio bombardeiam o substrato, uma vez que o argônio possui uma massa maior do que o nitrogênio, que o Ar possui maior seção de choque e que existem mais átomos na câmara para serem excitados por elétrons e íons. Além disso, a literatura (FANCEY 1995a) reporta que dependendo da quantidade adicionada de argônio, o argônio pode atuar de maneira a produzir uma redução da quantidade de neutros N_2 e um aumento da quantidade de neutros N. Considerando que já foi citado que os íons e neutros moleculares são as espécies nitretantes mais importantes, é possível que o argônio tenha atuado de maneira a prejudicar a nitretação da amostra.

Em relação à ação do hidrogênio, sugere-se que esse gás possa ter contribuído de quatro maneiras diferentes para a nitretação:

- (i) Reagindo quimicamente com a superfície de modo a reduzir óxidos e retirar impurezas, eliminando barreiras que impediriam a passagem de nitrogênio para dentro da peça, como sugerido por PRIEST (2001). Acredita-se, no entanto, que esse fator possua uma importância bastante reduzida, uma vez que o aço H13 não forma uma camada de óxidos passivada como os aços inoxidáveis, e que o fato de a nitretação ter sido feita a baixas pressões reduz grandemente a chance de ocorrer oxidação da peça.

- (ii) Descarboxetando a superfície, de modo a retirar o carbono dos interstícios da rede de ferro e facilitar ao nitrogênio a difusão para dentro da matriz de ferro, como sugerido por EGERT (1999).
- (iii) Atuando como um fornecedor de elétrons e íons, ajudando a ionizar o nitrogênio. De acordo com HIROHATA (2001), existe uma faixa ideal de quantidade de adição de hidrogênio, na qual o hidrogênio efetivamente fornece íons e elétrons e na qual não existem moléculas de hidrogênio suficientes para capturar os elétrons liberados e atrapalhar a ionização das moléculas de nitrogênio. Assim, pode-se ter utilizado condições de pressão e composição gasosa de modo que esse fenômeno tenha ocorrido.
- (iv) Aumentando o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço, conforme sugerido por PRIEST (2001). Não é dado muito crédito a esse efeito, no entanto, pois não foi encontrado na literatura estudos que efetivamente comprovassem que esse tipo de fenômeno poderia estar ocorrendo.

Mesmo que a mistura com adições de hidrogênio tenha resultado numa camada um pouco mais profunda e com um maior perfil de durezas, opta-se por fazer as nitreções com a mistura pura de nitrogênio pelas seguintes razões:

- (i) O nitrogênio não é um gás perigoso como o hidrogênio, onde cuidados especiais devem ser tomados para que não ocorram explosões, e também é mais barato do que misturas prontas de hidrogênio mais nitrogênio.
- (ii) Assegura-se que o hidrogênio não irá fragilizar nenhuma das amostras que venham a ser colocadas na câmara e nem qualquer parte da câmara.
- (iii) Não ocorreram ganhos considerados significativos para justificar o uso de adições de hidrogênio na mistura nitretante.

9. DIFICULDADES ENCONTRADAS E REPETIBILIDADE DE ALGUNS RESULTADOS

Durante os ensaios foram encontradas algumas dificuldades que devem ser mencionadas, uma vez que todos os parâmetros importantes para que a nitretação de amostras de H13 sejam feitas sem maiores problemas serão citados nas conclusões finais.

9.1 Temperatura

Com a execução dos ensaios notou-se que poderia haver erros na leitura da temperatura pelo fato do termopar não estar corretamente encaixado dentro da amostra falsa, ficando um espaço vazio entre o termopar e a amostra falsa e pelo fato de em alguns casos, parte dos termopares ficarem descobertos, sem a proteção das miçangas cerâmicas. Começou-se então a sempre colocar o termopar até ele tocar o fundo do furo feito na amostra falsa e foram feitos testes para a verificação de possíveis variações quanto ao fato de ficarem partes do termopar não cobertas com miçangas.

A fim de verificar a ocorrência de oscilações na temperatura medida nos termopares, foi feita uma corrida de nitretação a 450°C, por duas horas, com uma mistura de 100% de N₂ a uma pressão de 2x10⁻³ mbar, com os termopares sem a proteção de miçangas cerâmicas. Se não houvesse diferença, então as corridas seguintes seriam todas feitas sem as miçangas, uma vez que o TiN é bastante resistente a corrosão e é muito difícil de retirar esse material que fica aderido nas miçangas.

A temperatura da câmara é controlada pela corrente no filamento, e se o termopar marcar uma temperatura mais alta do que a real, a corrente imposta ao filamento de tungstênio será menor, significando menor intensidade de plasma. Uma menor intensidade de plasma resultará em camadas nitretadas menos profundas. Na corrida sem miçangas notou-se que o termopar muitas vezes parecia ter um aspecto rubro, e a pequena camada nitretada obtida

sugere que o termopar estava indicando uma temperatura mais alta do que aquela na qual ele realmente estava. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 9.1 e 9.2.

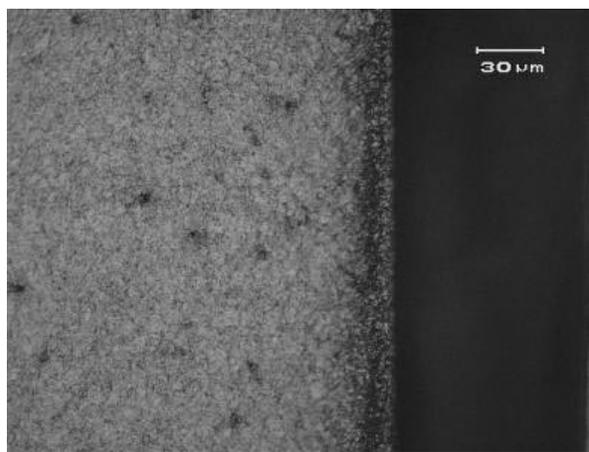
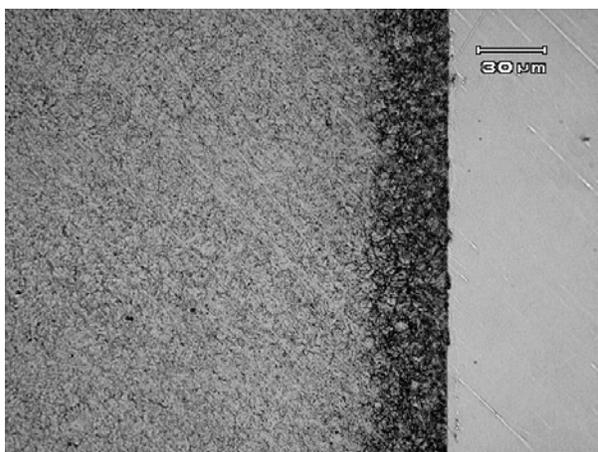


Figura 9.1: Micrografia da amostra nitretada com o termopar protegido pelas miçangas

Figura 9.2: Micrografia da amostra nitretada com o termopar sem a proteção das miçangas

9.2 Não Uniformidade do Plasma na Câmara

As primeiras corridas foram feitas com as hastes porta-amostras, mostradas na Figura 4.3, paradas. Notou-se que não ocorria boa repetibilidade dos resultados, uma vez que nem sempre eram usadas as mesmas hastes e altura na qual as amostras eram presas. Fazendo-se testes com a câmara cheia de amostras, notou-se que o plasma era mais intenso (verificado por tamanho de camada nitretada na metalografia) em regiões próximas aos filamentos de tungstênio, o que é razoável, já que eles são uma importante fonte de elétrons nesse tipo de processo.

Não foi feito um estudo para a verificação de quanto a camada nitretada varia com a distância que as amostras estão do filamento (altura da amostra na árvore) e nem se ocorrem variações para diferentes velocidades de rotação da árvore. As amostras foram mantidas sempre na mesma altura e a rotação foi ajustada para duas revoluções e meia por minuto. Não se teve maiores problemas depois que essas medidas foram tomadas.

FANCEY (1995) cita no seu procedimento experimental que ele girou a árvore com as amostras numa taxa de duas revoluções por minuto para, justamente, compensar variações de densidade de plasma oriundas da emissão termo-iônica.

9.3 Diâmetro dos filamentos de tungstênio

Os filamentos de tungstênio vão diminuindo de espessura e perdendo material com o tempo, como se pode notar nas Figuras 9.3 e 9.4. Essas figuras apresentam espectros de EDS das miçangas utilizadas para a proteção dos termopares antes (Figura 9.3) e depois de uma corrida de nitretação (Figura 9.4). Foi necessário cobrir as miçangas com ouro porque o material não era condutor. As miçangas são constituídas de silício, magnésio, alumínio, oxigênio e titânio, conforme se verifica na Figura 9.3. Após tratamento, as miçangas apresentam carbono, cromo e ferro, provavelmente provenientes das paredes da câmara, que são feitas de aço inoxidável, e ainda se observa uma contaminação de tungstênio (também observada por FANCEY 1995) nas miçangas, que só pode vir do filamento de W. Provavelmente essa contaminação também atinge as amostras de aço H13, apesar de nenhum teste ter sido feito.

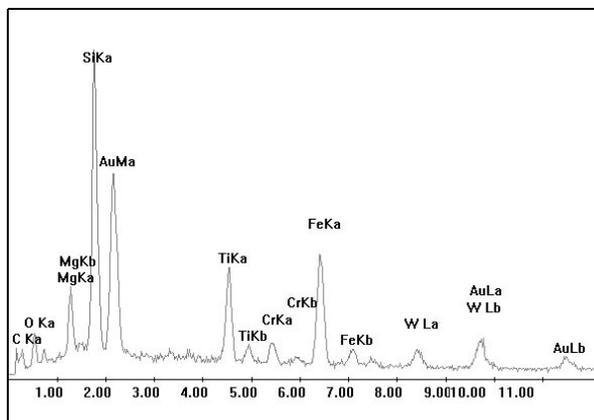
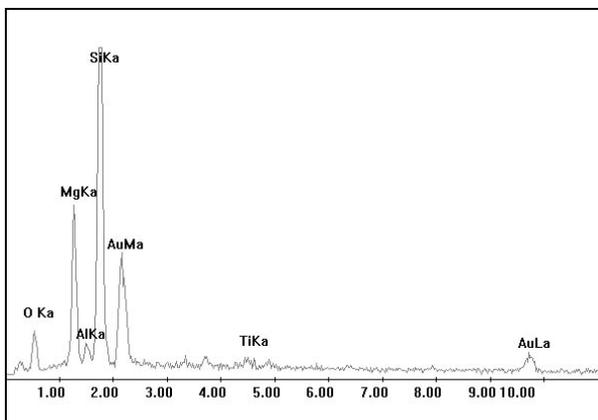


Figura 9.3: Miçangas antes do tratamento de nitretação.

Figura 9.4: Miçangas após tratamento de nitretação.

Buscou-se esse tipo de informação pois ao tentar repetir resultados para a corrida feita a 450°C, com nitrogênio puro a uma pressão de 2×10^{-3} mbar, obteve-se uma camada de 15µm no lugar da camada usual de 30µm. Verificou-se, então, que o diâmetro dos filamentos havia sido reduzido de 1,2mm para 0,8mm, pois outras corridas haviam sido feitas na câmara entre

esses dois testes. Colocando-se filamentos novos, obteve-se uma camada de 30 μ m para as mesmas condições de tratamento.

Considerando que os elétrons emitidos pelo filamento serão emitidos quando o filamento chegar a uma determinada temperatura, um filamento com menor diâmetro irá possuir uma resistência maior à passagem de corrente, e irá atingir a temperatura de 450°C para uma menor corrente, fato esse notado durante a corrida. Considerando que existe menos material no filamento, é razoável se admitir que a quantidade de elétrons emitidos será menor, fato esse verificado pela intensidade do plasma observado através da janela de vidro que a câmara possui. Uma intensidade menor de plasma irá resultar em uma menor quantidade de espécies nitretantes e finalmente numa menor camada de difusão.

SWARNALATHA (1997) nitretou amostras com diferentes correntes nos filamentos de tungstênio e descobriu que tanto a densidade de elétrons quanto a de íons aumenta para uma maior corrente imposta ao filamento (os filamentos eram trocados antes de cada corrida).

10.0 CONCLUSÕES FINAIS

Baseado em todos os testes realizados e tendo-se em mente todas as conclusões preliminares e as dificuldades encontradas, as seguintes conclusões são feitas:

- É possível se fazer nitretações com sucesso utilizando-se o equipamento de *Ion Plating* IP35L/TECVAV do LAMEF;

- A utilização de hidrogênio nas misturas gasosas não apresenta vantagem para o problema proposto, conforme discutido no capítulo 8.0;

- É necessário se utilizar miçangas para proteger os termopares de modo que se tenha uma leitura adequada da temperatura;

- Deve-se manter um controle da espessura do filamento de tungstênio;

- Controlando-se a temperatura, composição gasosa e pressão, é possível a obtenção de camadas nitretadas com ou sem a presença de camada branca.

- O melhor resultado obtido foi com os parâmetros de: temperatura 450°C, pressão total de N₂ puro de 2×10^{-3} mbar, termopares protegidos com miçangas, árvore de sustentação das amostras girando a duas e meia revoluções por minuto e filamentos de tungstênio novos.

11.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer testes no equipamento de *Ion Plating* IP35L/TECVAC pertencente ao LAMEF de nitretação e posterior deposição de filmes finos de TiN.
- Nitretar amostras das câmaras diodos dc e depois depositar filmes finos, comparando os resultados com os resultados obtidos anteriormente, principalmente no que se refere à adesão dos revestimentos. Sugere-se testes de medição de rugosidade, metalografia, perfil de dureza e teste de riscamento (*Scratch Test*).
- Utilizar técnicas (RBS e GDOES entre outras) que permitam verificar a concentração de carbono na superfície das amostras nitretadas com nitrogênio puro e com misturas de nitrogênio mais hidrogênio, para verificar se efetivamente o hidrogênio causa descarbonetação superficial das amostras durante a nitretação.
- Fazer testes nas câmaras de diodo dc utilizando pressões parciais de nitrogênio menores do que as usadas normalmente (5% de N₂ em pressões de 1 a 5 mbar), de modo a tentar descobrir qual a pressão na qual ocorre a formação de nitretos de ferro para o aço H13, num tempo de 2 horas e numa temperatura de 450°C.
- Fazer uso de equipamentos, como as sondas Langmuir, para se analisar quais as espécies presentes no plasma na câmara de *Ion Plating*. Sugere-se utilizar diferentes misturas gasosas.
- Instalar uma linha de hidrogênio na câmara de *Ion Plating*, de modo que se possa utilizar misturas de hidrogênio mais nitrogênio diferentes das compradas comercialmente.

12.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATISTA, J. et al. **Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel**, Wear 249, p. 971-979, 2002b.
- BATISTA, J. et al. **Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings**. Tribology International 35, p. 363-372, 2002a.
- BUECKEN, B. et al. **Direct combination of plasma nitriding and PVD hardcoating by a continuous process**. Surface and Coatings Technology 68-69, p.244-248, 1994.
- CALLISTER, W.D. Jr. **Materials Science and Engineering, An Introduction**. 5th edition, USA, 2000.
- CHOWDHURY, A. et al. **Adhesion of carbon nitride thin films on tool steel**. Surface and Coatings Technology 116–119, p. 46–53, 1999.
- DINGREONT, N. et al. **Analysis of the compatibility of plasma-nitrided steels with ceramic coatings deposited by the ion-plating technique**. Surface and Coatings Technology 61, p. 187-193, 1993.
- EGERT, P. et al. **Decarburization during plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology 221, p. 33-38, 1999.
- FANCEY, K S .**An investigation into dissociative mechanisms in nitrogenous glow discharges by optical emission spectroscopy**. Vacuum/volume 46/number 7/, p.695-700, 1995(a).
- FANCEY, K. et al. **The influence of process gas characteristics on the properties of plasma nitrided steel**. Surface and Coatings Technology 76-77, p. 694-699, 1995(b).

- FANCEY, K.; MATTHEWS, A. **Some fundamental aspects of glow discharges in Plasma-Assisted Processes.** Surface and Coatings Technology 33, p. 17-29, 1987.
- FROEHLICH, A. R. **Tratamento superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da classe AISI H13 para matrizes de injeção de ligas de alumínio.** Tese. PPGEM: UFRGS, 2003.
- HIROHATA, Y. et al. **Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma.** Applied Surface Science 169±170, p. 612-616, 2001.
- HÖCK, K. et al. **Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels.** Surface and Coatings Technology 74-75, p.339-344, 1995 .
- HÖCK, K. et al. **Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components.** Surface and Coatings Technology 88, p.44-49, 1996.
- KARAKAN, M. et al. **Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel.** Materials Characterization 49 , p.241-246, 2003.
- KORHONEN, A. et al. **Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge.** Thin Solid Films 107, p.387-394, 1983a.
- KORHONEN, A.; SIRVIO, E. **A new Low Pressure Plasma Nitriding Method.** Thin Solid Films 96 , p.103-108, 1982b.
- KOSKI, K. et al. **The connection between sputter cleaning and adhesion of thin solid films.** Surface and Coatings Technology 80 , p. 195-199, 1996.
- KUMAR, S. et al. **The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316.** Surface and Coatings Technology 123, p. 29–35, 2000.
- LEYLAND, A. et al. **Enhanced plasma nitriding at low pressures: A comparative study of d.c. and r.f. techniques.** Surface and Coatings Technology 41, p. 295-304, 1990.

- LIANG, W. et al. **Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel.** Surface and Coatings Technology 145 , p. 31-37, 2001.
- MA, S. et al. **The composite of nitrided steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding.** Surface and Coatings Technology 137, p.116-121, 2001.
- MATTOX, D.;**Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings.** Surface and Coatings Technology 81, p. 8-16, 1996.
- NAVINSEK, B. et al. **Improvement of hot forging manufacturing with PVD and DUPLEX coatings.** Surface and Coatings Technology 137, p.255-264, 2001.
- PRIEST, J. et al. **The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology 145, p. 152-163, 2001.
- RAMOS, F. **A influência das tensões sobre a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma.** Dissertação. PPGEM:UFRGS, 2003.
- RIE, K.; BROSZEIT, E. **Plasma diffusion treatment and duplex treatment – recent development and new applications.** Surface and Coatings Technology 76-77, p. 425-436, 1995.
- ROBERTS, G. et al. **Tool Steels.** 5a. edição. 1998.
- SANCHETTE, F. et al. **Single cycle plasma nitriding and hard coating deposition in a cathodic arc evaporation device.** Surface and Coatings Technology 94-95, p.261-267, 1997.
- SPIES, H.; HÖCK, K. **PVD hard coatings on prenitrided low alloy steel.** Surface and Coatings Technology 60, p.441-445, 1993.
- SWARNALATHA, M. et al. **Estimation of density of charge species in a triode discharge system.** Vacuum/volume 48/number 10/, p.845-848, 1997.
- TEICHMANN, L. **Influência da composição da mistura gasosa na nitretação iônica do aço AISI 420.** Dissertação. PPGEM:UFRGS, 2002.

- WAITS, R. **Thin-Film deposition by vacuum evaporation.** California, March 27-30, 2000.
- WALKOWICZ, J. **On the mechanisms of diode plasma nitriding in N –H mixtures under DC-pulsed substrate biasing.** Surface and Coatings Technology 174-175, p. 1211-1219, 2003.
- WALKOWICZ, J. et al. **Duplex surface treatment of moulds for pressure casting of aluminium.** Surface and Coatings Technology 97, p.453-464, 1997.
- WALKOWICZ, J. et al. **Optimization of nitrided case structure in composite layers created by duplex treatment on the basis of PVD coating adhesion measurement.** Surface and Coatings Technology 116–119, p. 370-379, 1999.
- YILBAS, B.; NIZAM, S.; **Wear behavior of TiN coated AISI H11 and AISI M7 twist drills prior to plasma nitriding.** Journal of Materials Processing Technology 105, p. 352-358, 2000.

ANEXO 1

Quanto ao uso do termo *sputtering*.

Sputtering: arrancamento de material, átomos e clusters de átomos através de transferência de momentum. (1)

Escolheu-se fazer o uso desse termo em inglês por se entender que os termos em português não são adequados. Pesquisando-se na literatura, descobriu-se que os seguintes termos já foram utilizados:

- (i) Pulverização (2) (4) (7):
- (ii) Bombardeio Iônico(3)
- (iii) *Sputtering* (5)
- (iv) Bombardeamento (6)

Segundo o dicionário(8), pulverização é o ato ou efeito de pulverizar. Pulverizar significa: reduzir a pó; converter em pequenos fragmentos; polvilhar. Achou-se inadequada a utilização desse termo pois o fenômeno tratar da ejeção de átomos, moléculas ou grupamentos dos dois.

Bombardeio Iônico é um termo que preferiu-se descartar pelo fato de que neutros também são acelerados contra a superfície e podem ejetar átomos através de transferência de momento.

Bombardeamento é um termo um tanto vago que não condiz com o fenômeno específico que está sendo estudado.

Uma possibilidade de utilização seria a corrupção do termo *sputtering* para esputereamento. Este autor, no entanto, acredita que esse tipo de corrupção da linguagem deveria ser evitado, uma vez que se trata de um nome específico de um fenômeno e se

considera a tradução de nomes próprios. A tradução de nomes próprios deveria apenas ocorrer em casos que é muito difícil ou impossível, para o usuário do termo, fazer a pronúncia correta do termo na língua original. Tal é o caso dos ingleses, que ao chegarem nas Américas, encontraram os nativos mexicanos se referindo a jacarés como *el lagarto*; como os ingleses não conseguiam pronunciar a palavra original, eles criaram o termo *aligator*. No entanto, este não é o caso deste trabalho, uma vez que esse tipo de pesquisa envolve a procura de textos e *papers* em inglês, o que exige a necessidade do conhecimento e estudo da língua inglesa. Assim sendo, não existe dificuldade na pronúncia do termo *sputtering* e sugere-se que ele continue sendo utilizado, sempre sendo grafado em itálico de modo a chamar a atenção de que não é um termo em português.

Sugere-se que o uso desse termo facilita as interações com estudiosos de outros países quando todos utilizam a mesma palavra, e não corrupções ou traduções do termo para os seus próprios idiomas.

- (1) RICKERBY, D.S; MATTHEWS, A. Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering. USA, 1991.
- (2) WOLFART, M. Jr. Nitretação Iônica de Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – ABNT D6. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre,UFRGS, 1996.
- (3) WOLFART, M. Jr. Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas. Tese de Doutorado, Porto Alegre, UFRGS, 2002.
- (4) ROCHA, A. da S. Nitretação de Aços Rápidos AISI M2. UFRGS 1994.
- (5) TENTARDINI, E. K. Construção de um Equipamento de Deposição Tipo Magnetron Sputtering e sua Caracterização através da Deposição de Filmes Finos de Metais e Compósitos. Dissertação de Mestrado, PUC, Porto Alegre, 2000.
- (6) JAVORSKY, C. de S. Produção e caracterização de amostras nitretadas a plasma da liga Ti6Al4V-ELI. Tese de Doutorado, Porto Alegre, UFRGS, 2001.
- (7) MALISKA, A. M. Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados. Florianópolis, UFSC, 1995.
- (8) BUENO, F. da S. Dicionário escolar da Língua Portuguesa. 7ª. edição. 1956.

ANEXO 2

Procedimento Experimental para a câmara de diodo

Após feito o vácuo, utilizou-se argônio para um *sputtering* de 20 minutos e para o aquecimento das amostras até a temperatura de 450°C. Como não é possível a obtenção de plasma nessa câmara com uma mistura de N₂ puro a aproximadamente 2x10⁻³mbar, foi utilizada uma mistura gasosa de N₂ (5%) + H₂(95%). A mistura foi adicionada até a pressão atingir 1x10⁻²mbar, ou seja, a pressão parcial de N₂ estava em 5x10⁻³mbar. Não foi possível a obtenção de plasma e a manutenção da temperatura nessas condições. Foi adicionado H₂ o suficiente para elevar a pressão até 2,5mbar, conseguindo-se assim abrir o plasma e mais 0,5mbar de Ar para manter a temperatura da peça. A peça foi nitretada durante 2 horas, a uma temperatura de 450°C, e foi resfriada sob vácuo. Os resultados são apresentados nas Figuras A, B, C e D.

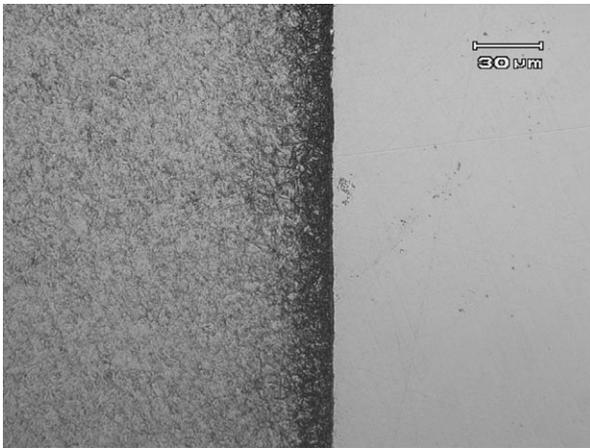


Figura (A): camada nitretada, menor aumento. Ataque Nital 3%.

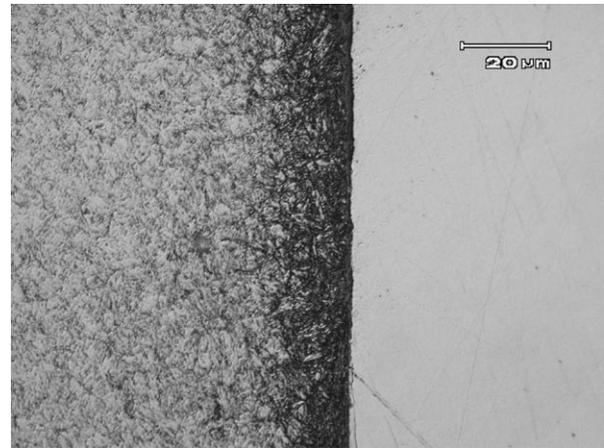


Figura (B): camada nitretada, menor aumento. Ataque Nital 3%.

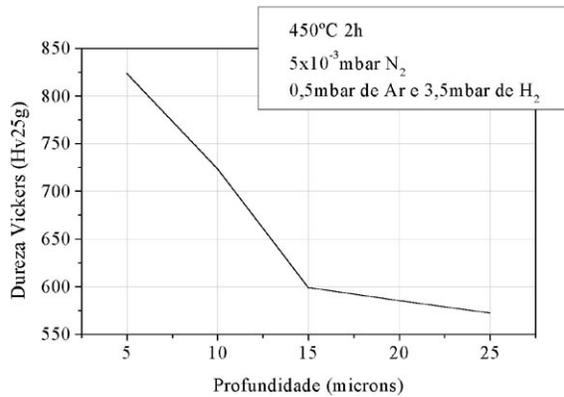


Figura (C): Perfil de microdurezas

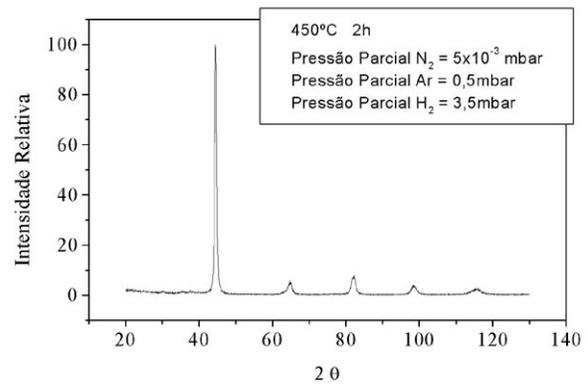


Figura (D): difração de raios X

Normalmente, se utiliza misturas gasosas de 95% de H_2 + 5% de N_2 em pressões de 1 a 5mbar para o tratamento de aço H13; e para as condições de tratamento de 2horas e 450°C, obtém-se uma fina camada de compósitos, que não pode ser vista na metalografia mas que aparece na difração de Raios X.

Os resultados aqui presentes comprovam que realmente é possível se obter camadas nitretadas com misturas muito mais pobres do que normalmente se usa e sem a formação de camada de compósitos. É necessário, no entanto, otimizar esses parâmetros de processo de modo que se obtenha uma profundidade de camada maior. Isso pode ser feito aumentando-se um pouco a pressão parcial de nitrogênio, aumentando a temperatura ou aumentando-se o tempo de nitretação.