

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

**ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA INTERFACE PLASMA-SUPERFÍCIE
DURANTE A NITRETAÇÃO A PLASMA**

Thomas Gabriel Rosauo Clarke

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre, 28 de Outubro de 2004.

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

ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA INTERFACE PLASMA-SUPERFÍCIE
DURANTE A NITRETAÇÃO A PLASMA

THOMAS GABRIEL ROSAURO CLARKE
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 e no Stiftung Intitut Für Werkstofftechnik – IWT de Bremen - Alemanha, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, Outubro de 2004

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

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Co-orientador: Priv. Doz. Habil. Dr. –Ing. Thomas Hirsch

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco José Kiss, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Achete, COPPE/UFRJ

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus ídolos e maiores incentivadores,
Dr. Robin (meu pai) e Dra. Nara (minha mãe)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Thomas Hirsch, pela orientação, atenção, amizade e apoio em todas as áreas, e pelos churrascos que nos aproximavam um pouco de casa, durante os períodos na Alemanha.

Ao Professor Afonso Reguly pelo incentivo, apoio e orientação, e por sua preocupação e dedicação à parte acadêmica do trabalho como um todo.

Ao Professor Telmo Strohaecker pelas sugestões, orientação, e por sua impressionante dedicação pessoal na gerência do Lamef, e por confiar a mim e aos meus colegas a tarefa de visitar e trabalhar no IWT.

Aos meus amigos e companheiros Carlos O. D. Martins e Tonílson de S. Rosendo pela companhia no trabalho e na diversão na Alemanha, e a todos os colegas do Lamef.

Ao futuro Professor e amigo Alexandre Rocha, ao amigo Edward Wätjen, aos técnicos Radik Safin, Ronald Woltjen e Alexander Kohl e a todas as pessoas que me ajudaram durante o trabalho no IWT.

Em especial à minha família e amigos, e à minha namorada, Antonela Petrucci Solé, pela paciência, dedicação, apoio, compreensão, e acima de tudo amizade.

Ao CNPq pela bolsa de estudos, e ao IWT pelo apoio.

SUMÁRIO

<i>AGRADECIMENTOS</i>	<i>V</i>
<i>Sumário</i>	<i>VI</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>VIII</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>XII</i>
<i>Resumo</i>	<i>XIII</i>
<i>Abstract</i>	<i>XIV</i>
<i>1 Introdução</i>	<i>1</i>
<i>2 Revisão Bibliográfica</i>	<i>3</i>
<i>2.1 Nitretação a plasma</i>	<i>3</i>
<i>2.2 Nitretação a gás e o Diagrama de Lehrer</i>	<i>11</i>
<i>2.3 Difração de Raios-X</i>	<i>12</i>
<i>2.4 Difração de Raios-X a altas temperaturas</i>	<i>13</i>
<i>2.5 Difração de Raios-X in-situ aplicada à nitretação</i>	<i>19</i>
<i>3 Procedimento Experimental</i>	<i>21</i>
<i>3.1 Introdução</i>	<i>21</i>
<i>3.2 Material e Tratamento Térmico Prévio</i>	<i>22</i>
<i>3.3 Equipamento e seu Desenvolvimento</i>	<i>23</i>
<i>3.4 Parâmetros de Nitretação a plasma e análise in-situ por difração de raios-X</i>	<i>25</i>
<i>3.5 Tratamento dos difratogramas obtidos por difração de Raios-X in-situ</i>	<i>29</i>
<i>3.6 Análise por Difração de Raios-X em ângulos rasantes (post-mortem) e Parâmetros de análise utilizados</i>	<i>30</i>
<i>3.7 Determinação de perfis de composição química por GDOS</i>	<i>31</i>
<i>3.8 Metalografia</i>	<i>32</i>

3.9	<i>Ensaio de Microdureza</i>	32
4	<i>Resultados</i>	34
4.1	<i>A análise in-situ do processo de nitretação a plasma é viável</i>	34
4.2	<i>Resultados da variação de parâmetros</i>	42
4.2.1	<i>Composição gasosa: 5% N₂ – 95% H₂</i>	42
	<i>a) Resultados das análises de difração de raios-X in-situ e por ângulos rasantes</i>	42
	<i>b) Resultados de GDOS e metalografia</i>	50
4.2.2	<i>Composição gasosa: 25% N₂ – 75% H₂</i>	53
	<i>a) Resultados das análises de difração de raios-X in-situ e por ângulos rasantes</i>	53
	<i>b) Resultados de GDOS e metalografia</i>	64
5	<i>Discussão dos Resultados</i>	68
6	<i>Conclusões</i>	79
7	<i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	81
8	<i>Referências Bibliográficas</i>	82

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1</i>	<i>Diagrama Fe-N</i>	4
<i>Figura 2.2</i>	<i>Diagrama Fe-C-N para temperatura de 570°C e 1atm</i>	9
<i>Figura 2.3</i>	<i>Diagrama de Lehrer</i>	12
<i>Figura 3.1</i>	<i>Microestrutura das amostras utilizadas nas nitretações</i>	22
<i>Figura 3.2</i>	<i>Representação esquemática do primeiro equipamento desenvolvido</i>	24
<i>Figura 3.3</i>	<i>Fotografia do equipamento com o plasma funcionando</i>	25
<i>Figura 3.4</i>	<i>Esquema representando a câmara construída</i>	26
<i>Figura 3.5</i>	<i>Representação de um pico (linha) de difração e os dados utilizados para análise</i>	29
<i>Figura 3.6</i>	<i>Movimentos do difratômetro em geometria Seemann-Bohlin durante análise em ângulos rasantes</i>	31
<i>Figura 3.7</i>	<i>Ensaio de microdureza Vickers</i>	33
<i>Figura 4.1</i>	<i>Análises in-situ da nitretação a plasma com 100% N₂</i>	34
<i>Figura 4.2</i>	<i>Comparação entre parâmetros de rede obtidos experimentalmente e calculados</i>	36
<i>Figura 4.3</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 100% N₂</i>	37
<i>Figura 4.4</i>	<i>Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 100% N₂</i>	37
<i>Figura 4.5</i>	<i>Análises in-situ da nitretação a plasma com 5% N₂ – 95% H₂</i>	38
<i>Figura 4.6</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂</i>	39
<i>Figura 4.7</i>	<i>Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂</i>	40
<i>Figura 4.8</i>	<i>Análises in-situ da nitretação a plasma com 76% N₂ – 24% H₂</i>	40
<i>Figura 4.9</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂</i>	41
<i>Figura 4.10</i>	<i>Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂</i>	41

<i>Figura 4.11</i>	<i>Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C, com a primeira linha de difração γ' indicada</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.12</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.1</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.14</i>	<i>Difratograma realizado após a nitretação a 450°C com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.15</i>	<i>Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.16</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 540°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.17</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 540°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.18</i>	<i>Difratograma realizado após a nitretação a 540°C com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.19</i>	<i>Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.20</i>	<i>Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.21</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.22</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.23</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.24</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	<i>52</i>

<i>Figura 4.25</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 540°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	53
<i>Figura 4.26</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 540°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.</i>	53
<i>Figura 4.27</i>	<i>Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.</i>	55
<i>Figura 4.28</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ 75% H₂.</i>	56
<i>Figura 4.29</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	56
<i>Figura 4.30</i>	<i>Difratograma realizado após a nitretação a 450°C com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	57
<i>Figura 4.31</i>	<i>Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.</i>	57
<i>Figura 4.32</i>	<i>Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C, com a primeira linha de difração ε indicada.</i>	58
<i>Figura 4.33</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	58
<i>Figura 4.34</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	59
<i>Figura 4.35</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase ε para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	59
<i>Figura 4.36</i>	<i>Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração ε para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	60
<i>Figura 4.37</i>	<i>Difratograma realizado após a nitretação a 560°C com composição</i>	

	<i>gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	60
<i>Figura 4.38</i>	<i>Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C.</i>	62
<i>Figura 4.39</i>	<i>Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C.</i>	63
<i>Figura 4.40</i>	<i>Mudança de posição e formato da linha 2Θ = 43,91° da fase ϵ.</i>	63
<i>Figura 4.41</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C.</i>	64
<i>Figura 4.42</i>	<i>Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C.</i>	65
<i>Figura 4.43</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	65
<i>Figura 4.44</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	66
<i>Figura 4.45</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 560°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	66
<i>Figura 4.46</i>	<i>Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 560°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.</i>	67
<i>Figura 5.1</i>	<i>Diagrama de tempo de incubação da fase γ' obtido de forma in-situ por potencial de nitretação.</i>	69
<i>Figura 5.2</i>	<i>Diagrama de Lehrer com os pontos de cada ensaio.</i>	70
<i>Figura 5.3</i>	<i>Diagrama tempo de incubação da fase γ' por potencial de nitretação, indicando as fases encontradas para cada combinação temperatura – composição gasosa durante a análise in-situ por difração de raios-X.</i>	71
<i>Figura 5.4</i>	<i>Profundidades de penetração da radiação Cr-Kα e Cu-Kα.</i>	72
<i>Figura 5.5</i>	<i>Análise da amostra nitretada a 520°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂ após a nitretação e com radiação cromo.</i>	73
<i>Figura 5.6</i>	<i>Dependência dos parâmetros de rede da fase hexagonal ϵ em função da composição atômica de nitrogênio.</i>	74
<i>Figura 5.7</i>	<i>Profundidade de análise para cada ângulo α em função do ângulo 2Θ de análise.</i>	75
<i>Figura 5.8</i>	<i>Linhas de tendência indicando a diminuição de espessura das camadas para temperaturas mais baixas, na Tabela 5.1.</i>	78

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 3.1</i>	<i>Composição química do aço AISI 1045 utilizado nos ensaios.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3.2</i>	<i>Resumo dos parâmetros de nitretação utilizados.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4.1</i>	<i>Valores Experimentais (por difração de raios-X) e Valores Teóricos de a para o plano $\{1\ 1\ 0\}$ do Fe-α.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.2</i>	<i>Resultados das medições de microdureza Vickers e cálculos de penetração do indentador.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 5.1</i>	<i>Comportamento das linhas de difração selecionadas de cada fase em função da profundidade de análise</i>	<i>77</i>

RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um equipamento utilizado para acompanhamento e monitoramento do processo de nitretação a plasma enquanto ele ocorre, ou seja, de forma in-situ. Os resultados obtidos com a utilização deste equipamento são demonstrados e confirmam a potencialidade da técnica na caracterização de mecanismos de nitretação a plasma.

Ensaio de adaptação à técnica foram realizados, visando adquirir experiência no reconhecimento e detecção de fases formadas durante o processo e de possibilidades de caracterização proporcionadas pela técnica. Desta forma a influência de três composições gasosas na formação de camadas nitretadas em aço médio carbono AISI 1045 foi avaliada de forma in-situ por difração de raios-X e post-mortem por metalografia, GDOS e microdureza Vickers. A composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂ mostrou alto poder de nitretação, e formou camadas de compostos espessas e zonas de difusão profundas, com aumentos consideráveis de dureza. A composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂, formou camadas de compostos pequenas e zonas de difusão profundas, além de aumentos de dureza superficial.

Em uma segunda avaliação, amostras de aço AISI 1045, foram nitretadas em duas composições gasosas: 5% N₂ – 95% H₂ e 25% N₂ – 75% H₂, nas temperaturas de 450°C, 480°C, 520°C, 540°C e 560°C. Com o acompanhamento in-situ por difração de raios-X de trechos específicos de 2 θ correspondentes às linhas de difração das fases γ' e ϵ , foi possível obter o tempo de incubação da fase γ' para cada combinação composição gasosa - temperatura, que foram comparados com dados já existentes para nitretação a gás. Também foi possível o acompanhamento do crescimento, desenvolvimento e de mudanças na largura das linhas destas fases. O tempo de incubação da fase γ' permitiu a comparação entre os resultados das nitretações a plasma e os resultados previstos por um diagrama de Lehrer, e uma boa correlação entre as fases previstas pelo diagrama e as encontradas na prática foi encontrada. As amostras foram avaliadas ainda por difração de raios-X em ângulos rasantes, que permitiu a caracterização das camadas mais superficiais das amostras e, com base nestes resultados e nos resultados das análises in-situ, obteve-se um mapa prático de previsão de fases para a nitretação a plasma.

ABSTRACT

The following work describes the development of an equipment for monitoring the plasma nitriding process while it happens, as an in-situ technique. The results obtained with this equipment are given, which show the potential of the technique for characterization of plasma nitriding mechanisms.

Initial tests were undertaken to obtain experience in the detection of phases developed during the process and to discover the limits and possibilities of the technique. The influence of three gas compositions on the layer growth on AISI 1045 steels was evaluated by in-situ X-Ray Diffraction measurements and by post-mortem evaluation techniques such as GDOS, metallography and Vickers hardness measurements. The 76% N₂ – 24% H₂ gas composition showed high nitriding potential and led to the development of thick compound layers and diffusion zones, and considerable increases in hardness values. The 5% N₂ – 95% H₂ led to the growth of thick diffusion zones, but thin compound layers, and to increases in hardness values.

In a second batch of tests, AISI 1045 steel samples were nitrided in two gas compositions: 5% N₂ – 95% H₂ and 25% N₂ – 75% H₂, at five temperatures: 450°C, 480°C, 520°C, 540°C and 560°C. With XRD in-situ analysis of the specific ranges of 2 Θ of the γ' and ϵ phases diffraction lines it was possible to obtain incubation time for γ' phase for each gas composition-temperature combination; these incubation times were compared to existing data for gas nitriding. It was also possible to follow the growth, development and changes in breadth of the lines of each phase. The incubation times allowed a comparison between the plasma nitriding results and the results predicted by a Lehrer diagram, and good correlation between the phases predicted by the diagram and the phases and layers developed in the samples was found. The samples were also evaluated with the XRD in grazing incidence method, which enabled a characterization of the most shallow layers of the samples, and based on these results and the in-situ XRD results a practical map for prediction of phases developed during plasma nitriding is presented.

1.0 INTRODUÇÃO

O processo de nitretação a plasma é um processo de modificação de superfície bastante utilizado para metais como aço, titânio e alumínio. Entre as vantagens atribuídas ao processo estão o aumento da dureza superficial, e a melhora de propriedades como a resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão. É também considerada uma tecnologia limpa e ecologicamente correta.

Grande parte dos trabalhos de comparação entre propriedades do material nitretado, características da camada nitretada, e parâmetros do processo, são baseados em avaliações post-mortem destas camadas, ou seja, as camadas nitretadas são avaliadas somente após o término do processo. Na nitretação a plasma, e principalmente na carbonitretação a plasma, a experiência industrial e trabalhos científicos recentes indicam que cada equipamento de nitretação necessita um ajuste cuidadoso dos parâmetros de trabalho a fim de se alcançar camadas similares. Isto sugere que existe uma descontinuidade de dados que relacionem parâmetros de plasma, atmosfera gasosa, equipamento e propriedades da camada, e demonstra a necessidade de conhecer-se melhor este processo através da coleta de dados enquanto ele ocorre. Esses dados podem ser obtidos apenas parcialmente por interrupções no processo de nitretação, pois informações valiosas e mudanças de propriedades podem ocorrer devidas, por exemplo, ao procedimento de resfriamento.

Câmaras destinadas à medição de propriedades de materiais a altas temperaturas por difração de raios-X já foram utilizadas com sucesso em uma variedade grande de propósitos como reações de condensação, decomposição, oxidação, redução, transformação de fases, efeito de tensões na transformação de fases, transformações eutetóides, expansão térmica e filmes finos. Reações podem ser acompanhadas dinamicamente em temperaturas constantes pré-selecionadas ou em ciclos de aquecimento e resfriamento programados.

Acompanhamento in-situ do processo de nitretação a plasma foi realizado com sucesso com a utilização de radiação Sincrotron, mas esse equipamento se mostra inacessível à maioria dos laboratórios, e devido à grande procura dos poucos aparelhos disponíveis, este método não permite um acompanhamento contínuo do processo.

Transformações de fase que ocorrem na superfície de amostras nitretadas podem ser monitoradas em detalhe por técnicas convencionais de difração de raios-X, permitindo a detecção de camadas e fases que venham a se formar e tensões residuais resultantes, em função do tempo e temperatura. A simulação de processos de nitretação a plasma, com diferentes materiais, composições gasosas e taxas de aquecimento e resfriamento, até mesmo com a adição de gases carbonetantes, e com acompanhamento por análise de fases por difração de raios-X mostra claramente os benefícios da técnica in-situ.

Este trabalho tem como objetivo descrever um sistema construído para análise in-situ por difração de raios-X convencional durante a nitretação a plasma e mostra resultados que comprovam a eficiência da técnica.

Em um primeiro momento, ensaios de adaptação à técnica foram realizados a fim de adquirir experiência no reconhecimento e detecção de fases formadas durante o processo e de possibilidades de caracterização proporcionadas pela técnica. Desta forma a influência de três composições gasosas na formação de camadas nitretadas no aço médio carbono AISI 1045 foi avaliada de forma in-situ por difração de raios-X e post-mortem por metalografia, GDOS e microdureza Vickers.

Com o acompanhamento in-situ por difração de raios-X de trechos específicos das linhas de difração da fase γ' e ϵ , foi possível obter o tempo de incubação da fase γ' para cada combinação tempo-temperatura. Estes dados e dados obtidos por difração de raios-X em ângulos rasantes foram comparados com dados existentes para nitretação a gás.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitretação a Plasma

Para a faixa de temperaturas utilizadas na nitretação a plasma de aços carbono existem cinco fases importantes.

A fase α possui uma estrutura cúbica de corpo centrado e contém pequenas quantidades de nitrogênio em solução. Essa fase é denominada ferrita de nitrogênio e os parâmetros de rede desta fase são muito pouco afetados pela quantidade de nitrogênio dissolvido. A concentração em massa máxima para esta fase é 0,14% na temperatura de aproximadamente 600°C, e a existência desta fase torna importante que tenhamos sempre em mente que alguma quantidade do nitrogênio total presente no material está dissolvida no ferro.

A fase γ possui estrutura cúbica de face centrada, também possui nitrogênio em solução e é estável em temperaturas acima da temperatura eutetóide (590°C). O parâmetro de rede desta fase aumenta consideravelmente com o conteúdo de nitrogênio e sua solubilidade máxima é de 2,80% em massa de nitrogênio à 650°C.

A fase γ' , de composição estequiométrica Fe_4N , existe sozinha em uma zona muito limitada de composição, e é estável para concentrações em massa de nitrogênio de 5,47% a 5,75% de 550°C até a temperatura ambiente.

Já a fase ϵ , de composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3,2$), tem estrutura hexagonal compacta e existe em uma larga escala de concentrações. A fase se forma sozinha a partir de 8% em massa de nitrogênio para temperaturas abaixo de 450°C, mas já começa a aparecer junto com a fase γ' em composições maiores que 5,8% em massa de nitrogênio para temperaturas abaixo de 550°C e para temperaturas mais altas, a partir de 650°C aparece sozinha para composições mais baixas (a partir de 4,35% em massa de nitrogênio).

A fase ξ tem estrutura cristalina ortorrômbica. Existe apenas em composições altas de nitrogênio (acima de 11,1% em massa) e abaixo de 450°C. Não há evidências de um

campo $\xi+\varepsilon$ e supõe-se que há uma transição contínua de ε a altas temperaturas para ξ (temperaturas abaixo de 450°C) nas concentrações de nitrogênio adequadas.

A Figura 2.1 mostra o diagrama de fases Fe-N completo ⁽¹⁾. Alguns autores citam, ainda, a presença de outra fase denominada α'' – Fe_{16}N_2 , que obviamente possui concentração de nitrogênio muito baixa e que se precipita em discordâncias, principalmente discordâncias em hélice, e mesmo assim somente após um tratamento de envelhecimento a 100°C por 24h ⁽²⁾. Essa fase, portanto, não demonstra à primeira vista ser importante para o processo convencional de nitretação a plasma.

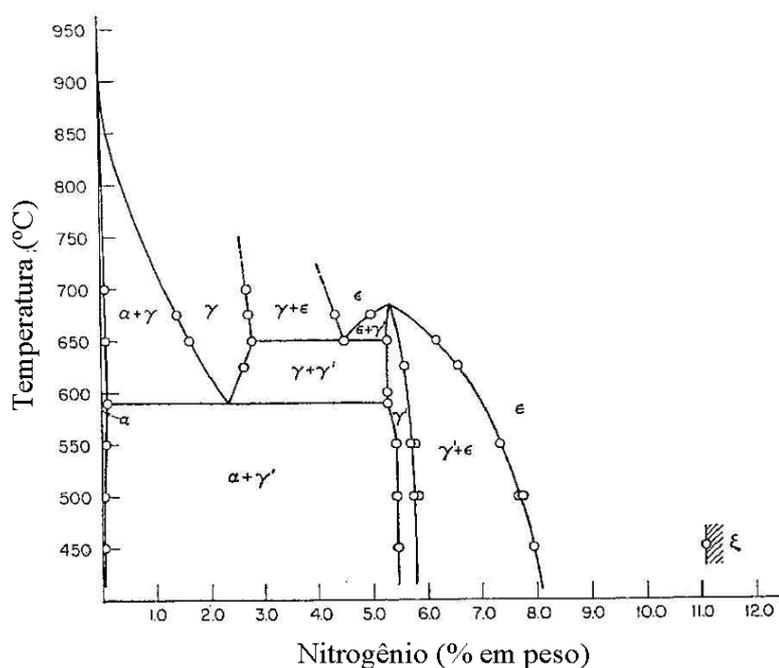


Figura 2.1: Diagrama Fe-N [1].

A camada nitretada possui diversas estruturas distintas, que incluem uma região clara em amostras preparadas metalograficamente, uma zona formada por nitretos finos de elementos de liga ou nitretos de ferro precipitados (Fe_4N , fase γ'), denominada zona de difusão, que constitui grande parte da camada como um todo, e uma zona de nitrogênio intersticial que se estende até que o material volte à sua composição química original.

A região clara que aparece nas metalografias é denominada zona ou camada de compostos, ou simplesmente “camada branca”. Esta zona normalmente é uma mistura de nitretos das fases γ' e ε , e esta mistura mostra uma dependência grande dos parâmetros de nitretação. Através da nitretação a plasma ou carbonitretação a plasma, e do ajuste de parâmetros destes processos, é possível obter uma camada monofásica (γ' ou ε).

Muitos autores propuseram modelos que tentaram descrever a formação destas camadas e das fases que as compõe, além das reações que ocorrem no plasma e na superfície do metal a ser nitretado. Cada modelo tem suas suposições e limitações, que acabam por interferir bastante no resultado final do modelo.

O modelo de Kölbel ^(3,4), que investigou produtos de bombardeamento iônico (*sputtering*) em atmosfera de nitrogênio puro é universalmente conhecido e amplamente referenciado. Kölbel encontrou nitretos de ferro com altos teores de nitrogênio, com estequiometria correspondente a FeN e Fe₂N dentre os produtos do bombardeamento iônico. O modelo proposto baseia-se na suposição de que átomos de ferro elementar são arrancados da superfície do cátodo por íons de nitrogênio e partículas neutras energizadas. Estes átomos se combinam com o nitrogênio do plasma para formar compostos instáveis de estequiometria FeN. Estes compostos se depositam na superfície e, como são instáveis, se dissociam, formando nitretos de ferro com conteúdo de nitrogênio menor e átomos de nitrogênio que difundem no material. Uma das maiores falhas do experimento de Kölbel é que ele foi realizado em atmosferas de nitrogênio puro. Quando hidrogênio é adicionado a esta atmosfera, mesmo que em pequenas quantidades, o modelo torna-se inválido, o que limita sua aplicabilidade para processos industriais.

E. Metin e O. T. Inal ⁽⁵⁾, através de difração de elétrons refletidos (RED), encontraram formação de fase ξ (Fe₂N) na superfície nos primeiros momentos do processo, e decomposição desta fase em γ' ou ϵ , dependendo da temperatura. A formação imediata destes nitretos na superfície levou à suposição de que um gradiente de concentração associado a um tamanho de grão pequeno seria a razão para a superioridade da nitretação a plasma frente a outras técnicas. Também se supôs, baseado em trabalho publicado por Edenhofer ⁽⁶⁾, que o nitrogênio livre proveniente da dissociação da fase ξ seja um outro fator que explicaria esta superioridade.

Lampe et. al. ⁽⁷⁾ encontraram falhas neste modelo, que foram publicadas em um resumo de trabalhos relevantes de vários autores e que continha alguma parte prática desenvolvida industrialmente. Nestas observações práticas, metalografias de nitretações em ferro fundido cinzento mostraram uma camada descontínua, com ausência de camada de compostos nos locais onde as lamelas de grafita eram cortadas pela superfície. Isso indicaria que nas nitretações industriais, com mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio, o modelo de Kölbels teria papel secundário, pois a deposição de FeN deveria ser uniforme na superfície do metal.

Por outro lado, Keller ⁽⁸⁾, investigando nitretações a plasma em ferro fundido esferoidizado, chegou a uma camada de compostos que cobria os nódulos de grafita cortados pela superfície. Com isso, assumiu que o modelo de Kölbels estaria correto, apesar das condições em que esta camada foi obtida serem um tanto peculiares – amostra fria, não conectada ao cátodo.

Alguns autores atribuem à adsorção de partículas neutras, radicais ou íons moleculares, por adsorção química ou física, um papel relevante na nitretação a plasma.

A adsorção física é fraca e realizada por forças intermoleculares do tipo Van der Waals (interação entre dipolos) e esta adsorção é da ordem de 0,5 eV. A adsorção química é uma ligação química entre uma molécula ou íon e átomos da superfície com energias da ordem de 2 a 8 eV, valores muito maiores, que justificam a atenção maior dedicada pelos autores a este tipo de adsorção. As moléculas adsorvidas desta forma podem manter sua fórmula inicial ou podem dissociar-se em átomos e/ou radicais. A adsorção química de gases em metais geralmente não necessita energia de ativação, mas no caso da adsorção de N_2 em Fe, essa energia se faz necessária. Entretanto, a adsorção química ocorre livremente, sem etapas anteriores de adsorção física ou necessidade de energia de ativação quando a molécula está na forma dissociada no gás. Esta dissociação, independente do local onde ela ocorre (no gás ou na superfície), é geralmente um requisito para ocorrência de processos termoquímicos que levem à formação de composto tridimensional. O plasma exerce esta função (dissociação do gás) e, além do fluxo de radicais, mantém um constante bombardeamento de íons e/ou elétrons e radiação UV nas superfícies em contato com ele. O bombardeamento iônico está associado a múltiplos fenômenos considerados importantes, como dessorção de impurezas adsorvidas, dissociação por impacto de espécies reatantes adsorvidas, geração de defeitos pontuais que promovem difusão interna por entre as camadas superficiais do metal, aumento na probabilidade de incorporação dos íons bombardeados e implantação recoil de átomos superficiais. A radiação UV elimina impurezas em toda a câmara auxilia nos fenômenos de limpeza do processo de bombardeamento iônico ⁽⁹⁾.

Tibbets ⁽¹⁰⁾, usando uma tela com potencial positivo por sobre o cátodo, observou nitretação de sua amostra e com isso sugeriu que a atuação do nitrogênio neutro é a principal responsável pela atividade durante o processo. Outro fator que levou a esta suposição é que o nível de ionização em uma descarga luminescente como a usada na nitretação a plasma é muito baixa.

Szabo e Wilhelmi ⁽¹¹⁾, utilizando um espectrômetro de massa acoplado a uma região próxima ao cátodo e utilizando diversas composições gasosas de H₂ e N₂, detectaram a adsorção de diversas partículas neutras e sua contribuição para a formação de camadas. Radicais, íons, e estados excitados dos gases também foram encontrados, além de partículas neutras excitadas, geradas por bombardeamento iônico e/ou reações no plasma, e sua presença foi destacada pelos autores. Exemplos disso são os compostos FeN_xH_y e diversos nitretos de ferros de várias estequiometrias que foram encontrados pela espectrometria de massa e que, se sabe, existem nas camadas nitretadas. Estes compostos provavelmente foram depositados e aderiram à superfície por efeitos de adsorção química ou física. O método de análise por espectrometria de massa é bem controverso devido ao longo caminho percorrido pelo gás analisado, da região do cátodo à região de análise, que pode dar lugar a reações secundárias e formação de compostos diferentes dos presentes em regiões próximas da superfície do cátodo. Apesar disso, a presença de compostos FeN_xH_y, denominados Grenzschrift (compostos de camada limite), é tida como certa nas camadas nitretadas, e provém da neutralização de íons NH_x⁺ adsorvidos na superfície do cátodo que reagem com o Fe neutro. O modelo de Szabo e Wilhelmi é tido pelos estudiosos da nitretação a plasma e as grandes empresas de tratamentos termoquímicos alemãs como o que atualmente descreve com mais exatidão as prováveis reações e fenômenos de quebra de moléculas e formação e adsorção de íons ocorrentes no plasma.

Outros autores (Hudis e Jones ^(12,13)), destacaram a importância da adsorção de íons na superfície da amostra e a descreveram como mecanismo essencial para a nitretação a plasma. Todavia, estes trabalhos tiveram menor importância dentre os que propuseram teorias de plasma, pois suas análises não permitiram a classificação do tipo de íons e da contribuição de cada íon para formação de camada. No entanto, estes trabalhos conseguiram provar experimentalmente algo que até o momento era apenas intuitivo para os pesquisadores.

Os efeitos de bombardeamento iônico propostos por Keller ⁽⁸⁾, são importantes quando se analisa também a formação de camadas monofásicas. O autor propôs que elementos leves como nitrogênio e carbono são mais facilmente arrancados do que os átomos de Fe, o que causa descarbonetação superficial. Como conseqüência, um gradiente de concentração de carbono seria criado, com um conseqüente fluxo difusional de átomos de carbono em direção à superfície. Como a formação da camada de compostos, e principalmente da fase ε, depende da concentração de carbono presente, esse fenômeno seria de grande importância.

Se analisarmos a Figura 2.2 ⁽¹⁴⁾, que mostra um diagrama ternário Fe – C – N à temperatura de 570°C, veremos que a formação de uma monocamada de fase γ' é uma consequência da presença de uma concentração razoavelmente alta de N, mas uma concentração extremamente baixa de carbono. Por isso, uma composição gasosa de nitretação com teores médios de N₂ (20-30%) é suficiente para formação desta monocamada γ' . A Figura 2.2 mostra o extenso campo de formação exclusiva de fase ϵ . Esta fase não só necessita uma concentração de N tão ou mais alta que a necessária para formação de fase γ' , mas também requer concentrações altas de carbono. O uso de composições gasosas com teores altos de N₂ (>80%) proporciona nitretações com altos teores superficiais de nitrogênio, freqüentemente superiores a 7,5% em massa de nitrogênio, mas que não é suficiente para formação de monocamada ϵ , mesmo em altas temperaturas. O resultado destas tentativas foi sempre a formação de camada bifásica, como mencionado anteriormente. Além deste problema, existe durante o resfriamento lento da amostra, transformação parcial de fase ϵ em fase γ' . Isso mostra a dificuldade de se obter uma camada monofásica ϵ na nitretação a plasma convencional em aços carbono.

A descarbonetação proposta por Keller ⁽⁸⁾ está, portanto, em perfeito acordo com os resultados experimentais, e seria a explicação da diferença entre estes resultados e os resultados teóricos esperados. Esta descarbonetação explicaria a preferência de formação de fase γ' ou camada bifásica mesmo em ligas ferrosas de alto teor de carbono, como foi encontrado em experimentos com um ferro fundido ledeburítico. Se analisarmos perfis de composição química de carbono e nitrogênio por espectroscopia (GDOES) de camadas nitretadas em aços de diferentes teores de carbono, veremos gráficos similares: teores de nitrogênio que diminuem à medida que a análise se aproxima do núcleo do material e teores muito baixos de carbono superficiais que aumentam gradativamente até atingirem valores próprios do material no núcleo. Esta descarbonetação chega a valores menores que 0,2% em peso de carbono na superfície mesmo para aços com alto teor de carbono e ferros fundidos ledeburíticos ⁽¹⁵⁾.

Para formação de uma monocamada ϵ é necessária, portanto, a presença de carbono. Este carbono pode ser fornecido pelo material ou pelo plasma, se existirem espécies fornecedoras de carbono na atmosfera. Quando gases fornecedores de carbono são adicionados temos uma variação da nitretação a plasma, denominada carbonitretação a plasma.

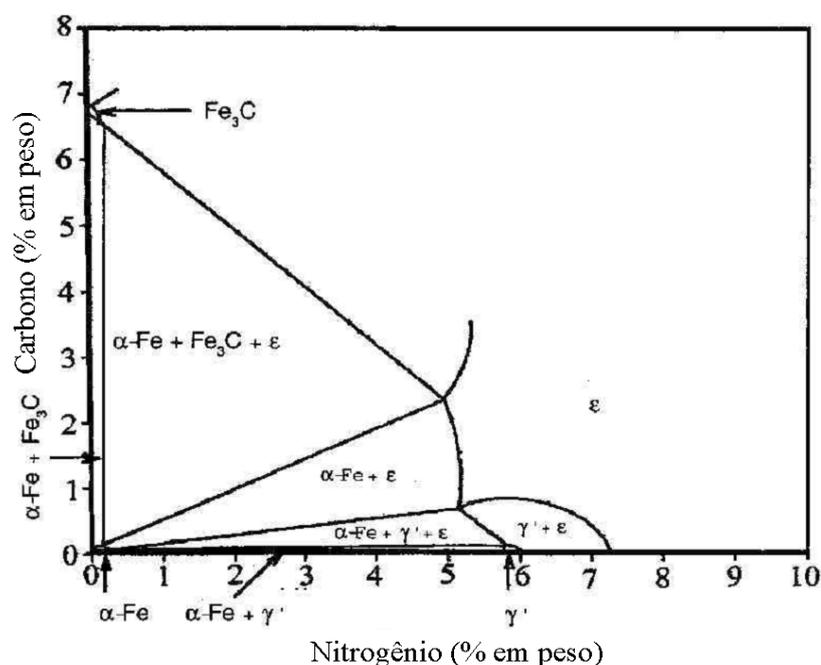


Figura 2.2: Diagrama Fe-C-N para temperatura de 570°C e 1atm [16].

O fornecimento de carbono pelo material ocorre, por exemplo, em aços baixa liga temperados e revenidos, onde alguns dos elementos de liga como Cr, Mo, Nb, formam carbeto e nitreto finos e dispersos no aço. Elementos como Cr, V e Mo, tem afinidade muito maior como o nitrogênio do que com o carbono. Neste caso, quando nitrogênio é difundido no material, os carbeto são convertidos em nitreto ou carbonitreto. O carbono liberado está na região correta para estabilização de fase ϵ , e além disso pode levar à formação de carbeto nos contornos de grão na zona de difusão. Apesar disso, uma pequena quantidade de carbono ainda deve ser adicionada para reduzir a decarbonetação superficial, que continuará a agir. Já no caso de aços carbono, o carbono está concentrado nas lamelas de cementita da perlita. Quando temos efeitos apenas de difusão de nitrogênio, como na nitretação a gás, a cementita é convertida em fase ϵ . Como na nitretação a plasma existe o efeito intenso de bombardeamento iônico, o carbono será removido da cementita, e a formação de fase γ' será favorecida, como foi mencionado anteriormente. Aqui está também a explicação para o maior potencial de nitretação e a maior facilidade de se formar fase ϵ quando existem teores baixos de H_2 na atmosfera de nitretação. Esta atmosfera terá coeficiente de bombardeamento iônico baixo, o que implicará em uma decarbonetação menor e formação de núcleos de fase ϵ , nas regiões de perlita e núcleos de fase γ' nas regiões de ferrita (pobres em carbono) ⁽¹⁶⁾.

Na carbonitreção a plasma um composto de baixo potencial de ionização como metano ou propano é utilizado como fonte de carbono para o plasma (gás carburizante). Com isto tem-se dissociação destas moléculas no plasma e liberação de espécies contendo carbono. Sabe-se que entre 400-600°C (temperaturas de nitreção a plasma) a difusão ocorre principalmente pelos contornos de grão. No início do processo tem-se, portanto, a difusão de carbono e nitrogênio pelos contornos de grão e depois dos contornos de grão para o interior dos grãos. A velocidade de difusão de nitrogênio na ferrita é maior que a de carbono, o que indicaria uma concentração maior de nitrogênio nos grãos no começo do processo. Neste caso, há a precipitação imediata de γ' após se alcançar uma determinada saturação de nitrogênio na ferrita, já que nos grãos de ferrita ainda não existe carbono suficiente para estabilizar a fase ε . Quando o carbono começa a difundir teremos alguma estabilização de fase ε , mas também teremos sempre a formação de novos núcleos de fase γ' , e a camada final será uma mistura das duas fases ^(16,17).

Apesar disso, alguns autores conseguiram, com a adição de gases carburizantes na composição gasosa de nitreção, a promoção de formação de fase ε em vez de fase γ' . Com isso conseguiram uma razão ε / γ' alta, e até ausência de fase γ' , em alguns casos. Indicadores disso foram distribuições uniformes de carbono na camada de compostos e um teor de ~2% em massa de carbono na superfície, diminuindo para ~1% em massa de carbono na transição entre a camada de compostos e a zona de difusão para um aço C35 (aço carbono), com a adição de 1% de carburizante na atmosfera de nitreção. As camadas de compostos obtidas com resfriamento lento apresentavam grãos com uma estrutura lamelar fina, que no caso do ferro puro se estendiam por toda a profundidade das camadas. Resultados de difração de feixe de elétrons apontaram os cristais como sendo uma mistura multifásica de γ' , α e Fe_3C dispersos em uma matriz ε ⁽¹⁸⁾.

De fato, as recomendações para alcançar-se uma camada de compostos monofásica ε , ou de razão ε / γ' alta, seriam o resfriamento rápido, que evitaria a transformação parcial da fase ε em γ' , além da utilização de materiais base que tenham passado por um encruamento e um tratamento térmico de têmpera e revenimento, a fim de se diminuir o tamanho de grão e, desta forma, diminuir a área total de grãos de Fe- α , e aumentar as rotas de difusão de carbono ⁽¹⁹⁾.

Sabe-se que a formação de camada de compostos bifásica ($\gamma'+\varepsilon$) é prejudicial à resistência à fadiga do componente, por servir de região de nucleação de trincas devido à adesão fraca entre as fases e ao coeficiente de dilatação térmica diferente de cada fase.

Uma monocamada γ' aumenta a resistência à fadiga do material. A formação de uma monocamada ε , aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste do material.

A formação de uma camada de compostos monofásica em aços carbono é portanto tarefa fácil quando se trata de fase γ' , mas muito complexa quando se trata de fase ε .

2.2 Nitretação a gás e o Diagrama de Lehrer

A nitretação a gás é um processo cada vez mais utilizado de difusão de nitrogênio em um metal, devido ao seu bom controle de processo. Na nitretação a gás é possível, através do controle de parâmetros, como fluxo de gases, guiar o processo e levar à formação da camada nitretada desejada. Começou a ser utilizado em substituição a cementação, em peças que necessitavam rígido controle de dimensões, devido à menor distorção e deformação resultante do processo. Os melhores resultados são obtidos para aços contendo elementos formadores de nitretos, como alumínio e vanádio. Outros elementos tipicamente encontrados em aços, como níquel, cobre, silício e manganês, tem pouca, se alguma, influência nas características da camada final.

A camada formada na nitretação a gás é, como na nitretação a plasma, formada por uma região clara, denominada camada branca ou camada de compostos, e por uma região situada abaixo desta, denominada zona de difusão. A formação de camadas de compostos espessas, geralmente misturas das fases γ' e ε é favorecida neste processo ⁽²⁰⁾, tornando sua aplicação para resistência ao desgaste a mais indicada.

A nitretação a gás é um processo bem estudado e conhecido, principalmente porque o mecanismo dominante é a difusão de nitrogênio (e não o fenômeno de, por exemplo, bombardeamento iônico, como na nitretação a plasma) dissociado a partir da atmosfera, geralmente constituída de uma mistura de amônia e hidrogênio. Através das pressões parciais de amônia (NH_3) e hidrogênio, obtém-se a atividade de nitrogênio dissociado na superfície do metal, ou número ou potencial de nitretação (K_N).

Lehrer ⁽²¹⁾, montou um diagrama de temperaturas de nitretação a gás por número de nitretação, de onde era possível estimar-se a composição da camada de compostos. O diagrama de Lehrer, mostrado na Figura 2.3 ⁽²²⁾, é atualmente a ferramenta mais utilizada de previsão de estrutura de camada nitretada a se obter após o processo.

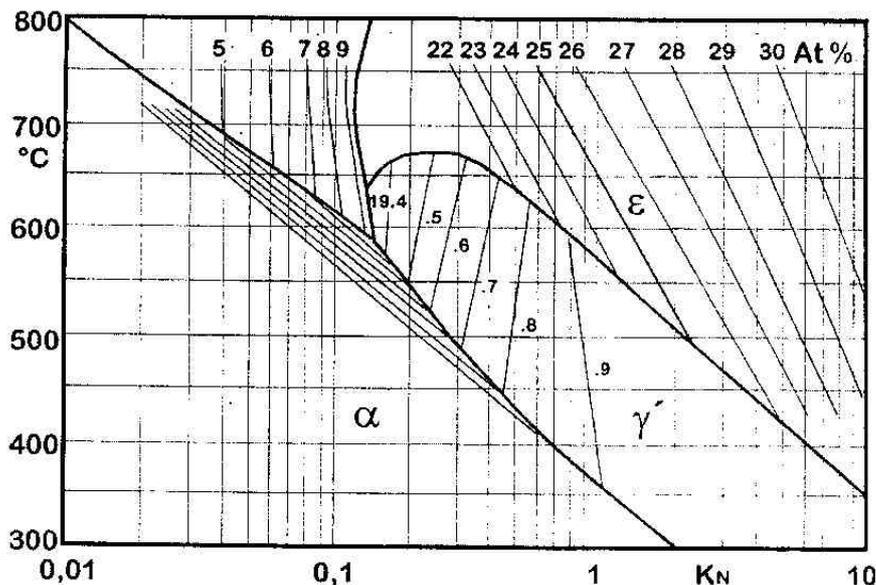


Figura 2.3: Diagrama de Lehrer [22].

2.3 Difração de raios-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1\AA , que devido ao seu campo elétrico associado, interagem com partículas carregadas, como elétrons em um sólido. Essa interação faz com que os elétrons emitam radiação e quando estas radiações interagem uma com a outra de forma construtiva, ocorre difração.

Para que ocorra interferência construtiva dois critérios devem ser satisfeitos. O primeiro é satisfazer a lei de Bragg, onde:

$$\lambda = 2 d \sin \Theta \quad (\text{Equação 1.1})$$

onde: λ : comprimento de onda da radiação incidente no material (raio-X);

d : espaçamento entre dois planos de átomos do material;

Θ : ângulo de incidência da radiação na amostra;

O segundo critério é o posicionamento dos átomos na célula unitária do sólido a ser examinado. Esse posicionamento deve permitir que ocorra interferência construtiva para determinados espaçamentos interplanares d . Como exemplos podem ser citados os planos com h , k e l todos pares ou todos ímpares como $\{111\}$, $\{200\}$ e $\{220\}$, etc., para a estrutura cristalina CFC, ou para a estrutura cristalina CCC, os planos com $h+k+l$ par,

como $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, $\{220\}$, etc. Esses planos possuem átomos posicionados de forma que ocorrerá interferência construtiva para determinados ângulos de incidência.

O ângulo de incidência Θ onde ocorre difração permite portanto, a determinação do espaçamento interplanar d , que está relacionado com os parâmetros de rede a , b e c , para cada tipo de célula unitária.

Com estes parâmetros de rede é possível distinguir em qual fase ocorreu a difração. Através destes parâmetros é possível também avaliar mudanças de parâmetros de rede devido a tensões residuais, formação de solução sólida ou expansão térmica. É possível através da difração de raios-X avaliar a textura do material, ou orientação preferencial de grãos do material, que é muito comum em materiais laminados, trefilados, ou quaisquer outros que tenham sido conformados a frio.

O tipo de difratômetro mais comum é basicamente constituído de uma fonte de raios-X característicos do material alvo selecionado, um detector de raios-X que se move em ângulo 2Θ e a amostra posicionada no centro que se move em ângulo Θ . A movimentação conjunta da amostra em Θ e do detector em 2Θ mantêm o ângulo de incidência e o ângulo de difração de um possível raio que tenha sofrido interferência construtiva iguais. O ângulo 2Θ onde o detector encontra intensidade elevada é a chamada linha de difração, e cada fase do material terá linhas de difração em diferentes ângulos 2Θ , característicos dos planos cristalinos da fase, o que permite a identificação das fases presentes na amostra ⁽²³⁻²⁷⁾.

2.4 Difração de Raios-X a altas temperaturas

A temperatura influi de modo significativo na base da análise por raios-X: a interação entre o raio-X e a matéria. O fator de temperatura é um conceito apresentado em todos os livros de raios-X básicos e é uma correção da medida em função da vibração dos átomos em temperaturas elevadas. De fato, a teoria básica da difração de raios-X considera um cristal como um conjunto de átomos localizados em pontos fixos da estrutura cristalina.

Na realidade, os átomos vibram em torno da sua posição média mesmo na temperatura zero absoluto, e a amplitude do movimento aumenta com o aumento da temperatura. No alumínio à temperatura ambiente, por exemplo, o deslocamento médio de um átomo em relação à sua posição média é por volta de $0,17 \text{ \AA}$, que é em torno de 6% da distância entre a posição média dos átomos nesta estrutura ⁽²³⁾.

O aumento da vibração atômica térmica dos átomos tem três efeitos principais, que são a expansão da células unitária, que causa mudanças no espaçamento interplanar d e

portanto nas posições de 2Θ das linhas de difração. Inclusive, se as posições de linhas de difração de um determinado plano forem medidas em função da temperatura pode-se obter o coeficiente de expansão térmica do material. Os outros efeitos são a diminuição da intensidade das linhas de difração e o aumento da intensidade do ruído de fundo de escala (*background*) entre as linhas de difração⁽²⁴⁾.

A agitação térmica diminui a intensidade das linhas de difração devido ao efeito de “descaracterização” que causa nos planos cristalinos, onde os átomos podem ser imaginados não em planos matematicamente perfeitos, mas na forma de camadas de espessura não definida. O reforço causado por ondas difratadas pelos átomos de vários planos cristalinos em um determinado ângulo de Bragg não é mais tão perfeito como seria em um cristal com átomos paralisados. Para que o reforço seja máximo, é necessário que a diferença de caminho entre os feixes provenientes dos elétrons de planos cristalinos adjacentes, e que é uma função de d , seja um número integral de comprimentos de onda. Se os átomos dos planos não estão mais na posição teórica, pode-se imaginar que o reforço não será ideal, e que este se tornará cada vez mais imperfeito à medida que a temperatura e a amplitude da vibração dos átomos aumentam. À medida que o ângulo de medida Θ aumenta, temos problemas maiores, pois valores altos de Θ envolvem valores baixos de espaçamento interplanar, e a relação amplitude de movimento térmico atômico por distância interplanar torna-se maior. Portanto, a vibração térmica dos átomos causa a diminuição da intensidade das linhas de difração à medida que a temperatura aumenta, e à temperatura constante causa diminuição da intensidade à medida que se aumenta o ângulo de análise. Para corrigir os valores de intensidade, os valores obtidos na análise são multiplicados por um valor denominado *fator de temperatura*. Teoricamente, outro efeito da temperatura na análise seria um pequeno alargamento das linhas de difração, mas este efeito nunca foi comprovado experimentalmente; o que se observa são linhas de difração ideais até o ponto de fusão dos materiais, com uma queda da intensidade máxima.

A amplitude de movimento térmico atômico não é uma função apenas da temperatura, mas depende das constantes elásticas do material. Quanto mais fracas as ligações, maior o movimento dos átomos, em qualquer temperatura. Isto significa que este movimento é maior em um metal de baixo ponto de fusão, como chumbo, do que um metal com ponto de fusão alto, como tungstênio.

O aumento de temperatura tem o efeito de produzir ruídos de fundo de escala com maior intensidade. A vibração atômica causa dispersão de ondas coerentes em todas as direções de uma maneira que não ocorreria em uma situação ideal, onde estas ondas se

anulariam em interferência destrutiva em ângulos diferentes dos de Bragg. Com isto, em posições de 2θ diferentes das que obedecem a lei de Bragg para cada fase presente na amostra, teremos uma intensidade de ruído de fundo de escala mais elevada que a teórica, que seria zero⁽²³⁻²⁷⁾.

Apesar destas dificuldades técnicas, a análise de materiais por raios-X à alta temperatura fornece informações valiosas. Câmaras destinadas à medição de propriedades materiais a altas temperaturas por difração de raios-X já foram utilizadas com sucesso para uma grande variedade de propósitos, como reações de condensação, decomposição, oxidação, redução, transformação de fases, efeito de tensões na transformação de fases, transformações eutetóides, migração em contorno de grão, sistemas mineralógicos, expansão térmica, propriedades de monocristais, filmes finos e vibrações atômicas. A expansão térmica, por exemplo, foi medida através de mudanças nos parâmetros de rede dos materiais investigados com a temperatura. Para materiais anisotrópicos esta expansão pode ser medida ao longo de cada eixo cristalográfico. Reações podem ser acompanhadas dinamicamente em temperaturas constantes pré-selecionadas ou em ciclos de aquecimento e resfriamento programados⁽²⁶⁾.

As principais vantagens da utilização de difração de raios-X para acompanhamento de processos de forma *in-situ* são:

- Identificação de fases: a análise de fases é o diferencial da difração de raios-X em comparação com outras técnicas. Transformações de fase e reações ocorridas durante o processo tornam-se facilmente detectáveis.
- Distinção entre fases cristalina e amorfas ou líquidos: Um processo de fusão pode ser facilmente acompanhado. Linhas de difração de uma fase do material que entra em fusão podem ser acompanhadas, e ocorre decréscimo de intensidade destas linhas até o desaparecimento total da linha quando a fusão está completa.
- Textura cristalográfica: A orientação cristalográfica pode ser estudada durante processos térmicos.
- Medição de parâmetros de rede do material: Permite a determinação de coeficientes de expansão térmica e formação ou alívio de tensões residuais durante processos de aquecimento ou resfriamento, ou mesmo em transformações de fase e reações.
- É um Ensaio Não-destrutivo

As primeiras câmaras destinadas à difração de raios-X a altas temperaturas foram desenvolvidas por volta de 1921, resultando no surgimento de uma câmara comercial

denominada BSA Unicam, que foi utilizada por mais de uma década. Após o lançamento comercial de difratômetros de raios-X muitos centros de pesquisa adaptaram fornos de aquecimento a estes equipamentos, e artigos de diversos autores começaram a surgir em publicações norte americanas ⁽²⁶⁾.

A utilização das câmaras requeria trabalho em tempo integral de uma equipe qualificada e um bom projeto de câmara. Na mesma época surgiam publicações relatando e investigando os motivos de “inúmeras dificuldades de análise com câmaras projetadas para difração de raios-X a altas temperaturas”. Muitos experimentos fracassaram, e muitos laboratórios tiveram apenas sucesso moderado, devido a erros de projeto e falta de habilidade dos operadores.

Além disso, autores tinham uma “atitude realística” em relação à coleta de dados de temperatura. Em temperaturas da ordem de 1500 a 2500°C, erros de 25 a 50°C eram (e ainda são) comuns. Enquanto alguns autores consideram seus erros como sendo de $\pm 2^\circ\text{C}$ na faixa de temperaturas de 500 a 1000°C, outros consideram um erro de $\pm 20^\circ\text{C}$, para a mesma faixa de temperaturas utilizando um projeto de forno parecido ^(27,29).

Schossberger ⁽²⁸⁾, diz que “...apesar de um progresso significativo no projeto de câmaras de alta temperatura para difração de raios-X nas décadas de 40 e 50, uma investigação na área sugere que é provavelmente mais fácil projetá-las do que operá-las. A investigação de limites de parâmetros de rede, expansão térmica e a determinação de temperaturas de transformação térmica exatas ainda é um problema se a temperatura da amostra e os gradientes de temperatura precisam ser determinados com grande precisão e se estas temperaturas precisam ser mantidas por um período de 3 horas ou mais”.

A aquisição de temperaturas era, e ainda é hoje, problemática devido ao fato de que o aquecimento das amostras era localizado e feito através de passagem de eletricidade pela amostra, aquecimento por indução, aquecimento através de uma luz de alta intensidade focalizada, e resistências de aquecimento localizadas na parte externa da câmara. Estes métodos de aquecimento davam lugar a perdas de calor e formação de gradientes extremamente problemáticos. Gradientes de temperatura na amostra levam ao aparecimento de linhas de difração alargadas, já que o volume penetrado pelos raios-X é muito superficial. Quando estes gradientes existem na amostra o controle deve ser realizado por termopares acoplados à superfície da amostra em local próximo à área de análise. Quando se possui um aquecimento uniforme, como no caso da nitretação a plasma, o controle de temperatura não é tão problemático. O bombardeamento iônico é uniforme na superfície, significando que variações na temperatura superficial são desprezíveis. Um

termopar inserido na amostra deve ser suficiente para um controle adequado da temperatura da peça. Além disso, quanto menor a amostra utilizada, menores são os gradientes de temperatura encontrados na mesma.

Outro problema facilmente encontrado durante a utilização de uma câmara para difração de raios-X a altas temperaturas são as reações da atmosfera com a amostra aquecida (como exemplo, oxidação), que pode ser violenta a ponto de inviabilizar qualquer medida. Uma opção deve ser feita entre a manutenção de uma atmosfera inerte e a utilização de vácuo no interior da câmara. Qualquer das duas opções requer ajustes e modificações muitas vezes problemáticas à câmara. Quanto maior o número de variáveis do processo, maior a complexidade de projeto de uma câmara com boa funcionalidade frente à análise por raios-X.

A ótica do difratômetro também não pode ser esquecida, e todos os ajustes possíveis em um difratômetro convencional devem continuar sendo permitidos com a colocação da câmara no aparelho. Ajustes de posicionamento da amostra, de forma a mantê-la sempre no centro do aparelho são de extrema necessidade, e a calibração e ajustes do difratômetro não devem sofrer interferência da câmara, se esta se destina a uso constante e a longo prazo.

Algumas características essenciais de uma câmara destinada a análises por difração de raios-X à altas temperaturas são apontadas por Chung ⁽²⁹⁾:

- 1) O forno (câmara) deve ser capaz de atingir as temperaturas de interesse. Isto implica na escolha adequada dos materiais que formarão a câmara, do método de aquecimento adequado e na diminuição das perdas de calor;
- 2) O forno deve manter uma temperatura estável. Isto requer uma minimização de flutuações de temperatura na amostra e uma manutenção da temperatura desejada ao longo do período do ensaio.
- 3) A aquisição de temperaturas deve ser precisa.
- 4) Gradientes térmicos devem ser mantidos ao mínimo. Esta é possivelmente a tarefa mais difícil, pois depende do projeto da câmara, do lugar de aquisição da temperatura, do tamanho da amostra, das propriedades térmicas da amostra e, principalmente, da forma de aquecimento.
- 5) O forno deve permitir aquecimento e resfriamento da amostra em tempos razoáveis para cada tipo de análise.

- 6) Não deve existir contaminação da amostra, principalmente através de materiais que entrem em contato com a amostra, como o porta-amostra, gases ou com produtos volatilizados, por exemplo, pelo bombardeamento iônico (no caso do plasma).
- 7) O acesso à amostra pelo operador deve ser razoável.
- 8) O forno deve ser compatível com a geometria do difratômetro, e com o tipo de análise de raios-X que se deseja executar.
- 9) Absorção e dispersão dos feixes incidente e difratado deve ser mantido a um mínimo. A câmara deve possuir aberturas para passagem da radiação incidente e para saída da radiação difratada. Esses materiais devem ser não absorventes frente à radiação de modo a não afetar a intensidade direcionada ao detector.
- 10) Deve-se ter preocupações com segurança e uma blindagem efetiva contra radiação deve ser tomada.

De fato, cada reação, transformação de fase ou processo que se queira monitorar *in-situ* por difração de raios-X requer um projeto específico de câmara, ou um projeto que possa atender a diversas aplicações com alterações simples na câmara.

Os grandes problemas encontrados por pesquisadores interessados no monitoramento de propriedades ou transformações de um material em função da temperatura por difração de raios-X são o tempo de medida e a resolução espacial do feixe.

O tempo de medida é essencial para o acompanhamento de um processo ou de uma mudança de fase. Utilizando-se uma fonte de raios-X convencional e um detector cintilador o tempo de medida é alto, pois uma redução do tempo de análise significa uma perda de intensidade e de resolução da medida. Um equilíbrio deve ser encontrado entre o tempo de cada análise, da resolução da análise e do tempo necessário para acompanhar o processo de forma efetiva. O intervalo de medida 2Θ deve ser reduzido ao máximo, para que o tempo de análise de cada passo possa ser mantido no valor mais alto possível. O tamanho de passo por sua vez não deve ser grande, pois um passo muito grande causa perda de resolução. Através de uma boa estratégia de medida é possível contornar estes problemas sem a utilização de fontes de radiação mais potentes, ou detectores mais rápidos.

Estes por sua vez facilitam muito o acompanhamento *real time* (em tempo real) do processo ou reação. Fontes de raios-X como ânodo rotativo ou radiação Sincrotron permitem uma redução do tempo de medida significativa, pois como são radiações mais intensas, possibilitam uma boa resolução. O uso destas radiações com detectores de

posição (PSD) torna a medida ainda mais rápida, devido ao acompanhamento simultâneo de várias linhas de difração em apenas um quadro bidimensional, que pode ser obtido em intervalos muito pequenos. No entanto, a utilização de fontes com ânodos rotativos requer muita manutenção, e fontes de radiação Síncrotron são de difícil acesso a muitos pesquisadores, fazendo com que a configuração original de fonte de raios-X convencional e detector cintilante seja mais facilmente utilizada. Junto com um pouco de criatividade o equipamento original pode superar essas desvantagens, através de acompanhamento de uma única linha de difração e outras limitações na medida em 2Θ .

O outro problema mencionado é a resolução espacial do feixe. Se um local extremamente específico da amostra deve ser analisado o feixe de raios-X torna-se muito largo. Em comparação com um feixe de elétrons ou laser, o feixe de raios-X é espesso e analisa uma área muito maior. Se existem pequenas heterogeneidades de formação ou reação na superfície da amostra que se deseja monitorar, a análise por difração de raios-X dará uma análise geral da área atingida pelo feixe.

2.5 Difração de raios-X *in-situ* aplicada à nitretação

Os pioneiros na aplicação da difração de raios-X a altas temperaturas aos processos de nitretação foram Hoffman et. al. ^(30,31) no IWT em Bremen, Alemanha. Aços Ck45, Ck10 e Ck80W2 foram estudados em relação ao desenvolvimento de tensões residuais no substrato e na fase Fe_4N durante o processo de nitretação a gás. Foi utilizada uma câmara que possibilitava medições de 67 a 165° em 2Θ e de $+35$ a -35° em ψ . Ajustando parâmetros de tempo de passo e tamanho de passo, foi possível obter um tempo total de análise entre 13 e 16 minutos para cada valor de tensão residual. Como o processo se dava em períodos de 10 a 36 horas, uma boa resolução foi obtida com este tempo de análise. O controle de temperatura foi realizado através de um termopar fixado em região próxima à área de análise por raios-X. A nitretação foi realizada em números de nitretação (K_N , ou potencial de nitretação) entre 0,3 e 2,5 (sendo a maior parte do tempo 0,8). Foi investigada a formação de tensões residuais durante o resfriamento e durante patamares intermediários de resfriamento. Chegou-se à conclusão que tensões residuais na camada de compostos (Fe_4N) dependem do número de átomos de nitrogênio e carbono presentes na amostra, que dependem, no caso do nitrogênio, da temperatura de nitretação e do potencial de nitretação, e no caso do carbono, da concentração do elemento no aço. A geração de tensões residuais na camada de compostos durante o resfriamento é causada por diferenças de expansão térmica, e o resfriamento foi considerado como a etapa crítica de geração de tensões

residuais na camada de compostos. Na zona de difusão as tensões residuais são geradas principalmente à temperatura de nitretação, e estas tensões mudam pouco durante o resfriamento.

Feugeas et. al. ⁽³²⁾ utilizaram radiação Synchrotron para uma caracterização de formação de fases e precipitações em aços AISI 304 e DIN WNr 1.4882, austeníticos, e SAE HNV3, ferrítico, durante a nitretação a plasma. Por terem escolhido intervalos grandes de 2Θ (de 30 a 130°) o menor tempo de análise obtido foi de 5 minutos (5 minutos por difratograma). Informações importantes foram obtidas em relação à formação de fases até então desconhecidas no aço AISI 304, surgidas em determinados momentos e que davam lugar a fases conhecidas, como CrN e γ' -Fe₄N, à medida que o processo prosseguia. No aço DIN WNr 1.4882, as fases desconhecidas foram encontradas também, porém não de forma passageira, já que foi encontrada na estrutura final da camada. A principal fase desconhecida encontrada foi denominada fase “S”, que é apontada por muitos como a principal responsável pelo endurecimento de aços inoxidáveis. No aço ferrítico HNV3 estas fases não foram encontradas, indicando uma dependência entre esta fase e a estrutura cristalina da austenita. Os autores observaram uma modificação superficial rápida dos aços durante tratamento a 450°C, e que em uma hora obtinha-se uma camada de aproximadamente 10µm de espessura, que tinham fases completamente diferentes das fases presentes do material base. Um aumento na concentração de cromo na superfície do aço DIN WNr 1.4882 foi explicado como sendo resultante do bombardeamento iônico, que remove átomos de ferro mais facilmente que átomos de cromo. Com base neste aumento na concentração superficial de cromo os autores propuseram que, através da associação com átomos de nitrogênio difundidos no interior do material, formar-se-ia uma fina camada superficial de CrN, que não foi encontrada nos difratogramas.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Nesta descrição do trabalho experimental serão apresentadas as etapas de desenvolvimento da câmara de análise in-situ por difração de raios-X da nitretação a plasma. Serão apresentados, portanto, as dificuldades encontradas com o primeiro modelo, as modificações e o aperfeiçoamento do projeto de uma nova câmara, bem como os problemas encontrados nesta nova câmara e sugestões para o desenvolvimento de uma câmara definitiva.

Como este trabalho envolveu um aperfeiçoamento do equipamento utilizado em duas etapas, é natural que os resultados e os procedimentos de análise in-situ, análises post-mortem (após o término da nitretação) e nitretação também estejam divididos em duas etapas. Apesar das mudanças de projeto da câmara, o material base utilizado para a nitretação a plasma foi o mesmo.

O objetivo a ser alcançado em cada etapa também era de certa forma diferente. Enquanto com a primeira câmara o objetivo do trabalho era exatamente ganhar experiência com o uso do equipamento e estudar o efeito de parâmetros de nitretação na análise por difração de raios-X, detectando desta forma a sensibilidade do equipamento à formação de camadas no aço, a segunda etapa buscou uma aplicação efetiva do equipamento, explorando algumas das inúmeras possibilidades que este tipo de análise pode proporcionar. O objetivo da primeira etapa era detectar através das análises in-situ por difração de raios-X o surgimento e o crescimento de linhas de difração correspondentes às duas fases características da nitretação a plasma (γ' e ϵ) em função da composição gasosa utilizada na nitretação. Também foi verificada a aquisição de temperatura e a calibração do difratômetro através de cálculos de expansão dos parâmetros de rede do Fe- α com a temperatura. O objetivo da segunda etapa era verificar o tempo de incubação da fase γ' , que foi identificada pelos primeiros ensaios como sendo a primeira fase a se formar, e através deste tempo de incubação estabelecer uma relação entre o processo de nitretação a plasma e a gás. É bom lembrar que a primeira etapa foi importantíssima não apenas para

ganhar experiência prática e estabelecer os limites de funcionamento do equipamento, mas também forneceu conhecimento do processo de nitretação a plasma.

Em ambas as etapas, além das análises in-situ por difração de raios-X convencional com radiação Cr, as análises post-mortem executadas foram metalografia, GDOS (espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente), microdureza superficial, e difração de raios-X em ângulos rasantes com radiação.

3.2 Material e Tratamento Térmico Prévio

O material utilizado em todos os experimentos foi o aço AISI 1045 no estado recozido. A tabela 3.1 mostra os valores de composição química do aço utilizado, e a Figura 3.1 mostra a microestrutura do material.

Tabela 3.1 – Composição química do aço AISI 1045 utilizado nos ensaios.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0,47	0,27	0,66	0,007	0,011	0,15	0,11	0,19

As amostras foram usinadas na forma de cilindros com 30mm de diâmetro e 5mm de altura. O acabamento superficial dado às amostras foi lapidação para o primeiro conjunto de amostras e polimento para o segundo grupo. A escolha do polimento para o segundo grupo foi devido ao fato de que as análises por difração de raios-X em ângulos rasantes requerem a melhor superfície possível. As tensões residuais superficiais em ambos casos não superou ± 17 MPa e a rugosidade final superficial R_z foi menor que $1\mu\text{m}$.

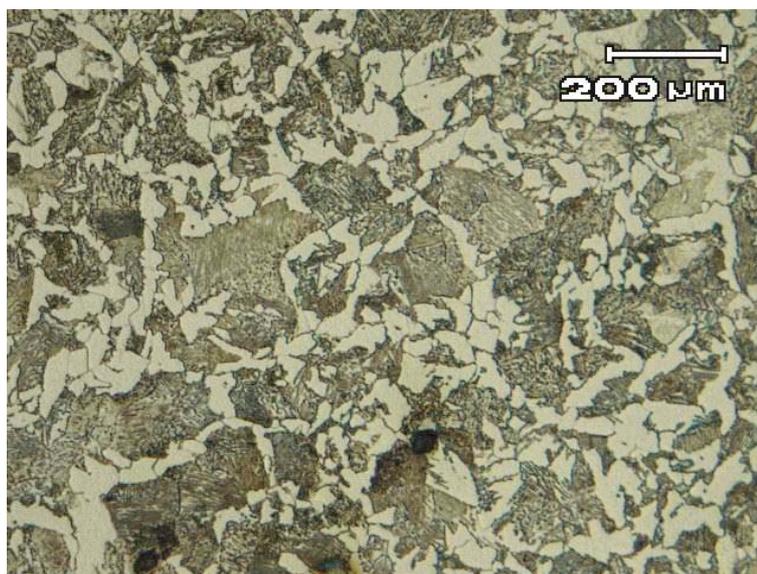


Figura 3.1 – Microestrutura das amostras utilizadas nas nitretações.

3.3 Equipamento e seu Desenvolvimento

A primeira câmara utilizada foi construída a partir de uma seção de 100mm de comprimento de um tubo de aço inoxidável de 100mm de diâmetro. Um flange foi soldada em cada extremidade do tubo de modo que duas tampas pudessem ser fixadas. A tampa inferior servia para fixar a câmara no difratômetro e não era removível, e a tampa superior era removida para limpeza da câmara e troca de amostras. Na lateral do tubo de aço inox foi usinada uma janela que serviria como passagem para a radiação incidente e difratada a partir da amostra. Esta janela foi recoberta por uma folha de Kapton[®], de modo a permitir a formação de vácuo, a manutenção da atmosfera de nitretação e a análise por raios-X, com absorção de radiação mínima. A janela permitia análises de difração de raios-X com ângulo 2Θ variando entre 55° e 162° em um difratômetro de geometria Bragg-Brentano ($\Theta - 2\Theta$). No lado oposto à janela foi soldado perpendicularmente à parede um tubo de 30mm de diâmetro que servia como entrada para o porta amostra. O porta amostra por sua vez era isolado eletricamente do tubo de aço inox por duas peças de teflon com roscas e um furo trespassante, por onde a haste do porta amostras passava. Uma das peças de teflon vinha por fora e outra por dentro, de modo a fixar o conjunto na parede do tubo, e foram colocados anéis de borracha Viton[®] entre elas de forma a manter-se o vácuo quando estas eram rosqueadas juntas.

A tampa superior possuía também três entradas, uma para a mistura gasosa, uma para a bomba de vácuo e uma entrada livre. O controle de temperatura era realizado através de um termopar do tipo K, que era inserido por dentro do porta amostra, e em um furo na amostra. A temperatura era controlada através do potencial lido em um multímetro. O controle de vácuo era realizado por um sensor pirani com leitor até 10^{-3} mbar e o controle de pressão da mistura gasosa, por um barômetro com leitura de 0 a 25mbar. O vácuo obtido com esta câmara era da ordem de 10^{-2} mbar. O ajuste da composição gasosa era realizado por fluxímetros de massa conectados a controladores digitais. O porta amostras foi conectado ao lado negativo de uma fonte de potência (corrente contínua) tornando-se o cátodo, e a carcaça foi conectada ao lado positivo, tornando-se o ânodo.

A Figura 3.2 apresenta um desenho esquemático do equipamento e a Figura 3.3 mostra uma fotografia do equipamento com o plasma ligado.

Como mencionado anteriormente muitos experimentos foram realizados com este equipamento, provando que as idéias aplicadas neste projeto estavam corretas e funcionaram bem na prática. O equipamento tinha, porém, dois problemas operacionais.

Primeiro a colocação da amostra no porta amostra, do termopar dentro do porta amostra e depois dentro da amostra requeria trabalho manual preciso, o que era difícil em um espaço tão pequeno. Outra limitação era que a câmara não permitia ajustes de posicionamento da amostra em relação à linha formada entre o feixe primário e o detector quando $2\Theta = 0$ e $\Theta = 0$ (não permitia ajustes em Z).

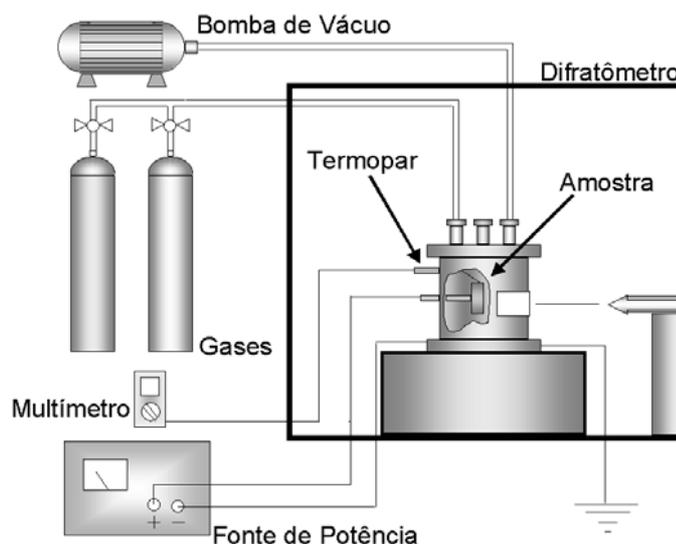


Figura 3.2 – Representação esquemática do primeiro equipamento desenvolvido.

Além disso, uma modificação em função da segurança do aparelho teve que ser tomada. Como composições gasosas com hidrogênio estavam sendo usadas, um cuidado especial com a janela da Kapton[®] precisava ser tomado, visto que, qualquer furo, fissura ou rasgo na janela permitiria a entrada de ar na câmara. Segundo dados do fornecedor de gases, 4% de hidrogênio no ar a 550°C são o suficiente para ignição do hidrogênio. Com isso construiu-se uma segunda janela, protetora, que teria a função de manter uma camada de gás inerte entre ela mesma e a janela principal. Deste modo, uma falha da janela principal causaria a entrada de gás inerte e daria o tempo necessário ao operador para desligar a circulação de hidrogênio na câmara. A entrada e a saída de gás inerte teriam que ser por tubos vindo de dentro da câmara, ou de trás da janela principal.

Além disso, a câmara nova deveria ter uma tampa removível na forma de um becker, com a janela para análise, e este becker deveria cobrir a amostra e ser fixada em uma chapa metálica com os devidos anéis de borracha para vedação contra a entrada de ar. A entrada da mistura gasosa, o acoplamento da bomba de vácuo e o termopar deveriam vir por debaixo da placa metálica, facilitando assim a retirada e a colocação da tampa. A massa do porta amostra foi reduzida, de forma a diminuir o tempo de resfriamento ao máximo e a permitir resfriamento rápido da amostra. Os demais equipamentos – bomba de

vácuo, aquisição de temperatura, fluxímetros, barômetro, pirani, - foram mantidos os mesmos da câmara anterior. A Figura 3.4 mostra um esquema da câmara construída.



Figura 3.3 – Fotografia do equipamento com o plasma funcionando.

Alguns problemas ainda foram encontrados nesta câmara. Algumas partes originalmente feitas de nylon tiveram que ser substituídas por uma cerâmica especial usinável, devido às temperaturas altas envolvidas no processo, que afetavam o nylon. Anéis de vedação no cátodo tiveram que ser trocadas de borracha nitrílica para elastômeros mais resistentes a altas temperaturas como Viton[®].

Esta câmara sofreu modificações simples, dando lugar a uma entrada para gases que permitia o resfriamento rápido da amostra (gas quenching). O objetivo deste resfriamento era congelar a microestrutura em um determinado momento.

3.4 Parâmetros de Nitretação a Plasma e análise in-situ por difração de raios-X

O procedimento de limpeza da câmara antes dos ensaios é o único que pode ser generalizado para todos os ensaios realizados. A câmara era sempre limpa após cada nitretação a fim de se remover camadas condutoras na superfície do cátodo, ou da câmara, provenientes do processo de bombardeamento iônico e evaporação de substâncias

orgânicas presentes na câmara (óleos, graxas, etc.). Estas camadas levam à ocorrência de arcos durante as nitreções seguintes.

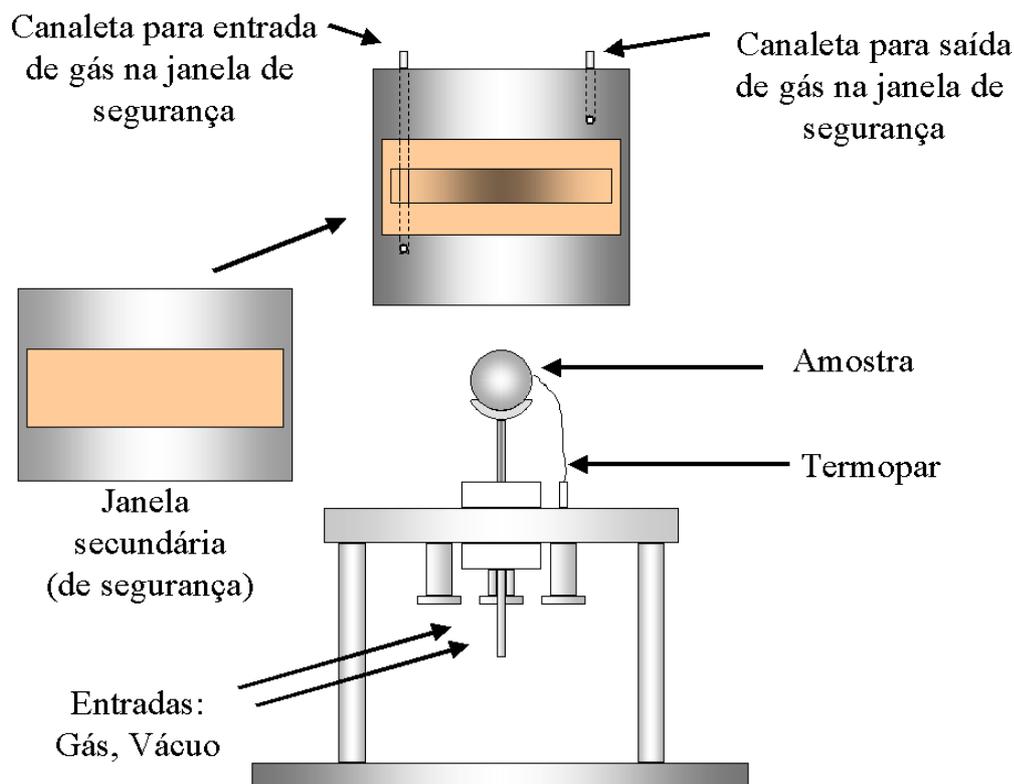


Figura 3.4: Esquema representando a câmara construída.

A limpeza era efetuada através do lixamento da superfície interna da câmara e do cátodo e uma posterior limpeza com acetona. Uma limpeza mais efetiva era realizada pelo processo de bombardeamento iônico, que foi diferente para cada etapa de trabalho.

Nos primeiros ensaios, o processo de bombardeamento iônico foi efetuado com argônio a 1mbar para os ensaios com composição gasosa de 100% N_2 e hidrogênio a 1mbar para os ensaios com as composições gasosas de 76% N_2 – 24% H_2 e 5% N_2 – 95% H_2 . O tempo de bombardeamento iônico foi de 20 minutos para todos os ensaios e a temperatura final das amostras após o bombardeamento iônico atingia por volta de 300°C.

Três composições gasosas foram utilizadas para estes ensaios: 100% N_2 , 76% N_2 – 24% H_2 e 5% N_2 – 95% H_2 . Para os ensaios com 100% N_2 a seqüência de temperaturas foi 380°C, 420°C e 480°C. Cada temperatura foi mantida por 1 hora e o tempo de resfriamento foi 2 horas (resfriamento lento). Para as demais composições gasosas a temperatura de nitreção foi de 550°C, o tempo de nitreção foi 3h e o tempo de resfriamento foi 2h. As nitreções foram realizadas sempre a uma pressão constante de 5mbar para todas as composições gasosas. O aquecimento das amostras foi realizado com a própria composição gasosa de nitreção utilizada ao longo do ensaio e o tempo de nitreção foi considerado a

partir do momento em que a amostra atingiu a temperatura de nitretação preestabelecida. O aquecimento da amostra bem como a manutenção da temperatura de nitretação de temperatura foram realizados apenas com ajustes no potencial aplicado.

O processo de nitretação a plasma descrito acima foi avaliado in-situ por difração de raios-X com radiação Cr com filtro de vanádio e detector cintilador no intervalo $56^\circ < 2\Theta < 76^\circ$. O passo utilizado foi de $0,03^\circ \cdot s^{-1}$, e o tempo de passo foi mantido em 5s, resultando em um tempo total de análise de 55,6 minutos.

Pelo menos duas linhas de difração de cada fase que se esperava encontrar durante o ensaio estavam presentes neste intervalo. Para o Fe- α , as linhas de difração do plano $\{1\ 1\ 0\}$ podiam ser encontradas nos valores de $2\Theta = 68,86^\circ$, para a radiação Cr-K α e $61,90^\circ$ para a radiação Cr-K β , já que devido à alta intensidade das linhas de difração do Fe- α e à pequena espessura do filtro de vanádio, algumas partes de radiação K β podiam ser encontradas. Para o nitreto γ' as linhas de difração do plano $\{1\ 1\ 1\}$ e do plano $\{2\ 0\ 0\}$, podiam ser encontradas nas posições de $2\Theta = 63,04^\circ$ e $74,27^\circ$, respectivamente, para radiação Cr-K α . As linhas de difração para radiação Cr-K α do nitreto ϵ podiam ser encontradas nas posições de $2\Theta = 58,67^\circ$; $63,22^\circ$ e $67,50^\circ$, para os planos $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$, $\{0\ 0\ 0\ 2\}$ e $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$, respectivamente. Este intervalo de 2Θ foi escolhido de forma que as linhas de difração dos nitretos que eram esperadas pudessem ser encontradas no início e no final do intervalo. Devido ao longo tempo de análise, de quase 1h, quando se utilizasse uma composição gasosa de baixo potencial de nitretação ou uma temperatura de nitretação baixa, se linhas de difração de um determinado nitreto não aparecessem no começo do intervalo, estas ainda poderiam aparecer no final. Desta forma pôde-se diminuir o efeito da demorada coleta de dados e estabelecer uma análise praticamente contínua do processo, já que, logo que uma análise acabava outra era iniciada em seguida. Mesmo desta forma o intervalo de aquisição de informação entre uma linha de difração e outro da mesma fase varia em torno de 20 a 30 minutos.

Um segundo arranjo experimental foi utilizado para o segundo conjunto de amostras. Foram realizadas nitretações com duas composições gasosas: 5% N₂ – 95% H₂ e 25% N₂ – 75% H₂. Para todos os ensaios o bombardeamento iônico foi realizado por 21 minutos e com hidrogênio à pressão de 1,5 mbar. A temperatura atingida no final do bombardeamento iônico foi por volta de 320°C para todas as amostras. A etapa seguinte era o aquecimento que era efetuado com uma composição gasosa de 2mbar de N₂ e 2mbar de H₂ o que dava uma relação de duas partes de hidrogênio para cada parte de nitrogênio (aproximadamente 66% H₂ – 33%N₂). Este aquecimento era realizado por 9 minutos e

buscava-se atingir a temperatura 20°C abaixo da temperatura de nitretação pré-selecionada através de aumentos no potencial aplicado. A Tabela 3.2 resume os parâmetros de nitretação e de resfriamento.

Tabela 3.2 – Resumo dos parâmetros de nitretação utilizados.

Composição gasosa	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão (mbar)	Tempo de resfriamento (min)
5% N ₂ – 95% H ₂	560	3	6,5	45
	540			
	520			
	480			
	450			
25% N ₂ – 75% H ₂	560	3	6,5	45
	540			
	520			
	480			
	450			

Como se queria observar detalhes do processo, como o tempo de incubação de fases, a análise necessitava ser mais detalhada, e o tempo de análise, o mínimo possível. Como a fonte de raios-X e o detector utilizados eram os mesmos, a saída foi diminuir o intervalo de 2Θ ao intervalo estreito onde se localizava a linha de difração que se desejava encontrar e mexer nos parâmetros de análise. Foi estabelecido como ideal um tempo total de análise de 3 minutos.

Utilizando-se um intervalo de 2° na região das linhas de difração que se desejava acompanhar, um passo de $0,05^\circ \cdot s^{-1}$, e um tempo de passo de 4,5s, obteve-se um tempo total de 3:05 minutos, sem abdicar da resolução da análise, o que foi considerado suficiente. Desta forma, analisando-se em seqüência, era possível obter 7 análises durante o bombardeamento iônico, 3 análises durante o aquecimento, 60 durante a nitretação e 15 durante o resfriamento, o que forneceu uma quantidade suficiente de dados.

Para cada temperatura e cada composição gasosa de nitretação foram realizados dois ensaios, um para acompanhar o desenvolvimento da linha de difração de γ' e outro para acompanhar o desenvolvimento da linha de difração de ϵ . Para a fase γ' , a linha de difração presente em $2\Theta=63,04^\circ$ foi selecionada para análise por ser a mais intensa. Desta forma, foi selecionado um intervalo de 2Θ para análise entre $61,8^\circ$ e $63,8^\circ$, levando em conta o movimento desta linha para valores mais baixos de 2Θ com o aumento da temperatura. Para a fase ϵ apesar da linha de difração mais forte ser a $2\Theta=67,50^\circ$, esta linha

era sobreposta pela linha de Fe- α em $2\Theta=68,86^\circ$ em temperaturas altas. Desta forma foi escolhida a menos intensa, mas isolada, linha em $2\Theta=58,67^\circ$, e o intervalo de 2Θ analisado foi $58^\circ < 2\Theta \leq 60^\circ$, também levando-se em conta o movimento desta linha com a temperatura. Todas as linhas analisadas aqui sofrem difração a partir da radiação Cr-K α .

3.5 Tratamento dos difratogramas obtidos por difração de raios-X in-situ

Os difratogramas obtidos dos primeiros ensaios só foram organizados em gráficos 3D no software MatLab, a fim de se observar o aparecimento e crescimento de linhas de difração. Para isto, os difratogramas Intensidade x 2Θ , foram organizados em um terceiro eixo, denominado número do ensaio.

Para os demais ensaios foi utilizado o software EVA V. 8.0 da Bruker axs. O software fornece ajuste de curva (*fitting*) e cálculo de medidas características das linhas de difração, além de gráficos 3D onde se pode plotar uma seqüência de difratogramas Intensidade x 2Θ em função de um terceiro eixo, que no caso deste trabalho, foi o número de análise. Além disso, o software fornecia dados como *Net Area* (Área Líquida), *Net Intensity* (Intensidade Líquida) e *Integral Breadth* (Largura Integral). O significado destes dados será mostrado na Figura 3.5 e explicado abaixo ⁽³³⁾.

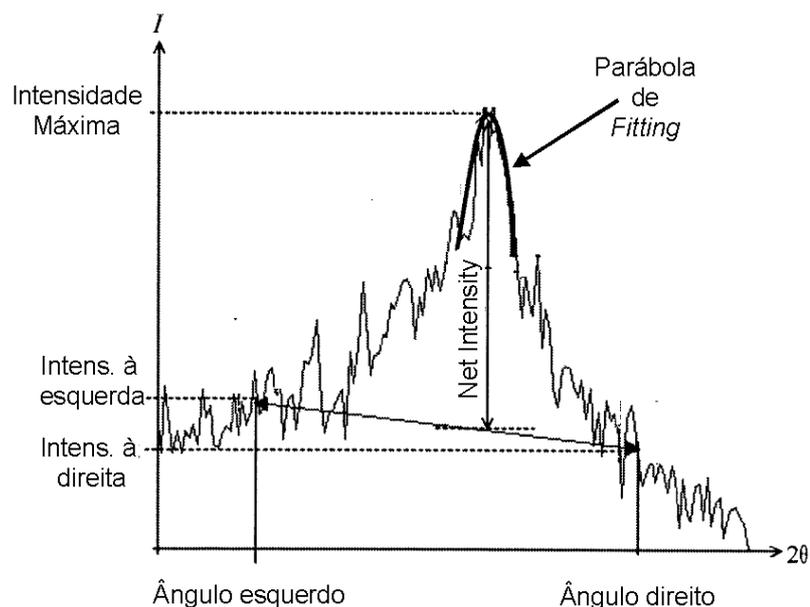


Figura 3.5 – Representação de um pico (linha) de difração e os dados utilizados para análise [33].

Net Intensity (Intensidade Líquida) – É a diferença entre a intensidade máxima e a intensidade de ruído de fundo de escala. Um ruído de fundo de escala linear é traçado entre o ruído de fundo de escala do ângulo esquerdo e o ruído de fundo de escala do ângulo direito. O ângulo esquerdo e o direito são definidos pelo usuário. Unidade: Counts (contagens) ou Cps (contagens por segundo).

Net Area (Área Líquida) - É a área do pico computada através de um método trapezoidal a partir da linha de ruído de fundo de escala. Unidade: Counts x graus (°), Cps x graus (°).

Integral Breadth (Largura Integral) – É por definição a área líquida dividida pela intensidade líquida. Em outras palavras é a largura de um retângulo com área igual à do pico (área líquida) e altura igual à intensidade líquida.

Um aumento na Largura Integral de uma linha de difração pode ser causado pelos seguintes motivos: aumento ou mudanças nos parâmetros de rede devido à ocupação intersticial, formação de ligas, precipitação e microdistorções causadas por micro tensões, além de influências devido a mudanças de tamanho de grão. Pode-se considerar, portanto, um aumento nestes valores como uma mudança na microestrutura do material.

3.6 Análise por difração de raios-X em ângulos rasantes (análise post-mortem) e parâmetros de análise utilizados

A análise por difração de raios-X em ângulos rasantes é um método amplamente utilizado para análise de fases em filmes finos devido à baixa penetração dos raios-X neste tipo de análise. A Figura 3.6 mostra os movimentos do equipamento durante a análise ⁽³⁴⁾. A amostra é fixa em um ângulo α em relação ao feixe primário. O detector por sua vez é movido em 2Θ .

A equação 3.1, mostrada a seguir, dá a queda de intensidade devido à diminuição da espessura da área analisada ⁽³⁵⁾:

$$I(t) = I_{\infty} \cdot [1 - \exp(-\mu \cdot k \cdot t)] \quad \text{(Equação 3.1)}$$

onde: I – Intensidade da linha de difração para a espessura analisada.

I_{∞} – Intensidade da linha de difração para um corpo de espessura ∞ .

t – Espessura total da camada.

μ – Coeficiente de absorção do material.

O fator k pode ser escrito de diversas formas, dependendo do tipo de análise. No caso de uma análise com geometria Seemann-Bohlin, onde $\psi = 0$, temos:

$$k = 2 \cdot \sin \Theta \cdot \cos \omega \cdot (\sin^2 \Theta - \sin^2 \omega)^{-1} \quad \text{onde, } \omega = \Theta - \alpha \quad \text{(Equação 3.2)}$$

Para difração de raios-X em ângulos rasantes com geometria Bragg-Brentano, a seguinte equação se aplica:

$$k = 2 \cdot (\sin \Theta)^{-1} \quad \text{para o caso de } \alpha = \Theta \quad \text{(Equação 3.3)}$$

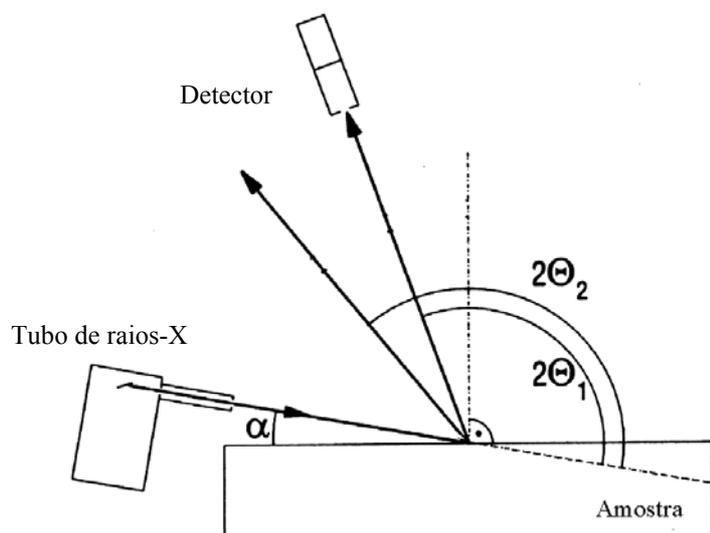


Figura 3.6 – Movimentos do difratômetro em geometria Seemann-Bohlin durante análise em ângulos rasantes [36].

A partir do valor de k pode-se estimar a profundidade de penetração (Z) da análise através de:

$$Z = (\mu \cdot \kappa)^{-1} - ((e^{-\mu \cdot \kappa \cdot \tau}) \cdot (\mu \cdot \kappa)^{-1}) \quad \text{(Equação 3.4)}$$

3.7 Determinação de perfis de composição química por GDOS

Os perfis de composição química das amostras foram obtidos por GDOS, sigla que significa em português, Espectroscopia Ótica em Descarga Luminescente^(36, 37, 38).

O funcionamento do espectrômetro envolve a colisão de íons pesados de um gás nobre (geralmente argônio) na amostra. A amostra é utilizada como um cátodo no aparelho, e um plasma de descarga luminescente é formado nesta. Com o impacto, partículas atômicas da amostra são pulverizadas, e a energia transmitida a estas partículas na pulverização e no impacto com outros íons leva a estados excitados. O estado de equilíbrio é restabelecido com a emissão de um fóton característico do elemento após alguns nano segundos. Estes fótons característicos são conduzidos por um espectrômetro de emissão ótica e, com fendas receptoras em um círculo focal de Rowland, determinadas linhas do espectro são selecionadas. Através da fotoeletricidade sua intensidade é medida. Fotomultiplicadores se encarregam da intensificação do sinal. Com o uso de padrões de calibração são obtidos os valores absolutos de concentração das intensidades relativas das linhas do espectro.

A profundidade de erosão na superfície da amostra está relacionada ao tempo de bombardeamento, já que este causa remoção de átomos da superfície da amostra. Com isso pode-se obter um perfil de composição química se a análise de concentração for relacionada ao tempo e intensidade de bombardeamento.

A área analisada é de $12,5\text{mm}^2$, uma área macroscópica e tem a vantagem de gerar uma razão sinal / ruído alta, além de reduzir as flutuações estatísticas.

3.8 Metalografia

As amostras foram cortadas perpendicularmente à camada nitretada em uma máquina de corte com disco diamantado. Apesar de as duas faces da amostra serem nitretadas, apenas a analisada por raios-X de forma in-situ foi analisada na metalografia. As amostras foram embutidas em baquelite e foram lixadas com a seqüência padrão de lixas, de # 100 a # 1200. A seguir foram polidas com pano de polimento e com pasta de diamante com $1\mu\text{m}$ de granulometria. O ataque químico para visualização das camadas nitretadas foi realizado com Nital 3%. As amostras foram então analisadas em Microscópio Ótico e fotografadas digitalmente.

3.9 Ensaio de Microdureza

Ensaio de dureza foram realizados para as amostras dos ensaios preliminares. Estes ensaios foram realizados como mais uma verificação de que a nitretação estava acontecendo e com o objetivo de verificar a qualidade das camadas obtidas.

O ensaio utilizado foi microdureza Vickers superficial e a profundidade de indentação foi calculada a partir das seguintes fórmulas ⁽³⁹⁾:

$$HV = 2 \cdot F \cdot \text{sen} \left(\frac{\Theta}{2} \right) \cdot d^{-2} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Para o indentador padrão Vickers, com $\Theta = 136^\circ$,

$$HV = 1,854 \cdot F \cdot d^{-2} \quad (\text{Equação 3.6})$$

A profundidade da indentação é,

$$t = d / 7 \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde: HV – Dureza Vickers.

F – Carga aplicada.

t – profundidade de indentação.

d – tamanho da diagonal principal.

A Figura 3.7 mostra as principais medidas de um ensaios de microdureza Vickers.

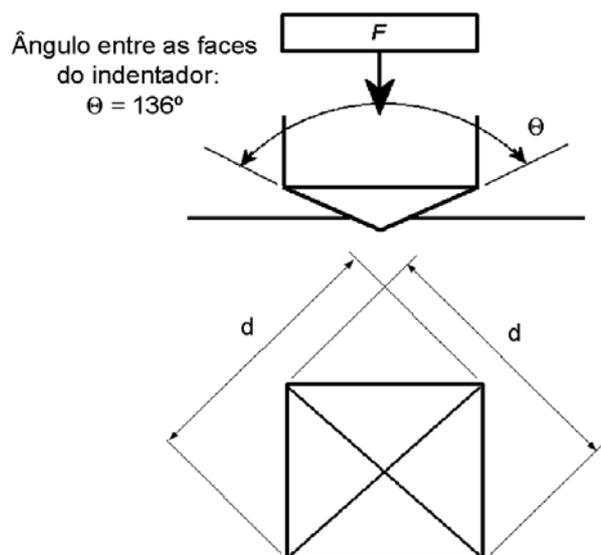


Figura 3.7 – Ensaio de microdureza Vickers [39].

As cargas utilizadas nos ensaios de microdureza Vickers superficial foram: 10gf, 25gf e 50gf.

4.0 RESULTADOS

4.1 Avaliação da viabilidade da análise in-situ por difração de raios-X

A Figura 4.1 mostra o resultado da análise in-situ por difração de raios-X do processo de nitretação a plasma com composição gasosa de 100% N₂. Estão representados os difratogramas correspondentes à análise em 1h de ensaio. Cada hora de ensaio foi realizada a uma temperatura na seguinte seqüência: 380°C, 420°C e 480°C.

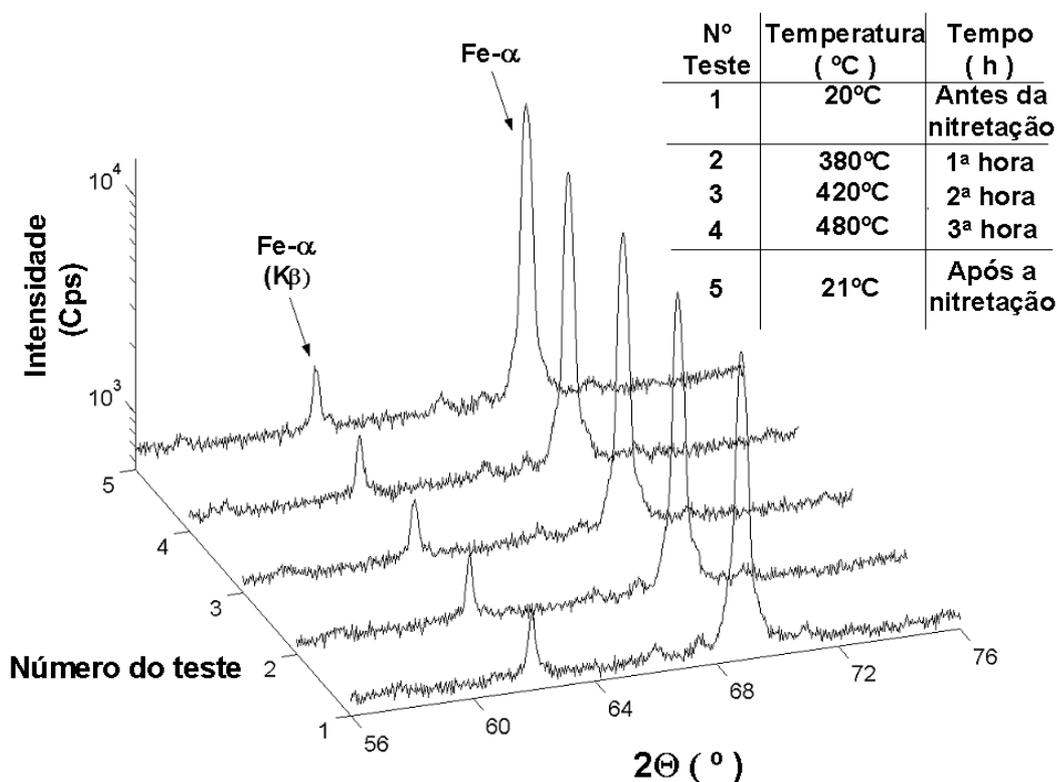


Figura 4.1 – Análises in-situ da nitretação a plasma com 100% N₂.

Como nenhuma linha de difração foi encontrada, assumiu-se que praticamente nenhuma nitretação ocorreu. A partir disto, o movimento da linha de difração do plano {1 1 0} da fase Fe- α na direção de valores menores de 2θ , permitiu que se calculasse, a partir da lei de Bragg, a expansão térmica dos parâmetros de rede deste plano. Estes valores foram comparados aos valores teóricos calculados a partir do coeficiente de dilatação

térmica do Fe- α . A Tabela 4.1 mostra os valores experimentais e teóricos encontrados para cada temperatura e a Figura 4.2 mostra a comparação gráfica entre os valores.

Tabela 4.1: Valores Experimentais (por difração de raios-X) e Valores Teóricos de a para o plano $\{1\ 1\ 0\}$ do Fe- α .

Temperatura (°C)	Valor Experimental de a (nm)	Valor Teórico de a (nm)
20	0,286624	0,286650
380	0,287764	0,287857
420	0,287921	0,288013
480	0,288024	0,288203
21	0,286564	0,286650

Os valores experimentais foram calculados a partir da Lei de Bragg, já demonstrada na Equação 1.1, a partir dos valores de 2Θ correspondentes ao plano $\{1\ 1\ 0\}$ do Fe- α para cada temperatura. Os valores teóricos foram calculados a partir da equação de expansão térmica, onde, para o Fe- α , $\alpha = 1,17 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (40):

$$\Delta a = a_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde: Δa – Expansão Térmica de a (nm);

a_0 – Valor de inicial de a . Neste caso, $a_0 = 0,28665$ nm;

α – Coeficiente de Expansão Térmica.

ΔT – Variação de temperatura aplicada ao material.

Esta comparação foi importante para verificar a aquisição de temperatura e a calibração do difratômetro, que provaram estar satisfatórias para o prosseguimento do trabalho. Efeitos de relaxação de tensões residuais não foram encontrados, pois estas eram negligenciáveis (ver seção 3.2).

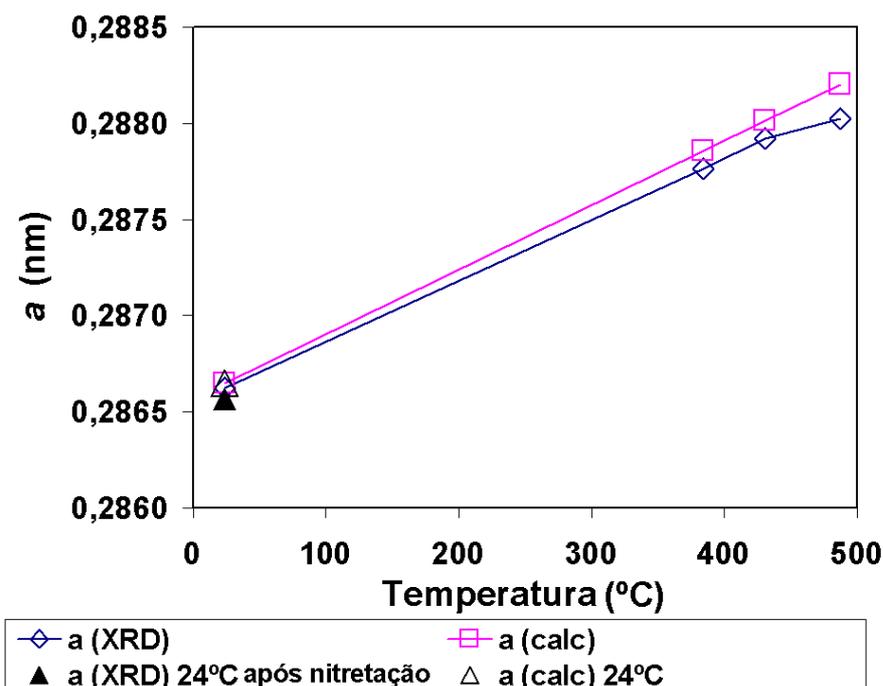


Figura 4.2 – Comparação entre parâmetros de rede obtidos experimentalmente e calculados.

A análise por GDOS acusou a presença de uma camada fina de menos de $2\mu\text{m}$ de valores mais altos de nitrogênio e uma redução significativa da concentração de carbono nesta camada. Isto poderia indicar a presença de uma camada fina de nitretos, não detectável por difração de raios-X com radiação $\text{Cr-K}\alpha$. Apesar destas variações nos valores de concentração de nitrogênio e carbono na camada superficial, a soma destas concentrações parece, à primeira vista, ser constante, o que não significaria mudanças nos valores de parâmetros de rede do $\text{Fe-}\alpha$ devido à solubilização destes elementos. Além disso, a comparação mostrada acima entre os valores de parâmetros de rede experimentais e teóricos, não seria afetada pela presença destes elementos, já que o volume desta fina camada superficial responde por apenas $\frac{1}{4}$ do volume total analisado pelos raios-X. A Figura 4.3 mostra o resultado da análise por GDOS da amostra nitretada com composição gasosa de 100% N_2 .

Os resultados de GDOS foram confirmados por metalografia, que mostram a presença de uma camada fina e descontínua de nitretos (Figura 4.4), e por aumento nos valores de microdureza Vickers, que serão apresentados a seguir.

A Figura 4.5 mostra os difratogramas correspondentes à análise in-situ do processo de nitreção a plasma com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 . Linhas de difração do nitreto γ' foram encontradas e seu crescimento pôde ser observado. Além disto, houve uma

redução da intensidade da linha de difração de Fe- α indicando uma diminuição na concentração desta fase na área analisada pela difração de raios-X, além de um deslocamento das linhas de difração desta fase para valores de 2Θ mais baixos devido à expansão dos parâmetros de rede da estrutura cristalina CCC com a temperatura. No entanto, não foi possível detectar linhas de difração da fase ϵ .

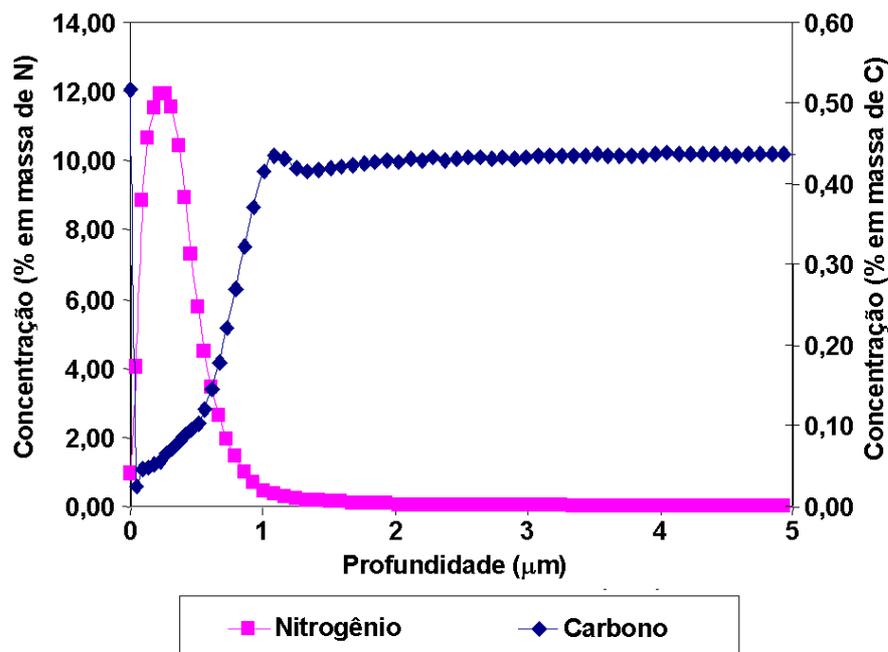


Figura 4.3 – Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 100% N_2 .

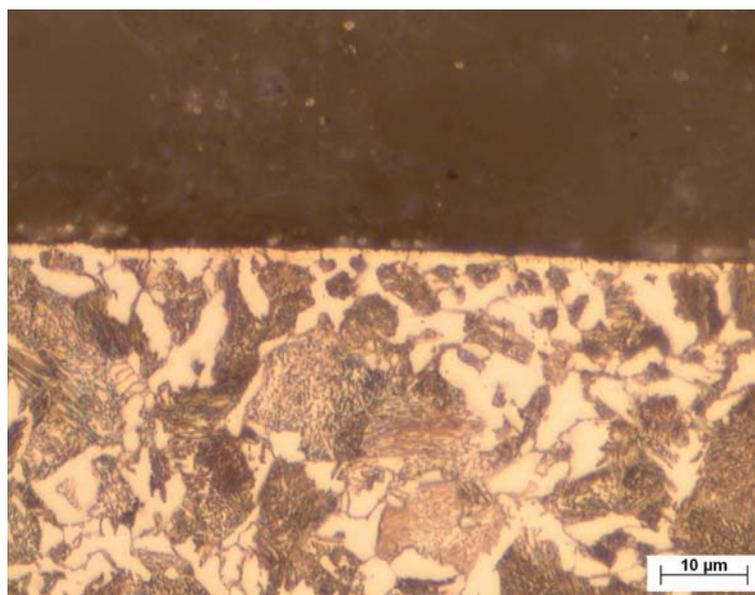


Figura 4.4 – Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 100% N_2 .

As análises de GDOES confirmaram a presença de uma concentração de 8% em massa de nitrogênio na superfície da amostra que diminuía até atingir o valor percentual de zero em aproximadamente 30 μ m de profundidade, como mostra a Figura 4.6. A concentração de carbono mostrou-se mais baixa que o normal até a mesma profundidade, o que caracteriza a presença de camada nitretada. A concentração de nitrogênio encontrada pela análise de GDOES na superfície está no limite entre os campos dos nitretos $\gamma'+\epsilon$ e do nitreto ϵ no diagrama de fase Fe-N (Figura 1.1) o que poderia significar a presença de uma camada de compostos não detectada pela grande penetração da radiação Cr-K α no aço e compostos ferrosos.

A presença de uma camada de compostos somente pôde ser verificada com o auxílio de técnicas de metalografia. A Figura 4.7 mostra agulhas típicas de uma zona de difusão em aço médio carbono e a presença de uma fina camada de compostos de aproximadamente 2 μ m.

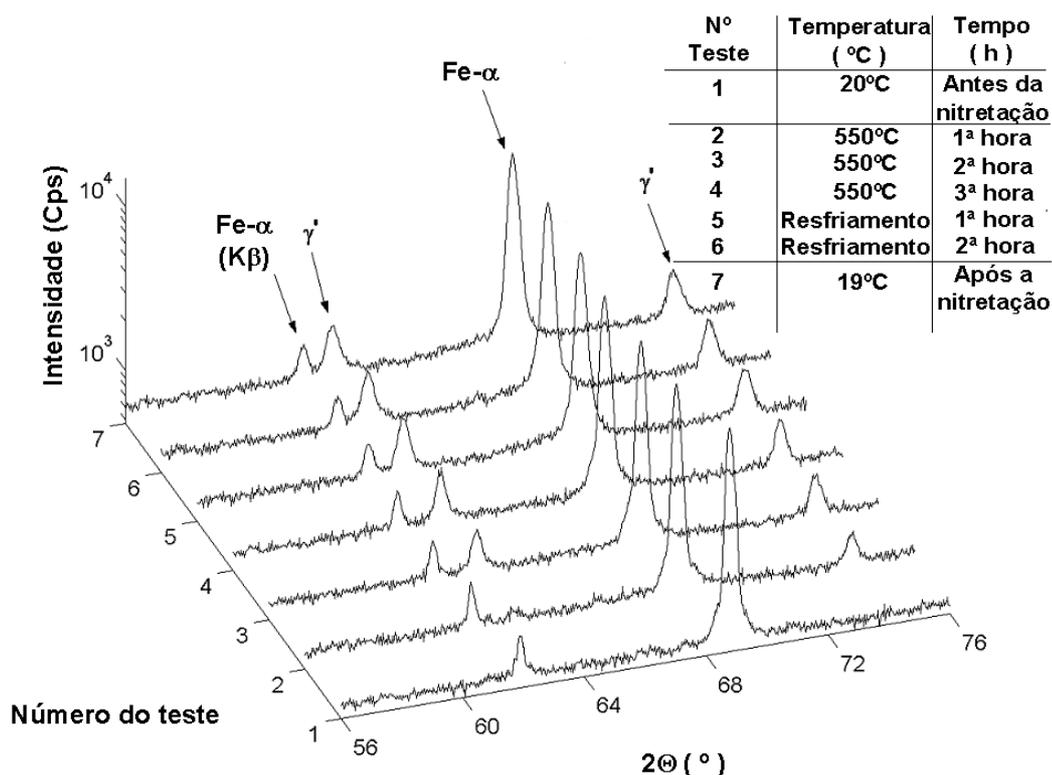


Figura 4.5 - Análises in-situ da nitretação a plasma com 5% N₂ – 95% H₂.

A Figura 4.8 mostra os difratogramas obtidos na análise in-situ da nitretação a plasma com composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂. Linhas de difração da fase ϵ foram

encontradas mostrando que a difusão de nitrogênio foi suficiente para formar esta fase em profundidades alcançáveis pela radiação Cr-K α . Linhas de difração da fase γ' foram encontradas e seu crescimento foi acompanhado.

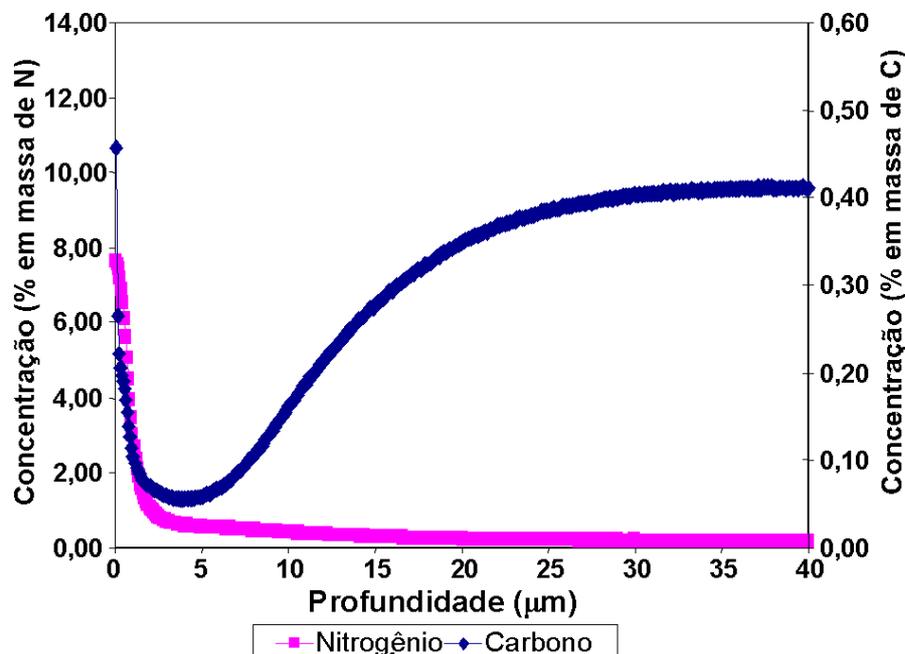


Figura 4.6 - Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.

Para completar a caracterização da camada foram realizadas análises por GDOES (Figura 4.9) e metalografia (Figura 4.10). As análises de GDOES mostraram uma concentração alta (12% em massa) de nitrogênio na superfície que diminuía até alcançar valores percentuais próximos de zero a aproximadamente 30 μm . A concentração de carbono, a exemplo do que aconteceu na análise das amostras nitretadas com 5% N₂ – 95% H₂, mostrou valores mais baixos do que o normal próximo à superfície que aumentavam até atingirem os valores normais em aproximadamente 30 μm . As metalografias mostraram as mesmas agulhas encontradas nos ensaios com 5% N₂ – 95% H₂, mas a camada de compostos atingiu uma profundidade muito maior.

Se analisarmos o tempo necessário para o aparecimento da primeira linha de difração da fase γ' veremos que para a primeira composição, a primeira linha de difração da fase γ' ocorreu após aproximadamente 19,55 minutos (tempo correspondente ao ângulo de análise $2\Theta = 63,04^\circ$ no difratograma da primeira hora de ensaio), e para a composição

gasosa com 5% N_2 – 95% H_2 esta linha apareceu em $2\Theta = 74,27^\circ$, o que corresponde a 50,75 minutos. Se acompanharmos o crescimento das linhas de difração da fase γ' , veremos que para a composição gasosa com 76% N_2 – 24% H_2 o crescimento desta linha de difração foi muito maior, além de que pôde ser observado o surgimento de fase ϵ .

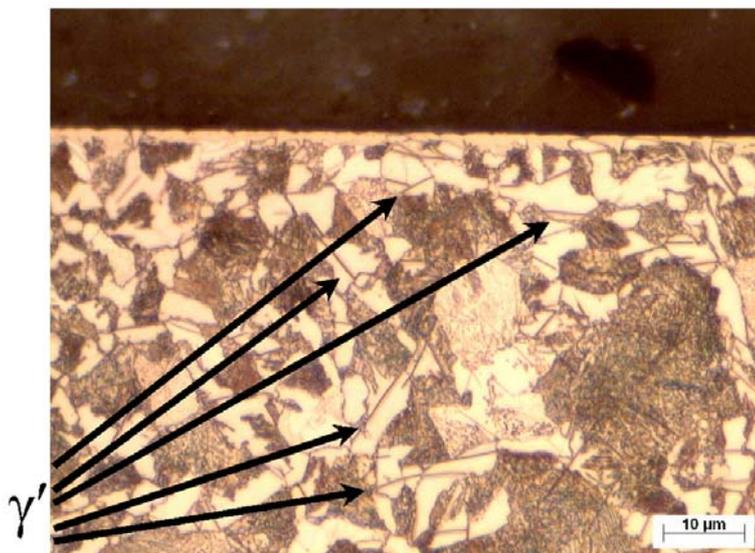


Figura 4.7 - Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 , e indicando os precipitados de fase γ' (agulhas).

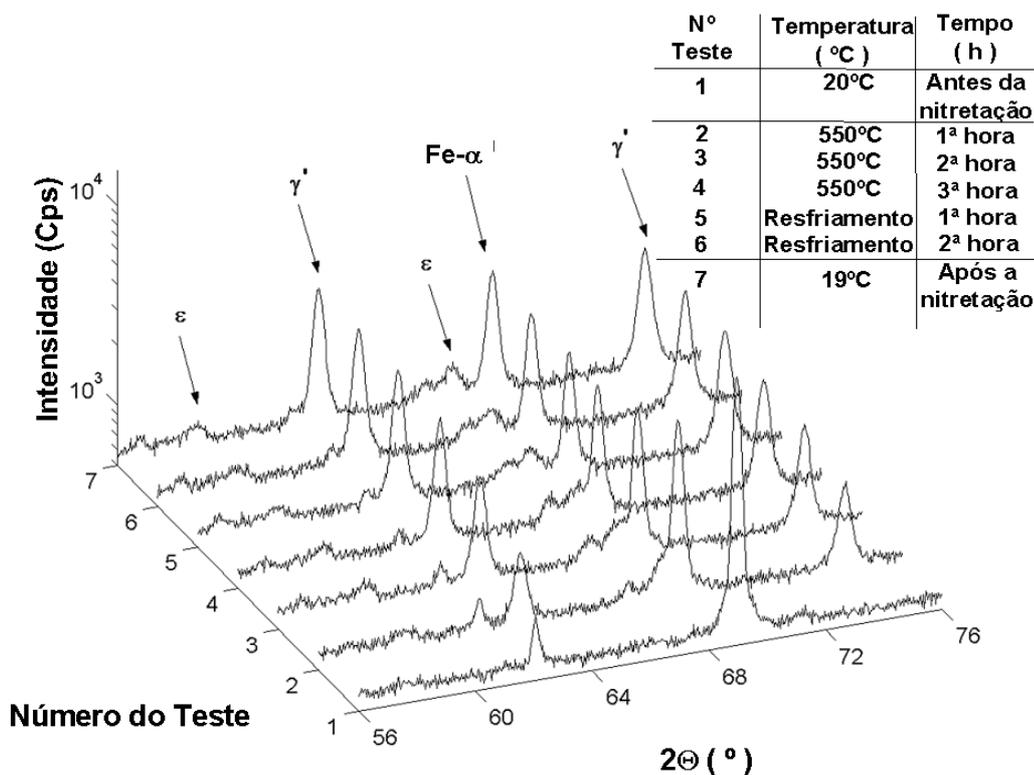


Figura 4.8 - Análises in-situ da nitretação a plasma com 76% N_2 – 24% H_2 .

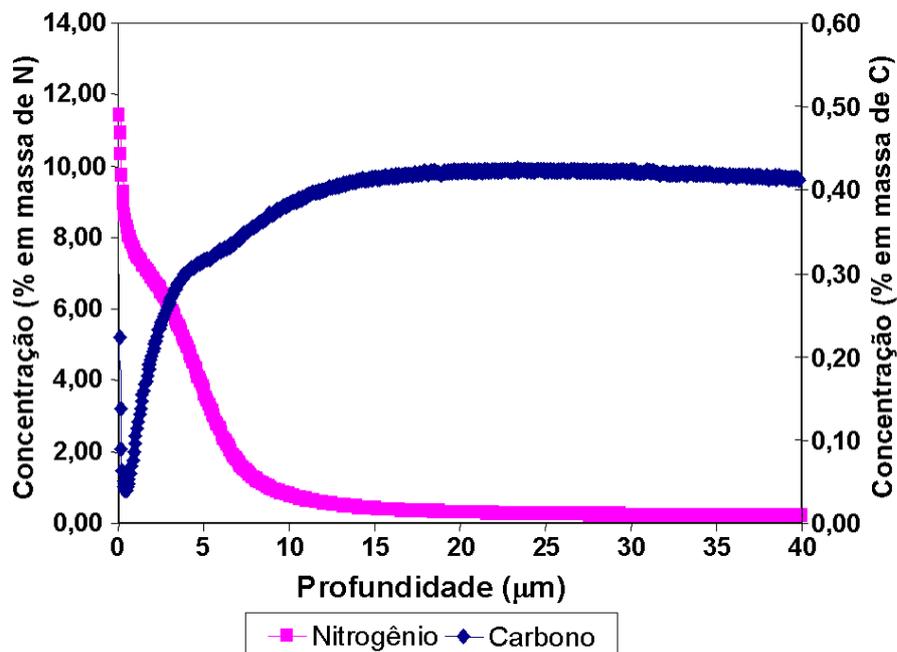


Figura 4.9 - Resultado da análise por GDOS para camada nitretada com composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂.

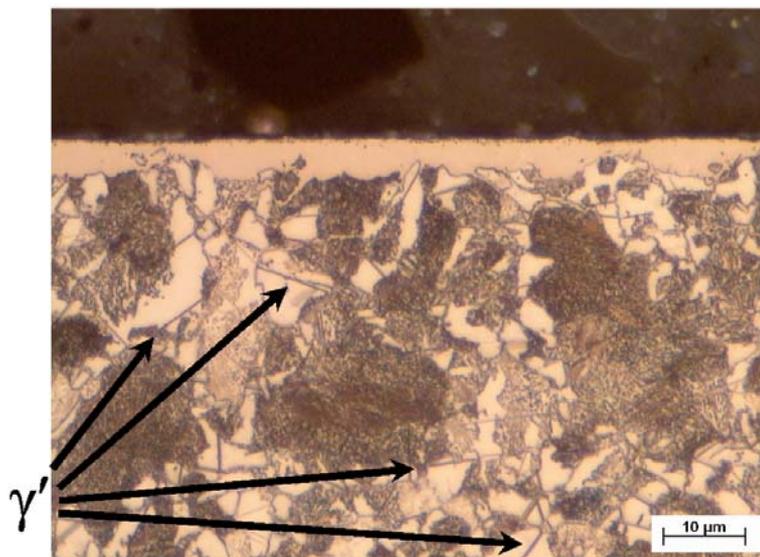


Figura 4.10 - Metalografia mostrando a camada formada com nitretação a plasma com composição gasosa de 76% N₂ – 24% H₂, e indicando os precipitados de fase γ' (agulhas).

Os resultados das análises de microdureza Vickers e de cálculo de penetração do indentador mostraram a eficiência e alto poder de nitretação da composição gasosa com mais alto teor de nitrogênio.

Tabela 4.2: Resultados das medições de microdureza Vickers e cálculos de penetração do indentador.

Estado da amostra ou composição gasosa de nitretação	HV _{0.098N}		HV _{0.245N}		HV _{0.49N}	
	Penetração (μm)		Penetração (μm)		Penetração (μm)	
AISI 1045 no estado inicial	260	1.2	245	1.96	252	2.74
100% N ₂	323	1.08	275	1.85	262	2.68
5% N ₂ – 95% H ₂	587	0.80	571	1.28	496	1.95
76% N ₂ – 24% H ₂	1069	0.59	957	0.99	883	1.46

4.2 Resultados da variação de parâmetros

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios realizados com a segunda configuração experimental. As figuras mostram a seqüência de análises por difração de raios-X in-situ para ensaios em duas temperaturas com as duas composições gasosas utilizadas. Apesar das nitretações e das medições in-situ terem sido realizadas em cinco temperaturas de nitretação (450°C, 480°C, 520°C, 540°C e 560°C), serão demonstrados, apenas como exemplo, os resultados das temperaturas 450°C e 560°C para a composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂, e 450°C e 540°C para a composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂, por limitações de espaço em uma dissertação de mestrado. O tratamento dos resultados e as análises por difração de raios-X em ângulos rasantes foram realizados para todos os ensaios, mas serão demonstradas apenas para estas temperaturas. Nas seções posteriores, a metalografia e as análises de GDOS também serão demonstradas para as amostras nitretadas nestas temperaturas.

4.2.1 Composição gasosa: 5% N₂ – 95% H₂

a) Resultados das análises por difração de raios-X: in-situ e por ângulos rasantes

A Figura 4.11 mostra a seqüência de análises para o ensaio de nitretação a plasma com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C. Nota-se um aparecimento tardio da primeira linha de difração da fase γ' e um crescimento pequeno desta linha durante o restante do ensaio. A primeira linha identificável aparece na análise número 25, o que

corresponde a um tempo de incubação da fase γ' de 4440 segundos. Na 24^a análise não havia nenhuma linha presente, enquanto na 25^a havia uma linha bem definida. Por isso considerou-se o tempo de incubação como o tempo até o final da 24^a análise. Este procedimento foi seguido para todos os ensaios, exceto onde mencionado. Assim, sempre quando havia o surgimento repentino de uma linha de difração (o que aconteceu na maioria dos casos), o tempo de incubação era considerado o tempo de fim da análise anterior. Notam-se pequenos picos espalhados pelas análises, que são interferências no detector causadas por pequenos arcos elétricos ocorridos no interior da câmara. Esta composição gasosa se mostrou mais instável do que as demais composições gasosas, e notou-se, ao longo de todo o trabalho, que a estabilidade aumenta com o teor de nitrogênio da mistura gasosa de nitretação. A Figura 4.12 mostra a evolução da área líquida e intensidade líquida em função do tempo, a partir do momento de surgimento da primeira linha. Nota-se um aumento dos valores de área líquida e intensidade líquida até o momento do resfriamento, quando uma queda nos valores de ambas as seqüências é notado. Apesar de não apresentarmos neste trabalho uma avaliação a respeito dos possíveis efeitos que venham a causar mudanças nos valores de largura integral, mostraremos os resultados destas análises, que provam a eficiência da técnica em adquirir diferentes tipos de dados, possibilitando diversas abordagens do processo. A Figura 4.13 mostra, portanto, a variação dos valores de largura integral antes e após o resfriamento, que para este ensaio, é praticamente nula.

A Figura 4.14 mostra o difratograma de análise realizada após o resfriamento, e indica a presença de fase γ' , apesar destas linhas se mostrarem menores que em todos os demais ensaios, indicando a formação de camada nitretada pequena.

A Figura 4.15 mostra a seqüência de análises para a nitretação com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 e 540°C. Nota-se um aumento grande da linha de difração da fase γ' , após o surgimento da primeira linha de difração, que ocorreu durante a quarta análise em um tempo de incubação equivalente a 555 segundos. A Figura 4.16 mostra o aumento nos valores de área e intensidade líquida, indicando o crescimento da linha de difração. Este gráfico indica uma queda acentuada nos valores de intensidade e área da linha de difração após o resfriamento. Nesta amostra, os valores de largura integral aumentaram durante o resfriamento (Figura 4.17).

A Figura 4.18 mostra, ainda, o difratograma da análise após o resfriamento da amostra, indicando a formação de linhas de difração intensas e diminuição das linhas de

difração do Fe- α . Ainda assim não foi observada a ocorrência de linhas de difração da fase ϵ .

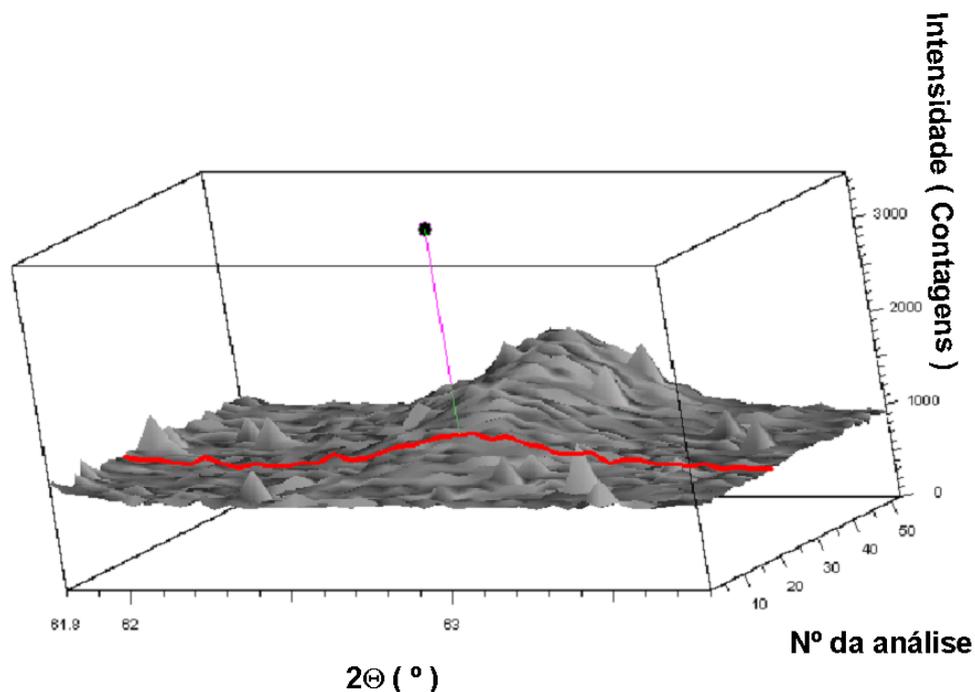


Figura 4.11 – Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 5% N_2 – 95% H_2 e 450°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.

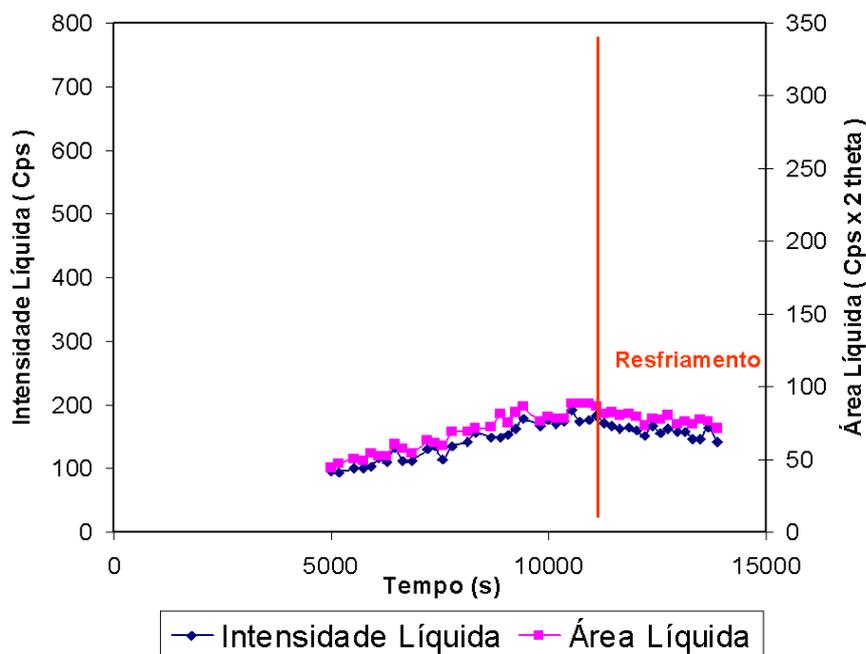


Figura 4.12 – Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

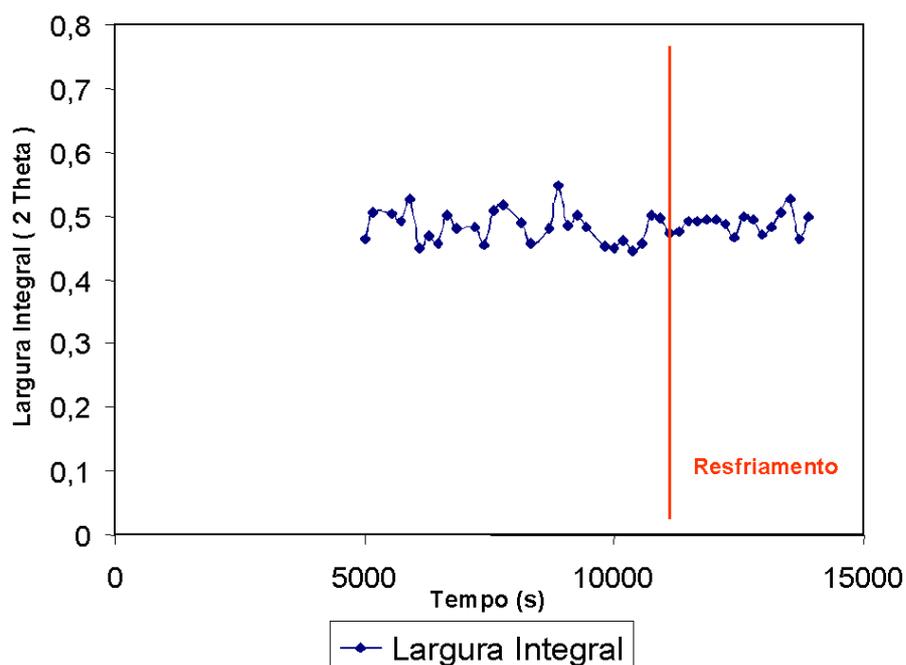


Figura 4.13 – Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

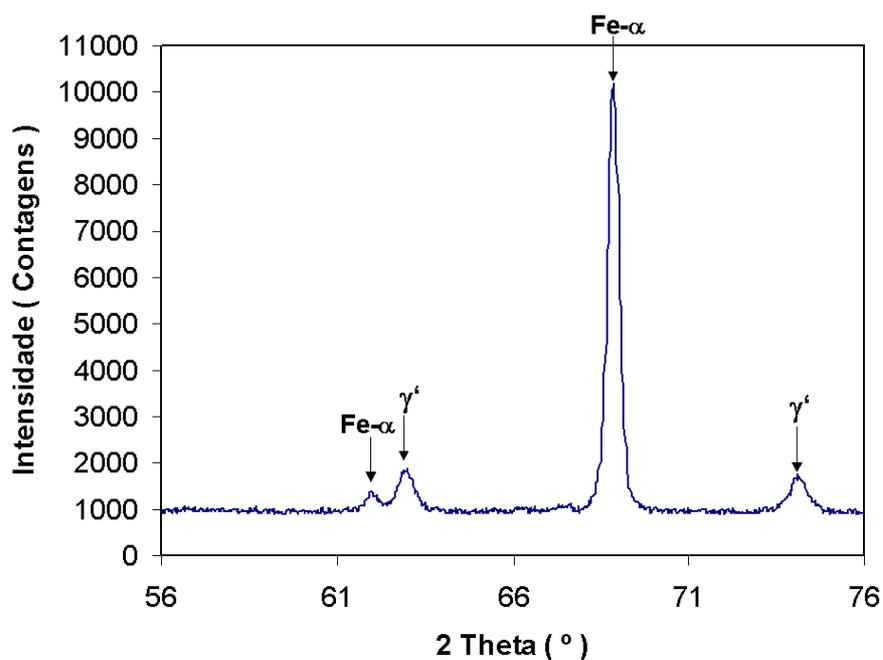


Figura 4.14 – Difratograma realizado após a nitreção a 450°C com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

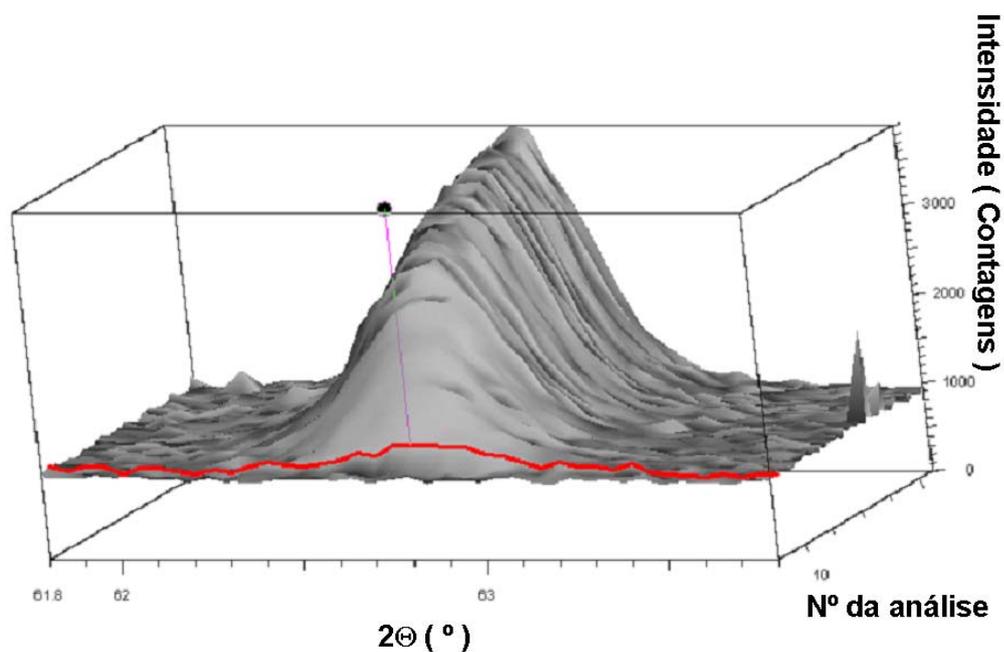


Figura 4.15 – Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.

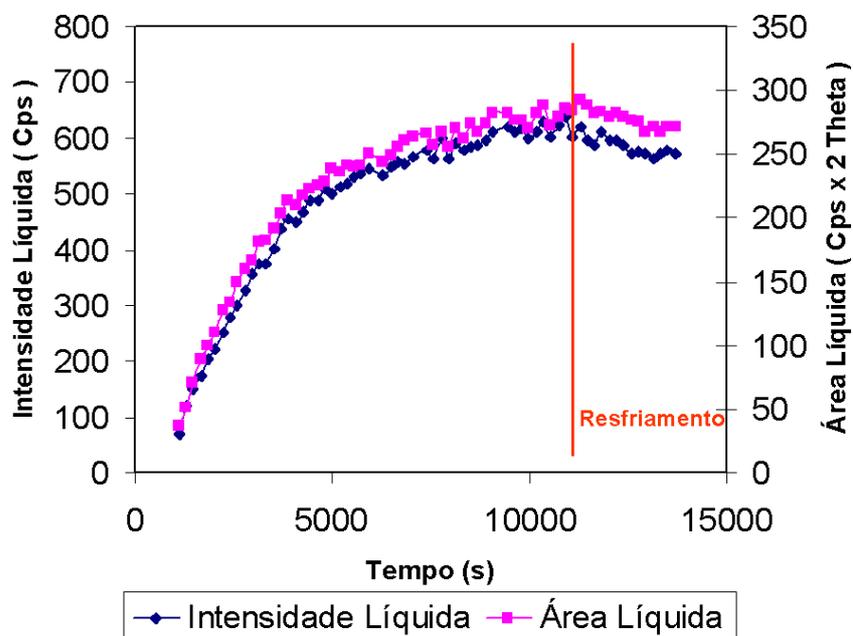


Figura 4.16 – Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 540°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂.

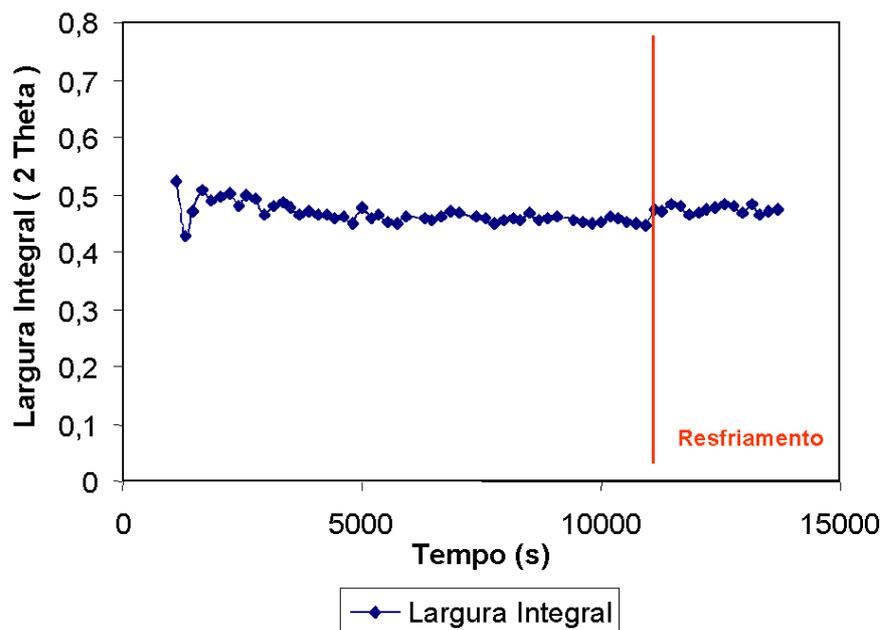


Figura 4.17 – Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 540°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

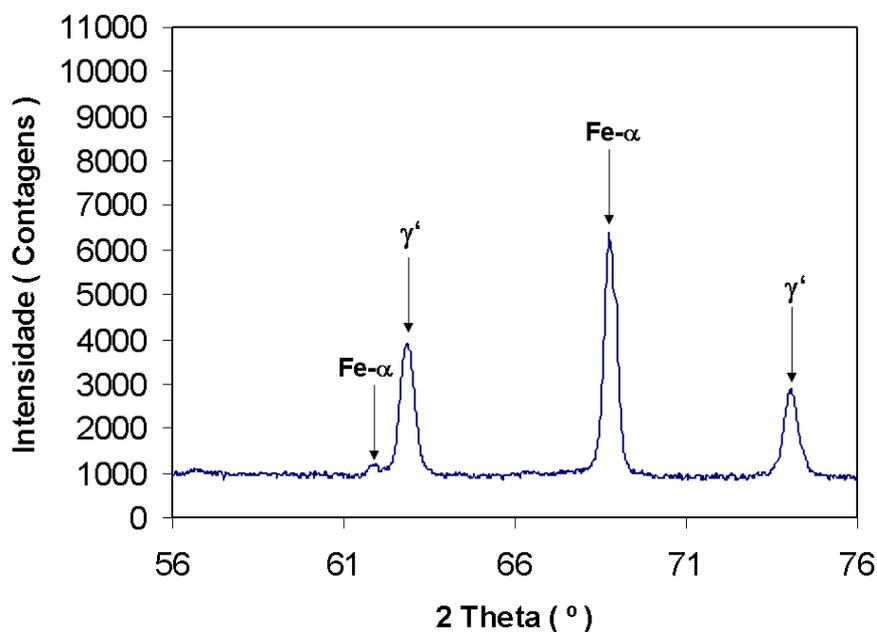


Figura 4.18 – Difratograma realizado após a nitretação a 540°C com composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

Como mencionado anteriormente, além dos ensaios demonstrados aqui, ainda foram realizados ensaios em 3 outras temperaturas para cada composição gasosa. Serão descritos brevemente a seguir os resultados destes ensaios. O tempo de incubação da fase γ' , para cada temperatura e composição gasosa, é um dado que será importante na discussão dos resultados e vale a pena ser descrito aqui. Além disso, as fases encontradas em cada arranjo de temperatura e composição gasosa também devem ser descritas.

Para a composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 não foram encontradas linhas de difração de ϵ , em nenhum ensaio. Foram analisados portanto apenas as linhas de γ' e obteve-se o tempo de incubação para cada temperatura.

Para 480°C o tempo de incubação encontrado foi de 2220 segundos, correspondente à 13ª análise. A análise da área e da intensidade líquidas revelou uma diminuição nos valores após o início do resfriamento. Os valores de largura integral aumentaram levemente após o início do resfriamento e estabilizaram-se em seguida.

Para 520°C o tempo de incubação foi de 1295 segundos, a primeira linha aparecendo na 8ª análise. Os valores de intensidade líquida diminuíram significativamente após o início do resfriamento, e os de área líquida mantiveram-se constantes, o que causou um aumento leve na largura integral.

Para 560°C a primeira linha encontrada foi na 2ª análise, e o tempo de incubação foi de 185 segundos. A análise dos dados de área líquida e intensidade líquida revelou aumento na área da linha e a intensidade manteve-se constante após o início do resfriamento, o que resultou em um aumento na largura integral.

A seguir são demonstrados resultados das análises de difração de raios-X em ângulos rasantes. Através destes resultados foi possível identificar a presença de fases em função da profundidade de penetração da radiação. Assim, informações sobre diferenças de composição em função da profundidade foram obtidas. Através das equações demonstradas no procedimento experimental, foi possível calcular a profundidade de penetração da radiação cobre na camada nitretada. A radiação cobre associada à técnica de ângulos rasantes permite que a camada possa ser analisada a partir de 70nm, o que caracteriza a camada nitretada de forma muito mais precisa que a radiação cromo, onde a profundidade de análise é de 2-3 μ m.

Na Figura 4.19 estão apresentados os difratogramas obtidos para uma amostra nitretada com 5% N_2 – 95% H_2 e 450°C. Como na amostra anterior, nota-se a presença de

linhas de difração de γ' , ϵ e Fe- α já no primeiro ângulo α analisado. Isso indica que a camada nitretada desta amostra pode ser formada por uma camada de compostos descontínua superficial, com a zona de difusão presente na superfície em determinados lugares.

A Figura 4.20 mostra o resultado das análise por difração de raios-X da amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C. Nota-se a presença de linhas de difração da fase ϵ nos três primeiros ângulos α , indicando a presença de uma possível camada de compostos. Apesar disso, pôde-se identificar linhas de difração da fase Fe- α já no primeiro ângulo α . Como no caso anterior, a zona de difusão provavelmente está presente na superfície em determinados lugares. A fase γ' apresenta linhas bem definidas em todos os ângulos α analisados, e aumenta de intensidade com o aumento deste ângulo, indicando a presença de uma zona de difusão profunda. As linhas de γ' mostram-se muito maiores em todas as profundidades do que na amostra anterior. As linhas de fase ϵ também mostraram-se maiores que na amostra anterior em todas as profundidades onde elas aparecem.

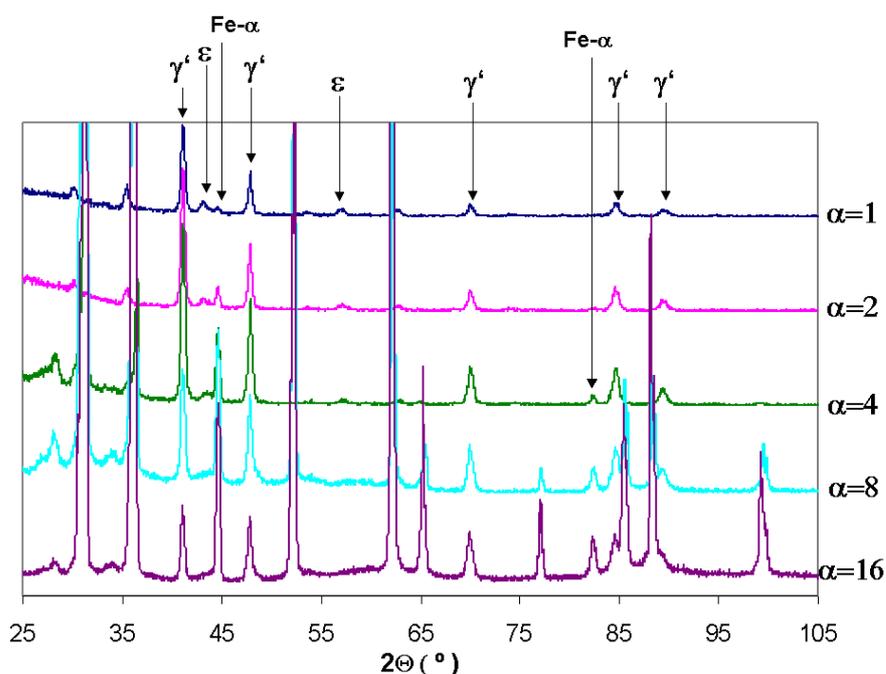


Figura 4.19 - Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C.

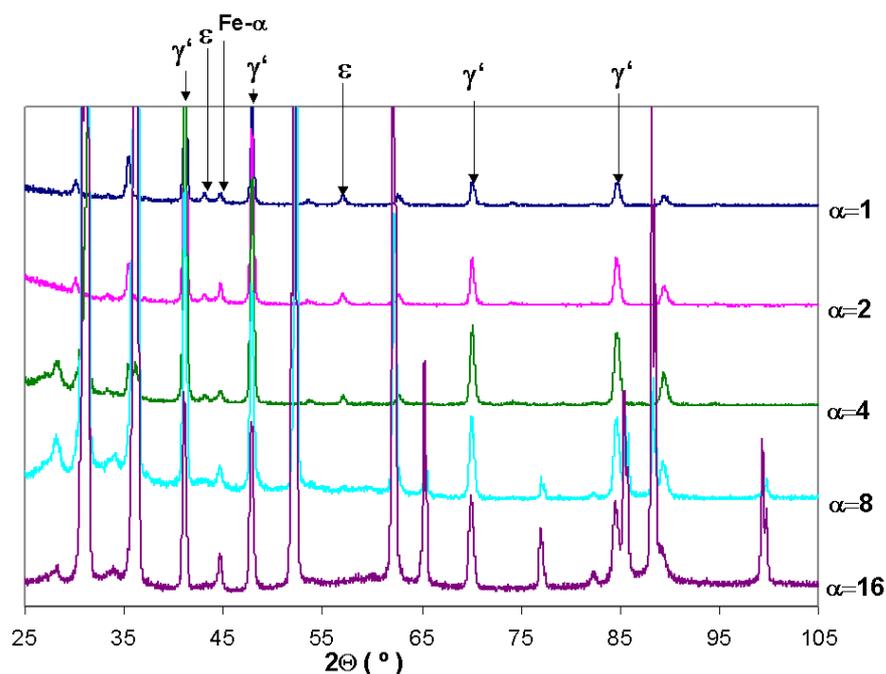


Figura 4.20 - Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C.

b) Resultados de GDOS e metalografias

A Figura 4.21 mostra o resultado da análise por GDOS da amostra nitretada a 450°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂. Valores elevados de nitrogênio estão presentes na superfície da amostra. Estes decrescem e atingem valores próximos a zero numa profundidade próxima de 10μm. Isto indica uma camada nitretada fina, de acordo com o que esperava para esta amostra. Os valores superficiais de nitrogênio, no entanto são suficientes para haver formação de fase ε, ou uma mistura γ' + ε.

Na Figura 4.22 está representado o perfil de composição química da amostra nitretada a 540°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂. Notam-se valores elevados de nitrogênio na superfície que diminuem, mas não atingem zero até a profundidade analisada (40μm), indicando uma camada total espessa. Os valores superficiais da concentração de nitrogênio indicam concentração suficiente para formação de camada de compostos. A concentração de carbono é menor que o convencional para o aço em questão, até aproximadamente 20μm. A partir desta profundidade a concentração de carbono volta aos valores típicos do aço AISI 1045.

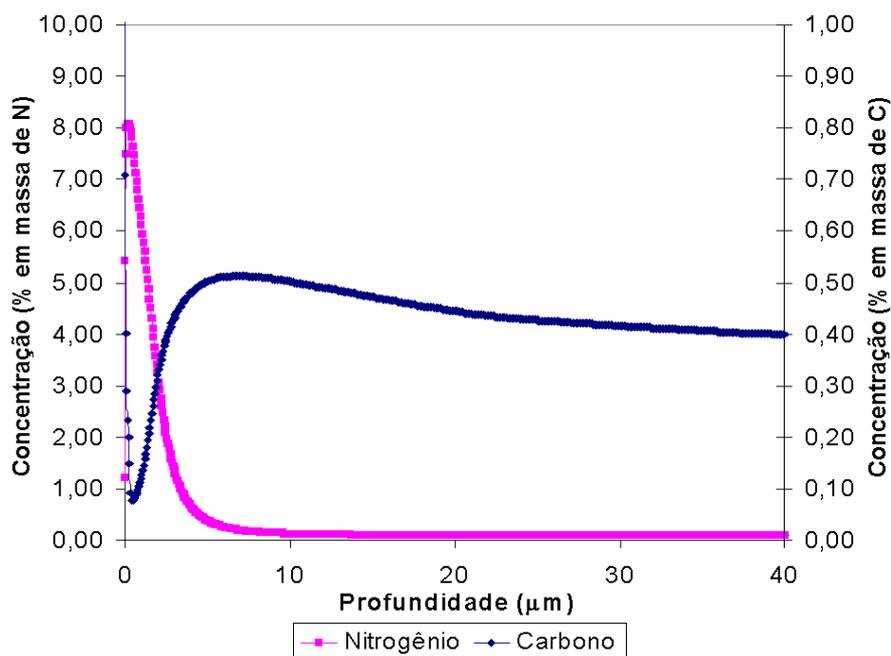


Figura 4.21 – Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 450°C.

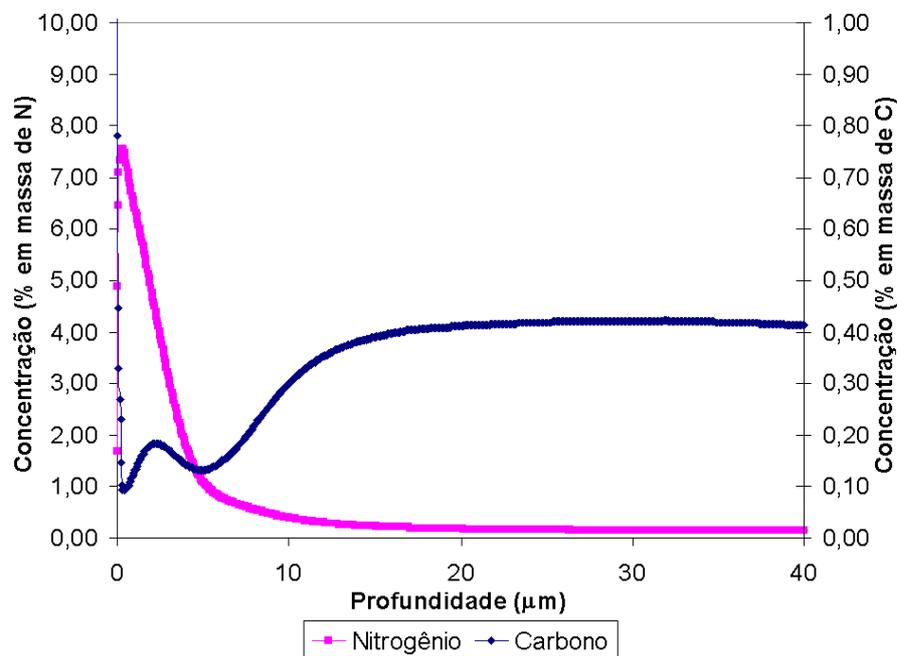


Figura 4.22 – Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 5% N₂ – 95% H₂ e 540°C.

A Figura 4.23 mostra a metalografia da amostra nitretada a 450°C e composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂. Observa-se uma camada de compostos fina e descontínua na

superfície e algumas regiões com agulhas de fase γ' até uma profundidade de aproximadamente $20\mu\text{m}$. Na Figura 4.24 é possível visualizar a camada de compostos descontínua de $1\mu\text{m}$ e as agulhas de fase γ' mencionadas.

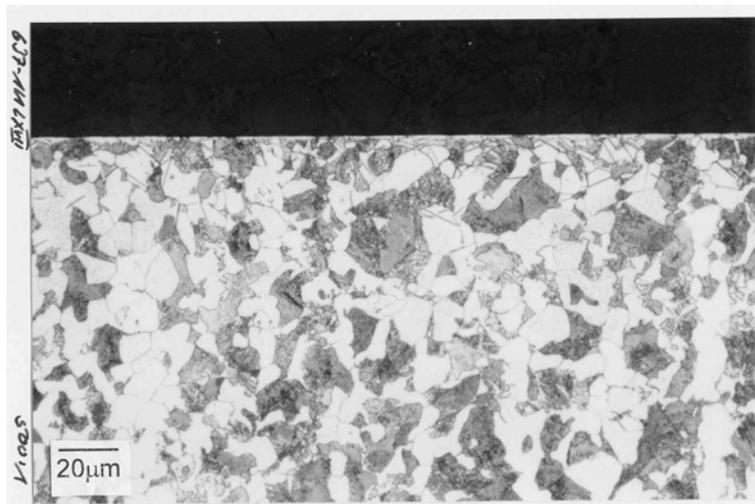


Figura 4.23 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

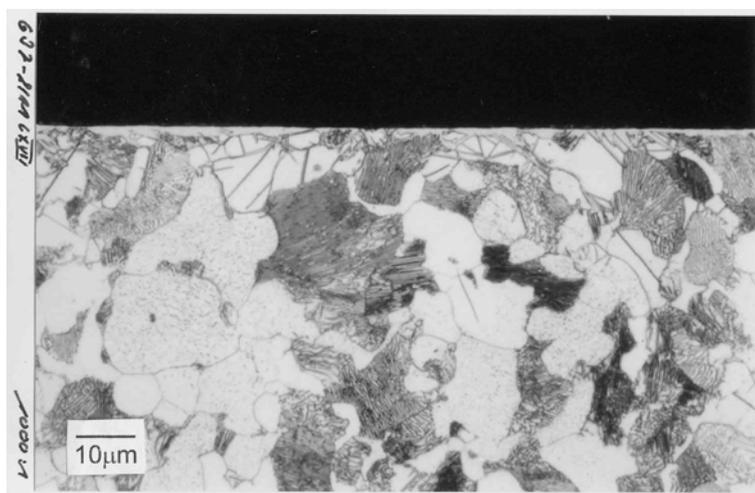


Figura 4.24 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

A Figura 4.25 mostra a camada obtida na nitretação a 540°C e composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 . Observa-se uma camada de compostos superficial e agulhas de fase γ' que atingem profundidades superiores às mostradas na micrografia. Na Figura 4.26 é

possível estimar a profundidade da camada de compostos (em torno de $4\mu\text{m}$), e pode-se observar que esta camada é irregular quanto à espessura.



Figura 4.25 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 540°C e composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

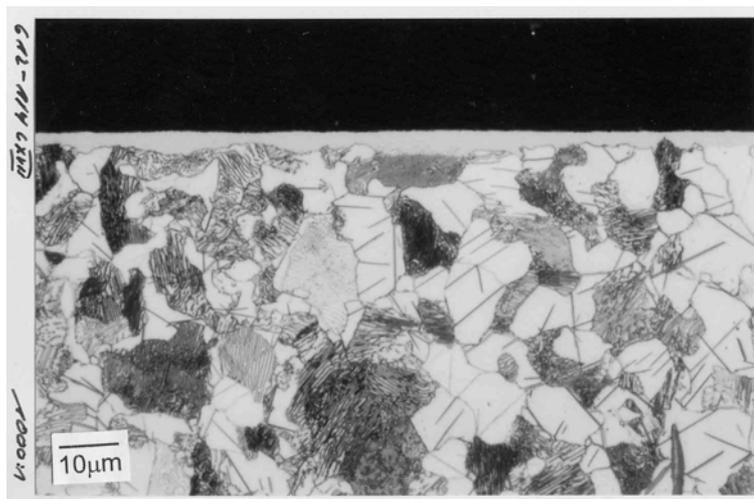


Figura 4.26 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 540°C e composição gasosa de 5% N_2 – 95% H_2 .

4.2.2 Composição gasosa: 25% N_2 – 75% H_2

a) Resultados das análises por difração de raios-X: in-situ e por ângulos rasantes

A Figura 4.27 mostra a seqüência de análises para o ensaio de nitretação com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 e 450°C . A fase analisada foi γ' , e a partir destas

análises foi possível determinar o tempo de incubação desta fase e observar o crescimento da linha de difração.

A primeira linha de difração identificável ocorreu durante o 12º ensaio. O tempo de incubação da fase γ' a esta temperatura e nesta composição gasosa foi portanto de 2035 segundos. No ensaio realizado com as mesmas condições de nitretação, para análise da linha de difração da fase ϵ , nenhuma linha foi encontrada, e os resultados do ensaio não serão demonstrados aqui.

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram o tratamento dos dados obtidos de forma in-situ. O acompanhamento do crescimento dos picos foi feito através do controle da intensidade líquida (Net Intensity) e área líquida (Net Area) da linha observada, e uma análise superficial a respeito de mudanças microestruturais durante o ensaio ou resfriamento foi realizado através do acompanhamento da largura integral (Integral Breadth) da linha observada. A Figura 4.28 mostra, após o início do resfriamento, um aumento abrupto nos valores de área líquida até um valor máximo e, após o máximo, uma diminuição e estabilização dos valores, o que é acompanhado pelos valores de intensidade líquida. Como a largura integral, mostrada na Figura 4.29, é a razão entre a área líquida e a intensidade líquida, podemos notar que durante o resfriamento este valor se mantém constante. Ainda assim estes valores mostram um valor máximo no ponto de área líquida máxima.

A Figura 4.30 mostra um difratograma executado após a nitretação, com a amostra fria e os mesmos parâmetros de análise das amostras da etapa anterior. Pode-se ver a presença das linhas de difração da fase γ' , mas nenhuma formação de fase ϵ .

A Figura 4.31 mostra a seqüência de análises para o ensaio de nitretação com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 e 560°C. A fase analisada neste ensaio foi γ' . A Figura 4.32 mostra a seqüência de análises para um ensaio nas mesmas condições de nitretação, porém a fase analisada foi ϵ . Foi possível identificar a linha de difração correspondente a esta fase e acompanhar seu crescimento. A partir dos dados destes ensaios pode-se acompanhar o crescimento das linhas de difração através da área líquida, intensidade líquida e largura integral, que são mostradas nas Figuras 4.33 a 4.36.

O tempo de incubação da fase γ' foi determinado através do surgimento da primeira linha de difração identificável, o que ocorreu já na primeira análise in-situ. Como não foi encontrada nenhuma linha de difração durante as análises in-situ do aquecimento da amostra, e já que um pico bem definido foi encontrado na primeira análise, o tempo de incubação foi considerado como o tempo para que a análise chegasse ao valor de 2θ correspondente à linha de difração de γ' , ou seja 90 segundos.

Durante o resfriamento, no ensaio da Figura 4.33, podemos notar, assim como na temperatura anterior, um aumento da área líquida e da intensidade líquida até um valor máximo após o início do resfriamento com uma subsequente estabilização dos valores. A diferença em relação à nitretação na temperatura anterior é que aqui se observou um pequeno aumento na largura integral da linha de γ' analisada. (Figura 4.34).

O crescimento da fase ε foi muito pequeno e chega a diminuir ao longo do ensaio e no resfriamento (Figura 4.35). Na Figura 4.36, vemos um decréscimo nos valores de largura integral após o resfriamento. Além disso, vê-se de forma geral a largura maior da linha de difração ε em relação as linhas de difração da fase γ' .

A Figura 4.37 mostra um difratograma executado após o ensaio, onde estão presentes as fases γ' e ε e percebe-se a diminuição considerável da linha da fase Fe- α .

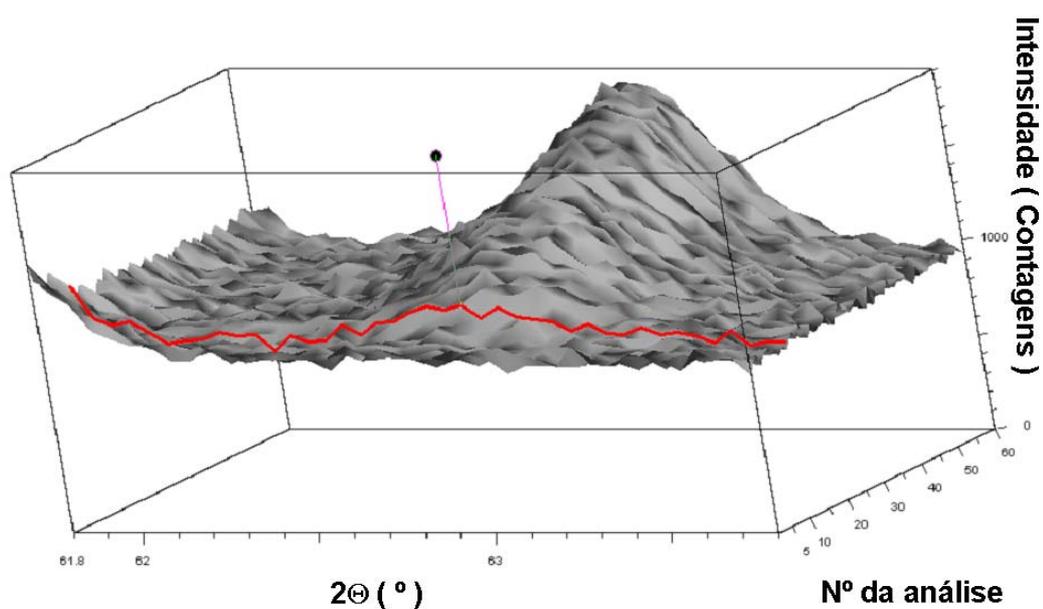


Figura 4.27 – Sequência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N_2 – 75% H_2 e 450°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.

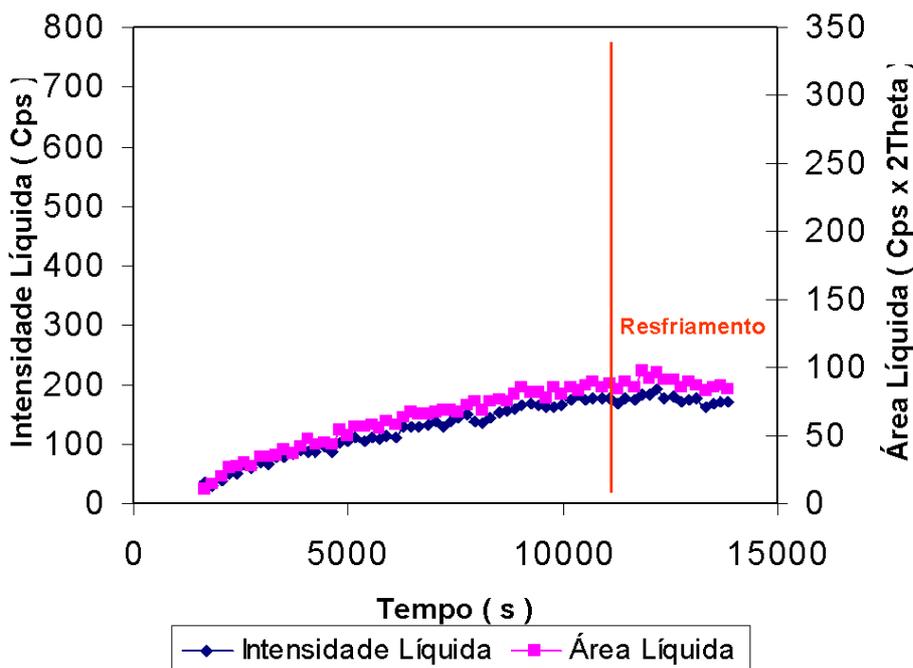


Figura 4.28 – Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

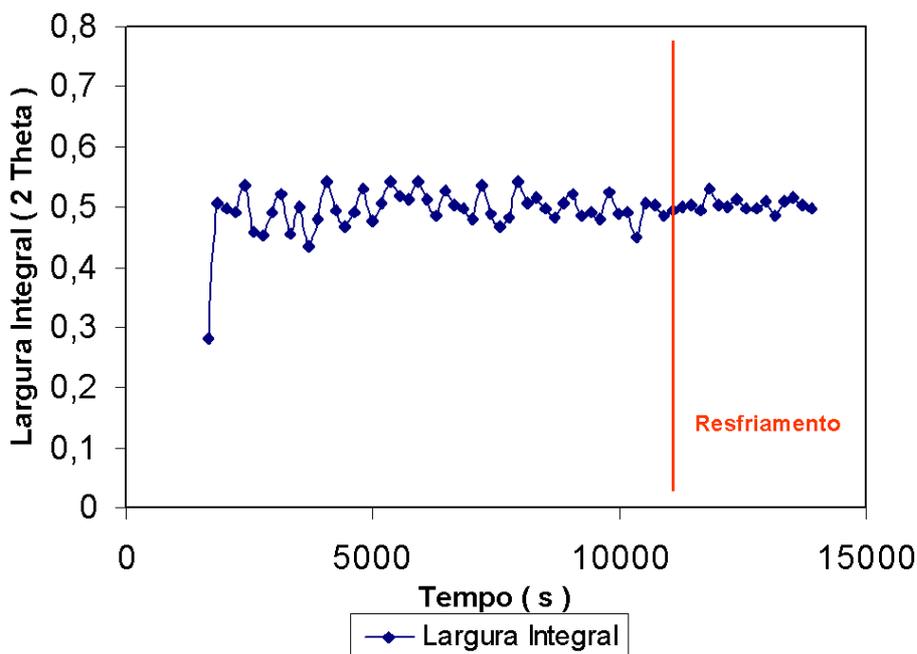


Figura 4.29 – Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 450°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

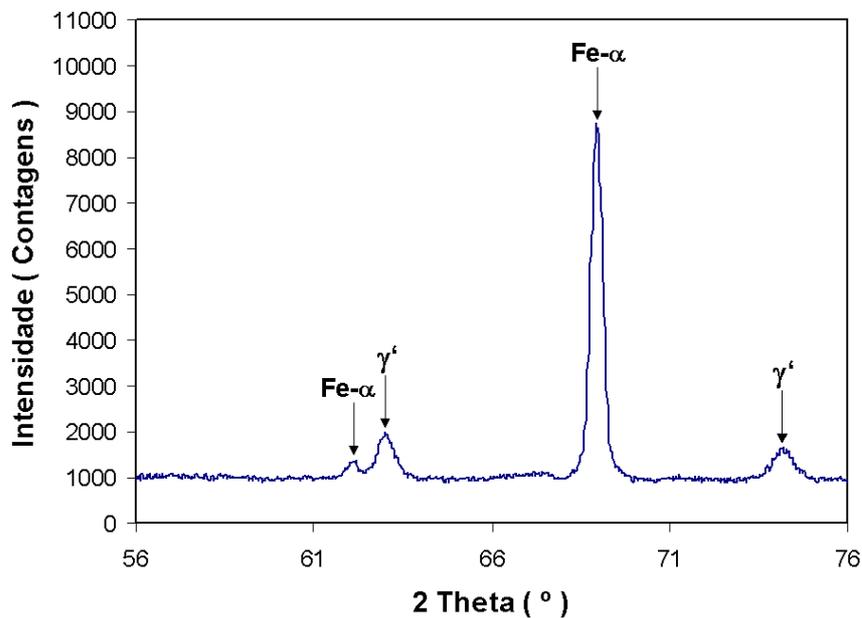


Figura 4.30 – Difratoograma realizado após a nitretação a 450°C com composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.

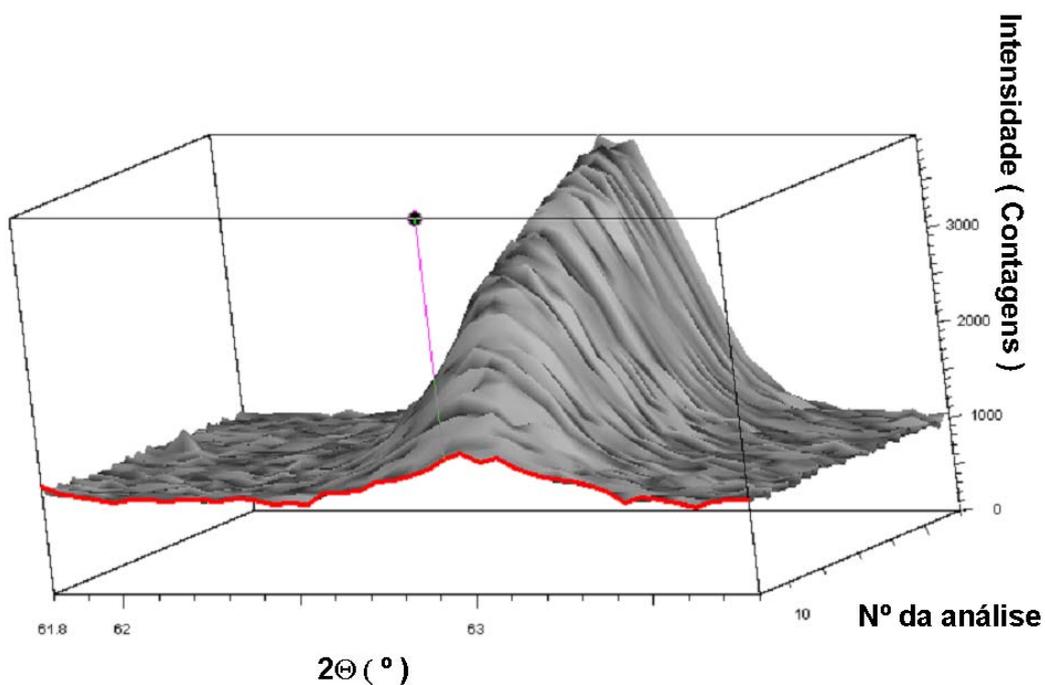


Figura 4.31 – Seqüência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C, com a primeira linha de difração γ' indicada.

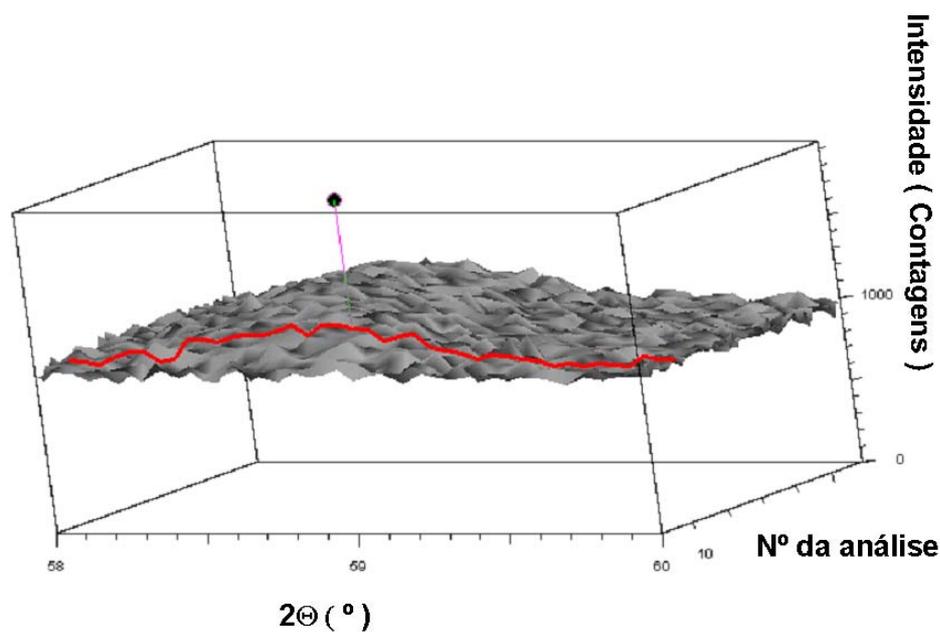


Figura 4.32 – Sequência de análises in-situ para nitretação a plasma com 25% N_2 – 75% H_2 e 560°C, com a primeira linha de difração ϵ indicada.

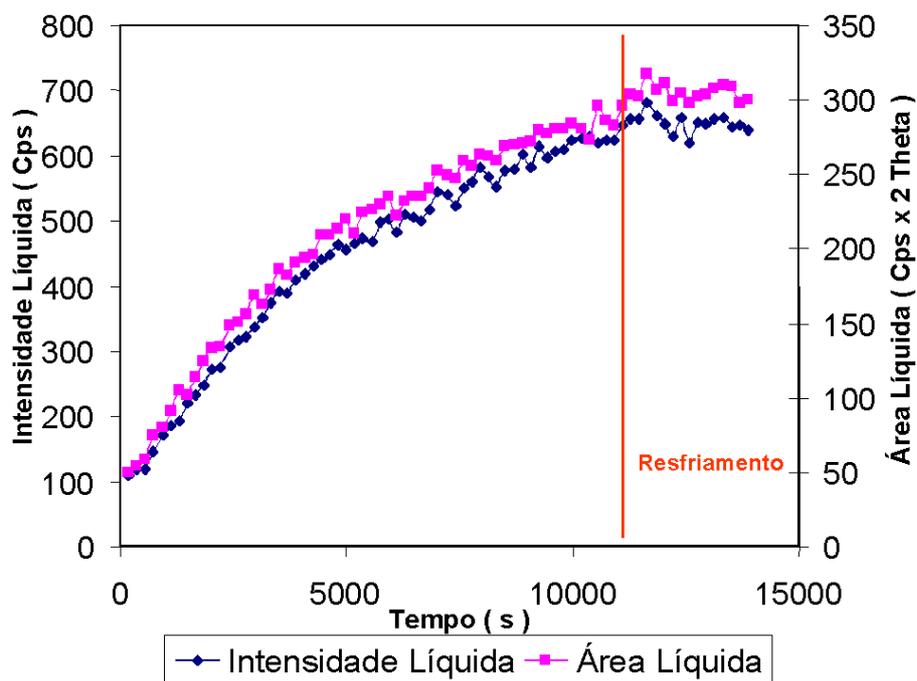


Figura 4.33 – Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase γ' para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

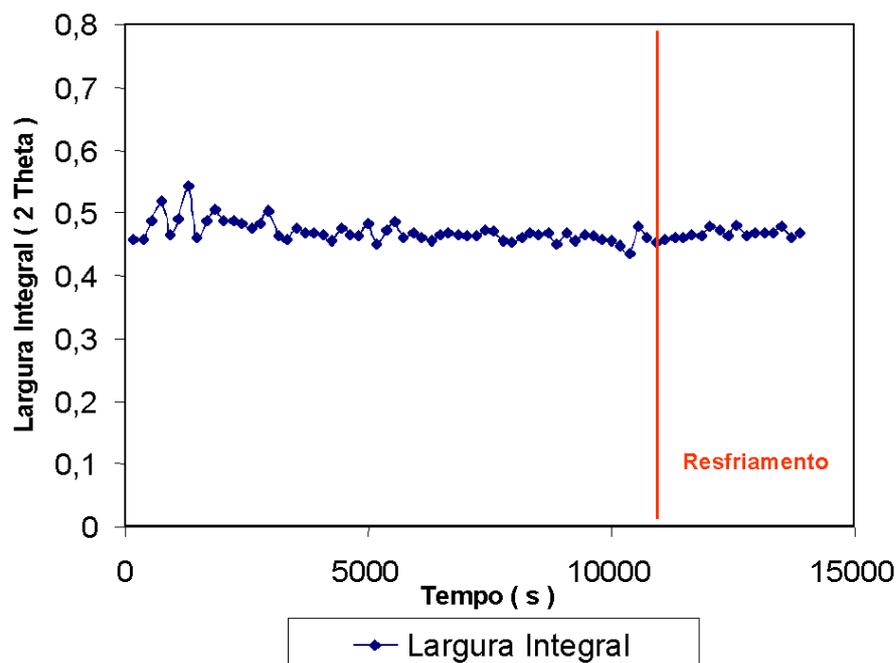


Figura 4.34 – Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração γ' para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

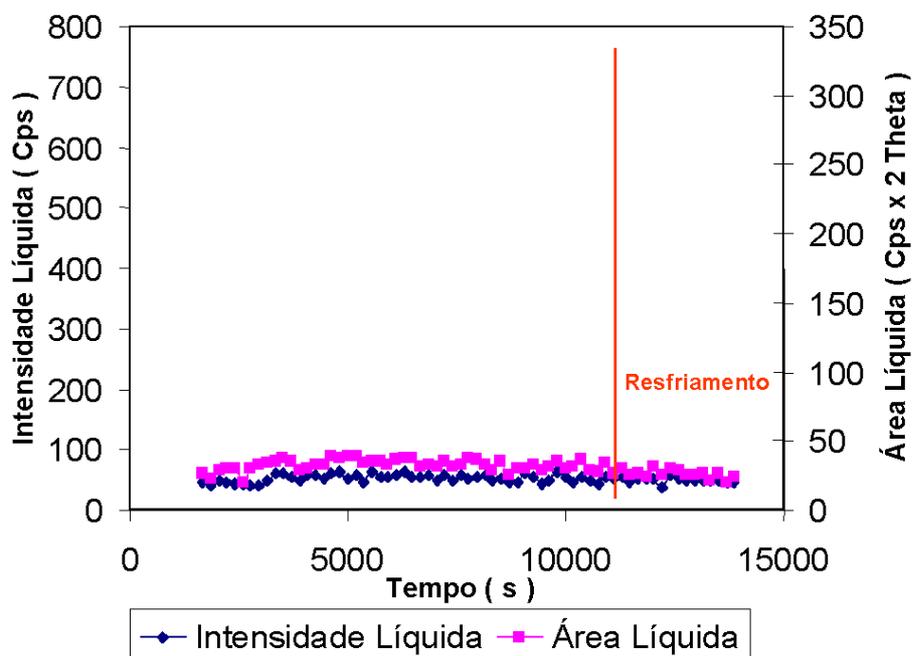


Figura 4.35 – Gráfico mostrando a evolução da intensidade líquida e área líquida da linha de difração da fase ϵ para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

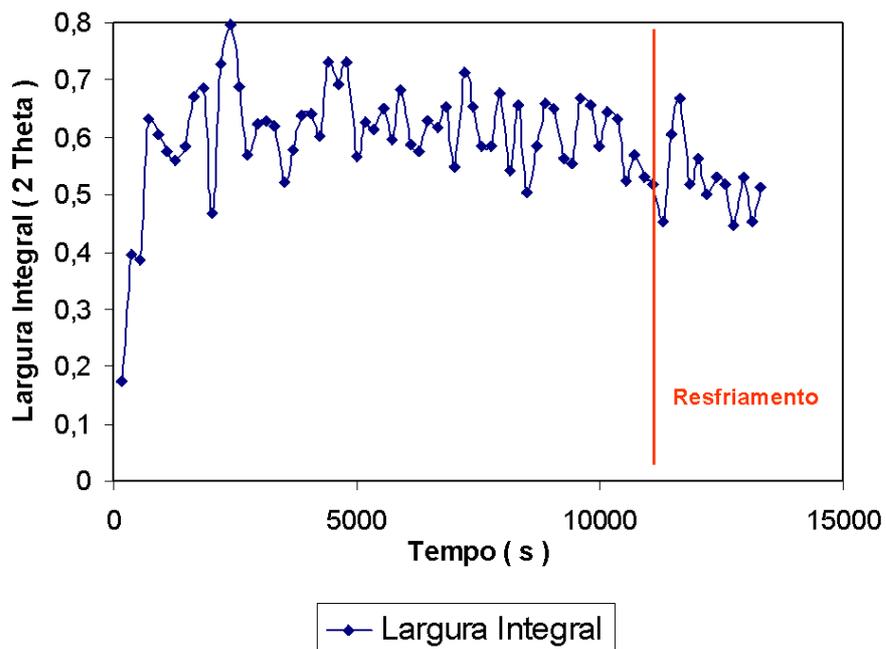


Figura 4.36 – Gráfico mostrando a evolução da largura integral da linha de difração ϵ para ensaio a 560°C, e indicando o momento de resfriamento. Ensaio com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

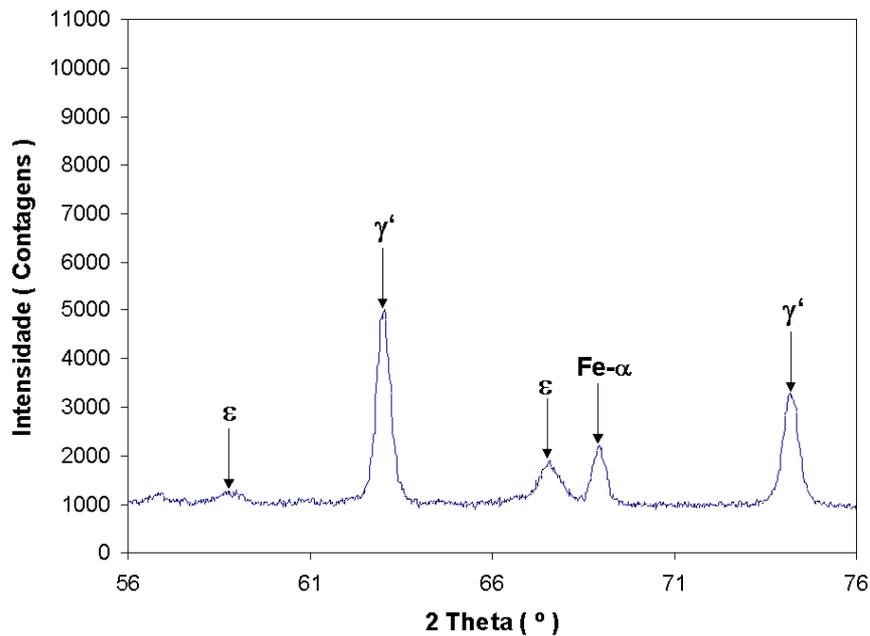


Figura 4.37 - Difratograma realizado após a nitretação a 560°C com composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

Assim como feito para a composição gasosa anterior, serão brevemente descritos aqui os resultados das análises nas três outras temperaturas de nitretação.

Nos ensaios a 480°C e 25% N₂ – 75% H₂ observou-se apenas a formação de fase γ' . O tempo de incubação foi de 1295 segundos, já que a primeira linha de difração desta fase foi identificada na 8ª análise. O aspecto final do difratograma mostrou a presença de linhas de difração pequenas, indicando uma fina camada nitretada. As análises de largura e área destas linhas indicaram um leve aumento logo após o início do resfriamento e uma estabilização em valores mais baixos. A largura integral manteve-se constante durante todo o ensaio.

Os ensaios a 520°C e 25% N₂ – 75% H₂ mostraram a primeira formação de fase ϵ , através de linhas de difração curtas no ângulo $2\Theta = 67,5^\circ$ encontradas no difratograma tomado após o fim dos ensaios. No entanto, na linha analisada ($2\Theta = 58,67^\circ$) este crescimento ainda foi insignificante, e o crescimento da fase ϵ não pôde ser acompanhado. O tempo de incubação da fase γ' foi de 460 segundos, já que uma linha fraca apareceu na segunda análise e na terceira análise tinha-se uma linha bem definida. Como no caso anterior, onde a linha surgia na primeira análise, e onde o tempo de incubação foi considerado de 90 segundos, aqui se considerou o tempo de incubação como o tempo até o final da segunda análise mais 90 segundos da terceira ($370+90 = 460$ segundos). Os resultados das análises de área e intensidade mostraram poucas diferenças das demais: crescimento da área e intensidade ao longo do ensaio; aumento após o início do resfriamento e estabilização em valor mais baixo, e não houve aumento de largura integral com o resfriamento.

Os ensaios a 540°C e 25% N₂ – 75% H₂ mostraram a formação de linhas de difração intensas tanto de γ' como de ϵ . O crescimento de ϵ pode ser acompanhado. O tempo de incubação da fase γ' foi de 185 segundos, a primeira linha surgindo na segunda análise. Os dados de área e intensidade aumentaram levemente durante o resfriamento, o que causou um aumento da largura integral. Para a linha ϵ os dados de área, intensidade e largura integral seguiram as tendências demonstradas anteriormente para o ensaio à temperatura de 560°C, ou seja, diminuição de intensidade e área durante o próprio ensaio e diminuição da largura integral após o início do resfriamento.

A Figura 4.38 mostra o resultado da análise por difração de raios-X em ângulos rasantes para a amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C. Nas camadas superficiais foram encontradas linhas de difração da fase ϵ associadas a linhas de difração de fase γ' , o que indica a presença de camada de compostos superficial que não pode ser

detectada com radiação cromo. Nas análises com cromo foram detectadas apenas linhas de fase γ' , que não davam informação sobre a presença ou não desta camada. Nestas análises de difração de raios-X em ângulos rasantes, linhas de difração desta fase foram encontradas em todos os ângulos α analisados. A partir de $\alpha=4^\circ$, linhas de difração da fase Fe- α começam a surgir, e daí em diante aumentam de intensidade, enquanto as linhas de ε começam a diminuir de intensidade, indicando uma transição da camada de compostos para zona de difusão.

A Figura 4.39 mostra o resultado da análise por ângulos rasantes para uma amostra nitretada a 560°C e composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 . São indicadas as linhas de difração de nitretos identificadas para cada ângulo α utilizado. As linhas de difração não indicadas pertencem ao chumbo, que foi utilizado para demarcar a área de análise.

Nesta análise não foram encontradas linhas de difração da fase Fe- α , o que indica uma camada nitretada profunda. Verificou-se a presença de linhas de difração de γ' que aumentavam de intensidade à medida que o ângulo α aumentava, o que significava um aumento na profundidade de análise. Percebe-se a presença de linhas bem definidas da fase ε na superfície. A linha de ε na posição de $2\Theta = 43,91^\circ$ mostrou uma variação grande de posição e formato da linha, o que poderia indicar a presença de variações microestruturais da fase ε em função da profundidade. A Figura 4.40 mostra em detalhe a mudança ocorrida nesta linha.

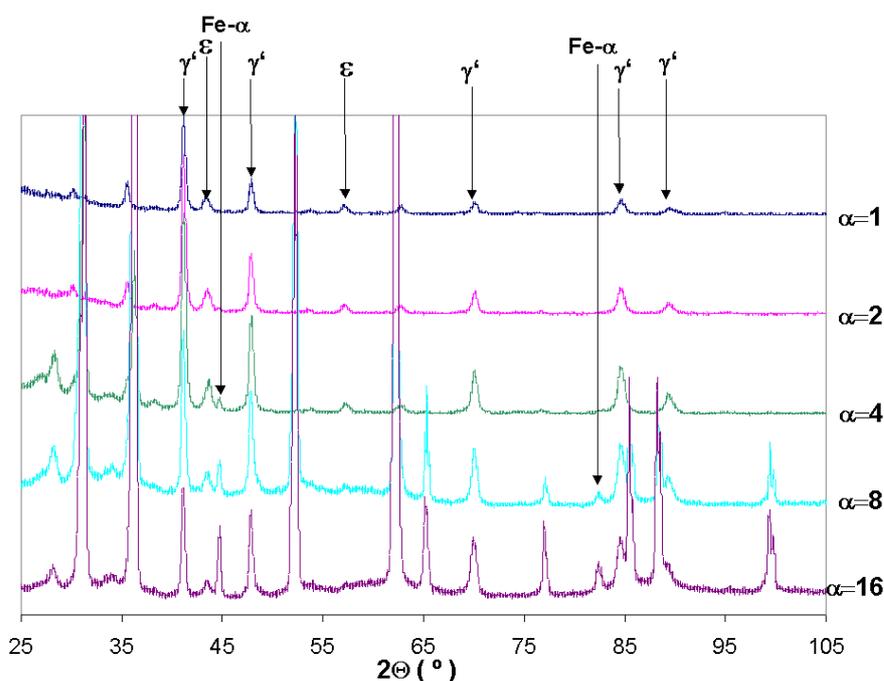


Figura 4.38 - Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 25% N_2 – 75% H_2 e 450°C .

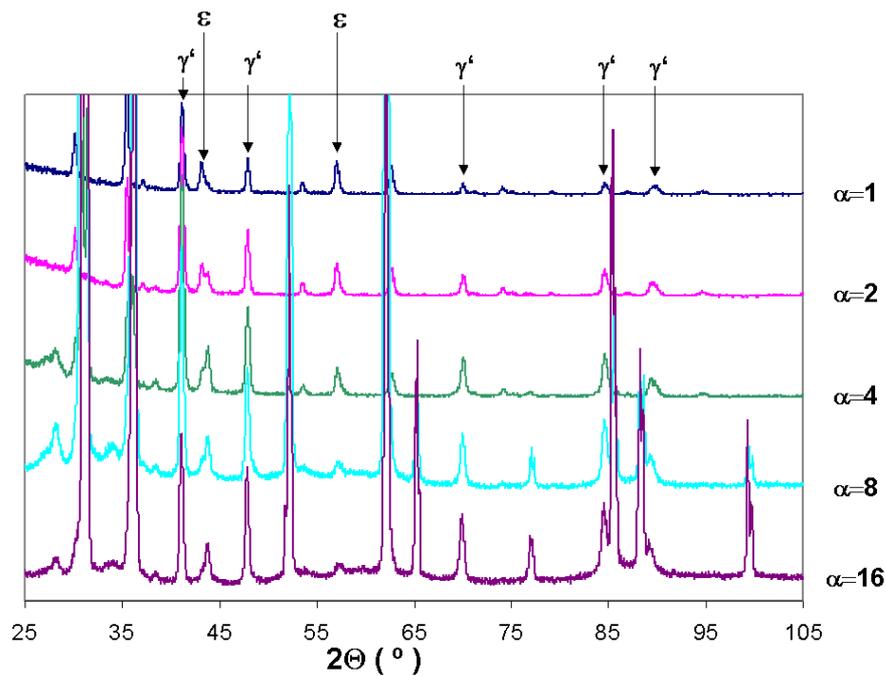


Figura 4.39 – Resultado da análise por ângulos rasantes para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C.

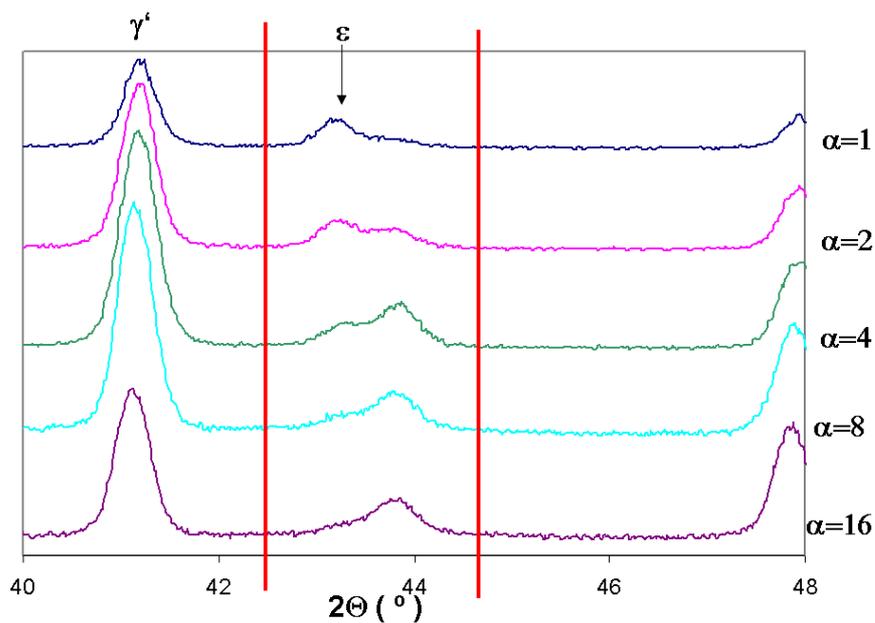


Figura 4.40 – Mudança de posição e formato da linha $2\Theta = 43,91^\circ$ da fase ϵ .

b) Resultados de GDOS e metalografia

A Figura 4.41 mostra o resultado da análise por GDOS de uma amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C. A concentração de nitrogênio atinge valores próximos de zero em uma profundidade de aproximadamente 20μm, mostrando uma camada total pequena. A composição de nitrogênio superficial indica a presença de uma camada de compostos. A concentração de nitrogênio decresce rapidamente e a concentração de carbono cresce de valores muito baixos na superfície até um máximo em torno de 7μm, para logo em seguida atingir valores característicos do aço utilizado.

A Figura 4.42 mostra o resultado de GDOS para a amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 560°C. A concentração de nitrogênio mantém-se mais alta que o normal até profundidades maiores que 40μm, indicando uma camada nitretada espessa. A concentração de nitrogênio na superfície é alta, em torno de 7,5% em massa, concentração que no diagrama Fe-N (Figura 2.1) está no limite entre os campos $\gamma' + \varepsilon$ e ε , indicando fortemente a presença de uma camada de compostos. A concentração de nitrogênio ainda mostra uma curvatura, antes de cair para valores mais baixos, em uma profundidade de aproximadamente 5-7 μm. A concentração de carbono é muito baixa até uma profundidade de aproximadamente 10μm, onde atinge um máximo e estabiliza-se na concentração típica de uma aço AISI 1045.

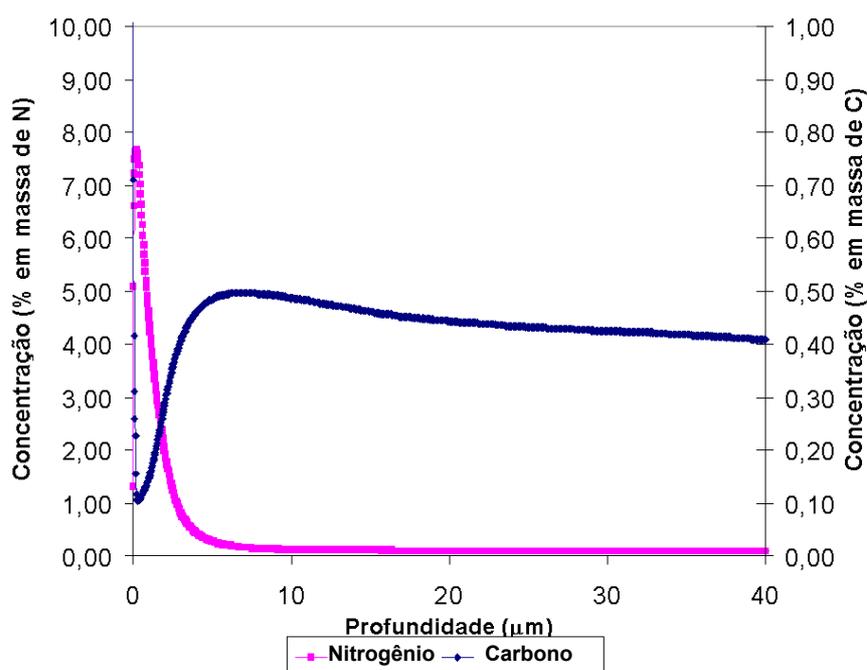


Figura 4.41 – Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 25% N₂ – 75% H₂ e 450°C.

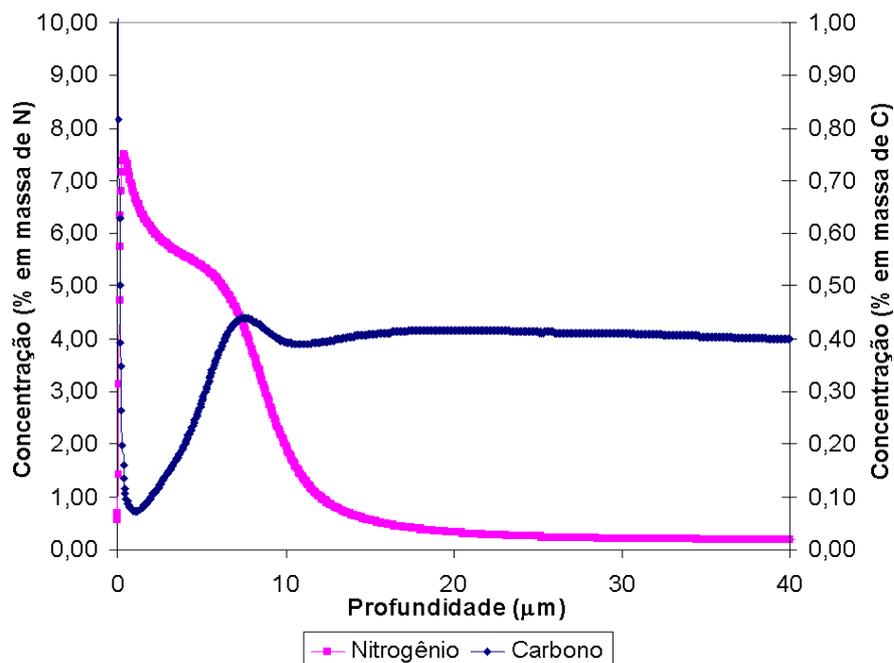


Figura 4.42 – Resultado da análise por GDOS para amostra nitretada com 25% N_2 – 75% H_2 e 560°C.

A Figura 4.43 mostra a metalografia da amostra nitretada a 450°C e composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 . Como esperado, a camada de compostos formada foi muito pequena, e a profundidade das agulhas de fase γ' pode ser estimada a partir das próprias metalografias. Pelas micrografias a profundidade destas agulhas aparenta atingir de 20 a 30 μm . A profundidade da camada de compostos pôde ser estimada a partir da Figura 4.44, que mostra uma profundidade de aproximadamente 2 μm . A camada de compostos para esta amostra mostrou-se muito descontínua no que diz relação a sua profundidade.

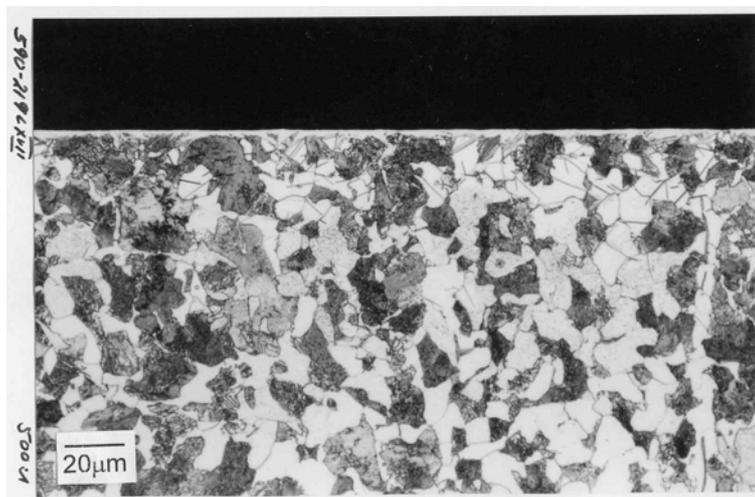


Figura 4.43 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 25% N_2 – 75% H_2 .

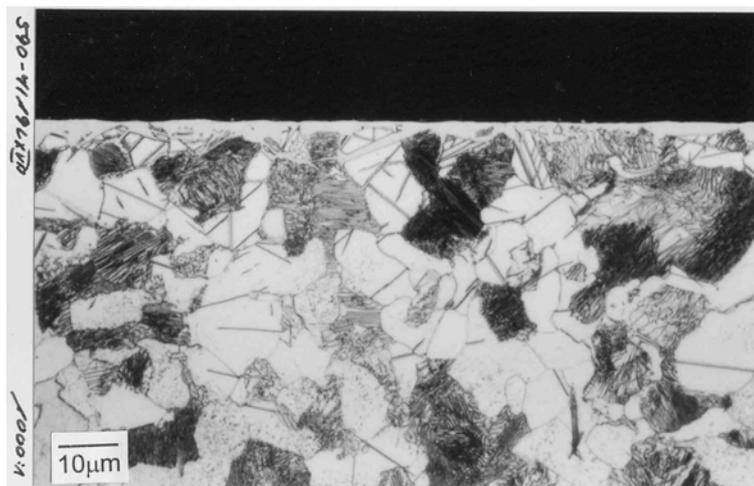


Figura 4.44 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 450°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.

A Figura 4.45 mostra a metalografia da amostra nitretada a 560°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂. Pode-se visualizar a espessa camada de compostos formada e as agulhas, precipitados de fase γ', típicas de zona de difusão em aços médio carbono. A partir da Figura 4.46, pode-se estimar a profundidade da camada de compostos, que tem em torno de 10 a 12μm. Nota-se também a presença de poros na superfície da camada de compostos.

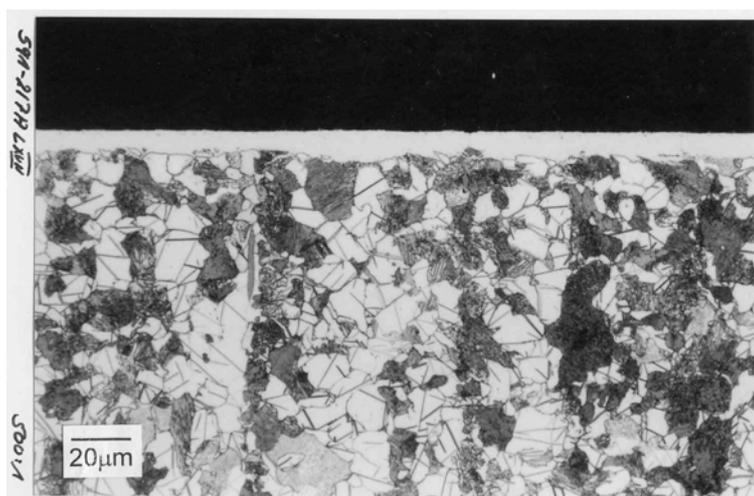


Figura 4.45 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 560°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.

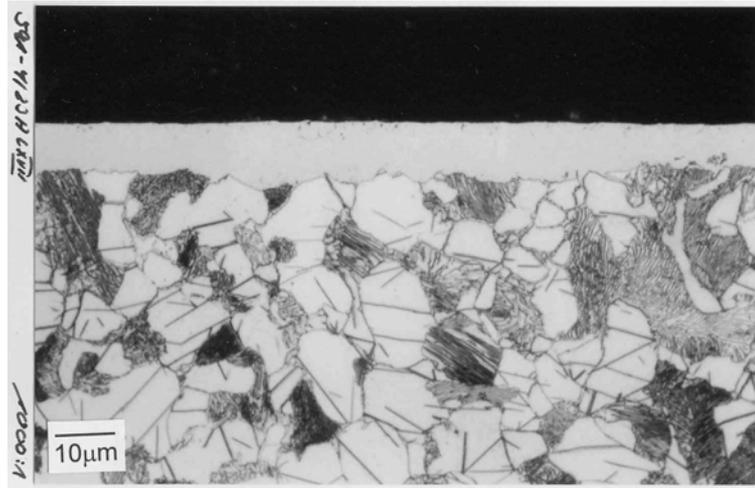


Figura 4.46 – Metalografia mostrando a camada obtida através da nitretação a 560°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂.

5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos através da primeira configuração experimental permitiram a aquisição de experiência na utilização dos equipamentos, além da confirmação de informações obtidas na literatura a respeito de influência da temperatura, composição gasosa e tempo de nitretação. Os resultados destes ensaios são praticamente auto-explicativos, e atenção especial será dada aos principais resultados, os da segunda configuração experimental, que são os que realmente interessarão tanto ao leitor quanto ao autor deste trabalho.

Apesar disso, será feita uma revisão destes primeiros resultados. A composição gasosa com 100% N₂ produziu camadas nitretadas muito finas, que influenciaram pouco as propriedades macroscópicas do material, como foi visto pelos resultados de microdureza Vickers. Esta composição gasosa, no entanto, forneceu dados importantes a respeito de deslocamento de linhas de difração com o aumento de temperatura e expansão de parâmetros de rede do material. Além disso, permitiu uma verificação eficiente da calibração do difratômetro e da aquisição de temperatura, quando se comparou os dados de parâmetros de rede calculados e obtidos experimentalmente por difração de raios-X in-situ.

A composição gasosa com 5% N₂ – 95% H₂ mostrou a formação de camadas de compostos finas e zonas de difusão espessas, além de mudanças na microdureza significativas. A composição gasosa com 76% N₂ – 24% H₂ provocou mudanças grandes no material, com a formação de camada de compostos espessa e zona de difusão profunda, além de valores altos de microdureza.

A experiência adquirida nestes primeiros ensaios serviu para melhorias na avaliação das camadas nitretadas na segunda etapa. Os ângulos 2 Θ de análise foram limitados aos intervalos estritamente necessários, e com isso reduziu-se o tempo de análise a ponto de conseguir-se determinar o tempo de incubação do que se acredita ser a primeira fase a se formar durante a nitretação: a fase γ' .

As metalografias mostraram que as amostras nitretadas com a composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂ mostraram camadas de compostos muito finas e descontínuas na superfície e zonas de difusão espessas para as temperaturas acima de 500°C. Para as

temperaturas abaixo de 500°C, as zonas de difusão se tornaram cada vez mais finas e as camadas de compostos cada vez mais finas e descontínuas. As amostras nitretadas nas temperaturas altas com a composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂, mostraram camadas de compostos espessas e uniformes com zonas de difusão profundas. À medida que a temperatura era diminuída, as camadas de compostos se tornaram mais finas e irregulares e as zonas de difusão menores.

Já se sabia da existência de um estudo realizado, onde através de cálculos de difusão de nitrogênio na nitretação a gás em um modelo matemático, os autores obtiveram curvas de tempo de incubação da fase γ' por potencial de nitretação K_N para diversas temperaturas como mostrado na Figura 5.1 ⁽⁴¹⁾. As curvas desta figura foram conferidas experimentalmente pelos autores. Amostras foram nitretadas a 560°C por 15, 20 e 25 minutos nos valores de K_N determinados pelos gráficos. Após este tempo as amostras eram resfriadas e analisadas por difração de raios-X com radiação cobre e microscopia ótica. Encontrou-se boa relação entre os valores experimentais e calculados, provando que as curvas são confiáveis ⁽⁴¹⁾. Neste gráfico foram adicionados os dados de tempo de incubação obtidos in-situ neste trabalho, mostrados no capítulo de resultados, de forma a se obter os correspondentes valores de potencial de nitretação para a nitretação a plasma.

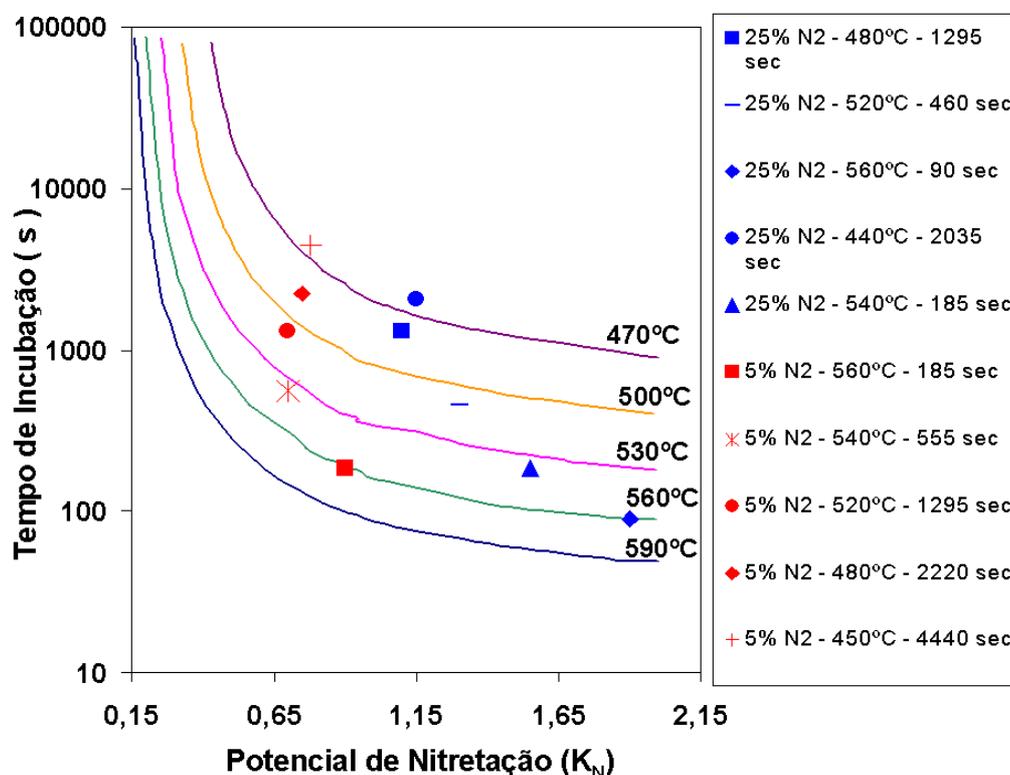


Figura 5.1 – Diagrama de tempo de incubação da fase γ' obtido de forma in-situ por potencial de nitretação [41].

A proposta era fazer um caminho diferente dos autores, ou seja, com os tempos de incubação obtidos das análises in-situ e com as curvas da Figura 5.1, desejava-se encontrar um número de potencial de nitreção para cada arranjo de composição gasosa e temperatura de nitreção a plasma, que representasse a capacidade de nitreção do arranjo, mesmo que fosse em termos de nitreção a gás, que não apresenta mecanismos de formação de camada existentes na nitreção a plasma.

No entanto, estes números de potencial de nitreção quando inseridos no diagrama de Lehrer, mostraram uma relação boa entre as fases obtidas nos ensaios de nitreção a plasma para cada arranjo temperatura – composição gasosa e as fases indicadas no diagrama de Lehrer (Figura 5.2).

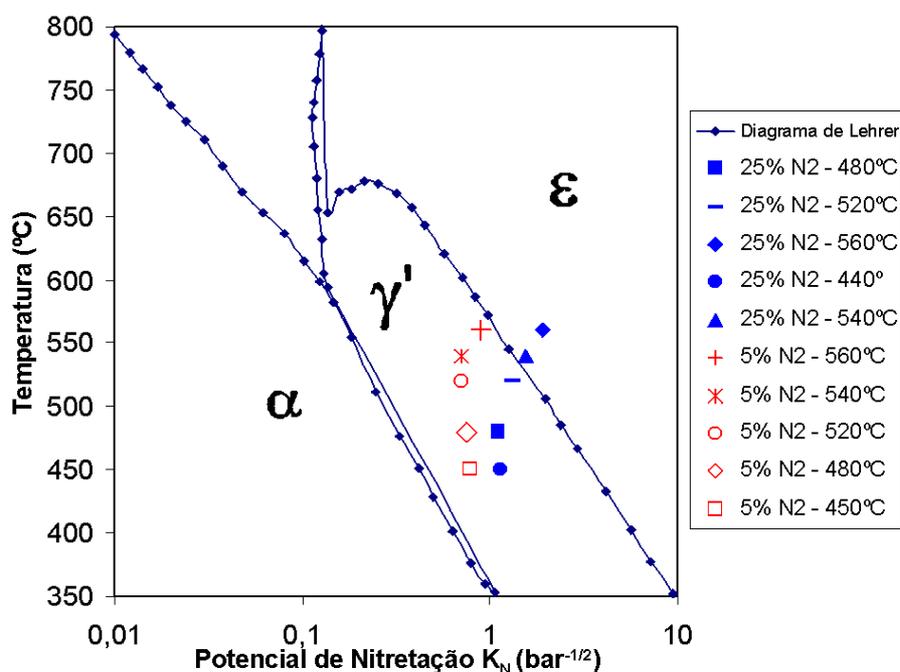


Figura 5.2 – Diagrama de Lehrer com os pontos de cada ensaio.

A Figura 5.3 mostra o diagrama de tempo de incubação por potencial de nitreção com as fases encontradas para cada combinação temperatura – composição gasosa durante a análise in-situ por difração de raios-X.

Como visto nos resultados, para a composição gasosa com 25% N₂ – 75% H₂, as temperaturas onde se encontrou indícios de fase ϵ , foram 520°C, 540°C e 560°C, sendo que na primeira temperatura a linha foi muito fraca para se conseguir acompanhar um crescimento. Se conferirmos estes resultados com os resultados da Figura 5.2, veremos que há uma relação muito parecida. Se compararmos agora os resultados da composição gasosa

com 5% N₂ – 95% H₂, com os apresentados na Figura 5.2, veremos que a relação é igualmente parecida. Não foi encontrada nenhuma linha de fase ϵ para esta composição gasosa, nem mesmo nas temperaturas mais elevadas. Nota-se que os pontos correspondentes a esta composição gasosa estão deslocados para a esquerda, em potenciais de nitreção mais baixos, como era de se esperar para uma composição gasosa com menor teor de nitrogênio.

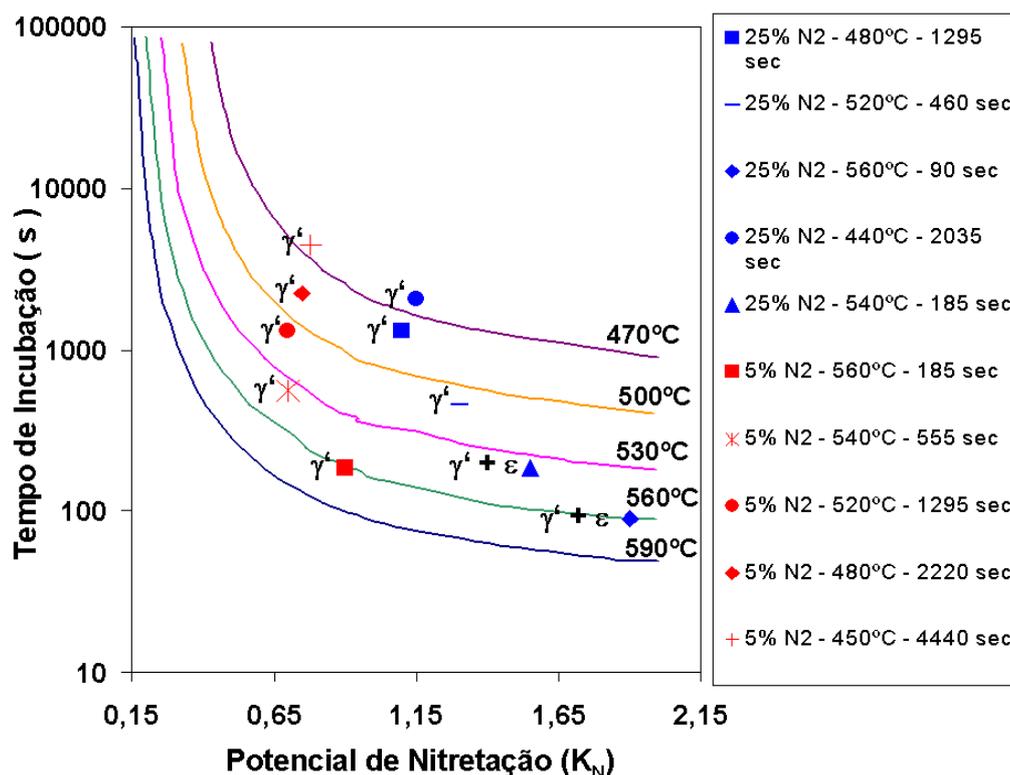


Figura 5.3 – Diagrama tempo de incubação da fase γ' por potencial de nitreção, indicando as fases encontradas para cada combinação temperatura – composição gasosa durante a análise in-situ por difração de raios-X.

No entanto, o problema do tipo de radiação utilizada se apresenta. Pela Figura 5.4 notamos a diferença na profundidade de análise obtida no nosso trabalho e no trabalho dos autores da referência ⁽⁴¹⁾. Os autores ⁽⁴¹⁾ verificavam a presença ou não de fase γ' nas suas amostras, previamente nitretadas a gás, com radiação cobre e num ângulo 2θ mais baixo ($2\theta=41,20^\circ$, correspondente ao mesmo plano $\{1\ 1\ 1\}$ analisado neste trabalho). Isto lhes davam a vantagem de analisar volumes extremamente pequenos, já que o volume analisado é a área de incidência vezes a penetração da Figura 5.4 (no caso $0,9\mu\text{m}$, é a penetração para ⁽⁴¹⁾). Sabe-se que se temos de 2 a 5% da fase no volume analisado, isto é o suficiente para o surgimento de uma linha de difração visível desta fase. No nosso caso, com a utilização de

radiação cromo, e ângulo 2Θ mais alto ($2\Theta=63,04^\circ$), a análise se dava a uma profundidade de mais de $3\mu\text{m}$, o que significa que precisaríamos que estivesse presente uma quantidade muito maior de fase γ' para atingir os 2 a 5% do volume analisado necessários para aparecimento de uma linha de difração.

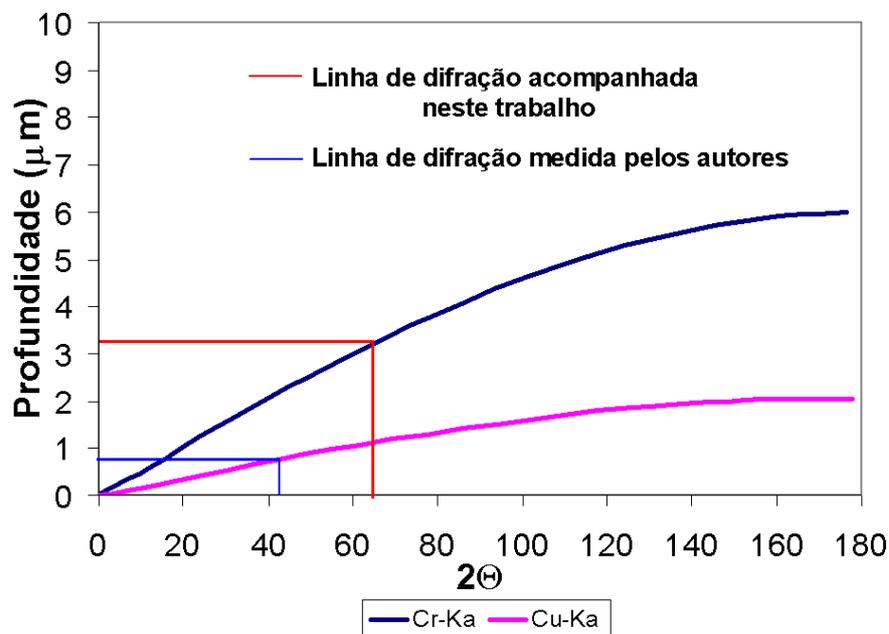


Figura 5.4 – Profundidades de penetração da radiação Cr-K α e Cu-K α .

Tempo de incubação de uma fase, também é um termo que merece atenção. O tempo de incubação, tanto no caso deste trabalho, quanto no caso do trabalho mencionado, é o tempo para que haja quantidade suficiente de fase γ' no material a ponto de se obter difração de raios-X na forma de uma linha visível. Antes disso, é certa a presença em algum momento de núcleos de fase γ' nos contornos de grão. Somente após uma difusão mais prolongada é que estes núcleos vão se formar no grão do material e crescer a ponto de proporcionar uma linha de difração de raios-X visível.

O tempo de incubação obtido neste trabalho, é portanto, o tempo para que os grãos situados a até $3\mu\text{m}$ de profundidade tenham sofrido alteração suficiente, devido à difusão de nitrogênio, para que seja visível uma linha da fase γ' . Ou seja, a concentração de nitrogênio até esta profundidade deve ser suficientemente maior que o limite de dissolução de nitrogênio no material naquela temperatura, para que haja precipitação de núcleos de fase γ' , que sejam suficientes para que haja difração da radiação. Claramente, esta técnica não nos dará informações do que ocorre na camada superficial nos primeiros momentos da nitratação. Além disso, a análise de difração de raios-X é por média ponderada de

contribuição, o que indica que a região mais próxima da profundidade de análise da Figura 5.4 contribui de forma mais significativa que as regiões mais superficiais.

A partir das análises de GDOS, desconfiava-se da presença de camadas de compostos finas na superfície das amostras, pois notava-se a presença, na maioria das amostras, de concentrações altas de nitrogênio associadas a concentrações de carbono aparentemente altas o suficiente para formação de fase ϵ , apesar de termos em mente os problemas de descarbonetação mencionados na revisão bibliográfica. As concentrações de carbono logo diminuíam, com as concentrações de nitrogênio mantendo-se altas, o que indica a presença de fase γ' . Além disso, a concentração de nitrogênio também passava por diminuições e patamares, como por exemplo, na Figura 4.42. Isto indicava a presença de gradientes de composição. Estas mudanças de composição de carbono e nitrogênio, e as combinações entre estas concentrações, deram lugar a modificações estruturais da fase ϵ e gradientes destas modificações. Como demonstrado na Figura 4.40, que mostra um detalhe da análise com ângulos rasantes e radiação cobre, a linha de difração de ϵ tem um formato na camada mais superficial, que vai mudando até atingir o formato da linha de ϵ encontrada com a radiação cromo, como na Figura 5.5. Se a fase ϵ estiver presente até profundidades maiores, o que teremos com a análise com radiação Cr é uma participação de diversas estruturas de fase ϵ na difração de raios-X. Desta forma, teremos a detecção de uma linha de difração mais larga que uma linha de fase γ' ou Fe- α , por exemplo, como pode ser visto na Figura 4.36. Se observarmos a Figura 4.40 e a Figura 5.5, veremos que a linha de fase ϵ é formada por duas partes, que aumentam ou diminuem de intensidade conforme a estrutura presente àquela profundidade. Como a radiação Cr penetra a 3-4 μ m no material, teremos uma contribuição de todas estas estruturas, formando uma linha larga, sem definição entre as duas partes mencionadas.

Como indicado na revisão bibliográfica, a fase ϵ tem composição variável, de estequiometria Fe_xN, com x variando entre 2 e 3,2. A Figura 5.6 mostra a variação nos parâmetros de rede da estrutura hexagonal da fase ϵ , em função da concentração de nitrogênio, dependendo do conteúdo de nitrogênio presente na fase ^[42]. Assim, os gradientes de composição de nitrogênio vistos nas análises por GDOS criam gradientes das diferentes estruturas da fase ϵ , o que foi confirmado pelas análises de raios-X.

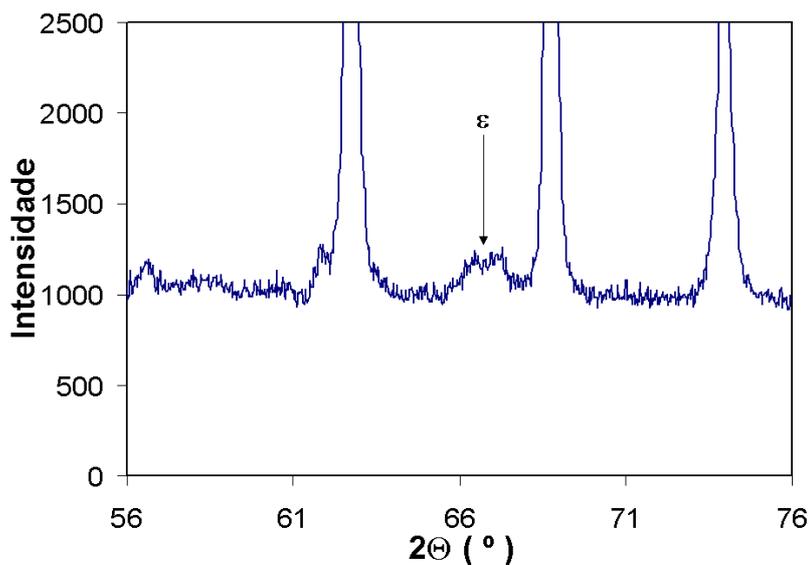


Figura 5.5 – Análise da amostra nitretada a 520°C e composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂ após a nitretação e com radiação cromo.

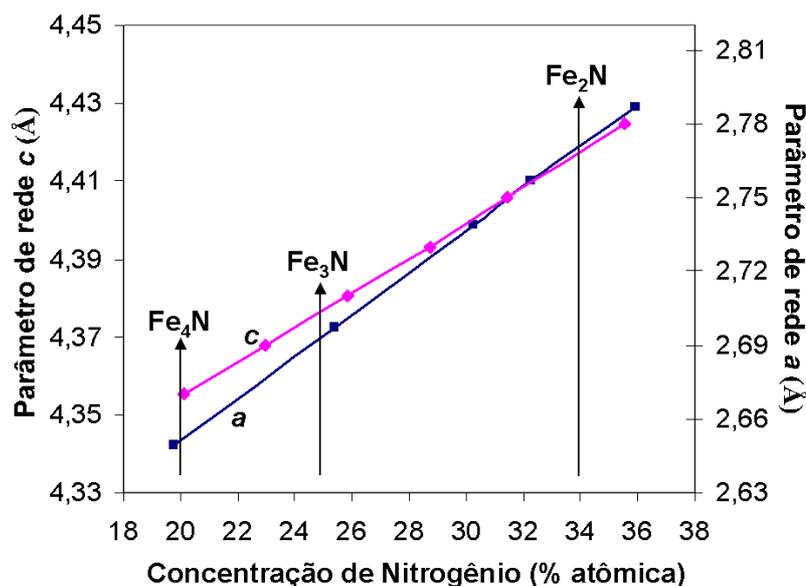


Figura 5.6 – Dependência dos parâmetros de rede da fase hexagonal ε em função da composição atômica de nitrogênio [42].

Para obter-se informações confiáveis a respeito das camadas mais superficiais e de gradientes de composição nas camadas foi utilizada para todas as amostras a técnica de difração de raios-X em ângulos rasantes. A Figura 5.7 mostra a profundidade de análise da difração de raios-X por ângulos rasantes para os diferentes valores de α . Todas as amostras nitretadas passaram por ensaios com esta técnica após a nitretação. Os resultados mostraram que na fina camada superficial analisada com o ângulo $\alpha=1$, o que significa

penetração de 70nm, todas as amostras possuíam linhas da fase ϵ , mais ou menos intensas. Para as amostras que não apresentaram linhas de ϵ durante a análise in-situ com radiação cromo, esta linha desaparecia aos poucos nas profundidades subseqüentes (140, 264, 480 e 762 nm). A Tabela 5.1 mostra o resultado de todas as análises, indicando o crescimento ou decréscimo de intensidade da linha com o aumento da profundidade. Para cada fase foi escolhida uma linha de difração: para ϵ , a linha em $2\Theta=57,74^\circ$, correspondente ao plano $\{1\ 0\ \bar{1}\ 2\}$; para γ' , a linha em $2\Theta=41,20^\circ$, correspondente ao plano $\{1\ 1\ 1\}$, e para Fe- α , a linha $2\Theta=44,71^\circ$, correspondente ao plano $\{1\ 1\ 0\}$. A Figura 5.8 mostra linhas de tendência que indicam claramente a diminuição da profundidade das camadas para temperaturas mais baixas.

Se nos lembrarmos das metalografias das amostras nitretadas com 5% N_2 – 95% H_2 , veremos que nestas amostras existe uma camada de compostos superficial descontínua, e em algumas regiões a zona de difusão chega a ser superficial. Por isso temos as três fases presentes em todas as análises a 70nm ($\alpha=1$) para esta composição gasosa. Podemos considerar a presença das três fases como sendo uma indicação de que se atingiu a zona de transição entre a camada de compostos e a zona de difusão. Para as duas temperaturas mais altas, a fase ϵ ainda é encontrada até 480nm ($\alpha=8$), enquanto que para 520°C esta fase desaparece em 264nm ($\alpha=4$). Para as temperaturas mais baixas, a fase ϵ desaparece já em 140nm ($\alpha=2$), o que indica camadas de compostos muito finas e descontínuas, e que esta zona de transição não é profunda nestas amostras.

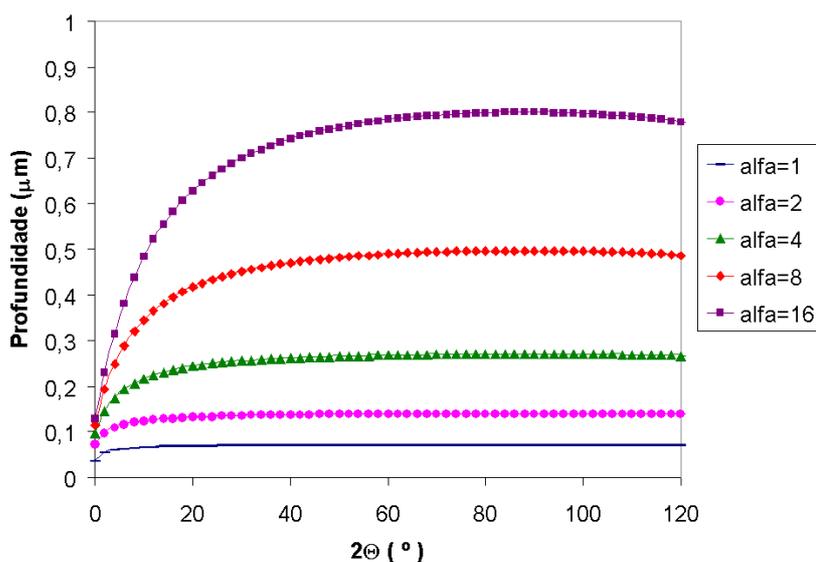


Figura 5.7 – Profundidade de análise para cada ângulo α em função do ângulo 2Θ de análise.

Agora, se analisarmos os resultados das amostras nitretadas com as duas temperaturas mais baixas na composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂, veremos que para 450°C a zona de transição entre as camadas está em 264nm. Para 480°C, este limite está em 480nm, indicando que nestas amostras, a camada de compostos é muito fina, o que também pôde ser observado nas metalografias. Para as duas temperaturas mais altas foi detectada fase ϵ , com radiação cromo, e com ângulos rasantes esta fase obviamente apresentou-se com linhas intensas até 762nm, indicando presença de camada de compostos espessa. As metalografias confirmaram a camada de compostos profunda para estas temperaturas. A temperatura de 520°C apresentou linha de difração de fase ϵ fraca com radiação cromo, e com ângulos rasantes mostrou esta fase presente até 480nm. Como todas as amostras que mostraram fase ϵ em 762nm ($\alpha=16$) mostram também esta fase com radiação cromo, e como a amostra nitretada a 520°C mostrou linhas de ϵ até 480nm apenas, e linhas fracas com radiação cromo, supõe-se que quando há a presença de fase ϵ até por volta de 480nm ou profundidades maiores, os átomos presentes na estrutura desta fase passam a exercer influência na média ponderada da difração de todos os átomos até esta profundidade, e uma linha de difração visível começa a surgir. Com isso, surgem linhas de difração desta fase nas posições 2Θ correspondentes aos seus planos propícios à difração.

A análise que realmente nos interessará para comparação com os pontos no diagrama de Lehrer será, portanto, a de maior profundidade (762nm), que, inclusive, se aproxima da profundidade utilizada pelos autores do trabalho mencionado. Se observarmos os resultados da difração de raios-X por ângulos rasantes com $\alpha=16$ na Tabela 5.1, veremos que realmente a previsão feita a partir do diagrama de Lehrer é coerente e pode ser utilizada com confiabilidade.

Tabela 5.1 – Comportamento das linhas de difração selecionadas de cada fase em função da profundidade de análise.

25% N ₂ – 75% H ₂															
Intensidade															
Ângulo α	$\alpha=1$			$\alpha=2$			$\alpha=4$			$\alpha=8$			$\alpha=16$		
	Fe- α	γ'	ϵ												
Profundidade	70nm			140nm			264nm			480nm			762nm		
560°C	—	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
540°C	—	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
520°C	—	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
480°C	—	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
450°C	—	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
5% N ₂ – 95% H ₂															
Intensidade															
Ângulo α	$\alpha=1$			$\alpha=2$			$\alpha=4$			$\alpha=8$			$\alpha=16$		
	Fe- α	γ'	ϵ												
Profundidade	70nm			140nm			264nm			480nm			762nm		
560°C	○	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
540°C	○	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
520°C	○	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
480°C	○	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
450°C	○	○	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓

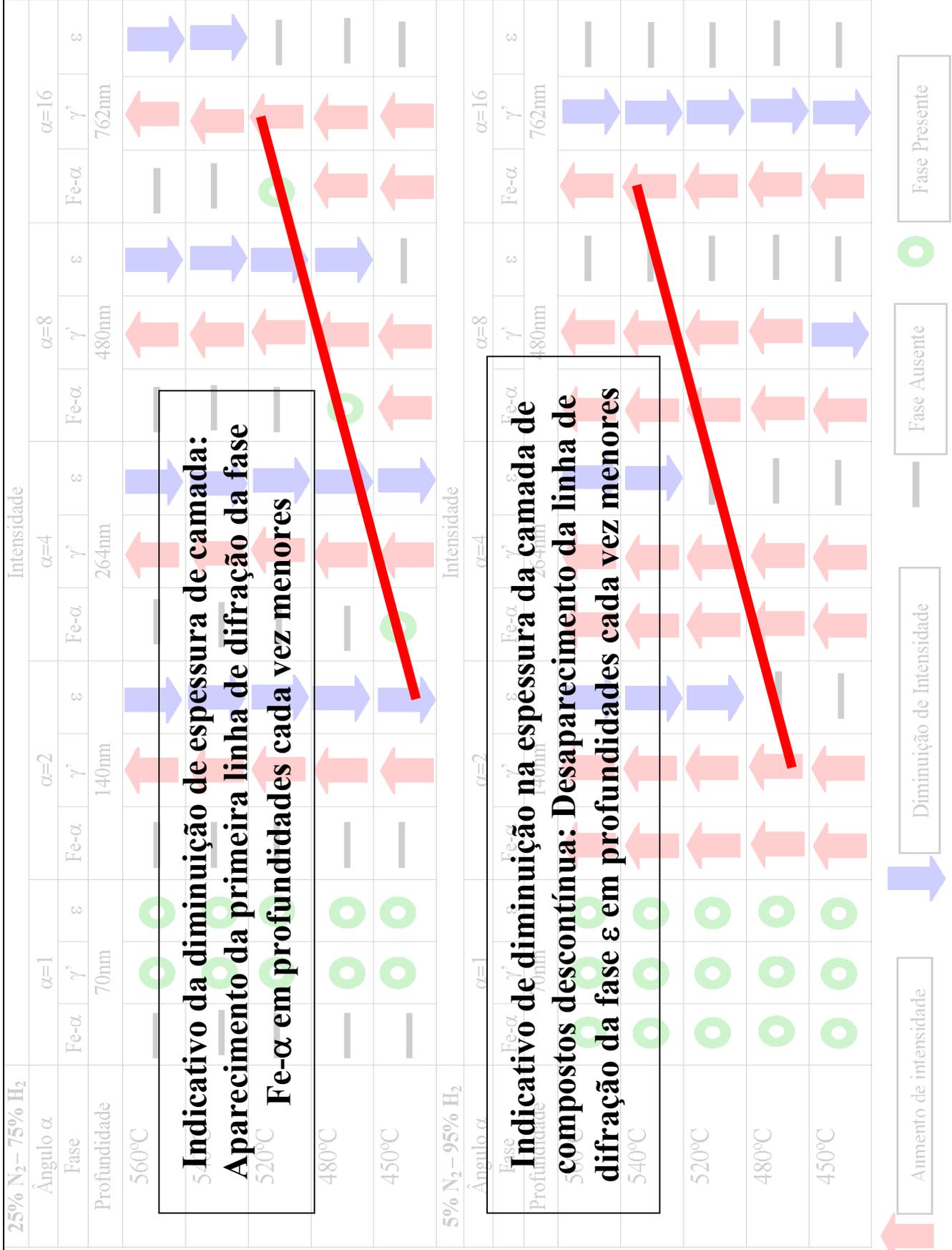
Aumento de intensidade

Diminuição de Intensidade

Fase Ausente

Fase Presente

Figura 5.8 – Linhas de tendência indicando a diminuição de espessura de camadas para temperaturas mais baixas, na Tabela 5.1.



6.0 CONCLUSÕES

A primeira conclusão a que se chega é que foi desenvolvido um método de avaliação do processo de nitretação a plasma eficiente, que pode vir a esclarecer muitos aspectos desconhecidos do processo. Com a aquisição de experiência no manuseio do equipamento, e através das melhorias e evoluções na metodologia, foi possível avaliar diversos aspectos do processo e será possível, em próximas etapas de trabalho, fazer uma caracterização detalhada de processos ocorridos na interface plasma-superfície, e dos mecanismos de formação da camada nitretada.

Em um primeiro momento, os efeitos da composição gasosa foram verificados. A composição gasosa com 76% N₂ – 24% H₂ forma camada de compostos espessa e zona de difusão profunda, além de aumentar de 3 a 4 vezes a dureza superficial do material. A composição gasosa de 5% N₂ – 95% H₂ forma uma camada de compostos fina na superfície do material e uma zona de difusão profunda, aumentando de forma significativa a dureza superficial. A composição com 100% N₂ mostrou poder de nitretação baixo, e a camada formada mostrou-se fina e influenciou pouco a dureza superficial do material.

A partir de mudanças nos parâmetros experimentais, foi possível acompanhar o crescimento e as mudanças de intensidade e formato de uma linha de difração isolada de cada fase. A partir destas análises foi possível avaliar a influência de combinações entre diferentes temperaturas de nitretação e duas composições gasosas: 5% N₂ – 95% H₂ e 25% N₂ – 75% H₂.

As amostras nitretadas com a primeira composição gasosa mostraram camadas de compostos muito finas e descontínuas na superfície e zonas de difusão espessas para as temperaturas acima de 500°C. Para as temperaturas abaixo de 500°C, as zonas de difusão se tornaram cada vez mais finas e as camadas de compostos cada vez mais finas e descontínuas.

As amostras nitretadas nas temperaturas altas com a composição gasosa de 25% N₂ – 75% H₂, mostraram camadas de compostos espessas e uniformes com zonas de difusão profundas. À medida que a temperatura era diminuída, as camadas de compostos se tornaram mais finas e descontínuas e as zonas de difusão menores.

Foi possível obter tempos de incubação para a fase γ' , que foram relacionados a dados já existentes de nitretação a gás, e desta forma foram obtidos potenciais de nitretação relativos, que expressam a capacidade de nitretação da mistura gasosa de nitretação a plasma àquela temperatura, mas em termos de nitretação a gás.

Estes valores de potencial de nitretação foram inseridos em um diagrama de Lehrer, que mostrou boa correlação entre as fases obtidas durante a análise in-situ dos processos com radiação cromo, e as fases previstas pelo diagrama.

Em uma análise muito mais detalhista, as análises por difração de raios-X em ângulos rasantes mostraram, porém camadas muito finas na superfície que não puderam ser detectadas com a radiação cromo. A diferença de penetração das duas radiações utilizadas (cromo e cobre) mostrou-se decisiva para a caracterização completa do processo, e a radiação cobre deverá ser utilizada no futuro.

Apesar disso, as linhas de fase ϵ encontradas com análise em ângulos rasantes com radiação cobre, nas amostras onde esta fase não havia sido detectada com radiação cromo, mostraram-se de pequena profundidade, e não inviabilizam a comparação da nitretação a plasma com a nitretação a gás através do diagrama de Lehrer.

A partir da comparação entre resultados obtidos por GDOS e difração de raios-X em ângulos rasantes, foi possível detectar a presença de gradientes de estrutura da fase ϵ em função da concentração de nitrogênio nas camadas nitretadas, que devem ser mais profundamente analisadas em um próximo trabalho.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de detectores mais rápidos, e fontes de raios-X mais potentes, que permitam tempos de aquisição de dados mais rápidos.
- Utilização de análise in-situ por difração de raios-X em ângulos rasantes com radiação de baixa penetração, de forma a detectar as primeiras camadas formadas.
- Sistema de aquecimento auxiliar que permita, além de um sistema trepido para nitretação a plasma, a realização de nitretação a gás, tornando a câmara de análise in-situ adequada para ambos os tipos de nitretação.
- Sistema de resfriamento rápido por gás (Gas Quenching), que permita “congelar” a microestrutura de qualquer etapa da análise.
- Procura de fases do tipo FeN_xH , compostos de camadas limite (denominados Grenzschrift), que muitos autores consideram como presença certa em pelo menos alguma etapa do processo.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Paranjpe, V.G., Cohen, M., Bever, M.B., Floe, C.F., “The Iron-Nitrogen System”, Transactions AIME, Vol. 188, 1950, Journal of Metals, pg. 261.
- [2] Straver, W.T.M., Rozendaal, H.C.F., Mittemeijer, E.J., “Consequences of heterogeneous nitriding of α -iron: dislocation production and oriented precipitation”, Met. Trans. A, 15A, 1984, pg.627.
- [3] Kölbel, J., Tech. Ber. Inst. Ges. Förderung Glimmentladungsforsch., 1966.
- [4] Kölbel, J., Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, 1965, pg. 1555.
- [5] Metin, E., Inal, O. T., “Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding”, J. Mat. Science, 22, 1987, pg. 2783.
- [6] Edenhofer, B., Heat Treat. Met, 1, 1974, pg.23.
- [7] Lampe, T., Eisenberg, S., Laudien, G., “Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing”, Surface Engineering, 1993, vol. 9, No.1, pg. 69.
- [8] Keller, K., “Schichtaufbau glimmitrierter Eisenwerkstoffe”, Härt.-Tech. Mitte., 26, 1971, pg. 120.
- [9] Thornton, J.A., “Fundamental considerations in plasma surface treatments”, Proc. Int. Conf. On Ion nitriding, Cleveland, OH, USA, September 1986, ASM International, pg. 19.
- [10] Tibbets, G.G., “Role of nitrogen atoms in ion-nitriding”, J. Appl. Pys., 45, 1974, pg. 5072.
- [11] Szabo, A., Wilhelmi, H., “Zum Mechanismus der Nitrierung von Stahloberflächen in Gleichspannungsglimmentladungen” Härt.-Tech. Mitt., 39, 1984, pg. 148.
- [12] Hudis, M., “Study of ion-nitriding”, J. Appl. Pys., 44, 1973, pg. 1489.
- [13] Jones, C.K., Martin, S.W., Sturges, D.J., Hudis, M., Heat Treatment '73, 1985, London, The Metals Society, pg. 71.
- [14] Slycke, J., Journal of Metallurgy, 17, 1988, pg. 122.

[15] Klümper-Westkamp, H., Hoffmann, F., Mayr, P., “Nitrierschichtbildung und Kohlenstoffdiffusion in Abhängigkeit von der Nitrierkennzahl”, *Härt.-Tech. Mitt.*, 44, 1989, pg. 346.

[16] Ruset, C., Bloyce, A., Bell, T., “Towards an epsilon monophased compound layer on plain carbon steels by plasma nitrocarburizing”, *Proc. of the Tenth Congr. of the IFHT*, 1999, pg. 150.

[17] Rozendaal, H.C.F., Colijn, P.F., Mittemeijer, E.J., *Heat Treatment '84*, 1984, pg. 31.1.

[18] Michel, H., Gantois, M., *Proc. 18th Int. Conf. On Heat Treatment of Materials*, Materials Park, OH, ASM International, 1980, pg. 350.

[19] Ruset, C., Bloyce, A., Bell, T., *Heat Treatment of Metals*, 22(4), 1995, pg. 95.

[20] *ASM Handbook*, Heat Treating, Vol. 4, 10th ed., ASM International, 1991, pg. 420.

[21] Lehrer, B., *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 6, No. 6, 1930, pg. 383.

[22] Manfred, H., *Berichtsband, Nitrieren: Stickstoff im Randgefüge Metallischer Werkstoffe*, ATTT-AWT-SVW-VWT-Tagung, Aachen, April 2002.

[23] Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, 2001.

[24] *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. London: Chapman & Hall, c1955.

[25] James, R. W., *The Optical Principles of the diffraction of X-rays*. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, c1948.

[26] *Handbook of X-rays: For diffraction, emission, absorption, and microscopy*. Edited by Emmett F. Kaelble. McGraw-Hill Book Company, 1967.

[27] *ASM Handbook*, Vol. 10. Materials Characterization. American Society for Metals, 1978, pag. 323-420.

[28] Schossberger, F., *High Temperature X-ray diffraction*. Capítulo em *High Temperature Technology*, I.E. Campbell (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.

[29] Chung, D. D. L., *X-ray diffraction at elevated temperatures: A method for in-situ process analysis*. VCH, 1993.

[30] Hoffmann, F.T., Kreft, U., Hirsch, T., Mayr, P., “In-situ measurement of residual stresses during the nitriding process”, *Heat Treatment of Metals*, 1996.3, p. 57.

[31] Hoffmann, F.T., Kreft, U., Hirsch, T., Mayr, P., “In-situ measurement of residual stresses during the nitriding process” Proc. of the Int. Conf. on Carburizing and Nitriding with Atmospheres, Cleveland, OH, December 1995, pg. 289.

[32] Fugeas, J., Gomez, B., Craievich, A., “Ion nitriding of stainless steels. Real time surface characterization by synchrotron X-ray diffraction”, Surf. and Coat. Techn., 154, (2002), pg. 167.

[33] User’s Manual, Diffrac plus, EVA V. 8.0, release 2002, Bruker Advanced X-Ray Solutions.

[34] Hauk, V., *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, Elsevier, 1997.

[35] Hirsch, T., Habilitationsschrift, Fachbereich IV, Produktionstechnik, Universität Bremen, 1998.

[36] Weiss, Z., Marshall, K. “Elemental depth profiling of coated and surface-modified materials by GDOS: hard coatings on cutting tools”, Thin Solid Films, 308-309, 1997, pg. 382.

[37] Bell, T., Sun, Y., “Glow discharge depth profiling – A powerful analytical technique in surface engineering”, 5th Int. Sem. Heat Treat. Surf. Eng., IFHT, Isfahan, ERAN, 26-28 de Setembro de 1995.

[38] Rose, E., Mayr, P., “Analysis of Nitrogen-Influenced Surface near zones of ferrous materials by Glow Discharge Spectroscopy (GDOS)”, Mikrochim. Acta [Wien], I, 1989, pg. 197.

[39] Fischer, K., TU Bergakademie Freiberg, 1997.

[40] Callister, W.D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6^a Edição, 2002.

[41] Friehling, P.B., Poulsen, F.W., Somers, M.A.J., *Z. Metallkd.* 92 (2001) 6, pg. 589.

[42] Toschkov, W., Martowizkaja, N., Drangajowa, I., *Härt.-Tech. Mitt.*, 41 (1996), pg. 387.