

CÉSAR ALVES DA SILVA LEANDRO

EFEITO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM  
PLASMA NO AÇO FERRAMENTA TIPO H13

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Campus de  
Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica na  
área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Mota  
Co-orientador : Dr. Mário Ueda

Guaratinguetá  
2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

L437e Leandro, César Alves da Silva  
Efeito da implantação iônica por imersão em plasma no aço  
ferramenta tipo H13 / César Alves da Silva Leandro . - Guaratinguetá :  
[s,n.], 2005  
127f. : il.

Bibliografia: f.: 122-127

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2005

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Ueda

1. Implantação iônica 2. Aço – ferramenta I. Título

CDU 533.9

**DADOS CURRICULARES****CÉSAR ALVES DA SILVA LEANDRO**

NASCIMENTO	05.10.1956 – SANTA CRUZ DO RIO PARDO – SP
FILIAÇÃO	Thiago Alves da Silva Leandro Mafalda Sanches da Silva Leandro
1973 – 1976	Licenciatura em Matemática Faculdade de Filosofia Ciência e Letras de Tupã
1976 – 1980	Graduação em Engenharia Metalúrgica Universidade Mackenzie
1989 – 1993	Pós-Graduação para obtenção do Título de Mestre em Ciências dos Materiais USP – Universidade de São Paulo
2001 – 2005	Pós-Graduação para nível de Doutorado em Engenharia Mecânica, Área de Projetos e Materiais, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratingueta - UNESP

Dedico esse meu trabalho a minha mulher Prof<sup>a</sup> Shirley Meire Leandro, às  
minhas filhas Mayara Rigoldi Leandro e Thayná Rigoldi Leandro e em  
especial a meus país Prof. Thiago A.S. Leandro e minha mãe  
Prof<sup>a</sup> Mafalda S.S. Leandro, pelos exemplos dados  
em amor ao trabalho e a vida.

Este trabalho contou com o apóio das seguintes Empresas:  
Aços Villares/Grupo Sidenor pelo auxílio em materiais e em ensaios,  
Metrolab/Fapesp por permitir a utilização dos equipamentos para realização das  
Implantações e Ina (Rolamentos); SWRI, South West Research Institute, Texas,  
USA; IIBPMR, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Dresden,  
Germany pelos ensaios realizados em seus laboratórios

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao Grande Arquiteto do Universo por mais essa oportunidade de aprendizado e realização profissional, permitindo a minha entrada para uma classe seleta de pesquisadores.

À minha família, minha querida mulher Meire e nosso maior tesouro, nossas filhas: Mayara e Thayná, por entenderem minhas horas solitárias em companhia de livros, sempre prontas com um sorriso e um abraço carinhoso.

Aos meus pais professor Thiago e minha mãe professora Mafalda, por me orientarem e incentivarem nos momentos mais difíceis.

À Diretoria da Aços Villares/Grupo Sidenor por permitirem o desenvolvimento desse trabalho e todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram-me na elaboração dessa tese.

Á Metrolab, Ina e Metals empresas que colocaram seus equipamentos a disposição para ensaios, promovendo um grande interesse em auxiliar na obtenção dos dados mais confiáveis quanto possíveis para interpretação e fechamento dos resultados.

Por último aos meus orientadores Prof. Dr. Rogério P. Motta (Unesp) e Prof. Dr. Mario Ueda (Inpe) que não mediram esforços para a realização dessa tese.

**LEANDRO, C.A.S. Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma no Aço Ferramenta H13.** 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá

## RESUMO

O processo de nitretação vem sendo cada vez mais desenvolvido por ser uma técnica extremamente útil para melhorar a vida das ferramentas seja em trabalhos a quente ou a frio. O pleno entendimento do comportamento dos aços ao receber o processo de nitretação é de fundamental importância para o desempenho das ferramentas. O aço H13 é um dos mais utilizados na indústria de extrusão de alumínio, sendo o processo de nitretação de grande importância para elevar a vida de ferramenta ou matrizes e minimizar o custo operacional. Assim nesse trabalho se estudou o comportamento deste aço temperado e revenido para dureza de 48 HRC ao ser submetido ao processo de implantação iônica por imersão em plasma IIP. Estudou-se os principais parâmetros do processo utilizado quanto a temperatura, pressão, pulso, voltagem, frequência, misturas de gases e tempo de exposição de maneira a encontrar uma dureza superficial acima de 1000 sem a ocorrência de camada de compostos.

Observou-se que o processo de implantação iônica por imersão ao ser realizado em baixas temperaturas, produz uma camada muito fina com dureza elevada, devido a grande energia imposta aos íons pelo IIP. A dureza elevada na superfície promovem uma redução no coeficiente de atrito, transformando o desgaste adesivo em desgaste abrasivo, objetivado para ferramentas de corte de alta performance. À medida que se eleva a temperatura de exposição, elevam-se a espessura da camada implantada sem que houvesse a ocorrência de camada de compostos por praticar altas tensões na região catódica.

**PALAVRA – CHAVE:** nitretação iônica, implantação iônica por imersão a plasma, aço H13



LEANDRO, C.A.S. **Effects of the Plasma Immersion Ion Implantation in Tool Steel H13** 2004 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

### ABSTRAT

The nitriding processo has been increasingly developed as it is an extremely useful technique to improve the life of tools whether in hot or cold work. A full understanding of the behavior of steels following nitriding is of fundamentals importance for the development of tools The steel H13 is one of the most used in the aluminum extrusion industry, the nitriding process being of great importance to increase tool life or die and to minimize operating costs. Thus in this work the behavior of this steel, tempered and quenched to a hardness of 48 HRC, and exposed to ion implantation by plasma immersion (IIP) was studied. The principal parameters of the process, namely the temperature, pressure, pulse form, width, voltage, frequency, mixture of gases and exposition time necessary to achieve a superficial hardness of greater than 1000 without the occurrence of a compound layer were investigated. It was observed that ion implantation by plasma immersion at low temperature, produces a very thin layer of high hardness, owing to the high energy imposed on the ions by IIP. The great hardness of the surface produced a reduction in the friction coefficient, transforming the adhesive wear into abrasive wear, which is advantageous for high-performance cutting tools. As the exposition temperature was increased, the thickness of the implanted layer increased without the production of a compound layer because of high voltages in the cathodic region.

**KEYWORDS:** nitriding, ion immersion by plasma implantation, H13 steel

## SUMÁRIO

LISTA DAS FIGURAS	xii
LISTA DAS TABELAS	xvi
TABELAS DE ABREVEATURAS E SIGLAS	xvii
TABELA DE SÍMBOLOS	xviii
TABELA DE CONVERSÃO	xxi
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>22</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>26</b>
<b>2.1 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA FABRICAÇÃO DO AÇO H13</b>	<b>26</b>
2.1.1 Composição Química.	26
2.1.2 Elaboração do Aço	27
2.1.3 Lingotamento e Laminação	27
<b>2.2 ASPECTOS METALÚRGICOS DO AÇO H13</b>	<b>29</b>
2.2.1 Temperabilidade	29
2.2.2 Resistência ao Desgaste	31
2.2.3 Tenacidade	33
<b>2.3 FASES DAS CAMADAS NITRETADAS</b>	<b>35</b>
2.3.1 Formação da Camada Branca ou de Compostos e Camada de Difusão	35
2.3.2 Camada Branca ou de Compostos a partir de 580°C	36
2.3.3 Mecanismo de Formação das Fases $\gamma'$ e $\epsilon$ Durante o Resfriamento a Partir da Temperatura de 580°C	37
2.3.4 Mecanismo de Formação da Camada Branca Monofásica em Fornos a Plasma	39
2.3.5 Camada de Difusão	44

2.3.6	Perfil de Dureza para Camadas Constituídas de $\gamma'$ e $\epsilon$ e Camadas de Difusão	45
2.3.7	Tenacidade	47
2.3.8	Processos Controladores da Camada Branca e de Difusão em Fornos a Plasma com moderado “Sputtering”	49
<b>2.4</b>	<b>NITRETAÇÃO IÔNICA</b>	<b>53</b>
2.4.1	Plasma	53
2.4.2	Equipamento para Nitretação Iônica	54
2.4.3	Descarga Luminescente	55
2.4.4	Técnica do Plasma Pulsado	58
2.4.5	Reações no Plasma – Superfície do Cátodo	60
2.4.6	Influência do Hidrogênio nas Reações do Plasma	62
2.4.7	Ejeção de Elétrons Secundários	62
2.4.8	Sputtering	63
<b>2.5</b>	<b>IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA - IIIP</b>	<b>64</b>
2.5.1	Características do Processo de Implantação por Feixe de Ions	64
2.5.2	Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP)	65
2.5.3	A Bainha de Implantação	67
2.5.4	Densidade de Elétrons na Bainha em Função da Voltagem	68
2.5.5	A Regra da Espessura da Bainha	70
2.5.6	Cálculo da Espessura da Bainha	71
2.5.7	Cálculo da Velocidade da Propagação da Bainha	73
<b>2.6</b>	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS IMPLANTADAS</b>	<b>75</b>
2.6.1	“Auger Electron Spectroscopy” – (AES)	75
2.6.2	Nanoidentação	77
2.6.3	“Glow Discharg Spectroscopy” – (GDS)	81
2.6.4	Teste tribológico (Pino sobre Disco)	81
2.6.5	Perfilometria	84

<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>85</b>
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	85
3.1.1	Material.	85
3.1.2	Tratamento Térmico	86
3.1.3	Alívio de Tensão.	86
3.1.4	Têmpera e Revenimento	87
3.1.5	Polimento	88
3.1.6	Implantação Iônica por Imersão em Plasma – (IIIP)	89
3.1.7	Caracterização	94
<b>4</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO</b>	<b>95</b>
4.1.	Dureza Superficial em Função do Tempo e Temperatura de Implantação	95
4.2	Estrutura do Aço em Função do Tempo de Exposição e da Temperatura Alcançada	98
4.3	Conteúdo de Nitrogênio ao Longo das Amostras Implantadas	103
4.4	Coefficiente de Atrito	107
4.5	Tempo de Exposição de 12 Horas em Temperatura de 300°C	111
4.6	Comparação na Formação da Camada de Compostos para os Processos Convencionais a Plasma e Processo IIIP	117
4.7	Tabela de Dados para Processos de Nitretação via Sal, Gás, Plasma Convencional e Processo IIIP	119
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>121</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>122</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>123</b>

## LISTA DAS FIGURAS

Figura.1 – Esquema de fabricação do aço H13 em Fornos Elétricos a Arco	28
Figura 2 – Esquema de fabricação do aço H13 em Fornos Panela, após a Processo de Fabricação do aço H13 em Fornos Elétricos a Arco	29
Figura 3 – Diagrama CCT do aço H13	30
Figura 4 – Diagrama CCT do aço 4340	31
Figura 5 – Dureza em função da temperatura de revenimento de acordo com os aços H13 e 4340	32
Figura 6 – Durezas do aço H13 após revenimento, em função da temperaturas de austenitização do aço H13	33
Figura 7 – Esquema das fases presentes na camada branca e de difusão	35
Figura 8 – Camada de compostos $\gamma'$	37
Figura 9 – Camada de compostos $\varepsilon$	37
Figura 10 – Diagrama de equilíbrio Fe-N e o equilíbrio das fases de acordo com a temperatura e o teor de nitrogênio. Esse diagrama não é válido para temperaturas superiores a $700^{\circ}\text{C}$ . A linha tracejada mostra ao enriquecimento gradativo de um aço com nitrogênio	38
Figura 11 – Corte isotérmico a $575^{\circ}\text{C}$ do diagrama ternário do Fe-C-N	40
Figura 12 – Relação de crescimento entre as camadas constituídas pela fase epsilon ( $\varepsilon$ ) e gama linha ( $\gamma'$ ) em função do tempo de exposição	41
Figura 13 – Efeito da temperatura e do teor de carbono na espessura da camada de compostos	42
Figura 14 – Influência do carbono no plasma para nitretação quanto a sua diminuição da camada de difusão	43
Figura 15 – Influência dos elementos de liga na profundidade da zona de difusão. Aço 0,35%C;0,30%Si e 0,70%Mn	45
Figura 16 – Perfil de dureza conforme as classes de aço: aço carbono e aço ligado	47
Figura 17 – Perfil de dureza para os aços inoxidáveis	47

Figura 18 – Curva Potencial que mostra o início da formação da camada branca para um aço AISI 4140 na temperatura de nitretação de 480°C	50
Figura 19 – Influência dos elementos de liga na posição das curvas potencial que mostra o início da formação da camada branca	51
Figura 20 – Representação esquemática de um equipamento típico para nitretação por plasma	55
Figura 21 – Curva voltagem versus corrente elétrica, mostrando a região de descarga em que se trabalha na nitretação por plasma	56
Figura 22 – a) Aspecto do plasma durante a descarga luminiscente anômala e b) curva do potencial entre os eletrodos	57
Figura 23 – Pulso de voltagem em um sistema de nitretação a plasma. O intervalo de tempo que a fonte fica ligada denomina-se de $t_p$ (largura do pulso). O intervalo de tempo em que a fonte fica desligada denomina-se de $t_d$ (tempo de desligamento)	59
Figura 24 – Principais reações que ocorrem na interface plasma - superfície do cátodo	61
Figura 25 – Esquema de uma peça sendo implantada por feixe de íons	65
Figura 26 – Esquema de uma peça imersa em plasma com alta voltagem negativa e formação da bainha	66
Figura 27 – Evolução da bainha com o tempo em um processo IIP para baixas pressões de trabalho e alta voltagem. O termo $\approx$ entende-se por aproximado	68
Figura 28 – a) Mostra a densidade dos íons e elétrons, b) Limite de contorno da bainha	69
Figura 29 – Relação entre a bainha e o raio de curvatura $S/R < 1$	70
Figura 30 – Esquema que mostra o caso onde a relação $S/R$ é maior que 1	70
Figura 31 - Potencial, campo elétrico e os limites de contorno da bainha	72
Figura 32 – Esquema de emissão do elétron Auger	75
Figura 33 – Perfil de profundidade da análise AES para elemento químicos do substrato e superfície	76
Figura 34 - Superfície metálica sendo carregada por um indetador	79
Figura 35 – Curva de carregamento e descarregamento para uma nanoindentação	79
Figura 36 – Ciclo realizado para alívio de tensão	86
Figura 37 – Ciclo utilizado para a têmpera	87
Figura 38 – Ciclo utilizado para o revenimento	87

Figura 39 – Desenho do porta-amostras	88
Figura 40 – Fotografia da parte interna do forno, mostrando o porta amostras e o isolante	89
Figura 41 – Esboço do equipamento utilizado para implantação iônica	90
Figura 42 – Fotografia do Sistema IIIP na Metrola – São José dos Campos	91
Figura 43 – Fotografia mostrando o pulsador com capacidade para até 50kV negativos e frequência de 3kHz	92
Figura 44 – Fotografia mostrando o painel de controle do pulsador	93
Figura 45 – Fotografia mostrando a fonte de tensão contínua DC com capacidade para 2000V	93
Figura 46 – Fotografia mostrando as garrafas de gases contendo argônio e nitrogênio mais o fluxômetro utilizado no controle da vazão dos gases	94
Figura 47 – Dureza vickers das peças implantadas em função do tempo de exposição e da temperatura de tratamento	96
Figura 48 – Dureza superficial para tempos de exposição de 3 e 6 horas no processo de plasma por imersão em temperatura de 330°C	98
Figura 49 – Metalografia com 200 vezes de aumento do aço H13 implantado por um tempo de 3 horas, com as impressões da indentação	99
Figura 50 – Metalografia da amostra implantada por um período de 6 horas em temperatura de 450°C	100
Figura 51 – Metalografia com aumento de 200 vezes, apresentando uma amostra implantada por um período de 9 horas em temperatura de 450°C. Mostra 30µm de camada de difusão com dureza de 851 Vickers na região indentada	101
Figura 52 – Metalografia de uma amostra implantada por um tempo de 6 horas pelo processo a plasma por imersão - IIIP	102
Figura 53 – Concentração de nitrogênio atômico implantado a partir da superfície da peça	104
Figura 54 – Espectrometria de eletron por emissão Auger. Mostra o perfil de concentração do nitrogênio para uma amostra exposta por 6 horas em atmosfera de plasma com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 330°C	105
Figura 55 – Comparação entre dureza superficial entre amostras implantadas e amostras não implantadas em GPa. A amostra não implantada apresenta dureza de 500 HV ( $\approx 7$ GPa)	106

Figura 56 – Comparação entre os melhores resultados obtido entre os experimentos realizados	107
Figura 57 – Comparação entre o coeficiente de atrito de uma amostra de aço H13 implantada e outra não implantada. O tempo de exposição da amostra implantada foi de 6 horas com 50% nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 330°C	108
Figura 58 – Perfil de desgaste superficial de um aço H13 não implantado	109
Figura 59 – Perfil de desgaste do aço H13 implantado através do perfilômetro, enfatizando o perfil de desgaste abrasivo	110
Figura 60 – Espectrometria de eletron por emissão Auger. Mostra o perfil de concentração do nitrogênio para uma amostra exposta por 12 horas em atmosfera de plasma com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 300°C.	111
Figura 61 – Dureza em para implantação a plasma por 3, 6, 9 e 12 horas em temperatura de 300°C com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio	112
Figura 62 – Perfil do conteúdo do nitrogênio a partir da superfície para o interior da amostra implantada através do processo IIIP por um período de 12 horas na temperatura de 300°C	113
Figura 63 – Comparação dos resultados obtidos de perfil de nitrogênio em temperaturas com mais de 400°C e menores que 300°C	114
Figura 64 – Os melhores resultados do trabalho entre todas as implantações realizadas comparadas com o tempo de exposição de 12 horas em 300°C	114
Figura 65 – Comparação do coeficiente de atrito em relação a amostra implantada por 6 horas em 330°C e amostra implantada por 12 horas em temperatura de 300°C, através do processo IIIP	115
Figura 66 – Perfil de desgaste superficial para amostras implantadas por 12 horas a 300°C pelo processo IIIP	116
Figura 67 – Curvas potenciais para valores de K=25 e K=100 em função da porcentagem de nitrogênio do plasma e tempo de nitretação em horas (processo convencional com plasma)	117
Figura 68 – Comparação entre processos convencionais de nitretação a plasma com o processo de implantação iônica por imersão em plasma - IIIP	118



**LISTA DAS TABELAS**

Tabela 1 – Especificação da estrutura versus a energia de impacto	34
Tabela 2 – Dureza superficial de algumas classes de aço nitretadas em relação à temperatura	39
Tabela 3 – Coeficientes de difusão do nitrogênio no Fe alfa e nos nitretos de ferro a 530°C	43
Tabela 4 – Relação da estrutura da camada nitretada com o aparecimento de trinca no ensaio de torção	48
Tabela 5 - Informações sobre vários processos de nitretação	119

**TABELA DE ABREVEATURAS E SIGLAS**

CCC	Célula unitária cristalina – cúbico de corpo centrado
CCT	“Continuous cooling temperature”
CFC	Célula unitária cristalina – cúbico de fase centrada
CVD	“Chemical Vapor Deposition”
HC	Célula unitária cristalina – hexagonal compacta
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Dureza
IIP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition

## TABELA DE SÍMBOLOS

A	Área
Å	Angstrom
$D_H$	Dureza – (Pmax./A)
$D_p$	Diâmetro do pino
$D_w$	Diâmetro do Pino
E	Energia do íon incidente
e	Carga eletrônica
$E_E$	Módulo de elasticidade
Eel	Campo elétrico
$E_{em}$	Módulo da Superfície Modificada
$E_f$	Módulo de elasticidade do disco
$E_p$	Módulo de elasticidade do pino
$E_s$	Módulo do Substrato
$Fe_3C$	Fase do sistema Fe-C, cementita (carboneto de ferro)
$F_N$	Força normal
$F_T$	Força tangencial
Ft	Carga
$h_c$	Profundidade de contato
He	Gás hélio
$h_s$	Deslocamento do perímetro de contato

J	Joule
$J_c$	Densidade de corrente
$K_w$	Coefficiente de Desgaste
$L_s$	Distância Percorrida para o Desgaste
M	Massa do íon
$M_f$	Massa do átomo da superfície
$M_i$	Massa da espécie incidente
N	Elemento químico – nitrogênio
$n_e$	Número de elétrons do plasma em $t = t$
$n_o$	densidade de íons
$n_{oe}$	Número de elétrons no plasma $t = 0$
$P_{max}$	Carga máxima
R	Raio de curvatura
$r_p$	Raio do Pino Abrasivo
$R_{wt}$	Raio do Risco no Disco
S	Distância (comprimento da bainha)
$U_o$	Energia de ligação entre os átomos
$V_o$	Potencial aplicado na bainha
$V_p$	Volume Desgastado no Pino
$V_w$	Volume de Desgaste
$V_{wt}$	Volume de Metal Removido
$W_{pi}$	Frequência do plasma

$W_{wt}$	Largura
$Z$	Profundidade de implantação
$\Gamma$	Fase do diagrama Fe-C, austenita
$\gamma'$	Fase do diagrama Fe-N, nitreto de ferro, $Fe_4N$
$\gamma_n$	Austenita expandida
$E$	Fase do diagrama Fe-N, nitreto de ferro, $Fe_2N$
$\epsilon_c$	Constante que identifica o penetrador
$\epsilon_o$	Permissividade do espaço
$\mu$	Coefficiente de atrito
$N$	Coefficiente de Poisson
$N$	Coefficiente de Poisson
$\sigma$	Tensão de Contato
$Y(E)$	Taxa de "sputtering"

**TABELA DE CONVERSÃO**

1 Å	$10^{-10}$ m
0,014 GPa	1 HV
1HRC	~ 10 HV
1sccm	0,06 m <sup>3</sup> /h

# 1 INTRODUÇÃO

O aço H13 é um material que tem sido utilizado principalmente na fabricação de ferramentas para aplicações como fundição sob pressão, extrusão e forjamento a quente. Essas ferramentas necessitam de durezas superficiais e tenacidade relativamente alta, obtida após tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, por estarem sujeitas a severos choques mecânicos e térmicos durante o trabalho a quente (BENEDYK, J. C.; MORACZ, D. J.; WALLACE, J. F., 1970). Especificamente no processo de extrusão do alumínio, as matrizes do aço H13 são submetidas a intenso desgaste e esforços de flexão em temperaturas da ordem de 450°C, quando utilizadas para transformarem tarugos de liga de alumínio em perfis. Para resistir ao desgaste é preciso que na região de contato entre o alumínio e a superfície do aço haja dureza elevada na matriz, juntamente com uma boa tenacidade, de modo que os perfis se apresentem dimensionalmente dentro das especificações, com aspecto superficial no que diz respeito ao acabamento de boa qualidade.

O tratamento superficial utilizado para atender essas exigências tem sido feito por nitretação, enriquecimento do teor de nitrogênio na superfície do material, que ele passa a resistir à temperaturas elevadas produzindo respostas boas às propriedades mecânicas, principalmente quanto ao desgaste. A estrutura formada na superfície da ferramenta com teor de nitrogênio elevado, através do tratamento superficial de nitretação passa a ter vital importância no desempenho das matrizes (EDENHOFER, B., 1974).

Para que o tratamento superficial de nitretação seja feito, recorre-se aos tratamentos convencionais via gasosa ou banho de sais. Para esses tipos convencionais de tratamentos de nitretação obtém-se uma dureza superficial elevada, a qual é promovida pela presença de camadas de nitretos de alta resistência ao desgaste. No entanto essa camada formada na superfície é frágil, podendo romper-se através da nucleação de micro trincas na presença de esforços mecânicos, reduzindo com isso a vida da ferramenta (DASHFIELD, D.A., 1974).

A partir da metade do século XX começaram as pesquisas para o desenvolvimento de reatores de fusão nuclear, baseado no confinamento magnético de plasmas de alta temperatura. Essas atividades proporcionaram um grande avanço para o conhecimento da física do plasma e como resultado em suas aplicações tecnológicas. No início da década de 1960, Mattox, introduziu em escala industrial o processo PVD “ion plating” que é baseado no uso de plasmas na técnica clássica de vaporização a vácuo. Assim este foi um grande passo para a utilização industrial de

plasmas em processos de modificações de superfícies de materiais. Parte considerável das aplicações concentram-se na produção de circuitos integrados e de diversos dispositivos de uso na microeletrônica. Desta forma a força motora que permitiu o rápido crescimento da indústria eletrônica nas últimas décadas foi precisamente a utilização de plasmas nos processos de fabricação de chips para computadores. Isso fez com que a partir da década de 1970 rapidamente ocorresse a incorporação de plasmas nas técnicas clássicas CVD “Chemical Vapor Deposition” e PVD “Physical Vapor Deposition”. Com a incorporação de plasmas nesses processos as suas novas denominações passaram a ser PACVD “Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition” e PAPVD “Plasma Assisted Physical Vapor Deposition”. Com o plasma nesses processos, ganhou-se em produtividade e qualidade de recobrimento, fato relevante para o PACVD que passou a praticar temperaturas da ordem de 500°C. No início esse processo operava em temperaturas de 1000°C, sendo um grande impedimento para determinados materiais, que não suportavam tal temperatura de processamento. Para o processo PACVD que baseava-se em reações químicas iniciadas na superfície do substrato em temperaturas elevadas, passou-se a utilizar o plasma em uma temperatura mais baixa passando a ser os elétrons livres energéticos do plasma os grandes responsáveis pelas reações químicas na deposição do material de recobrimento. Para o caso do PAPVD assistido por plasma o recobrimento desenvolve-se pelo impacto dos íons positivos sobre o substrato em pressões da ordem de  $10^{-5}$  Torr bem abaixo do PACVD que era próximo de 0,5 Torr formando uma rede com átomos em posições mais próximas entre si que os próprios átomos do substrato, proporcionando com isso elevação da dureza superficial.

A partir dos processos PAPVD e PACVD da década de 1970 iniciou-se o desenvolvimento da nitretação iônica (nitretação por plasma), constituindo mais uma técnica de modificação da superfície através do enriquecimento de nitrogênio

A técnica de nitretação a plasma tem tido uma grande demanda em detrimento da nitretação convencional (gasosa ou líquida, baseada no mesmo princípio de enriquecimento da superfície dos aços com nitrogênio), por oferecer como vantagens a não emissão de resíduos tóxicos, excelente reprodutividade, economia de energia, não necessidade de limpeza das peças após tratamento. Também apresenta um maior controle nas camadas nitretadas (EDENHOFER, B., 1974).

Os primeiros equipamentos utilizados para nitretação a plasma trabalhavam com tensão contínua, apresentando com isso uma série de dificuldades como superaquecimento em partes de



maior relação área para volume, abertura de arcos e baixa taxa de aquecimento. Todos esse problemas foram eliminados com a utilização de pulsos de tensão com frequências entre 100 Hz e 10000 Hz. Nesta técnica, durante o tempo de desligamento do pulso, o plasma relaxa tendendo a extinguir-se, com isso ocorre uma variação populacional das espécies excitadas e ionizadas presentes no plasma nitretante, responsáveis pela formação das camadas nitretadas (FRANCO JR, A. R., 2003).

Nos últimos anos foi desenvolvido o Processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma - IIP, (CONRAD, J. R. et al., 1987); podendo neste caso a fonte geradora do plasma ser utilizada desde o modo contínuo até frequências de microondas. Separadamente da fonte excitadora do plasma as peças de trabalho recebem alta tensão de até 50 kV negativos e frequências de até 3 kHz com pulsos controlados. O processo IIP permite nitretar aços, utilizando a própria fonte pulsadora como fonte de aquecimento das peças a serem implantadas e se obter níveis de controle da estrutura bem melhores que os obtidos por processos convencionais (ANDERS, A., 2000). O processo IIP também permite utilizar temperaturas baixas de até 350°C, abrindo dessa forma um leque de opções para os tipos de aços que recebem o tratamento de nitretação. A profundidade de enriquecimento do nitrogênio pode variar de alguns micrometros até milímetros, dependendo da temperatura e do tempo de exposição praticado. Uma grande vantagem desse processo é utilizar apenas nitrogênio ou nitrogênio/hidrogênio em seus tratamentos sem a ocorrência de camadas de compostos.

Em face do plasma ter demonstrado ser eficiente na implantação de nitrogênio em materiais, o presente trabalho, busca investigar a extensão da utilização do processo IIP no aço ferramenta na categoria H13, cuja tese procura demonstrar que a incorporação de nitrogênio na estrutura do aço contribuirá para a alteração de algumas de suas propriedades mecânicas, buscando aumentar sua dureza, reduzir seu coeficiente de atrito e ausência de camada branca ou de compostos, características estas importantes para o desempenho do material usado em ferramentaria

## OBJETIVO

Para a realização desta tese foram considerados os seguintes objetivos:

]

- Investigar o comportamento da dureza no aço H13, quando sujeito ao implante de nitrogênio pelo processo IIIP, tanto em função da temperatura, quanto do tempo de implantação;
- Investigar o comportamento do coeficiente de atrito, considerando a implantação de nitrogênio no aço H13 pelo processo IIIP;
- Investigar as modificações estruturais no aço H13, considerando a implantação de nitrogênio no mesmo, pelo processo IIIP.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentada as características metalúrgicas do aço H13, ilustrando seu processo de fabricação e propriedades metalúrgicas e também as normas praticadas para atender os produtos fabricados com esse material.

### 2.1 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA FABRICAÇÃO DO AÇO H13

#### 2.1.1 Composição Química

De acordo com as normas:- AISI H13 – DIN X 40CrMoV 5 1 e WnR 1.2344 – JIS G 4404-72 Tipo SKD 61. A composição química do H13 é a seguinte:

Carbono (C) = 0,40%,  
Silício (Si) = 1,00%;  
Manganês (Mn) = 0,35%;  
Cromo (Cr) = 5,2%;  
Molibdênio (Mo) = 1,5%;  
Vanádio (V) = 1,00%;  
Enxofre (S) < 0,005%;  
Fósforo (P) < 0,025%;  
Alumínio (Al) = 0,015%

A composição química é balanceada para atingir as exigências requeridas. O teor de Carbono garante a tenacidade com uma dureza em torno de 48 HRC, combinando desgaste com tenacidade, (BENEDYK, J. C.; MORACZ, D. J.; WALLACE, J. F., 1970). O Silício (Si) ajuda a elevar o limite de escoamento, Manganês e Alumínio são utilizados como desoxidantes durante o processo de elaboração do aço no forno elétrico, diminuindo o potencial do oxigênio e assim promovendo a retirada do enxôfre do aço através de uma escória própria de alta basicidade. O alumínio também ajuda no refino do grão austenítico aumentando com isso a tenacidade do aço. O Cromo eleva a temperabilidade e a resistência a oxidação. O Molibdênio melhora bastante a retenção de dureza em maiores temperaturas e evita a fragilização quando o aço é submetido a longo tempo de exposição em temperaturas elevadas. O Vanádio desempenha o mesmo papel do

alumínio atuando no refino de grão Fósforo e Enxôfre diminuem a temperatura de transição entre fratura dúctil e frágil. O Enxôfre em baixos teores diminui a fragilidade a quente e o fósforo diminui a fragilidade a frio. Tanto o Enxôfre quanto Fósforo em baixos teores elevam a energia de absorção ao impacto, decrescendo a fragilidade das ferramentas.

### **2.1.2 Elaboração do Aço**

Recomenda-se produzir este aço através de Fornos Elétricos a Arco e Forno Panela. Com a utilização desses equipamentos, pode-se na confecção da carga variá-la de acordo com os preços oferecidos pelo mercado em uma mistura de gusa, sucata de retorno e estamparia, garantindo sempre a qualidade do aço a um custo apropriado. O Forno Panela responsável pelo refino secundário torna-se imprescindível para o processo de dessulfuração, que promove a retirada do enxôfre, (CONDURIER, L.; HOPKINS, D. W.; WILCOMERSKY, I, 1978; GASKELL; D. R., 1981), e desgaseificação, responsável pela retirada do hidrogênio. Para aços com teores de enxofre tão baixos quanto essa especificação, exige-se teor de hidrogênio no aço líquido após desgaseificação, menor que 2 ppm (FRUEHAN, R. J., 1997), incluindo resfriamento lento após o processo de conformação mecânica a quente. Esses cuidados são importantes, pois teores de hidrogênio mais elevados promovem trincas causadas por saturação do hidrogênio na fase sólida, agravado por não possuir partículas para se ancorar, devido ao fato do teor de enxofre e inclusões serem extremamente baixos. As figuras 1 e 2 apresentam o esquema de um esboço do processo de fabricação no Forno Elétrico e Forno Panela

### **2.1.3 Lingotamento e Laminação**

Na Aciaria após elaboração do aço, este é transformado em lingotes de 1650 kg, que são então laminados em bitolas com diâmetros maiores que 2 ½ pol. Para bitolas com diâmetros menores, em vez de lingotes são produzidos em barras quadradas de 150mm através do processo de lingotamento contínuo. A escolha para lingotamento contínuo ou convencional baseia-se na taxa de redução da seção final em relação à inicial. Para se garantir a sanidade interna, redução maior que 6 vezes em relação a área inicial é necessário, utilizar-se usualmente o lingotamento contínuo para diâmetros menores. O processo de lingotamento contínuo para bitolas finas, traz menor custo para a Usina.

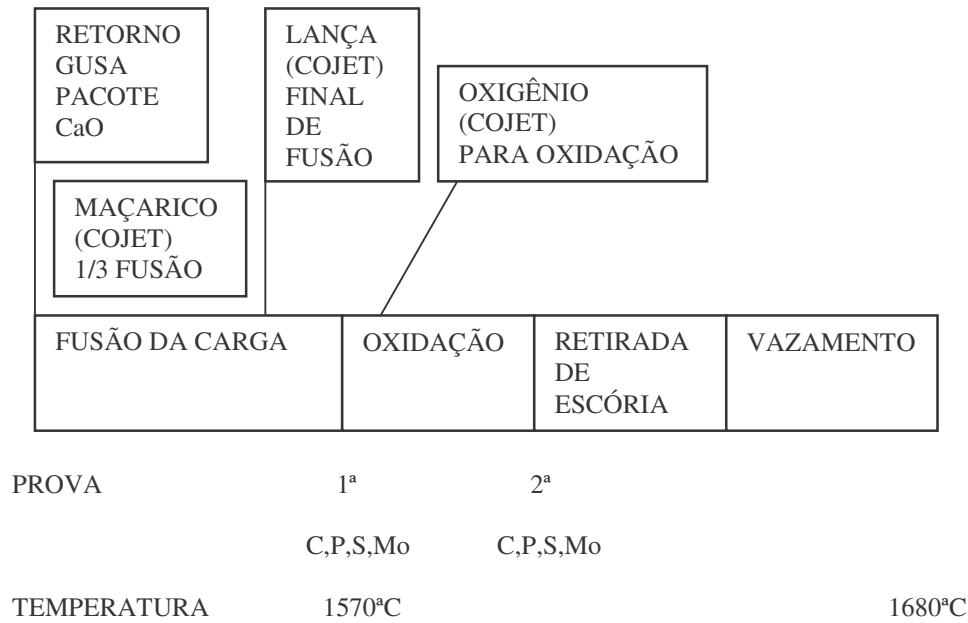


Figura 1 – Esquema do Processo da Fabricação do Aço H13 em Forno Elétrico a Arco.

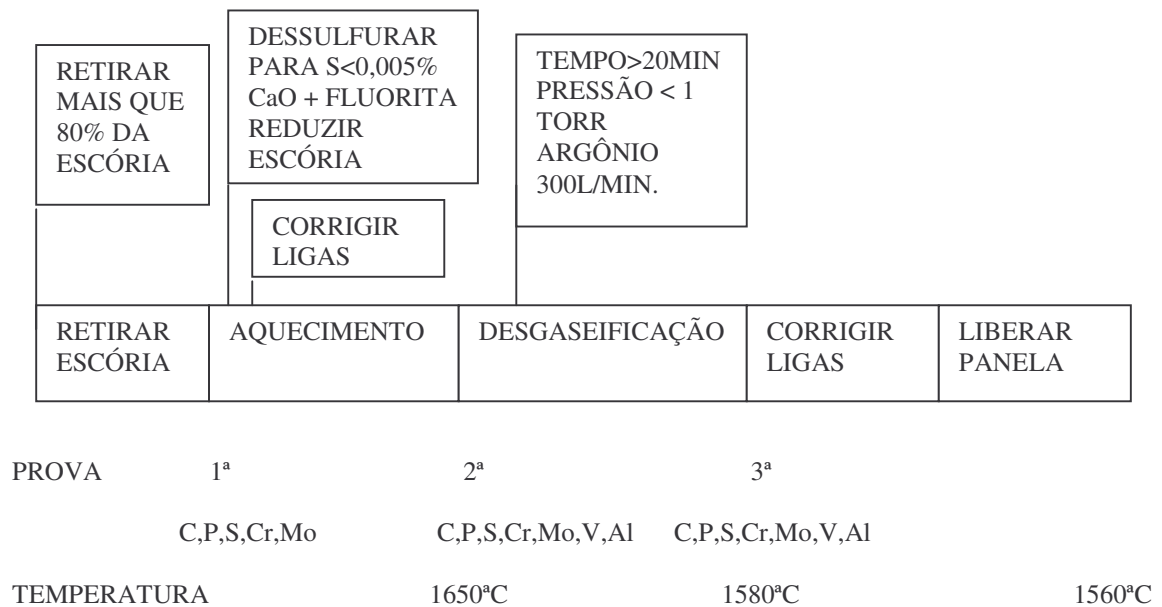


Figura 2 – Esquema de Fabricação do Aço H13 em Forno Panela, após o Processo de Fabricação do Aço nos Fornos Elétricos a Arco.

As figuras 1 e 2 ilustram a seqüência de etapas utilizadas na fusão de uma carga preparada para ser transformada em aço líquido e o processo de refino (acerto da composição química do aço). A cada etapa de fabricação as bandeiras acima dos blocos mostram os materiais que usualmente são adicionados durante essas etapas. Na figura 1 especificamente faz-se a fusão da carga sólida em aço líquido. A figura 2, mostra os passos realizados no equipamento de refino, conhecido como forno panela. Nessa etapa da fabricação o aço é ajustado para a faixa de composição química desejada, de acordo com a especificação pedida pelo cliente. Abaixo dos blocos é mostrado a posição que as amostras do aço elaborado são retiradas para análise em laboratório, as temperaturas praticadas e os elementos químicos mais importantes de controle nessa etapa.

Na fabricação de barras ou bobinas, partindo de lingotes há necessidade de dois aquecimentos intermediário até o produto final, além de maiores descartes durante a fabricação. Com o lingotamento contínuo somente um aquecimento é necessário.

Durante o processo de laminação, os tarugos ou lingotes antes de iniciar a conformação mecânica, devem ser aquecidos. Esse aquecimento promove a dissolução de todos os carbonetos de Cromo e Vanádio e portanto, o tempo de encharque e a temperatura, devem ser tais que garantam a não existência de carbonetos primários, conferindo ao produto laminado ou forjado a devida resistência à fadiga desejada.

## **2.2 ASPECTOS METALÚRGICOS DO AÇO H13**

Como principais características dessa classe de aço pode-se citar como fundamentais a temperabilidade, resistência ao desgaste, tenacidade e resistência a fadiga mecânica.

### **2.2.1 Temperabilidade**

A temperabilidade é um fator muito importante para a ferramenta adquirir propriedades homogêneas após o tratamento térmico. Ao sofrer esforços durante o ciclo operacional, caso não haja uniformidade nas propriedades mecânicas surgem então, variações em tensões internas capazes de gerar desgaste prematuro e até ocorrências de trincas.

As figuras 3 e 4 apresentam os diagramas tipo CCT (DIN HANDBOOK 404; 2003) dos aços H13 e 4340. Esse diagrama mostra no eixo das ordenadas, a temperatura em graus celsius e no eixo das abcissas o tempo em horas ou minutos de aparecimento das fases em uma determinada temperatura. Estes gráficos evidenciam a extrema temperabilidade da classe de aço ferramenta da série H, em especial aqui o H13. Quanto maior for o intervalo de tempo para o aparecimento das fases a partir da austenita, portanto mais distante em relação ao eixo das abcissas, ou tempo em horas (tendo como referência o eixo das ordenadas), maior será a temperabilidade. Como exemplo na figura 3, na temperatura de 700°C, o tempo necessário para aparecer a primeira fase além da austenita é de 1 hora. Em comparação com a figura 4 para o aço 4340 o tempo necessário para o aparecimento da primeira fase além da austenita, já presente na temperatura de 700°C é menor que 1 minuto. Portanto quanto mais tempo se tem para o aparecimento das fases mais temperável é o aço. Assim fica bem demonstrado que para o aço H13, o tempo mínimo de aparecimento das fases além da austenita é de pelo menos 1,0 hora, bem maior que 1,0 minuto para o 4340. Concluindo assim a extrema temperabilidade do aço H13.

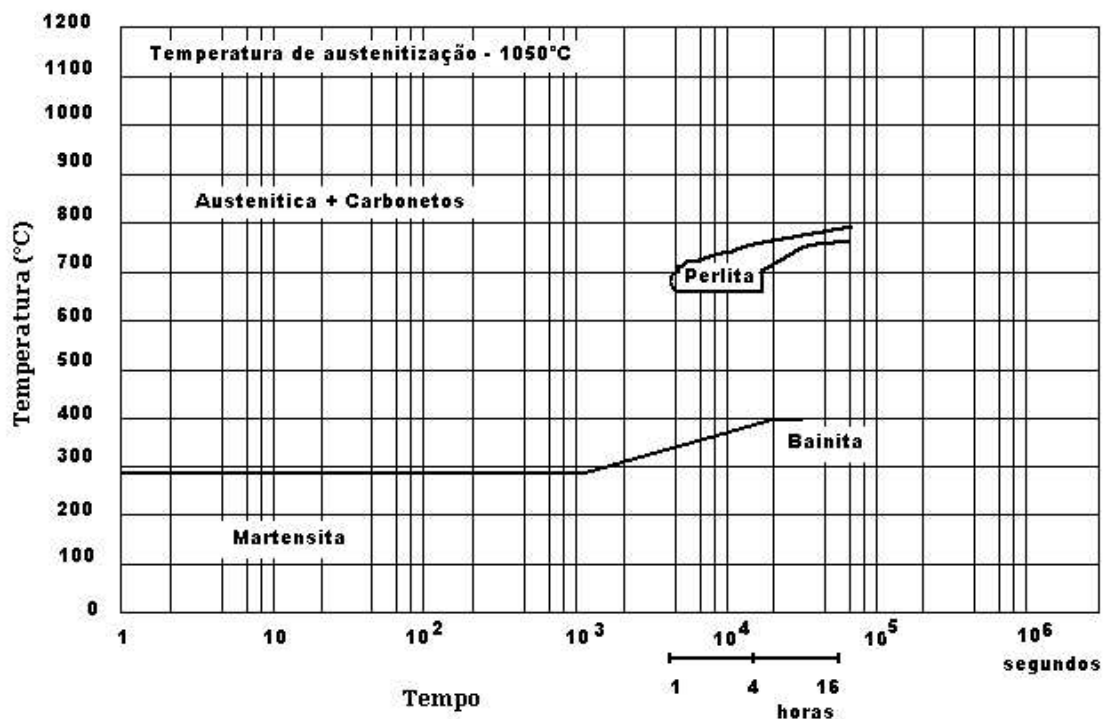


Figura 3 – Diagrama CCT do aço H13, (DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2003).

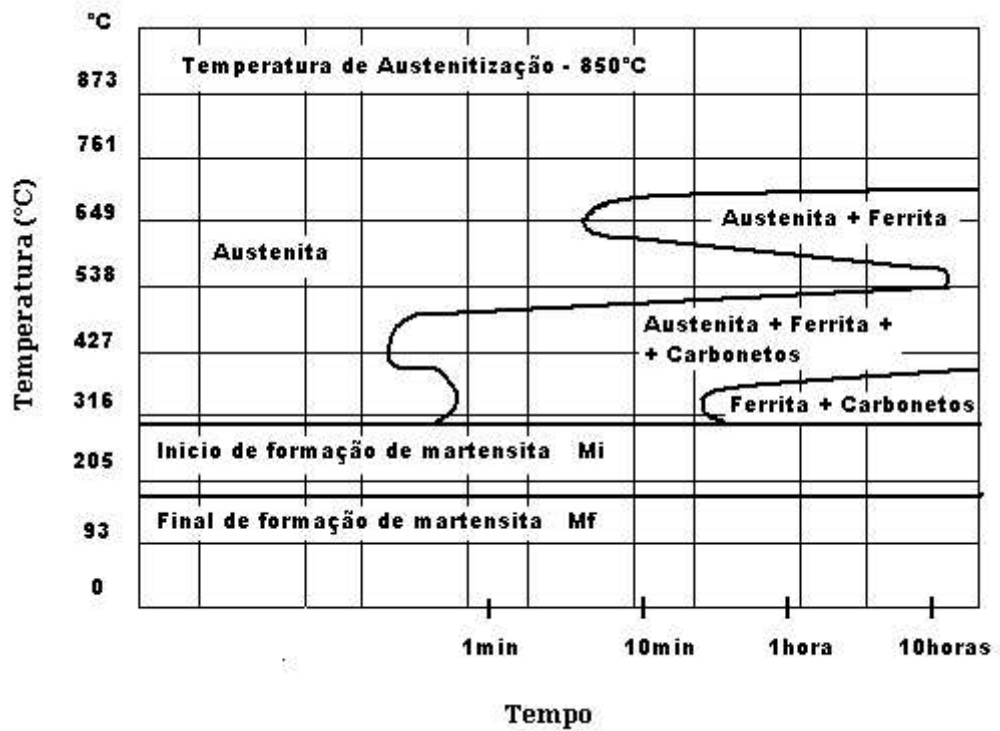


Figura 4 – Diagrama CCT do aço 4340, (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1964).

### 2.2.2 Resistência ao Desgaste

A dureza superficial é muito importante para redução do desgaste. Para aumentar a vida da ferramenta, precisa-se reter dureza elevada em alta temperatura de trabalho. Com o objetivo de verificar essa propriedade para o aço H13, o gráfico da figura 5 mostra o comportamento quanto a dureza em função da temperatura de revenimento para dois tipos de aços: 4340 e H13, evidenciando suas diferenças. Observa-se que em temperaturas da ordem de 600°C, o aço H13 apresenta uma dureza de 50 HRC enquanto o 4340 atinge apenas 27 HRC.



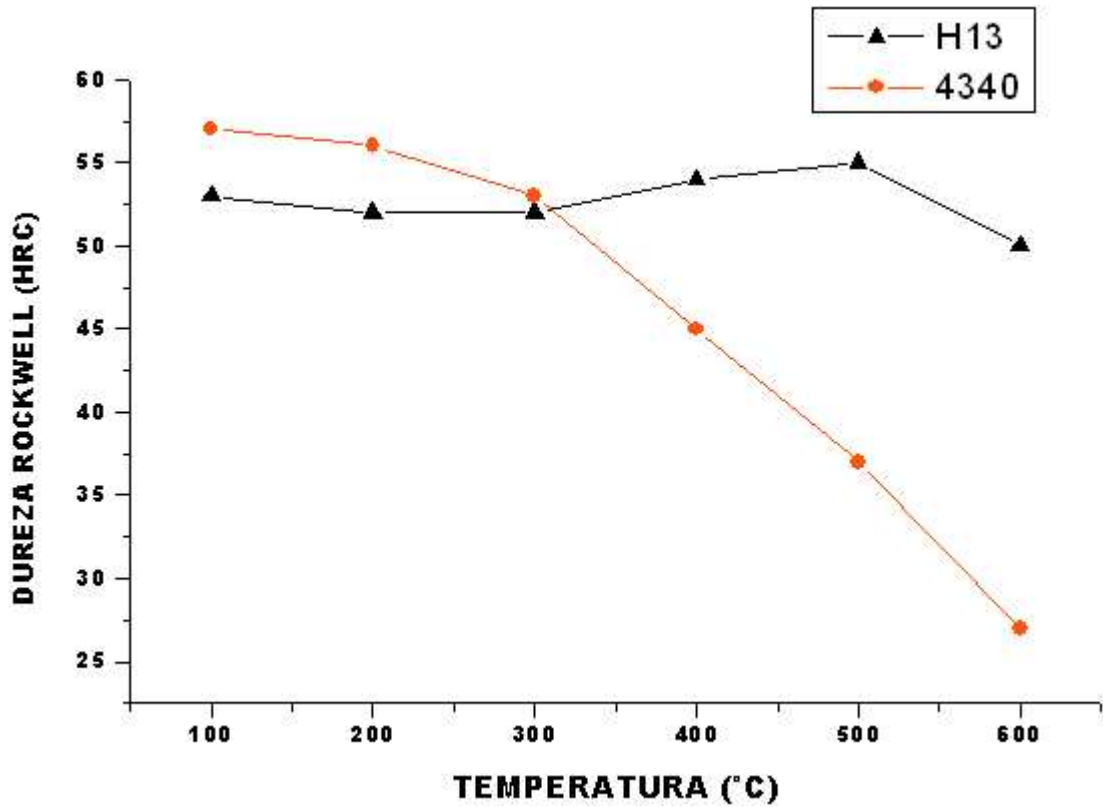


Figura 5 – Dureza em função da temperatura de revenimento de acordo com os aços H13 e 4340, (DIN DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG, 2003).

A figura 6 ilustra que para o aço H13 a dureza após o revenimento está intrinsicamente ligadas com a temperatura de austenitização. Quanto mais alta for a temperatura de austenitização, maior será a dureza após revenimento, devido ao maior conteúdo de carbono dissolvido na fase austenita, elevando assim a temperabilidade do aço.

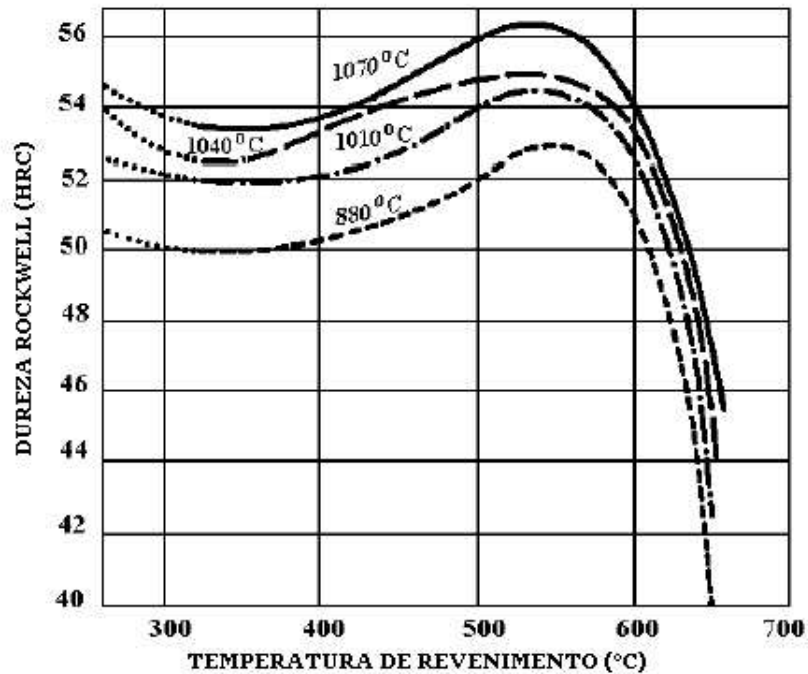


Figura 6 – Dureza do aço H13 após revenimento, em função da temperaturas de austenitização.

### 2.2.3 Tenacidade

Tenacidade é a capacidade do aço absorver energia, absorver impacto sem que ocorra fratura . São dois os fatores que influenciam de forma contundente: o processo de fabricação do aço e o tratamento térmico.

- Processo de Fabricação do Aço:- O fabricante do aço deve garantir que não apareça no material, carbonetos primários oriundos da fabricação durante a conformação a quente. Esses carbonetos primários não são mais dissolvidos, promovendo durante a fase de trabalho das peças, grandes concentrações de tensões, com grande diminuição da tenacidade do aço como mostra a tabela 1 (NADCA DIE MATERIALS COMMITTEE, 2000).

- Tratamento Térmico:- São três as estruturas que apresentam os melhores resultados quanto a energia de impacto obtidas pelo processo de tratamento térmico: Esferoidizado (resfriamento lento), Martensita Revenida (resfriamento rápido) e Bainita (resfriamento constante em uma dada temperatura). Entre as três estruturas, a martensita revenida é a que apresenta melhor controle, portanto é usualmente a utilizada . A Bainita possui um resultado de energia de impacto, praticamente igual ou até maior que a martensita revenida, mas apresenta dificuldades para obtê-la em espessuras maiores que 4 mm, devido a diferença na velocidade de resfriamento entre a superfície e o núcleo. No caso da estrutura esferoidizada a energia de impacto é alta, mas a dureza dessa estrutura é baixa, prejudicando assim a resistência ao desgaste e portanto fugindo do objetivo. A tabela 1 relaciona a estrutura com a energia de impacto.

Tabela 1

Especificação da estrutura versus a energia de impacto, (NADCA DIE MATERIALS COMMITTEE, 2000).

<b>ESTRUTURA</b>	<b>ENERGIA DE IMPACTO</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO (NADCA#207-90)</b>
Martensita Revenida com o aparecimento de carbonetos em contorno de grãos	115,3J	>169 J na média de 3 amostras

Assim conclui-se que a boa procedência do material ou o processo de tratamento térmico torna-se imprescindível para a qualidade do produto final.

Atualmente já se tem desenvolvido processo de fabricação dessa qualidade de aço através de Eletroslag, atingindo valores de impacto maiores que 200 J. Com uma energia de impacto dessa ordem, pode-se trabalhar com o aço em durezas maiores sem o risco de ocorrer trincas, exatamente porque o material tem uma grande capacidade de absorver energia, aumentando com isso a vida da ferramenta.

## 2.3 FASES DAS CAMADAS NITRETADAS

Nesta seção são comentadas as propriedades metalúrgicas mais importantes das camadas adquiridas através do enriquecimento superficial por nitrogênio nos aços.

### 2.3.1 Formação da Camada Branca ou de Compostos e Camada de Difusão

Para aumentar a vida das peças após tratamento térmico, quando submetida ao trabalho de desgaste, usualmente na parte da peça que é atritada eleva-se a dureza para aproximadamente 1000 Vickers até uma profundidade de 20 $\mu$ m pelo menos, decrescendo em seguida em direção ao centro da peça. Essa alta dureza é obtida pelo enriquecimento da região com nitrogênio através dos processos de nitretação ou implantação iônica, e com isso promove-se o surgimento de novas fases conhecidas como camada branca e camada de difusão.

Dependendo do tipo de aço e do processo envolvido, encontra-se um perfil na distribuição das estruturas, camadas após a Nitretação ou Implantação, conforme pode ser vista na distribuição de camadas apresentada na figura 7.



Figura 7 – Esquema das fases presentes na camada branca e de difusão, (LILIENTAL, W. K.; TYMOWSKI, N. T., 1999).

### 2.3.2 Camada Branca ou Camada de Compostos

A camada branca ou camada de compostos são termos utilizados para denominar a primeira camada superficial formada com nitreto de ferro. Esta superfície quando submetida ao exame de microscopia óptica, recebe uma preparação na superfície iniciado pelo polimento até a lixa de 1 micron com posterior agente químico, geralmente com “Nital” (Ácido nítrico com diluição de 5% em álcool). Esse reagente químico reage com a estrutura do aço, menos com esta camada apresentando uma coloração branca, originando seu nome portanto desse efeito químico.

A camada branca apresenta praticamente dois tipos de nitretos (LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G., 1993), que são: Nitreto Épsilon -  $\epsilon$  e o Nitreto Gama Linha -  $\gamma'$

- Nitreto Épsilon –  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) – nitreto com teor de nitrogênio superior a 8% em peso, estrutura atômica HC, frágil por possuir poucos planos de escorregamento. Possui também excelente resistência a corrosão e maior dureza que  $\gamma'$ ;
- Nitreto Gama Linha -  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) – Nitreto com teor de nitrogênio entre 5,9% a 6,5% em peso e de configuração atômica CFC, dúctil por possuir vários planos de escorregamento. Essa fase apresenta um menor coeficiente de atrito que a fase  $\epsilon$ .

Quando a camada de compostos apresenta somente uma fase de nitretos  $\gamma'$  ou  $\epsilon$ , as propriedades mecânicas como resultado final são bem melhores do que uma camada de compostos polifásica. Nessa camada de compostos com polifases, contendo mistura heterogênea de fases haverá tendência de ocorrer altas tensões internas na região de transição entre os diferentes cristais (CFC e HC), podendo precipitar uma micro trinca. A fragilização da camada de compostos na nitretação a gás (sempre polifásica  $\gamma' + \epsilon$ ) e a menos frágil camada de compostos de banhos de sais de nitretação (exclusivamente  $\epsilon$ ), confirma a influência da homogeneidade das camadas. A grande espessura da camada também ajuda a melhorar as propriedades quanto ao desgaste, mas por outro lado é conhecido que a ductilidade da camada aumenta com o decréscimo de sua espessura.

Baseado nesses dois fatores, a propriedade ótima dessa camada é obtida quando ela for monofásica com mínimo de espessura necessária para atender as especificações desejadas, tal como resistência ao desgaste, resistência a corrosão e ductilidade. A figura 8 mostra a micrografia de um aço nitretado onde é vista a camada de compostos com formação somente de  $\gamma'$  e a figura 9 ilustra uma camada de compostos somente com formação da fase  $\epsilon$ .



Figura 8 – Camada de Compostos  $\gamma'$  –  $\text{Fe}_4\text{N}$ .



Figura 9 – Camada de Compostos  $\epsilon$  –  $\text{Fe}_2\text{N}$ .

### 2.3.3 Mecanismos de Formação das Fases $\gamma'$ e $\epsilon$ durante o resfriamento a partir da temperatura de $580^\circ\text{C}$

A figura 10 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-N e as fases em equilíbrio  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  e  $\xi$ . No processo de Nitretação pelos meios convencionais (gás ou banho de sais) o enriquecimento do nitrogênio ocorre por difusão, sendo a camada de difusão a primeira a ser formada e por último a camada de compostos. Para o Plasma a formação é inversa, observa-se que a camada de compostos é formada antes que a camada de difusão, o nitrogênio liberado a partir da camada de compostos é quem formará a camada de difusão (NADCA DIE MATERIALS COMMITTEE, 2000).

Considerando o processo convencional de nitretação para uma temperatura abaixo de  $590^\circ\text{C}$ , o teor de nitrogênio no ferro é baixo conforme mostra a parte inferior da figura 10. O diagrama da figura 10 somente é válido para temperaturas abaixo de  $700^\circ\text{C}$ , pois para valores

maiores de temperatura, ocorre decomposição da amônia, dificultando o processo de nitretação. A fase  $\alpha$  alcança seu ponto de saturação pelo enriquecimento de nitrogênio e inicia a formação de  $\alpha + \gamma'$ . Continuando com o processo de enriquecimento do nitrogênio, ultrapassa o ponto de saturação da fase  $\alpha + \gamma'$ , originando a formação da fase  $\gamma'$ , que ao atingir 20,6% de nitrogênio transforma-se em  $\gamma' + \epsilon$ .

Praticando temperaturas da ordem de 450°C e aumentando o teor de nitrogênio para valores de 33,0% pode ocorrer a formação de uma terceira fase  $\xi$ , com estrutura HC frágil. Assim após o término do processo ter-se-á a seguinte formação de fases a partir da superfície:-

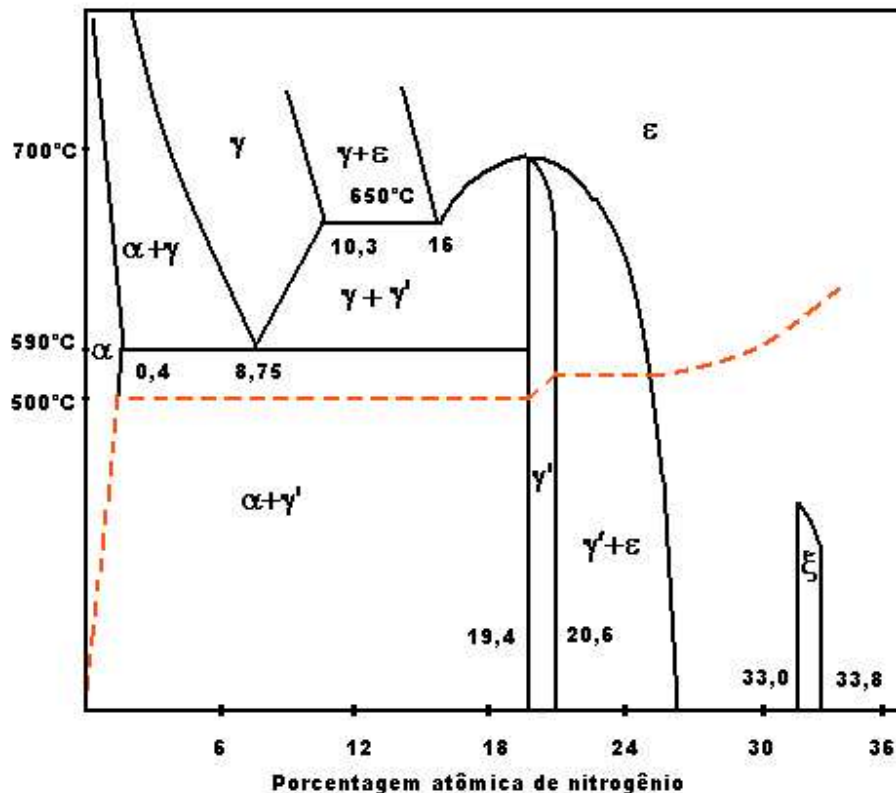
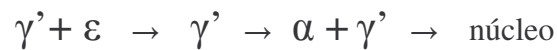


Figura 10 – Diagrama de equilíbrio Fe-N e o equilíbrio das fases de acordo com a temperatura e o teor de nitrogênio. Esse diagrama não é válido para temperaturas superiores a 700°C. A linha tracejada mostra o enriquecimento gradativo de um aço com nitrogênio, (LEVY, S. A.; LIBSCH, J. F.; WOOD, J. D., 1977).

A dureza da camada nitretada obtida em ferro puro não é tão elevada quando comparada com aquela em aços de médio carbono e ligados. Para aços ligados com elementos químicos formadores de nitretos em baixas temperaturas, zonas de Guinier-Preston são formadas nas soluções sólidas ( $\alpha$ ) responsáveis pelo aumento de dureza. Em temperaturas mais elevadas, dispersos nitretos como VN, Cr<sub>2</sub>N, Mo<sub>2</sub>N, etc formar-se-ão. As zonas de Guinier-Preston mais os precipitados isolados de nitretos, impedem as movimentações das discordâncias e assim elevam a dureza das camadas nitretadas ainda mais que os aços carbono. Os nitretos de alumínio, cromo, molibdênio e vanádio aumentam fortemente a dureza para valores da ordem de 1200 HV. O molibdênio além de ajudar na formação de nitretos, diminuem a fragilidade ao revenido ou seja, protege o aço quanto a diminuição da tenacidade quando solicitado por períodos longos em temperaturas elevadas.

Como ilustração a tabela 2 mostra a dureza superficial de algumas classes de aço nitretados em relação à temperatura.

Tabela 2

Dureza superficial de algumas classes de aço nitretadas em relação à temperatura, (LAKHTIN, Y. M., 1979).

TEMPERATURA	AÇO MÉDIA LIGA	AÇO BAIXA LIGA	AÇO CARBONO
500°C	1200 HV	800 HV	300 HV
600°C	800 HV	450 HV	250 HV
700°C	600 HV	400 HV	200 HV

#### 2.3.4 Mecanismos de Formação da Camada Branca Monofásica em Fornos a Plasma

A estrutura da camada de compostos é principalmente determinada pelo teor de carbono no plasma. Se o plasma não contém carbono, a fase  $\gamma'$  pode ser obtida de acordo com o sistema Fe-N. O nitreto  $\epsilon$  aparecerá quando o plasma for enriquecido com carbono. A figura 11 mostra na parte inferior, (base do triângulo), a fase  $\gamma'$ , observa-se que essa fase é bem pequena, ocupa



pouco espaço no diagrama. Assim qualquer variação de composição química pode levar a formação de outra fase. Aumentando o teor de carbono em pequena porcentagem, ocorrerá formação da fase superior  $\gamma' + \epsilon$ . Observa-se o aumento do carbono através da figura 11, dirigindo-se da base para o vértice do diagrama. Também é possível de ver que a fase  $\gamma'$  é bem mais restrita que a  $\gamma' + \epsilon$ .

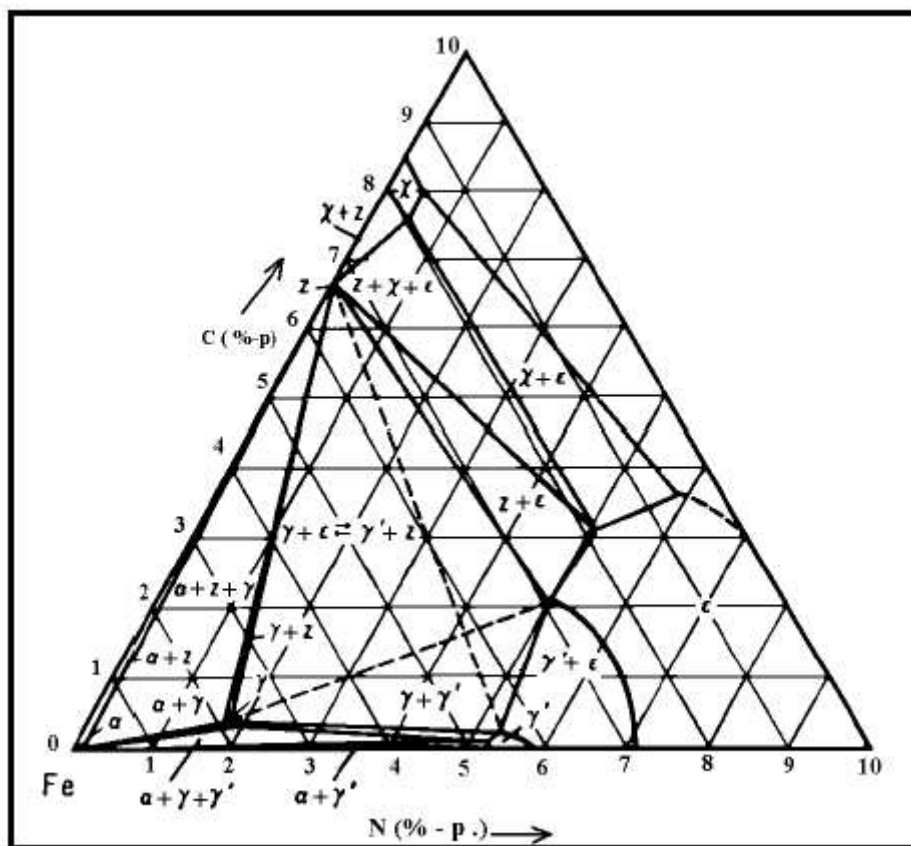


Figura 11 – Corte Isotérmico a 575°C do diagrama ternário de Fe-C-N, (FRANCO JR, A R., 2003).

A figura 12 mostra a espessura máxima da camada de compostos proveniente de “sputtering”. A fase  $\gamma'$  alcança extensões de 6 a 8  $\mu\text{m}$  após 2 horas de tratamento e permanece constante após este tempo, ao mesmo tempo a camada de difusão aumenta continuamente. Este fenômeno da limitada espessura da fase  $\gamma'$  é devido a estreita faixa de variação de composição desta fase. Desta forma se em um plasma de nitrogênio, enriquecido com carbono através do gás metano por exemplo, pode ocorrer uma espessura grande da camada de compostos devido a formação da fase  $\gamma' + \epsilon$ . Para se garantir uma fase única de  $\gamma'$  é necessário utilizar uma atmosfera isenta de carbono.

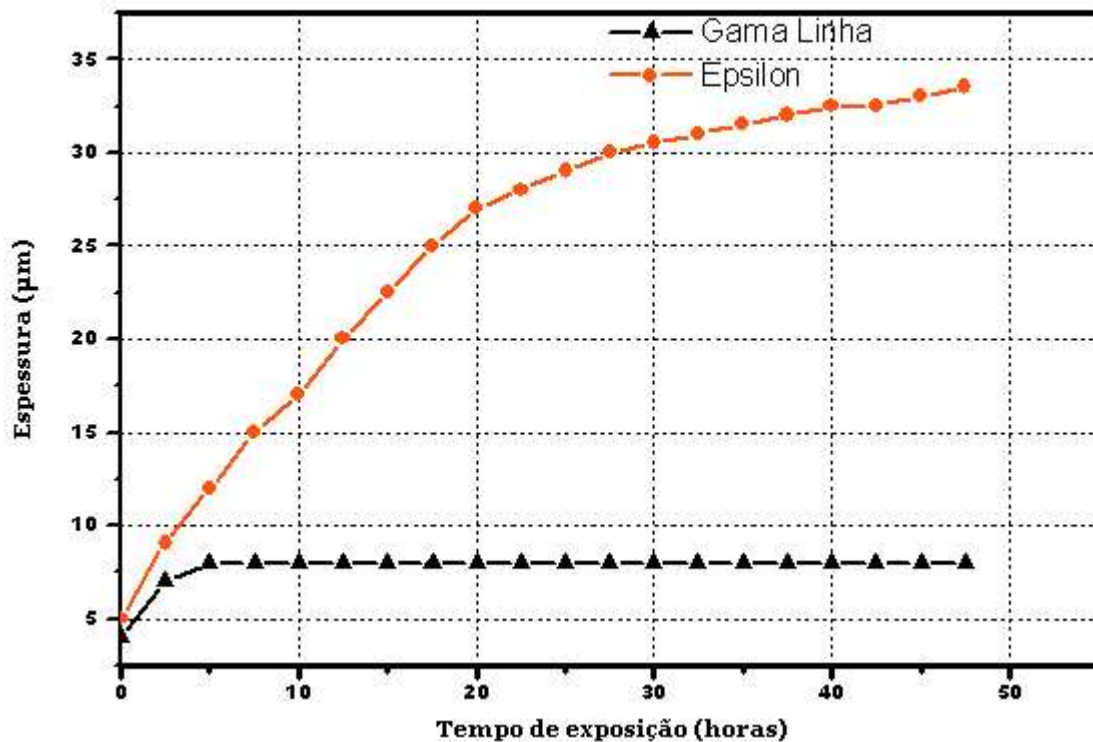


Figura 12 – Relação de crescimento entre as camadas constituídas pela fase epsilon ( $\epsilon$ ) e gama linha ( $\gamma'$ ) em função do tempo de exposição.

O carbono começa a fazer algum efeito nas camadas a partir da temperatura de 470°C, em temperaturas menores praticamente não acarreta qualquer influência. Mas acima de 470°C ocorre um aumento na camada de compostos e uma diminuição na camada de difusão. Esse

aumento na camada de compostos pode ser entendido pelo fato do carbono restringir a difusão do nitrogênio, (BOENING; V. H., 1982). As figuras 13 e 14 mostram o efeito da porcentagem de carbono no plasma em função da temperatura quanto a sua influência em ambas as camadas branca e de difusão. Até uma certa quantidade de carbono no plasma, este não influencia na difusão do nitrogênio, não interferindo no crescimento da camada de compostos e nem na camada de difusão. No entanto acima de uma certa quantidade, a competição entre os intersticiais carbono e nitrogênio resulta em variação na cinética de difusão do nitrogênio. O carbono dificulta a difusão do nitrogênio, provocando um acúmulo na superfície. Como consequência desse mecanismo o carbono provoca o aumento da camada de compostos e uma diminuição da camada de difusão.

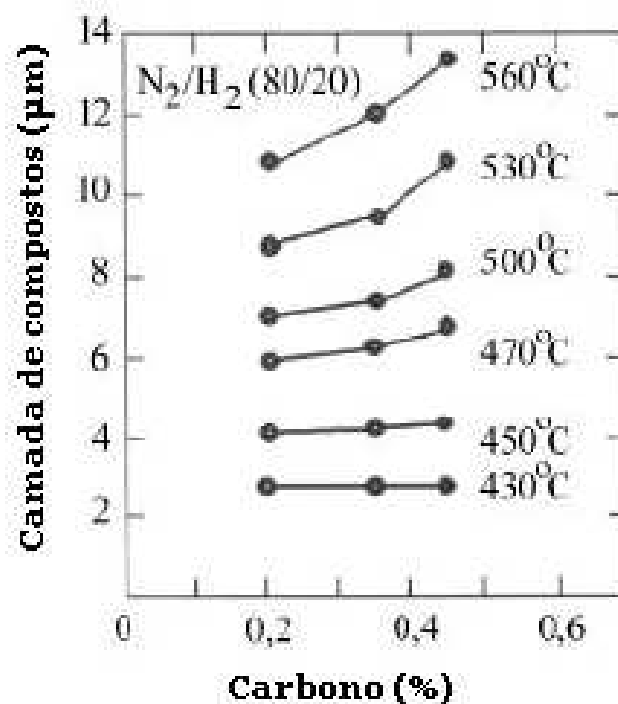


Figura 13 – Efeito da temperatura e do teor de carbono na espessura da camada de compostos, (CHO, K. S.; LEE, C. O., 1980).

Como o processo de nitretação é controlado por difusão em temperaturas elevadas, a cinética de crescimento da camada nitretada obedece a uma lei parabólica. No entanto, a formação da camada de compostos e as várias reações que ocorrem na zona de difusão no

decorrer da nitretação provocam uma mudança no coeficiente de difusão do nitrogênio. A tabela 3 mostra os valores dos coeficientes de difusão do nitrogênio na ferrita, no  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma$  e no  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}-\epsilon$ . Nota-se que o nitrogênio intersticial difunde-se com maior dificuldade através dos nitretos. Portanto, com o aumento da espessura da camada de compostos (constituída de nitretos), a velocidade de crescimento da zona de difusão tende a diminuir.

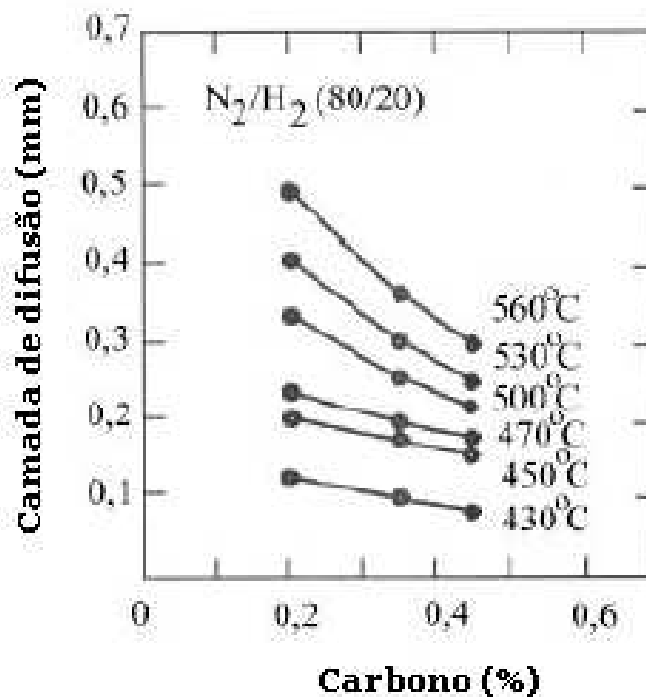


Figura 14 – Influência do carbono no plasma para nitretação quanto a sua diminuição da camada de difusão, (CHO, K. S.; LEE, C. O., 1980).

Tabela 3

Coefficientes de difusão do nitrogênio no Fe alfa e nos nitretos de ferro, a 530°C (ROZENDAAL, H. C. F.; MITTEMEIJER, E. J.; COLIJN; VAN DER SCHAAF, P. J., 1983).

FASE	COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO NITROGÊNIO, D ( $\text{CM}^2/\text{S}$ )
Fe- $\alpha$	$5,697 \times 10^{-8}$
$\text{Fe}_4\text{N} - \gamma$	$1,16 \times 10^{-9}$
$\text{Fe}_{2,3}\text{N} - \epsilon$	$1,8 \times 10^{-10}$

### 2.3.5 Camada de Difusão

Trata-se da camada abaixo da camada branca. Ela é basicamente constituída de nitretos do tipo agulha, a partir do nitrogênio dissolvido na matriz ferrítica. Essa camada apresenta grande relevância quanto a resistência à fadiga. A especificação da camada de difusão obedece a norma DIN 50190 que define a profundidade da camada de difusão, como sendo a profundidade onde a dureza apresenta-se 50 HV acima da dureza do núcleo.

A dureza é obtida através de precipitados finamente dispersos a partir das ligas do aço tais como: alumínio, cromo, vanádio e molibdênio principalmente. A precipitação é governada pelo fornecimento de nitrogênio e temperatura durante a nitretação. Na nitretação iônica o conteúdo de nitrogênio do cristal de ferro perto da superfície é muito alto, devido a condensação de FeN e alta proporção de nitrogênio no composto FeN. Assim o conteúdo de nitrogênio pode ser influenciado pela variação de composição do nitrogênio na fase gás.

A temperatura de tratamento é muito importante considerando a baixa solubilidade do nitrogênio no ferro  $\alpha$ , dessa forma aumentando a temperatura aumenta a solubilidade do nitrogênio. Encontra-se que as temperaturas praticadas para esse processo tem variado de 400°C a 550°C. A dureza máxima tem sido obtida por volta da temperatura de 450°C para aços ligados. Para tratamento em temperaturas maiores ocorre coalescimento dos precipitados e como consequência diminuição da dureza.

Fato muito relevante nessa estrutura é a ocorrência de carbonitretos entre contornos de grãos. Esse tipo de precipitado induz microtrincas quando as peças são solicitadas mecanicamente. Desta forma as melhores estruturas são aquelas isentas de carbonitretos e para isto a atmosfera do plasma deve ser isenta de carbono. Particularmente, tratamentos em banhos de sais ou via gasosa possuem sempre carbono no sistema, induzindo portanto o aparecimento de carbonitretos, o que não é o caso da nitretação iônica, onde pode-se utilizar atmosferas totalmente isentas desse elemento.

A figura 15 mostra a variação da zona de difusão em função dos elementos de liga V, Al, Ti e Cr. Com a adição de elementos de liga, a profundidade da zona de difusão diminui. Isto se deve ao fato destes elementos de liga serem fortes formadores de nitretos, fixando o nitrogênio nos nitretos e impedindo a sua difusão.

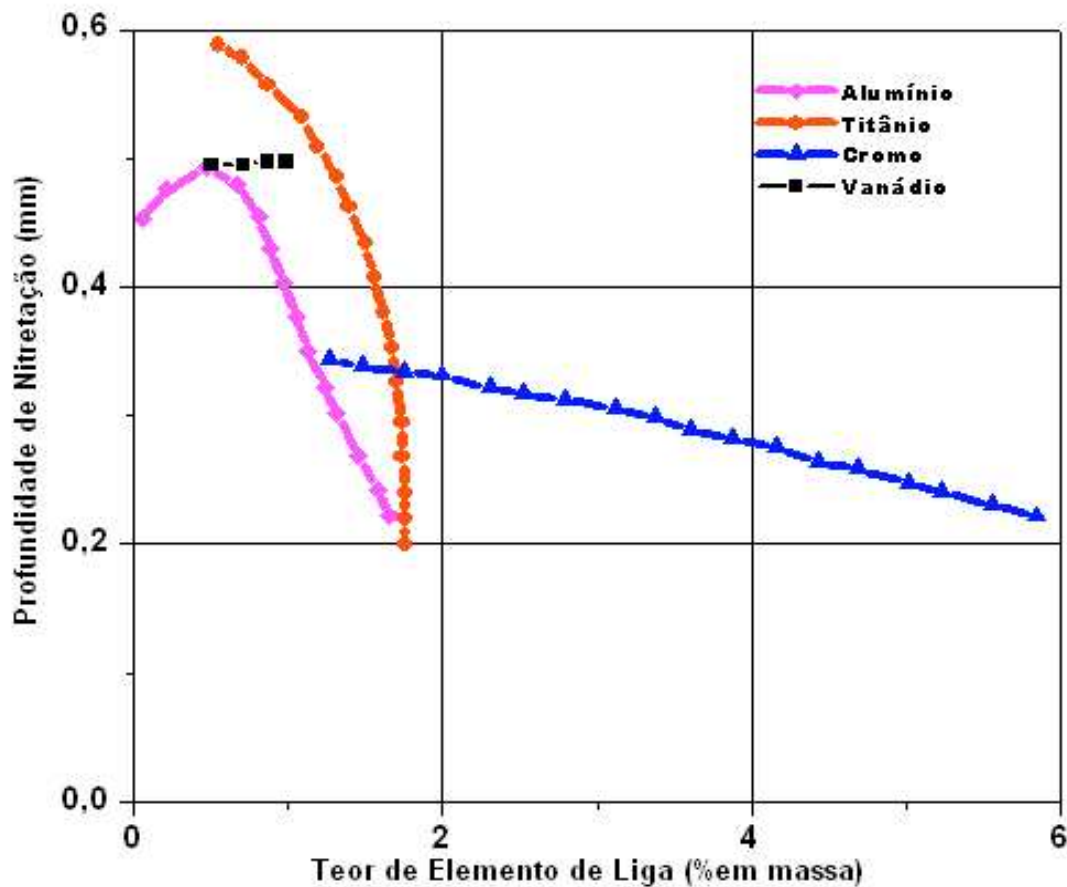


Figura 15 – Influência dos elementos de liga na profundidade da zona de difusão. Aço 0,35%C; 0,30%Si; e 0,70%Mn, (BARKER, R.; SMITH P. K., 1975).

### 2.3.6 Perfil de Dureza para Camadas Constituídas de $\epsilon + \gamma'$ e Camada de Difusão

Dependendo do tipo de aço, (SMITH, A. F.; EVANS H. E., 1997; ROSE, A.; PETER, W.; RADEMACHER, L., 1960; MEHL, R. F.; BRATT, R. W. ; CARNS, B. E.; CHALFANT, H. E.; 1972) encontra-se um perfil de dureza ao longo das camadas nitretadas, como ilustram as figuras 16 e 17. Pode-se classificar o perfil de dureza nas seguintes classes de aços:

- **Aços Carbono** - Para esta classe de aço o perfil de dureza apresenta uma queda drástica a partir da camada de difusão. Por ser aço carbono sem elementos formadores de nitretos de alta dureza, este decréscimo de dureza continua em direção ao núcleo;

- **Aços Ligados** – Para o caso de aços ligados com elementos formadores de nitretos como o Al, Cr, Mo, a dureza na camada de difusão é bem mais elevada. Este perfil de dureza faz com que este tipo de aço tenha uma resistência à fadiga pronunciada. Pode-se obter, dependendo das condições de tratamento uma estrutura com ou sem camada de compostos, ou então com camadas de compostos monofásica  $\gamma'$  ou  $\epsilon$  somente, ou ainda  $\epsilon + \text{Fe}_3\text{C}$ ;
  
- **Aços Inoxidáveis** – Apresentam um perfil de dureza bem característico, praticamente uma linha reta separa a camada de difusão do núcleo da peça. Aços inoxidáveis austeníticos apresentam desde a sua solidificação até a temperatura ambiente a fase  $\gamma$  (austenita). No processo de enriquecimento do nitrogênio, ocorre uma supersaturação da austenita expandindo-a e originando a estrutura  $\gamma_n$ , (MELITA, R. et al., 2000) . Em temperaturas elevadas como 550°C, juntamente com  $\gamma_n$  também aparece  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) mais precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Para temperaturas de 400°C ou menor, ocorre somente a formação da austenita expandida  $\gamma_n$ , sem a formação de nitretos de cromo. A não formação destes nitretos de cromo é muito importante para esta classe de aço, por não deteriorar a sua resistência a corrosão.

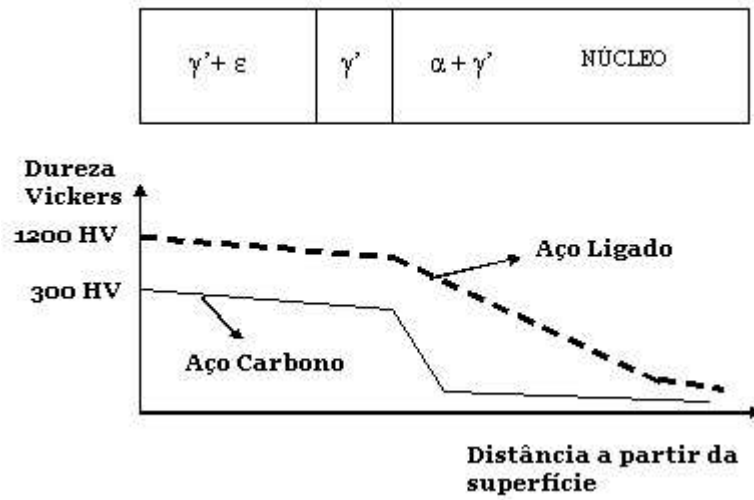


Figura 16 – Perfil de dureza conforme as classes de aço: aço carbono e aço ligado.

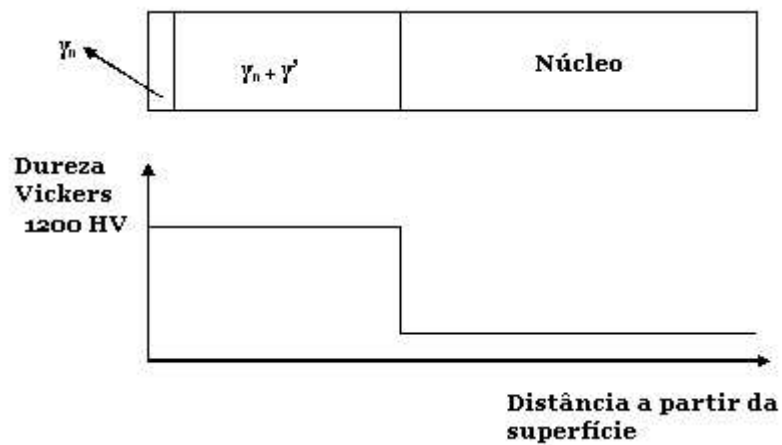


Figura 17 – Perfil de dureza para aços inoxidáveis.

### 2.3.7 Tenacidade

A tenacidade das peças nitretadas possui uma relação muito estreita com a estrutura obtida após o tratamento. Essa relação pode ser demonstrada pelo teste de torção em barras



redondas conforme mostra a tabela 4. A intensidade do torque em função do ângulo de torção foi verificado para o aço 32CrMoV2 1 temperado, revenido e nitretado sob várias condições de processo. A dureza superficial após o tratamento de nitretação apresentou uma variação de 760 – 820 HV. O ângulo de torção representa o aparecimento da primeira trinca e portanto indica o nível de tenacidade do material. A trinca foi percebida após a relaxação do torque, também nesse experimento utilizou-se um microfone para registrar o pico do ruído no momento do aparecimento da trinca .

Tabela 4

Relação da estrutura da camada nitretada com o aparecimento de trinca no ensaio de torção, (EDENHOFER, 1974).

CAMADA DE COMPOSTOS	ESPESSURA DA CAMADA (MM)	PRESENÇA DE CARBONITRETOS	ÂNGULO DE TORSÃO	PROCESSO DE NITRETAÇÃO	TEMPO EM HORAS DE EXPOSIÇÃO	TEMPERATURA EM GRAUS CELSIUS
$\gamma' + \epsilon$	8 – 11	Moderada	25°	Gas	36	500°
$\epsilon$	12 – 16	Intensa	34°	Plasma com Carbono	24	510°
$\gamma'$	5 – 7	Isento	97°	Plasma sem Carbono	24	510°
-	-	Isento	156°	Plasma sem Carbono com intenso sputtering	24	510°

Observando a tabela 4, a estrutura que não apresenta camada de compostos (última linha), é a que possui maior ângulo de torção, ou seja, maior tenacidade. Também nota-se que para estruturas que apresentam presença de carbonitretos em plasmas contendo carbono são as menos tenazes. Espera-se portanto que a combinação de monofase na camada de compostos ou sem camada de compostos com zona de difusão livre de carbonitretos, apresentam melhores desempenho que requerem maior tenacidade.

### 2.3.8 Processos Controladores da Camada Branca e de Difusão em Fornos a Plasma com Moderado “Sputtering”

O controle das camadas branca e de difusão durante a nitretação é de grande importância prática, pois responde pela resistência à fadiga e portanto determinam o desempenho da peça em trabalho. Dependendo da aplicação da peça, essas camadas podem ser projetadas para serem finas, espessas ou então nem existirem. Para este controle, o processo deve ser bastante rigoroso, obedecendo determinados parâmetros. Dentre outros, o tratamento a plasma é o mais indicado para controle das camadas. Fazendo uso do plasma para a nitretação, podemos aproveitar a sua grande versatilidade. O grande número de parâmetros de tratamento pode ser convenientemente selecionado como à voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de “sputtering”, largura e frequência do pulso de tensão aplicada. Esta variedade de parâmetros oferece um controle muito mais efetivo que os processos convencionais, como por exemplo o controle na espessura das camadas de compostos ou de difusão. A presença de hidrogênio na mistura favorece camadas de difusão mais espessas enquanto que maiores quantidades de nitrogênio aumenta a camada de compostos. Para baixos teores de nitrogênio elimina-se praticamente a camada de compostos. Assim, pode-se alterar por este processo a relação entre espessura das camadas, assim como extingui-las ou processar a formação de uma camada especificamente. Sabe-se que camadas monofásicas por não possuírem tensões internas quanto às bifásicas, oferecem melhores propriedades quanto a tenacidade e desgaste. A formação das camadas ou preferência para uma delas, depende do projeto da peça e da sua aplicação, adaptando-as às melhores condições estruturais para o trabalho envolvido.

Para melhor exemplificar, observa-se na figura 18, o controle sobre a microestrutura da camada nitretada. Esse controle pode ser exercido em função do tempo, temperatura e percentual de nitrogênio na mistura gasosa (SUN, Y.; BELL, T. A.,1991). Nesta figura a curva representa o período de tempo necessário para a formação de nitretos de ferro (camada branca) em função da proporção de nitrogênio da mistura gasosa. A escolha de um ponto no gráfico, abaixo da curva, permite obter uma camada nitretada isenta de camada branca, constituída somente pela zona de difusão. Isso pode ser obtido pelo uso de misturas gasosas ( $N_2 + H_2$ ) constituídas

predominantemente por  $H_2$ . Nesta condição, a cinética do processo é controlada apenas pela difusão intersticial dos átomos de nitrogênio e precipitação de nitretos de elementos de liga, se estiverem presentes.

Quando a curva potencial é ultrapassada, inicia-se precipitação de nitretos de ferro (no caso,  $Fe_4N - \gamma'$ ). Portanto, a escolha de um ponto abaixo da curva permite obter peças isentas de camada branca. Para o caso do aço 4140, o uso de misturas gasosas constituídas predominantemente por nitrogênio possibilita a formação de uma camada branca monofásica (apenas  $Fe_4N - \gamma'$ ).

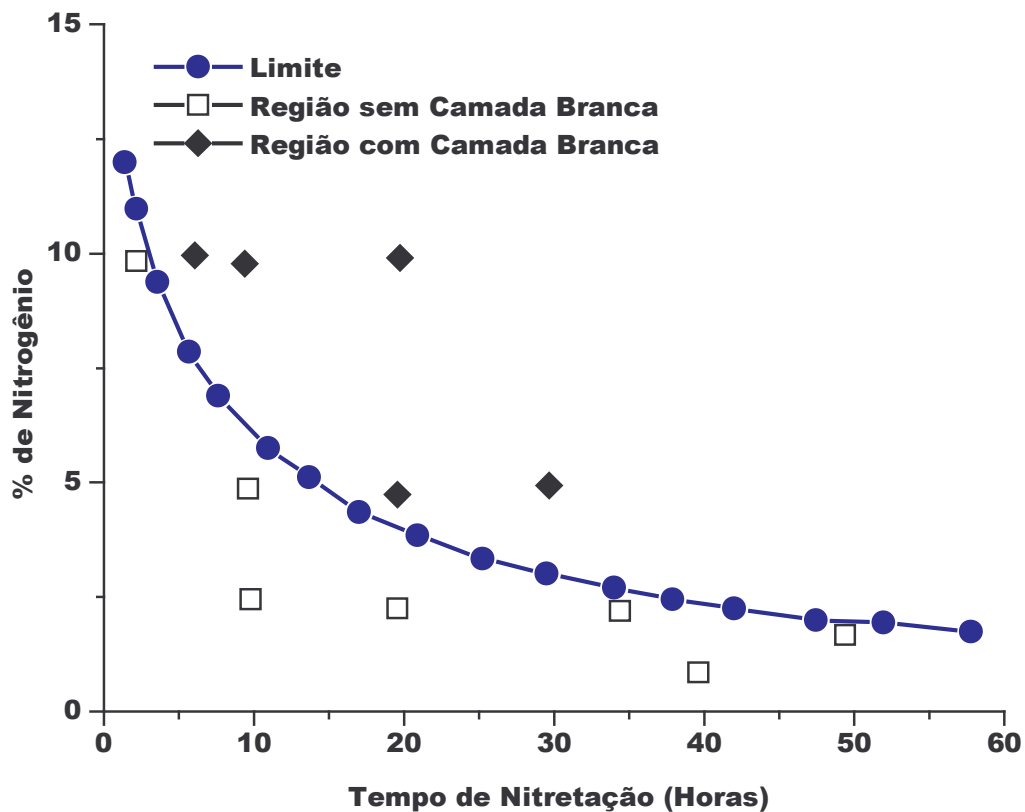


Figura 18 – Curva Potencial que mostra o início da formação da camada branca para um aço AISI 4140 na temperatura de nitretação de  $480^{\circ}C$ , (SUN, Y.; BELL, T. A.,1991).

Sun e Bell (SUN, Y.; BELL, T. A.,1997) mostraram que a posição da curva potencial do início de formação de camada branca é influenciada pela temperatura de nitretação e pelos teores

de elementos de liga e de carbono. Na figura 19 verifica-se que a presença dos elementos de liga formadores de nitreto (caso do Cr e Mo) desloca a curva para cima, aumentando o período de incubação para a formação de nitretos de ferro.

Embora os mecanismos de transporte de massa do plasma para a superfície do material (substrato) não sejam completamente entendidos, um modelo numérico para a previsão da cinética de nitretação a plasma em aços baixa liga foi proposto por Sun e Bell, (SUN, Y.; BELL, T. A.,1997). Esse modelo permitiu prever com relativo sucesso a resposta à nitretação de aços com até 4% de elementos de liga.

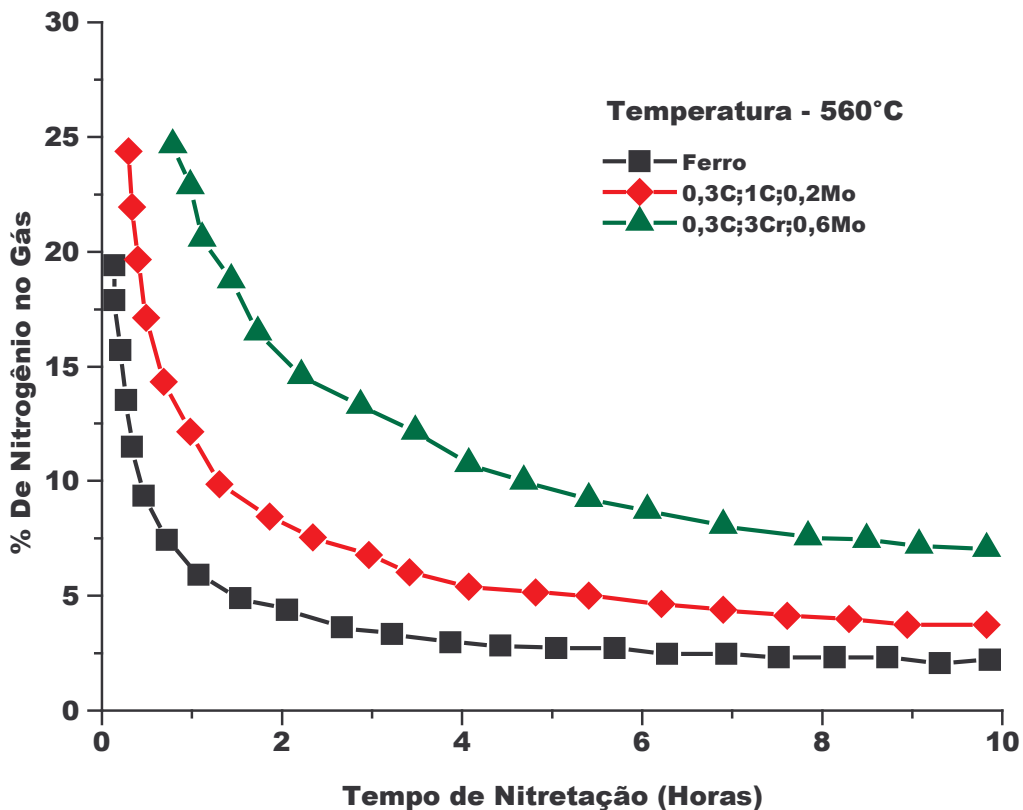


Figura 19 – Influência dos elementos de liga na posição das curvas potencial que mostra o início da formação da camada branca, (SUN, Y.; BELL, T. A.,1997).

Recentemente, Franco Jr. e colaboradores (FRANCO JR., A. R.; GARZON-OSPINA, C. M.; TSACHPTSCHIN, A. P., 2003) desenvolveram um modelo numérico para calcular a cinética de nitretação na superfície e no interior de aços alta liga. Esse modelo consistiu na resolução de equações de transporte de massa, com o auxílio dos programas computacionais Thermocalc e Dictra. No modelo se leva em consideração o empobrecimento em soluto da matriz durante o tratamento prévio de têmpera e durante a nitretação, assim como o efeito retardador dos precipitados na difusão de nitrogênio na matriz. O modelo permite estabelecer não só o tempo máximo de nitretação – dado a história térmica dos aços a temperatura e a composição dos gases de nitretação – para obter peças sem camadas de compostos, como também a composição e as fases formadas em função dos parâmetros de nitretação e da distância à superfície nitretada. A curva potencial do início de formação de camada branca pode ser expressa por uma equação do tipo:

$$\% N_2 = \frac{K}{\sqrt{t_{cr}}} \quad (1)$$

Onde K é uma constante que depende da temperatura de nitretação, da temperatura de austenitização e do material,  $t_{cr}$  é o tempo crítico que determina o aparecimento da camada branca.

## 2.4 NITRETAÇÃO IÔNICA

Na seção 2.3 foram descritas as propriedades metalúrgicas das camadas obtidas com o enriquecimento de nitrogênio na superfície dos aços. Para compor este conhecimento de uma forma geral, a seção 2.4 abordará os princípios básicos do processo a plasma para enriquecimento do nitrogênio na superfície.

### 2.4.1 Plasma

A nitretação pode ser classificada, quanto aos estados da matéria, em nitretação sólida, líquida e gasosa. Além dos estados sólido, líquido e gasoso, há um outro estado: o plasma, descrito como o quarto estado da matéria, (EDENHOFER, 1974). Como a técnica de nitretação iônica usa o plasma como fonte de íons, pode-se chamá-la de nitretação por plasma.

O plasma de uma forma simplificada consiste de partículas neutras e carregadas eletricamente, ou seja, átomos, moléculas, elétrons e íons.

Em processos puramente térmicos, tal estado pode ser alcançado apenas em temperaturas elevadas na ordem de milhares de kelvin. No entanto, quando se aplica uma diferença de potencial elétrico num gás a uma pressão suficientemente baixa, este estado pode ser facilmente atingido. O plasma é eletricamente neutro e qualquer desbalanceamento de cargas gera um campo elétrico que faz com que estas cargas se movam adequadamente para o restabelecimento do equilíbrio. Com isso, a densidade de ions positivos deve ser igual à densidade de elétrons. (EDENHOFER, 1974).

Convém lembrar que na nitretação por plasma faz-se uso do plasma com baixo grau de ionização. Neste tipo de plasma, as cargas livres movem-se em resposta ao campo elétrico para neutralizá-lo, produzindo um potencial  $V_0$  e provocando a formação de uma blindagem elétrica, a qual modifica o potencial elétrico inicial.

A possibilidade de aplicação de plasma como fonte de energia para o endurecimento de ligas ferrosas provavelmente foi reconhecido pela primeira vez por Bason (BASON; G. F., 1977). Este pesquisador observou que anéis coletores de motores elétricos usados para o acionamento de bombas a vácuo eram bombardeadas por íons de nitrogênio, o que resultava na sua nitretação. A técnica ficaria conhecida como nitretação em descarga luminosa ou nitretação

assistida por íons, patenteada em 1932 por Berghaus (EDENHOFER, 1974). Portanto a nitretação iônica ou nitretação a plasma pode ser considerada a primeira técnica a plasma usada para a modificação de superfície de materiais. Embora Berghaus tenha tentado comercializar sua técnica, não chegou a vê-la aplicada em escala industrial. Os transistores que permitem gerar campos elétricos que possibilitaram o controle e a manutenção das descargas foram desenvolvidas na década de 1950 e comercializados na década seguinte.

#### 2.4.2 Equipamento para Nitretação Iônica

Para um melhor entendimento da técnica de nitretação por plasma e do processo envolvido, deve-se antes considerar o princípio básico de funcionamento de um equipamento de nitretação por plasma. Um equipamento deste tipo está esquematizado na figura 20. Basicamente é constituído por um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator, (SPALVINS, T., 1990).

Seu sistema de vácuo deve atingir pressões em torno de  $10^{-2}$  torr e ter válvulas de controle para vazão dos gases de tratamento.

A fonte de potência deve ter uma saída de voltagem máxima de aproximadamente poucos kV e uma corrente capaz de fornecer energia à amostra de tal forma a aquecê-la em temperaturas entre 300 e 600°C, (SPALVINS, T., 1990).

Um reator típico deve conter:-

- Ø Dois eletrodos, sendo que o cátodo é o porta – amostras ou local das peças;
- Ø Saídas para medidas de pressão, temperatura e outras variáveis para melhor controle do processo;
- Ø Entradas para os gases de tratamento;
- Ø Bomba de vácuo e outros acessórios necessários à nitretação das amostras ou peças.

Inicialmente, produz-se vácuo no reator abaixando a pressão no interior do mesmo, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos e então introduz-se o gás de tratamento que pode ser  $N_2$  ou  $H_2$ . Misturas gasosas que contém hidrogênio aumentam a corrente de descarga com conseqüente aumento da temperatura da amostra. Além disto, adições de

hidrogênio promovem um aumento na taxa de “sputtering” que resulta na redução de óxidos na superfície (EDENHOFER, 1974; DRESSLER, S., 1990).

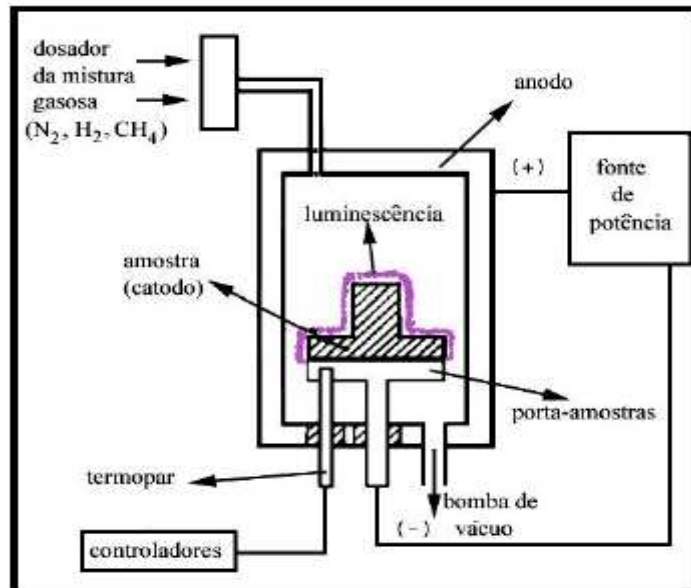


Figura 20 – Representação esquemática de um equipamento típico para nitretação por plasma, (SPALVINS, T., 1990)

### 2.4.3 Descarga Luminescente

Os processos de colisão entre as partículas do gás dissociam as moléculas de nitrogênio, excitando e ionizando átomos e moléculas. Para que haja este estágio inicial de ionização, são necessárias uma baixa pressão do gás e aplicação de uma voltagem entre os dois eletrodos contidos num sistema hermeticamente fechado. Com isso, novas cargas são continuamente produzidas, segundo as reações de ionização (2;3) e excitação (4;5).







Os elementos  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $H_2$  e  $H_2^+$  correspondem a molécula de nitrogênio, íon de nitrogênio, molécula de hidrogênio e íon de hidrogênio, respectivamente.. As espécies  $N_2^*$  e  $H_2^*$  representam as moléculas de nitrogênio e hidrogênio nos seus estados de excitação.

Por causa desta produção de cargas gera-se uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos. Na figura 21 são mostradas as características da curva Voltagem (V) versus Corrente (I) para os diferentes tipos de descarga.

Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo e os íons positivos são acelerados em direção ao catodo. Esses íons de nitrogênio, produzidos através das excitações e ionizações de moléculas e átomos do gás, produzem a descarga luminescente “glow discharge” (SPALVINS, T. 1990; JONES, C. K. et al, 1975; EDENHOFER, 1974).

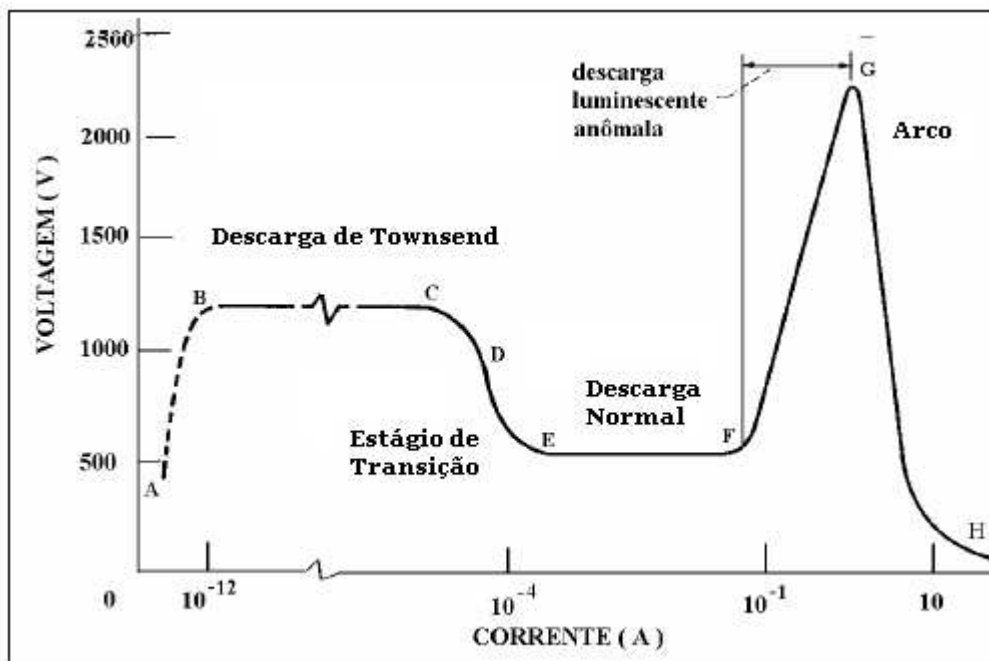


Figura 21 – Curva voltagem versus corrente elétrica, mostrando a região de descarga em que se trabalha na nitretação por plasma, (SPALVINS, T. 1990).

A corrente elétrica é extremamente baixa nas regiões A-B (faixa do tubo contador Geiger), B-C (descarga de Townsend), C-D e D-F. As descargas luminescentes normais utilizadas na indústria (tubos fluorescentes, lâmpadas luminescentes, etc.) são mantidas com baixas energias e correntes, ou seja, trabalham numa região de descarga luminescente estável e de baixa corrente (E-F). O processo de nitretação por plasma, no entanto, está associado com corrente elétrica de alta densidade e ocorre na região de descarga luminescente anômala de alta densidade de corrente, denominada no gráfico F-G. Nesse período o plasma envolve totalmente o cátodo, há a formação de zonas luminosas e escuras, caracterizadas por parâmetros elétricos distintos (potencial elétrico, densidade de cargas e corrente), como mostra a figura 22. Entre o cátodo e a luminescência catódica, existe um espaço escuro denominado bainha catódica, caracterizada pela baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial.

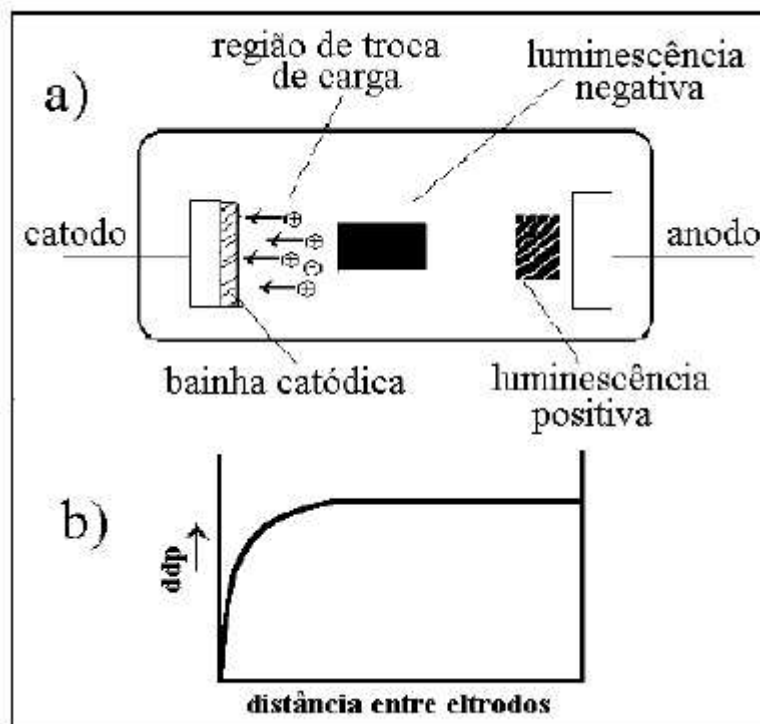


Figura 22 – a) Aspecto do plasma durante a descarga luminescente anômala e b) curva do potencial entre os eletrodos, (EDENHOFER, 1974).

A espessura da bainha catódica representa o comprimento do livre caminho médio para produzir íons, determinada pela pressão, temperatura e tipo do gás (EDENHOFER, 1974). A bainha catódica e o catodo, juntamente com a luminescência negativa, são responsáveis pela queda de tensão aplicada entre os eletrodos. É nessa interface, plasma – superfície do catodo, onde ocorrem os principais fenômenos como transferência de carga, produção de elétrons, excitações e ionizações, responsáveis pela formação das camadas de nitretos.

#### **2.4.4 Técnica do Plasma Pulsado**

O maior obstáculo para que a nitretação por plasma não fosse aplicada industrialmente, no início, estava relacionado com a dificuldade encontrada no controle da descarga anômala. Equipamentos em que se utilizavam fonte de tensão contínua para geração de potência do reator apresentavam uma série de problemas como superaquecimento em partes da amostra, abertura de arcos e baixa taxa de aquecimento. A abertura de arcos é de grande probabilidade porque, como se vê na figura 21, a região G-H que é de geração de arco voltaico segue a região de descarga anômala. Todos esses problemas puderam ser eliminados com a utilização de sistemas eletrônicos de fonte de tensão pulsada, com frequências de 1000 a 10.000 Hz.. Com uma frequência como a utilizada nestes equipamentos, praticamente nenhum arco pode se desenvolver, desde que o pulso seja quadrado, de modo que permita um salto de zero para a voltagem de descarga e a largura do pulso menor que o tempo necessário para formar arco. Com isso consegue-se uma descarga anômala estável. Tais sistemas previnem a abertura de arcos, tornando-se possível uma manutenção segura da descarga luminescente com alta densidade de corrente (EDENHOFER, 1974).

Na nitretação por plasma pulsado, o pulso como mostrado na figura 23, deve apresentar as seguintes características (DRESSLER, S., 1990; KOVACS, W., 1990):

- Ø Forma quadrada para permitir um salto do valor de voltagem zero à de descarga e vice-versa;
- Ø Largura do pulso menor que o tempo de desenvolvimento do arco;
- Ø Tempo de desligamento do pulso curto, o suficiente para permitir uma fácil re-ignição da descarga para o próximo pulso;

Ø Razão (largura do pulso)/(tempo de desligamento) variável para controle da potência cedida ao sistema e consequente controle da temperatura do catodo.

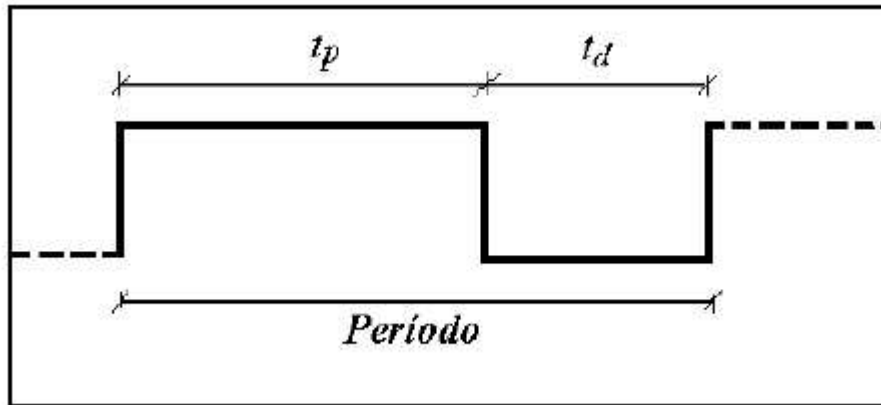


Figura 23 – Pulso de tensão em um sistema de nitretação a plasma. O intervalo de tempo que a fonte fica ligada denomina-se  $t_p$  (largura do pulso). O intervalo de tempo em que a fonte fica desligada denomina-se  $t_d$  (tempo de desligamento).

Chama-se fator de trabalho ao termo  $\tau$ , especificado por:

$$\tau = \frac{t_p}{t_p + t_d} \quad (6)$$

Sendo:

$t_p$  = Largura do pulso

$t_d$  = Tempo de desligamento

Conforme (PESSIN, M. et al., 2000), quando o processo for efetuado na mesma temperatura com pulsos diferentes, a duração do pulso e a tensão são inversamente proporcionais de forma a manter a mesma potência. Também a diminuição do fator  $\tau$ , (aumento de  $t_d$ ), diminui a corrente e aumenta a voltagem, além de permitir maior segurança quanto a formação de arcos, propicia um aumento na camada de difusão e diminuição da camada de compostos.

#### 2.4.5 Reações no Plasma – Superfície do Cátodo

Ainda não foi possível construir um modelo de transferência de massa para os elementos de liga intersticiais presentes nos aços, em razão da complexidade das espécies presentes na descarga luminescente e das reações entre essas espécies, bem como de suas reações com a superfície do cátodo, que no caso é a própria peça a ser nitretada. Sabe-se que tais espécies são responsáveis pela maior rapidez no crescimento da camada nitretada, comparada com a nitretação gasosa convencional. Diversas pesquisas estão sendo realizadas por especialistas para determinar essas espécies, bem como sua importância sobre o crescimento das camadas nitretadas para diferentes condições de tratamentos de nitretação (ROSSNAGEL, S. M., 1990; MALVOS, H.; CHAVE, C.; RICARD, A.; GANTOIS, M., 1990; JONES, C. K. et al., 1975; RUSNAK, K.; VICEK, J., 1993). Influência da pressão parcial de hidrogênio, distribuição espacial e temporal das espécies do plasma durante a nitretação são alguns exemplos de estudos que têm sido realizados para este propósito.

Todos os mecanismos propostos para nitretação por plasma estão baseados nos seguintes processos:

- 1) “Sputtering” do Fe e subsequente condensação (Modelo de Kölbl);
- 2) Impacto de íons moleculares ( $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ) e subsequente penetração do nitrogênio;
- 3) Adsorção do nitrogênio no estado atômico.

Basicamente, os processos de nitretação por plasma são controlados por transferência de massa das espécies excitadas e ionizadas do nitrogênio e reações na interface cátodo – plasma

(SPALVINS, T., 1990) . Na figura 24, estão apresentados os principais processos que ocorrem nessa interface, segundo modelo de Kölbel.

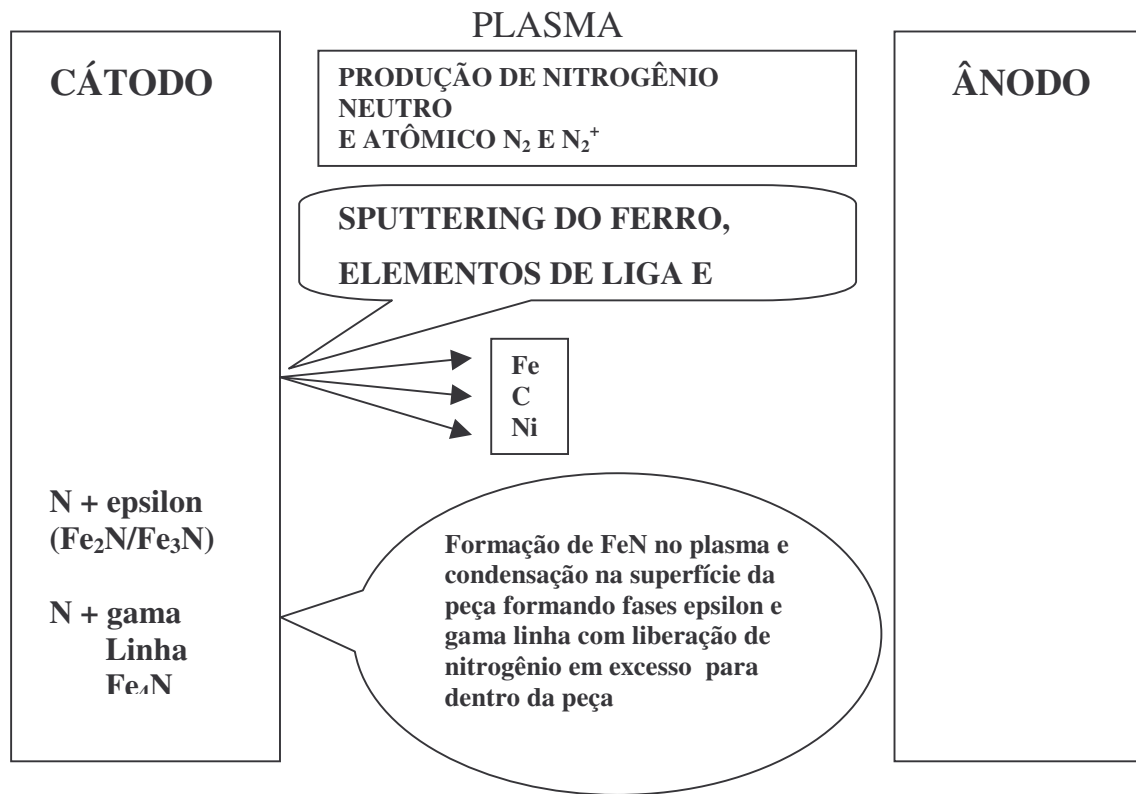


Figura 24 – Principais reações que ocorrem na interface plasma – superfície do cátodo (DRESSLER, S., 1990)

Conforme visto nas equações 2; 3; 4; 5 no processo de nitretação por plasma, onde a mistura gasosa é constituída por nitrogênio e hidrogênio, ocorre uma produção de átomos neutros de nitrogênio e íons de nitrogênio através das colisões. Esses íons de nitrogênio, produzidos pelas colisões, são acelerados em direção ao cátodo (superfície da peça). Ao atingirem com certa energia cinética a superfície da peça, provocam os seguintes processos (EDENHOFER, 1974; DRESSLER, S., 1990)

- ◆ Emissão de elétrons secundários;
- ◆ “Sputtering” do ferro, elementos de liga e impurezas da superfície da amostra;
- ◆ Aquecimento;

- ◆ Formação de nitretos de ferro na fase gasosa ( $\text{Fe} + \text{N} \rightarrow \text{FeN}$ )
- ◆ Condensação e decomposição do FeN na superfície da peça:



#### 2.4.6 Influência do Hidrogênio nas Reações do Plasma

Tem-se utilizado vários tipos de misturas na relação entre o hidrogênio e nitrogênio no plasma com a finalidade de aumentar a profundidade da camada nitretada e controlá-la quanto ao tipo de estrutura objetivada. A mistura de hidrogênio faz com que aumente a quantidade de espécies excitadas no plasma, além disso ocorre um aumento na taxa de “sputtering” e da difusão do nitrogênio. A corrente de descarga aumenta devido a maior emissão de elétrons secundários pela superfície do cátodo. Esse aumento de elétrons secundário se deve à redução de óxidos na superfície pelo hidrogênio, (BOUGDIRA, J., HENRIN, G.; FABRY, M., 1991).

#### 2.4.7 Ejeção de Elétrons Secundários

Os elétrons emitidos pelo cátodo são acelerados para a região de luminescência negativa pela ação da queda de potencial existente na bainha catódica. Na bainha catódica, tais elétrons adquirem alta energia cinética, com a aplicação da máxima voltagem entre os eletrodos. Devido a esta alta energia, a seção de choque entre estes elétrons e moléculas é pequena, ocorrendo assim poucas colisões de ionização e excitação. Através de colisões elásticas, ocorre a transferência de energia entre estes elétrons e os elétrons primários da luminescência negativa, proporcionando assim as reações de ionização responsáveis pelas excitações (ALVES JR, C., 1995). A ejeção de elétrons secundários originário de partículas incidentes sobre uma superfície que provocam o rompimento da ligação entre um elétron e um átomo da superfície, é fortemente dependente das condições de superfície, ou seja, da presença de contaminantes ou de camadas adsorvidas na superfície, além de variar com as diferentes orientações cristalográficas.

### 2.4.8 “Sputtering”

O “Sputtering” é um processo de vaporização ou arrancamento de átomos da superfície devido às colisões com as espécies incidentes. Para que haja “sputtering”, é necessário que a espécie incidente tenha adquirido energia maior ou igual a de ligação do átomo da superfície, (CHAPMAN; B. N., 1980). Segundo modelo proposto por Kölbl (EDENHOFER, 1974; DRESSLER, S., 1990), os íons e as espécies neutras incidentes arrancam átomos de ferro ou de outros elementos de liga presentes na superfície, e reagem com estes, formando um nitreto primário do tipo FeN que é redepositado na superfície da peça. Este nitreto, instável para as condições do processo, decompõe-se em outros nitratos do tipo Fe<sub>2-3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N. Devido a esta decomposição, o nitrogênio em excesso difunde para dentro da peça ou volta para o plasma. Forma-se, devido a esta difusão de nitrogênio na peça, uma camada constituída por uma solução sólida de nitrogênio em ferro e por alguns precipitados de nitratos de ferro e/ou de elementos de liga. Esta camada, denominada de zona de difusão, e a camada de nitratos, denominada de compostos, determinam as propriedades mecânicas da camada nitrada.

O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como sendo a taxa de sputtering (LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G., 1993). Devido à dependência da mesma com o estado em que se encontra a superfície (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, entre outros), bem como a pressão parcial dos gases e ângulo de incidência das espécies, torna-se difícil a sua previsão. Para superfícies monofásicas, livres de contaminação, e com incidência normal das espécies de energia menor que 1 keV, a taxa de sputtering é dada por:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \cdot \frac{4M_i M_f \dots}{(M_i + M_f + \dots)} \cdot \frac{E}{U_o} \quad (10)$$

Onde Y(E) é a taxa de “sputtering”; M<sub>i</sub> é a massa da espécie incidente; M<sub>f</sub> é a massa do átomo da superfície; E a energia do íon incidente; U<sub>o</sub> é a energia de ligação dos átomos da superfície; e α uma constante de proporcionalidade.

Esta expressão prediz que a taxa de “sputtering” aumenta linearmente com a energia do íon incidente.



## **2.5 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA - IIIP**

A implantação iônica por imersão em plasma é praticamente um avanço tecnológico no processo de nitretação a plasma desenvolvido na seção 4 do capítulo 2.4. Neste processo a amostra é bombardeada com íons, cujas energias variam de alguns keV a centenas de keV. As modificações são devidas à alteração composicional, induzida pela incorporação de impurezas, ou pelo rearranjo estrutural, induzido pela transferência de energia dos íons para o alvo.

A implantação iônica foi desenvolvida inicialmente para dopar semicondutores. O efeito físico de transferência de energia era considerado indesejável por promover desordem na estrutura cristalina. Somente em anos mais recentes, o efeito físico da implantação foi considerado como uma técnica poderosa para o tratamento superficial de materiais.

Na implantação iônica convencional com feixe, íons são gerados em plasma, extraídos por um campo eletrostático, separados por um filtro de massa, acelerados e implantados no material alvo. As modificações induzidas nas propriedades de materiais por este processo são fortemente dependentes da massa, energia e dose de íons (número de íons implantados por unidade de área). As características do alvo também definem o grau de alteração induzida.

Algumas limitações fundamentais para o uso mais difundido da implantação iônica convencional em larga escala e altas doses são o tempo de tratamento, o custo e a complexidade associada com a geração e varredura do feixe. A manipulação de peças complexas, como ferramentas, pode ser complicada e com um custo muito elevado.

### **2.5.1 Características do Processo de Implantação por Feixe de Íons**

Para entender o processo de implantação por feixes de íons, utilizaremos a figura 25. Esta figura ilustra a forma de uma peça sendo implantada por feixes de alta energia. Como os feixes são unidirecionados, tem-se a necessidade de posicionar máscaras para direcioná-los. Caso contrário causam “sputtering” nas incidências tangenciais, arrancando material da peça em vez de implantá-los. As peças devem ser também movimentadas de maneira que os íons se distribuam ao longo da superfície. Desta maneira verifica-se a grande dificuldade em implantar íons em geometrias complexas.

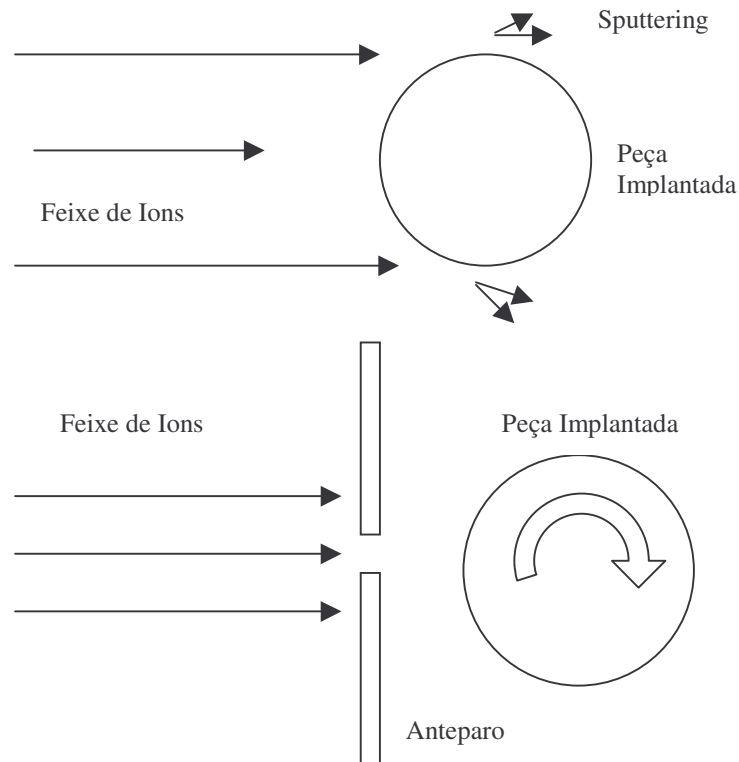


Figura 25 – Esquema de uma peça sendo implantada por feixe de íons.

### 2.5.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIP)

Com o objetivo de contornar os inconvenientes apresentados através da implantação por feixe de íons Conrad e outros, (CONRAD; J. R. et al, 1987), propuseram uma técnica híbrida de implantação iônica, a implantação iônica por imersão em plasma, IIP. Este processo de tratamento de materiais tem a capacidade de superar as limitações da implantação convencional pela produção de altas doses de íons de maneira simples, rápida, eficiente e com custo viável.

A implantação iônica por imersão a plasma é conhecida por IIP. Consiste em inserir a peça a ser implantada dentro de um plasma como mostra a figura 26. Esse plasma pode ser formado pelo processo DC, RF ou Microondas, (SANTOS; D. C. R., 2004). A peça é pulsada com alta voltagem negativa, fazendo com que os íons se movam diretamente à peça e batam na sua superfície com energia  $E = V_0$  ( $V_0$  – Potencial aplicado na bainha). Mantendo a bainha suficientemente fina, ocorre uniformidade de bombardeamento para a superfície da peça. Com uma bainha bem fina em relação ao raio da peça, ocorre implantação uniforme na superfície da

peça, sem a necessidade de rotacionar o material a ser implantado ou posicionar anteparos como no caso de feixe de íons. A voltagem de implantação pode ser variando de 10 até 150 kV. A tensão para implantação é pulsada com duração de dezenas de microsegundos e frequência de 100 a 3000 Hz, tipicamente. A pulsação evita o superaquecimento, a formação de arcos e mantém a bainha fina. Com a frequência do pulso muito elevada existe a tendência em ocorrer aquecimento da peça e difusão dos íons para dentro dela. (FRANCO JR.; A. R., 2003).

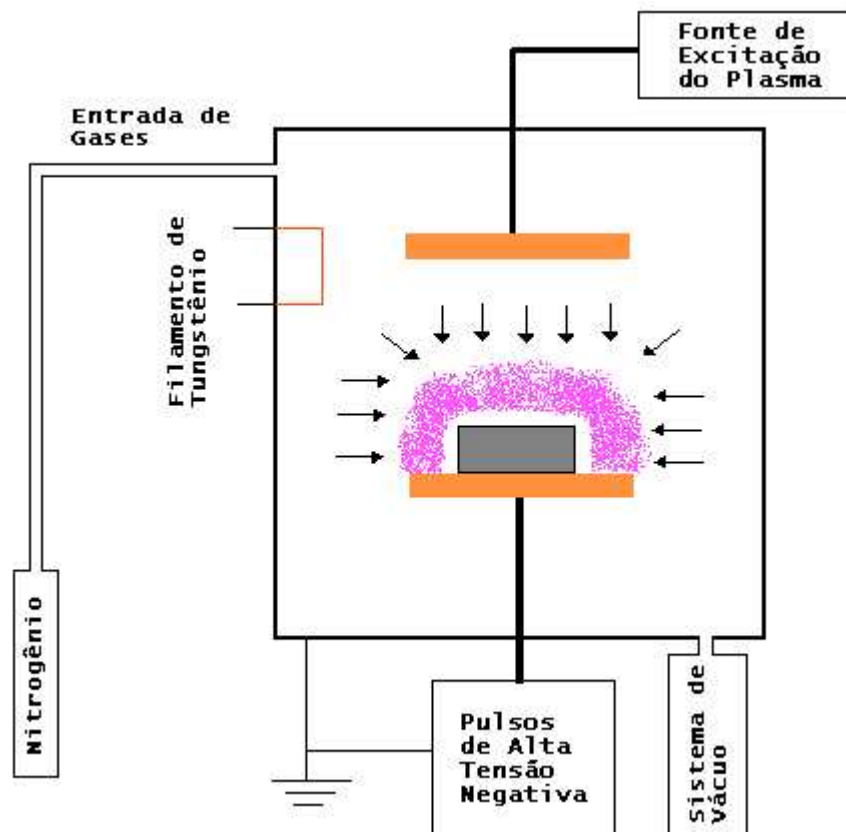


Figura 26 – Esquema de uma peça imersa em plasma com alta voltagem negativa e formação da bainha.

### 2.5.3 A Bainha de Implantação

Em todo o plasma existe uma separação entre as paredes ou eletrodos e o próprio plasma. Esse espaço é usualmente conhecido como bainha. É através dessa bainha que os íons são acelerados em direção a peça para serem implantados. Como o processo IIP é um processo intrinsecamente pulsado, há evolução do plasma durante a aplicação do pulso, como mostrado na Figura 27. Num curto período após a aplicação do pulso, os elétrons são repelidos para longe da superfície da peça, “descobrimdo” os íons. Durante esta fase, os íons permanecem essencialmente parados devido à sua grande inércia. Esta camada uniforme inicial é chamada de matriz de íons da bainha (ROTH; J. R. , 1995; ROTH; J. R., 2001 ). Somente os elétrons são deslocados de forma que o potencial elétrico na borda mais externa da bainha é zero. A espessura da matriz iônica ( $S_0$ ), aumenta com a tensão aplicada ( $V$ ) e diminui com a densidade do plasma ( $n_e$ ). Em uma escala de tempo maior, geralmente alguns microsegundos, os íons do plasma são acelerados através da bainha pelo potencial elétrico em direção a superfície da peça. À medida que os íons são implantados, o desequilíbrio de cargas repele mais elétrons para longe do alvo, forçando portanto, a expansão da bainha para descobrir mais íons. O comprimento do pulso e a densidade de íons no plasma são geralmente ajustados para que a bainha permaneça a menor possível. A pressão do gás é mantida baixa de forma a evitar perda de energia dos íons por colisões, à medida que são acelerados através da bainha. No intervalo dos pulsos, íons são recolocados próximos à peça por difusão ou ionização. Portanto, a fração de íons implantados, dependerá dos parâmetros do plasma e das características do pulso de alta tensão. O processo IIP não causa modificações dimensionais na amostra, pois é geralmente realizada a baixas temperaturas. Assim que o pulso é aplicado, íons são acelerados simultaneamente para toda a superfície da amostra. Consequentemente a manipulação da peça não é necessária. O tempo de tratamento e os custos são drasticamente reduzidos, especialmente quando comparados com irradiações utilizados nos feixes de íons. Como grandes áreas podem ser implantadas simultaneamente, as densidades de corrente dos íons podem ser mantidas baixas para evitar os problemas de superaquecimento, algumas vezes encontradas nos bombardeamento com feixe.

Todo o processo que ocorre na bainha ainda não é bem entendido. O seu equacionamento é bastante complexo.

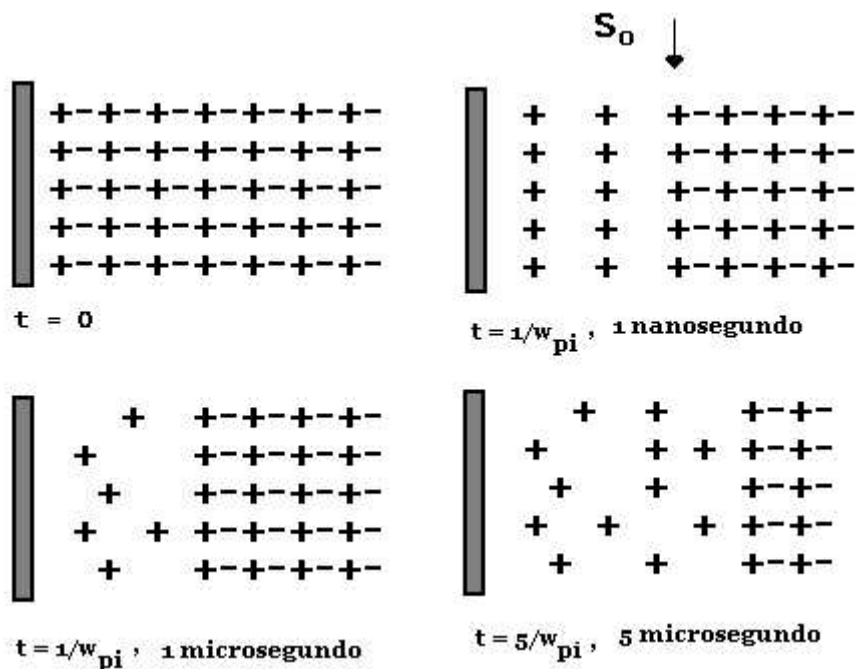


Figura 27 – Evolução da bainha com o tempo em um processo IIP para baixas pressões de trabalho e alta voltagem. O termo = entende-se por aproximado.

#### 2.5.4 Densidade de Elétrons na Bainha em Função da Voltagem

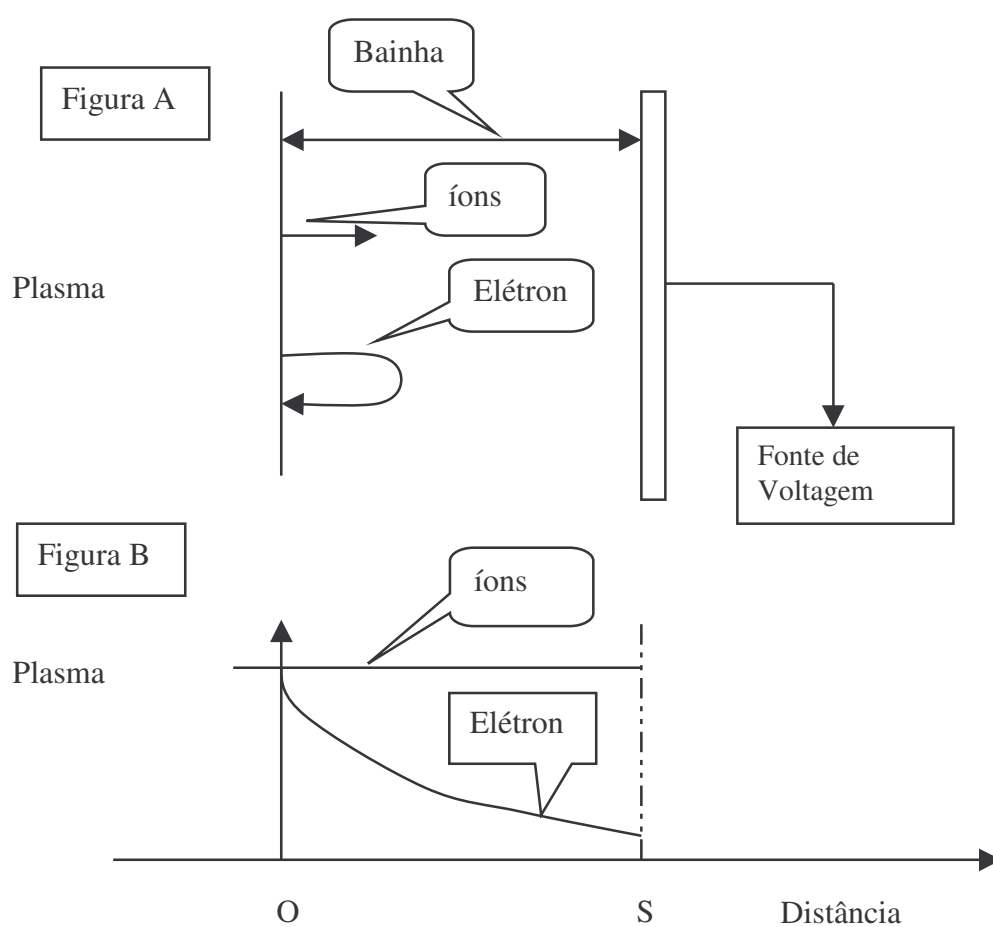
O quadro clássico no que diz respeito a bainha entre o plasma e a parede é desenhado esquematicamente na figura 28. Nesse modelo (ANDERS, A. 2000) a densidade de íons é constante e a densidade dos elétrons diminui exponencialmente em direção a parede em conformidade com a equação eletrostática de Boltzmann (11). Quanto não existe a presença de campo elétrico, os elétrons bombardeiam mais intensamente as paredes, por possuírem maior velocidade que os íons. Mas em presença de campo elétrico, os elétrons são repelidos para dentro do plasma e aqueles que conseguem passar pela bainha, recombina-se na superfície do eletrodo. Os íons por serem mais vagarosos permanecem atrás no plasma, gerando um potencial de plasma positivo em relação a parede. A relativa polaridade negativa das paredes resulta nos íons saírem do plasma e serem coletados nos eletrodos, transformando-se em corrente no circuito externo. Como mostra a base da figura

28, a densidade dos elétrons ( $n_e$ ) na posição  $x = S$  será decrescido de acordo com a equação de Boltzmann

$$n_{e(x=S)} = n_{e0} e^{-\left[\frac{V_m}{T_e}\right]} \quad (11)$$

onde  $V_m$  = Potencial da fonte em relação ao plasma;  $T_e$  = Temperatura cinética eletrônica e  $n_{e0}$  = número de elétrons no plasma.

Utilizando a equação (11) pode-se entender que para altas voltagens, a densidade de elétrons na bainha torna-se insignificante, muito pequena, tendendo a zero.



**Figura 28** – a) Densidade dos íons e elétrons, b) Limite de contorno da bainha.

### 2.5.5 A Regra da Espessura da Bainha

Um importante problema na implantação IIIP é como a superfície de objetos complexos é cobertos pelo plasma, como em dentes de engrenagens, pás de turbina e etc. Essas ondulações, possuem cada qual seus raios de curvatura. Esses objetos são localizados dentro do plasma durante a implantação, produzindo uma bainha de espessura  $S$  como mostra a figura 29. Para acelerar os íons através da bainha para uma energia  $V_0$  e implantação normal à superfície da peça sem fazer sombra, é necessário que a razão da espessura da bainha ( $S$ ) em relação ao menor raio ( $R$ ) de curvatura da peça seja o menor possível.

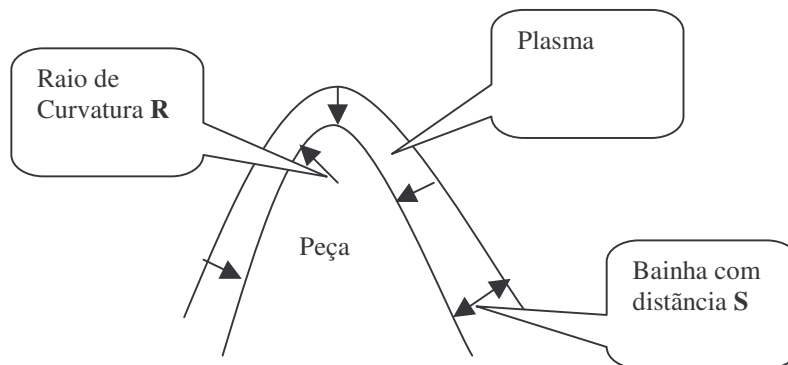


Figura 29 – Relação entre a bainha e o raio de curvatura  $S/R < 1$ .

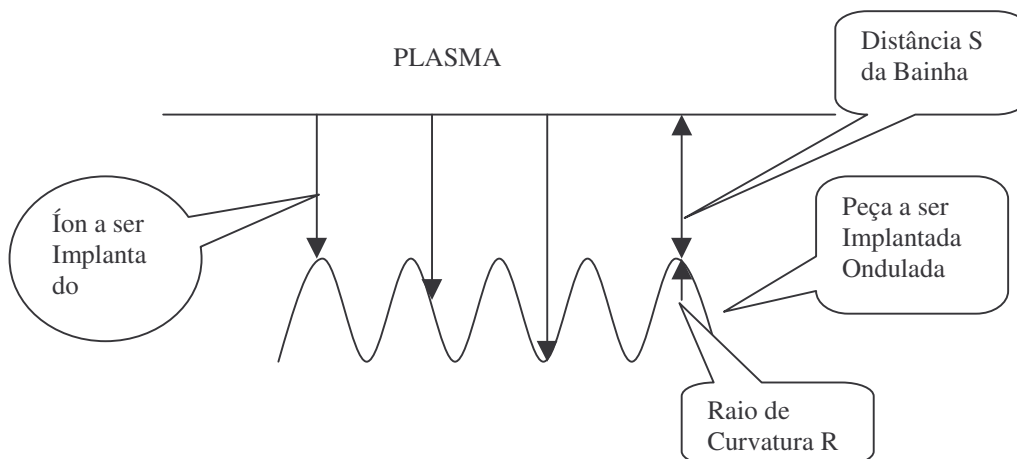


Figura 30 – Esquema que mostra o caso onde a relação  $S/R$  é maior que 1.

Se ocorrer o oposto ou seja,  $S/R > 1$ , (uma bainha grande), maior que as características ondulatórias da superfície se formará, e com isso a ocorrência de sombra. Como consequência doses desiguais e incidência oblíqua poderá acontecer. Incidência oblíqua é totalmente indesejável devido a grande possibilidade de “sputtering”, como ilustra a figura 30.

### 2.5.6 Cálculo da Espessura da Bainha

No caso da utilização de alta voltagem negativa e pulsada, como na implantação iônica por imersão em plasma, a bainha que surge é conhecida como bainha matricial. Devido a voltagem negativa aplicada, os elétrons são retirados imediatamente da região da bainha inicial, deixando apenas os íons conforme uma disposição matricial. Na bainha matricial, aplicando a equação de Poisson para um plasma, pode-se escrever.(ANDERS; A., 2000; ROTH; J. R., 1995)

$$\frac{dE}{dx} = \frac{en_o}{\epsilon_o} \quad (12)$$

Nesta expressão  $\epsilon_o$  é a permissividade do espaço livre,  $e$  é a carga eletrônica,  $E$  o campo Elétrico e  $n_o$  a densidade do plasma.

Integrando o campo elétrico na equação (12) e considerando as condições de contorno de acordo que  $E = 0$  em  $x = 0$  e  $n_o =$  densidade de íons:

$$E = \frac{en_o x}{\epsilon_o} = \frac{dV}{dx} \quad (13)$$

. O campo elétrico sendo linear em  $x$  e tendo valor máximo em  $x = S$

$$E(x=S) = \frac{en_o S}{\epsilon_o} \quad (\text{V/m}) \quad (14)$$

Integrando o campo elétrico da equação (14) e aplicando as condições de contorno para potencial nulo  $V=0$  em  $x=0$ :



$$V(x) = -\frac{en_o S^2}{2\epsilon_o} \left(\frac{x}{S}\right)^2 \quad (\text{V}) \quad (15)$$

O potencial eletrostático é representado por uma parábola em função da distância da bainha matricial, como mostra a figura 30. A espessura da bainha matricial pode ser calculada identificando o eletrodo no lado esquerdo em  $x=0$ , com o contorno do plasma e a bainha de espessura ( $S$ ) junto a bainha de espessura remanescente a partir do qual os elétrons tem sido retirados. A espessura da bainha matricial é dada usando as condições de contorno onde  $x = S$  e  $V = -V_o$  na equação (15).

Então:-

$$S = \left(\frac{2\epsilon_o V_o}{en_o}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{m}) \quad (16)$$

A bainha é proporcional a raiz quadrada do potencial aplicado através dela e inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade dos íons

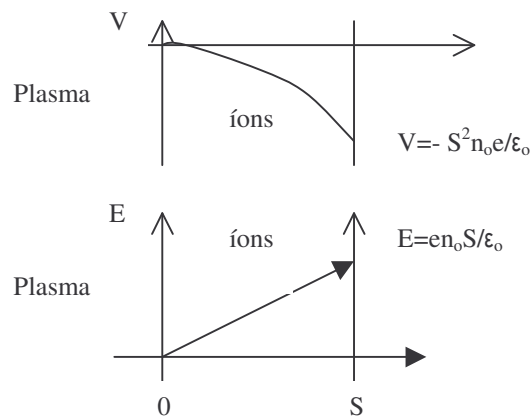


Figura 31 – Potencial, campo elétrico e os limites de contorno da bainha.

### 2.5.7 Cálculo da Velocidade da Propagação da Bainha

Pelo princípio de Child, (ANDERS, A., 2000), resolvendo a equação de Poisson no espaço da bainha, a densidade de corrente  $J_c$  para um potencial  $V_o$  aplicado em  $t = 0$ , através da bainha  $S$  é:

$$J_c = \frac{4}{9} \epsilon_o \left( \frac{2e}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(V_o)^{\frac{3}{2}}}{S^2} \quad (17)$$

Onde  $\epsilon_o$  é a permissibilidade do espaço livre,  $M$  a massa do íon,  $e$  a carga do eletrón e  $n_o$  a densidade do plasma. Igualando  $J_c$  com a carga por unidade de tempo  $e n_o dS/dt$ , tem-se :

$$J_c = e n_o \frac{dS}{dt} = \frac{4}{9} \epsilon_o \left( \frac{2e}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_o^{\frac{3}{2}}}{S^2} = 2 \cdot \frac{2}{9} \epsilon_o \left( \frac{2e V_o}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{V_o}{S^2}$$

$$\frac{dS}{dt} = 2 \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{\epsilon_o V_o}{e n_o S^2} \cdot \left( \frac{2e V_o}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2 \cdot \left[ \left( \frac{2 \epsilon_o V_o}{e n_o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \cdot \left( \frac{2e V_o}{M} \right)^{\frac{1}{2}}}{9 S^2}$$

Sendo:

$$\mu_o = \left( \frac{2e n_o}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18) \quad \text{e} \quad S_o = \left( \frac{2 \epsilon_o V_o}{e n_o} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

A velocidade da bainha é dado por

$$\frac{dS}{dt} = \frac{2}{9} \frac{S_o^2 \mu_o}{S^2} \quad (20)$$

Desenvolvendo a equação (20) tem-se a posição da bainha

$$\frac{dS}{dt} = \frac{2}{9} \frac{S_o^2}{S^2} \Rightarrow dS = \frac{2}{9} \frac{S_o^2 \cdot \mu_o}{S^2} dt \Rightarrow \frac{S^2 dS}{dt} = \frac{2}{9} S_o^2 \mu_o \Rightarrow \int_{S_o}^S S^2 dS = \frac{2}{9} S_o^2 \mu_o \int_0^t dt$$

$$\frac{S^3}{3} - \frac{S_0^3}{3} = \frac{2}{9} \cdot S_0^2 \cdot \mu_0 \cdot t \Rightarrow \frac{S^3}{3} = \frac{S_0^3}{3} + \frac{2}{9} \cdot S_0^2 \cdot \mu_0 \cdot t \Rightarrow S^3 = S_0^3 + \frac{2}{3} \cdot S_0^2 \cdot \mu_0 \cdot t \Rightarrow S^3 = S_0^3 \left[ 1 + \frac{2 \cdot \mu_0 \cdot t}{3 \cdot S_0} \right]$$

Substituindo de acordo com as equações (18) e (19)

$$S^3 = S_0^3 \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\frac{2 \cdot e \cdot V_0}{M}}{\frac{2 \cdot \mathcal{E}_0 \cdot V_0}{e \cdot n_0}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t \right] = S_0^3 \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{e^2 \cdot n_0}{M \cdot \mathcal{E}_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t \right]$$

Fazendo

$$w_{pi} = \left( \frac{e^2 \cdot n_0}{M \cdot \mathcal{E}_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$w_{pi}$  = frequência do plasma

Encontra-se

$$S = S_0 \left[ 1 + \frac{2}{3} \cdot w_{pi} \cdot t \right]^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

Através da equação (20), nota-se que a velocidade da bainha  $dS/dt$  é diretamente proporcional à raiz quadrada da voltagem aplicada. Portanto para altas voltagens, a bainha atinge velocidade supersônica. Esse fato é bastante relevante para entender que durante o processo de implantação existe um gradual aumento da bainha durante a aplicação dos pulsos. A equação (22) mostra que à medida que o tempo passa a bainha torna-se maior em comprimento, a figura 28 mostra esse efeito.

## 2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS IMPLANTADAS

### 2.6.1 “Auger Electron Spectroscopy” - (AES)

Trata-se de um equipamento para detectar a presença de determinados elementos superficiais em amostras. Seu funcionamento baseia-se na emissão de elétrons através do processo Auger. Esse sistema pode ser usado para detectar átomos com três ou mais elétrons (lítio e elementos de grande peso atômico). Portanto elementos químicos como o hidrogênio e o hélio não são mensuráveis por AES. A precisão da análise desse equipamento é de 20% em relação ao percentual de concentração atômica do elemento químico analisado.

O processo “Auger” ocorre quando um feixe de alta energia de elétrons incide sobre a amostra, excita um elétron que devido a energia adquirida emite-se da camada mais interna K. Com a saída desse elétron, cria-se um vazio e uma instabilidade no átomo. Para eliminar esse desequilíbrio, um elétron mais próximo de alta energia da camada L, perde energia para o seu vizinho mais próximo e preenche o espaço vazio pertencente à camada K. Neste processo de decaimento é emitido um fóton de raio X, que é reabsolvido e ejeta um elétron da camada L, denominado elétron Auger. Para esse caso descrito, o elétron é denominado KLL, similar transição pode ocorrer entre outras camadas como: LMM, MNN. A figura 32 mostra um esquema desse mecanismo (ROTH, J. R., 1995)

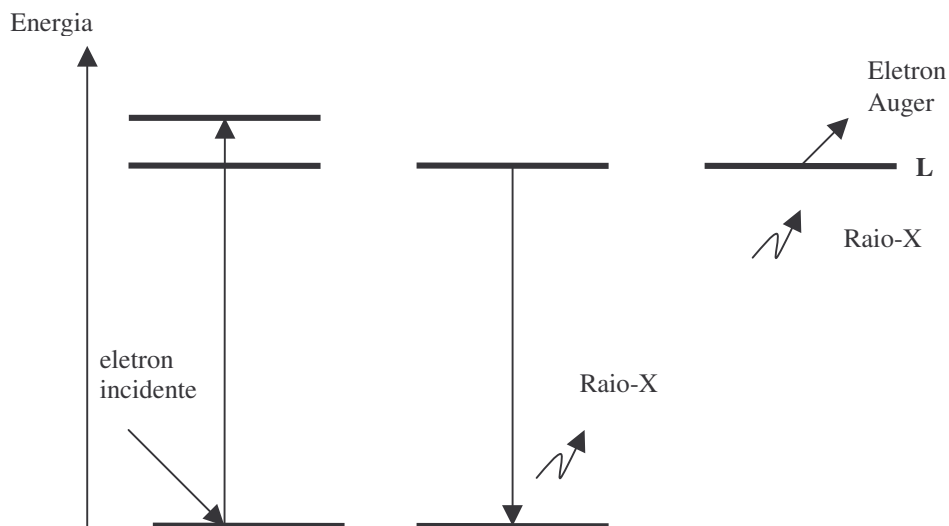


Figura 32 – Esquema da emissão do elétron “Auger”.

A informação sobre a porcentagem atômica dos elementos químicos em regiões mais profundas que a superfície nas amostras obtém-se através do arrancamento superficial dos átomos realizado por um feixe de íons de argônio. Esse arrancamento de átomos superficiais é realizado por camadas atômicas e o espectro “Auger” obtido após cada arrancamento das camadas. Desta forma é determinado um perfil de concentração versus profundidade. A figura 33 mostra as informações de um gráfico dessa natureza.

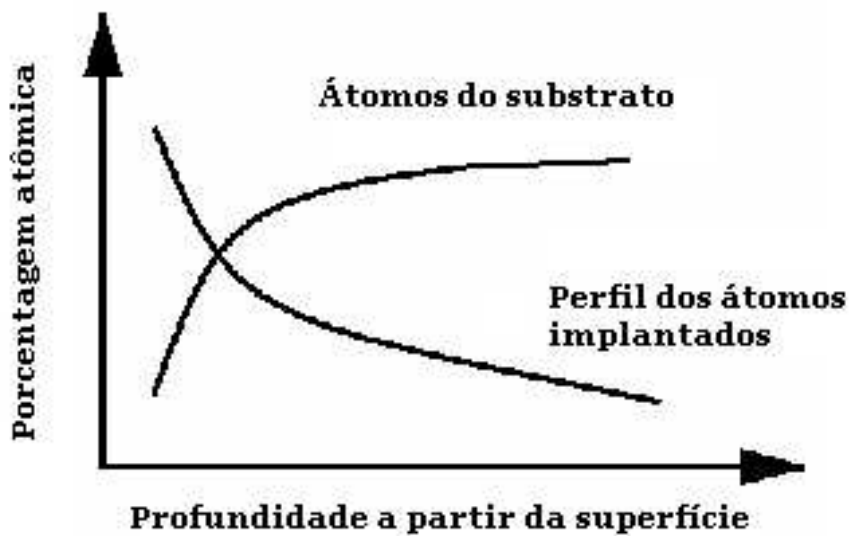


Figura 33 - Perfil de profundidade da análise AES para elementos químicos do substrato e superfície.

A partir do perfil de profundidade no caso do processo de implantação iônica por imersão em plasma é possível calcular a dose de implantação através do cálculo da área sob a curva da porcentagem dos átomos do elemento químico implantado. Em termos matemáticos trata-se da integral da curva.

## 2.6.2 Nanoindentação

A dureza é a propriedade mecânica que fornece uma medida da resistência à deformação plástica de um material. As técnicas convencionais de medida de dureza consistem em geral na penetração de uma ponta de diamante ou aço, com diversas formas geométricas, como por ex: cônicas, esféricas, piramidais e etc em um material mais mole sob carga conhecida.

A dureza é dada pela razão entre a carga aplicada e a área de deformação plástica produzida. Este método é empregado no controle de qualidade de vários materiais em indústrias de transformação.

Quando o objetivo é medir as propriedades mecânicas de filmes, revestimentos e de materiais submetidos a tratamentos superficiais, esses testes convencionais não podem ser aplicados, devido às cargas utilizadas serem tão pequenas que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios ópticos.

Assim na década de 90 com o desenvolvimento dos testes de penetração com sensores de profundidade, obtidos em equipamentos do tipo nanoindentador, foi possível medir as propriedades mecânicas localizadas e dependentes da penetração a partir da superfície. Esse método permitiu muito maior grau de informação sobre propriedades superficiais do que os testes simples de dureza.

Em um ensaio de penetração com sensor de profundidade podem ser determinadas a dureza do material e o módulo de elasticidade. Essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de carregamento e descarregamento.

### 2.6.2.1 Técnica da Nanodureza

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, consiste em penetrar na amostra uma ponta de diamante, que pode ser esférica, cônica ou piramidal, controlando simultaneamente a carga aplicada e a profundidade de penetração.

Da mesma forma que os ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e tempo. Os dados de carga e deslocamento são bem similares ao ensaio de compressão e apresentam o mesmo tipo de informação.

A maior diferença reside na geometria de contato entre o sistema de carga e a amostra. No ensaio de compressão de uma amostra cilíndrica por exemplo: a área de contato é considerada constante durante todo o teste e durante a aplicação da carga. Observa-se inicialmente uma fase de deformação elástica e posteriormente a fase de deformação plástica. Durante o descarregamento, as deformações elásticas são todas recuperadas.

O comportamento no ensaio da nanoindentação é intrinsicamente diferente porque a área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra, dificultando assim a análise dos resultados, mas possibilitando outras informações. Estas dificuldades não existiriam se o penetrador tivesse ponta plana, o que não é possível dado que:

- Para alcançar um alto grau de resolução espacial é desejável que a área de contato seja tão pequena quanto possível. Isto se consegue utilizando penetradores pontiagudos;
- É difícil assegurar que o contato entre um penetrador com extremidade plana e a amostra seja uniforme, isto é, devido a rugosidade e ao desalinhamento do penetrador, o contato não ocorre uniformemente.

Por essas razões o penetrador mais frequentemente utilizado nos ensaios de nanoindentação é o de ponta de diamante tipo Berkovick que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de  $65,3^\circ$  com a normal à base de tal forma que tem a mesma relação profundidade – área apresentado pelo tipo . O penetrador Berkovick é preferido em relação ao pela dificuldade de se conseguir na fabricação , ou seja, fazer com que os quatro lados da ponta terminem num único ponto.

As duas propriedades mecânicas mais frequentes medidas pela técnica da nanodureza são o módulo de elasticidade  $E$  e a dureza  $D_H$ . Essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento). A figura 34 mostra uma representação esquemática de uma secção em dois momentos de uma indentação e a figura 35 ilustra a curva de carregamento e descarregamento, (FRANCO; JR. A. R.; PINTAUDE, G.; SINATORA, A.; PINEDO, C. E.; TICHIPTSCHIN; A., 2003).

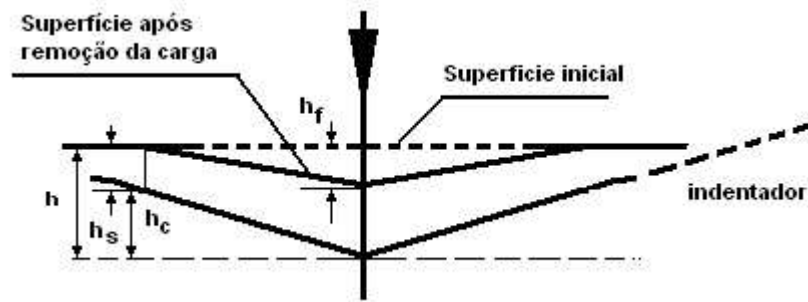


Figura 34 – Superfície metálica sendo carregada por um indutor.

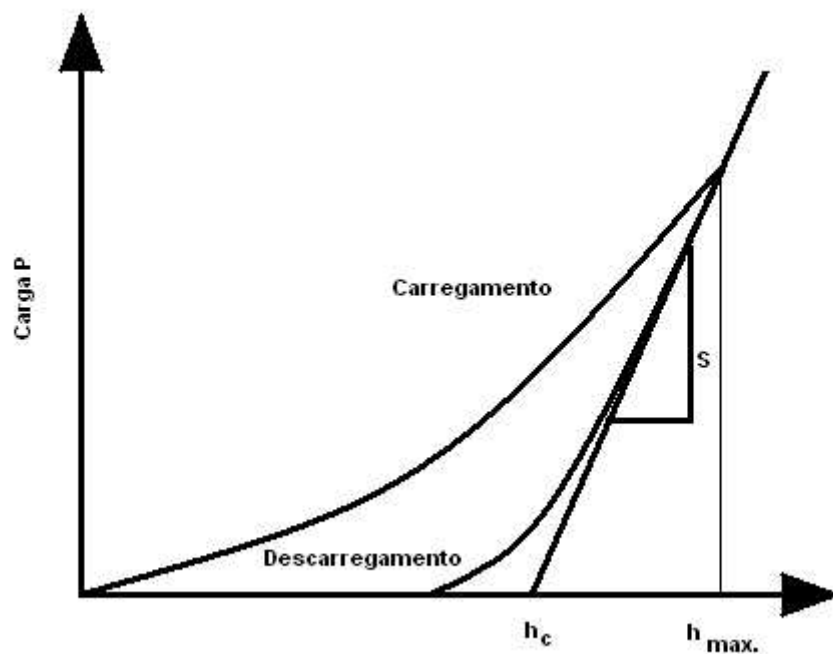


Figura 35 – Curva de carregamento e descarregamento para uma nanoindentação.

Para determinação da dureza, define-se dureza  $D_H$  como a pressão média que o material suporta sob carga máxima, dado por:

$$D_H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (23)$$

Sendo  $A$  a área de contato projetada para carga máxima. Admite-se que o penetrador não se deforma significativamente. A área é definida pela seguinte relação:



$$A = F(h_c) \quad (24)$$

$F(h_c)$  é uma função matemática obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovick A è:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (25)$$

Sendo  $h_c$  a profundidade de contato

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (26)$$

$h_s$  = deslocamento do perímetro de contato

$$h_s = \psi \frac{P_{\max}}{S_t} \quad (27)$$

$\psi = 1,0; 0,75; 0,72$  - conforme a geometria de ponta do penetrador ou seja: plana, parabolóide ou cônica.

$S_t$  é encontrado a partir da equação (28) que pode ser determinado a partir da tangente da curva de descarregamento, conforme mostra a figura 34.

$$S_t = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E \sqrt{A} \quad (28)$$

A equação (28) tem origem na teoria do contato elástico, foi definida para indentadores cônicos, mas Buylchev et al (PERRY; G.M.; OLIVER; W. C.; BROTZEN; F. R., 1992). mostraram que a equação ( 28 ) pode ser estendida a outros indentadores.

A partir da equação (28), obtém-se o módulo de Elasticidade. A dureza do material, pode ser calculada substituindo S da equação (28) na equação (27). Então calcula-se  $h_s$  que permite encontrar  $h_c$  substituindo  $h_s$  na equação (26). Utilizando a equação (24) encontra-se o valor de A. Por final com a equação (23), a dureza  $D_H$  é encontrada e dada por (29).

$$D_H = \frac{P_{\max}}{24,5 \left( h_{\max} - \frac{\varphi \cdot P_{\max}}{S_t} \right)^2} \quad (29)$$

Sendo:  $P_{\max}$  = carga máxima;  $h_{\max}$  = equação (26);  $S_t$  = equação (28)

### 2.6.3 “Glow Discharge Spectroscopy” – (GDS)

Trata-se de um aparelho utilizado para analisar a concentração de elementos químicos superficiais em concentração. Este equipamento é capaz de avaliar a concentração dos elementos químicos a partir da superfície, desenhando um perfil da concentração versus profundidade. Para analisar o perfil de profundidade a partir da superfície, o equipamento emite um jato de íons de argônio na superfície da amostra provocando um “sputtering”, ou seja, arrancamento dos átomos superficiais. Este material arrancado da superfície é excitado em um plasma de baixa pressão causando a emissão de luz. Esta luz emitida é analisada através de um espectrômetro de emissão ótica, que recebe a luz proveniente dos átomos excitados e os incide em uma grade para difratá-los. A luz difratada é focalizada sobre várias fendas secundárias, cada fenda recebe um feixe de comprimento de onda característico de cada elemento químico. Esta fenda é posicionada em um círculo – círculo de rowland – e a sua posição é determinada pela dispersão da luz. Após passarem pelas fendas secundárias, os feixes de luz incidem sobre espelhos e são focalizados sobre fotomultiplicadores, os quais convertem as energias luminosas em sinais elétricos. Estas são medidas em milivolts. Um computador converte os milivolts em porcentagem dos elementos químicos usando equações adequadas para esse fim.

Os gráficos gerados por este equipamento são similares aos da figura 33.

### 2.6.4 Teste Tribológico (Pino sobre Disco)

O teste abrasivo Pino sobre Disco é utilizado largamente em laboratórios para aferir características abrasivas de materiais. O pino tem uma ponta esférica e rígida, enquanto o disco, que em muitos casos é o corpo de prova, gira em rotações pré-determinadas. O teste é iniciado

pela impressão deixada do pino no disco perpendicularmente com uma carga específica. O disco é colocado a girar com uma velocidade específica, resultando em uma marca no disco. A carga é aplicada através de um braço de alavanca no pino com níveis calculados, em alguns desses equipamentos, emprega-se prensas hidráulicas ou mecanismos pneumáticos. Também nesses testes mede-se o coeficiente de atrito durante o processo.

Normalmente o material do pino é óxido de alumínio com um pouco de cromo ou então aço 52100 (AISI) temperado e revenido em formato de bola. O teste pode ser realizado com ou sem lubrificante.

A tensão varia durante o teste, devido a mudança na área de contato, assim estima-se a tensão  $\sigma$  de contato através de:

$$\sigma = 105,83 \left[ \frac{P \cdot E_E^2}{D_p^2} \right] \quad (30)$$

$D_p$  = Diâmetro do pino em mm; P = Carga em grammas;

E em gigapascal é dado por:

$$\frac{1}{E_E} = \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \quad (31)$$

$\nu$  = Coeficiente de Poisson;  $E_E$  = Módulo de elasticidade; Índices p = pino e f = Disco

É conhecido que tratamentos conforme IIIP resultam em mudança no módulo de elasticidade. Então para saber qual módulo vale para o substrato ou a superfície modificada para uso na equação (31) em  $E_f$ , utiliza-se um critério baseado na relação de espessuras entre camadas de implantação  $z$  e a profundidade de máxima tensão a partir da equação:  $0,48 \cdot a$ .

Sendo  $a$  encontrado através da seguinte equação em micrometro:

$$a = 1,94 \left[ \frac{P \cdot r_p}{E_E} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (32)$$

P = carga;  $r_p$  = raio do pino (mm);  $E_E$  = módulo de elasticidade conforme equação (31)

$E_f$  é substituído por  $E_s$ ,  $E_{ms}$  ou  $(E_s+E_{ms})/2$  de acordo com as seguintes condições:

$E_f =$	$E_s$	$z \leq 0,5.a$
	$(E_s+E_{ms})/2$	$0,5.a \leq z \leq a$
	$E_{ms}$	$z > a$

Resultados do teste abrasivo pino-disco são expressos em termos do material removido. A medida da perda de peso também é válida, mas para o processo IIP a perda de peso é muito pequena, sendo portanto imprecisa as medidas. Uma aproximação preferível é a medida da dimensão do risco no disco através do perfilômetro. O aparelho mede a largura e a profundidade do traço no disco. O volume do material removido em  $\text{mm}^3$  pode ser calculado como se segue:

$$V_{wt} = 2\pi.R_{wt} \left[ r_p^2 \arcsen \left( \frac{W_{wt}}{2.r_p} \right) - 2\sqrt{2}.W_{wt} \left( r_p^2 - 4W_{wt}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (33)$$

$R_{wt}$  - raio do risco no disco (mm)

$W_{wt}$  - É a largura (mm)

$r_p$  - raio do pino abrasivo (mm)

Em situação onde o pino é muito mais desgastado que o disco, o volume desgastado do pino é calculado através da seguinte fórmula:

$$V_p = \frac{\pi.h}{6} \left[ \frac{3.d_w^2}{4} + h^2 \right] \quad (34)$$

$$h = r_p - \left[ r_p^2 - \frac{d_w^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

$r_p$  – raio do pino;  $d_w$  – diâmetro (mm)

Na abrasão, o desgaste pode ser medido em termos de volume desgastado por unidade de distância ou por unidade de tempo. Uma fórmula comum para o coeficiente de desgaste  $K_w$  é

$$K_w = \frac{V_w}{F_l.L_s} \quad (36)$$

$K_w$  – é expresso em  $\text{mm}^3/\text{N.m}$

$V_w$  – volume desgastado  $\text{mm}^3$

$F_l$  – carga em newton

$L_s$  – distância percorrida para o desgaste

Entre outros testes possíveis a informação do coeficiente de atrito  $\mu$  é também possível, no qual pode-se defini-lo como a razão da força tangencial  $F_f$  para a força normal  $F_n$  :

$$\mu = \frac{F_f}{F_n} \quad (37)$$

### 2.6.5 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para se caracterizar a rugosidade e as dimensões físicas de filmes e estruturas. Tais medidas são realizadas em equipamento chamado perfilômetro.

Essencialmente, um perfilômetro é constituído por uma ponta de diamante com formato cônico, que pode se movimentar horizontalmente ao longo da superfície de uma amostra. Nesta varredura, deslocamentos verticais produzidos pela topografia são detectados por um sensor de deslocamento e então digitalizados. Permite-se, assim, o monitoramento do perfil topográfico da amostra.

### **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Com o objetivo de esclarecer o desenvolvimento deste trabalho, a seqüência abaixo ilustra os passos realizados:-

- ◆ Aquisição de quatro barras de aço H13 conforme norma AISI laminadas com 0,30 m de comprimento cada e diâmetro de 28 mm em estado recozido;
- ◆ Usinagem de duas barras para o diâmetro de 25 mm e duas para o diâmetro de 15 mm;
- ◆ Corte em espessura de 5 mm aproximadamente para que os lados das amostras ficassem os mais paralelos possíveis;
- ◆ Realização em todas as amostras de Tratamento Térmico de Têmpera e Revenimento para dureza de  $48 \pm 2$  HRC;
- ◆ Preparação das superfícies das amostras para Implantação Iônica com polimentos envolvendo lixas e pastas;
- ◆ Realização da Implantação Iônica por períodos variados de tempo (3,6,9,12 horas) e temperatura com os mesmos parâmetros de processo;
- ◆ Ensaios de Dureza Vickers, Nanodureza, AES, GDS e metalografia;

##### **3.1.1 Material**

O aço foi adquirido da Villares Metals, empresa fabricante de aços especiais na cidade de Sumaré – SP. O material foi processado em Forno Panela, desgaseificado e laminado em bobina. A análise química deste material está em conformidade com a Norma AISI – Nomenclatura H13.

As barras foram usinadas e cortadas para diâmetros de 15 e 25 mm e espessuras de 5mm no Laboratório de Ensaios Físicos da Aços Villares/Grupo Sidenor, localizada na cidade de Moreira César – Distrito de Pindamonhangaba – SP.

### 3.1.2 Tratamento Térmico

As amostras foram tratadas na Empresa TECTTERM (Tecnologia em Tratamentos Térmicos), localizada no bairro Cidade Nova em Pindamonhangaba. O tratamento foi feito de acordo com a norma DIN 17310 em banho de sais para evitar descarbonetação e maior precisão no controle da quantidade de calor utilizada durante o tratamento. O ciclo realizado foi através de alívio de tensão, têmpera e revenimento:

### 3.1.3 Alívio de Tensão

O alívio de tensão no aço H13 foi realizado em forno tipo mufla com atmosfera redutora para evitar descarbonetação. O gráfico da figura 36 mostra o procedimento desenvolvido para alívio de tensões no aço.

Temperat

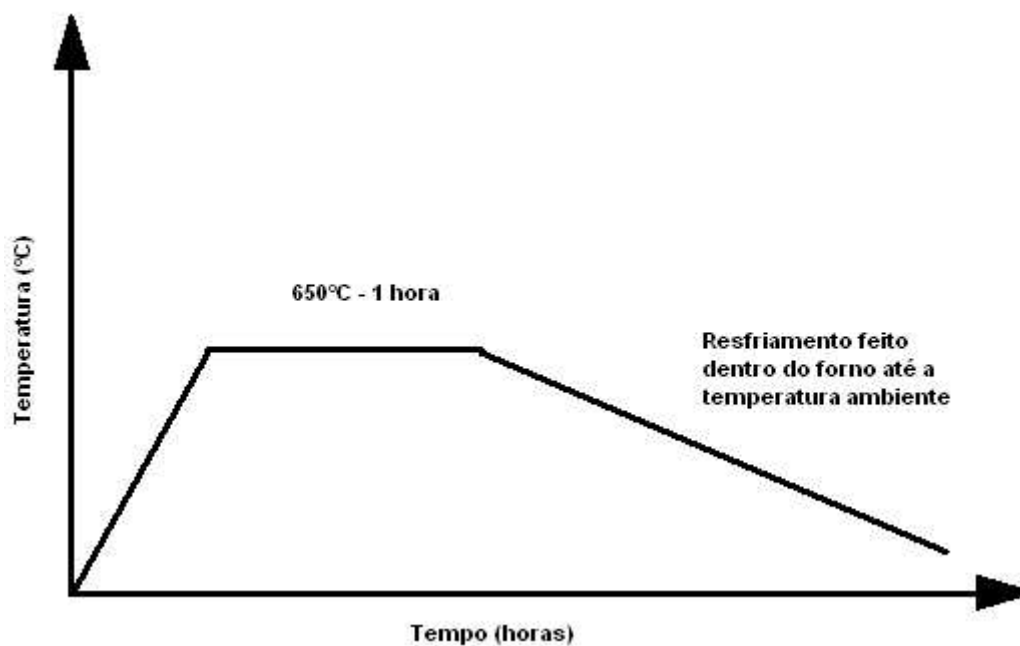


Figura 36 – Ciclo realizado para alívio de tensão.

### 3.1.4 Têmpera e Revenimento

A têmpera e o revenimento foram realizados em fornos de banho de sais para evitar decarbonetação e maior controle na quantidade de calor fornecida para as peças. O sal para têmpera foi do tipo GS 540 (mistura de cloreto de bário com cloreto de sódio) e o de revenimento foi do tipo GS 230 a base de soda cáustica. As especificações do tipo de sal foram utilizadas da Brasimet S.A.

Os ciclos amostrados figuras 37 e 38 foram utilizados para têmpera e revenimento

#### Têmpera

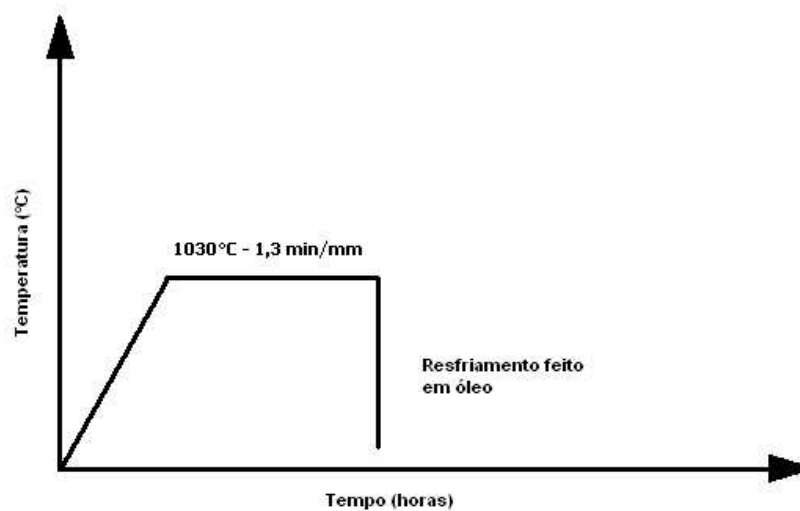


Figura 37 – Ciclo utilizado para a Têmpera.

#### Revenimento

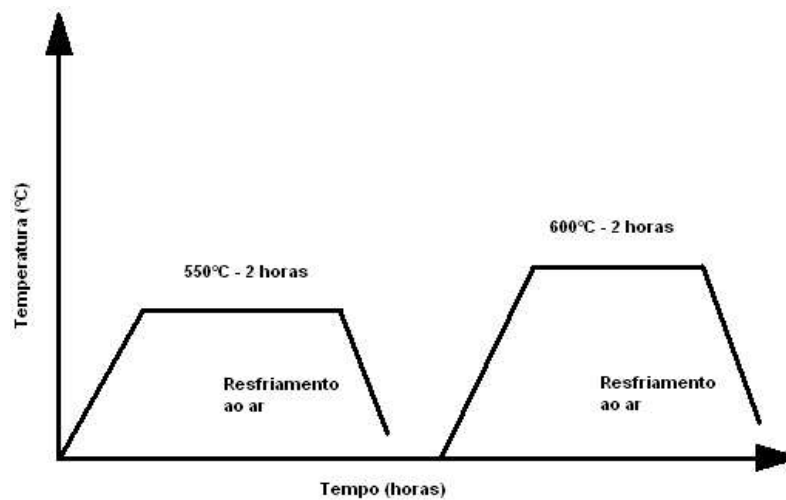


Figura 38 – Ciclo utilizado para o revenimento.



Após tratamento térmico as amostras foram testadas quanto a dureza HRC utilizando durômetro Wilson. As durezas praticamente variaram de 47 a 50 HRC.

### 3.1.5 Polimento

Com as amostras prontas quanto às propriedades mecânicas adquiridas no tratamento térmico, elas foram em seguida preparadas quanto ao aspecto de polimento para receberem o tratamento de implantação iônica. O polimento foi realizado da seguinte forma:-

- ◆ Lixa 300;
- ◆ Lixa 600;
- ◆ Pasta de diamante com 6  $\mu\text{m}$ ;
- ◆ Por último, pasta de alumina com 1  $\mu\text{m}$ .

A superfície apresentou-se totalmente espelhada, sendo o polimento feito parcialmente no laboratório metalúrgico da Aços Villares/Grupo Sidenor e complementado no Instituto Tecnológico da Aeronáutica. Após o polimento as amostras foram limpas por ultra som no INPE/LAP. O passo seguinte foi posicionar as amostras no porta-amostras para receberem o tratamento de implantação iônica. O porta amostras foi desenvolvido no INPE/LAP, como ilustra a figura 39 e pode ser vista na fotografia da figura 40, a colocação dele no interior do reator/forno.

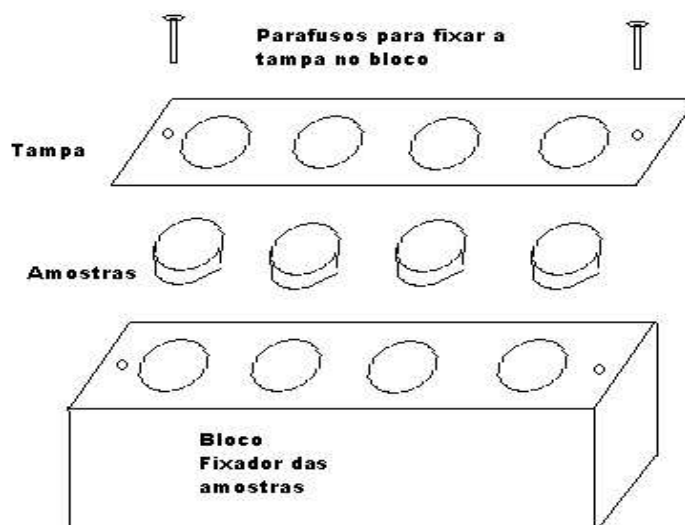


Figura 39 – Desenho do porta-amostras.

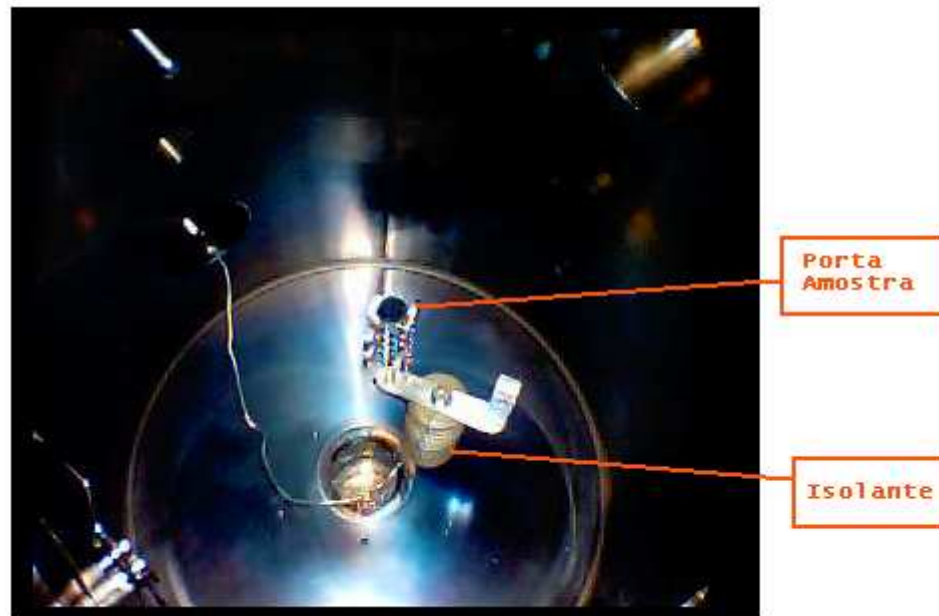


Figura 40 – Fotografia da parte interna do forno, mostrando o porta amostras e o isolante.

### 3.1.6 Implantação Iônica por Imersão em Plasma – (IIP)

Com as amostras posicionadas no porta-amostras, utilizou-se o sistema IIP desenvolvido para Implantação Iônica através do projeto FAPESP de autoria do prof. Dr. Mário Ueda, localizado na Empresa Metrolab em São José dos Campos. A figura 41 mostra o esquema do equipamento utilizado para a implantação iônica e a fotografia da figura 42 ilustra em destaque a câmara pertencente ao sistema.

O sistema de implantação é composto por um reator (câmara) de aço inoxidável com capacidade para 100 litros. Em seu interior encontra-se um porta amostras a ser polarizado e isolado da câmara, onde são colocadas as amostras. O sistema é evacuado por um conjunto de bombas mecânicas e turbomolecular que atinge a pressão de base de  $10^{-5}$  Torr. Os gases são injetados no sistema através de válvulas agulhas e fluxômetro de precisão com entrada para nitrogênio, hidrogênio e argônio controlados em sccm.

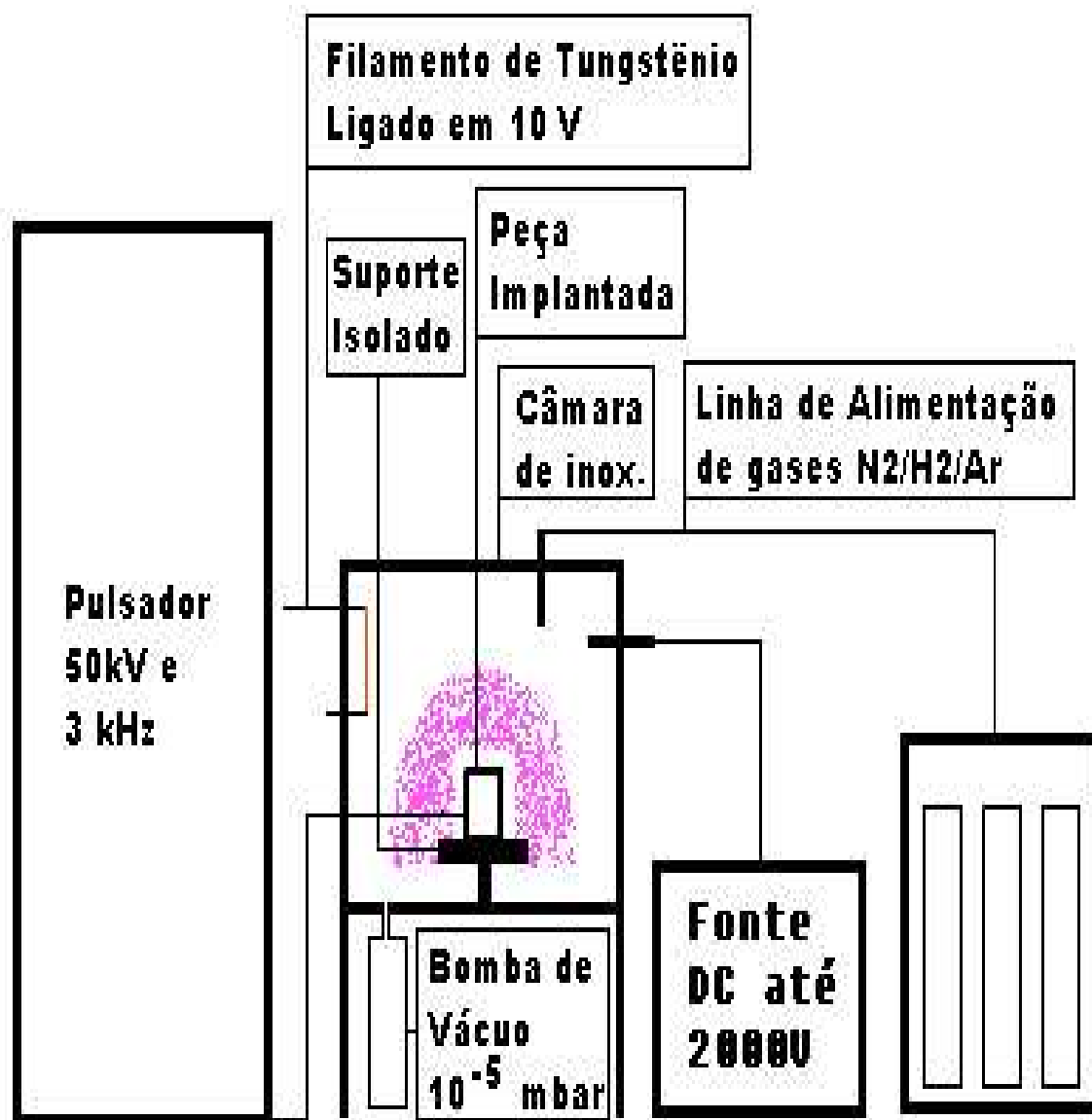


Figura 41 – Esboço do equipamento utilizado para implantação iônica.

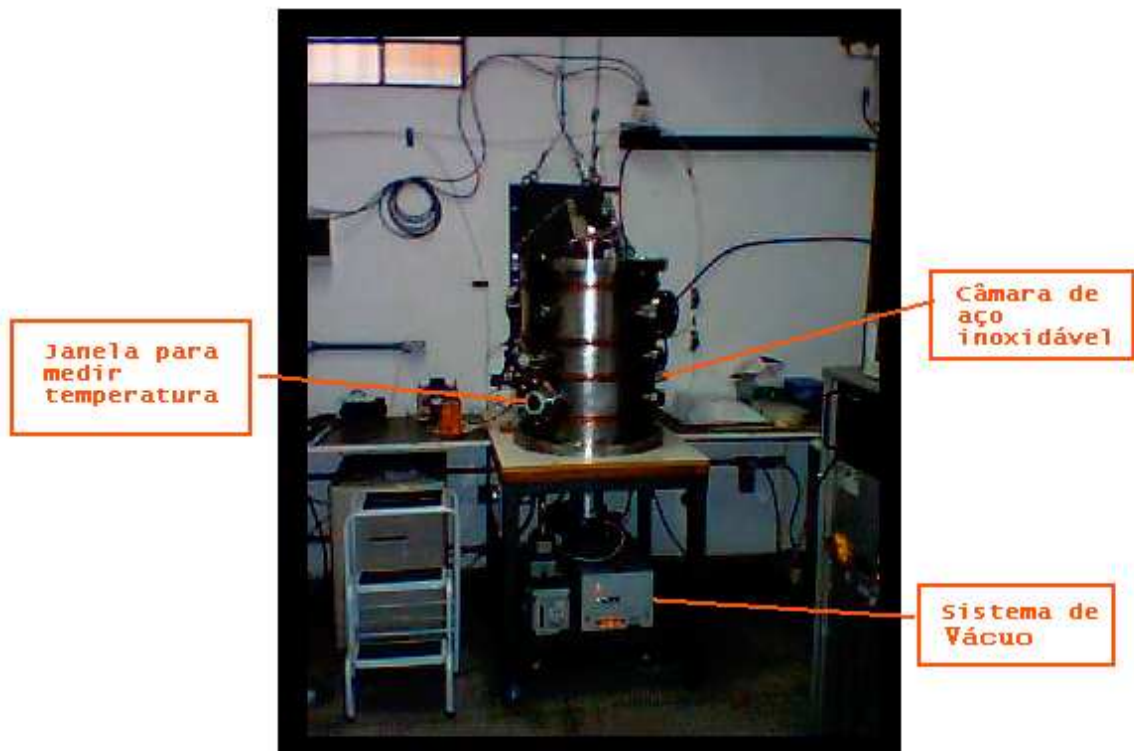


Figura 42 – Fotografia do sistema IIIIP na Metrolab – São José dos Campos.

A pressão no sistema é medida por medidores tipo Pirani de membrana capacitiva e magnetron invertido. A pressão de trabalho foi de  $10^{-3}$  Torr para uma mistura de 50%N<sub>2</sub> e 50%H<sub>2</sub>. O plasma no interior da câmara é gerado por uma fonte de tensão contínua que durante o processo opera em 300 V de tensão e corrente de 0,5 A. Na seqüência, o porta amostras é polarizado com pulso de 10 kV de tensão e frequência de 1,5 kHz com 60µs de duração e 80 mA. O próprio plasma e o bombardeio dos íons são responsáveis pelo aquecimento da amostra.

Os parâmetros utilizados para implantação foram sempre os mesmos como:-

1. Pressão: 2mtorr;
2. Vazão dos gases: 5,8 sccm (50%N<sub>2</sub> e 50% H<sub>2</sub>)
3. Frequência 1,5 a 2 kHz
4. Voltagem: 10 kV(pulsador);
5. Pulso: 60µs;
6. Corrente média: 50 mA do pulsador

Antes de iniciar a implantação foi sempre feito 10 minutos de “sputtering” das amostras com o objetivo de limpar as suas superfície, ou seja, as colisões efetuadas com um elemento químico neutro (gás argônio), arranca da superfície as sujeiras incrustadas como óxidos. Os parâmetros utilizados para o “sputtering” foram:

1. Gás:- Argônio – 6 cm<sup>3</sup>/min;
2. Pressão: 2mtorr;
3. Frequência: 400 Hz;
4. Voltagem: 5 kV;
5. Corrente durante o pulso de 0,1 A;
6. Pulso: 60µs.

O plasma foi formado utilizando uma fonte de Tensão Contínua de 300V e corrente de 0,5 A. Os tempos utilizados para implantação foram variados de 3, 6, 9 e 12 horas e as temperaturas de: 300°C, 330 e 450°C. As figuras 43, 44, 45 e 46 mostram as fotos dos equipamentos utilizados para o processo IIP.



Figura 43 – Fotografia mostrando o pulsador com capacidade para até 50kV negativos e frequência de 3 kHz.

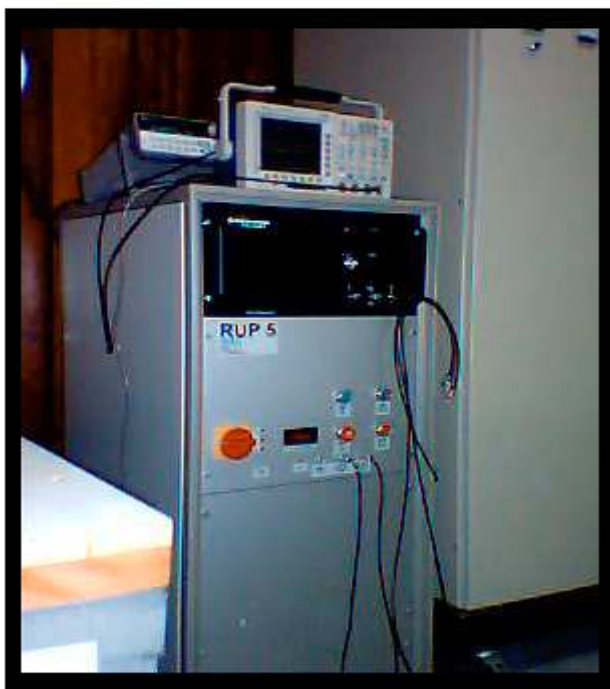


Figura 44 – Fotografia mostrando o painel de controle do pulsador.



Figura 45 – Fotografia mostrando a fonte de tensão contínua DC com capacidade para até 2000V.



Figura 46 – Fotografia mostrando as garrafas de gases contendo argônio e nitrogênio mais o fluxômetro utilizado no controle da vazão dos gases.

### 3.1.7 Caracterização

O aparelho utilizado para medir as durezas neste trabalho, pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica – USP. Trata-se de um durômetro Fischerscope, modelo H100V. Este equipamento permite a aplicação de cargas de 1mN a 1000mN, possui um programa que registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada.

Para as análises da porcentagem atômica de nitrogênio em função da profundidade das amostras, utilizou-se o equipamento da Indústria INA – “Glow Discharge Spectroscopy” – GDS – Modelo GDS 750, fabricante LECO.

As metalografias foram realizadas pela Aços Villares no microscópio “Olympus” – modelo BXSIM. É capaz de apresentar um aumento de até 1000 vezes.

Os ensaios Auger e Coeficiente de Atrito foram feitos através do INPE em laboratórios localizados nos Estados Unidos e Alemanha: SWRI, South West Research Institute, Texas, USA; IIBPMR, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Dresden

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados da seguinte forma:

- Em primeiro lugar é mostrado a evolução da dureza em relação aos tratamentos de implantação realizados;
- Após alcançadas as durezas objetivadas, são realizadas as metalografias com a intenção de observar e verificar a ocorrência das estruturas. Comenta-se então a relação entre dureza e microestrutura de acordo com o processo de implantação realizado quanto ao tempo e temperatura;
- Na sequência apresenta-se a evolução quanto ao teor de nitrogênio versus profundidade de implantação. A profundidade de implantação é a concentração do nitrogênio implantado a partir da superfície em direção ao centro da amostra;
- A seguir os resultados mostrados são referentes a influência do processo IIIP no coeficiente de atrito das amostras. É comentado e relacionado esse efeito com os dados já apresentados;
- Por último é relatado o processo mais longo nesse trabalho de 12 horas.

### 4.1 Dureza Superficial em função do Tempo e Temperatura de Implantação

Ao iniciar as implantações iônicas por imersão em plasma, teve-se como objetivo encontrar os melhores parâmetros de processo de maneira a oferecer uma dureza superficial de pelo menos 1000 Vickers, por ser essa dureza praticada para ferramenta de desgaste. A figura 46 apresenta os resultados de dureza Vickers obtidos em um experimento com duas temperaturas de trabalho. As durezas se apresentam em dois patamares, mais baixa e mais elevada. As durezas menores foram obtidas com temperatura de exposição de 300°C e as mais elevadas em temperatura de exposição de 450°C. Os tempos de exposição foram de 3, 6 e 9 horas. (Para a temperatura de 300°C foi utilizado um tempo adicional de 12 horas de exposição, cujo resultado serão comentados adiante), e uma tensão de 10kV, pulso de 60  $\mu$ s, corrente de 80mA e pressão de  $2 \cdot 10^{-3}$  torr. A mistura gasosa utilizada foi de 50% nitrogênio e 50% de hidrogênio com vazão total de 5,6 sccm.



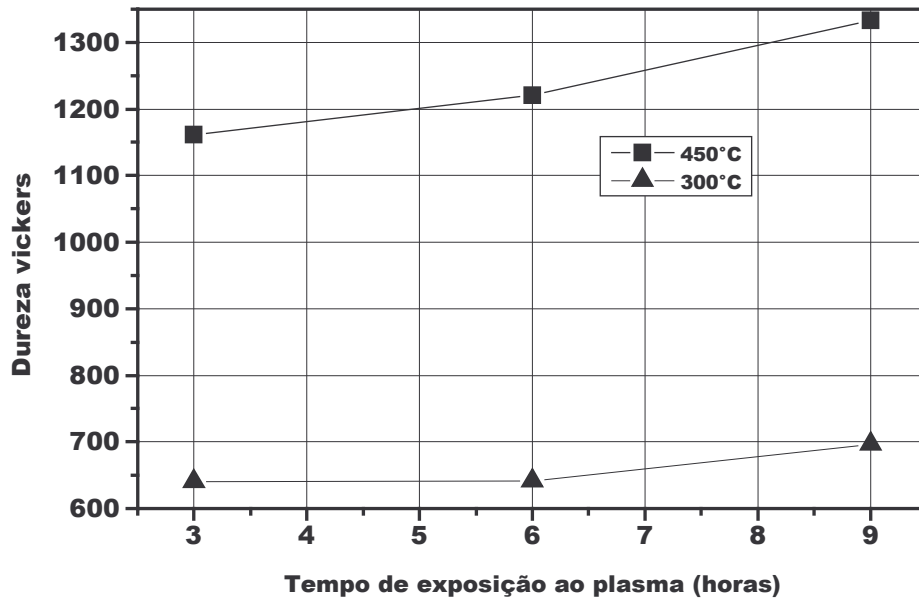


Figura 47 – Dureza Vickers das peças implantadas em função do tempo de exposição e da temperatura de tratamento.

A frequência praticada para o experimento com 300°C foi de 1500 Hz, e para a experiência com temperatura de 450°C a frequência utilizada foi de 2000 Hz. Este aumento de frequência foi necessário devido a necessidade da elevação da temperatura na peça implantada.

O acréscimo de temperatura em função da frequência é conhecido através da equação (38) dada por, (ANDERS; A., 2000).

$$\Delta T \approx \frac{I.V.\Gamma.f.T_i}{(1+\gamma).M_i.c_p} \quad (38)$$

Sendo:

I – Corrente

V – Voltagem de pico

$\Gamma$  – Largura do pulso

f – Frequência

$T_i$  – Tempo de Implantação

$\gamma$  – Emissão de elétrons secundários

$M_i$  – Massa da amostra

$c_p$  – Calor específico da peça

Como a frequência e a corrente dada na equação (38) são diretamente proporcionais à elevação da temperatura (equação 38), aumentando o tempo da corrente através da peça e a frequência, ocorrerá aumento da temperatura. A figura 47 mostra o grande aumento da dureza em função da temperatura, chegando a 1375 Vickers com 9 horas de exposição na temperatura de 450°C.

Utilizando os mesmos parâmetros de implantação para as temperaturas de 300°C e 450°C e procurando encontrar qual a faixa de temperatura que atingisse dureza acima de 1000 Vickers, realizou-se uma outra implantação com uma temperatura ligeiramente maior de 300°C, ou seja de 330°C com tempo de exposição de 3 e 6 horas. A figura 48 mostra os resultados encontrados. Observa-se que em tempo de exposição de 3 horas a dureza foi muito pouco acrescida, sendo bastante aumentada quando o tempo foi elevado por mais 3 horas, atingindo o valor esperado de dureza.

Os resultados apresentados sobre a elevação das durezas, mediante o tratamento IIP podem ser explicadas da seguinte maneira. A colisão dos íons na superfície da peça com uma grande energia, concorre para diminuir a mobilidade dos átomos devido a multiplicação da quantidade de discordâncias, diminuindo os vazios entre os átomos e como consequência a elevação da dureza. Em processos convencionais de nitretação como o caso dos banhos de sais e gás, por serem processos exclusivamente baseados em difusão, não se alcança valores de dureza tão elevados para temperaturas de tratamento dessa magnitude, por faltar energia de impacto dos íons nesses processos. Este ambiente de colisão oferecido pelo processo IIP faz aumentar a

dureza superficial, dificultando com isto a difusão para o interior do material resultando em espessura de camada implantada fina, principalmente em baixas temperaturas, onde o equilíbrio químico para o processo de formação de precipitados fica longe de ocorrer.

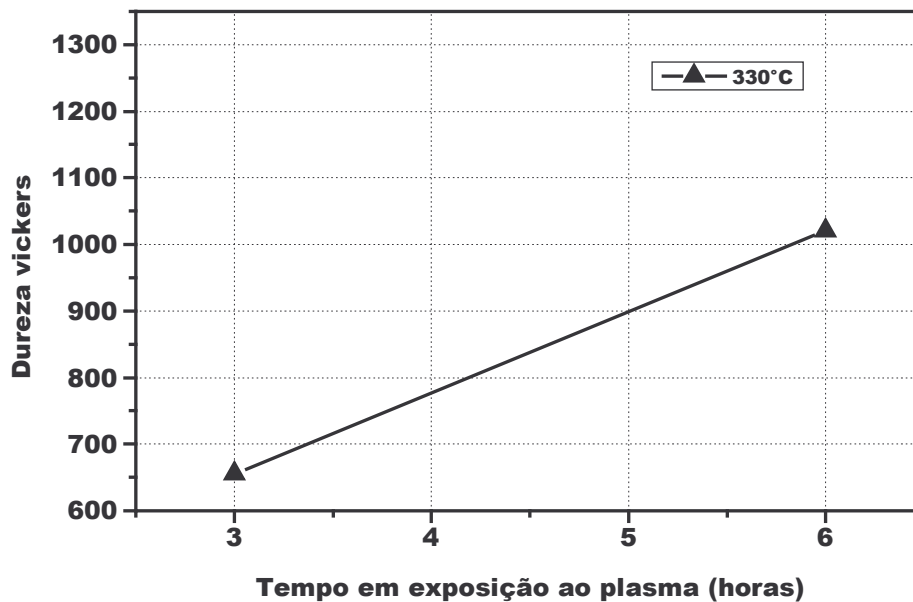


Figura 48 – Dureza superficial para tempos de exposição de 3 e 6 horas no processo de plasma por imersão em temperatura de 330°C.

#### 4.2 Estrutura do Aço em Função do Tempo de Exposição e da Temperatura Alcançada

As figuras 49, 50 e 51 mostram as estruturas metalográficas encontradas de acordo com os tempos de exposição na temperatura de 450°C. Estas metalografias foram feitas a partir da seção transversal das amostras, ou seja, as amostras foram cortadas ao meio, sendo a superfície preparada para análise após o corte das amostras preparadas. Portanto a metalografia retrata a estrutura central das amostras. O lado esquerdo mostra a região superficial e o direito a central.

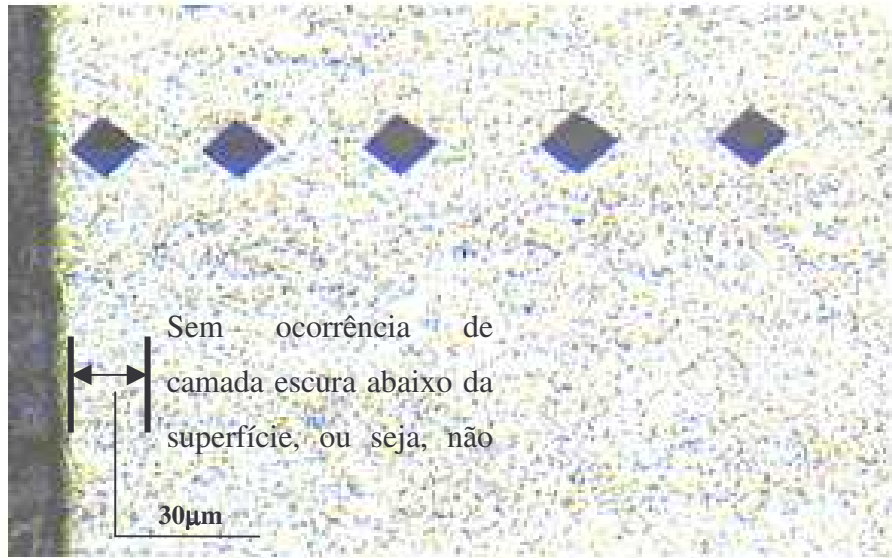


Figura 49 – Metalografia com 200 vezes de aumento do aço H13 implantado por um tempo de 3 horas, com as impressões da indentação.

A metalografia apresentada na figura 49 mostra o aço H13 implantado por 3 horas na temperatura de 450°C com atmosfera de 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio. Não se observa qualquer aumento de dureza na impressão da indentação abaixo da superfície, apesar da dureza superficial neste caso ser de 1170 Vickers. Portanto conclui-se que a camada implantada neste caso é bastante fina. O tempo de exposição de 3 horas não foi suficiente para formar precipitados visível ao microscópio, apenas ocorreu aumento de dureza devido ao fato do nitrogênio possuir elevada energia cinética e ocupar os espaços vazios intersticiais internamente na estrutura do aço. A condição de não equilíbrio é oferecida por pouco tempo de exposição e pela baixa temperatura, dificultando a mobilidade dos átomos na matriz.

As figuras 50 e 51 apresentam metalografias do mesmo experimento praticado com tempos de exposição um pouco maior ou seja, por 6 horas na figura 50 e 9 horas para figura 51, o restante dos parâmetros foram os mesmos do processo utilizado para implantação de 3 horas.

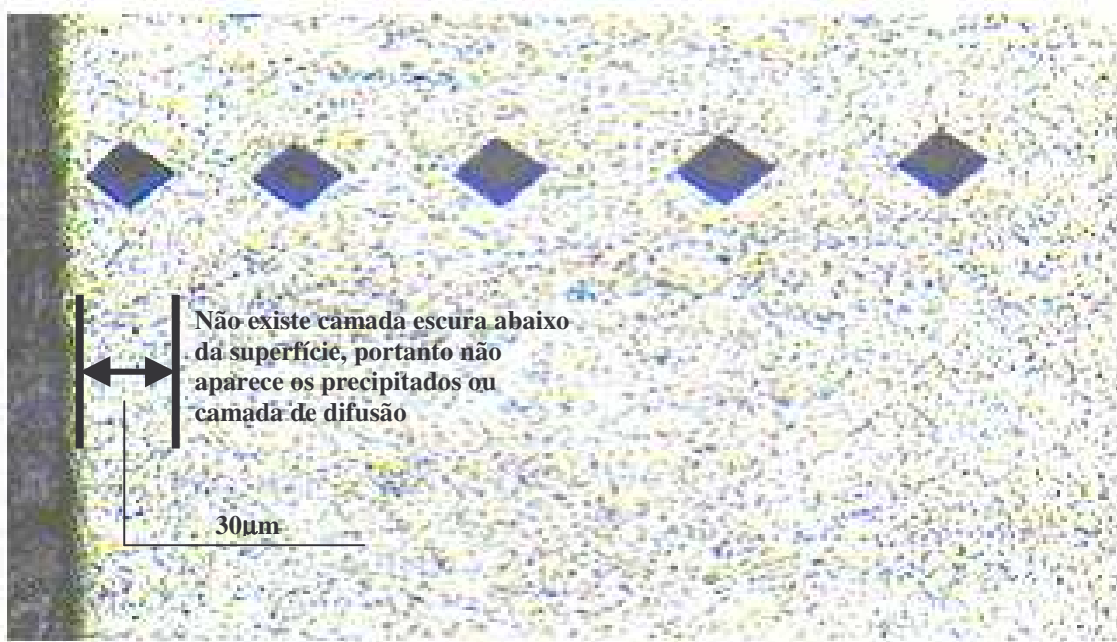


Figura 50 – Metalografia da amostra implantada por um período de 6 horas em temperatura de 450°C.

Fazendo uma comparação detalhada das metalografias, percebe-se que na figura 50 a indentação logo abaixo da superfície está ligeiramente menor em relação às outras e que a indentação da figura 49 está um pouco menor que da figura 49. Isso significa que a dureza nessa região está bem maior, e também nota-se que abaixo da superfície na figura 51 a região é mais escura, pode-se dizer de uma forma degrade. Essa parte escura degrade são os precipitados que ocorrem devido a implantação de nitrogênio, é a região conhecida como camada de difusão. Em nenhuma das metalografias apresentadas aparece uma faixa branca na superfície como mostrado nas figuras 8 e 9. Esta faixa branca é o que conhecemos como a camada branca ou de compostos.

A figura 52 mostra a metalografia da amostra implantada por um tempo de 6 horas em temperatura de 330°C. Observa-se que aparece apenas a estrutura do material, não revelando a camada branca e nem a de difusão.

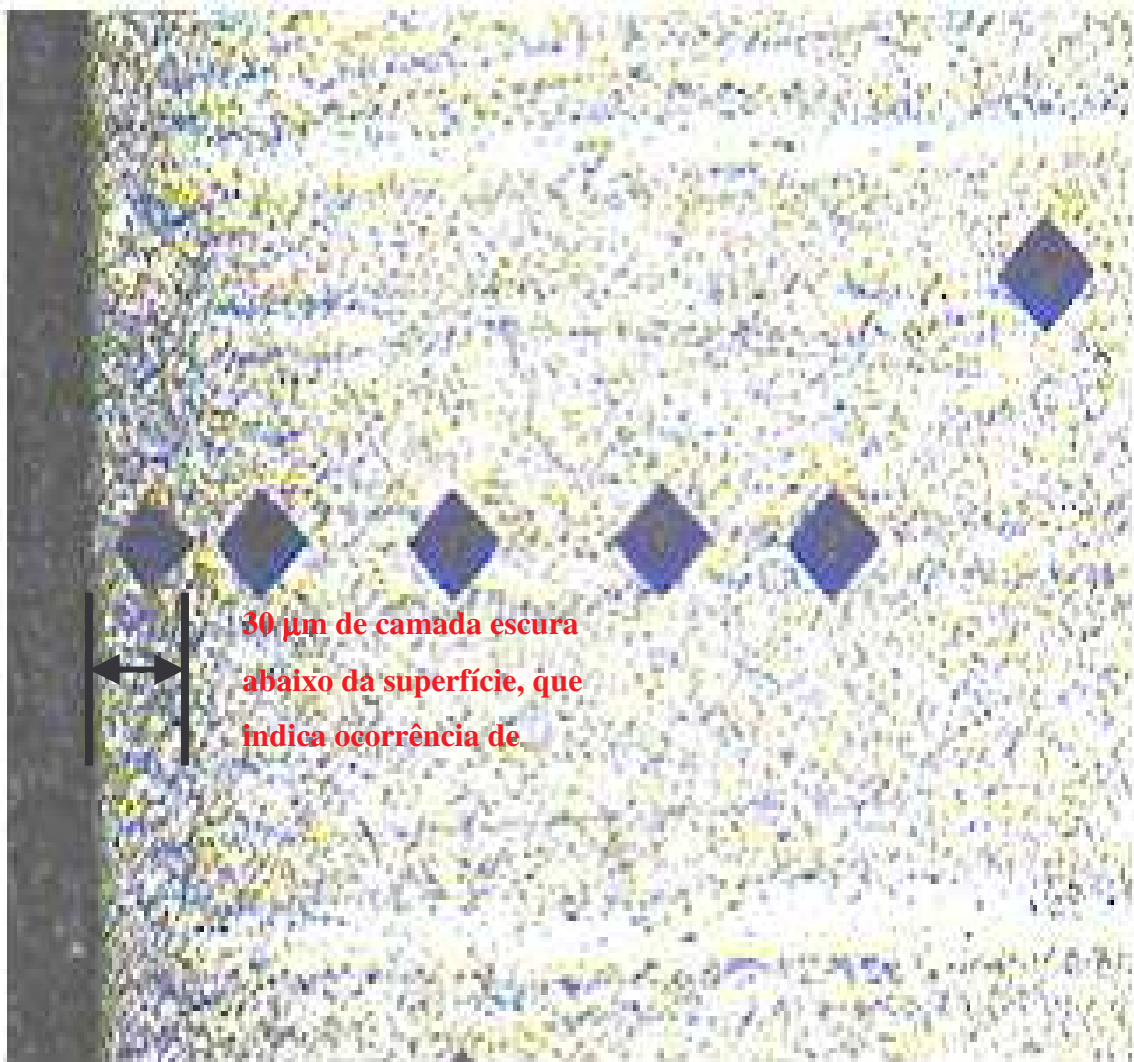


Figura 51 – Metalografia com aumento de 200 vezes, apresentando uma amostra implantada por um período de 9 horas em temperatura de 450°C. Mostra 30  $\mu\text{m}$  de camada de difusão com dureza de 851 Vickers na região indentada.

A dureza encontrada foi de 1020 Vickers neste experimento (6 horas de exposição mais temperatura de 330°C), bem superior ao outro experimento realizado com temperatura de 300°C com o mesmo tempo de exposição.

Acredita-se, como discute a literatura (EDENHOFER, B., 1974), que a alta tensão utilizada na implantação, causando alta taxa de “sputtering”, é uma das razões para a não ocorrência da camada

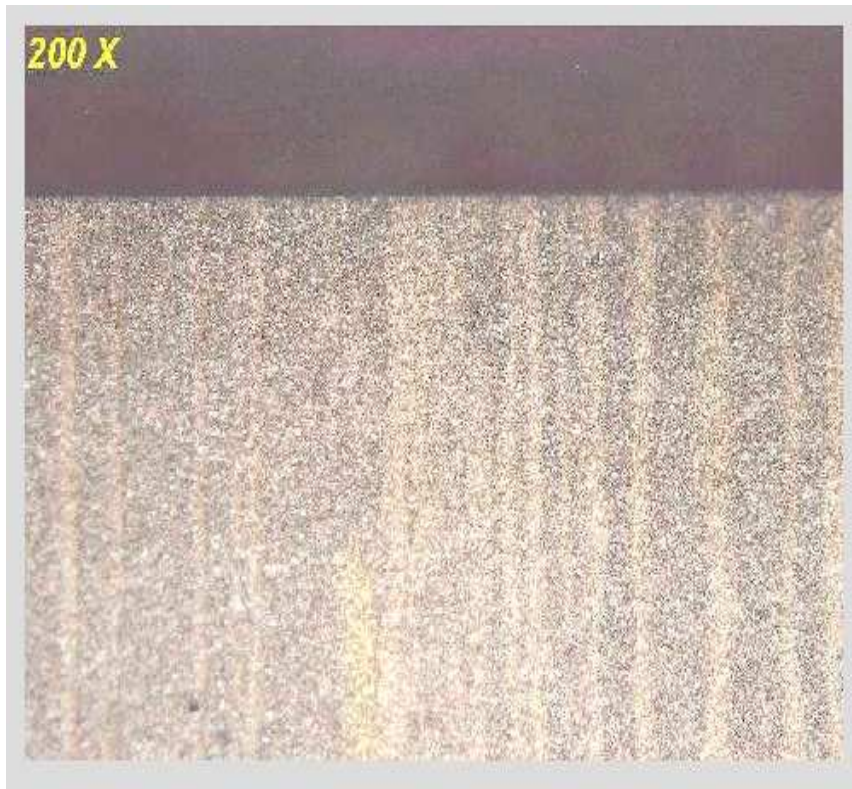


Figura 52 – Micrografia de uma amostra implantada por um tempo de 6 horas pelo processo a plasma por imersão – IIIP.

branca. Pode-se completar esta análise entendendo que quanto mais alta a taxa de “sputtering” menos chances se tem para os nitretos de ferro formados no plasma se condensarem na superfície da peça por muito tempo por receber bombardeamento de íons muito mais intensos. Isto propicia uma diminuição na concentração de nitrogênio na superfície da peça à medida que se tem maior “sputtering”. Também em outro trabalho (PESSIN; M. et al., 2000), relata que à medida que se altera o fator de trabalho  $\tau$ , definido pela equação (6), torna-se possível um controle efetivo sobre o aquecimento do material durante o tratamento e sobre a potência eficaz aplicada ao corpo de prova, otimizando a reatividade do plasma. Desta forma é possível controlar indiretamente a profundidade de difusão do nitrogênio no material, além de minimizar eventuais degradações da microestrutura original e evitar danos causados por arcs. À medida que se diminui o fator de trabalho, aumenta-se o tempo de descanso e a voltagem, ou seja, aumenta a taxa de ‘sputtering’, minimizando assim a tendência de formação da camada branca. Nesse trabalho utilizou-se um

fator de trabalho de 0,16, bem menor que 0,25 utilizado por Michele e outros (PESSIN; M. et al., 2000).

A espessura da camada de difusão observada ao microscópio mostrada na figura 51 é de 30  $\mu\text{m}$  com ocorrência de precipitados (parte escura abaixo da superfície). As figuras 49, 50 e 52 não apresentaram esta região escura abaixo da superfície, que representa a ocorrência de precipitados. Não se percebe na micrografia com aumento de 200 vezes qualquer mudança na estrutura destas amostras. Estas observações confirmam que para o processo IIP, a camada implantada em temperaturas menores que os processos convencionais, baseiam-se apenas na energia cinética dos íons que para atingirem uma determinada profundidade depende das colisões elásticas e das colisões inelásticas. Difere dos outros processos convencionais que praticam temperaturas mais elevadas, pois são regidos praticamente pelo processo de difusão. Uma das grandes características do processo IIP é a elevação da concentração do elemento implantado na superfície, promovendo uma dureza elevada vista na figura 47, e a não formação das fases nitretos devido a pouca mobilidade do nitrogênio na estrutura promovida por temperaturas menores e a alta taxa de “sputtering”, deslocando o equilíbrio químico de reação. Esse fato é comprovado através da figura 53, que mostra a concentração de nitrogênio ser bem semelhante para as amostras implantadas em 3 e 6 horas, exceto para o tempo de 9 horas de exposição, onde ocorreram os precipitados. Assim houve um tempo que se pode dizer de incubação para formar os precipitados que é função da concentração, tempo e temperatura. Nesse caso a força motora para formação dos precipitados pode ter sido a elevada concentração de nitrogênio e o tempo bastante elevado de exposição de 9 horas.

### **4.3 Conteúdo de Nitrogênio ao Longo das Amostras Implantadas**

A figura 53 mostra a concentração de nitrogênio em função da distância implantada ao longo do interior da peça.

Observa-se que a concentração do nitrogênio na figura 53 é bem elevada na superfície. Para 9 horas de exposição foi a maior concentração encontrada em torno de 29% de nitrogênio, apresentando valores menores em tempos de exposição de 6 horas e 3 horas, que resultaram praticamente nos mesmos níveis. Esta alta concentração de nitrogênio na superfície é que



possibilita a alta dureza obtida. A figura 54 mostra uma análise de nitrogênio na superfície pelo processo Auger para o tempo de exposição de 6 horas e temperatura de 330°C, nota-se através desse gráfico que realmente a porcentagem de nitrogênio superficial é bastante elevada. Para o mesmo processo de 6 horas de exposição também verifica-se a dureza na região superficial através da figura 55

A dureza mostrada na figura 55 é dada em GPa, compara dois tipos de amostras uma implantada através do processo IIP e outra sem implantação, ou seja, a amostra apenas com tratamento de têmpera e revenimento.

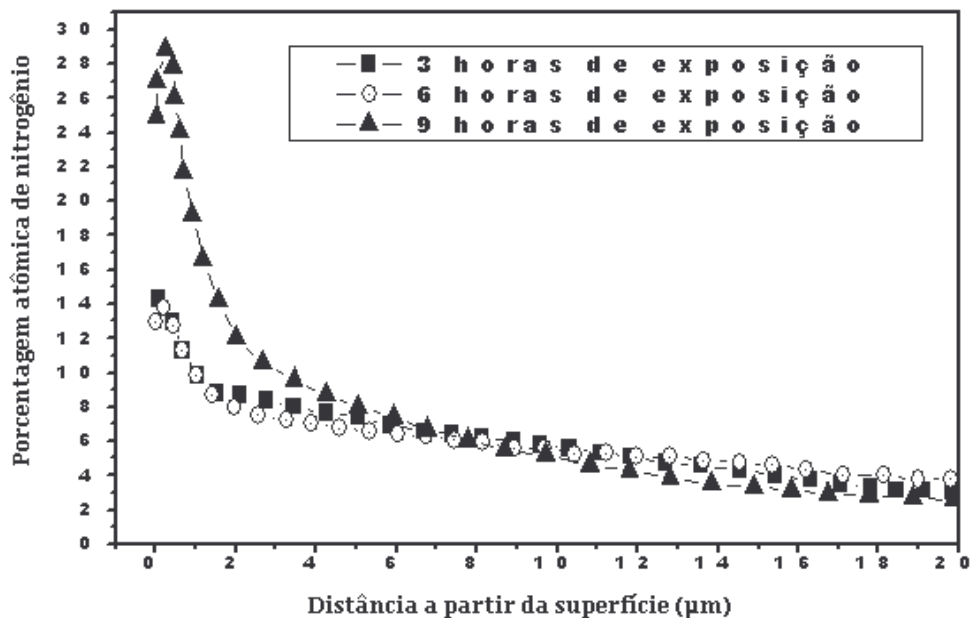


Figura 53 – Concentração de nitrogênio atômico implantado a partir da superfície da peça.

De acordo com Franco Jr., (FRANCO; JR. A. R.; GARZON-OSPINA; C. M.; TSACHPTSCHIN; A. P., 2003), o decréscimo de dureza a partir da superfície acompanha a porcentagem de nitrogênio implantada. Portanto através das curvas da figura 53 é possível inferir o perfil de dureza esperado.

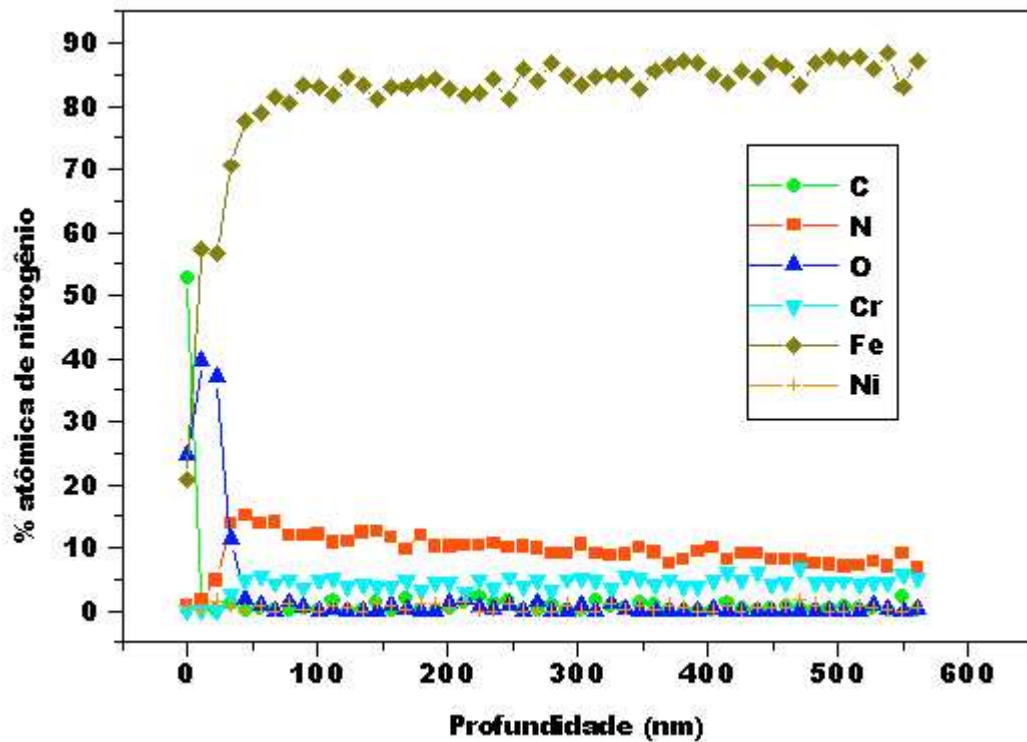


Figura 54 – Espectrometria de eletron por emissão Auger. Mostra o perfil de concentração do nitrogênio para uma amostra exposta por 6 horas em atmosfera de plasma com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 330°C.

A dureza apresentada na amostra implantada é pelo menos 100% maior que a não implantada. Percebe-se também que a dureza persiste no sentido tansversal da peça, ou seja para dentro da peça. Para comparação a dureza da peça não implantada é de 500 HV equivalente a 7 GPa, portanto podemos entender em função da figura 54 que para as amostras implantadas a dureza em Vickers esta na ordem de 1000 Vickers, que é uma dureza relativamente alta para temperatura de 330°C

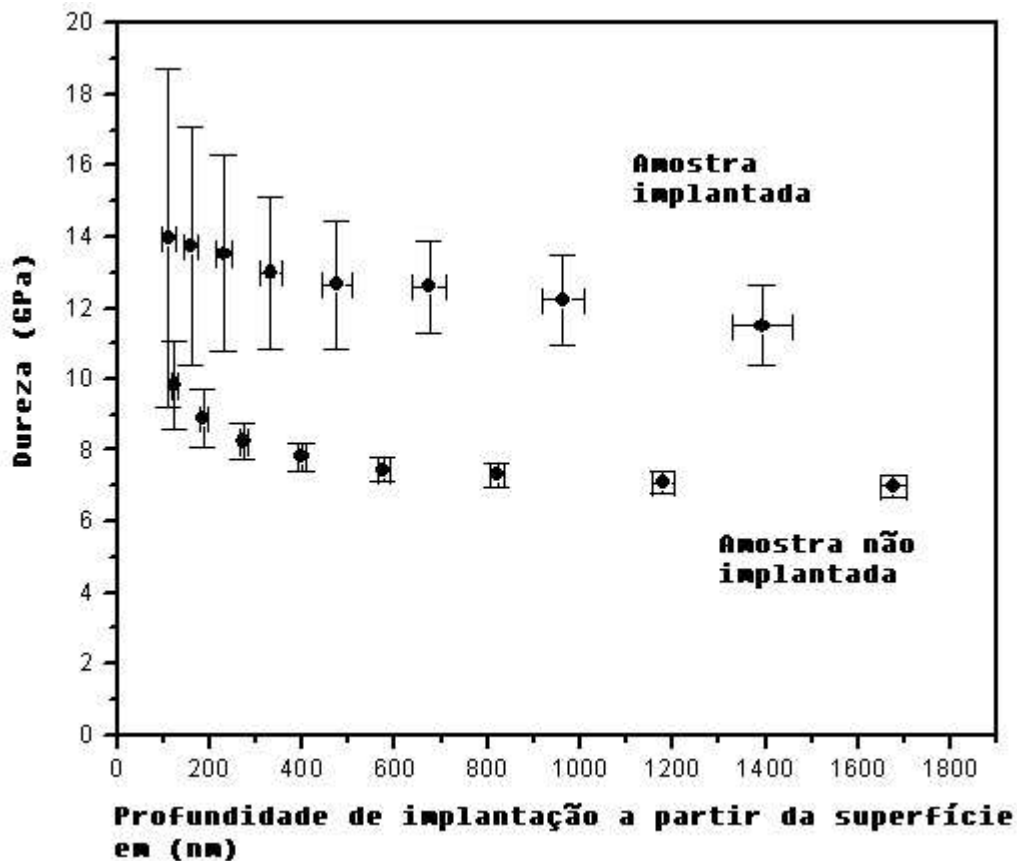


Figura 55- Comparação entre dureza superficial entre amostras implantadas e amostras não implantadas em GPa. A amostra não implantada apresenta dureza de 500 HV.

A figura 56 apresenta os melhores resultados de concentração de nitrogênio em função da profundidade para todos os experimentos realizados. O melhor resultado ficou para o tempo de 9 horas e 450°C de temperatura, onde obteve-se uma pronunciada camada de difusão visível a análise microscópica. Os tempos menores apresentaram apenas dureza elevada na superfície, sem a presença da camada de difusão. Esses gráficos mostram o perfil de tratamento que se obtém através do processo IIP, uma camada fina com dureza bastante elevada, acima dos processos convencionais, que não alcançam qualquer tipo de modificação na estrutura em temperaturas abaixo de 450°C, como Banho de sais e gás.

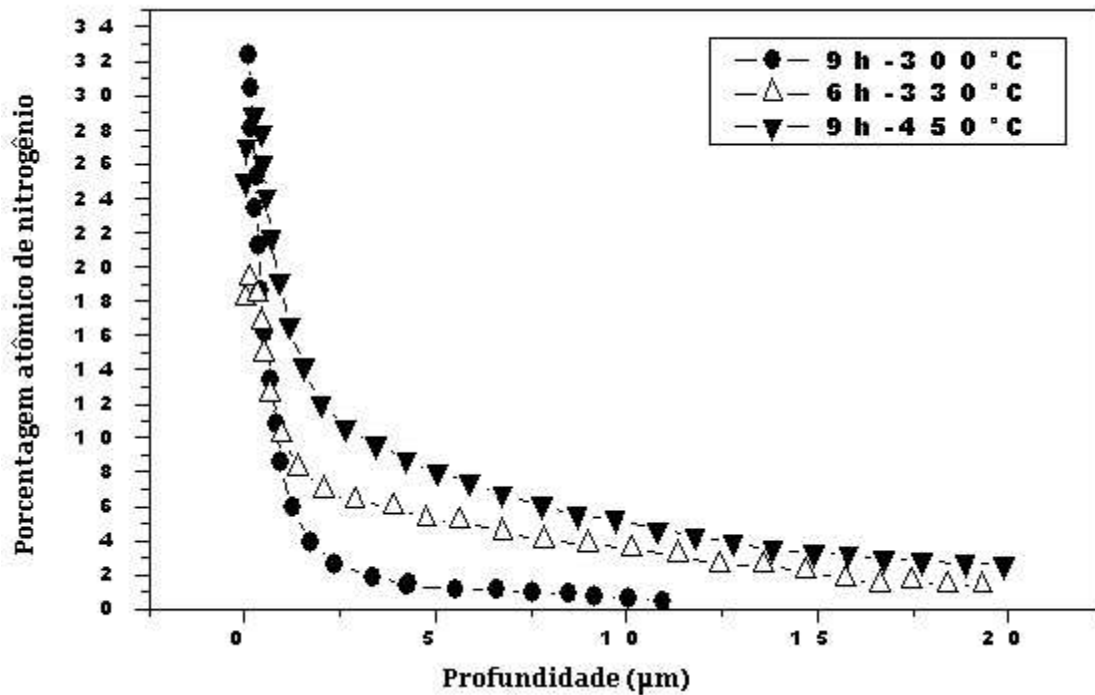


Figura 56 – Comparação entre os melhores resultados obtido entre os experimentos realizados.

Retornando a figura 48 observa-se que a temperatura mínima para o processo IIP para o caso do aço H13 é de 330°C. Para temperaturas menores que essa, o tempo de exposição ao plasma para se alcançar durezas na ordem de 1000HV torna-se muito elevado, encarecendo o processo. Logo pode-se dizer que a temperatura de 350°C seria uma temperatura mínima recomendada.

#### 4.4 Coeficiente de Atrito

Uma caracterização muito importante do processo IIP é quanto ao coeficiente de atrito verificada através do sistema pino sobre disco. O processo de implantação por resultar em durezas elevadas na superfícies com um mínimo de porosidade superficial, devido ao processo de colisão entre os átomos implantados e a superfície da peça, oferece baixo coeficiente de atrito, conforme mostra a figura 57. Para este sistema pino sobre disco utilizou-se um pino de alumina, velocidade de 5,12 cm/s do disco, sem lubrificação, temperatura ambiente de 25°C e uma carga

de 100 gm. É bastante fácil de perceber a grande diminuição no coeficiente de atrito nas primeiras revoluções.

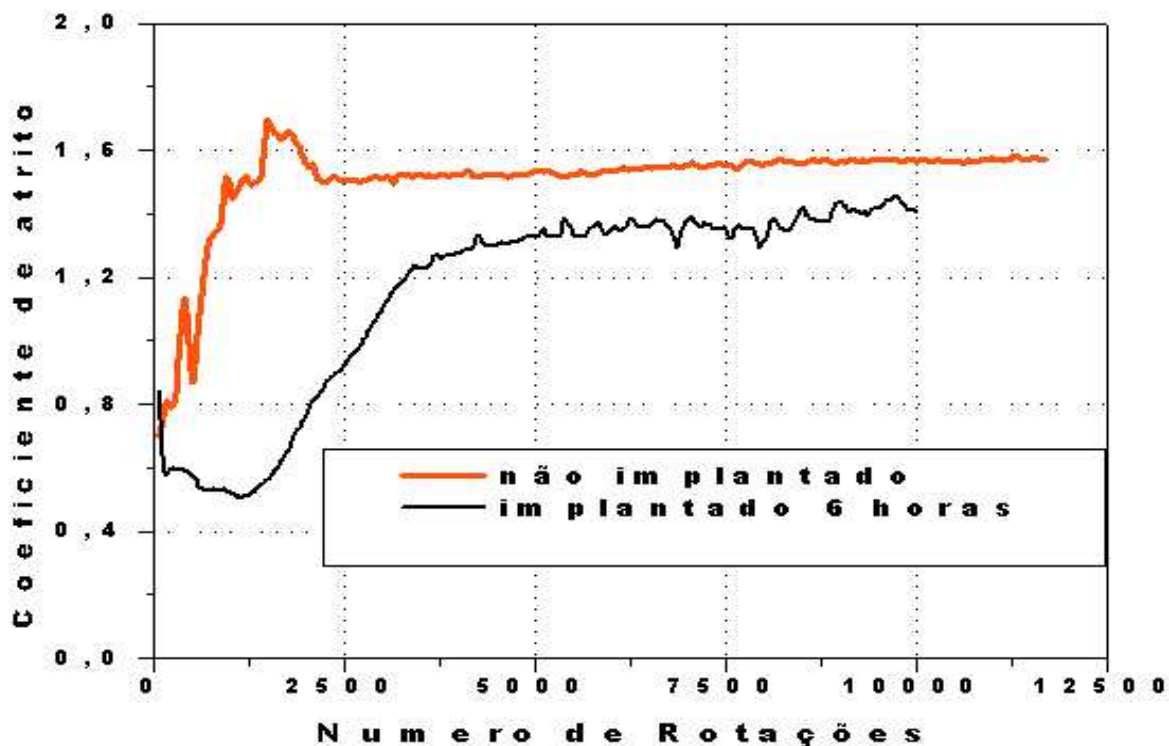


Figura 57 – Comparação entre o coeficiente de atrito de uma amostra de aço H13 implantada e outra não implantada. O tempo de exposição da amostra implantada foi de 6 horas com 50% nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 330°C.

Além do teste do pino sobre disco, também foi realizado o perfil da superfície de desgaste do aço implantado e não implantado. O perfil de desgaste onde ocorre aglomeração de partículas na superfície é o indesejado por dificultar o trabalho da ferramenta de corte. O melhor resultado ocorre quando as partículas se soltam da superfície, partindo-se e não aglomerando nas ferramentas, o perfil para esse tipo de desgaste é um sulco formado na região de desgaste.

A figura 58 apresenta o perfil de desgaste para o aço H13 não implantado. Observa-se na linha de cor preta em zero ansgstron elevações que representam aglomeração de partículas na superfície durante o processo de desgaste no teste pino-disco..

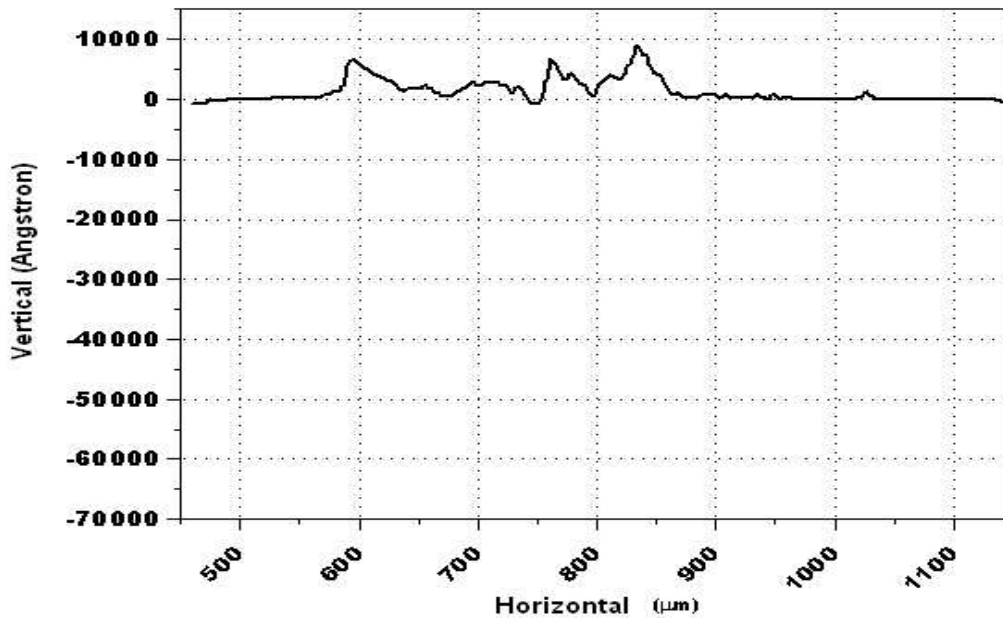


Figura 58 – Perfil de desgaste superficial de um aço H13 não implantado.

Na figura 59 observa-se o perfil de desgaste do aço H13 implantado. A diferença entre os dois perfis é o sulco formado na região de desgaste. O sulco formado indica que o material seria arrancado da superfície pela ferramenta de corte devido a grande elevação de dureza nesta região, alcançado pelo processo de implantação.

Em testes de laboratório utiliza-se amostras polidas para ensaio metalográfico, da mesma forma que se utilizou para preparar as metalografias das figuras 49 a 52. Para mostrar a melhora na resistência a abrasão de metais e suas ligas, basta notar a facilidade na preparação das amostras implantadas. Para conferir essa propriedade de melhora da superfície usualmente utiliza-se o sistema de pino sobre disco, seguido de teste de perfilometria. O mecanismo primário para melhorar a resistência ao desgaste é a resistência superficial resultante da formação de precipitado de segunda fase na região perto da superfície. Nesta região existe um grande volume de precipitados dispersos na matriz. A fração volumétrica de precipitados varia com a profundidade abaixo da superfície de acordo com o perfil de concentração atômica das espécies implantadas. A alta dureza dos precipitados melhoram significativamente a resistência

superficial. Adicionalmente aos precipitados os campos tensionados ao redor destes precipitados também auxiliam na resistência superficial. A introdução de uma fração volumétrica de espécies implantadas altera drasticamente a química da superfície. Este processo normalmente é acompanhado por um decréscimo no coeficiente de atrito conforme mostrado na figura 57. A figura 58 ilustra o perfil de um material após ter sido realizado teste de desgaste no aço H13 sem a implantação, existe neste caso uma tendência de desgaste adesivo, que é uma aderência das partículas na superfície na ferramenta de corte. Essa aderência diminui a velocidade de corte do material, diminuindo a produtividade.

O processo IIP transforma a tendência do desgaste adesivo para abrasivo com uma maior perda de material. Com esta transformação na maneira de desgaste da ferramenta ela torna-se livre da aderência das partículas em sua volta. A figura 59 mostra o exemplo de um perfil de desgaste abrasivo, onde forma-se um sulco na região do desgaste.

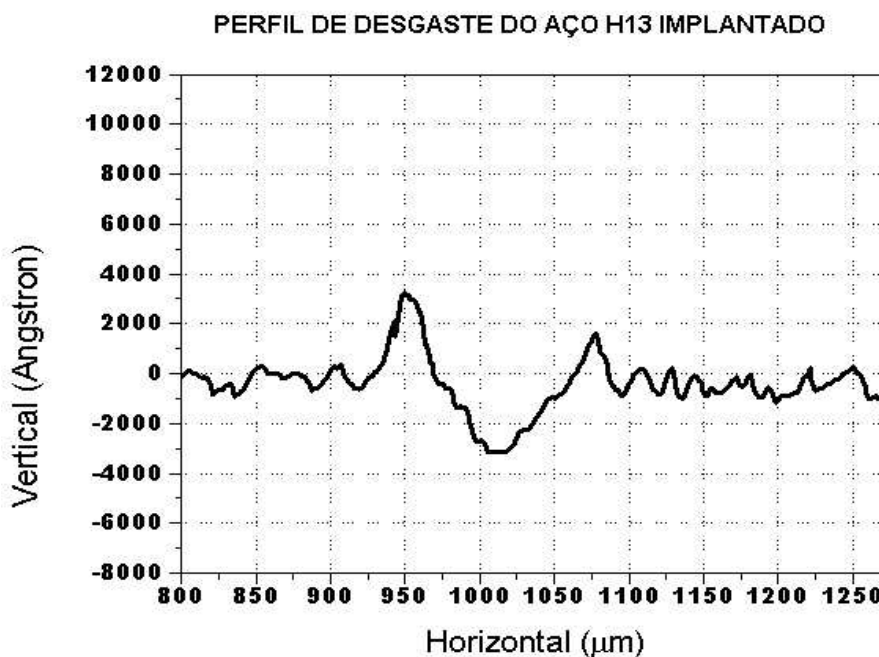


Figura 59 – Perfil de desgaste do aço H13 implantado através do perfilômetro, enfatizando o perfil de desgaste abrasivo.

#### 4.5 Tempo de Exposição de 12 horas em Temperatura de 300°C

Considerando o processo de implantação iônica realizado com um tempo de exposição de 12 horas nas condições de pulso 60  $\mu$ s, voltagem negativa do pulsador de 10kV, atmosfera do plasma com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio, pressão de  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr e temperatura de 300°C, obteve-se um resultado bem inferior em se tratando da concentração de nitrogênio para o interior da amostra a partir da superfície como mostra a figura 60 obtida por AES. Se compararmos a figura 60 com a figura 54 verifica-se que na figura 60 o teor de nitrogênio é bem menor a partir de 350 nm para o caso do tempo de exposição de 12 horas em 300°C de temperatura. Observa-se na figura 60, através da espectroscopia Auger uma resolução muito maior que na figura 62 obtida pelo GDS, no qual mostra que a queda do teor de nitrogênio não é tão acentuada como apresenta a figura 62.

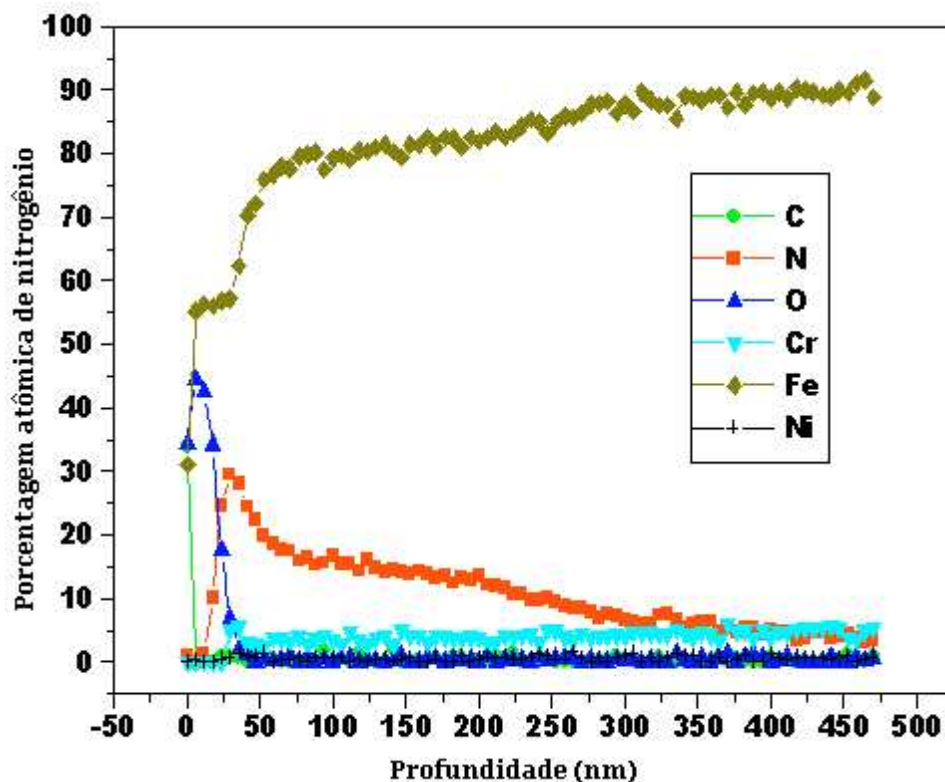


Figura 60 – Espectrometria de elétron por emissão Auger. Mostra o perfil de concentração do nitrogênio para uma amostra exposta por 12 horas em atmosfera de plasma com 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio em temperatura de 300°C.



A figura 61 mostra a evolução da dureza ao longo desta exposição de 12 horas, contando a partir de 3 horas. O resultado de dureza superficial em Vickers foi se elevando a medida que o tempo de exposição aumentou.

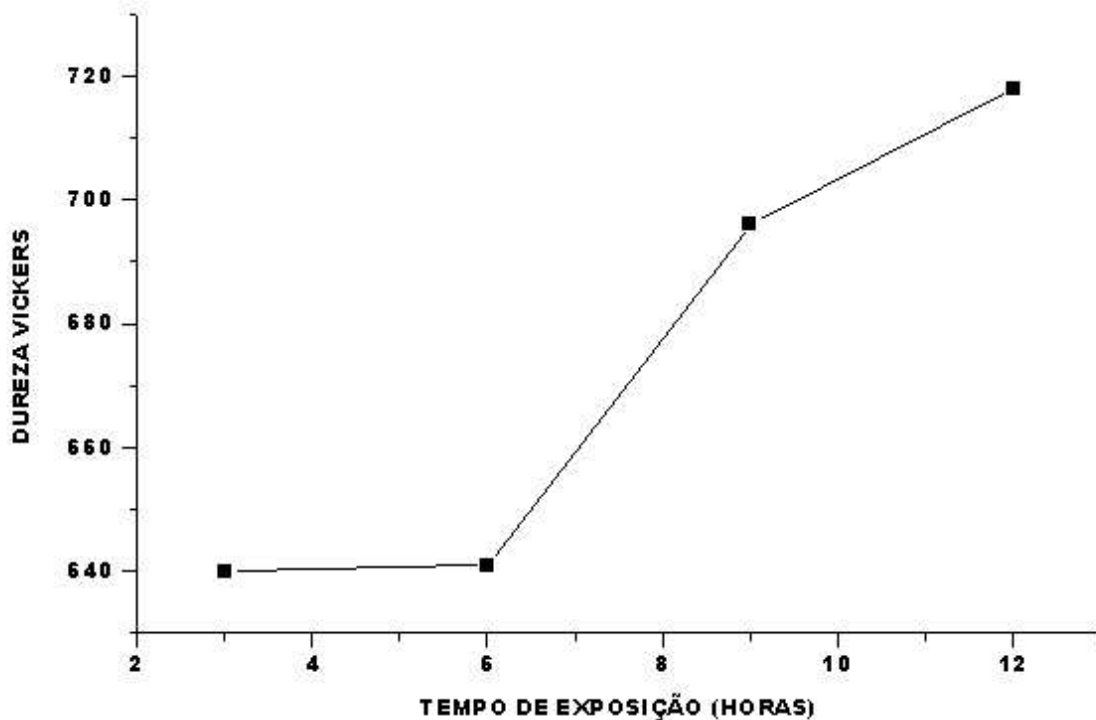


Figura 61 – Dureza em para implantação a plasma por 3, 6, 9 e 12 horas em temperatura de 300°C com 50% nitrogênio e 50% de hidrogênio.

Este processo assim passa a ser um processo baseado em colisões dos íons energeticamente capazes e sua concentração eleva-se à medida que os íons de nitrogênio conseguem aumentar seu caminho médio entre os átomos da peça implantada em função das colisões elásticas e inelásticas com uma contribuição menor de difusão. Pelo fato do processo, IIP ter sido realizado em baixa temperatura o processo de elevação da concentração do nitrogênio por difusão torna-se menor.

Para a concentração de nitrogênio ao longo do processo de implantação ser o menor com o tempo maior de exposição de 12 horas, é possível que em um determinado momento a superfície tornou-se muito saturada em átomos de nitrogênio por estar com todos os interstícios preenchidos por íons. Assim pela falta de difusão os átomos de nitrogênio não possuem mobilidade suficiente para continuar para o interior da amostra, saturando a superfície e não

permitindo mais um aumento de espessura da camada implantada. As seguidas colisões através do processo de “sputtering” superficial, pode não contribuir mais para o aumento da camada, podendo até arrancar os átomos previamente ancorados pela quantidade de colisões oferecidas. Pode-se então perceber que em temperaturas muito baixas de implantação, parece ocorrer um tempo ótimo de exposição e a partir desse tempo não se obtém mais aumento de camada, devido os átomos não conseguirem se aprofundar mais para o centro do material, podendo com o processo de “sputtering” ocorrer um desarranjo na superfície, prejudicando as propriedades superficiais. A figura 62 mostra o perfil de penetração do nitrogênio obtido por GDS para o interior da amostra. Como sua resolução é muito menor que a espectrometria “Auger”, o perfil do nitrogênio parece ter uma queda de concentração bem forte nas primeiras camadas superficiais.

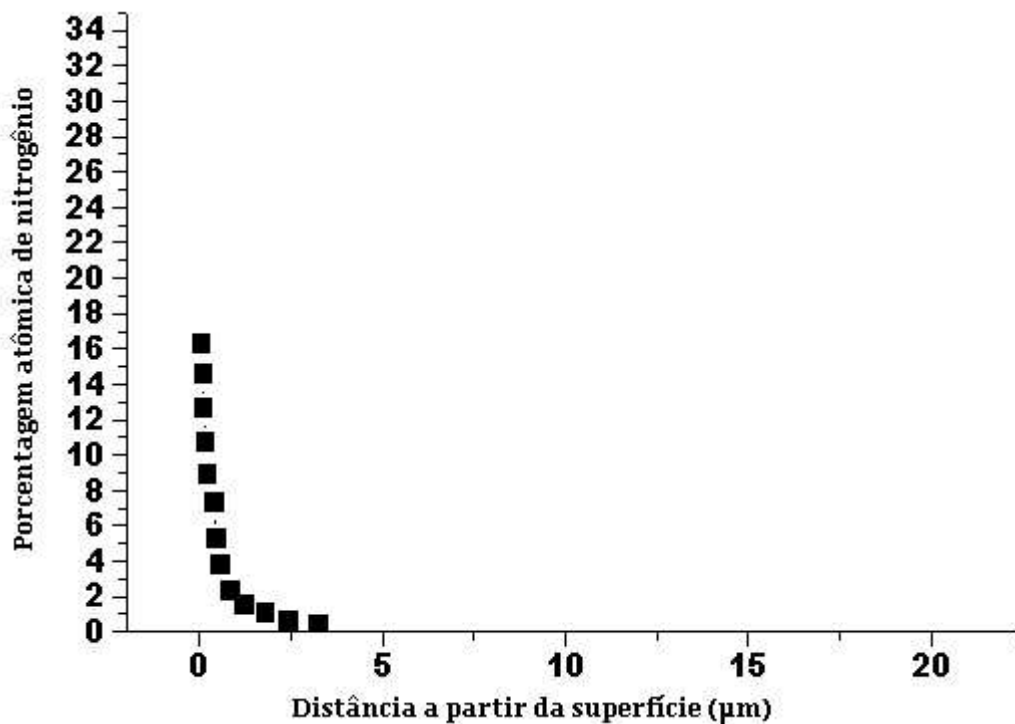


Figura 62 – Perfil do conteúdo do nitrogênio a partir da superfície para o interior da amostra implantada através do processo IIP por um período de 12 horas na temperatura de 300°C.

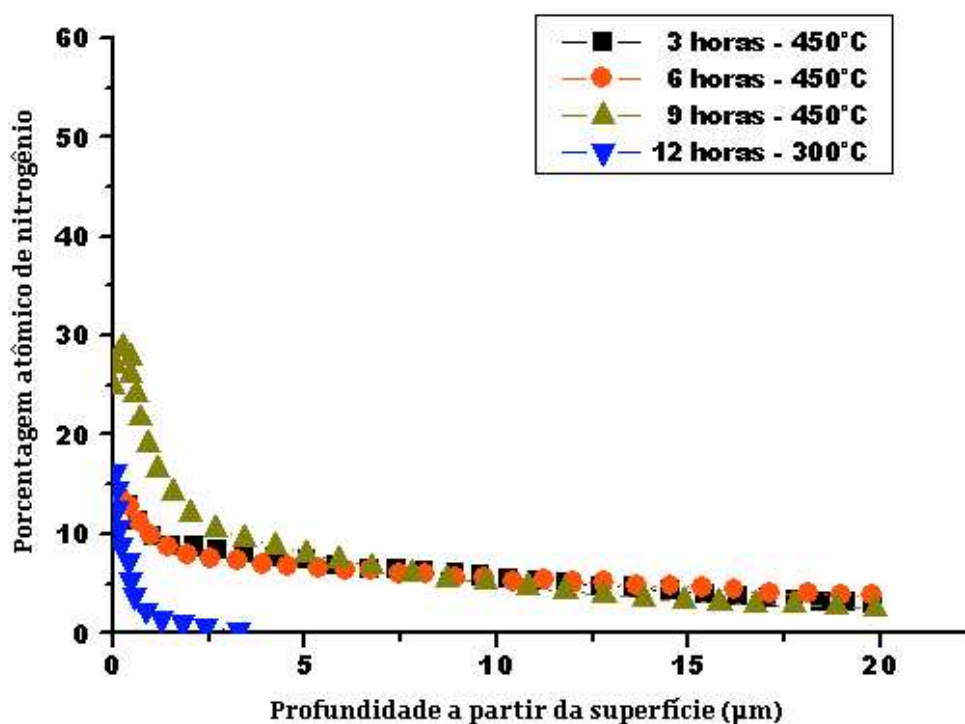


Figura 63 – Comparação dos resultados obtidos de perfil de nitrogênio em temperaturas com mais de 400°C e menores que 300°C.

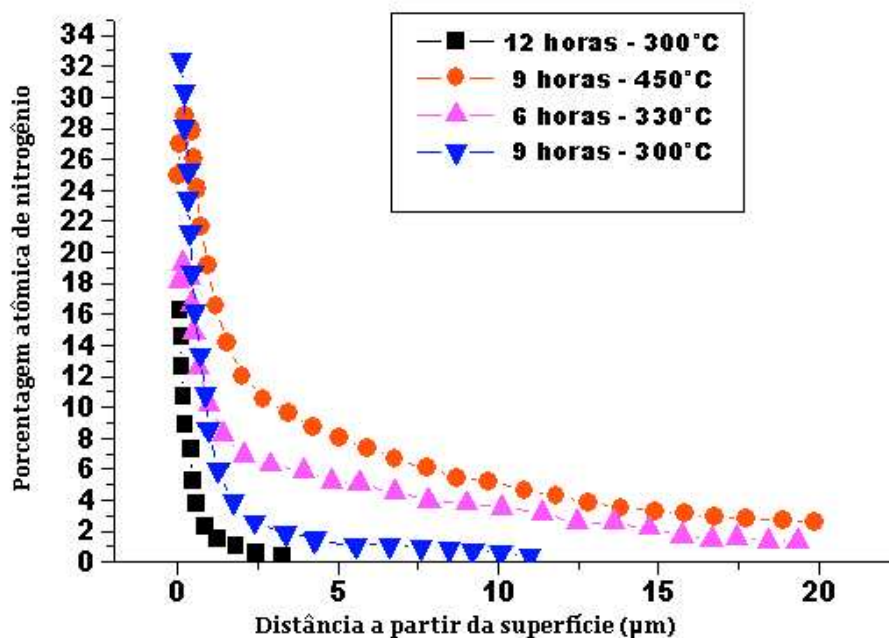


Figura 64 – Os melhores resultados do trabalho entre todas as implantações realizadas comparadas com o tempo de exposição de 12 horas em 300°C.

Para comparação as figuras 63 e figura 64 mostram as diferenças entre os processos IIP para os melhores resultados encontrados em relação ao tempo de exposição de 12 horas. É fácil verificar que existe grande diferença entre os outros tempos de exposição em relação a temperatura de exposição.

A espessura da camada implantada nesse caso é muito mais fina ( $1\mu\text{m}$ ) que os outros casos ( $\approx 20\mu\text{m}$ ) e ainda o coeficiente de atrito começa a piorar logo no início do teste em relação as amostras bem implantadas, conforme mostra a figura 65.

Também para verificarmos que o resultado da exposição no período de 12 horas não tem suas propriedades de superfície melhoradas o suficiente, o perfil de desgaste também pode ser investigado.

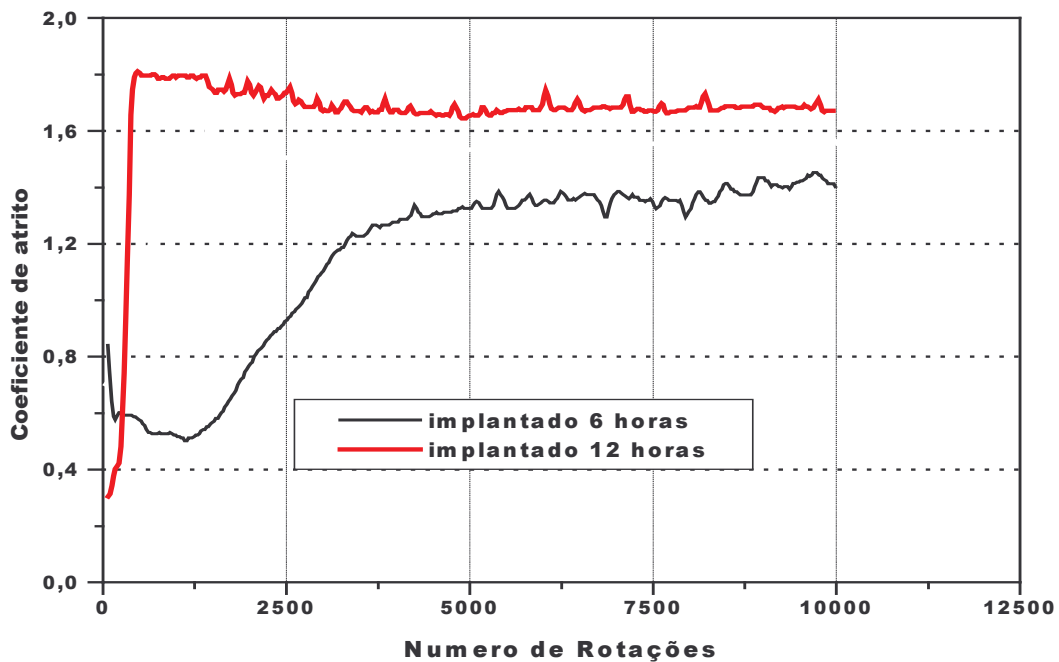


Figura 65 – Comparação do coeficiente de atrito em relação a amostra implantada por 6 horas em  $330^{\circ}\text{C}$  e amostra implantada por 12 horas em temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$ , através do processo IIP.

A figura 65 mostra esse perfil, e como é claramente visto na própria figura 65, ocorre acúmulo de partículas ao longo da superfície, tornando então essa superfície com propriedades de desgaste aderente em vez de desgaste abrasivo.

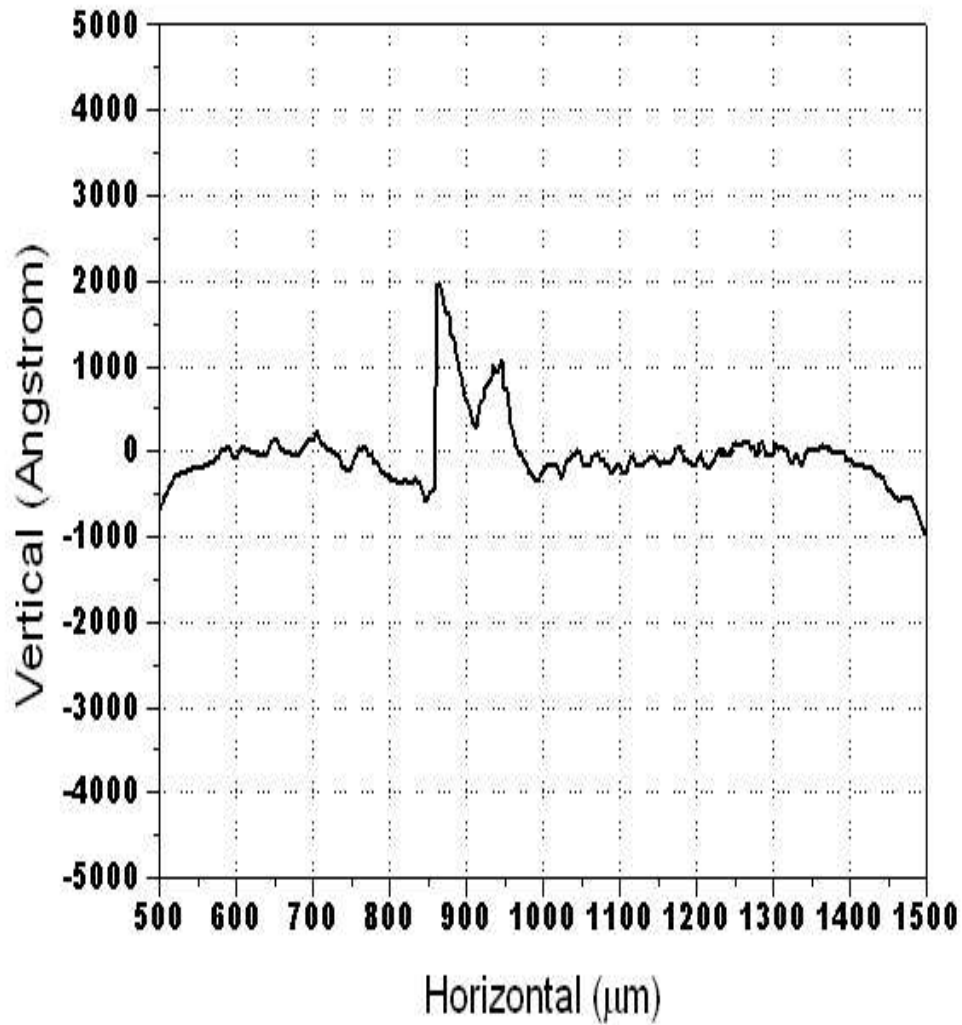


Figura 66 – Perfil de desgaste superficial da amostra implantada por um período de 12 horas a 300°C pelo processo IIP.

Porém outras propriedades de superfícies como resistência à corrosão podem ter sido melhoradas. O próprio desgaste foi reduzido, como pode ser visto na comparação entre as figuras 58 e 66.

#### 4.6 Comparação na Formação da Camada de Compostos para os Processos Convencionais a Plasma e Processo IIP

Uma das maiores preocupações para o processo de nitretação é o controle quanto a formação da camada branca ou de compostos. As figuras 18 e 19 mostram as curvas potenciais para os aços 4140 (0,40%C; 0,80%Cr e 0,15%Mo) e um aço com um teor de ligas um pouco menor que o H13 (0,30%C; 3%Cr e 0,6%Mo). Os elementos de liga no aço como Al, Cr, Mo e V são propensos a formar nitretos com mais facilidade que o ferro. Então aços que contêm tais elementos retardam a formação dos nitretos de ferro, dificultando a formação da camada branca. Neste ponto é bom ressaltar que dependendo da temperatura de austenitização ocorre dissolução de carbonetos favorecendo o não aparecimento da camada de compostos, através do aumento do conteúdo da liga do aço. A curva potencial é uma função que possui como parâmetro a temperatura de austenitização, porcentagem de nitrogênio no plasma, tempo e a composição química dos aços, não leva em consideração a taxa de "sputtering" do processo

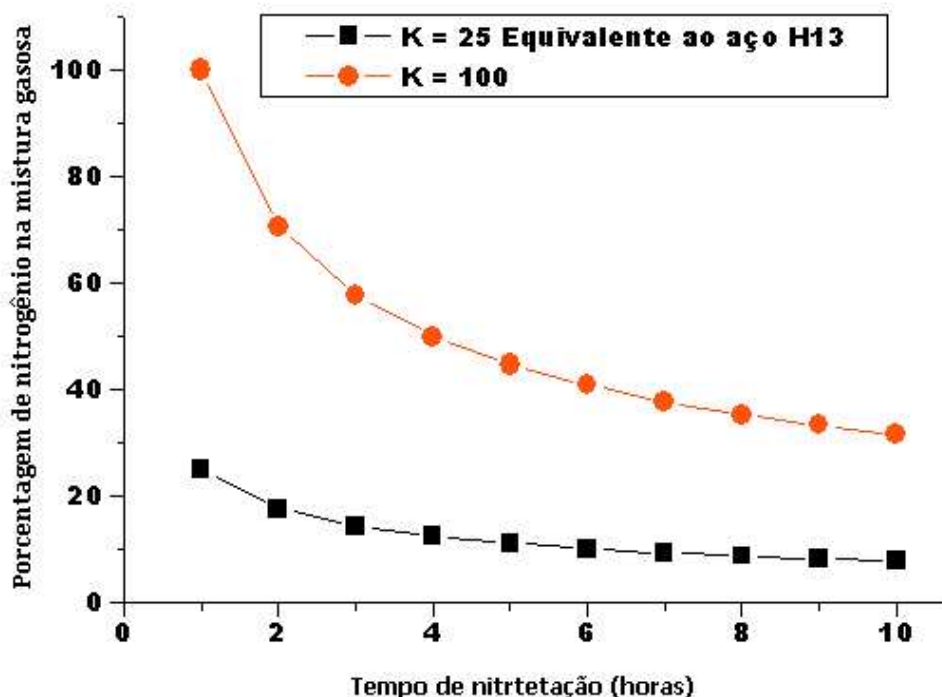


Figura 67 – Curvas potenciais para valores de K=25 e K = 100 em função da porcentagem de nitrogênio do plasma e tempo de nitretação em horas, (processo convencional com plasma).

Utilizando os valores de  $K=25$  e  $K=100$ , a curva potencial para cada caso é construída conforme mostra a figura 67. A constante  $K = 25$  representa o aço H13,  $K = 100$  seria para um aço muito mais ligado, que serve aqui apenas como referência. Se calcularmos o valor de  $K$  de acordo com a equação (1), utilizando os parâmetros de processo IIP,  $K$  será igual a 150, bem maior que o valor de 25 calculado para a figura 19.

Quanto maior o valor de  $K$  menos sensível é o aço para formar a camada de compostos ou a camada branca, pois acima da curva potencial é que ocorre a formação da camada branca.

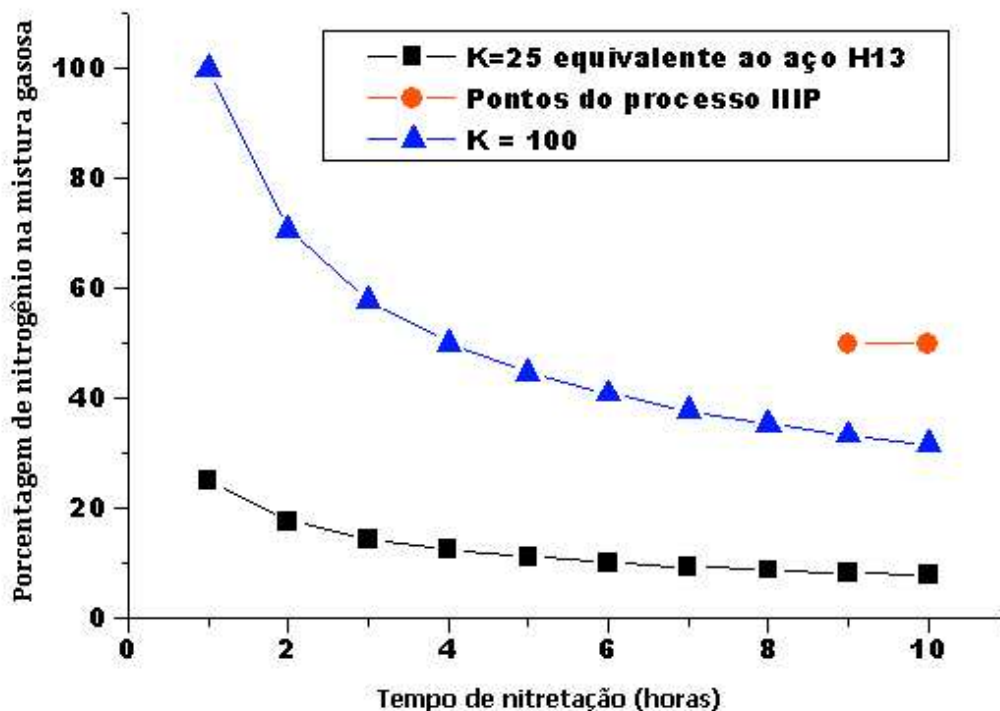


Figura 68 – Comparação entre processos convencionais de nitretação a plasma com o processo de implantação iônica por imersão em plasma – IIP.

Para efeito de comparação a figura 68 mostra os resultados da curva potencial para  $K=25$  e  $K = 100$ , juntamente com pontos plotados para o processo IIP. Observa-se então nessa figura que os pontos para o processo IIP, localizam-se em uma região onde ocorreria a formação da camada branca, pois estes pontos estão posicionados bem acima da curva potencial para o aço H13, onde  $K = 25$ . Como foi mostrado através das figuras 49, 50, 51 e 52 não houve ocorrência de camada branca. Pode-se então concluir que a equação 1 é válida para processos convencionais a plasma. Para o caso do processo IIP esta equação portanto, não se adapta. A diferença

fundamental entre estes processos localiza-se na taxa de “sputtering” praticado. No IIP a taxa de “sputtering” é muito mais elevada que o processo a plasma convencional. É possível então inferir através desse raciocínio que a elevada tensão negativa praticada pelo IIP, passa a ser um fator preponderante na não formação da camada de compostos ou camada branca.

Também foi observado por Michele e outros, (MICHELE – 2000), que diminuindo o fator de trabalho, a corrente também diminui favorecendo uma maior voltagem para manter a mesma potência. Neste caso ocorreu um aumento na camada de difusão e diminuição na camada branca ou de compostos. Assim no que diz respeito ao pulso, quanto menor ( $t_p$ ), menos camada branca se formará.

#### 4.7 Tabela Comparativa entre os Processos de Nitretação Sal, Gás, Plasma Convencional e Processo IIP

A tabela 5 apresenta os dados comparativos relevantes para efeito de melhor esclarecimento entre os processos de nitretação citados durante o trabalho de tese. O objetivo dessa tabela é fornecer um resumo dos dados disponíveis sobre os vários processos de nitretação para que seja possível se ter uma visão mais abrangente dos benefícios que cada um deles pode oferecer.

Tabela 5

Informações sobre vários processos de nitretação, (EDENHOFER; B., 1974; RODRIGO; A., 1998).

PARÂMETROS	PROCESSO A SAL	PROCESSO A GÁS	PLASMA CONVENCIONAL	PROCESSO IIP
Temperatura (°C)	580°C± 10	450°C~ 600°C	350°C ~ 600°C	350°C ~ 600°C
Rugosidade (µm)	4,5 ~ 7	1,5 ~ 2,5	0 ~ 1	0 ~ 1
Atmosfera	-	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
Dureza (HV)	1200	1200	1200	1370



<b>PARÂMETROS</b>	<b>PROCESSO A SAL</b>	<b>PROCESSO A GÁS</b>	<b>PLASMA CONVENCIONAL</b>	<b>PROCESSO IIP</b>
Controle das camadas implantadas	Péssimo	Péssimo	Bom	Excelente
Espessura da camada (ordem de grandeza)	µm	mm	mm	nm ~ mm
Sistema de Aquecimento	Resistência	Resistência	Resistência	Plasma
Controle da Atmosfera (Residual de Carbono)	-	Difícil	Excelente	Excelente
Tempo de Tratamento (horas)	2,5 ~ 3,0	> 5	> 5	> 6
Agressão ao meio ambiente	Muita	Pouca	Nenhuma	Nenhuma
Limpeza após tratamento	Necessário	Necessário	Nada	Nada
Processo de Transporte do Nitrogênio	Difusão	Difusão	Difusão	Colisão mais Difusão
Coefficiente de Atrito	Alto	Alto	Baixo	Baixo

## 5 CONCLUSÃO

O processo IIP mostrou-se ser eficaz para melhoramento das propriedades superficiais do aço H13, principalmente em tratamento de baixa temperatura.

A alta tensão utilizada, promove alta razão de “sputtering”, diminuindo na superfície da peça grandes concentrações de nitretos de ferro. Esse mecanismo remove totalmente a chance de formação de camada branca ou de compostos, mesmo com a utilização de 100% de nitrogênio na atmosfera.

A camada formada pelo processo IIP é fina em baixas temperaturas, sendo nessas condições o passo controlador da espessura da camada as colisões elásticas e inelásticas, sem a presença de difusão. Apresenta dureza superficial bastante elevada, muito maior que os processos convencionais em baixas temperaturas.

Para um tempo mínimo de exposição de 6 horas com o propósito de atingir uma dureza mínima de 1000 HV a temperatura mínima de exposição deve ser de pelo menos 350°C.

O aparecimento de precipitados e maior espessura da camada de difusão o tempo de exposição passa para 9 horas com temperatura de pelo menos 450°C.

A dureza máxima é obtida em temperatura de pelo menos 450°C com tempo de exposição mínimo de 9 horas.

A curva potencial desenvolvida é válida para nitretação a plasma com baixa taxa de “sputtering”, para o IIP por utilizar altas taxas de sputtering a chance de aparecer camada branca são mínimas.

O termo camada fina para o processo IIP é devido ao não aparecimento de precipitados ao microscópio ótico e portanto não se percebe a profundidade de implantação por esse método. Somente pelo GDS ou espectrometria Auger é possível de conferir, pois o nitrogênio conforme mostrado nas figuras 53 e 56 analisado por esses métodos atingiu profundidades maiores que 10  $\mu\text{m}$ .

O coeficiente de atrito foi bem reduzido em amostras implantadas pelo processo IIP, poderia o número de revoluções com coeficiente de atrito baixo ser maior se a camada de difusão fosse maior. Portanto aumentando a camada de difusão espera-se uma melhora no desempenho das peças quanto ao coeficiente de atrito.

O processo IIP transforma o desgaste adesivo em desgaste abrasivo, adicionando melhora na qualidade de corte, possibilitando o aumento da velocidade de usinagem.

Tempos acima de 9 horas de exposição em temperaturas baixas menores que 300°C, não acrescentava muito em termos de aumento da camada implantada. Ocorre uma saturação de nitrogênio na superfície, por falta de mobilidade para se difundir para o centro da peça.

Esse processo elimina tempo de trabalho em comparação com os processos convencionais, devido a sua limpeza não se faz necessário o tempo adicional utilizado para remoção da sujeira dos banhos de sais ou fuligem do tratamento com gases. As peças após tratamento podem ser colocadas em trabalho imediatamente.

O custo do IIP é inferior aos processos convencionais, pois utiliza-se uma quantidade de gases muito pequena, irrelevante com a quantidade de sais ou gases utilizado nos processos convencionais, além de diminuir passos de trabalho como limpeza adicional das peças.

## **6 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Por se tratar de um processo bastante eficaz, abre-se um vasto campo de pesquisa nessa área, principalmente quanto à investigação da implantação em furos, onde existe no mercado grande demanda de peças com rasgos e aberturas da ordem de 1 mm.

Pelo fato de se alcançar durezas elevadas em baixas temperaturas, abre aqui a possibilidade da utilização de aços com menos elementos de liga para o processo de implantação, portanto com ênfase no barateamento ou diminuição de custo do produto final.

## REFERÊNCIAS

ALVES JR., C. **Nitretação em plasma pulsado**: equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas. 1995. 176p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR METAL. Heat treating, cleaning and finishing. In: **Metals Handbook**. 8th ed. Ohio, 1964. v.2, p. 38.

ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York , London: Wiley-Interscience, 2000. p. 246.

BALDWIN, M.J. et al.. The low-pressure rf plasma as a medium for nitriding iron and steel. **Journal of Applied Physics**, vol. 36, n.7b, p. 4941-4948, jul. 1997.

BARKER, R.; SMITH P. K. Response to gas nitriding of 1per cent cr-mo steel. In: HEAT TREATING, 73., 1975, London. **Proceedings...** London. American Society Metals, 1975. p. 430-438.

BASON, G.F. A new method of nitrogen case hardening. Transactions of the American society (ASST), v.14, pp 33-41, 1928 In: Source Book on nitring 320p. ASM pp. 188-190, 1977.

BENEDYK, J.C.; MORACZ, D.J. WALLACE, J.F. Thermal fatigue behavior of die materials for aluminum die casting. In: SDCE INTERNATIONAL DIE CASTING CONGRESS, 6., 1970, Detroit, Michigan. **Transactions...** Detroit: Society of die casting engineers, 1970.

BOENING, V. H. **Plasma science and technology**. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1982.

BOUGDIRA, J.; HENRION, G.; FABRY, M. Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma. **Journal of physics D: applied physics**, v.24, p.1076-1080, 1991.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching.** 590p. New York: Wiley, 1980.

CHO, K. S; LEE, C. O. The effect of carbon on ion-nitriding. **Journal of engineering materials and technology**, n. 102, v.2, p. 223-229, 1980.

CONDURIER, L.; HOPKINS, D.W.; WILCOMERSKY, I. **Fundamentals of metallurgical processes.** New York : Pergamon Press, 1978.

CONRAD, J. R. et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics.** v. 62, dec., 1987. p. 4591-4596.

DASHFIELD, D. A. Nitriding some problems and their solutions. **Heat Treatment**, London, n. 73, 1975. p. 67-70.

DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **Iron ant steel: quality standards 4.** Berlin : Beuth Verlag, 2002. (DIN handbook, 404).

DRESSLER, S. Plasma Parameter Control for Industrial Simulations: the Role of Hot Wall Plasma Nitriding Furnaces. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING AND ION CARBURIZING, 2., 1989, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati, Ohio: Material Park; ASM International, 1990. p. 183-193.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat treatment of metals**, v. 1, n. 1, p. 59-67, 1974.

FRANCO JR. A. R.; GARZON-OSPINA C. M.; TSACHPTSCHIN A. P. Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 58., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2003. 1 CD-ROM.

FRANCO JR., A. R. Obtenção de revestimento duplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13. **Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)– Universidade de São Paulo, 2003.** São Paulo, 2003.

FRANCO JR., A.R.; PINTAÚDE, G.; SINATORA, A.; PINEDO, C.E.; TICHIPTSCHIN, A.; Determinação de propriedades mecânicas de materiais por indentação – Parte I, módulo de elasticidade, Escola politécnica, USP, Núcleo de pesquisa tecnológicas, UMC.

FRUEHAN, R. J. A review of hydrogen flaking and its prevention. **Iron and Steelmaker.** v. 24, n. 8, p. 61-69. Aug. 1997.

GASKELL, D. R. **Introduction to metallurgical thermodynamics.** 2nd ed. New York: McGraw Book Co, 1981.

JONES, C. K. et al. Ion nitriding. In: HEAT TREATMENT, 1973, London. **Proceedings...** London: Metals Society, 1975. p.71-77.

KOVACS, W. Conventional SCR fired plasma power supplies vs. pulsed frequency power supplie. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING AND ION CARBURIZING, 2, 1989, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati: Materials park; ASM International, c1990. p. 211-218.

LAKHTIN, Y. M. **Engineering physical metallurgy and heat-treatment.** Moscow: Mir Publishers, 1979.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburizing. **Surface engineering,** London, v.9, n.1, p.69-76, 1993.

LEVY, S. A.; LIBSCH, J. F.; WOOD, J. D. **A study of Fe-C-N alloys,** Source Book on Nitriding ASM International, p. 297-302, Metals Park, Ohio, 1997.

LILIENTAL, W. K.; TYMOWSKI, N.T. Bringing out the best properties of nitrided layers through controlled gas nitriding. In: **Carburizing and nitriding technology and applications**, may 27, 1999. Cleveland: Cleveland Airport Marriot, OH.

MALVOS, H.; CHAVE, C.; RICARD, A.; GANTOIS, M. Excited states in plasma nitriding. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING AND ION CARBURING, 2., 1989, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati, Ohio: Metals Park; ASM International, 1990. p. 18-20.

MEHL, R.F.; BRATT, R.W.; CARNS, B.E.; CHALFANT, H.E. Microstructure of tool materials. In: **Atlas of microstructures of industrial alloy**, 8th ed., v.7, Metals handbook, Metals Park: ASM, p.116, Ohio, 1972.

MELITA, R. et al. Caracterização de superfícies de aço “maraging” nitretado ionicamente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55., 2000, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2000. p. 3067-3076.

NADCA DIE MATERIALS COMMITTEE. **Nadca # 207-90**. Premium quality H-13 steel acceptance criteria for pressure die casting dies. North american die casting association 2000, North Fifth Avenue, river Grove, Illinois, nov. 1990.

PERRY, G.M.; OLIVER, W.C.; BROTZEN, F.R. **Projected world energy consumption on energy and climate** (Washington, DC; U.S. National Research Council), p. 35-50.

PESSIN, M. et al. Caracterização de camadas nitretadas a plasma em aço ABNT 1045 com a aplicação de uma fonte de potência pulsada. In: CONGRESSO ANUAL DE ABM, 55., 2000, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2000.

PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R. On the generality of relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. **Journal of materials research**, Pittsburgh, v.7, n.3, p. 613-617, 1992.

RODRIGO, A. Efecto de las variables de procesos reactivos de deposición por plasma sobre las propiedades de recubrimientos duros. In: . CNEA; CAC; JICA (Org.). **Primero Curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires, 1998. p.01-19.

ROSE, A.; PETER, W.; RADEMACHER, L. X40CrMoV5 1. In: **Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle**, Max Planck Institut, II – 204- F, 1960.

ROSSNAGEL, S.M. Plasma diagnostics for use in reactive manetron sputtering. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING AND ION CARBURING, 2., 1989, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati, Ohio: Metals Park; ASM International, 1990. p. 33-17.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**: applications to non-thermal plasma processing. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2001. v.2.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**: principles. Bristol Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995. v.1.

ROZENDAAL, H. C. F.; MITTEMEIJER, E. J.; COLIJN; VAN DER SCHAAF, P. J. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. **Transaction A**, v. 14A., n. 3., p. 395-399, mar.1983.

RUSNAK, K.; VICEK, J. **Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> abnormal glow discharges for steel surface nitriding**. Journal of physics D: Applied Physics, v.26., p. 585-589, 1993.

SANTOS, D. C. R. **Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

SMITH, A. F.; EVANS, H. E. Identification of phases in a nitrided stainless steel. **J. Iron Steel Inst.**, Cincinnati, Ohio: Metals Park; ASM International, p. 294-286, 1977.



SOMERS, M.A.J.; MITTEMEIJER, E.J. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. **Metallurgical and materials transaction, New York**, v.26A, p. 57-74, jan.1995.

SPALVINS, T. Advance and derections of iron mitriding / carburizind. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING AND ION CARBURING, 2., 1989, Cincinnati. **Proceedings...** Cincinnati, Ohio: Metals Park; ASM International, 1990. p. 1-4.

SUN, Y.; BELL, T.A. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. **Materials Science and Engineering** , v. 224, issues 1-2, p. 33-47, 1997.

SUN, Y.; BELL, T.A. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, v.140, p. 419-434, 1991.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)