



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
*CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## TESE DE DOUTORADO

# **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**

RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

**Co-orientador:** Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo.

Dissertação nº 54 / PPGCEM

Dezembro de 2007  
Natal-RN

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

**Nitretação em plasma com gaiola catódica:  
Investigação do mecanismo e estudo comparativo  
com a nitretação em plasma de tensão contínua**

**RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

**Co-orientador:** Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Dezembro de 2007

Natal-RN

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Sousa, Rômulo Ribeiro Magalhães de.

Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua / Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa. – Natal [RN], 2007.

164 f.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Co-orientador: Francisco Odolberto de Araújo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

1. Nitretação iônica - Dissertação. 2. Gaiola catódica - Dissertação. 3. Efeito de bordas - Dissertação. 4. Aço inoxidável - Dissertação. 5. Aço carbono – Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Araújo, Francisco Odolberto de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.785.53(043.2)






UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

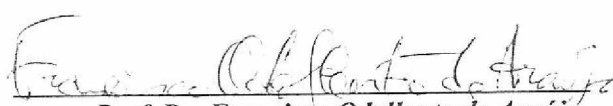
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS-PPGCEM

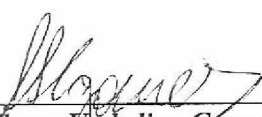
DECLARAÇÃO

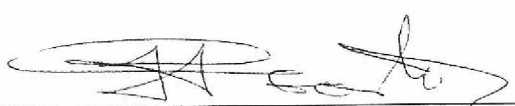
Declaramos, para todos os fins, que **RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA**, defendeu sua Tese de Doutorado intitulada "**Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**", em 18 de Dezembro de 2007, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido APROVAD, com conceito A.

Natal, 18 de Dezembro de 2007.

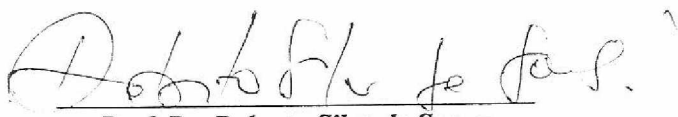
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior**  
Orientador e Presidente – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Francisco Otolberto de Araújo**  
Co-Orientador – UFRSA

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes**  
Examinador Interno – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Alzimir Pereira da Costa**  
Examinador Interno – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Homero Santiago Maciel**  
Examinador Externo – ITA

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Roberto Silva de Sousa**  
Examinador Externo – CEFET/RN

**VISTO:**  
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas**  
Vice-Coordenador do PPGCEM

CONFERE COM O ORIGINAL  
ASS.   
DATA: 12/12/07  
Lúcia Gabriela Rodrigues de Souza  
Matrícula da FUNPEC: 2745  
Secretaria do PPGCEM

## **DEDICATÓRIA**

*A minha esposa Lílian e aos meus filhos Rômulo Jr. e Liliane pelo carinho, companheirismo, apoio e incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus por conduzir-me na realização deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, incentivo, dedicação e orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho.
- Aos Professores Dr. Francisco Odolberto, Dr. Roberto Silva de Sousa e Dr. José Alzamir Pereira da Costa pela orientação e ajuda na discussão dos resultados e na elaboração da parte escrita dessa dissertação.
- A todos os amigos do Laboratório de Plasma, especialmente Kleber, Márcio Williams, Thercio Henrique, Júlio César, Igor, Bruno, Renato, Marcos Vinícius e Haroldo pela amizade e valiosa ajuda na realização deste trabalho.
- A todos os professores do PPGCEM pelos ensinamentos transmitidos.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- Aos colegas do CEFET-PI pela compreensão e apoio, em particular ao amigo João Pedro de Sousa Ribeiro Filho pela correção gramatical deste trabalho.
- Agradeço a meus familiares, em particular a minha mãe pela dedicação e à família da minha esposa, especialmente, à minha sogra pelo incentivo.
- A todos aqueles que contribuíram com idéias e não foram nominalmente citados, meu agradecimento e reconhecimento.

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada.

Caminhando e semeando, no fim terás o que colher”.

(Cora Coralina)

## RESUMO

A nitretação iônica é um dos processos de revestimento superficial dos mais importantes, mas apresenta alguns problemas inerentes, principalmente, na nitretação de peças com geometria complexa. Nos últimos quatro anos surgiu uma nova técnica de nitretação a plasma, denominada de ASPN (Active Screen Plasma Nitriding), na qual as amostras são envolvidas por uma tela polarizada catodicamente e com ela é possível obter uma camada nitretada, perfeitamente uniforme, independente da forma da amostra. O nosso trabalho baseia-se no desenvolvimento, no âmbito do LabPlasma, de uma nova técnica de nitretação em plasma, denominada nitretação em gaiola catódica (NGC) – depósito de patente PI 0603213-3 – derivada da ASPN, mas que utiliza o efeito de cátodo oco para aumentar a eficiência do processo de nitretação. Esta técnica apresentou bastante eficácia na nitretação de vários tipos de aços, nas mais variadas condições de tratamento, proporcionando a obtenção de camadas mais espessas e de maior dureza, quando comparada com a ASPN e com a nitretação iônica convencional, além de eliminar problemas de irregularidades associados à técnica convencional. Sua maior eficiência deve-se à utilização do efeito de cátodo oco estabelecido nas paredes dos furos da gaiola, enquanto que a eliminação dos problemas inerentes à técnica convencional, deve-se ao fato do plasma atuar na gaiola e não nas amostras, as quais permanecem em potencial flutuante. Neste trabalho, foram avaliadas as condições de otimização da nitretação, realizada com esta técnica, para diferentes tipos de aços, além de investigarmos os mecanismos que atuam, quando da deposição de nitretos em substratos de vidro, observando que a NGC é um processo misto de difusão e deposição.

**Palavras-chaves:** Nitretação a plasma, gaiola catódica, efeito de bordas, aço inoxidável, aço carbono.

## ABSTRACT

The ionic plasma nitriding is one of the most important plasma assisted treatment technique for surface modification, but it presents some inherent problems mainly in nitriding pieces with complex geometries. In the last four years has appeared a plasma nitriding technique, named ASPN (Active Screen Plasma Nitriding) in which the samples and the workload are surrounded by a metal screen on which the cathodic potential is applied. This new technique makes possible to obtain a perfect uniform nitrated layer apart from the shape of the samples. The present work is based on the development of a new nitriding plasma technique named CCPN (Cathodic Cage Plasma Nitriding) – Patent PI 0603213-3 – derived from ASPN, but utilizes the hollow cathode effect to increase the nitriding process efficiency. That technique has shown great improvement on the treatment of several types of steels under different process conditions, producing thicker and harder layers when compared with both, ASPN and ionic plasma nitriding, besides eliminating problems associated with the later technique. The best obtained results are due to the hollow cathode effect on the cage holes. Moreover, characteristic problems of ionic plasma nitriding are eliminated due to the fact that the luminescent discharge acts on the cage wall instead of on the samples surface, which remains under a floating potential. In this work the enhancement of the cathodic cage nitriding layers properties, under several conditions for some types of steels was investigated, besides the mechanism for nitrides deposition on glass substrate, concluding that the CCPN is both a diffusion and a deposition process at the same time.

**Keywords:** Plasma nitriding, cathodic cage, edge effect, stainless steel, carbon steel.

# SUMÁRIO

1 – Introdução.....	- 20 -
2 - Revisão Bibliográfica.....	- 23 -
2.1 - Nitretação Iônica .....	- 23 -
2.2 - O Processo.....	- 24 -
2.3 - Aspectos Metalúrgicos e Aplicações de Aços Nitretados Ionicamente .....	- 30 -
2.4 - Nitretação Por Plasma de Aço Carbono.....	- 35 -
2.5 - Nitretação Por Plasma de Aços Inoxidáveis Austeníticos .....	- 38 -
2.5.1 - Amostras Nitretadas .....	- 41 -
2.6 - Nitretação Por Plasma de Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	- 46 -
2.6.1 - Caracterização da Camada Nitretada .....	- 47 -
2.7 - Nitretação Por Plasma Com Adição de Metano.....	- 50 -
2.8 - Nitretação a Plasma Tela Ativa (Active Screen).....	- 55 -
2.8.1 - Mecanismo de Transferência de Nitrogênio na Nitretação.....	- 57 -
2.8.2 - Transferência de Nitrogênio da Superfície da Amostra Para o Substrato.....	- 60 -
3 - Materiais e Métodos.....	- 69 -
3.1 - Material de Partida .....	- 69 -
3.2 - Equipamento de Nitretação em Gaiola Catódica .....	- 70 -
3.3 - Metodologia .....	- 72 -
3.3.1 - Sistemática de investigação do mecanismo da nitretação em gaiola catódica.....	- 73 -
3.3.2 - Sistemática de comparação entre a NGC e o Processo Convencional.....	- 74 -
3.4 - Caracterização das Amostras.....	- 75 -
3.4.1 - Preparação metalográfica e análise por microscopia óptica e eletrônica.....	- 75 -
3.4.2 - Ensaio de Microdureza.....	- 76 -

3.4.3 - Análise da Rugosidade .....	- 77 -
4 - Resultados e Discussão .....	- 79 -
4.1 - Sistemática de Investigação do Mecanismo da Nitretação em Gaiola Catódica.....	- 79 -
4.1.1 - Parâmetros do Plasma e Aspectos Gerais de Superfícies Nitretadas Por NGC. ....	- 79 -
4.1.2 - Experimento 1- Influência da Deposição Por Sputtering das Paredes do Cátodo Oco.....	- 84 -
4.1.3 - Experimento 2 - Influência da Atmosfera Nitretante .....	- 89 -
4.1.3.1 - Nitretação em Gaiola Catódica com Atmosfera de $N_2/H_2$ .....	- 89 -
4.1.3.2 – Nitretação do Aço 316 com Adição de $CH_4$ .....	- 93 -
4.1.4 - Experimento 3 - Influência da Pressão.....	- 99 -
4.1.5 - Experimento 4 – Influência da Distância Amostra/Gaiola .....	- 101 -
4.1.6 - Experimento 5 – Influência do Gradiente de Pressão no Porta-Amostra.....	- 108 -
4.1.7 - Experimento 6 – Influência da polarização das amostras .....	- 110 -
4.1.8 - Experimento 7 – Influência do Tempo de Nitretação .....	- 113 -
4.2 - Sistemática de Comparação das Técnicas NGC e NI .....	- 118 -
4.2.1 - Nitretação do Aço AISI 1020.....	- 118 -
4.2.2 - Nitretação do Aço AISI 4320.....	- 125 -
4.2.3 - Nitretação do Aço AISI 316.....	- 128 -
4.2.4 - Nitretação do Aço AISI 420.....	- 138 -
4.3 - Conclusão da Sistemática de Investigação do Mecanismo da Nitretação.....	- 147 -
4.4 – Conclusão da Sistemática de Comparação das Técnicas de Nitretação em Gaiola Catódica e Convencional.....	- 150 -
5 – Conclusões e Sugestões .....	- 152 -
5.1 – Conclusões.....	- 152 -
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros .....	- 154 -



Referências ..... - 156 -

ANEXO ..... - 163 -

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica (ALVES JR, 2001). .....	- 24 -
Figura 2.2. - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica (ALVES JR, 2001).....	- 25 -
Figura 2.3 – Micrografia do aço AISI 1020 (LIMA, 2003). .....	- 38 -
Figura 2.4 – Micrografias ópticas e curvas de microdurezas para amostras do aço AISI 316L nitretadas a diferentes temperaturas (OLIVEIRA, 2005).....	- 42 -
Figura 2.5 - Deslocamento da fase S com o aumento de temperatura na nitretação do aço inoxidável austenítico (SUN et al., 1999). .....	- 44 -
Figura 2.6 – Distância interplanar em função da temperatura (SUN et al., 1999). .....	- 45 -
Figura 2.7 – Perfil da concentração de nitrogênio em função da profundidade (SUN et al., 1999).....	- 46 -
Figura 2.8 – Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 420 nitretada a 420 %C durante 20 horas (LI e Bell, 2006).....	- 48 -
Figura 2.9 – Difractogramas de raios-X das amostras do aço AISI 420 nitretadas a diferentes temperaturas (LI e Bell, 2006).....	- 48 -
Figura 2.10 – Perfis de microdureza das amostras do aço AISI 420 nitretadas em diferentes temperaturas. ....	- 49 -
Figura 2.11 – Perfil de microdureza e concentração de nitrogênio em função da profundidade da camada. ....	- 50 -
Figura 2.12 – Micrografias ópticas de amostras tratadas a 420 °C durante 5 horas, mostrando o efeito do metano na camada (SUN e HARUMAN, 2006). .....	- 51 -

Figura 2.13 – Variação da espessura total da camada nitretada com a distância da borda da amostra, resultante dos tratamentos NT, NTC+NT, e NTC para 5 horas a 420 °C (SUN e HARUMAN, 2006).	- 52 -
Figura 2.14 – Micrografias ópticas de amostras tratadas em NTC a 430 °C durante 5 horas, mostrando o efeito do percentual de metano na camada (SUN e HARUMAN, 2006).	- 53 -
Figura 2.15 – Variação da espessura da camada nitretada a 430 °C durante 5 horas, no processo NTC, em função do percentual de metano.	- 53 -
Figura 2.16 – Perfil de microdureza em função da distância para a borda da amostra nitretada em NTC durante 15 horas a 410 °C.	- 54 -
Figura 2.17 – Curva de polarização anódica para amostra não tratada e nitretada em NTC a 410 °C durante 15 horas.	- 54 -
Figura 2.18 – Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) DCPN e (b) ASPN (LI et al., 2002).	- 56 -
Figura 2.19 – Diagrama dos mecanismos de nitretação dos processos (a)DCPN e (b) ASPN (LI e BELL, 2003).	- 56 -
Figura 2.20 - Morfologias de (a) DCPN e (b) ASPN da superfície das amostras nitretadas (LI e BELL, 2003).	- 59 -
Figura 2.21 – Difrátogramas comparativos dos processos DCPN e ASPN (adaptado de LI e BELL, 2003).	- 62 -
Figura 2.22 – Concentração de Nitrogênio no processo ASPN, até 6 µm de profundidade (adaptado de LI e BELL, 2003).	- 63 -
Figura 2.23 - Perfil comparativo de dureza das técnicas DCPN e ASPN (adaptado de LI e BELL, 2003).	- 63 -
Figura 2.24 – Diagrama esquemático de amostras nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN com isolamento e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006).	- 64 -

Figura 2.25 – Micrografias das amostras nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN com isolamento e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006).....	- 65 -
Figura 2.26 – Difractogramas das amostras do aço 722M24 nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006)..	- 66 -
Figura 2.27 – Microdurezas superficiais das amostras do aço 722M24 nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero)..	- 67 -
Figura 2.28 – Espessuras de camadas do aço 722M24 nitretado (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero). (ZHAO et al., 2006)...	- 67 -
Figura 3.1 – Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.....	- 71 -
Figura 3.2 – Plasma sendo formado na gaiola catódica .....	- 72 -
Figura 3.3 – Aspecto visual da obtenção da medida de rugosidade na amostra executada pelo .....	- 77 -
Figura 4.1 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola apresentando em (a) confinamento ( $p = 250$ Pa), (b) pressão 180 Pa. ....	- 79 -
Figura 4.2 – Micrografia do MEV das diversas regiões da superfície do aço SAE 4320 nitretado, (a) na borda – convencionalmente (NI), (b) no centro – convencionalmente (NI) e (c) em toda superfície – gaiola catódica (NGC).....	- 81 -
Figura 4.3 – Medidas de rugosidade superficial nas amostras nitretadas em gaiola catódica e pelo método convencional.....	- 82 -
Figura 4.4 – Espectros obtidos da gaiola nas pressões de 110, 250 e 500 Pa mantendo-se fixa a corrente (0,35 A).....	- 84 -
Figura 4.5 – Imagens da camada depositada sobre uma lâmina de vidro nitretada a 200 Pa a 623 K durante 4 horas, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.....	- 85 -

Figura 4.6 – Difratoograma de raios-X com geometria Bragg-Brentana das camadas nas lâminas de vidro depositadas em gaiola catódica em várias condições de tratamento.....	- 85 -
Figura 4.8 – Imagens da camada sobre uma lâmina de vidro depositada a (A)250 Pa fora do isolante e (B)500 Pa sobre o isolante, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. .....	- 87 -
Figura 4.9 – Micrografias ópticas de vidro depositado a 250 Pa, durante 4 horas a 623 K fora do isolante de alumina, sendo (B) a mesma micrografia em 3 dimensões.....	- 87 -
Figura 4.10 – Análise química da amostra nitretada a 250 Pa dentro da gaiola e fora do isolante.....	- 88 -
Figura 4.11 – Análise química da amostra nitretada a 250 Pa dentro da gaiola sobre o isolante. .....	- 88 -
Figura 4.12 – Análise química da amostra nitretada a 500 Pa dentro da gaiola sobre o isolante. .....	- 89 -
Figura 4.13 – Micrografias das amostras nitretadas com diferentes misturas nitretantes: a) 20%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> , b) 50%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> , c) 80%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> , d) 100%N <sub>2</sub> . .....	- 91 -
Figura 4.14 – Perfil de microdureza da amostra nitretada a 723K na pressão de 250 Pa e com 100% de N <sub>2</sub> .....	- 92 -
Figura 4.15 – Difratoogramas de raios-X, utilizando radiação de molibdênio, das amostras do aço AISI 316 nitretadas em gaiola catódica a 723 K na pressão de 250 Pa, com diferentes razões N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> . .....	- 93 -
Figura 4.16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras nitretadas a 250 Pa e 673 K (A), 250 Pa e 723 K (B), 250 Pa e 773 K (C), 500 Pa e 673 K (D), 500 Pa e 723 K (E), 500 Pa e 773 K (E).....	- 94 -
Figura 4.17 - Difratoograma de raios-X das amostras nitretadas a 250 Pa nas temperaturas de 673, 723 e 773K. ....	- 96 -

Figura 4.19 – Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 250 Pa.....	- 98 -
Figura 4.20 – Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 500 Pa.....	- 98 -
Figura 4.21 – micrografias das amostras nitretadas a 723K durante 5h em diferentes pressões: a) 120 Pa, b) imagem feita por MEV da amostra nitretada a 120 Pa, c) 250 Pa, d) 500 Pa. .....	- 100 -
Figura 4.22 – Difratoogramas de raios-X das amostras do aço AISI 316 nitretado em NGC a 723 K durante 5 h nas diferentes pressões de tratamento.....	- 101 -
Figura 4.23 – Disposição espacial das amostras nitretadas na pressão de 250 Pa. ....	- 102 -
Figura 4.24 – Micrografias das amostras de aço AISI 316 nitretadas a 250 Pa, durante 5 h a 723 K em posições radiais (A), (B), (C), (D) e (E) dentro da gaiola catódica. ....	- 104 -
Figura 4.25 – Difratoogramas de raios-X, utilizando radiação de molibdênio, das amostras nitretadas a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, em posições diferentes dentro da gaiola catódica. ....	- 105 -
Figura 4.26 – Micrografias das amostras de aço AISI 316, nitretadas a 723 K, em posições diferentes dentro da câmara de nitretação, na pressão de 120 Pa.....	- 106 -
Figura 4.27 – Difratoogramas de raios-X das amostras nitretadas a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, em posições diferentes dentro da gaiola catódica.....	- 107 -
Figura 4.28 – Difratoograma de raios-X da amostra nitretada a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, utilizando o dispositivo.....	- 109 -
Figura 4.29 – Difratoograma de raios-X da amostra nitretada a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, sem o dispositivo. ....	- 109 -
Figura 4.30 – Micrografias das amostras nitretadas em gaiola catódica (a) sem o dispositivo e (b) com o dispositivo.....	- 110 -
Figura 4.31 – Micrografias das amostras a 723 K, durante 5 h a 250 Pa, (A) fora da gaiola, (B) dentro da gaiola sobre o isolante e (C) dentro da gaiola fora do isolante.....	- 111 -

Figura 4.32 – micrografias da amostra nitretada dentro da gaiola fora do disco isolante, destacando a falha na camada nitretada.....	- 112 -
Figura 4.33 – Curva da espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo para amostra nitretada dentro da gaiola catódica a 773 K na pressão de 250 Pa. ....	- 113 -
Figura 4.34 - Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 773 K na pressão de 250 Pa com diferentes durações de tratamento. ....	- 115 -
Figura 4.36 – micrografias das amostras nitretadas dentro da gaiola catódica a 773 K na pressão de 250 Pa durante (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 2,5 horas, (d) 3 horas e (e) 5 horas.....	- 117 -
Figura 4.37 – Micrografias das amostras com alturas diferentes nitretadas em gaiola catódica a 843 K durante 3 horas.....	- 118 -
Figura 4.38 – Gráfico das espessuras das zonas de compostos das amostras nitretadas nas duas técnicas, a 360 Pa (A) a 673 K, (B) a 773 K e (C) a 843 K.....	- 119 -
Figura 4.39 – Micrografias das amostras de 8 e 10 mm de altura nitretadas convencionalmente, a 843 K, durante 3 horas na pressão de 360 Pa, destacando a fase de grãos colunares. ....	- 120 -
Figura 4.40 – Difrátogramas das amostras nitretadas a 843 K na pressão de 360 Pa, pelo processo convencional, (A) em geometria Bragg-Brentano e (B) em incidência rasante. -	121 -
Figura 4.41 – Microdureza ao longo da superfície das amostras do aço AISI 1020 nitretadas em gaiola catódica a 773K.....	- 122 -
Figura 4.42 – Difrátogramas de raios-X das amostras nitretadas em (NGC) nas temperaturas de 673, 773 e 843 K a pressão de 360 Pa, (A) em geometria Bragg-Brentano e (B) em incidência rasante. ....	- 124 -
Figura 4.43 – Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica em 400 °C do aço SAE 4320 (A) realiza da pela microscopia optica e (B) através do MEV.....	- 125 -

Figura 4.44 – Dureza superficial das amostras de aço 4320 nitretadas a 723K e durante três horas em (A) convencionalmente (NI) e em (B) gaiola catódica.....	- 126 -
Figura 4.45 – Difratomogramas das amostras do aço SAE 4320 nitretadas a 450 °C em gaiola catódica (NGC) e convencionalmente (NI).....	- 128 -
Figura 4.46 – Micrografias das amostras de alturas diferentes nitretadas em NGC nas temperaturas de 673, 723 e 773 K.....	- 130 -
Figura 4.47 – Imagens feitas por MEV das amostras nitretadas a 773K com alturas de (a) 1mm e (b) 10mm. ....	- 131 -
Figura 4.48 – Micrografia da amostra nitretada ionicamente na temperatura de 723 K, apresentando o efeito de bordas.....	- 133 -
Figura 4.49 - Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras nitretadas em NGC na pressão de 250 Pa durante 5 horas e nas temperaturas de 723 e 773 K. ....	- 134 -
Figura 4.50 - Difratomogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N <sub>2</sub> , nas temperaturas de 673 K.....	- 136 -
Figura 4.51 - Difratomogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N <sub>2</sub> , nas temperaturas de 723 K.....	- 136 -
Figura 4.52 - Difratomogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N <sub>2</sub> , na temperatura de 773 K.....	- 137 -
Figura 4.53. Fotomicrografias do aço AISI 420, com efeito de borda, tratado (a) convencionalmente, e sem efeito de borda quando tratado em gaiola catódica (b). Pressão de 250 Pa, durante 5 h, a 673 K e mistura nitretante de 80% N <sub>2</sub> -20% H <sub>2</sub> . ....	- 139 -
Figura 4.54 - Microdureza ao longo da superfície da amostra do aço AISI 420.....	- 139 -
Figura 4.55 - Perfil de microdureza das amostras nitretadas em gaiola catódica nas temperaturas de 623, 673 e 773K.....	- 140 -



Figura 4.56 - Micrografias das amostras nitretadas em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, nas diferentes temperaturas.....	- 141 -
Figura 4.57 – Micrografias feitas por MEV das amostras do aço AISI 420 nitretadas em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, (A) 623 K e (B) 673 K. ....	- 142 -
Figura 4.58 - Imagens com ampliação de 500x da amostra não temperada nitretada em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, na temperatura de 773 K, feitas por (a) microscopia óptica e (b) MEV.....	- 143 -
Figura 4.59 – Difratomogramas das amostras não tratadas do aço AISI 420.....	- 144 -
Figura 4.60 – Difratomogramas das amostras de aço AISI 420 nitretadas em gaiola catódica durante 5 h na pressão de 250 Pa.....	- 145 -
Figura 4.61 - Gráficos comparativos de espessuras de camadas de compostos para as amostras de 1, 3, 5 e 10 mm nitretadas em gaiola catódica em função da pressão. ....	- 148 -
Figura 4.62 – (a) Aspecto visual comparativo da amostra depositada (espelhada) e uma amostra de referência (transparente) e (b) MEV do filme depositado sobre o vidro. ....	- 149 -
Figura 4.63 – Esquema dos processos envolvidos no mecanismo de deposição da gaiola catódica para processo de nitretação iônica.....	- 149 -

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química nominal das amostras de aço utilizadas neste trabalho.-	70 -
Tabela 3.2 – Condições de tratamento das amostras.....	- 75 -
Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros externos do plasma utilizados nas medidas de espectroscopia óptica e de sonda eletrostática.....	- 82 -
Tabela 4.2 – Valores médios de espessuras e microdurezas das camadas nitretadas em substratos de aço AISI 316, pressão de 250 Pa, temperatura de 723 K, durante 5 h, com diferentes misturas nitretantes.....	- 92 -
Tabela 4.3 – Microdureza e espessura de camada de composto das amostras nitretadas nas diferentes condições.....	- 95 -
Tabela 4.4 – Medidas de espessura e microdureza nas amostras de aço AISI 316 nitretado em gaiola catódica durante 5 horas a 723 K em diferentes pressões.....	- 99 -
Tabela 4.5 – Espessuras de camada e microdureza em função da pressão de trabalho e da posição da amostra dentro da gaiola.....	- 102 -
Tabela 4.6 – Espessuras e microdurezas das camadas obtidas para as posições diferentes em relação ao isolante.....	- 111 -
Tabela 4.7 – Microdureza e espessura de camada das amostras do aço AISI 316 nitretadas a 250 Pa a 773 K com tempos diferentes.....	- 114 -
Tabela 4.8. Espessuras das amostras de 1, 3, 5 e 10 mm nitretadas durante 5 horas a 250 Pa em função da temperatura.....	- 132 -

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$D$	-	Coeficiente de difusão
$DCPN$	-	Nitretação a plasma corrente contínua
$ASPN$	-	Nitretação a plasma em tela ativa
$DRX$	-	Difração de Raios-X
$rf$	-	Rádio Frequência
$NGC$	-	Nitretação em gaiola catódica
$MEV$	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
$y$	-	Espessura da camada nitretada
$T$	-	Temperatura absoluta
$J$	-	Fluxo de difusão
$k$	-	Constante de Boltzmann
$E_a$	-	Energia de ativação da superfície
$NI$	-	Nitretação iônica
$t$	-	Tempo de tratamento
$D_0$	-	Constante independente da temperatura
$HV$	-	Microdureza Vickers
$HK$	-	Microdureza Knoop

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

---

## 1 – Introdução

A nitretação a plasma é utilizada na modificação das propriedades superficiais dos materiais metálicos, como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, com o objetivo de obter propriedades adequadas ao uso desejado do material e conseqüentemente aumentar a sua vida útil. Apresenta várias vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação (a gás e em banho de sais), tais como: menor duração do tratamento e temperaturas mais baixas, diminuindo os riscos de empenamento e distorções dimensionais das peças. É um processo não poluente e que possibilita um ótimo controle nas fases presentes na camada nitretada, assim como na sua uniformidade, tendo assim uma grande aceitação nas indústrias, como por exemplo, nas companhias automobilísticas, no entanto apresenta alguns inconvenientes, como efeito de borda, efeito de cátodo oco nos furos e reentrâncias das peças, temperatura não uniforme e abertura de arcos, especialmente no tratamento de peças com geometria complexa.

Para corrigir efeitos indesejáveis, como esses, várias alternativas ao processo de nitretação iônica foram criadas, tais como, plasma pulsado e PI<sup>3</sup>. Recentemente surgiu mais uma técnica alternativa, denominada ASPN, na qual as amostras são envolvidas por uma tela, onde um alto potencial catódico é aplicado. Dessa forma, o plasma atua na tela e não na superfície das amostras. As amostras são colocadas sobre a superfície de um isolante, permanecendo em potencial flutuante ou submetidas a uma baixa tensão de polarização e são tratadas num regime semelhante a uma pós-descarga.

Neste trabalho, foi utilizado o mesmo princípio que a ASPN, porém com um arranjo experimental modificado, denominado gaiola catódica, que se baseia no surgimento do efeito de cátodo oco produzido em cada furo da gaiola, para intensificar o sputtering e a deposição dos compostos formados no plasma sobre a superfície das amostras. Como o plasma é

formado diretamente na superfície da gaiola metálica, os defeitos sobre as amostras inerentes ao processo de nitretação convencional são eliminados. Além disso, a intensificação do bombardeio iônico nas paredes da gaiola conduz a um rápido aumento na sua temperatura, promovendo a difusão do calor gerado que aquece as amostras até a temperatura de tratamento. É apresentado, também, uma sistemática de investigação da influência dos principais parâmetros da nitretação a plasma em gaiola catódica, tais como, influência da atmosfera nitretante, da pressão no interior da câmara, da distância das amostra às paredes da gaiola e do tempo de nitretação, em diferentes tipos de aços, com a finalidade de estabelecer os princípios do mecanismo de atuação dessa técnica.

Após a introdução do trabalho, o segundo capítulo apresenta, através da revisão bibliográfica, comparações entre as técnicas de nitretação e influências dos principais parâmetros.

O terceiro capítulo, por sua vez, apresenta a metodologia experimental utilizada. Dando sequência ao trabalho, o quarto capítulo apresenta as discussões dos resultados obtidos com a técnica NGC em função dos parâmetros e em comparação com a técnica NI.

As conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no quinto capítulo.

---

## **Capítulo 2**

# **Revisão Bibliográfica**

---

## **2 - Revisão Bibliográfica**

### **2.1 - Nitretação Iônica**

O processo conhecido como nitretação iônica (ion-nitriding), nitretação em descarga luminosa (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial.

De 1973 para 1992 ocorreu um grande aumento no número de unidades instaladas, passando de 65 para 1500. Pesquisas indicam que as empresas americanas que foram pioneiras na nitretação já possuem atualmente em suas instalações um número bem maior de unidades de nitretação iônica instaladas. A adaptação do processo por grandes companhias automotivas já era um indicativo de que esse poderia ser um dos principais processos de endurecimento de superfície no futuro. Companhias como a Rolls Royce, Pilkington e Volkswagen, Peugeot, Citroën e Renault, através de seus fornecedores, utilizam esse processo para tratamento de suas peças. No Brasil, a técnica ainda não é muito conhecida tanto no meio empresarial como também entre metalurgistas e engenheiros de materiais, ficando sua divulgação restrita aos resultados de pesquisas desenvolvidas em universidades e apresentadas em congressos ou publicadas em revistas nacionais.

As três universidades pioneiras no Brasil, nessa área, iniciaram suas pesquisas entre 1985 e 1986. A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) dedicaram-se mais à pesquisa aplicada como o aspecto microestrutural e mecânico da camada formada, enquanto a Universidade Federal de Santa Catarina preocupou-se mais com o aspecto teórico como o diagnóstico do plasma e a influência das espécies sobre o mecanismo da nitretação. Mais recentemente, em 1991,



construiu-se e instalou-se, na Universidade Federal de São Carlos, um equipamento para nitretação iônica com plasma pulsado (ALVES JR e RODRIGUES, 1991).

## 2.2 - O Processo

Um equipamento típico de nitretação iônica está esquematizado na figura 2.1. Ele é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

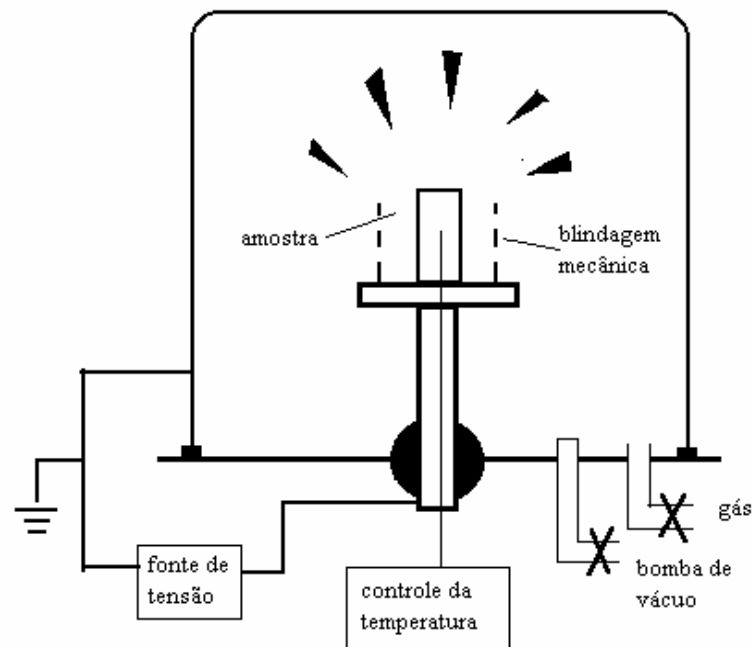


Figura 2.1 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica (ALVES JR, 2001).

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de  $10^{-2}$  Torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência possui uma saída d.c. com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600° C. No reator estão dois eletrodos onde o catodo é também o porta amostra. Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a atmosfera

*Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa*

nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra. Inicialmente um vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  Torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V e então se introduz o gás nitretante (tipicamente uma mistura de  $N_2/H_2$ ) no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20 torr).

Para pressões baixas, a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do cátodo (geralmente aço) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, esse brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do cátodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação, como é mostrada na figura 2.2.

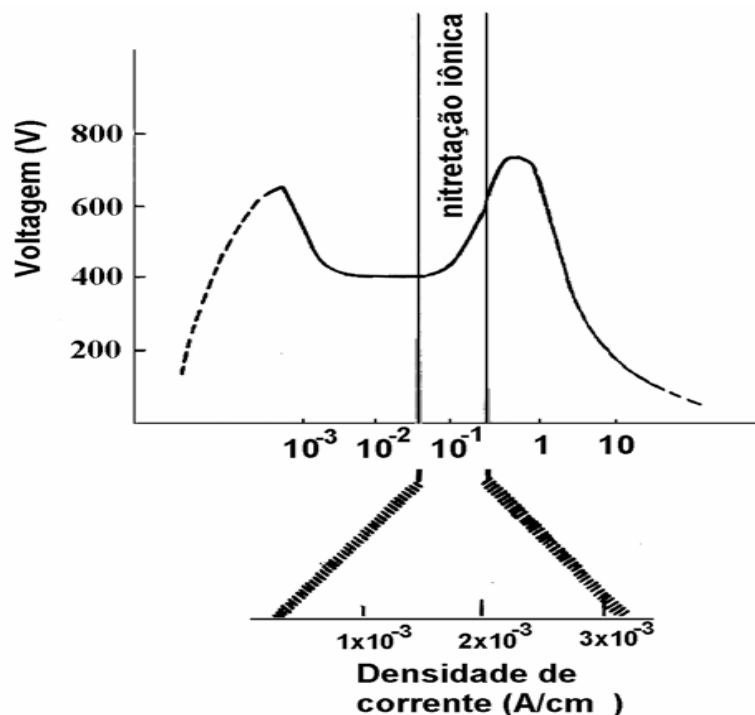


Figura 2.2. - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica (ALVES JR, 2001)

Nessas condições, o plasma já está revestindo completamente o cátodo e a peça a ser nitretada. Os íons deste plasma estão sendo acelerados para a superfície do cátodo onde

diversos efeitos ocorrem, dentre eles, o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons. A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após esse tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente.

O sucesso da nitretação iônica deve-se, além do caráter ecológico, às inúmeras vantagens dela sobre os processos convencionais. Elas podem ser sumarizadas como se segue:

#### **i. Baixa temperatura de tratamento –**

Em temperaturas tão baixas como 300° C é possível se realizar a nitretação, evitando assim trincas internas ou distorções dimensionais que normalmente ocorrem em tratamentos a temperaturas mais elevadas. A nitretação em baixa temperatura também é particularmente importante em peças que já tiveram um tratamento térmico anterior para endurecimento do núcleo, pois sua dureza será menos reduzida em baixa temperatura de tratamento (ALVES JR, 1991).

#### **ii. Controle da camada –**

A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se, com facilidade, produzir uma fina e tenaz camada monofásica de  $\gamma'$  (~1-8 $\mu$ m de espessura) ou então uma espessa camada (~1-26 $\mu$ m) monofásica de  $\epsilon$ , as quais são escolhidas dependendo da aplicação (ALVES JR, 2001).

#### **iii. Tempo de tratamento inferior –**

O tempo efetivo de tratamento é inferior aos dos processos convencionais. Comparada com a nitretação gasosa, que apresenta tempos de 40 a 60h, na nitretação iônica, obtém-se a mesma espessura de camada num tempo máximo de 20 h, utilizando a mesma temperatura de

tratamento. Esta taxa acelerada de nitretação pode ser atribuída à transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do metal e à presença de outras espécies ativas no plasma.

#### **iv. Uniformidade na espessura da camada –**

O plasma é uniforme em toda a superfície da peça, assim a espessura da camada é extremamente uniforme independente da distância entre eletrodos (ALVES JR, 2001).

#### **v. Nitretação de partes da peça –**

O revestimento de estanho e cobre utilizado como proteção contra a nitretação convencional não pode ser utilizado na nitretação iônica. Ao invés disso, áreas que não se pretendem nitretar podem ser protegidas com materiais isolantes ou com materiais metálicos sem haver necessidades de grandes ajustes entre a peça e a máscara. Normalmente é utilizado, como máscara de proteção contra a nitretação, aço carbono comum cuja folga máxima entre a máscara e a peça deve ser em torno de 1 mm.

#### **vi. Possibilidade de desnitratação –**

A desnitratação é facilmente conseguida através de um tratamento em plasma, utilizando apenas hidrogênio como atmosfera em fluxo contínuo. Através da formação de amônia, o nitrogênio vai sendo retirado da peça e sendo levado para fora do sistema.

#### **vii. Mais Economia –**

O custo da energia e do gás é bem menor que nos processos convencionais. Na nitretação se trabalha a uma baixa pressão (1-20 Torr) e um fluxo muito baixo (menor que 25 sccm), diminuindo o consumo do gás, que apresenta também um custo inferior quando comparado com os sais de cianetos utilizados no banho químico. Quanto ao consumo da

energia, o aquecimento é realizado diretamente sobre a peça, não necessitando aquecer nenhuma parede refratária, como ocorre nos fornos resistivos. Além disso, a transferência de calor por condução e convecção é muito baixa, de forma que o rendimento de um aquecimento a plasma chega até a 80% (ALVES JR, 2001). De um modo geral, a manutenção do equipamento de nitretação possui um custo inferior ao custo da nitretação convencional.

Obviamente algumas limitações existem na aplicação desse processo. A grande maioria das limitações já possui boas soluções que serão comentadas posteriormente. Outras limitações passam a ser vantagens sob alguns aspectos. Essas limitações podem ser sumarizadas como se segue:

**a. Efeito em cátodo oco –**

Esse efeito aparece quando as superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que haja sobreposição das regiões luminescentes do plasma. Os elétrons são confinados nestas regiões e oscilam, causando a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia-se, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade devido ao fluxo de gás.

Os seguintes processos podem ocorrer dentro da cavidade do cátodo:

- (1) Átomos do gás são ionizados na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados.
- (2) Elétrons secundários são emitidos da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons.

- (3) Emissão termiônica dos elétrons da superfície interna. Quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes, perdem sua energia, principalmente como calor, aumentando a temperatura das paredes do cátodo.
- (4) Elétrons rápidos são confinados eletrostaticamente na cavidade, e oscilam entre as superfícies opostas. Este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa.
- (5) Partículas pulverizadas são produzidas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e também devido ao aquecimento do cátodo.

Para uma composição específica de gás, o efeito ocorre em função da pressão  $p$  e da distância específica  $D$  entre as superfícies opostas do cátodo (ARAÚJO, 2006).

#### **b. Efeito da razão A/V –**

Outro efeito igualmente indesejável na nitretação de peças é o superaquecimento em partes da peça que possuam uma maior relação entre a área superficial e o volume (A/V). Diferentemente dos métodos de aquecimento convencionais, na nitretação iônica, a energia para aquecimento da peça é cedida através do bombardeamento de íons e espécies neutras energéticas na superfície da peça. A eficiência desse mecanismo pode chegar até 90% e depende da pressão e composição do gás (RUSET, 1991). A densidade de potência na superfície da peça não é constante; ela depende significativamente da densidade de corrente que, por sua vez, está relacionada com a geometria da peça.

#### **c. Abertura de arcos catódicos –**

Quando partes de geometrias complexas como furos, arestas, pontas, cantos, microprojeções, contaminantes adsorvidos, contornos de grãos, etc. são nitretados, haverá normalmente um confinamento de plasma nessas regiões. Se este confinamento gerar uma

densidade de corrente superior àquela existente na descarga anômala, haverá a abertura de arcos (AHMED, 1987). Quando o arco é aberto, haverá uma queda de potencial e, como esse novo potencial é normalmente inferior à tensão de ruptura, o plasma se extinguirá. Por outro lado, se o equipamento for de alta potência, haverá uma fusão localizada, que poderá danificar as peças.

#### **d. Efeito de bordas –**

Quando peças com geometrias complexas, como, por exemplo, cilindros são nitretados, aparecem anéis de restrição na região próxima às bordas da peça. Esses anéis são detectados visualmente por uma coloração não uniforme na superfície nitretada e são caracterizados por falha na camada. Isso pode ser confirmado através de ensaio de microdureza que essa região apresenta uma queda acentuada na microdureza (ALVES JR, 2001).

### **2.3 - Aspectos Metalúrgicos e Aplicações de Aços Nitretados Ionicamente**

Devido ao caráter básico de sua técnica, fazendo uso do plasma para a nitretação, esse processo possui uma grande variedade de propriedades, além daquelas encontradas nos processos convencionais de nitretação, abrindo, assim, novas perspectivas no campo de endurecimento superficial dos materiais. O grande número de parâmetros de tratamento que podem ser convenientemente selecionados, como a voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de sputtering, largura e frequência do pulso, dão ao processo de nitretação iônica, uma versatilidade muito maior que os processos convencionais. Após a nitretação, a superfície possui, macroscopicamente, o mesmo aspecto que aquelas nitretadas convencionalmente. Existem, entretanto, consideráveis diferenças

quando essa camada é observada através de um microscópio. Como discutido anteriormente, a camada nitretada é composta de duas regiões distintas, a saber: camada de compostos e zona de difusão. Ao contrário da nitretação convencional onde, praticamente, a espessura dessas duas regiões pode ser variada somente dentro de um limite muito estreito, a nitretação iônica oferece uma larga possibilidade de efetuar modificações, precisamente controláveis, nessas duas regiões.

Se aceito o modelo proposto por Kölbel (EDENHOFER, 1974), o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de sputtering. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem se combinar com os átomos de nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximos à superfície da peça, produzindo nitreto de ferro instável (FeN). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . O nitrogênio que é liberado desse processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a zona de difusão. Observa-se que a camada de compostos é formada primeiro que a zona de difusão, ao contrário da nitretação convencional onde a camada branca surge após a saturação da matriz. Esse surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação iônica já foi observado por alguns pesquisadores (RIE, 1989). Isso sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico.

A presença de grandes concentrações de hidrogênio na mistura nitretante produz camadas com espessuras superiores que aquelas nitretadas com nitrogênio puro, embora, nesse último, a camada de compostos seja mais espessa (RIE, 1989). O papel catalítico desenvolvido pelo hidrogênio, em termos da formação da camada de compostos mais rica em nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) na superfície, é possivelmente o responsável pela camada mais espessa observada nesta condição. A nitretação iônica com nitrogênio puro, por outro lado, produzirá uma maior camada de compostos por causa da sua maior pressão parcial de nitrogênio



presente. Os pequenos tamanhos das partículas de nitretos observadas por MEV, assim como a saturação desses nitretos na camada, sugerem um mecanismo como descrito por Kölbl. A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente, comparada com aquela nitretada convencionalmente, pode ser explicada devido à formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através dessa dinâmica, pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão. Por exemplo, se a taxa de sputtering for aumentada, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede. Com isso, espera-se que a zona de difusão aumente enquanto a camada de compostos diminua. Por outro lado, a taxa de sputtering depende da pressão do gás, da mistura, da voltagem e da temperatura. Modificando-se algumas destas variáveis, é possível obter-se estruturas diferentes de camadas nitretadas.

Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a zona de difusão,  $\delta c/\delta d$ , como a relação de fases presentes na camada de compostos,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N /  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas. Sabe-se que camadas de compostos monofásicas ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N ou  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) possuem propriedades mecânicas superiores às polifásicas. Nas camadas polifásicas existe uma alta tensão residual na região de transição entre as diferentes estruturas cristalinas (fcc e hcp), a qual pode dar origem a micro trincas se alguma tensão for aplicada. Uma camada de compostos monofásica  $\epsilon$  terá uma ótima resistência à corrosão, maior resistência ao deslizamento (scuffing) e maior dureza, entretanto, terá uma menor ductilidade que a camada  $\gamma'$ . Foi observado também que a camada  $\gamma'$  possui um menor coeficiente de atrito que a camada  $\epsilon$ . Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de sputtering for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%. Um revestimento com essas características, ou seja, sem camada de compostos,

oferece, normalmente, uma melhor resistência ao desgaste. Isso acontece porque não haverá nenhuma possibilidade de desprendimento da camada.

Do comentado acima, conclui-se que não existe uma camada com qualidades universais, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada com determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação iônica, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente obtida.

Além das variáveis de processo, a composição química do material a ser nitretado influi fortemente nas características da camada nitretada. A presença do carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a zona de difusão. Esse aumento de espessura da camada de compostos é justificado pela formação da fase  $\epsilon$ , que possui uma maior faixa de solubilidade que a fase  $\gamma'$ , tornando-se um carbonitreto de ferro. Quanto à zona de difusão, ela é diminuída pelo retardamento da difusão do nitrogênio, provocado por um estágio adicional de dissolução de carbonetos anterior à formação de nitretos (RIE, 1989).

Outra influência do carbono ocorre quando o material é anteriormente temperado e revenido. Nesse caso, o tipo de microestrutura atendida influi na difusão do nitrogênio, além de influenciar no tempo de dissolução do carboneto para formação dos nitretos. Também a presença de elementos formadores de nitretos, como o Ti, V, Cr, Mo, etc., influenciam tanto nas propriedades como na espessura da camada dos aços nitretados. O aumento da dureza é atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos ou carbonitreto coerentes ou semi-coerentes desses elementos de liga. A taxa dessa reação depende da intensidade de interação do elemento de liga particular com o nitrogênio, da facilidade com que os precipitados nucleiam e crescem, da concentração dos elementos de liga, do potencial de nitretação, da mistura gasosa utilizada e da temperatura de tratamento (RIE, 1989).

Assim como o carbono, esses elementos formadores de nitretos influem no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada. Enquanto, no carbono, a diminuição da camada se

deve a menor difusão do nitrogênio devido à dissolução anterior dos carbonetos, no caso dos elementos formadores de nitretos, a diminuição da espessura se dá devido ao aprisionamento do nitrogênio por estes elementos.

Em princípio, todas as peças que antes recebiam nitretação convencional podem ser tratadas atualmente por nitretação iônica. Ela ganha substancial popularidade em indústria de componentes aeronáuticos, mecânica de alta precisão, mecânica geral, extrusores, matrizes de forjamento a quente, matrizes para injeção de plástico, matrizes de conformação a frio, equipamentos agrícolas, ferramentas, engrenagens, bielas de ferro sinterizado, buchas, válvulas, molas, rolamentos, entre outros (REMGES e BUSTER, 1991).

O tipo de tratamento e as propriedades atingidas são as mais diversas e dependem de sua aplicação. Alguns tratamentos típicos de aços, assim como as propriedades da camada, serão apresentadas abaixo para se ter uma melhor idéia das vantagens deste processo. Serão analisados os aços mais comumente utilizados.

#### **Aços de Baixa Liga –**

Aços contendo elementos de liga em baixa concentração podem ser nitretados para formarem uma combinação de uma zona de difusão e uma camada de compostos. A camada de compostos pode consistir de uma fase  $\epsilon$  ou uma fase  $\gamma'$ , dependendo do uso. A espessura da zona de difusão é dependente dos elementos de liga presentes no aço. Aços 4340, por exemplo, revenidos em 530°C e nitretados em 480°C, por 65 h, possuem uma dureza superficial em torno de 900 HV, com uma espessura de camada de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . O mesmo aço agora revenido em 530°C e nitretado a 650°C durante 24 h, apresenta uma dureza superficial de aproximadamente 800 Hv e espessura de camada de 400  $\mu\text{m}$ . Esses aços assim nitretados são utilizados para esferas de rolamentos, pino de direção, entre outros.

**Aços Ferramenta –**

Os aços rápidos somente podem ser nitretados com o uso da nitretação por plasma. A nitretação convencional pode modificar as propriedades do núcleo desses aços. Uma camada de difusão de até 300 $\mu$ m com uma dureza máxima de 1200 Hv é geralmente obtida. Uma combinação de fase  $\gamma'$  e zona de difusão é geralmente realizada em aços ferramenta para aumentar sua resistência à abrasão e corrosão. Aços AISI M2, nitretados em 540 °C, 85%H<sub>2</sub>-15%N<sub>2</sub> e 1h de tratamento, produz uma dureza superficial de aproximadamente 1450 HV e uma espessura de camada da ordem de 60  $\mu$ m. Para exemplificar uma combinação de  $\gamma'$  e uma zona de difusão, tem-se o aço AISI H11, utilizado em matrizes para injeção de plástico, nitretado em 530°C, 20%N<sub>2</sub>-80%H<sub>2</sub>, 3mbar de pressão, durante 3h. Esse tratamento produziu uma superfície com dureza de 1200 HV, mas com um grau de ductilidade superior à da camada  $\epsilon$  (ALVES JR, 2001).

**Aços Inoxidáveis –**

Aços contendo uma maior quantidade e concentração de elementos formadores de nitretos, como Cr, podem ser tratados para obter uma camada de difusão. Uma camada de compostos é normalmente impossível de ser formada devido à baixa temperatura de tratamento e alto teor de Cr, que se precipita como CrN, evitando a saturação da matriz. Esses aços são bastante estudados. A dureza típica atingida está em torno de 1200 HV com uma espessura de 80  $\mu$ m para uma nitretação numa atmosfera de 20%N<sub>2</sub> - 80%H<sub>2</sub>, 500°C, durante 8h (ALVES JR, 2001).

**2.4 - Nitretação Por Plasma de Aço Carbono**

A nitretação por plasma de aços tem grande interesse industrial devido aos importantes benefícios nas propriedades superficiais. Em relação aos outros processos de

nitretação (a gás e em banhos de sais) é o mais econômico, possibilita maior velocidade de difusão de nitrogênio, para temperaturas mais baixas e tempos mais curtos de tratamento. A cinética ocorre a uma velocidade maior do que na nitretação a gás porque se forma um gradiente de concentração muito rápido. O processo tem sido aplicado com sucesso em aços de baixo teor de liga, aços ferramentas e aços inoxidáveis.

Várias investigações foram feitas para elucidar o mecanismo de nitretação iônica (METIN e INAL, 1987). O bombardeamento iônico introduz lacunas e, com isso, aumenta a difusão de nitrogênio. Os átomos de ferro são arrancados da superfície do cátodo e formam nitretos ( $\text{FeN}$  e  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) próximo ao cátodo. Como esses nitretos são instáveis à temperatura de nitretação, são condensados na superfície do cátodo e estabilizados posteriormente para nitretos mais estáveis  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . O nitrogênio que é liberado nesse processo pode difundir para o interior da amostra, formando a zona de difusão. O nitrogênio atômico se difunde através dos interstícios da ferrita devido ao seu tamanho suficientemente pequeno (INOKUTI et al., 1975). Observa-se que a camada de compostos é formada antes da zona de difusão, contrariamente à nitretação convencional em que a camada de compostos, denominada camada branca, surge depois, após a saturação da matriz.

O surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação, observada por (RIE, 1989), sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico.

O crescimento da camada nitretada é determinado pelo tempo, temperatura e potencial de nitretação. Com a modificação dessas variáveis é possível obterem-se diferentes estruturas de camadas nitretadas. Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos e da zona de difusão, como a relação entre fases presentes na camada de compostos  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}/\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas (BELL e SUN, 2000).

Para condições fixas de processo (material, tempo e temperatura) existe um potencial de nitretação (razão  $N_2/H_2$ ), chamado potencial crítico, abaixo do qual a zona de compostos não será formada (BELL e SUN, 2000). Em plasmas livres de carbono, a bifase ( $\gamma'+\epsilon$ ) geralmente é produzida na superfície do aço.

A camada nitretada é constituída, na maioria das vezes, de uma camada de compostos e uma zona de difusão. A espessura da camada nitretada é em torno de 300  $\mu m$ , enquanto a camada de compostos possui espessura de 2 a 5  $\mu m$  (BERG et al., 2000). Observa-se o surgimento de duas faixas distintas na zona de difusão: a primeira, sem precipitação de nitretos, com uma espessura de aproximadamente 30  $\mu m$  e a segunda, que é caracterizada pelo aparecimento de  $Fe_4N$ , com uma espessura de em torno de 270  $\mu m$ , conforme mostrado na figura 2.3. Ainda na segunda faixa, observa-se, próximo à interface com a região não nitretada, a presença de precipitados de  $Fe_{16}N_2$  (LIMA, 2003).

Segundo Gontijo (2002), a região de interface entre a camada de compostos e a zona de difusão apresenta pequenos fragmentos da austenita retida (fase  $\gamma_N$ ). Pode-se, também, observar uma descontinuidade na ligação entre a fase  $\gamma_N$  e a zona de difusão. A estrutura metaestável tetragonal de corpo centrado  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$  tem um plano (001) coerente com o plano do  $Fe-\alpha$  (001) $\alpha$ , enquanto a estrutura estável cúbica de face centrada tem o plano (113) coerente com o plano do tipo (210) $\alpha$  do  $Fe-\alpha$  (INOKUTI et al., 1975). A formação de  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$  varia em função da temperatura e do gás usado na nitretação. A permanência em temperaturas mais elevadas, durante mais tempo, favorece a formação do nitreto  $\gamma'$ - $Fe_4N$  enquanto que, para as amostras resfriadas mais rapidamente, ocorre a formação de  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$ .

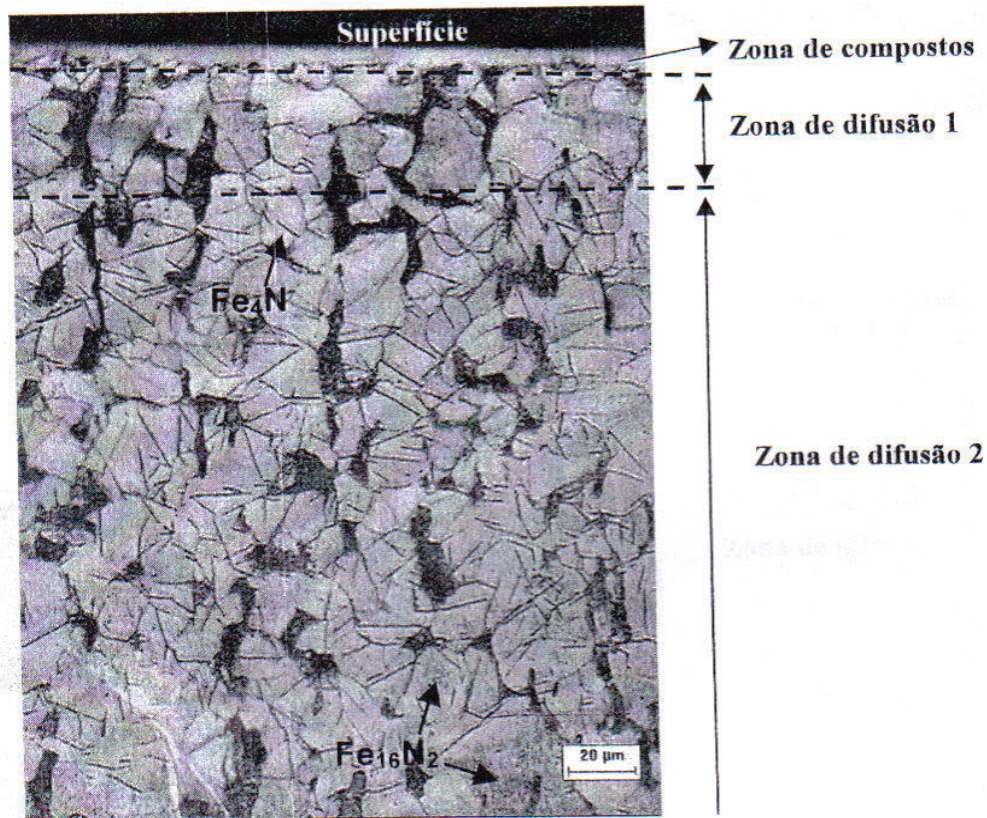


Figura 2.3 – Micrografia do aço AISI 1020 (LIMA, 2003).

## 2.5 - Nitretação Por Plasma de Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os austeníticos constituem a maior família de aços inoxidáveis, em aplicações e tipos diferentes. Os aços inoxidáveis austeníticos contêm elementos estabilizadores da austenita, como o níquel e o manganês que, em concentração adequada, preservam a estrutura cúbica de faces centradas na temperatura ambiente, sendo por isso considerado metaestáveis. Na nitretação do aço inoxidável austenítico o que se deseja é aliar a já existente resistência à corrosão do aço a uma alta dureza e resistência ao desgaste. Esse aço, no entanto, apresenta dificuldades para a nitretação devido a sua elevada energia de ativação para a difusão do nitrogênio e à presença de filmes óxidos superficiais fortemente passivos.

Segundo Moller et al. (2001), existe uma correlação entre a remoção desses óxidos e o transporte de nitrogênio para o interior da superfície, a barreira de óxidos criada pode inviabilizar fortemente a disponibilidade de nitrogênio atômico para difusão. Uma medida química eficiente para reduzir essa barreira de óxidos superficiais é a adição de gás hidrogênio na descarga. Outra medida freqüentemente usada na nitretação do aço inoxidável austenítico é a realização de um pré-sputtering com uma mistura gasosa de argônio mais 15% de hidrogênio, a 300° C, 650 Pa, por 30 minutos.

O sputtering pode ser benéfico para a nitretação do aço inoxidável pela redução da camada de óxidos, mas influencia contrariamente a cinética da nitretação. Ocorre que a profundidade da difusão aumenta com a raiz quadrada do tempo, enquanto simultaneamente existe uma taxa de remoção superficial (por sputtering) que aumenta linearmente com o tempo, reduzindo a espessura efetiva da camada (ROLINSK e SHARP, 2001).

A dinâmica de formação da camada nitretada fica mais clara através das leis de Fick para a difusão. O fluxo de difusão ( $J$ ) é determinado pelo gradiente de concentração de átomos de nitrogênio e o coeficiente de difusão  $D$ , isto é,

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.1)$$

onde  $D$  é dado por:

$$D = D_0 \text{EXP}\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2)$$



onde,  $D_0$  é uma constante independente da temperatura,  $E$  é a energia de ativação para a difusão,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann.

Assumindo-se que a difusão controla a penetração de nitrogênio na superfície, a espessura da camada nitretada pode ser aproximada pela relação:

$$y = \sqrt{Dt} \quad (2.3)$$

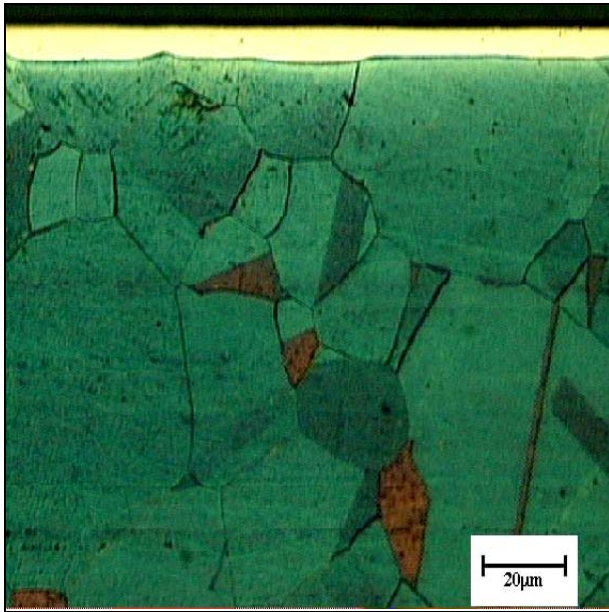
onde  $t$  é o tempo de processamento. Os dados experimentais mostram que a espessura da camada nitretada em aços inoxidáveis austeníticos é muito sensível à variação de temperatura. Quando a temperatura está entre 300 e 450° C, é produzida uma fase termodinamicamente metaestável em que o nitrogênio permanece em solução sólida (fase conhecida como austenita expandida ou fase S), no lugar de remover Cr da estrutura da austenita, como acontece quando a temperatura é superior a 450° C ou para tempos excessivamente longos (MITCHELL et al., 2003). A austenita expandida é uma zona de difusão formada em aços inoxidáveis austeníticos, supersaturada com nitrogênio.

Para temperaturas superiores a 450° C, a decomposição da austenita expandida é inevitável. Na verdade, o que ocorre a esta temperatura é a precipitação do CrN acompanhada pela decomposição da austenita expandida para a fase  $\alpha'$ , o que pode explicar o sensível aumento da espessura da camada nitretada para temperaturas mais altas, pois essa fase possui um coeficiente de difusão para o nitrogênio muito maior do que o apresentado pela austenita expandida (ZHIWEI, 2002).

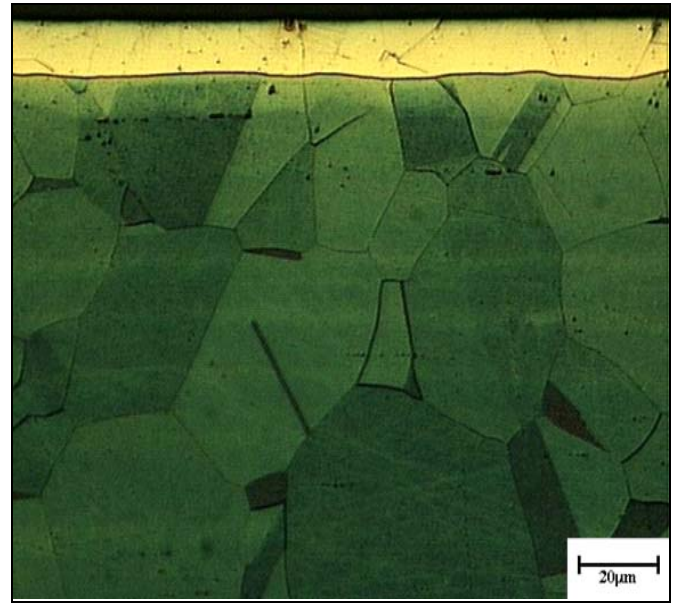
### **2.5.1 - Amostras Nitretadas**

São apresentadas nas figuras 2.4 (a), (b) e (c) as micrografias ópticas e na figura 2.4 (d), as medidas de microdurezas do aço AISI 316L nitretado nas temperaturas de 400, 450 e 500°C durante 5 horas. Observa-se a presença da matriz austenítica e sobre ela as camadas nitretadas produzidas, que variam com o aumento da temperatura de tratamento. Nas amostras nitretadas a 400 e 450°C, formou-se uma camada monofásica denominada de fase “S” ou “austenita expandida”, enquanto que na nitretada a 500°C, ocorreu a formação de uma camada escura de nitretos de cromo sobre a fase “S”.

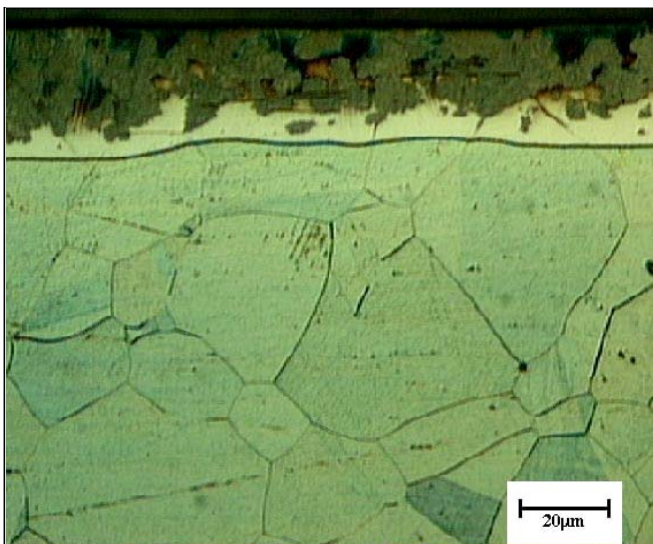
Tais fases foram identificadas por meio de análises de raios-X, mostrados na figura 2.5. A denominação de austenita expandida é devida à expansão causada pela supersaturação de nitrogênio na austenita, sendo que o teor máximo de nitrogênio está entre 20 e 40(%at.) (LARISCH et al., 1999), enquanto que na austenita normal é de 8,7 (%at.) (BELL, 2002; LI, 2001; LI et al., 2002; THAIWATHANA et al., 2002).



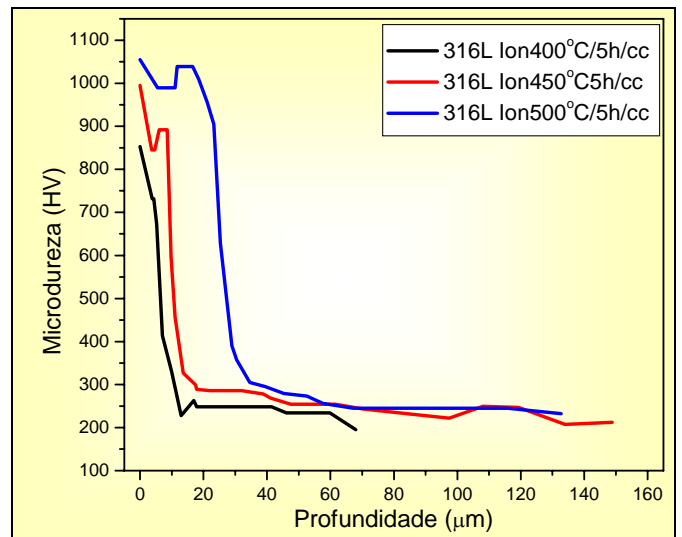
(A) 400 °C



(B) 450 °C



(C) 500 °C



(D) Microdureza

Figura 2.4 – Micrografias ópticas e curvas de microdurezas para amostras do aço AISI 316L nitretadas a diferentes temperaturas (OLIVEIRA, 2005).

Segundo alguns autores, a fase "S" pode, também, ser uma solução sólida metaestável, supersaturada com nitrogênio com uma estrutura cfc desordenada, uma vez que as posições

dos picos de difração de raios X da fase "S" desviam-se das posições ideais de um reticulado cfc, austenítico (BELL, 2002; THAIWATHANA et al., 2002).

Observa-se nas figuras 2.4 (a) e (b) que, após o ataque com o reagente químico, as camadas nitretadas apresentam uma aparência clara, indicando uma resistência à corrosão superior à da matriz austenítica. Na figura 2.4 (c), verifica-se que a parte superior da camada foi atacada, devido à formação de nitretos de cromo (fase escura).

Segundo Bell (2002); Thaiwathana et al. (2002), em tratamentos de nitretação por plasma realizado em temperaturas inferiores a 450°C, ocorre apenas a difusão intersticial do nitrogênio para a formação da fase "S" ou austenita expandida e, em temperaturas superiores 450°C, além da difusão intersticial do nitrogênio na austenita e da decomposição da austenita expandida em fases mais estáveis, ocorre também a difusão substitucional, que facilita a formação dos nitretos de cromo.

Na figura 2.4 (d), são apresentados os perfis de microdurezas em função das profundidades das camadas nitretadas. Verifica-se em todos os casos a efetividade dos tratamentos no aumento da dureza superficial do aço e que a temperatura de nitretação afeta os níveis de durezas das camadas. A camada nitretada a 500°C apresentou os níveis de microdurezas mais elevados, bem como uma maior profundidade, devido à presença de nitretos de cromo e à alta concentração de nitrogênio na camada clara (fase "S"). Segundo Sun et al. (1999), os picos S1 e S2 da fase S são deslocados para a esquerda quando a temperatura aumenta até 450 °C (figura 2.5), porque a distância interplanar da rede cristalina aumenta, como mostrado na figura 2.6.

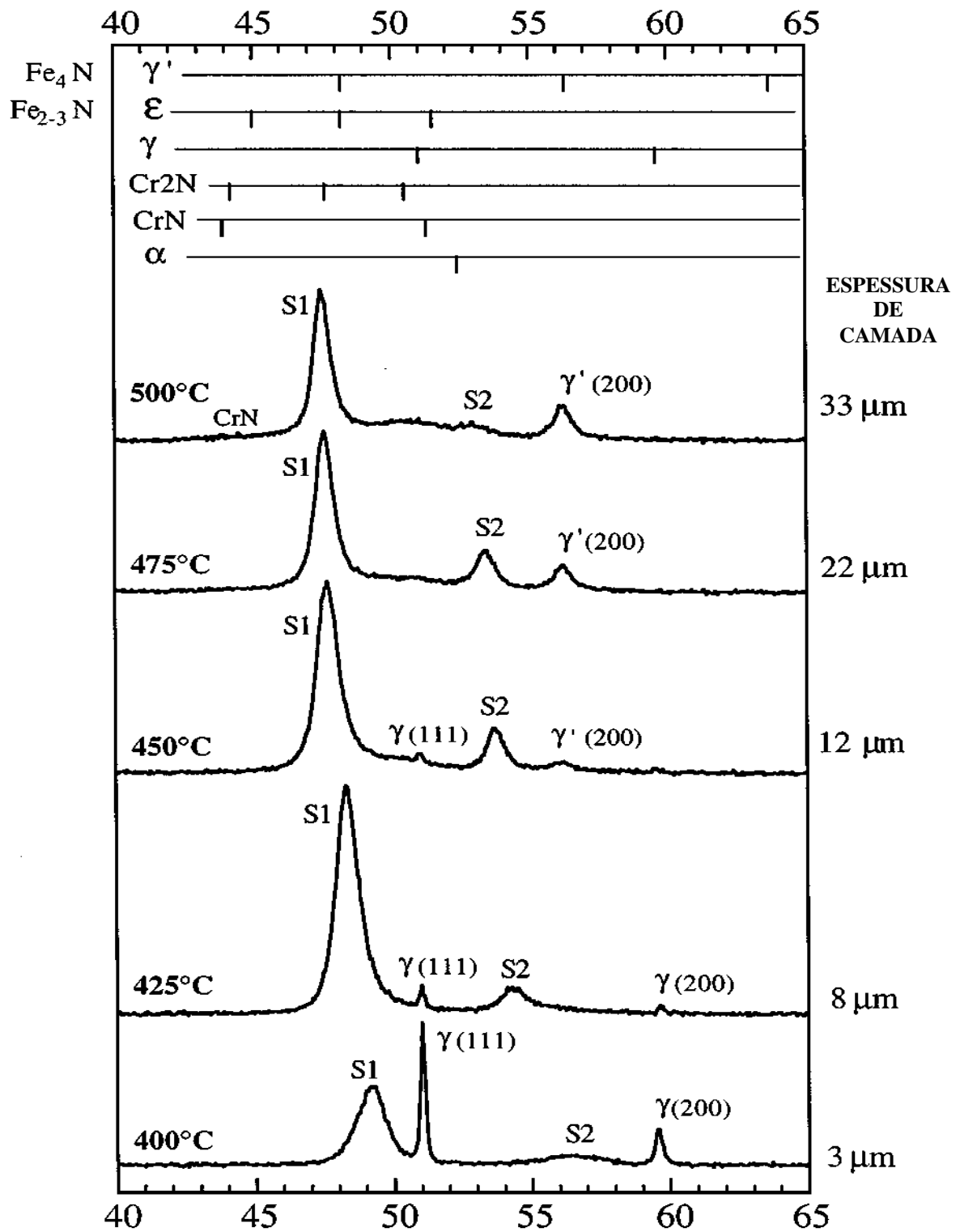


Figura 2.5 - Deslocamento da fase S com o aumento de temperatura na nitretação do aço inoxidável austenítico (SUN et al., 1999).

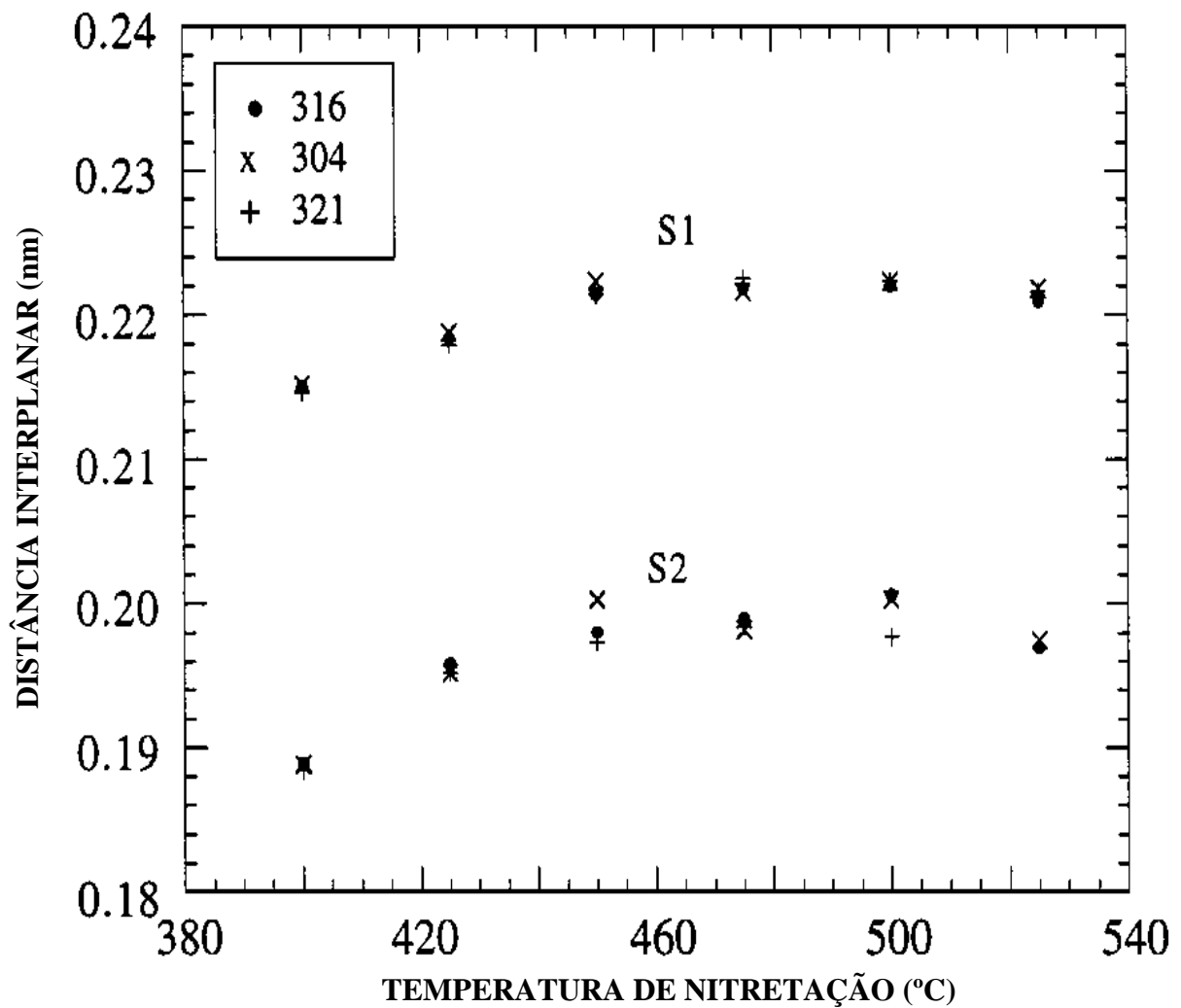


Figura 2.6 – Distância interplanar em função da temperatura (SUN et al., 1999).

Da figura 2.6, pode-se concluir que a variação de  $ds_1$  e a de  $ds_2$  com a temperatura são semelhantes, indicando que ambos,  $S_1$  e  $S_2$ , resultam da mesma estrutura. A contínua variação de  $ds_1$  e  $ds_2$  com a temperatura também indica que as camadas nitretadas produzidas entre 400 e 500 °C são predominantemente compostas de uma fase única, a qual tem a mesma estrutura cristalina, porém diferentes parâmetros de rede a temperaturas diferentes.

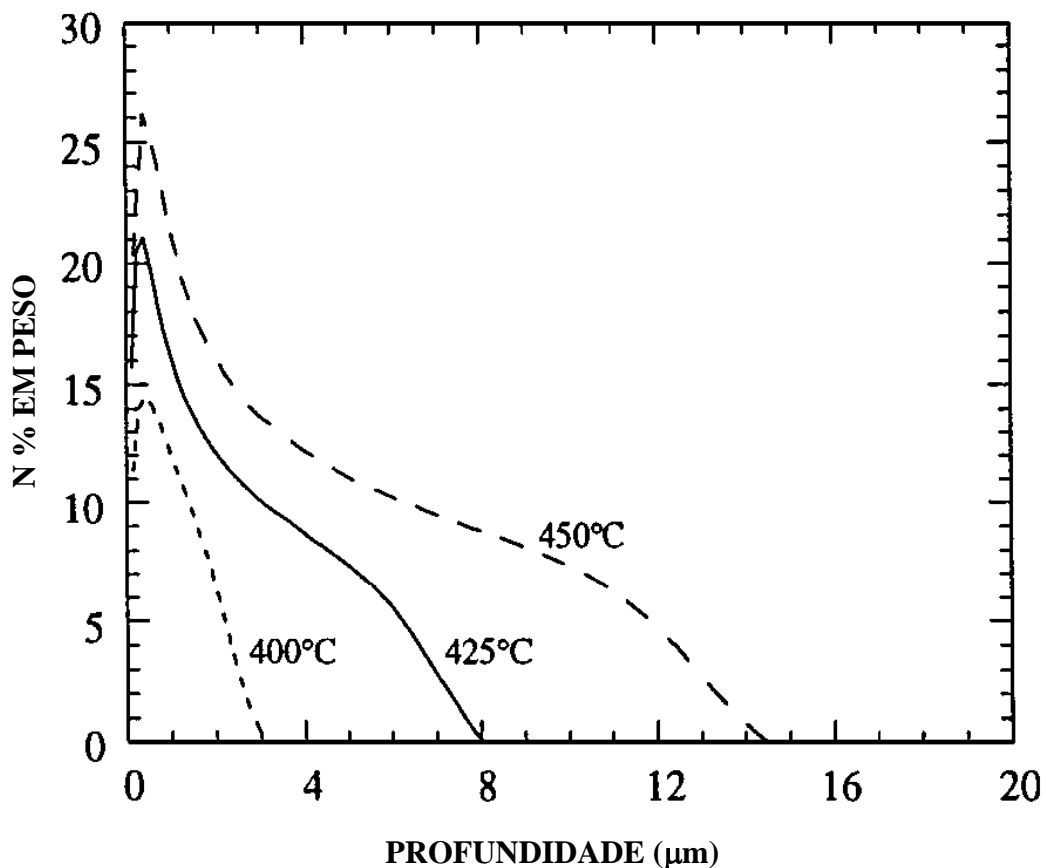


Figura 2.7 – Perfil da concentração de nitrogênio em função da profundidade (SUN et al., 1999).

A figura 2.7 mostra que todas as amostras apresentaram um teor de nitrogênio muito elevado na região bem próxima à superfície, o qual pode ser resultado de contaminação ou da formação de poros, que é característica de processamento por plasma, envolvendo sputtering (SUN et al., 1999).

## 2.6 - Nitretação Por Plasma de Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são comumente usados para fabricação de componentes que requerem altas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão,  
*Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa*

tais como parte de válvulas, ferramenta de corte e materiais cirúrgicos odontológicos (PINEDO et al., 2004). Para a maioria dessas aplicações, um aumento na dureza superficial e na resistência ao desgaste pode aumentar a vida útil. A nitretação também afeta as propriedades de corrosão devido à difusão do nitrogênio para dentro da superfície do aço. Tem sido demonstrado para o aço inoxidável austenítico que a nitretação em temperaturas elevadas, superiores a 500 °C pode produzir uma camada espessa, com melhor resistência ao desgaste e elevada dureza, entretanto a resistência à corrosão é drasticamente reduzida após a nitretação devido à formação de nitreto de cromo e a redução de cromo livre na matriz. (LI e BELL, 2004).

Por outro lado, a nitretação a temperaturas inferiores a 400°C produz a austenita expandida ou fase S, que possui alta dureza, elevada resistência ao desgaste e excelente resistência à corrosão. Enquanto o estudo do aço inoxidável austenítico tem despertado grande interesse, pouco tem sido divulgado em relação à nitretação do aço inoxidável martensítico, em particular AISI 420 (ALPHONSA et al., 2002).

### **2.6.1 - Caracterização da Camada Nitretada**

A figura 2.8 mostra uma micrografia eletrônica do aço AISI 410 nitretado a plasma pelo método convencional a 420 °C durante 20 horas.

A camada nitretada consiste da zona de compostos na superfície e, mais internamente, da zona de difusão. A microestrutura na zona de difusão aparece grosseira quando comparada com o substrato, no entanto a profundidade da zona de difusão é muito difícil de ser medida porque não é clara a separação entre a zona de difusão e o substrato.



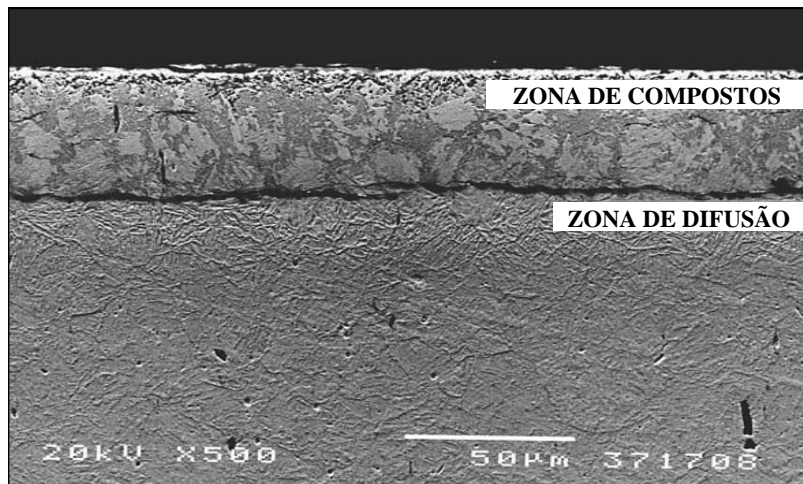


Figura 2.8 – Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 420 nitretada a 420 °C durante 20 horas (LI e Bell, 2006).

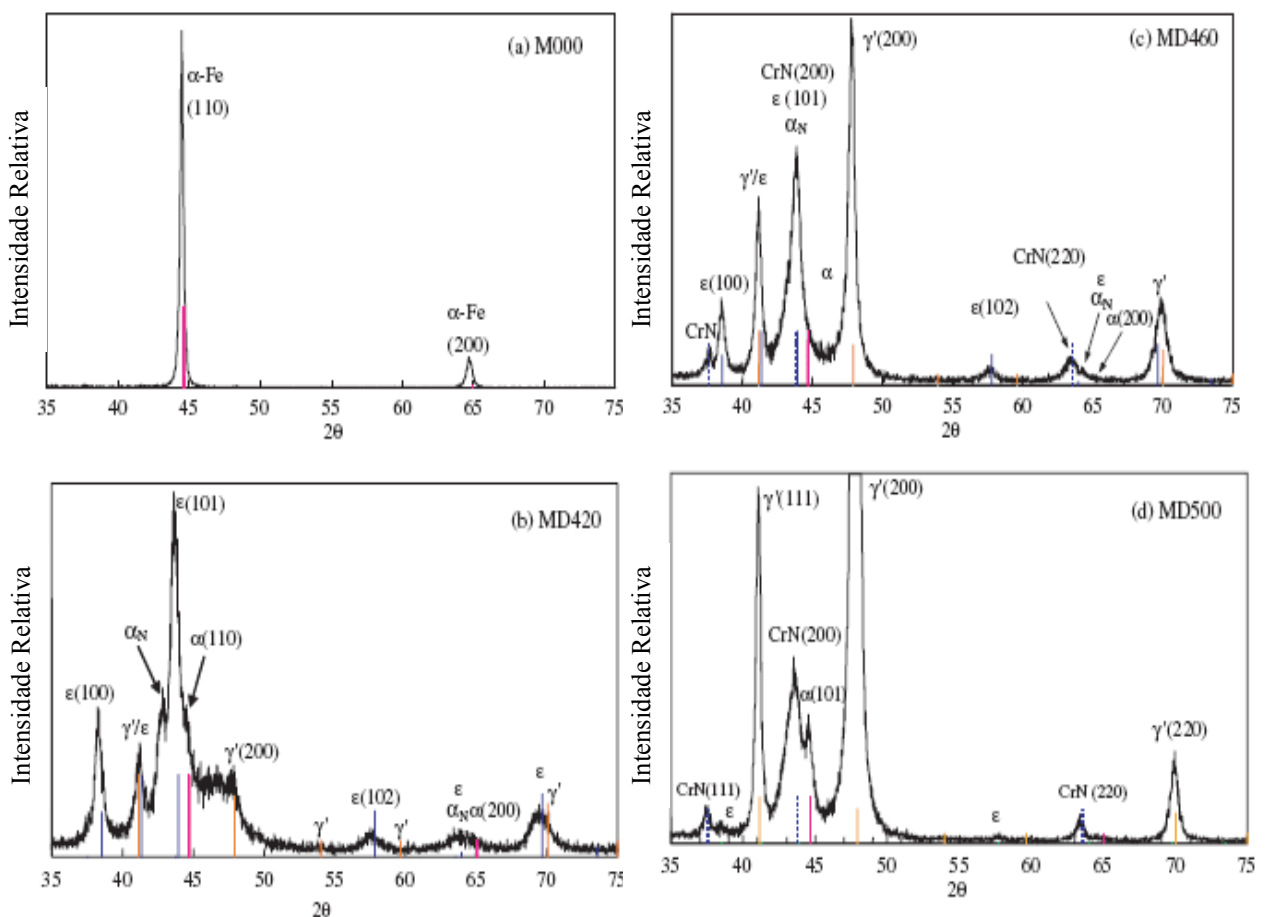


Figura 2.9 – Difratogramas de raios-X das amostras do aço AISI 420 nitretadas a diferentes temperaturas (LI e Bell, 2006).

A figura 2.9 mostra os difratogramas do aço AISI 420 (a) não nitretado, (b) nitretado a 420 °C, (c) nitretado a 460 °C e (d) nitretado a 500 °C. Para a amostra não tratada, surgiram dois picos de ferro alfa. Para 420 °C, a fase  $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$  apresenta maior intensidade, apresentando também as fases martensita expandida  $\alpha_{\text{N}}$  e  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ . A 460 °C, predomina a fase  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  e aparecem também picos de nitreto de cromo CrN. A 500 °C, a quantidade de  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  e a de CrN são ainda mais acentuadas e a fase  $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$  é reduzida (LI e BELL, 2006).

A figura 2.10 mostra os perfis de microdureza para as amostras tratadas nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 500 °C. A amostra não tratada apresenta microdureza 260  $\text{HV}_{0,1}$ , enquanto que, para as amostras nitretadas nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 500 °C, as microdurezas são respectivamente 1210, 1200 e 1113  $\text{HV}_{0,1}$ .

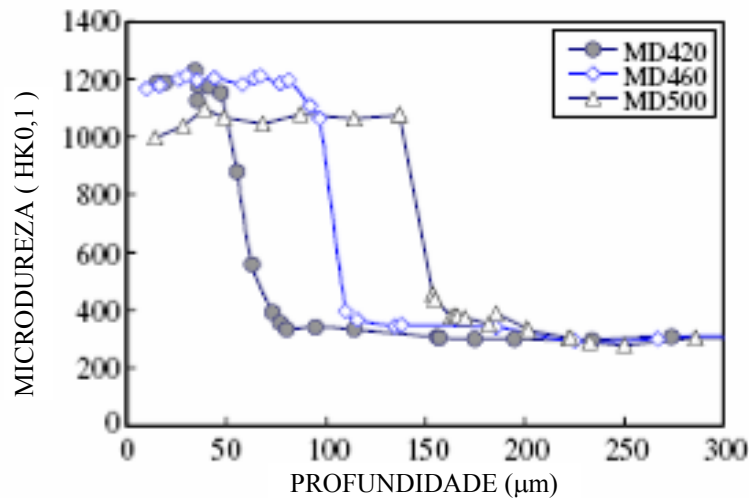


Figura 2.10 – Perfis de microdureza das amostras do aço AISI 420 nitretadas em diferentes temperaturas.

Para Alphonsa et al.(2002), o aço AISI 420 nitretado a 530 °C durante 20 horas apresentou espessura de 60 μm. A figura 2.11 mostra a microdureza e o perfil de nitrogênio

em função da profundidade da camada. A microdureza máxima 1400 HV<sub>0,1</sub> e o percentual máximo de 12 % de nitrogênio permanecem até a profundidade de 60 μm.

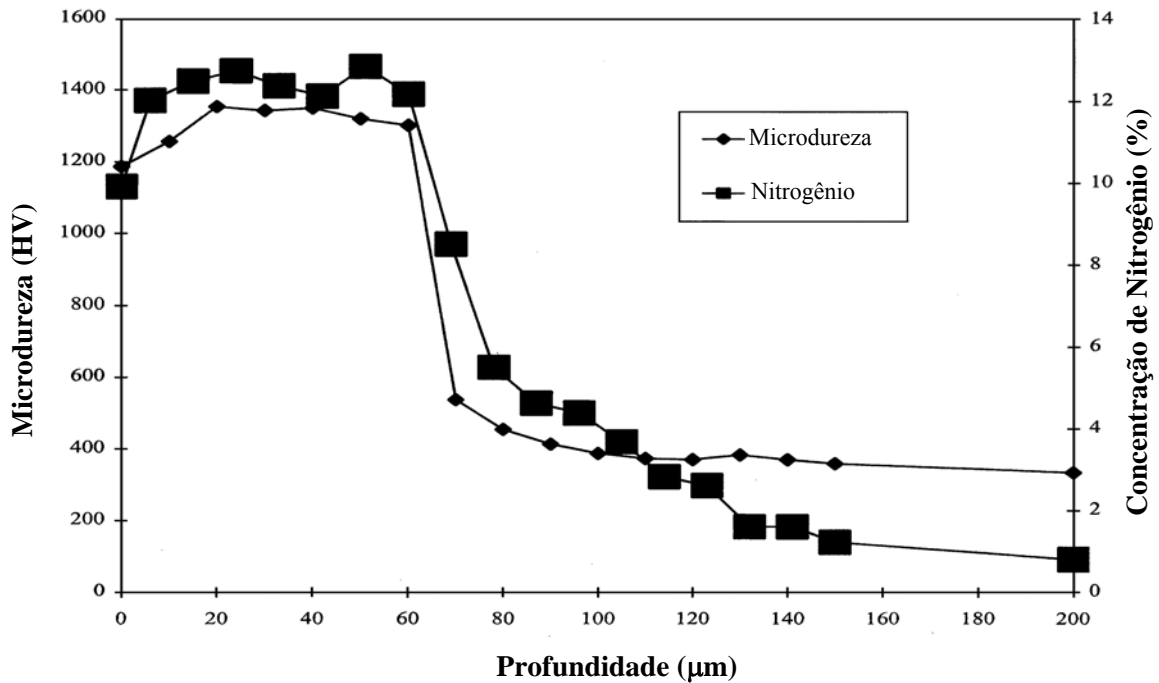


Figura 2.11 – Perfil de microdureza e concentração de nitrogênio em função da profundidade da camada.

Para Marchev et al. (1998), a nitretação do aço martensítico AISI 410 melhora as propriedades tribológicas principalmente quando nitretadas ionicamente a 400 °C durante um longo tempo, de 96 a 120 horas.

## 2.7 - Nitretação Por Plasma Com Adição de Metano

A adição de pequena quantidade de metano na atmosfera de tratamento pode alterar a composição estrutural na camada nitretada, oferecendo efeitos benéficos ao processo de nitretação.

A figura 2.12 mostra micrografias de amostras nitretadas em diferentes atmosferas nitretantes: a) NT nitretação durante 5 horas com mistura constituída por 80% N<sub>2</sub>+20% H<sub>2</sub>; b) NTC+NT tratamento em 95% N<sub>2</sub>+5% CH<sub>4</sub> durante 1 hora, seguido por nitretação em 80% N<sub>2</sub>+20% H<sub>2</sub> durante 4 horas; e c) NTC tratamento em 95% N<sub>2</sub>+5% CH<sub>4</sub> durante 5 horas.

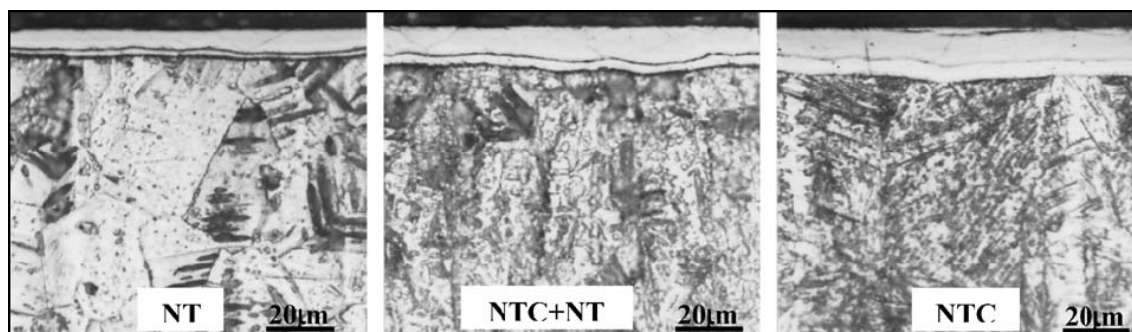


Figura 2.12 – Micrografias ópticas de amostras tratadas a 420 °C durante 5 horas, mostrando o efeito do metano na camada (SUN e HARUMAN, 2006).

Observa-se na tabela 2.1 que os tratamentos NTC e NTC+NT produzem uma camada dupla enriquecida internamente com carbono e no topo com nitrogênio. O tratamento de nitretação NT, também, produziu uma camada interna enriquecida com carbono devido à contaminação da câmara com o carbono (SUN e HARUMAN, 2006). O tratamento NTC produziu camada mais espessa e a nitretação produziu a camada mais fina.

Tabela 2.1 – Dados comparativos dos três processos.

Tratamento	Esp./camada (µm)	Esp./camada enriquecida em N <sub>2</sub> (µm)	Microdureza HV <sub>0,1</sub>
NT	7,8	6,2	890
NTC+NT	12	9,2	1340
NTC	14	9,2	1530

O efeito benéfico da adição de carbono não reside somente na maior espessura de camada, mas também na maior uniformidade da camada obtida. Na figura 2.13, tem-se a espessura total da camada ao longo da superfície das amostras. Na amostra nitretada, destaca-se a redução da espessura da camada, fato que caracteriza o efeito de bordas.

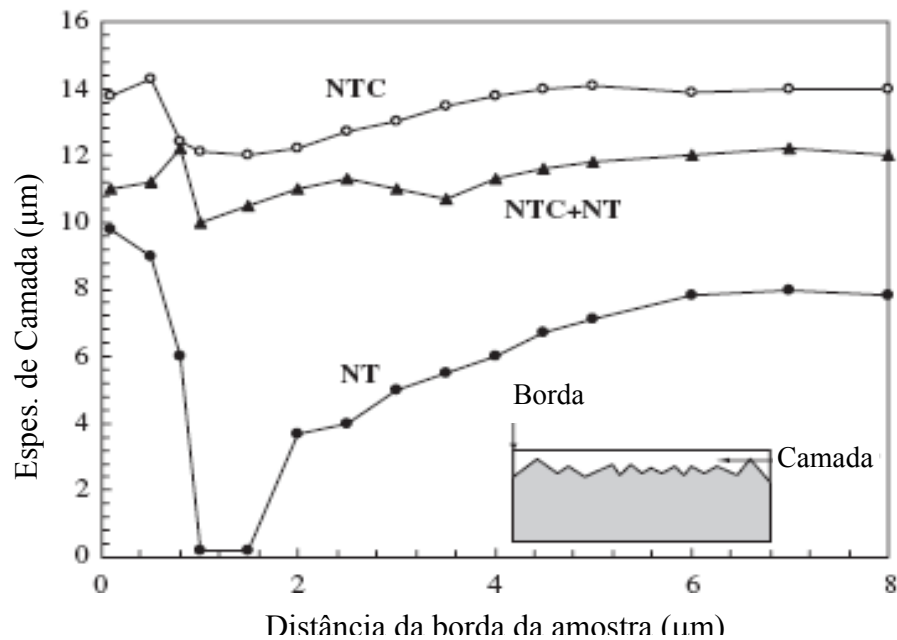


Figura 2.13 – Variação da espessura total da camada nitretada com a distância da borda da amostra, resultante dos tratamentos NT, NTC+NT, e NTC para 5 horas a 420 °C (SUN e HARUMAN, 2006).

A figura 2.14 mostra a influência do percentual de metano adicionado na mistura nitretante. As amostras foram nitretadas a 430 °C, durante 5 horas, com percentuais de metano de 2%, 5% e 10%. Com 2% de metano, a camada é bem mais rica em nitrogênio, e camada rica em carbono (interna) é bem mais fina. Para 5% de metano, as camadas enriquecidas em carbono e em nitrogênio possuem espessuras semelhantes. Em torno de 7% de metano, as espessuras das duas camadas são realmente idênticas e, aumentando-se ainda mais o teor de metano, passa a ser maior a espessura da camada rica em carbono, como mostra a figura 2.15.

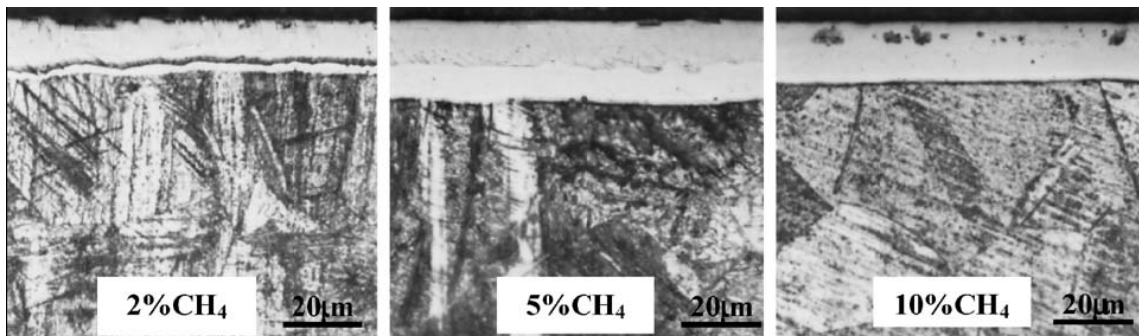


Figura 2.14 – Micrografias ópticas de amostras tratadas em NTC a 430 °C durante 5 horas, mostrando o efeito do percentual de metano na camada (SUN e HARUMAN, 2006).

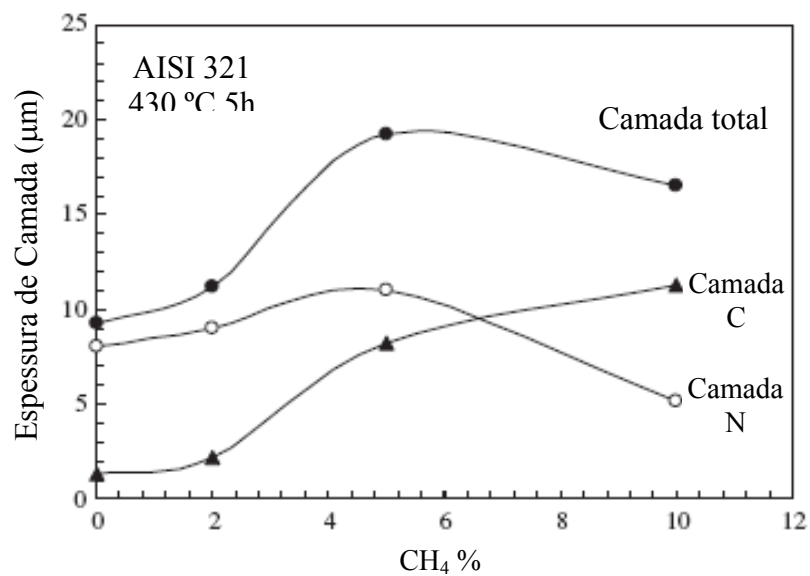


Figura 2.15 – Variação da espessura da camada nitretada a 430 °C durante 5 horas, no processo NTC, em função do percentual de metano.

Na figura 2.15, para 0% de metano corresponde a nitretação com atmosfera de 80% N<sub>2</sub> – 20% H<sub>2</sub>.

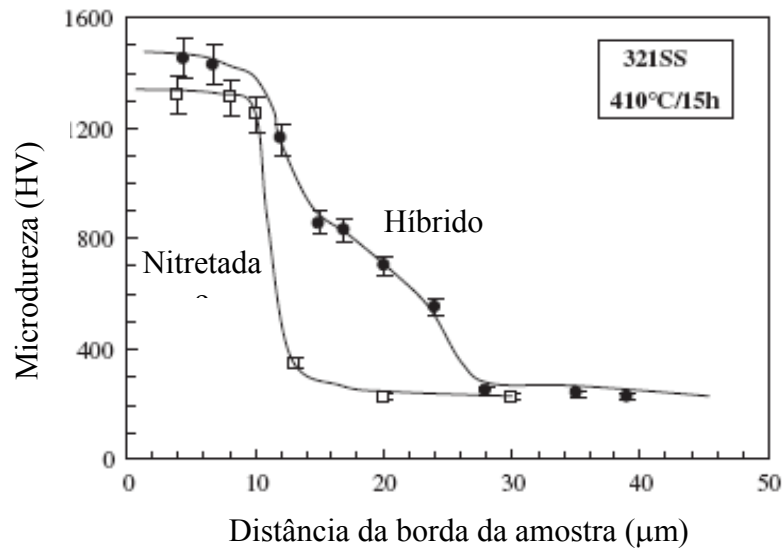


Figura 2.16 – Perfil de microdureza em função da distância para a borda da amostra nitretada em NTC durante 15 horas a 410 °C.

A figura 2.16 mostra que, no processo NTC (ou híbrido), a queda de microdureza é mais gradual do que na nitretação com atmosfera de  $N_2/H_2$ .

A figura 2.17 mostra que a resistência à corrosão das amostras nitretadas com adição de metano (processo NTC ou híbrido) é bem maior do que na amostra não tratada.

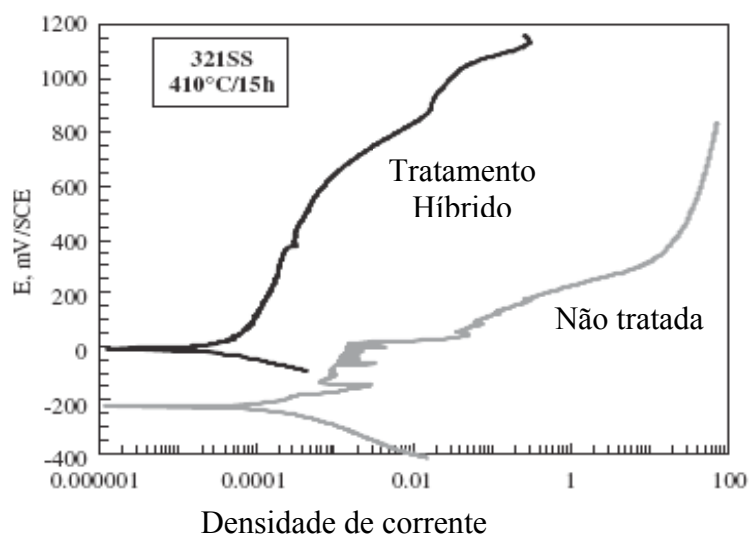


Figura 2.17 – Curva de polarização anódica para amostra não tratada e nitretada em NTC a 410 °C durante 15 horas

## **2.8 - Nitretação a Plasma Tela Ativa (Active Screen)**

Embora a tecnologia de nitretação por plasma convencional DCPN tenha grandes aplicações na indústria e apresente várias vantagens em relação aos outros processos (em banho de sais e líquida), atualmente essa técnica está em declínio, devido a falhas inerentes e de difícil correção (GEORGES, 2001). Nesse processo, os componentes a serem tratados estão sujeitos a um alto potencial catódico, para que o plasma se forme na superfície dos componentes. Esse processo é eficiente no tratamento de peças com formas simples ou pequena quantidade de peças, mas devido à dificuldade de manter uma temperatura uniforme na câmara, particularmente, com grande quantidade de amostras ou componentes de dimensões variadas, podem ocorrer danos, como abertura de arco, o efeito de bordas e o efeito cátodo oco (LI et al., 2002).

Vários esforços foram feitos no sentido de evitar esses problemas. Um grande avanço dado nesse sentido foi a invenção da tecnologia de nitretação por plasma em tela ativa (ASPN). Nesse novo processo, as amostras são envolvidas por uma tela, na qual um alto potencial catódico é aplicado, como mostrado na figura 2.18. Dessa forma, o plasma atua na tela e não na superfície das amostras (LI et al., 2002). Os componentes a serem tratados estão em um potencial flutuante ou sujeitos a uma baixa tensão de polarização por exemplo -100 a -200 V.



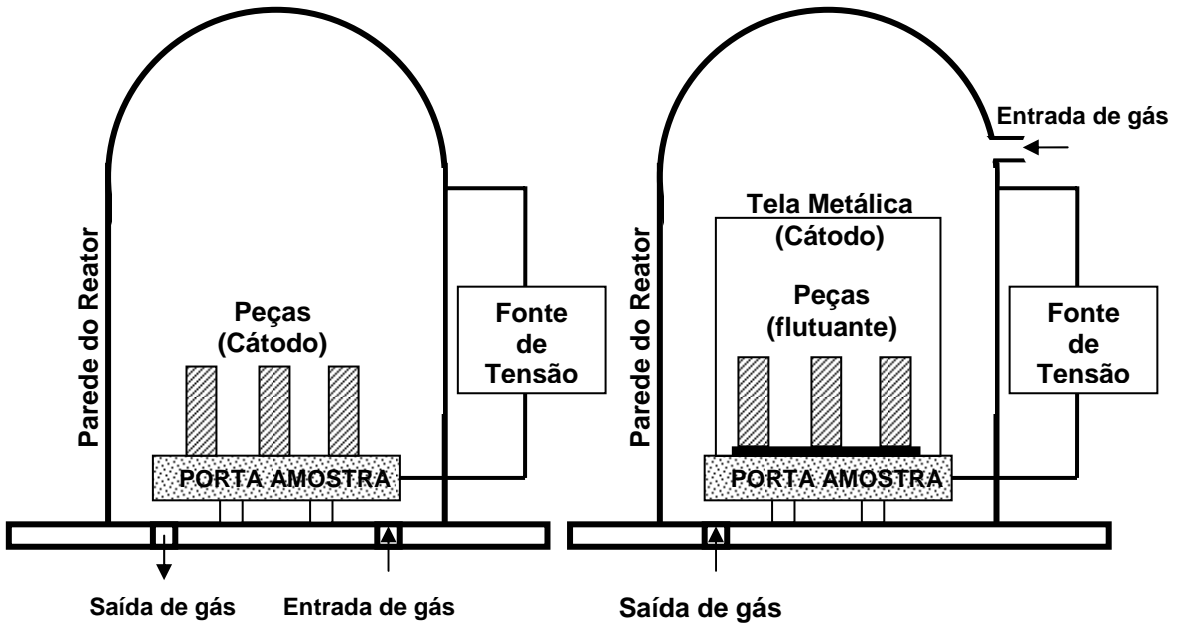


Figura 2.18 – Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) DCPN e (b) ASPN (LI et al., 2002).

No processo DCPN, o sputtering atua diretamente na superfície das amostras, enquanto no processo ASPN, o sputtering atua na tela, arrancando átomos que se combinam com o nitrogênio da atmosfera e se condensam na superfície da amostra (LI e BELL, 2004).

Vide Figura 2.19.

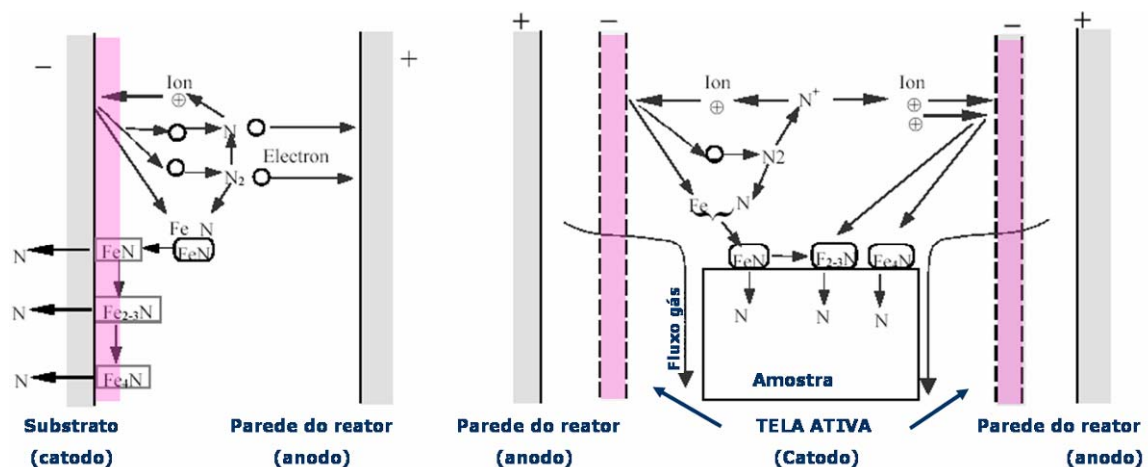


Figura 2.19 – Diagrama dos mecanismos de nitretação dos processos (a)DCPN e (b) ASPN (LI e BELL, 2003).

### 2.8.1 - Mecanismo de Transferência de Nitrogênio na Nitretação

Como nos outros tipos de nitretação, a técnica ASPN também é um processo multiestágio, o qual envolve a transferência do nitrogênio da atmosfera do plasma para a superfície da amostra, e então da superfície da amostra para dentro do substrato. O mecanismo de produção de átomos de nitrogênio e transferência da atmosfera para a superfície dos componentes é uma das principais diferenças entre a nitretação a plasma, a gás ou em banho de sais (líquida), e entre ASPN e DCPN não existe diferença.

Vários modelos têm sido propostos para explicar o mecanismo de transferência de massa em DCPN. Esses incluem o modelo de sputtering e recondensação (EDENHOFER, 1974), implantação de íons de nitrogênio (XU e ZHANG, 1987), bombardeamento com íons  $N_mH_n^+$  de baixa energia (HUDIS, 1973), adsorção de nitrogênio (TIBBETTS, 1974) e adsorção de íons átomos ou espécies neutras (SZABO, 1984), entretanto alguns desses modelos podem ser facilmente excluídos do processo ASPN, como discutido abaixo.

A teoria do bombardeamento de íons  $N_2-H_2$  sugere que íons moleculares nitrogênio-hidrogênio, por exemplo,  $NH^+$  e  $NH_2^+$ , têm papel decisivo na transferência de massa em nitretação a plasma. Os íons moleculares de nitrogênio-hidrogênio se dissociarão, chocando-se sobre o cátodo, fornecendo o nitrogênio ativo que penetra na barreira superficial, entretanto o fato de que a nitretação pode ser realizada com uma mistura de gases  $N_2 + Ar$ , tanto no processo DCPN como no ASPN, indica que o hidrogênio e, por sua vez,  $NH^+$  e  $NH_2^+$ , não são fundamentais para a nitretação a plasma.

A teoria de implantação propõe que a nitretação é obtida pela penetração dos átomos de nitrogênio de alta energia ou pela implantação de íons de nitrogênio ( $N^+$ ), entretanto é conhecido que, com íon implantação, a energia de íons pode ser alta como 100 keV, já a profundidade de penetração de íons, por exemplo,  $N^+$ , é limitada ao topo da camada mais

superficial dentro da faixa de 0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$ . Em nitretação a plasma DCPN, a energia dos íons de nitrogênio é normalmente menor do que 0,5 keV com um potencial de aproximadamente 500 V entre o cátodo e o ânodo, enquanto na nitretação ASPN, as amostras estão em um potencial flutuante, e os átomos ou íons de nitrogênio fora da tela ativa catódica poderão ter menor energia do que esses, em íon implantação ou DCPN. Por isso, penetração de átomos de alta energia ou implantação de íons não poderá ter um maior papel em transporte de nitrogênio em ASPN.

É também duvidoso que a adsorção de nitrogênio na superfície das amostras poderá ser um maior fator na transferência em massa de nitrogênio. Isso porque, em nitretação com nitrogênio puro, as amostras são imersas no plasma, o qual pode conter íons de nitrogênio  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  e nitrogênio neutro  $\text{N}$ ,  $\text{N}_2$ , entretanto o efeito nitretante é mínimo para ambos os processos ASPN e DCPN. O experimento de Hudis com plasma “rf” provou que uma amostra imersa em plasma “rf” de diferentes composições de gases  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  poderia não ser nitretada se não existir corrente entre o cátodo e o ânodo.

A discussão acima levou Li et al., (2002) a considerar que o sputtering e o modelo de recondensação, como estabelecido em DCPN, também poderá ser o mecanismo mais provável para transferência de massa de nitrogênio em ASPN. O modelo original requer sputtering de átomos de Fe dos componentes do cátodo na região de queda do potencial catódico, onde FeN é formado, o qual é retroespalhado e depositado no cátodo e, por sua vez, decompõe-se para levar nitrogênio na rede do Fe- $\alpha$  para formar a camada. Foi estabelecido que o sputtering e a deposição em ASPN, não são apenas significantes, mas também intimamente relacionados com o efeito nitretante. A prova mais visível de sputtering e de deposição foi quando o cobre foi usado para confeccionar a tampa da tela ativa (LI et al., 2002). Nesse caso, uma camada de cobre foi formada na superfície das amostras de aço, que pode ser visualmente observada e detectada por análise de DRX. Quando a placa de titânio foi usada para confeccionar a tampa

da tela, um produto de deposição foi estabelecido para cobrir a superfície das amostras (LI et al., 2002). Infelizmente a deposição dos produtos de titânio e de cobre não traz muito nitrogênio para a superfície das amostras e não há perceptível endurecimento da camada.

O fenômeno da deposição não foi então distinto quando a placa de aço ou a malha de aço foi usada como tela, entretanto, sobre alta resolução MEV, a morfologia da deposição pode realmente ser revelada. A figura 2.20 mostra imagens de superfícies de amostras nitretadas por DCPN e ASPN. Pode ser visto que as amostras nitretadas por DCPN consistem de distribuição e tamanho irregular, provavelmente, por sputtering contínuo da superfície das amostras durante a nitretação. Em contraste, a superfície nitretada por ASPN consiste de partículas com contornos bem definidos. O tamanho das partículas está em escala submicrométrica, e a maioria possui forma hexagonal. As medições realizadas em DRX nas superfícies das amostras verificaram que elas são nitretos de ferro consistindo principalmente da fase  $\epsilon$ .

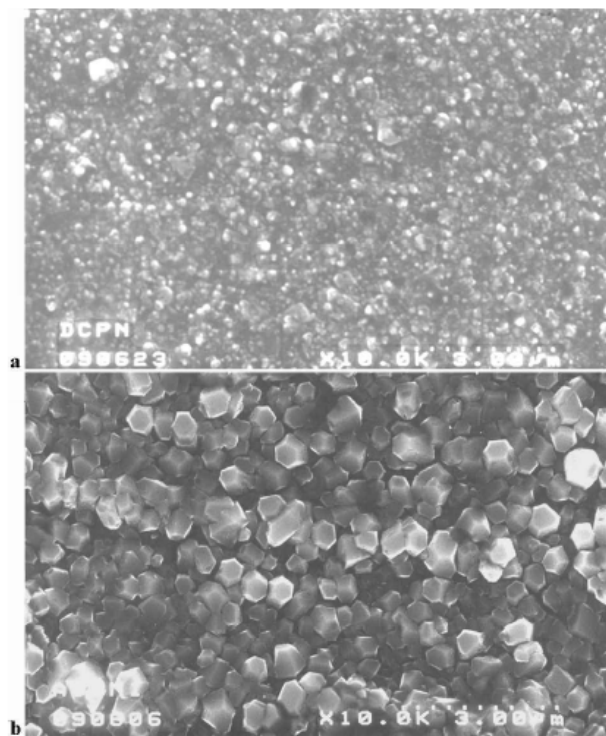


Figura 2.20 - Morfologias de (a) DCPN e (b) ASPN da superfície das amostras nitretadas (LI e BELL, 2003).

## **2.8.2 - Transferência de Nitrogênio da Superfície da Amostra Para o Substrato**

Como resultado de transferência de nitrogênio da atmosfera do plasma para a superfície da amostra, por exemplo, por redeposição de nitreto de ferro, uma camada de compostos será formada e um gradiente de nitrogênio é estabelecido na superfície. Nitrogênio então será liberado do nitreto de ferro na zona de compostos e transferido para dentro do substrato por processo controlado de difusão semelhante ao que ocorre em DCPN. A profundidade da zona de difusão de nitrogênio é determinada pelo gradiente de nitrogênio, temperatura e tempo de nitretação. Com uma temperatura e tempo fixado, a profundidade da camada será determinada somente pelo gradiente de nitrogênio.

A profundidade da camada, entretanto, não é proporcionalmente aumentada com o conteúdo de nitrogênio e espessura da zona de compostos na superfície. Em DCPN, uma vez que o potencial de nitrogênio é mais alto do que o limite para a formação da camada de compostos, a profundidade da camada de nitrogênio não será influenciada pelo aumento do potencial de nitrogênio. Embora a espessura e conteúdo de nitrogênio da camada de compostos são mais aumentados por utilização de alto potencial de nitrogênio, a formação de uma zona de compostos estabelece uma constante concentração de nitrogênio na interface matriz/compostos, então, criando semelhante gradiente de nitrogênio, e desse modo, produzindo um idêntico perfil de dureza entre os dois processos. Por outro lado, se não existe camada de compostos formada na superfície e a concentração de nitrogênio na superfície das amostras é baixa, a profundidade da camada de difusão de nitrogênio será desfavoravelmente afetada.

O plasma aquece a tela e, por meio de radiação, fornece o calor necessário para aquecer as amostras até a temperatura de tratamento. O plasma que atua na tela também

contém uma mistura de íons, elétrons e outras espécies nitretantes ativas (CLEUGH, 2002) que são encorajadas a fluir através da tela e conseqüentemente sobre as amostras, por meio de um fluxo de gás. Assim, as espécies ativas podem atingir todos os pontos das amostras, inclusive entrar em furos, produzindo uma camada modificada uniforme em todos os tipos de formas geométricas e dimensões. Como o plasma não atua na superfície dos componentes, a abertura de arco e o efeito de borda são eliminados. A nitretação ASPN produz a mesma coloração cinza fosco em toda a superfície das amostras, independentemente da temperatura de nitretação, evitando, portanto o efeito de borda, nos quais ocorre uma redução na dureza (LI e BELL, 2003).

Embora a espessura e a morfologia da camada nitretada sejam bastante influenciadas pela temperatura, elas não sofrem influência do método de nitretação (ASPN ou DCPN). Os processos de nitretação a plasma DCPN e ASPN produzem microestruturas praticamente idênticas, conforme análise de raios-X. A figura 2.21 mostra a comparação dos difratogramas de raios-X, mostrando que no processo DCPN predomina o nitreto  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ , devido à descarbonetação superficial provocada pelo sputtering, enquanto que no processo ASPN, como não ocorre sputtering nas amostras e, conseqüentemente, não há descarbonetação superficial, predomina a formação do nitreto  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (RUCET et al., 2003).

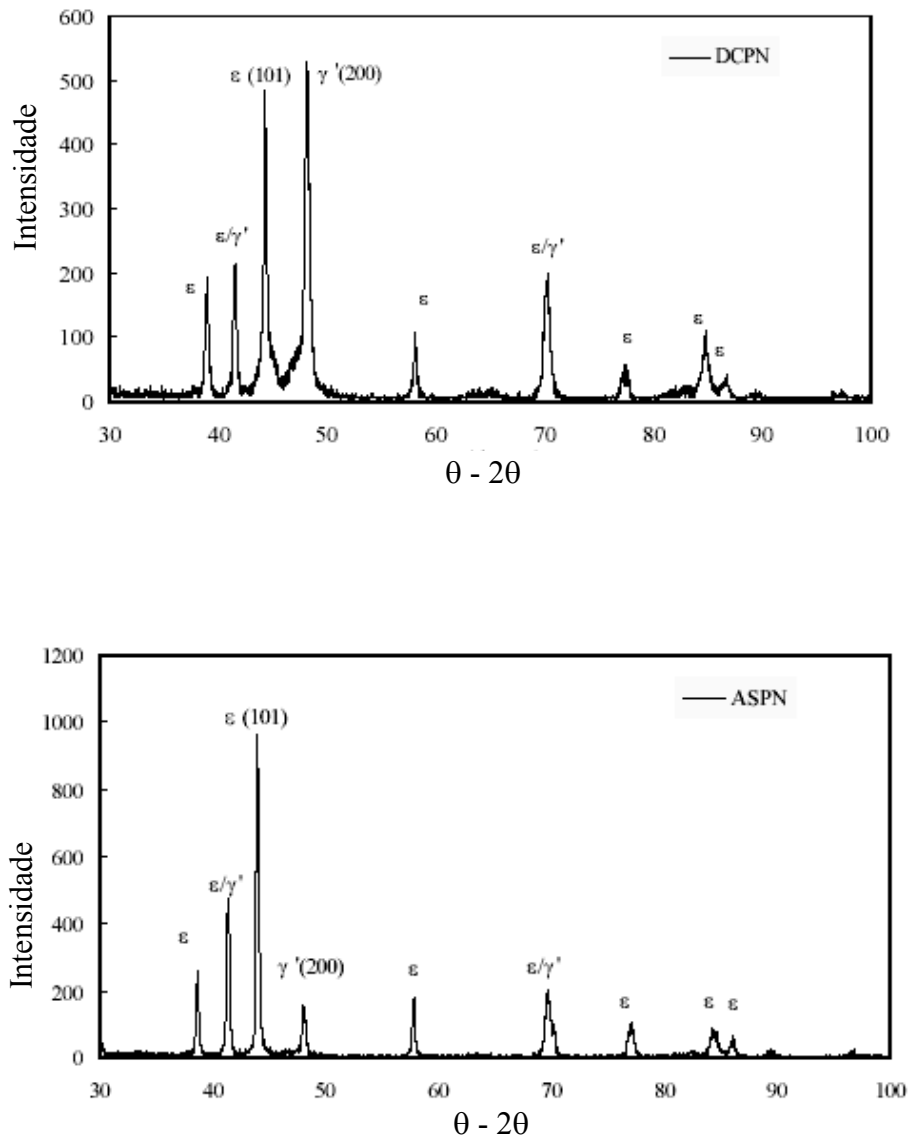


Figura 2.21 – Difratomogramas comparativos dos processos DCPN e ASPN (adaptado de LI e BELL, 2003).

Como o percentual em peso de nitrogênio no nitreto  $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (7,7 a 11%) é maior do que no nitreto  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  (5,9 %), tem-se uma maior concentração de nitrogênio superficial no processo ASPN (Figura 2.22), até uma profundidade de 6  $\mu\text{m}$  (LI e BELL, 2002).

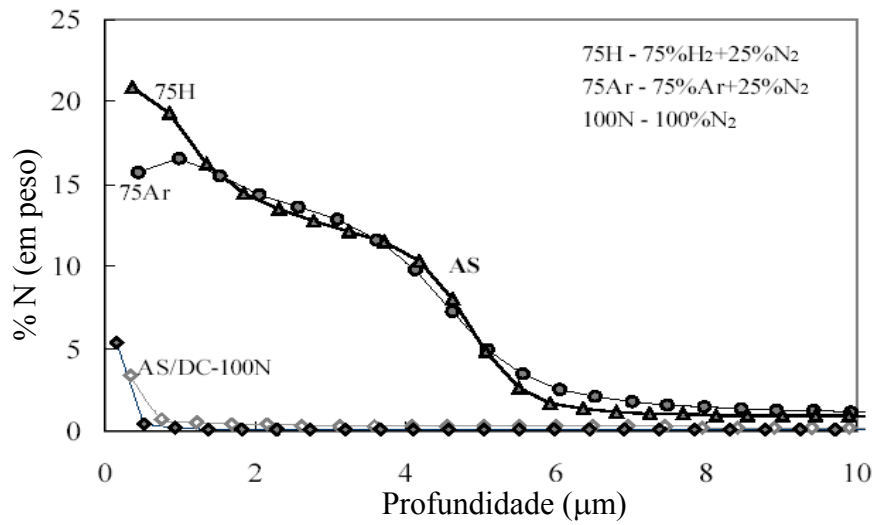


Figura 2.22 – Concentração de Nitrogênio no processo ASPN, até 6 μm de profundidade (adaptado de LI e BELL, 2003).

A microdureza das amostras nitretadas pelos dois processos não varia, e as amostras nitretadas em atmosfera de 100% N<sub>2</sub> não apresentaram aumento considerável na microdureza, conforme mostrado na figura 2.23.

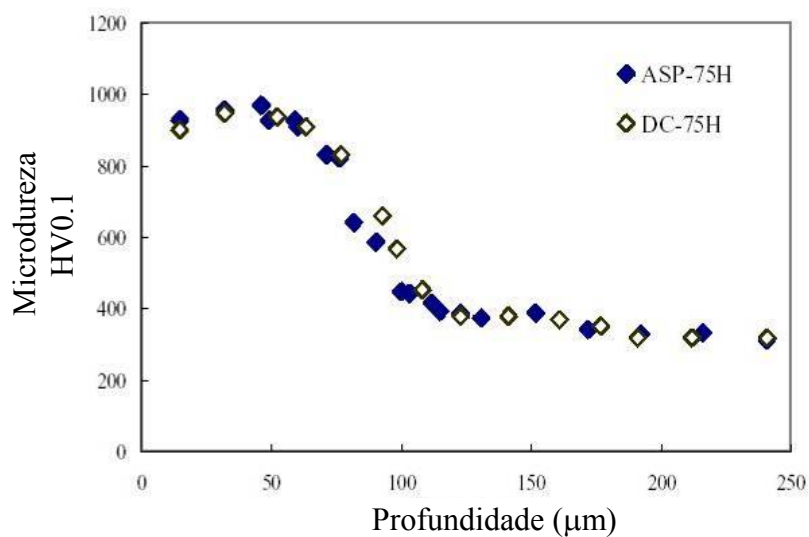


Figura 2.23 - Perfil comparativo de dureza das técnicas DCPN e ASPN (adaptado de LI e BELL, 2003).



A figura 2.24 mostra desenho esquemático de amostras sendo nitretadas em três configurações elétricas: (a) em potencial catódico ou nitretação planar (DCPN), (b) em ASPN com isolamento e (c) em ASPN e em potencial zero.

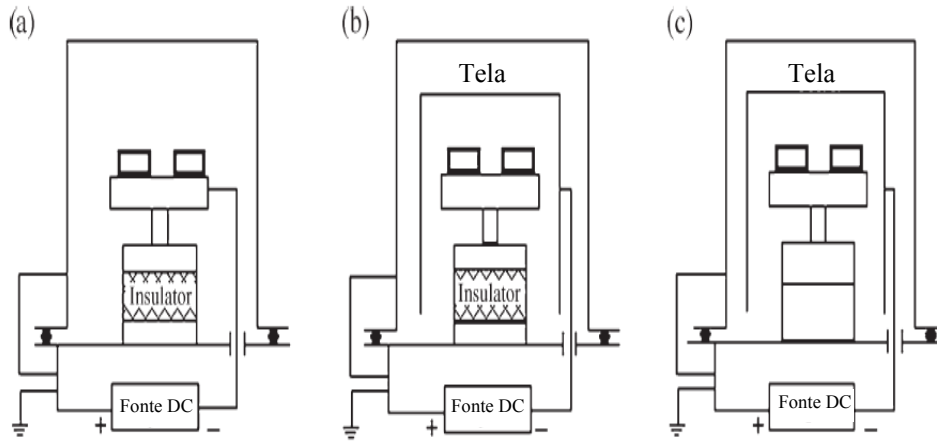


Figura 2.24 – Diagrama esquemático de amostras nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN com isolamento e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006).

A figura 2.25 mostra micrografias das amostras nitretadas nas três condições. Observa-se que as micrografias são bem semelhantes, constituídas por uma fina zona de compostos e mais internamente uma zona de difusão.

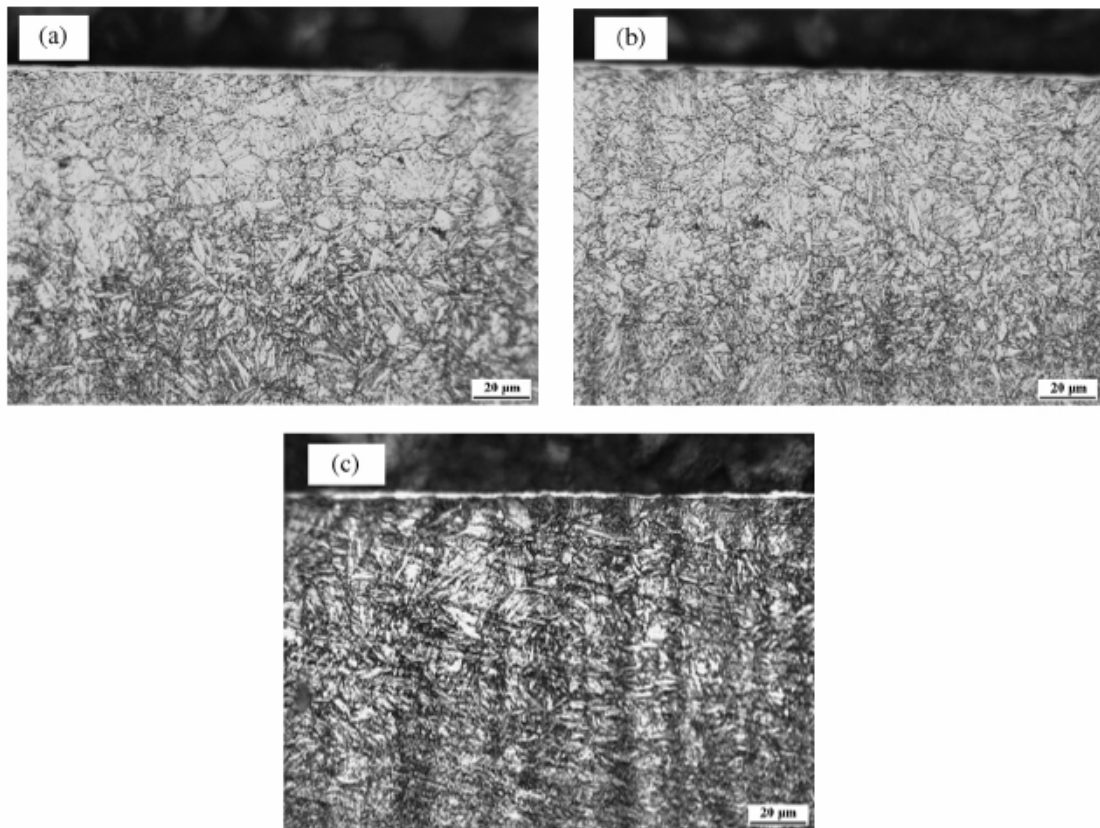


Figura 2.25 – Micrografias das amostras nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN com isolamento e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006).

As fases presentes nas três condições são as mesmas, como mostrado na figura 2.26, sendo que para as amostras nitretadas em potencial catódico predomina a fase  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$  enquanto que no processo ASPN predomina a fase  $\varepsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , como visto anteriormente, porque, no processo DCPN, o sputtering ocorre na superfície das amostras.

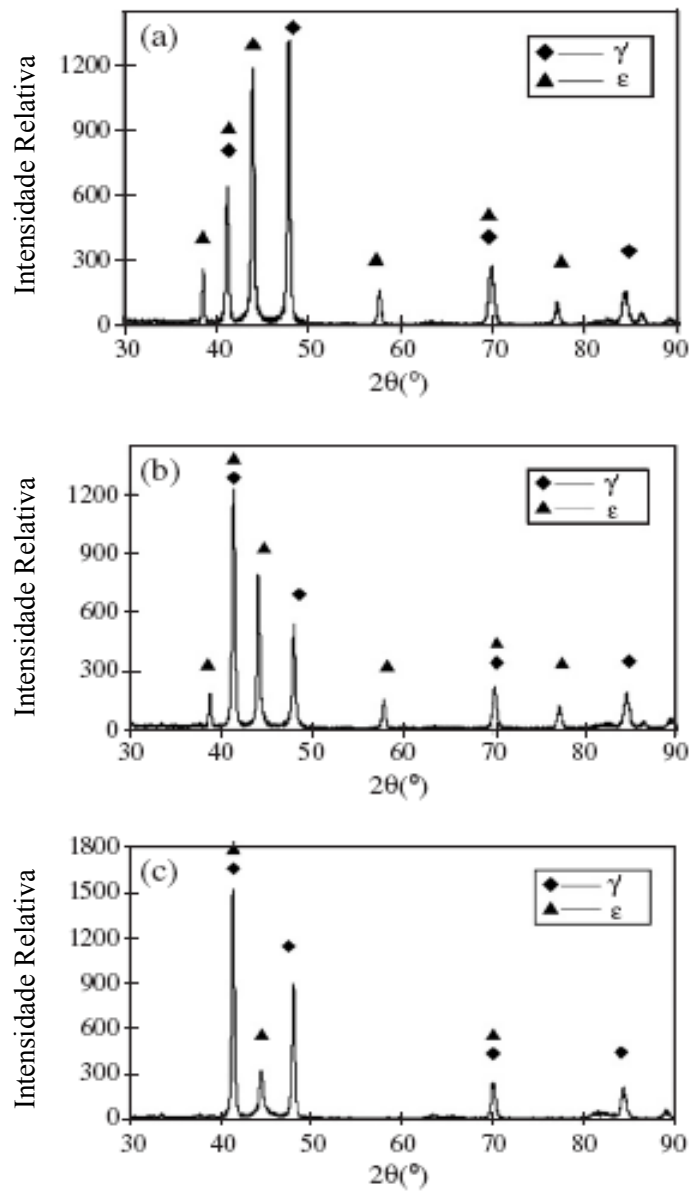


Figura 2.26 – Difratomogramas das amostras do aço 722M24 nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero) (ZHAO et al., 2006).

As amostras do aço 722M24 nitretadas nas três condições apresentaram microdurezas equivalentes, conforme figura 2.27. A microdureza das amostras não tratadas é 320 HV<sub>0,1</sub> e das amostras nitretadas em torno de 1000 HV<sub>0,1</sub>, sendo um pouco menor para as amostras nitretadas pela técnica ASPN em potencial flutuante (ZHAO et al., 2006).

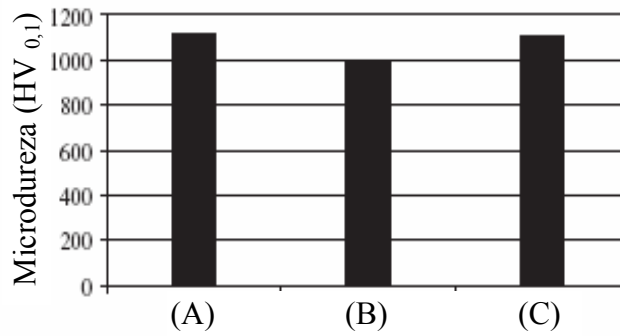


Figura 2.27 – Microdurezas superficiais das amostras do aço 722M24 nitretadas (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero).

A figura 2.28 mostra as espessuras das camadas nitretadas (zona de compostos mais zona de difusão). As medidas das espessuras foram obtidas através dos perfis de microdureza até a profundidade que apresentou 400 HV<sub>0,1</sub> (ZHAO et al., 2006).

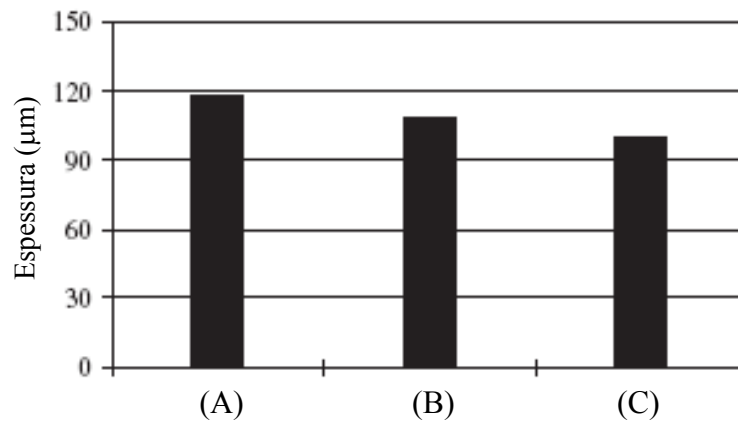


Figura 2.28 – Espessuras de camadas do aço 722M24 nitretado (a) em DCPN, (b) em ASPN em potencial flutuante e (c) em ASPN e aterrada (potencial zero). (ZHAO et al., 2006).

---

# **Capítulo 3**

## **Materiais e Métodos**

---

### 3 - Materiais e Métodos

#### 3.1 - Material de Partida

Foram utilizadas para nitretação em gaiola catódica (NGC), amostras de aços com diferentes composições e aplicações, a saber: AISI 1020, aço baixo carbono com estrutura ferrítica; AISI 4320, aço ferramenta de baixo carbono e baixa liga; AISI 316, aço inoxidável com estrutura austenítica; AISI 420, aço inoxidável com estrutura martensítica.

As amostras de aço AISI 1020 e AISI 4320 foram obtidas no comércio na forma de barras cilíndricas de 8 mm de diâmetro. As amostras dos aços AISI 316 e AISI 420 foram fornecidas, pela empresa Villares Metals na forma de barras cilíndricas nos diâmetros de 12 e 9,5 mm, respectivamente. Todas as amostras foram cortadas nas alturas de 1, 3, 5 e 10 mm, sendo que para as amostras de aço AISI 1020 e AISI 4320 foram acrescentadas amostras com altura de 8 mm. Antes da nitretação, todas as amostras receberam tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões. E o aço AISI 420, que, no estado recozido, possui uma estrutura de carbeto precipitados em uma matriz de ferro alfa, foi temperado através do aquecimento até 1298 K, permanecendo por 30 minutos nesta temperatura, sendo, em seguida, resfriado em óleo com o objetivo de obter-se a estrutura martensítica. Após a tempera a microdureza passou de 240 para 480 HV. O revenido foi realizado na própria câmara de nitretação. Em seguida essas amostras foram lixadas com lixas de granulometrias 200, 320, 400, 600, 1000 e 1200, polidas em disco de feltro com alumina de 1 e 0,3  $\mu\text{m}$  para os aços AISI 1020 e AISI 4320 e as amostras dos aços inoxidáveis foram polidas em pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente, foram limpas por ultra-som, imersas em acetona e secas em jato de ar quente. A composição química nominal das amostras está apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química nominal das amostras de aço utilizadas neste trabalho.

<b>Aço</b>	<b>Composição química nominal (% atômica)</b>
AISI 1020	0,2%C; 0,3%Mn; 0,04P; 0,05%S e Fe.
AISI 4320	0,2%C; 0,65%Mn; 0,35%Si; 0,6%Cr; 1,65% Ni; 0,3% Mo
AISI 316	16-18%Cr; 10-14%Ni; 2-3%Mo; 0,08%C; 2%Mn; 1%Si; 0,04%P; 0,03%S; 0.02%Al e Fe.
AISI 420	12,20% Cr; 0,26%Ni; 0,03% Mo; 0,34% C; 0,46% Mn; 0,45% si; 0,028% P; 0,029% S; 0,005% Al; 0,01% W; 0,04% V; 0,03% Co; 0,07% Cu; 0,012%N.

Para investigar a contribuição da deposição por cátodo oco foram utilizadas amostras retangulares de vidro de 3 mm de espessura com dimensões de 2 cm x 3 cm (comprimento x largura) para deposição em gaiola catódica.

### **3.2 - Equipamento de Nitretação em Gaiola Catódica**

O processo de nitretação em gaiola catódica foi realizado utilizando a mesma configuração da câmara de nitretação convencional, porém com a adição de uma gaiola de aço inoxidável austenítico AISI 316, com espessura de 0,8 mm, montada sobre o porta amostras, conforme indicado na Figura 3.1. A gaiola possui 112 mm x 25 mm (diâmetro x altura). O diâmetro dos furos é de 8 mm e a distância entre centros de furos adjacentes de 9,2 mm.

As amostras foram colocadas sobre um disco de alumina de 57 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, permanecendo eletricamente isoladas e dispostas radialmente, conforme indicado no detalhe da Figura 3.1. Nessa nova configuração, a gaiola funciona como cátodo, na qual é aplicada a diferença de potencial. Dessa forma, o plasma forma-se sobre a gaiola, envolvendo toda a carga de trabalho, figura 3.2. Foi utilizado também um dispositivo para fazer a evacuação dos gases de trabalho, forçando a passagem deles sobre as amostras.

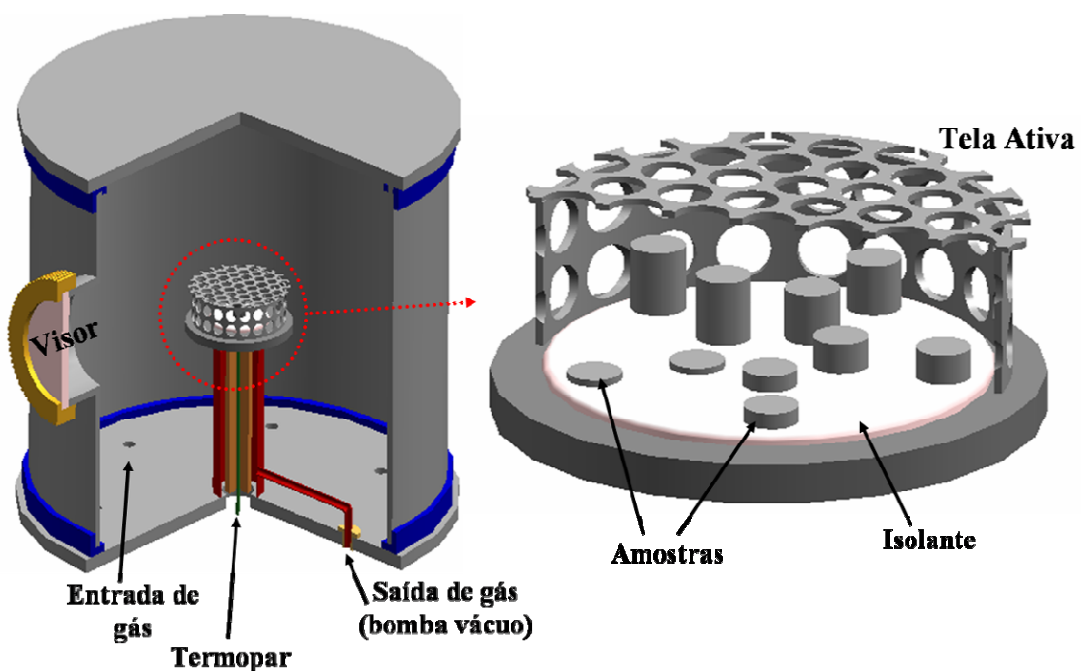


Figura 3.1 – Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.

Na NGC, as amostras permanecem no interior dela, isoladas eletricamente sobre uma pastilha de cerâmica, não estando, portanto, submetidas à interação direta com as partículas do plasma.



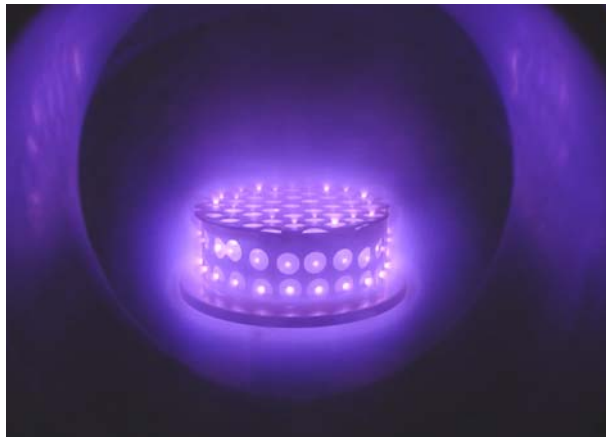


Figura 3.2 – Plasma sendo formado na gaiola catódica

### 3.3 - Metodologia

No presente trabalho, desenvolveram-se duas sistemáticas para estudo da NGC. Enquanto na primeira sistemática buscou-se entender o mecanismo da nitretação por essa nova técnica; na segunda, teve-se como objetivo a análise comparativa entre essa técnica e a técnica convencional (nitretação iônica), realçando sua eficiência na eliminação das limitações existentes na nitretação iônica.

Finalmente, para comprovar a versatilidade dessa técnica inovadora, foram realizadas nitretações em diferentes tipos de aços, variando parâmetros como temperatura, pressão e mistura nitretante. A nitretação com adição de metano, por sua vez, foi realizada com o objetivo de obterem-se as mesmas propriedades da nitretação, porém inibindo a precipitação do nitreto de cromo, tornando possível a nitretação de aços inoxidáveis em temperaturas mais elevadas, sem reduzir a resistência à corrosão. Também foram nitretadas amostras de vidro, com o objetivo de desvendar o mecanismo de nitretação.

### 3.3.1 - Sistemática de investigação do mecanismo da nitretação em gaiola catódica

Com o intuito de investigar o mecanismo responsável pela NGC, uma série de experimentos foram realizados e detalhados abaixo:

**Experimento 1** – Influência da deposição por sputtering das paredes do cátodo oco.

Amostras de vidro foram colocadas sobre o porta amostra num plasma de 80%N<sub>2</sub> - 20%H<sub>2</sub>; 200, 250 e 500 Pa; durante 4 h e numa temperatura de 350<sup>0</sup>C. Caracterizou-se o filme depositado quanto à espessura e a fase cristalina.

**Experimento 2** - Influência da atmosfera nitretante.

Nesse experimento foram analisadas as camadas nitretadas obtidas no aço AISI 316 em diferentes atmosferas nitretantes: 100%N<sub>2</sub>, 80N<sub>2</sub> – 20%H<sub>2</sub>, 50%N<sub>2</sub> – 50%H<sub>2</sub>, 20%N<sub>2</sub> - 80%H<sub>2</sub> e 95%N<sub>2</sub> – 5%CH<sub>4</sub>. As amostras foram nitretadas em três temperaturas diferentes (673K, 723K e 773K) durante 5h, a pressão de trabalho utilizada foi de 250 Pa (250 e 500 Pa para atmosfera com metano).

**Experimento 3** - Influência da pressão de trabalho.

Amostras de aço AISI 316 foram nitretadas durante 5 horas, numa temperatura de 723K em atmosfera com 80% N<sub>2</sub> - 20% H<sub>2</sub> para pressões de 120, 250 e 500 Pa.

**Experimento 4** – Influência da distância amostra/gaiola.

Amostras de aço AISI 316 e AISI 1020 foram colocadas em diferentes distâncias da parede da gaiola a fim de verificar se havia alguma influência sobre a cinética de deposição.

**Experimento 5** – Influência do gradiente de pressão no porta-amostra.

Utilizaram-se duas configurações para evacuação da câmara. Na primeira, o gás era extraído próximo ao porta amostra e na segunda, o gás era extraído pelo flange inferior. No primeiro, um fluxo de gás da parede para o porta amostra é forçado a acontecer.

**Experimento 6** – Influência do isolamento das amostras.

Amostras de diferentes alturas do aço AISI 316 foram nitretadas simultaneamente durante 5 horas a 250 Pa na temperatura de 723 K, dentro da gaiola sobre o isolante de alumina, dentro da gaiola fora do disco isolante de alumina e fora da gaiola.

**Experimento 7** – Influência do tempo de nitretação.

Amostras de aço AISI 316 foram nitretadas em gaiola catódica nas mesmas condições: pressão de 250 Pa, atmosfera nitretante de 80 %N<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>, variando apenas a duração do processo para 2 horas, 2,5 horas, 3 horas e 5 horas.

**3.3.2 - Sistemática de comparação entre a NGC e o Processo Convencional**

Na tabela 3.2 são apresentadas as condições de tratamento para as amostras nitretadas para avaliação das características da camada nitretada e compará-las com a nitretação iônica (nitretação a plasma convencional). Na figura 3.1 é apresentado como as amostras são dispostas dentro da câmara de nitretação. As amostras do aço AISI 1020 foram nitretadas na pressão de 360 Pa, durante 3 h a fim de comparar com resultados obtidos anteriormente no LabPlasma, usando a nitretação iônica (ATAÍDE, 2002). Utilizaram-se para o aço AISI 316 as pressões de (120, 250 e 500 Pa) para melhor detalhar o estudo de espectroscopia óptica. Todas as amostras foram pré-tratadas em atmosfera de hidrogênio, durante 20 minutos, 300°C e 200 Pa, para eliminação de resíduos óxidos e/ou gordurosos da superfície. Após o tratamento, as amostras foram resfriadas dentro da câmara, sob fluxo de nitrogênio, até a temperatura de 80 °C, para reduzir riscos de oxidação.

Tabela 3.2 – Condições de tratamento das amostras.

Aço	Tempo (h)	Pressão (Pa)	Temperatura (K)	Mistura nitretante
AISI 1020	3	360	673, 773, 843	20% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 50% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 80% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>
AISI 4320	5	360	673, 773, 843	80% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>
AISI 316	5	120, 250, 500	673, 723, 773	20% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 50% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 80% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 100%N <sub>2</sub>
AISI 420	5	250, 500	673, 723, 773	80% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>
Vidro	3, 4 e 5h	200, 250, 500	623, 723, 773	20% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 50% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> , 80% N <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>

### 3.4 - Caracterização das Amostras.

#### 3.4.1 - Preparação metalográfica e análise por microscopia óptica e eletrônica

As amostras foram cortadas e embutidas a frio em resina de poliéster. Foram utilizados anéis metálicos para a retenção de bordas. As amostras foram lixadas com lixas de grana 220, 360, 400, 600, 1000 e 1200 (diâmetro médio de abrasivos de 66 µm; 30,2 µm; 21,8 µm; 15,3 µm e 9,2 µm; respectivamente). Polidas em pano de feltro com alumina de 1 e 0,3 µm (aços AISI 1020, AISI 4320) e em pasta de diamante de 9, 3 e 1 µm (aços AISI 316, AISI 420 e AISI 409) numa máquina politriz, marca Arotec APL-4. Atacadas com nital a 4% por imersão durante 30 segundos (amostras do aço AISI 1020 e do aço 4320), com Marble (amostras do

aço AISI 420) e em água régia ou Beraha II (amostras do aço AISI 316). Após o ataque, as amostras eram lavadas em álcool etílico e atacadas imediatamente. Com isso, evitou-se a formação de óxidos naturais passivos que dificultariam a eficiência do ataque e poderiam mascarar os resultados. Em seguida, as imagens microestruturais, obtidas num microscópio óptico OLYMPUS BX60M, eram armazenadas e processadas num programa image-pro plus.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda eletrônica foi utilizada para confirmação de resultados da microscopia ótica e determinação da composição química da região nitretada. As análises foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL 30 ESEM.

### **3.4.2 - Ensaio de Microdureza**

Foram realizadas microdurezas na superfície das amostras com cargas de 0,025 e 0,1 kgf e, para confecção do perfil de microdureza em função da profundidade da camada, utilizou-se 0,025 kgf. Utilizou-se tempo de 20 segundos para cada impressão do microdurômetro Pantec 1000.

### **3.4.3 – Análise por difração de raios-X**

A difratometria de raios-X foi realizada com a geometria Bragg-Brentano e ângulo rasante no difratômetro (SIEMENS D5000) sob as seguintes condições:

- radiação Cu- $k\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) e molibdênio ( $\lambda = 0.154$  nm)
- ângulo de varredura ( $2\theta$ ): de 20 a 80°
- ângulo de avanço: 0,02°
- Tempo de contagem: 1,5 s.

A identificação das fases foi realizada com auxílio do programa PMGR do pacote de programas da *Shimadzu*.

### 3.4.3 - Análise da Rugosidade

Para análise da rugosidade neste trabalho mediu-se o parâmetro Ra, utilizando um rugosímetro modelo SURTRATONIC 3, Robson Taylor com cut-off igual a 0,25, como mostra a figura 3.3, antes e após a nitretação das amostras. As medidas foram tomadas em três direções diferentes, em ângulos de aproximadamente  $120^{\circ}$ . A dispersão nessas três direções foi inferior a 10%.



Figura 3.3 – Aspecto visual da obtenção da medida de rugosidade na amostra executada pelo rugosímetro.

---

## **Capítulo 4**

# **Resultados e Discussão**

---

## 4 - Resultados e Discussão

### 4.1 - Sistemática de Investigação do Mecanismo da Nitretação em Gaiola Catódica

#### 4.1.1 - Parâmetros do Plasma e Aspectos Gerais de Superfícies Nitretadas Por NGC.

Na figura 4.1 (a) e (b) é mostrado o aspecto visual do plasma formado sobre o dispositivo, onde se pode observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola, quando a pressão de trabalho atinge um patamar de 250 Pa (figura 4.1 (a)). Esse efeito, típico do cátodo oco, apresenta, no entanto, um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, uma vez que esta funciona como uma gaiola de Faraday, impedindo a presença de campo elétrico no seu interior. Esse fato indica que as colisões e o conseqüente sputtering dos átomos se dão sobre a gaiola, o que evita que as superfícies das amostras sofram danos.

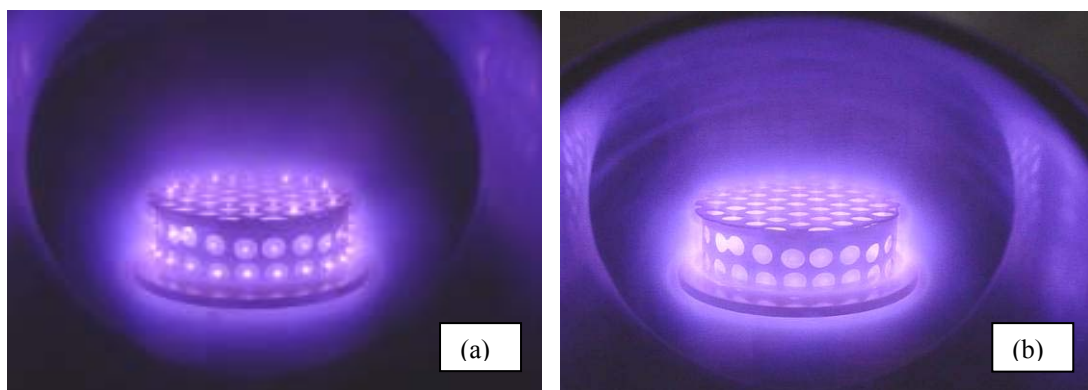


Figura 4.1 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola apresentando em (a) confinamento ( $p = 250$  Pa), (b) pressão 180 Pa.



A ausência desse dano é confirmada comparando-se as duas superfícies apresentadas na figura 4.2, onde se observa que superfícies nitretadas por nitretação iônica, figura 4.2 (a) e 4.2 (b) possuem uma rugosidade bem superior àquelas nitretadas por NGC, figura 4.2 (c). Essa figura apresenta amostras de aço AISI 4320, nitretadas numa mesma temperatura e pressão, 450 °C e 250 Pa, respectivamente, porém com diferentes métodos: (A) e (B) nitretação iônica (NI) e (C) nitretação em gaiola catódica (NGC). Foi obtido um valor de rugosidade em torno de 0,2 µm para amostra tratada em gaiola catódica, que é aproximadamente o mesmo encontrado nas superfícies polidas, antes do tratamento. Observa-se que a rugosidade da amostra nitretada em gaiola catódica não variou da borda para o centro. Já para as amostras nitretadas convencionalmente, esses valores variaram para diferentes regiões das amostras (figura 4.3). Isso ocorre devido à interação dos íons com a superfície, principalmente, pelo sputtering.

Para tratamentos convencionais, percebe-se que a rugosidade na borda é aproximadamente 32% maior que no centro, evidenciando a ocorrência do sputtering oblíquo, que é mais agressivo nessa região, fator responsável pelo efeito de borda. Já nas amostras tratadas em gaiola catódica, a rugosidade se aproxima da rugosidade do substrato, devidamente polido, que se deseja nitretar, levando a crer que a nitretação em gaiola catódica ocorre pelo sputtering de átomos da gaiola e posterior condensação dos compostos formados na atmosfera do plasma e/ou que as espécies nitretantes que chegam à superfície da amostra, não tenham energia suficiente para realizar sputtering, visto que a sua rugosidade quase não varia.

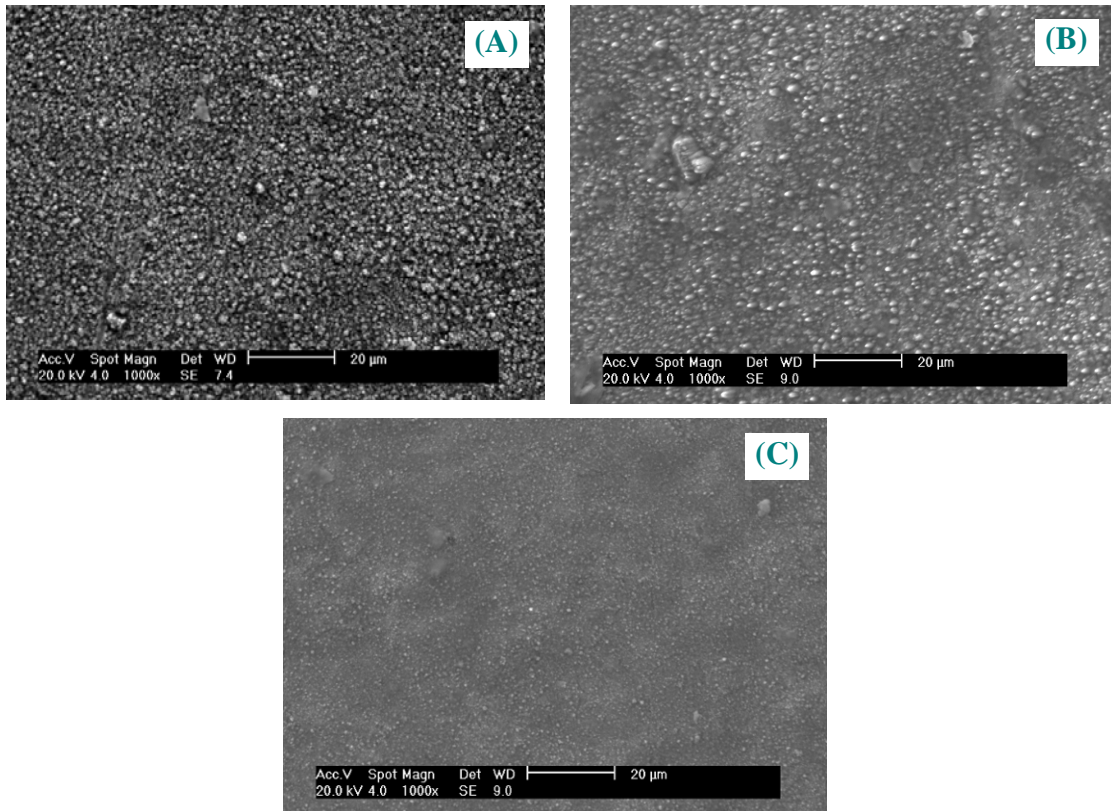


Figura 4.2 – Micrografia do MEV das diversas regiões da superfície do aço SAE 4320 nitretado, (a) na borda – convencionalmente (NI), (b) no centro – convencionalmente (NI) e (c) em toda superfície – gaiola catódica (NGC).

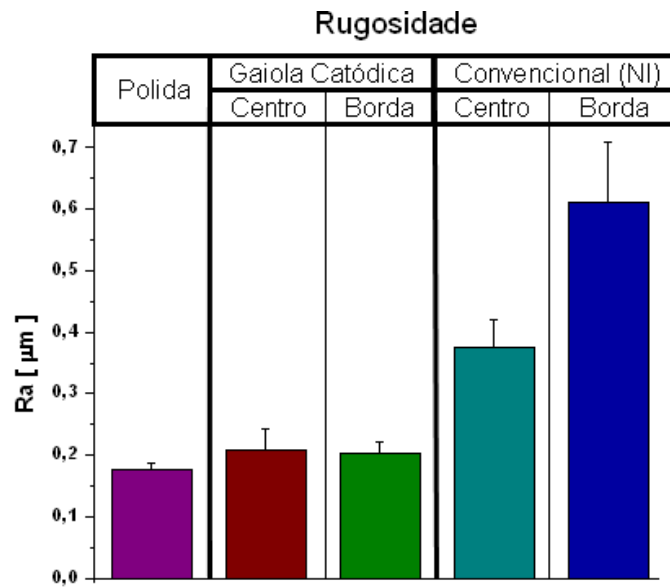


Figura 4.3 – Medidas de rugosidade superficial nas amostras nitretadas em gaiola catódica e pelo método convencional.

Uma tentativa de investigação da natureza e da composição do plasma nos furos da gaiola foi realizada com o auxílio de uma sonda eletrostática e de um espectrômetro de emissão óptica, utilizando-se diferentes valores de pressão e de tensão entre eletrodos (tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros externos do plasma utilizados nas medidas de espectroscopia óptica e de sonda eletrostática.

Pressão (Pa)	Tensão(V)	Corrente (A)
110	650	0,35
250	510	0,35
500	460	0,35

Para cada pressão estabelecida, variou-se a voltagem de modo que a corrente total fosse fixada em 0,35 A. Os demais parâmetros, temperatura, fluxo e composição do gás foram mantidos constantes. Emissão óptica na faixa de 350-800 nm foi observada para as pressões de 110; 250 e 500 Pa. Observou-se a presença de três principais linhas de emissão. Duas de  $N_2^+$  ( $B_2 \Sigma_u^+ \rightarrow X_2 \Sigma_g^+$ ,  $v'=0$ ,  $v''=0$  e  $B_2 \Sigma_u^+ \rightarrow X_2 \Sigma_g^+$ ,  $v'=1$ ,  $v''=0$ ) e uma de  $H_\alpha$  ( $n=3 \rightarrow n=2$ , Balmer), conforme espectros apresentados na figura 4.4, que apresentam composição e proporções entre os picos semelhantes, havendo uma variação significativa nas suas intensidades.

A análise desses espectros ópticos indica que para medidas com corrente elétrica fixa (0,35 A), a intensidade luminosa é inversamente proporcional à pressão e cresce com a potência fornecida ao plasma. Para pressões mais baixas, há uma maior luminosidade, ou seja, o aumento da intensidade das linhas de emissão. Dessa forma, a tensão variou de 460 V à pressão de 1 mbar, para 510 V à pressão de 250 Pa, chegando a 650 V quando a pressão utilizada foi de 500 Pa. Os resultados da dependência da camada, obtidos na nitretação em gaiola catódica (NGC) para todos os tipos de materiais, confirmam que a espessura da camada tratada (nitretada ou depositada) aumenta quando a pressão de trabalho diminui, porque o livre caminho médio é maior e conseqüentemente também é maior a taxa de sputtering, então se tem mais material arrancado da gaiola e como não existe sputtering nas amostras, tem-se uma espessura maior. Já na nitretação iônica (NI) do aço inoxidável austenítico durante 5 horas com mistura nitretante de 80%  $N_2$  – 20%  $H_2$ , quando a pressão cai de 250 para 150 Pa a quantidade de nitretos de ferro diminui e a espessura da camada também diminui (BORGIOLO, et al., 2006), fato que não acontece na nitretação em gaiola catódica.

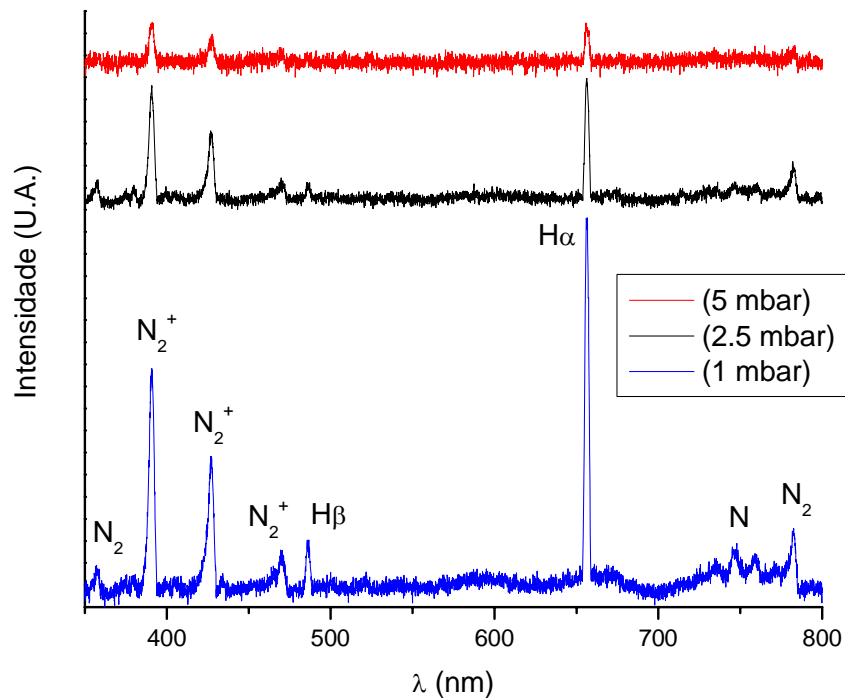


Figura 4.4 – Espectros obtidos da gaiola nas pressões de 110, 250 e 500 Pa mantendo-se fixa a corrente (0,35 A).

#### 4.1.2 - Experimento 1- Influência da Deposição Por Sputtering das Paredes do Cátodo Oco

A figura 4.5 A e B apresenta a micrografia, obtida por MEV, do filme depositado sobre uma superfície de vidro. As figuras 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas dos filmes depositados sobre superfícies do vidro em várias condições de temperatura, pressão, tempo e mistura nitretante. Em todas as condições foi formado um filme constituído pelos nitretos de ferro  $\gamma'$  –  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\epsilon$  –  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Como no vidro não ocorre difusão, podemos concluir que a camada é resultante da deposição de filmes obtidos por sputtering da superfície do cátodo oco.

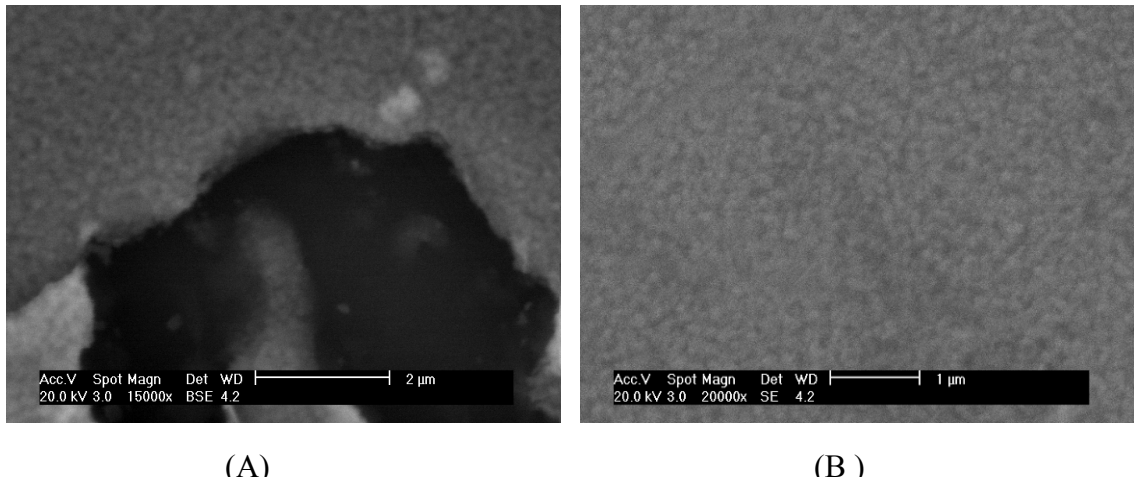


Figura 4.5 – Imagens da camada depositada sobre uma lâmina de vidro nitretada a 200 Pa a 623 K durante 4 horas, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.

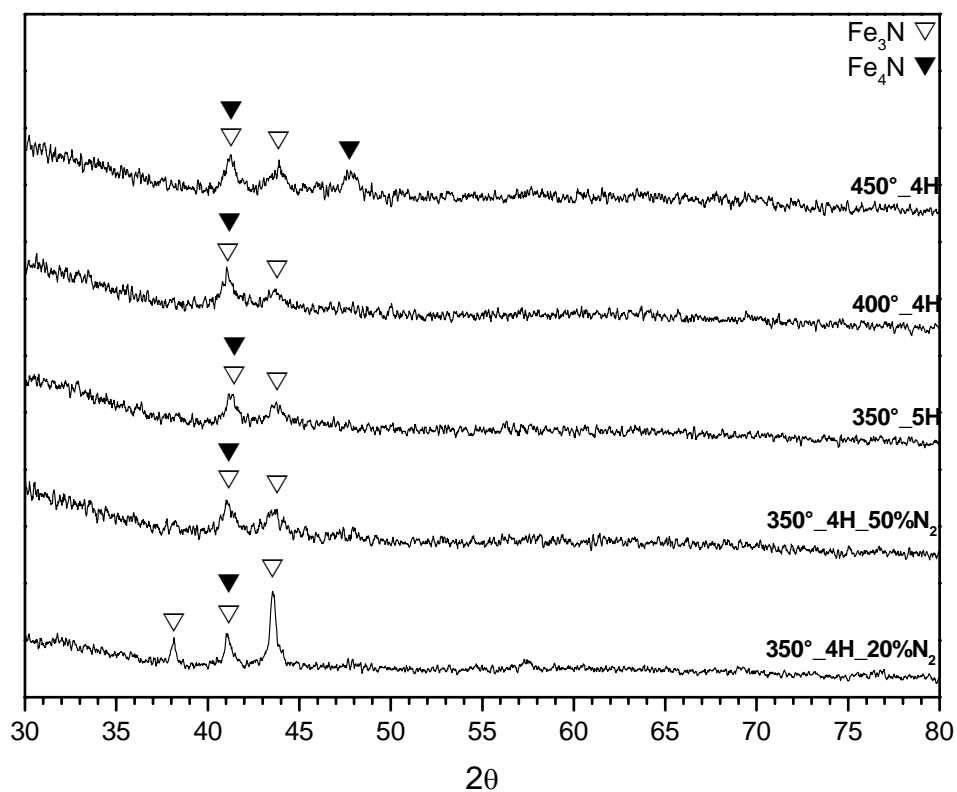


Figura 4.6 – Difratoograma de raios-X com geometria Bragg-Brentana das camadas nas lâminas de vidro depositadas em gaiola catódica em várias condições de tratamento.

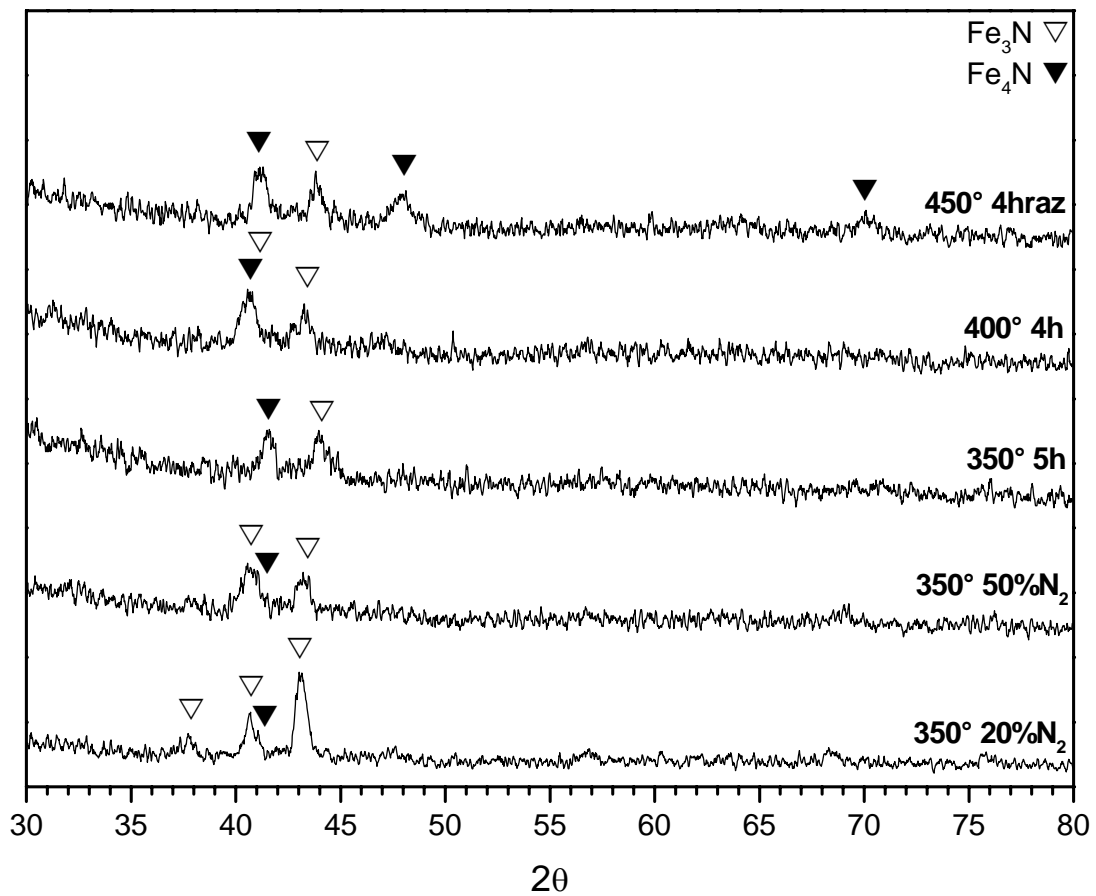


Figura 4.7– Difratoogramas de raios-X em incidência rasante das camadas nas lâminas de vidro depositadas em gaiola catódica em várias condições de tratamento.

Também foram depositadas amostras de vidro posicionadas dentro da gaiola e fora do isolante. A figura 4.8 apresenta imagens feitas através do MEV de filmes depositados sobre lâminas de vidro (A) substrato de vidro posicionado dentro da gaiola catódica e fora do disco isolante e (B) substrato de vidro dentro da gaiola e posicionada sobre o disco isolante de alumina. Observa-se que, quando o substrato de vidro foi posicionado sobre o disco isolante, a espessura do filme foi menor do que quando comparado com o substrato posicionado diretamente sobre o porta amostras, ou seja, fora do disco isolante.

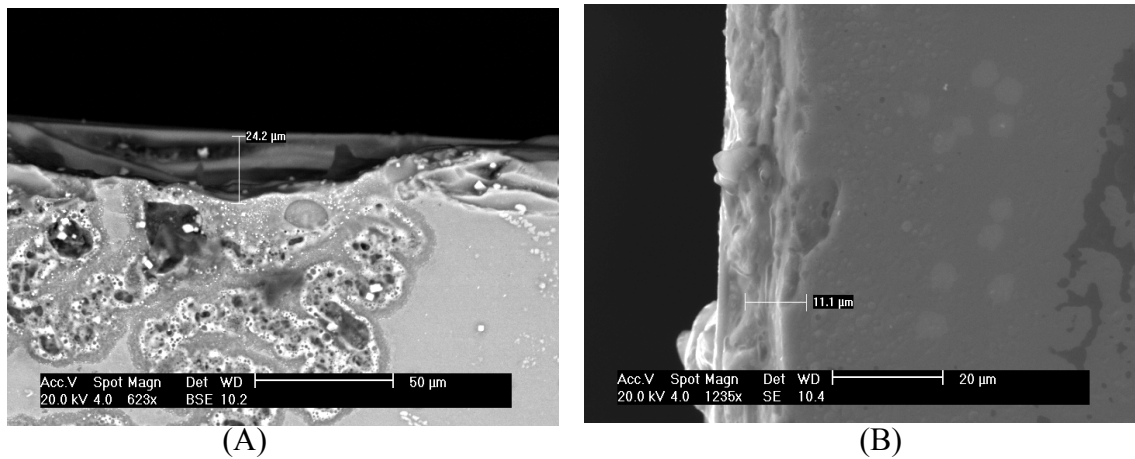


Figura 4.8 – Imagens da camada sobre uma lâmina de vidro depositada a (A) 250 Pa fora do isolante e (B) 500 Pa sobre o isolante, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 4.9 são mostrados filmes de nitretos depositados sobre uma lâmina de vidro cuja metade foi coberta por outra lâmina, servindo como máscara. Na figura 4.9 (A) destaca-se a interface entre a parte exposta à deposição e a não exposta. A figura 4.9 (B) mostra a mesma imagem em 3D.

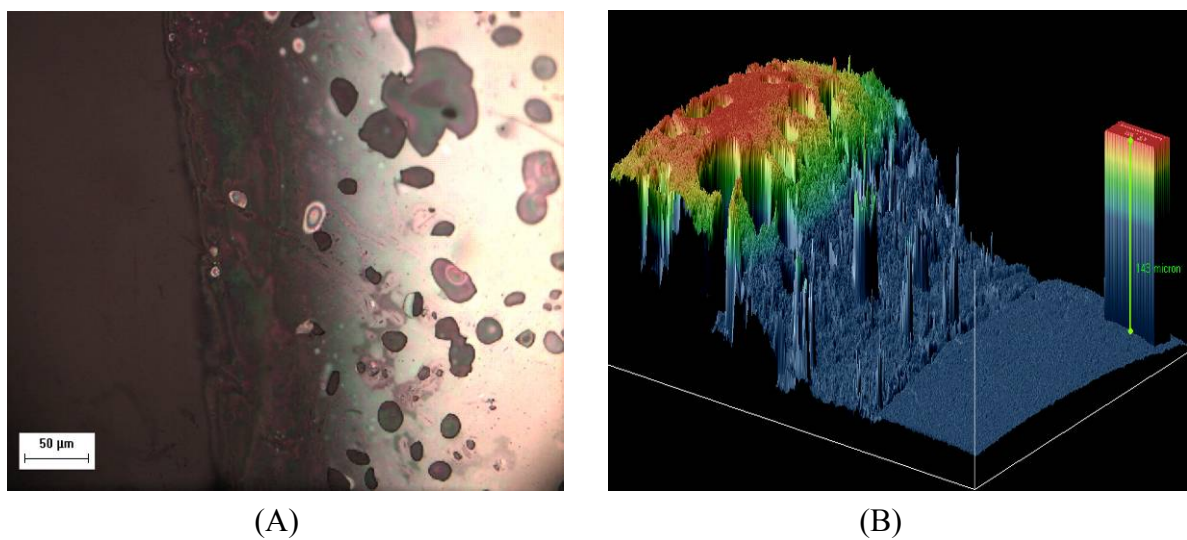


Figura 4.9 – Micrografias ópticas de vidro depositado a 250 Pa, durante 4 horas a 623 K fora do isolante de alumina, sendo (B) a mesma micrografia em 3 dimensões.



Como mostrados nas imagens de EDX, figuras 4.10, 4.11 e 4.12, os filmes depositados sobre lâminas fora do isolante apresentam menores percentuais de ferro, nitrogênio e cromo quando comparados com as amostras nitretadas sobre o disco isolante de alumina. Isso está associado ao fato dos potenciais serem diferentes quando a amostra está fora do isolante ou quando está isolada, fazendo com que a espessura seja maior quando a amostra está fora do isolante.

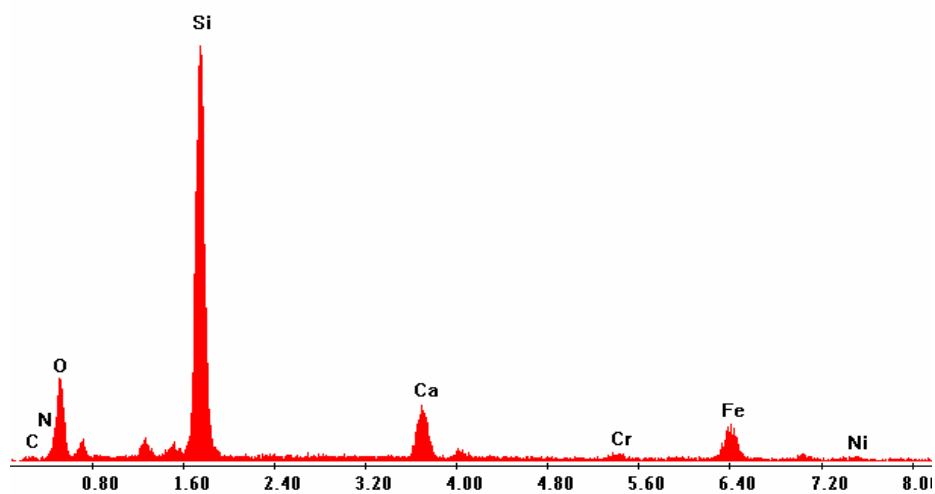


Figura 4.10 – Análise química da amostra nitretada a 250 Pa dentro da gaiola e fora do isolante.

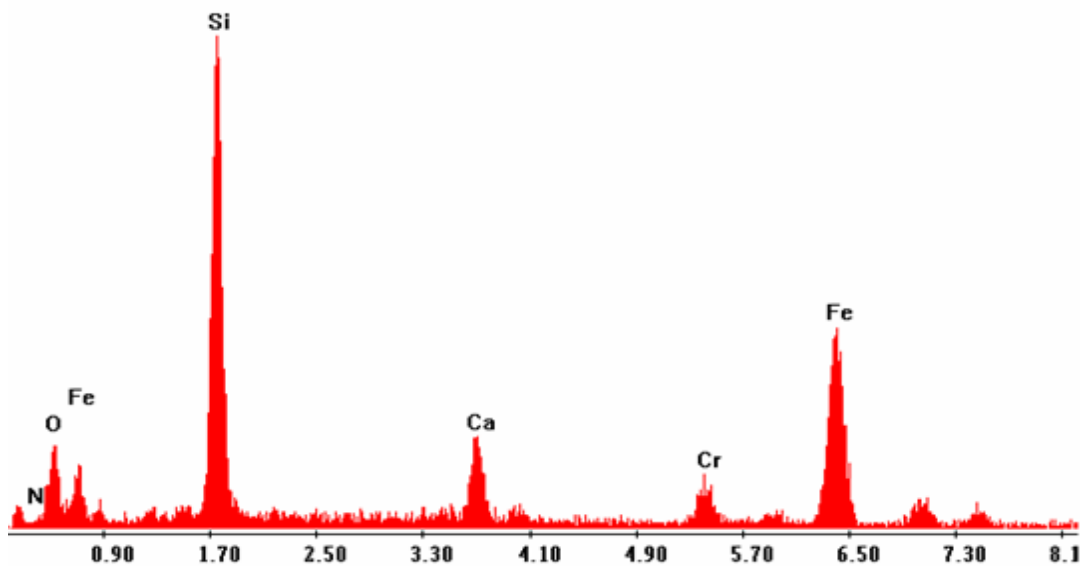


Figura 4.11 – Análise química da amostra nitretada a 250 Pa dentro da gaiola sobre o isolante.

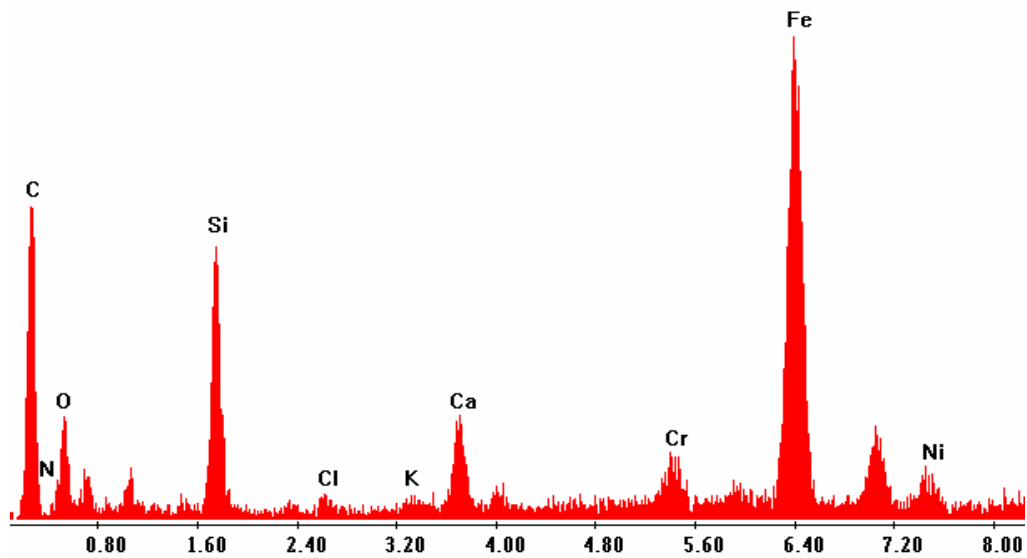


Figura 4.12 – Análise química da amostra nitretada a 500 Pa dentro da gaiola sobre o isolante.

### 4.1.3 - Experimento 2 - Influência da Atmosfera Nitretante

#### 4.1.3.1 - Nitretação em Gaiola Catódica com Atmosfera de $N_2/H_2$

Na figura 4.13 são mostradas micrografias do corte transversal de amostras de aço AISI 316 nitretadas com diferentes misturas nitretantes, para as mesmas condições de tempo, pressão e temperatura (5h a 250 Pa na temperatura de 773 K). Valores de microdurezas da superfície das camadas nitretadas e suas respectivas espessuras são apresentados na tabela 4.2.

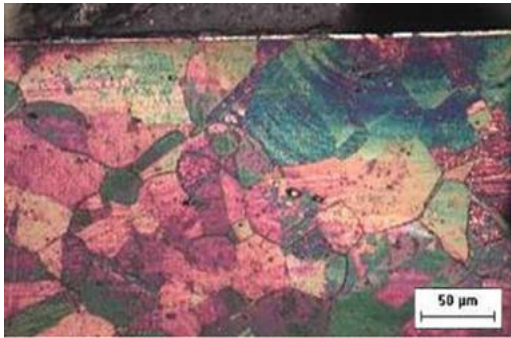
Observa-se que a espessura da camada nitretada aumenta com o percentual de nitrogênio até 80%, mas cai para atmosfera pura de nitrogênio, o que confirma a importância do hidrogênio na nitretação.

Observa-se também que a microdureza é maior para a amostra nitretada com 80% de nitrogênio. Outros autores afirmaram que, para atmosfera pura de nitrogênio, não há formação de camada nitretada (LI et al., 2002), ou quando ocorre tal formação, a camada não apresenta

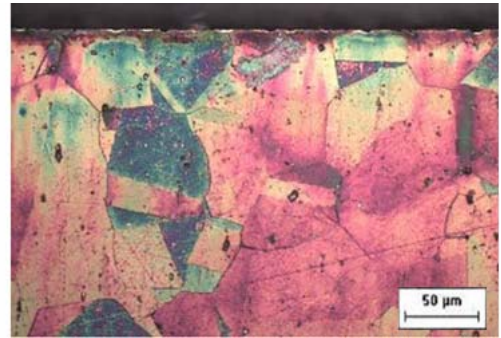
endurecimento (ZHAO et al., 2005; SHARMA et al., 2006).

No presente trabalho, verificou-se que, embora havendo redução da dureza, o valor foi muito superior ao do substrato, em torno de 950 HV, enquanto a dureza do substrato é de 240 HV. Observando mais atentamente a camada nitretada com 80% N<sub>2</sub>, verifica-se que ela possui partes claras e também regiões escuras, enquanto na camada nitretada com 100% N<sub>2</sub> predomina a cor clara. Essa região clara foi identificada na literatura como sendo a austenita expandida, enquanto a região escura foi identificada como nitreto de cromo (OLIVEIRA et al., 2003).

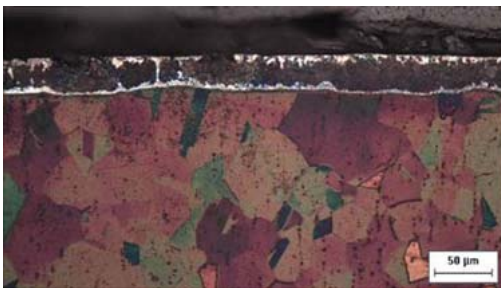
Considerando esse fato, podemos afirmar que a amostra nitretada com 100% N<sub>2</sub> teve uma predominância de austenita expandida enquanto aquela nitretada com 80% N<sub>2</sub> possuía uma predominância de nitretos de ferro e também apresenta CrN no seu interior. Essa forte presença de nitretos de ferro, confirmada pelos difratogramas de raios-X, faz com que a espessura de camada seja bem maior (BORGIOLO et al., 2006). A figura 4.14 apresenta o perfil de microdureza para a amostra nitretada em atmosfera de 100% N<sub>2</sub>. Essa figura tem como principal objetivo confirmar a microdureza e a espessura de camada.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.13 – Micrografias das amostras nitretadas com diferentes misturas nitretantes: a) 20%N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, b) 50%N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, c) 80%N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, d) 100%N<sub>2</sub>.

Tabela 4.2 – Valores médios de espessuras e microdurezas das camadas nitretadas em substratos de aço AISI 316, pressão de 250 Pa, temperatura de 723 K, durante 5 h, com diferentes misturas nitretantes.

Mistura nitretante	Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )	Microdureza (HV)
20%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	3,6	530
50%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	5,6	460
80%N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	31,6	1100
100%N <sub>2</sub>	21	950

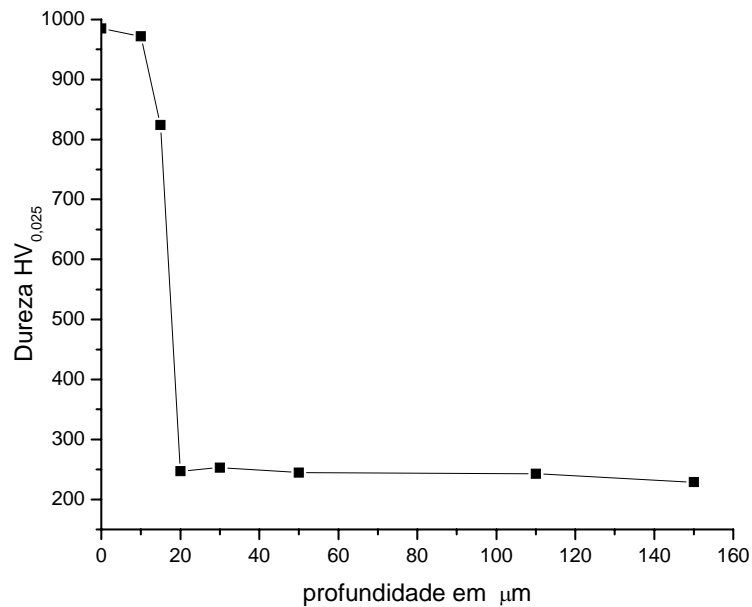


Figura 4.14 – Perfil de microdureza da amostra nitretada a 723K na pressão de 250 Pa e com 100% de N<sub>2</sub>.

Na figura 4.15 são apresentados os espectros de difração de raios-X das amostras nitretadas em gaiola catódica nas diferentes atmosferas nitretantes. Observa-se que, para amostras nitretadas em atmosfera com 20 % N<sub>2</sub> e 50% N<sub>2</sub>, a fase predominante foi a fase  $\epsilon$

*Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa*

( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) enquanto para maior porcentagem de nitrogênio começa a surgir a austenita expandida.

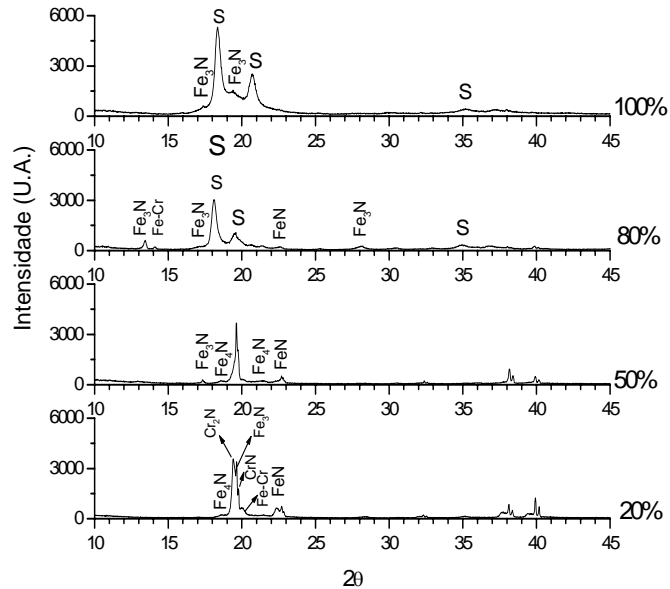


Figura 4.15 – Difratomogramas de raios-X, utilizando radiação de molibdênio, das amostras do aço AISI 316 nitretadas em gaiola catódica a 723 K na pressão de 250 Pa, com diferentes razões  $\text{N}_2/\text{H}_2$ .

#### 4.1.3.2 – Nitretação do Aço 316 com Adição de $\text{CH}_4$

O aço inoxidável austenítico 316 possui elevada resistência à corrosão, porém dureza reduzida e baixa resistência ao desgaste. Quando nitretado a baixas temperaturas, as suas propriedades tribológicas melhoram sem redução da resistência à corrosão, no entanto, quando nitretado em temperaturas superiores a 723 K, a dureza e resistência ao desgaste têm um incremento maior, porém a resistência à corrosão decresce devido à precipitação do nitreto de cromo e conseqüente redução de cromo livre. A adição de pequenas quantidades de metano na mistura nitretante evita a precipitação do nitreto de cromo e estabiliza a austenita

expandida ou fase S. Isso tem, como consequência, excelentes propriedades tribológicas associadas à elevada resistência à corrosão (BORGES et al., 2000).

Na figura 4.16 são mostradas micrografias feitas por MEV das amostras nitretadas numa atmosfera de 95 % N<sub>2</sub> - 5 % CH<sub>4</sub> em diferentes condições de temperatura e pressão.

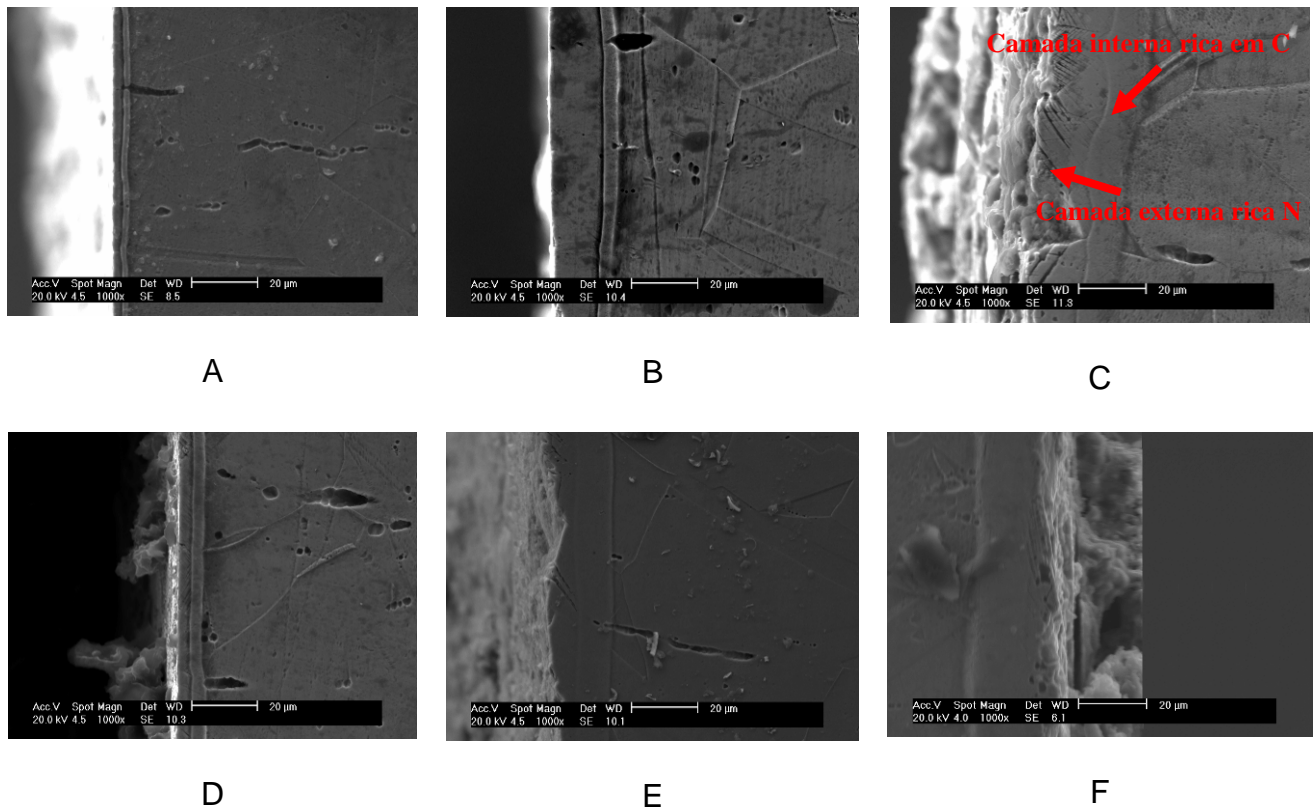


Figura 4.16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras nitretadas a 250 Pa e 673 K (A), 250 Pa e 723 K (B), 250 Pa e 773 K (C), 500 Pa e 673 K (D), 500 Pa e 723 K (E), 500 Pa e 773 K (E).

A figura 4.16 destaca claramente a presença de uma camada dupla em todas as amostras. Sendo a parte interna supersaturada em carbono e a parte externa supersaturada em nitrogênio (SUN e HURAMAN, 2006; TSUJIKAWA et al., 2005).

Na tabela 4.3, têm-se as espessuras totais dessas camadas com as correspondentes

microdurezas. Observa-se que as espessuras das camadas nitretadas a uma mesma temperatura apresentam uma pequena variação com a pressão. De um modo geral, os valores de microdureza das amostras nitretadas em gaiola catódica com adição de metano são superiores àqueles obtidos na nitretação iônica sem adição de metano, nitretação em gaiola catódica sem adição de metano e também na nitretação iônica com adição de metano (SUN e HURAMAN, 2006).

Tabela 4.3 – Microdureza e espessura de camada de composto das amostras nitretadas nas diferentes condições.

<b>Pressão (Pa)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Microdureza (HV)</b>	<b>Esp. da camada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
250	673	790	4,88
250	723	1439	20,58
250	773	1418	30,6
500	673	763	7,66
500	723	1662	21,66
500	773	1223	28,86

Uma explicação para esse maior valor de dureza pode ser fornecida através da análise das fases existentes na superfície, obtida pelo espectro de difração de raios-X apresentado nas figuras 4.17 e 4.18.



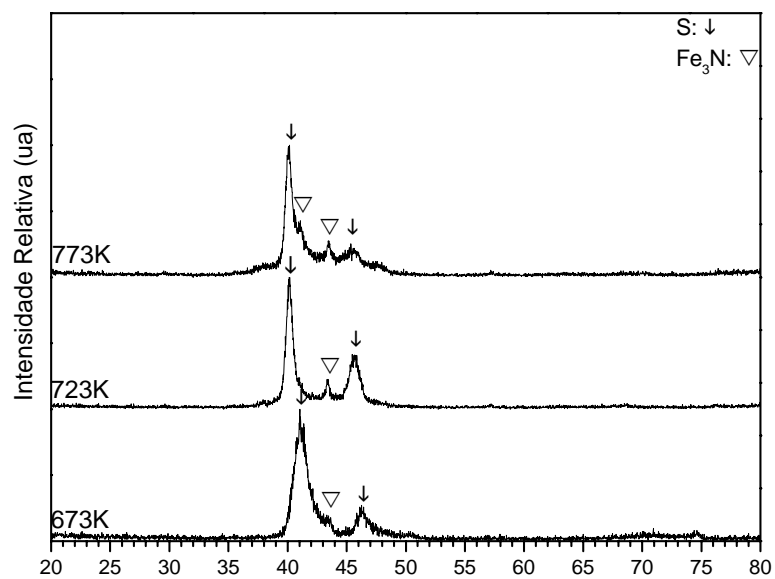


Figura 4.17 - Difratograma de raios-X das amostras nitretadas a 250 Pa nas temperaturas de 673, 723 e 773K.

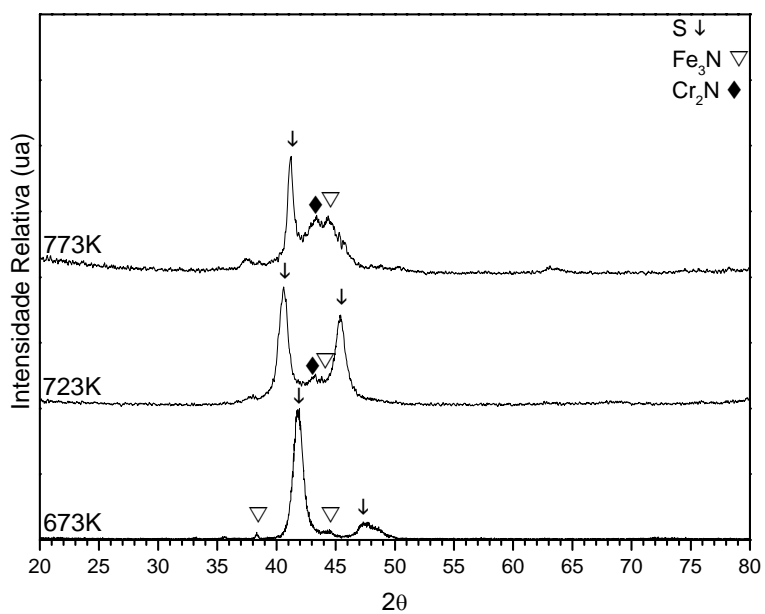


Figura 4.18 - Difratograma de raios-X das amostras nitretadas a 500 Pa nas temperaturas de 673, 723 e 773K.

Esses espectros confirmam a ausência de carbetos que aparecem normalmente no tratamento de carbonitreção, para todas as condições de tratamento (ABD EL-RAHMAN, 2004). Somente para a pressão de 500 Pa tem-se pequena intensidade dos picos de CrN, mesmo para as amostras nitretadas a 723K e 773K, comprovando a menor precipitação de nitretos de cromo quando comparada com a nitreção em gaiola catódica sem a adição de metano, como podemos observar nas figuras 4.51 e 4.52, aumentando, conseqüentemente, a resistência à corrosão, destacando-se a presença da fase S ou austenita expandida e do nitreto de ferro  $\epsilon - \text{Fe}_{2,3}\text{N}$  presentes em todas as amostras. À medida que a temperatura aumenta até 723K, a distância interplanar da rede cristalina da fase S aumenta, provocando assim deslocamento para a esquerda dos seus picos. Para a pressão de 250 Pa, aparecem apenas as fases S e  $\epsilon - \text{Fe}_{2,3}\text{N}$ , desaparecendo totalmente a precipitação de nitreto de cromo.

Os perfis de microdureza, mostrados nas figuras 4.19 e 4.20, confirmam uma redução mais gradual de microdureza em relação ao núcleo não tratado (SUN, 2005), quando se compara com os perfis de microdureza obtidos na nitreção sem adição de metano, mostrados na figura 4.49, o que implica menor possibilidade da camada ser destacada. As amostras nitretadas a 673K apresentaram pequena espessura de camada, dificultando assim a realização dos perfis de microdureza.

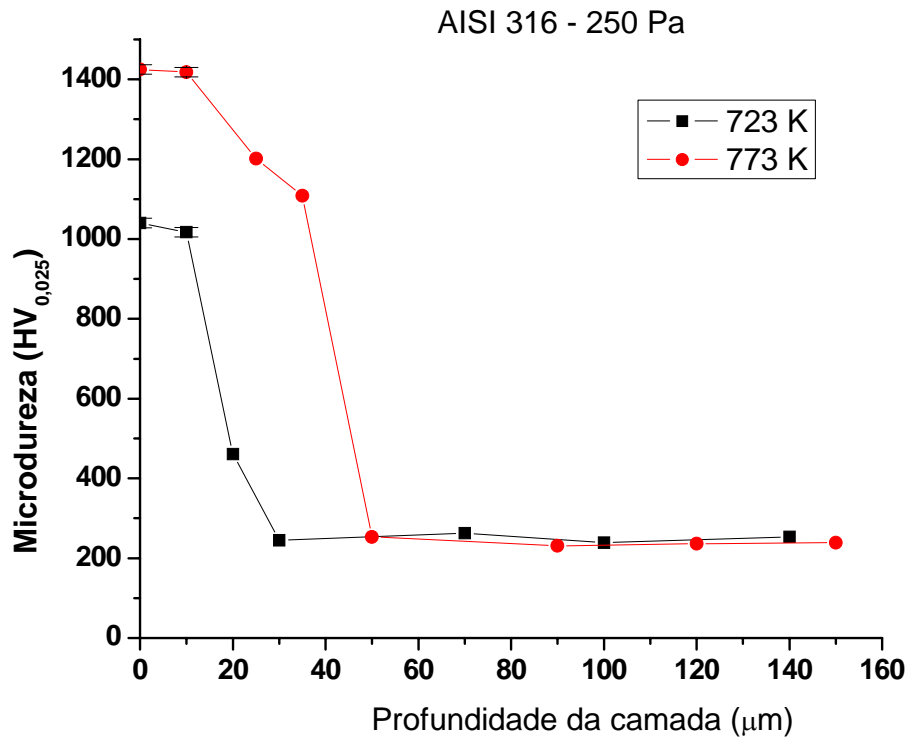


Figura 4.19 – Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 250 Pa.

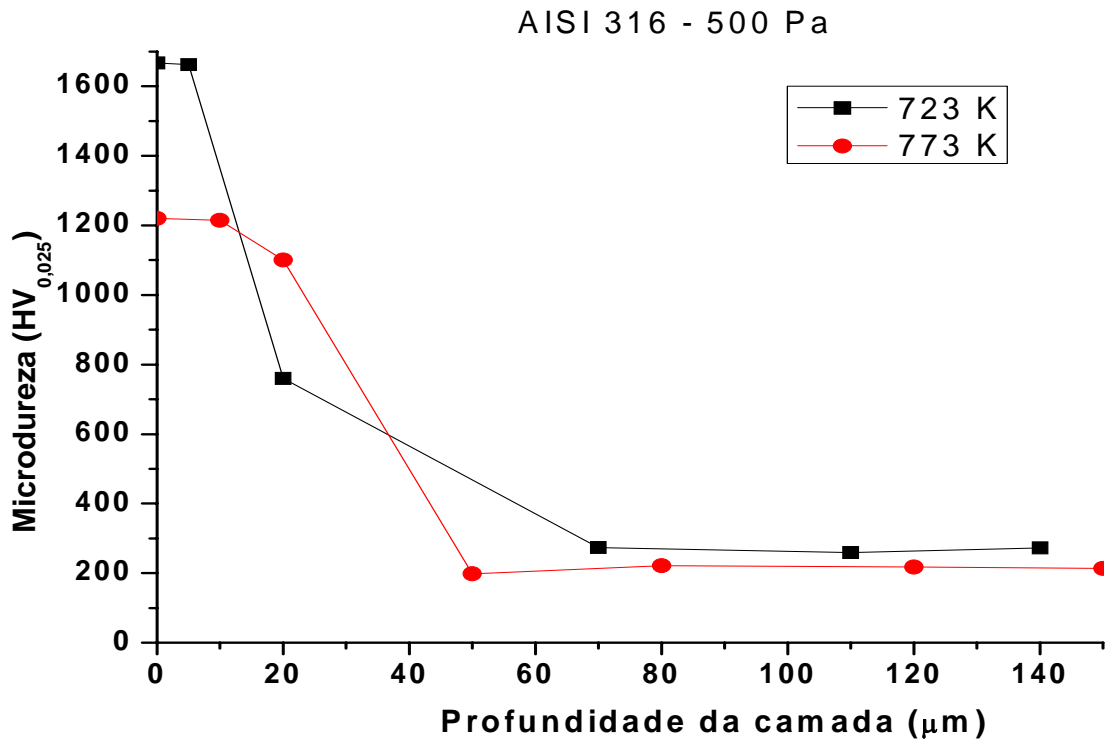


Figura 4.20 – Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 500 Pa.

#### 4.1.4 - Experimento 3 - Influência da Pressão

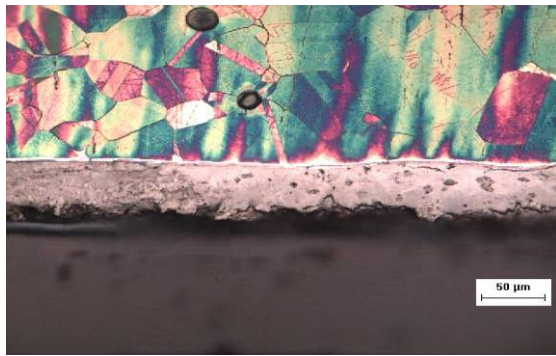
Na figura 4.21 são apresentadas as micrografias das amostras de aço SAE 316 nitretadas durante 5 horas, numa atmosfera de 80% N<sub>2</sub> - 20 % H<sub>2</sub> e temperatura 723K, variando-se a pressão de nitretação de 120 a 500 Pa, observa-se que a espessura da camada varia inversamente com a pressão. Na tabela 4.4 são apresentados os resultados das medidas das espessuras e respectivos valores de microdureza da superfície dessas amostras.

Tabela 4.4 – Medidas de espessura e microdureza nas amostras de aço AISI 316 nitretado em gaiola catódica durante 5 horas a 723 K em diferentes pressões.

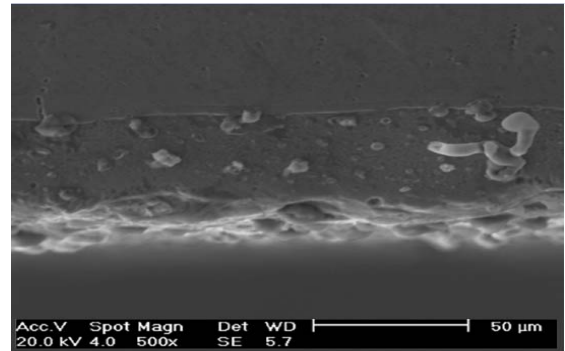
Pressão [Pa]	Espessura da camada [ $\mu\text{m}$ ]	Microdureza HV <sub>(0,1)</sub>
120	64,5	980
250	31,6	1175
500	12,5	794

Na nitretação convencional, a espessura da camada nitretada aumenta quando a pressão varia de 120 até 500 Pa (JEONG e KIM, 2001); já na NGC, o comportamento é inverso. Esta inversão pode ser explicada assumindo que tanto a deposição por sputtering como a vida média das espécies ativas produzidas na gaiola e transferidas para superfície da amostra exercem forte influência no processo. Com a diminuição da pressão, aumentará a taxa de sputtering na gaiola com o aumento do livre caminho médio das partículas formadas na gaiola, permitindo uma maior eficiência de deposição na superfície da amostra. Esse resultado

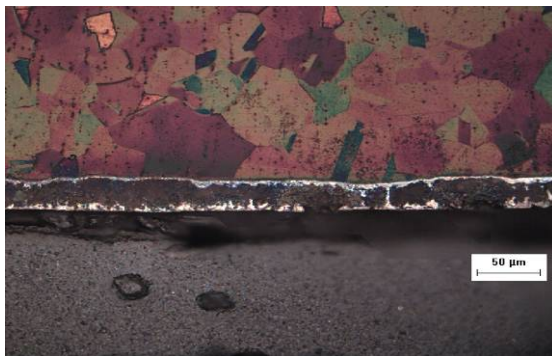
confirma àqueles obtidos nas lâminas de vidro quando tratadas em várias condições de tratamento. A figura 4.21 (b) mostra a imagem feita por MEV comprovando a grande espessura da camada nitretada na pressão de 120 Pa.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.21 – micrografias das amostras nitretadas a 723K durante 5h em diferentes pressões: a) 120 Pa, b) imagem feita por MEV da amostra nitretada a 120 Pa, c) 250 Pa, d) 500 Pa.

As micrografias totalmente em consonância com a análise de raios-X, figura 4.22, mostram que para a pressão de 120 Pa a camada não apresenta a coloração clara característica da austenita expandida, fato comprovado pela ausência desta fase nos difratogramas de raios-X. A formação de nitretos de cromo e a decomposição da austenita expandida (metaestável) em nitretos de ferro, que são fases mais estáveis, são responsáveis pela maior espessura da

camada nitretada a 500 Pa. Para a amostra tratada a 250 Pa, a camada apresenta partes claras, indicando a presença da austenita expandida como confirmado pelos picos correspondentes à fase S presentes nos difratogramas de raios-X; já para a pressão de 500 Pa, a camada é quase totalmente clara indicando a predominância da fase S, como se pode observar nos difratogramas de raios-X.

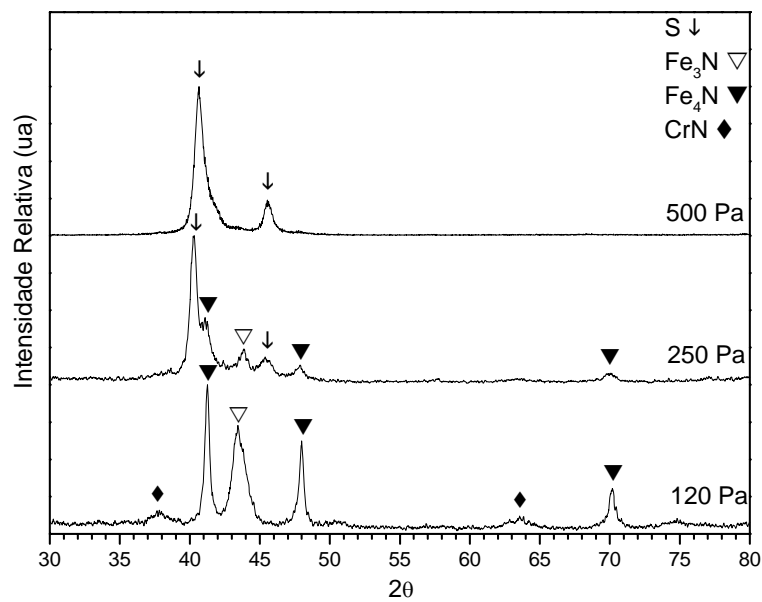


Figura 4.22 – Difratogramas de raios-X das amostras do aço AISI 316 nitretado em NGC a 723 K durante 5 h nas diferentes pressões de tratamento.

#### 4.1.5 - Experimento 4 – Influência da Distância Amostra/Gaiola

Na figura 4.23 é mostrada a disposição das amostras de aço AISI 316 sobre o disco isolante de alumina. A tabela 4.5 apresenta os resultados das medidas de espessuras das camadas nitretadas por 5 h, a 723 K e atmosfera de 80% N<sub>2</sub>-20% H<sub>2</sub>, em duas pressões diferentes (250 e 120 Pa). Observa-se que o valor da espessura possui uma leve queda para

amostras mais próximas ao centro.

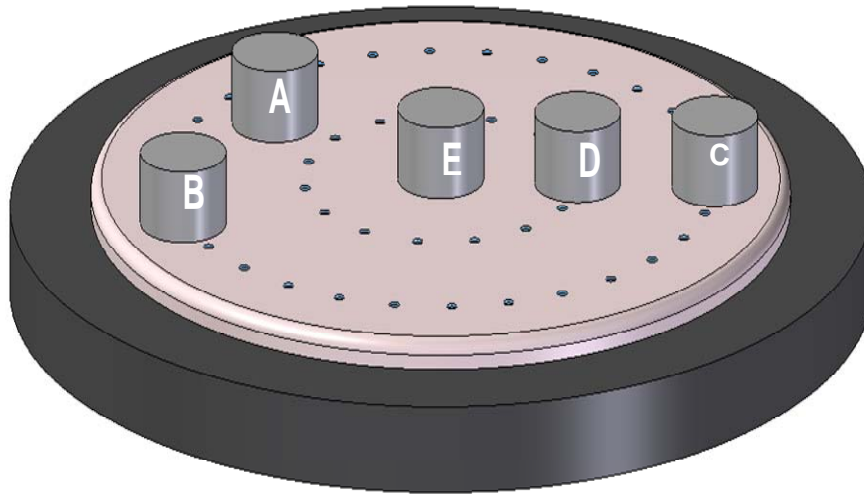


Figura 4.23 – Disposição espacial das amostras nitretadas na pressão de 250 Pa.

Tabela 4.5 – Espessuras de camada e microdureza em função da pressão de trabalho e da posição da amostra dentro da gaiola.

Pressão [Pa]	Posição da amostra	Espessura [ $\mu\text{m}$ ]	Microdureza [ $\text{HV}_{0,1}$ ]
250	A	26,6	1175
250	B	28,3	1216
250	C	28,2	1115
250	D	24,4	1305
250	E	22,2	1213
120	E	51,4	931
120	D	56,7	953
120	C	61,9	978

Destaca-se também a maior espessura de camada das amostras nitretadas na pressão mais baixa, confirmando os resultados obtidos para deposição em lâminas de vidro em que na nitretação em gaiola catódica a deposição é um fator preponderante e, por isso, conseguem-se espessuras de camadas superiores àquelas obtidas em nitretação iônica.

Verificando as micrografias dessas amostras nitretadas em pressões de 250 Pa (figura 4.24), podem-se observar pequenas diferenças no aspecto da camada no que diz respeito a regiões claras e escuras, principalmente, quando se compara a camada da amostra E com as demais. Nessa primeira, há regiões mais claras, sugerindo a presença da fase S, enquanto que a amostra A, por exemplo, possui uma coloração completamente escura, que sugere a presença do CrN. Análises por difratometria de raios-X (figuras 4.25) confirmam a constatação micrográfica.



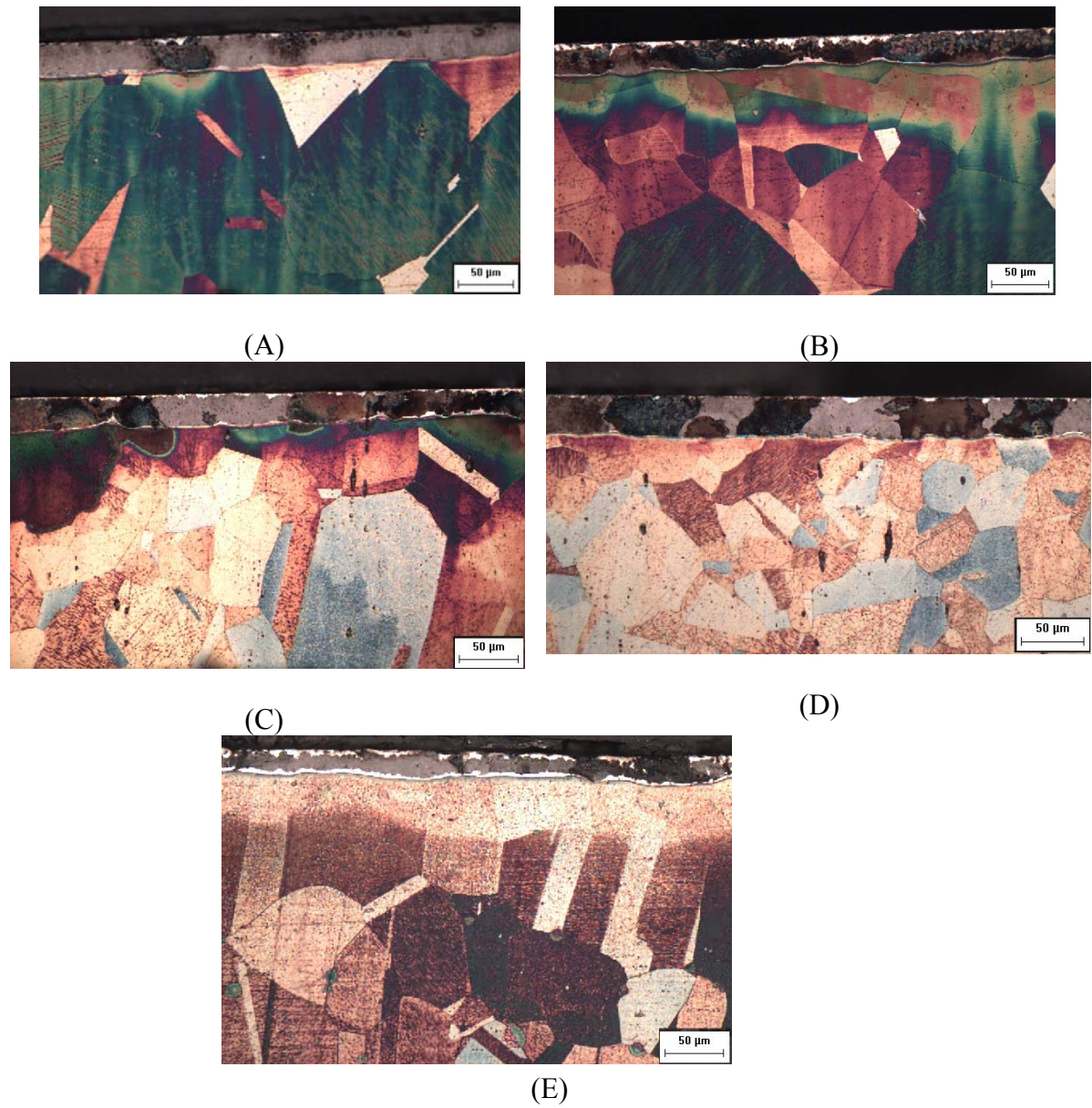


Figura 4.24 – Micrografias das amostras de aço AISI 316 nitretadas a 250 Pa, durante 5 h a 723 K em posições radiais (A), (B), (C), (D) e (E) dentro da gaiola catódica.

Os difratogramas de Raios-X apresentados na figura 4.25 mostram que para as amostras de maior espessura (B, C), que são as mais próximas à gaiola, predominam os nitretos de ferro, porque as espécies nitretantes, como percorrem uma distância menor, chegam com maior energia na superfície dessas amostras que estão mais próximas da fonte de sputtering, que é a gaiola catódica.

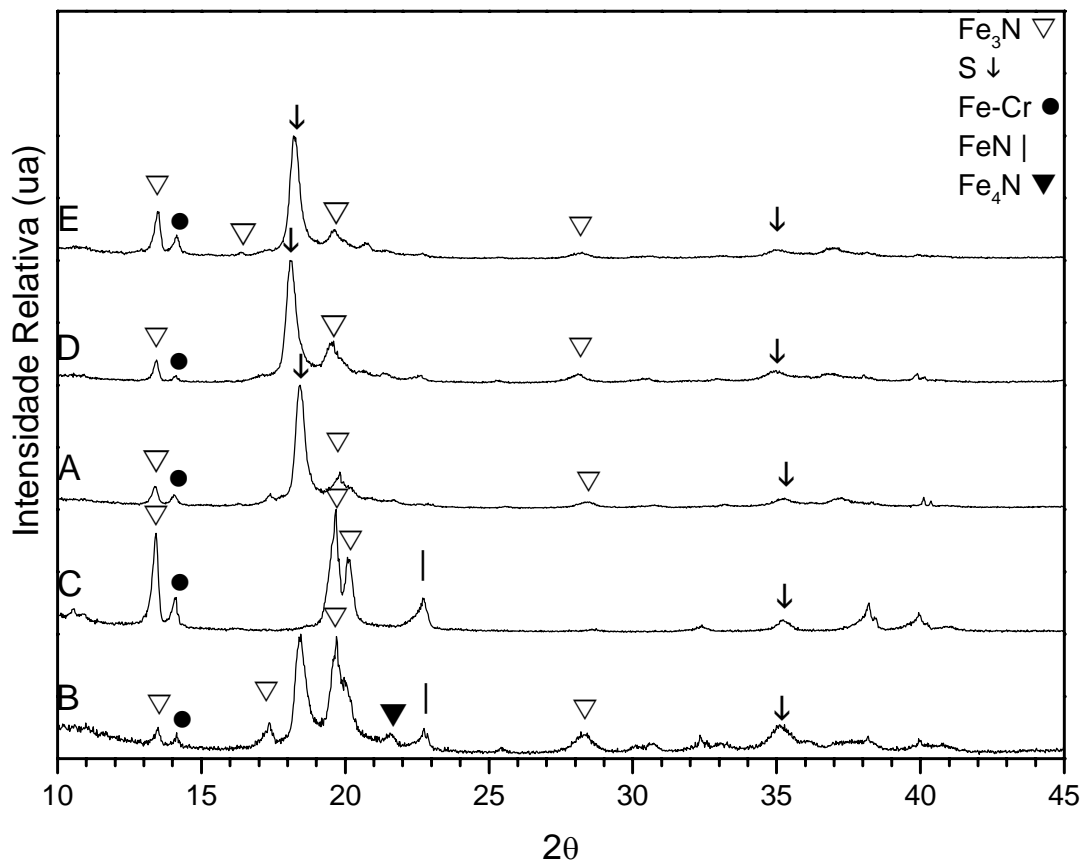


Figura 4.25 – Difratogramas de raios-X, utilizando radiação de molibdênio, das amostras nitretadas a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, em posições diferentes dentro da gaiola catódica.

Para amostras nitretadas em pressões de 120 Pa (figura 4.26), verifica-se a coloração escura, indicando ausência da austenita expandida, fato confirmado pela análise de raios-X e que provavelmente é responsável pela redução na microdureza quando comparamos com as amostras nitretadas na pressão de 250 Pa.

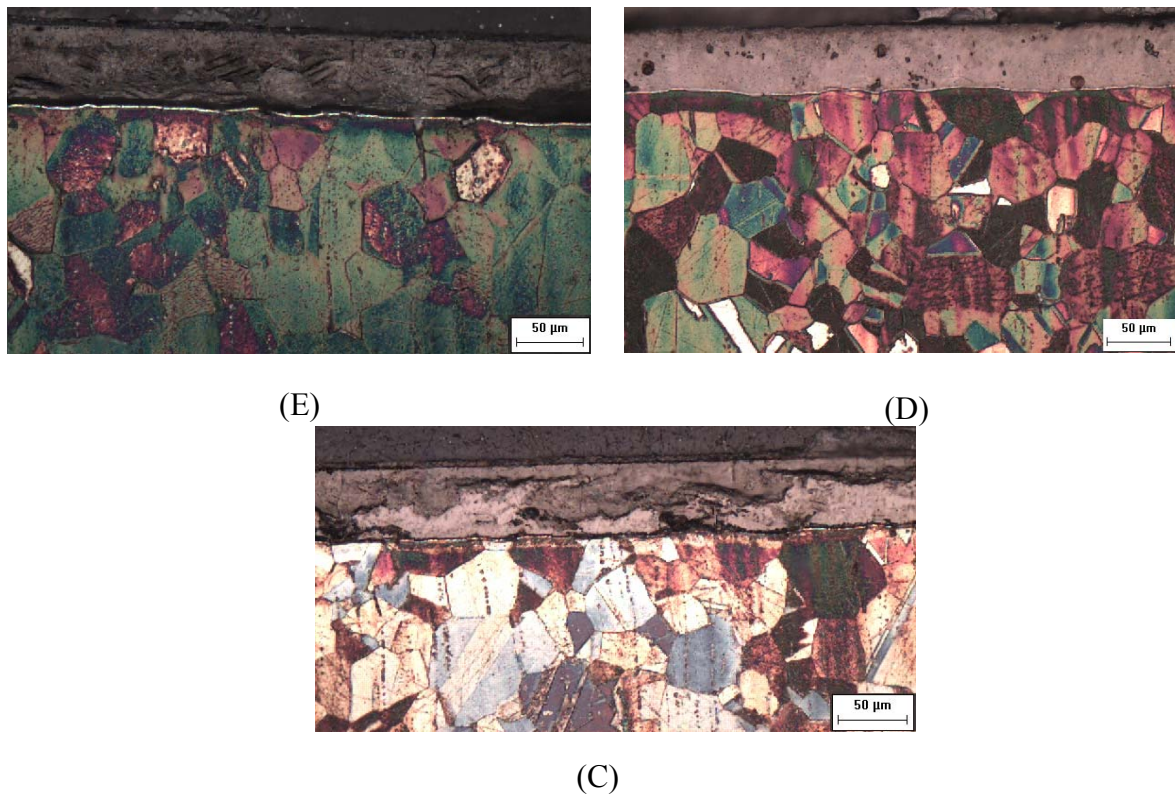


Figura 4.26 – Micrografias das amostras de aço AISI 316, nitretadas a 723 K, em posições diferentes dentro da câmara de nitretação, na pressão de 120 Pa.

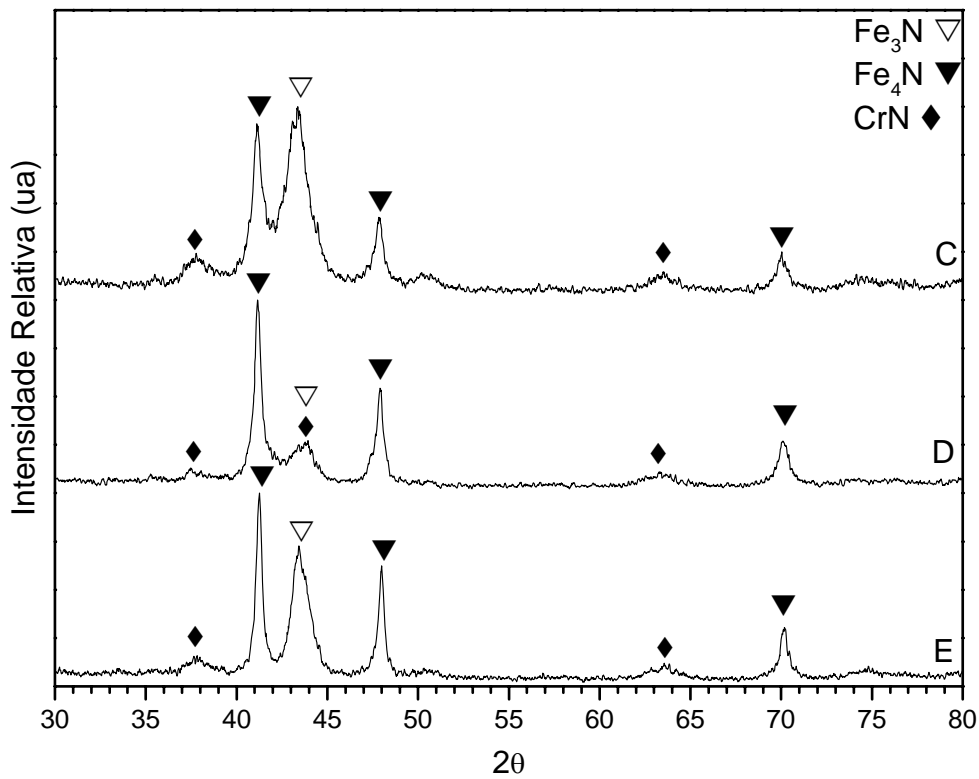


Figura 4.27 – Difratoogramas de raios-X das amostras nitretadas a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, em posições diferentes dentro da gaiola catódica.

A figura 4.27 mostra que as fases presentes nos difratogramas das amostras nitretadas a 723 K, na pressão de 120 Pa e em posições diferentes dentro da gaiola catódica, são as mesmas. Além disso, não apresenta picos da fase S e não há variação na intensidade dos picos do nitreto de ferro  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N, comprovando que não existe gradiente térmico dentro da gaiola, porque se sabe que quando a temperatura aumenta é aumentada a intensidade do nitreto de ferro  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N (SUN et al., 1999).

Essa variação de espessura da camada para as amostras nitretadas em gaiola catódica não é consequência de variação de temperatura dentro da câmara de nitretação, deve-se apenas a distâncias das amostras para a gaiola. Como os íons percorrem uma distância antes

*Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa*

de se recondensarem na superfície das amostras, as amostras que estão mais afastadas da fonte de sputtering, que é a gaiola catódica, recebem íons com menor energia, tendo então menor taxa de sputtering. Portanto para as amostras mais próximas da gaiola as espécies nitretantes, chegam a sua superfície com maior energia, fato confirmado pela maior presença de nitretos de ferro nos difratogramas de raios-X das amostras de maior espessura.

#### **4.1.6 - Experimento 5 – Influência do Gradiente de Pressão no Porta-Amostra**

Amostras do aço AISI 316, tratadas com diferentes gradientes de pressão, ou seja, utilizando ou não o dispositivo de evacuação dos gases, como mostrado na figura 3.1, apresentaram características de camada diferentes. Esse dispositivo força a passagem dos gases sobre a gaiola catódica e conseqüentemente sobre as amostras. Verificou-se que a espessura da camada nitretada é equivalente, porém a dureza varia, sendo bem maior quando utilizamos o dispositivo, passando de 1090 para 750 HV. Esse aumento de dureza pode ser explicado pelos difratogramas de raios-X, mostrados na figura 4.28. Observa-se que, com a utilização do dispositivo, há maior eficiência de transferência das espécies da gaiola para a superfície da amostra, há uma intensa formação da fase supersaturada de nitrogênio na austenita, denominada austenita expandida ou fase S. Fase essa que associa a elevada dureza a uma excelente resistência à corrosão (FEWELL et al., 2000; GORGIOLI et al., 2005), enquanto que na amostra nitretada sem o dispositivo, como mostrado na figura 4.29, predomina ferro gama do substrato, nitretos de ferro e nitreto de cromo, o que implica redução do teor de cromo da matriz e, conseqüentemente, redução da resistência à corrosão (LI et al., 2002).

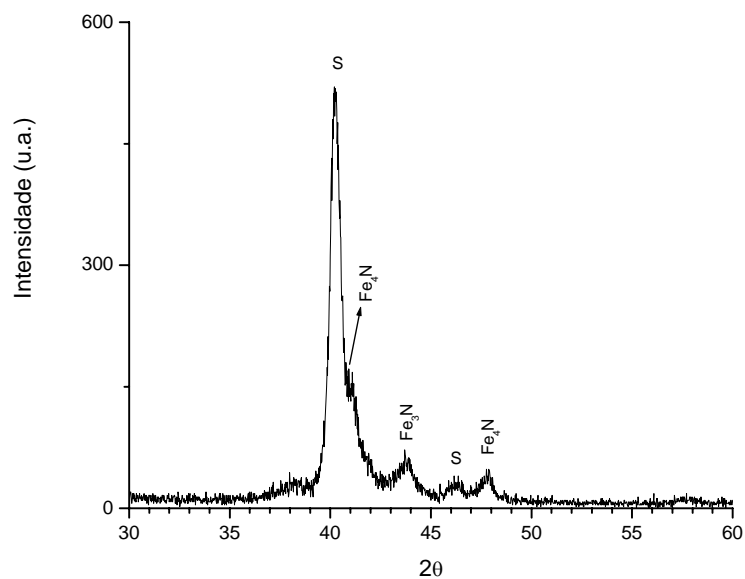


Figura 4.28 – Difratoograma de raios-X da amostra nitretada a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, utilizando o dispositivo.

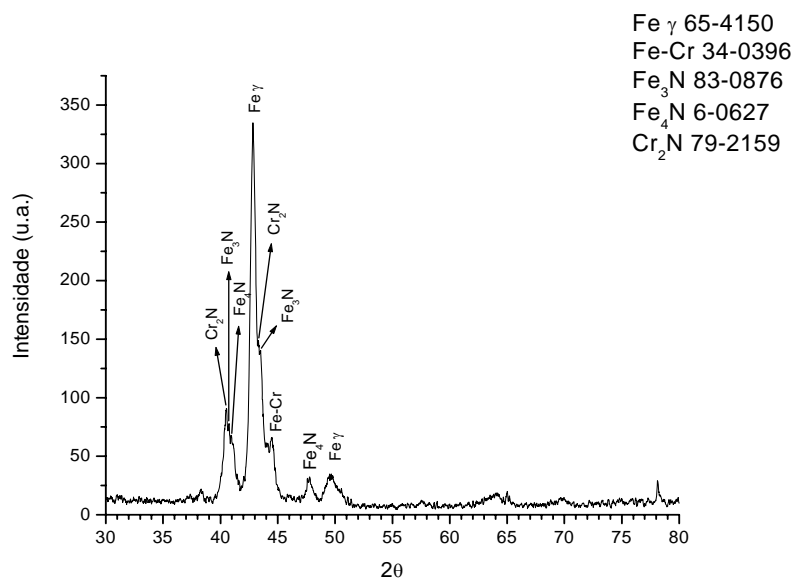


Figura 4.29 – Difratoograma de raios-X da amostra nitretada a 723 K, durante 5 horas na pressão de 250 Pa, sem o dispositivo.



Na figura 4.30(b), tem-se micrografia da amostra nitretada com o dispositivo; na camada nitretada, predomina a coloração clara, que corresponde à fase S (OLIVEIRA et al., 2003), aparecendo menos a parte escura, que corresponde ao nitreto de cromo, enquanto que ao contrário, na figura 4.30(a), a camada apresenta-se com a coloração escura e pouco aparece a parte clara que corresponde a austenita expandida.

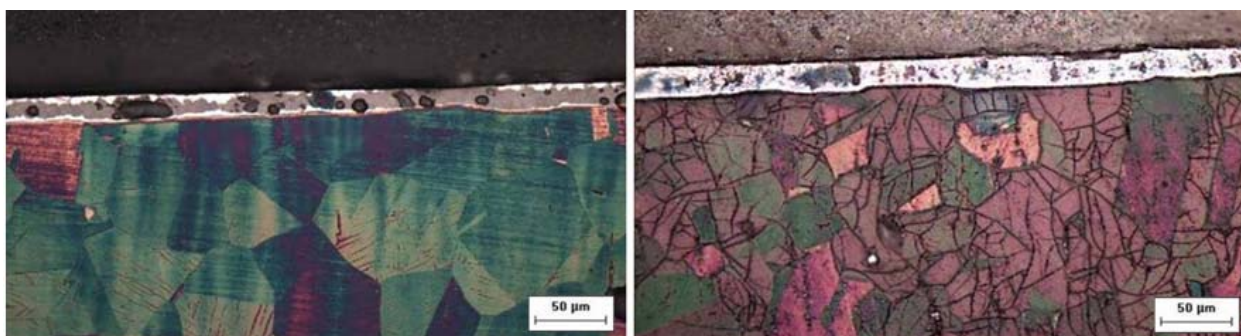


Figura 4.30 – Micrografias das amostras nitretadas em gaiola catódica (a) sem o dispositivo e (b) com o dispositivo.

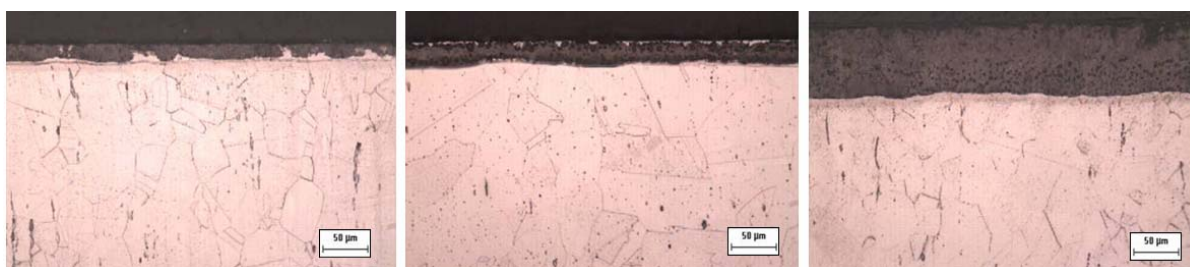
#### 4.1.7 - Experimento 6 – Influência da polarização das amostras

Na tabela 4.6 são apresentados os valores de dureza da superfície e respectiva espessura da camada de amostras de aço AISI 316 nitretadas sob diferentes condições de polarização, a saber: (i) dentro da gaiola sobre um material isolante; (ii) dentro da gaiola, sobre uma plataforma condutora e (iii) fora da gaiola e sobre uma superfície condutora. As amostras foram nitretadas por 5 h, à temperatura de 723 K e 250 Pa de pressão, simultaneamente.

Tabela 4.6 – Espessuras e microdurezas das camadas obtidas para as posições diferentes em relação ao isolante.

Altura/amostra	Dureza/espes.	Sobre a alum.	Fora da alum.	Fora da gaiola
3 mm	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	29,95	61,12	19,62
	Dureza (HV)	1314	1425	1075

Verifica-se que os dois maiores valores de espessura de camada aconteceram para as amostras nitretadas dentro da gaiola, sendo aquela sobre o material condutor maior que sobre o material isolante. Isso pode ser justificado, considerando-se a forte contribuição da deposição no mecanismo da nitretação pela técnica da gaiola catódica. Nesse caso, a espessura da camada será governada pela quantidade do material depositado a qual dependerá do número de furos existente na gaiola, pelo efeito de cátodo oco e pelo potencial de polarização. Para a amostra sobre o isolante, o aquecimento será essencialmente por radiação, enquanto que para a amostra dentro da gaiola sobre o porta amostra prevalece a condução térmica de calor, além da radiação, o que contribui fortemente para maior difusão do nitrogênio na peça. Na figura 4.31 são mostradas as micrografias das amostras nitretadas nas três condições de polarização.



(A)

(B)

(C)

Figura 4.31 – Micrografias das amostras a 723 K, durante 5 h a 250 Pa, (A) fora da gaiola, (B) dentro da gaiola sobre o isolante e (C) dentro da gaiola fora do isolante.



As micrografias apresentadas na figura 4.31 confirmam os resultados apresentados na tabela 4.9, demonstrando que as espessuras de camadas são maiores quando as amostras estão dentro da gaiola fora da alumina e bem maiores do que para as amostras nitretadas pela técnica convencional. Observa-se que quanto mais espessa a camada tem-se mais nitrogênio (na forma de CrN e Fe<sub>4</sub>N) e por isso a camada apresenta mais a coloração escura. Ao contrário dos resultados obtidos por (ZHAO et al., 2006), em que as maiores espessuras foram obtidas respectivamente para as amostras nitretadas fora da gaiola, dentro da gaiola e sobre o isolante e dentro da gaiola e fora do isolante. Isso é devido ao fato desses autores não explorarem o efeito cátodo oco nos furos da gaiola, utilizando sempre a mesma pressão de trabalho (500 Pa). Quando a amostra é nitretada fora da gaiola, ou seja, no processo de nitretação iônica (NI), a camada é formada apenas por difusão. Quando a amostra é nitretada sobre a alumina dentro da gaiola (NGC), a camada é formada por difusão e também por deposição, sendo que o calor que aquece as amostras até a temperatura de nitretação se deve quase exclusivamente à radiação proveniente da gaiola (LI et al., 2002) e, portanto, a camada é maior do que no caso anterior.

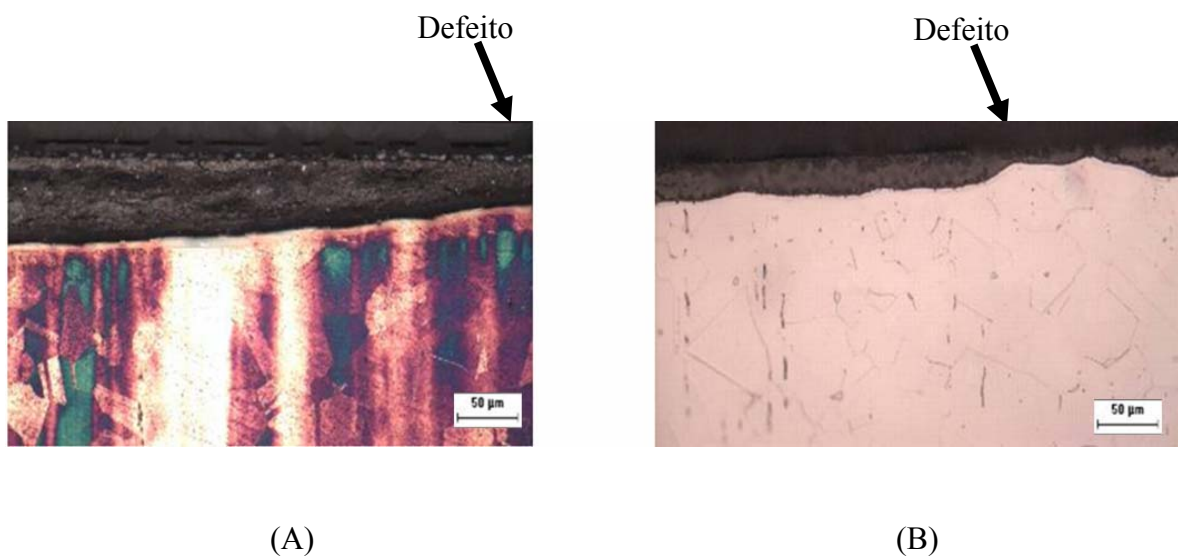


Figura 4.32 – micrografias da amostra nitretada dentro da gaiola fora do disco isolante, destacando a falha na camada nitretada.

A figura 4.32 mostra a redução na camada nitretada, fato que confirma a existência do efeito de bordas, sendo, porém, menos intenso esse efeito do que quando a amostra está fora da gaiola porque no interior da gaiola catódica, devido à presença de um potencial de plasma negativo, criado por elétrons de alta energia, que foram capazes de atravessá-la, induz as paredes internas da gaiola a ponto de potencializá-la positivamente, gerando um campo elétrico mais fraco do que aquele fora da gaiola, responsável pelo efeito de borda.

#### 4.1.8 - Experimento 7 – Influência do Tempo de Nitretação

Amostras de aço AISI 316 foram nitretadas em gaiola catódica nas mesmas condições: pressão de 250 Pa, atmosfera nitretante de 80 %N<sub>2</sub> - 20% H<sub>2</sub>, variando apenas a duração do processo. Na figura 4.33 é apresentado o gráfico da espessura de camada em função da raiz quadrada do tempo. Esses resultados são compatíveis com obtidos por outros autores (FOSSATI et al., 2006; WILLIAMSON et al., 1994; LI, 2001).

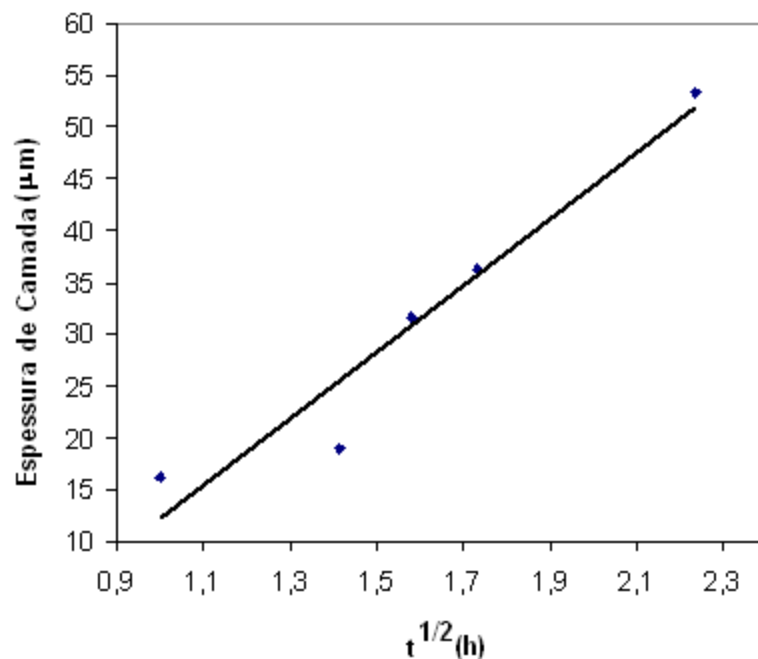


Figura 4.33 – Curva da espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo para amostra nitretada dentro da gaiola catódica a 773 K na pressão de 250 Pa.

Observa-se que, para as primeiras 2 h de tratamento, houve um pequeno aumento na espessura de camada. Esse período, conhecido como tempo de incubação, é aquele necessário para que os núcleos que apareceram na primeira hora fossem se juntando para formar uma camada contínua. Na temperatura de 798 K, esse tempo de incubação é de 0,8 hora (BERG et al., 2000) e é de se esperar que para temperatura inferior esse tempo aumente. A partir de 2 horas, tem-se um crescimento acentuado na espessura de camada. A tabela 4.7 apresenta a microdureza e espessuras de camadas para as amostras de aço AISI 316 nitretado em gaiola catódica na pressão de 250 Pa na temperatura de 773 K, em tempos diferentes. A microdureza foi realizada com a carga de 100 gf.

Tabela 4.7 – Microdureza e espessura de camada das amostras do aço AISI 316 nitretadas a 250 Pa a 773 K com tempos diferentes.

Duração da nitetação	Microdureza HV <sub>0,1</sub>	Espessura de camada (µm)
1 h	633	16,2
2 h	1094	18,9
2,5 h	1234	31,6
3 h	1243	36,3
5 h	1290	53,4

A figura 4.34 mostra os perfis de microdureza obtidos com a carga de 25g, com o objetivo de confirmar a espessura de camada como também a sua uniformidade.

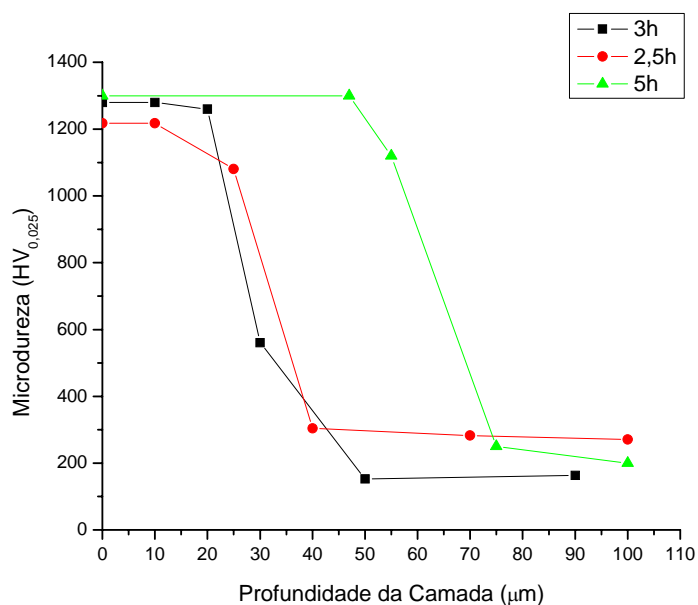


Figura 4.34 - Perfis de microdureza das amostras nitretadas a 773 K na pressão de 250 Pa com diferentes durações de tratamento.

A figura 4.34 destaca a elevada microdureza obtida e não apresenta os perfis de microdureza para as amostras nitretadas a 1 e 2 horas porque a camada é mais fina.

Na figura 4.35 são mostrados os difratogramas das amostras nitretadas em gaiola catódica, na pressão de 250 Pa, na temperatura de 773 K, com diferentes durações de tratamento.

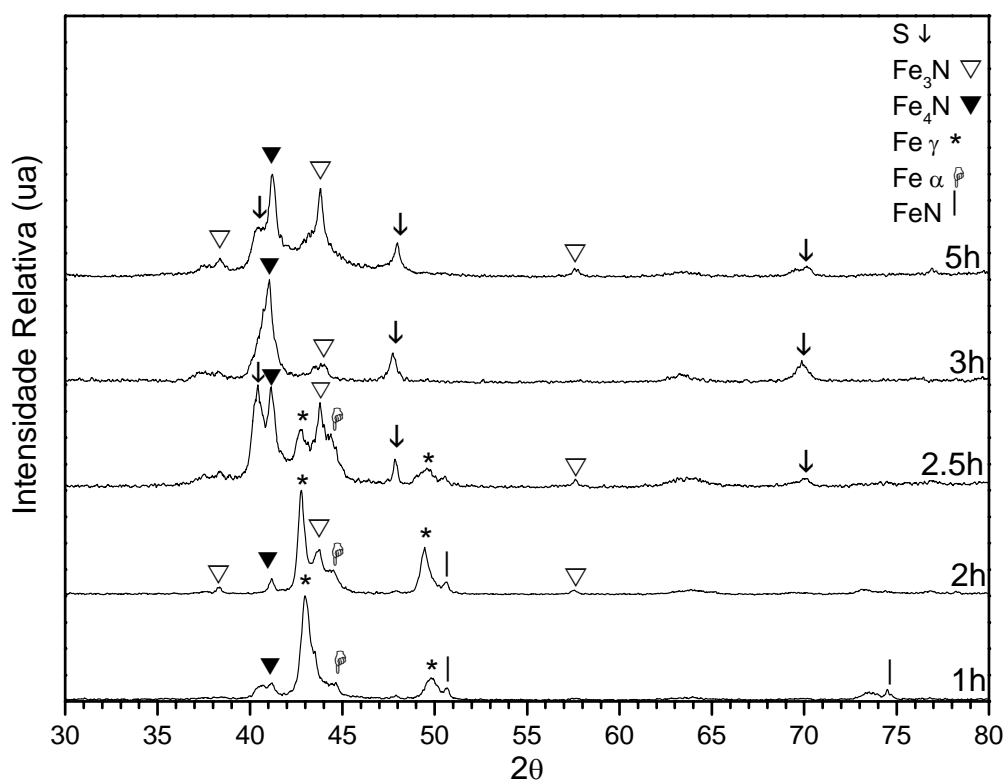


Figura 4.35 - Mostrando os difratogramas das amostras nitretadas em gaiola catódica na pressão de 250 Pa na temperatura de 773 K, com diferentes durações de tratamento.

Para as amostras nitretadas durante 1 h, 2 h e 2,5 h foram observados picos relativos à fase austenítica (Fe- $\gamma$ ) do substrato. Observa-se ainda a competição entre as fases  $\epsilon$ -epsilon ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) e a solução sólida de nitrogênio em ferro ( $\text{Fe}_\alpha(\text{N})$ ), onde a última desaparece à custa do crescimento da primeira, para maiores tempos de nitretação. O deslocamento para a esquerda, observado nos picos relativos à fase Fe $\gamma$  ocorre devido à expansão da rede e conseqüente aumento do parâmetro de rede, provocado pela inserção do nitrogênio em solução, cujo teor aumenta com o tempo de nitretação. Observando o espectro para o tempo de 2,5 h, verifica-se uma forte queda na intensidade do pico de Fe $\gamma$ , levando a crer que a concentração do nitrogênio seja superior ao limite de solubilidade, ocorrendo a formação da solução sólida supersaturada metaestável, denominada austenita expandida ou fase S. O

aumento na intensidade dos picos de  $\text{Fe}_4\text{N}$  e o surgimento da fase S são responsáveis pelo aumento abrupto na espessura da camada nitretada.

Os picos de nitreto de cromo só aparecem para as amostras nitretadas com tempos superiores a 3 horas, porque a precipitação do nitreto depende não somente da temperatura de tratamento, mas também da duração do tratamento (LI et al., 2002), ou seja, mesmo para temperaturas superiores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , não ocorre a precipitação de nitreto de cromo se a duração do processo for muito pequena. Sabe-se ainda que o aumento na precipitação de nitreto de cromo tem como consequência a redução na presença da austenita expandida e aumento na intensidade dos picos de  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

A figura 4.36 mostra as micrografias das amostras nitretadas a  $773\text{K}$  na pressão de  $250\text{ Pa}$  e com diferentes durações de tratamento. Observa-se a crescente espessura da camada com o aumento do tempo de tratamento e também a falta de continuidade da camada obtida para a primeira hora de tratamento.

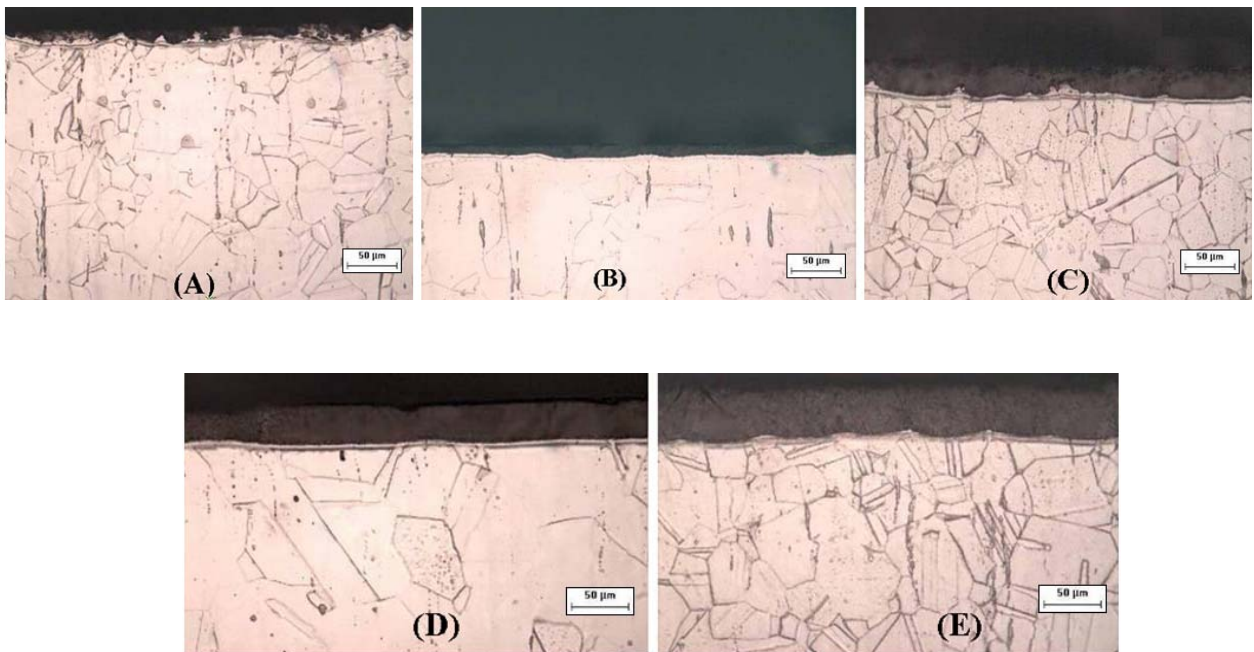


Figura 4.36 – micrografias das amostras nitretadas dentro da gaiola catódica a  $773\text{ K}$  na pressão de  $250\text{ Pa}$  durante (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 2,5 horas, (d) 3 horas e (e) 5 horas.

## 4.2 - Sistemática de Comparação das Técnicas NGC e NI

### 4.2.1 - Nitretação do Aço AISI 1020

Na figura 4.37 são mostradas micrografias das amostras com alturas diferentes, nitretadas através da nova técnica (NGC), à temperatura de 843 K, durante 3 horas. Observa-se que a espessura de camada nitretada é aproximadamente a mesma, sendo, portanto, o contrário da nitretação convencional, que houve grande dependência com a altura das amostras (SOUSA, 2006).

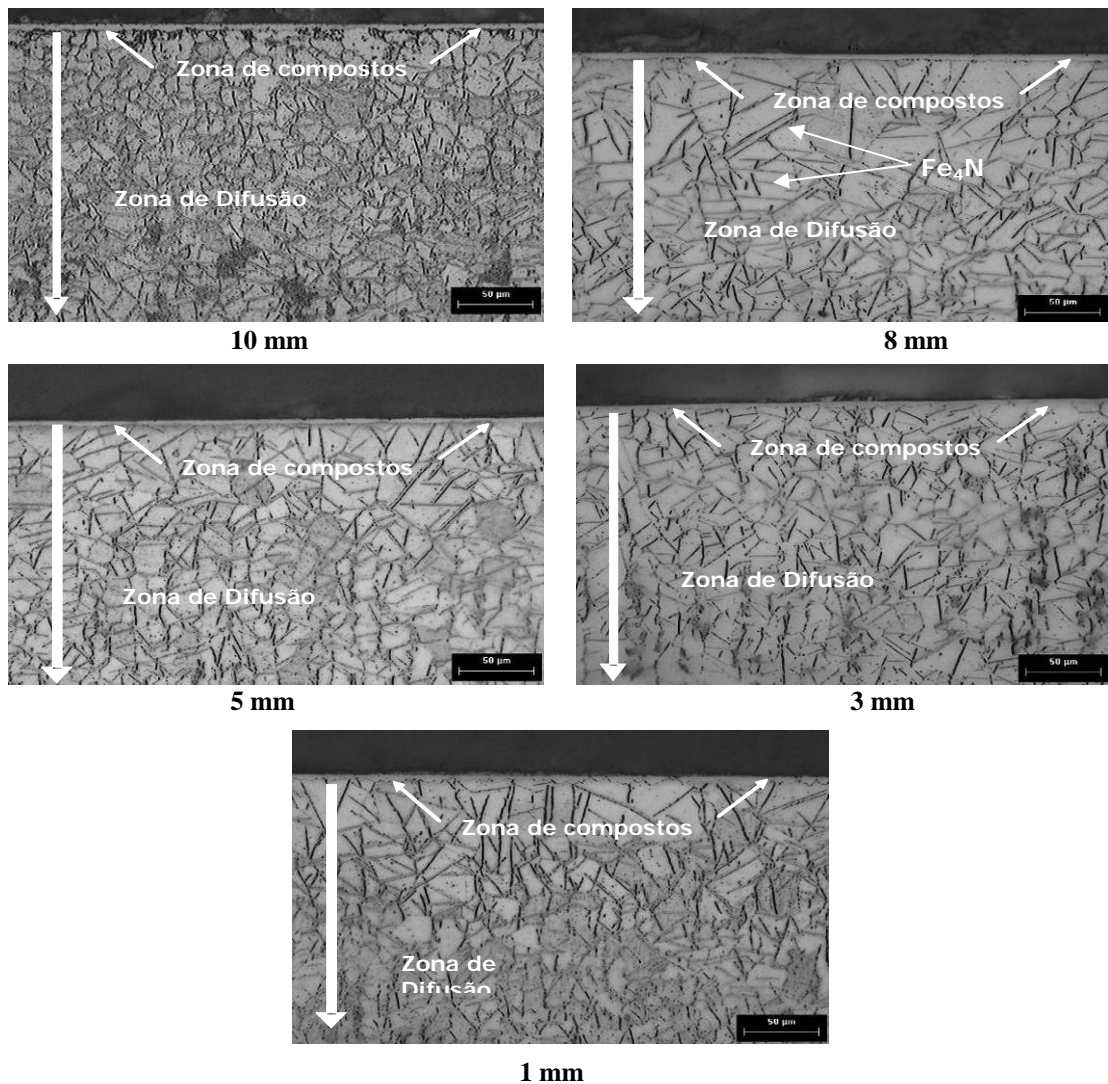


Figura 4.37 – Micrografias das amostras com alturas diferentes nitretadas em gaiola catódica a 843 K durante 3 horas.

Na figura 4.38 é apresentado um gráfico das espessuras das camadas em função da altura das amostras para os dois processos. Observa-se que as amostras nitretadas pela técnica convencional apresentam uma maior variação da espessura da camada nitretada com a altura. As amostras de 8 e 10mm de altura nitretadas a 843 K, durante 3 horas, apresentam uma espessura bem maior devido à fase de grãos colunares.

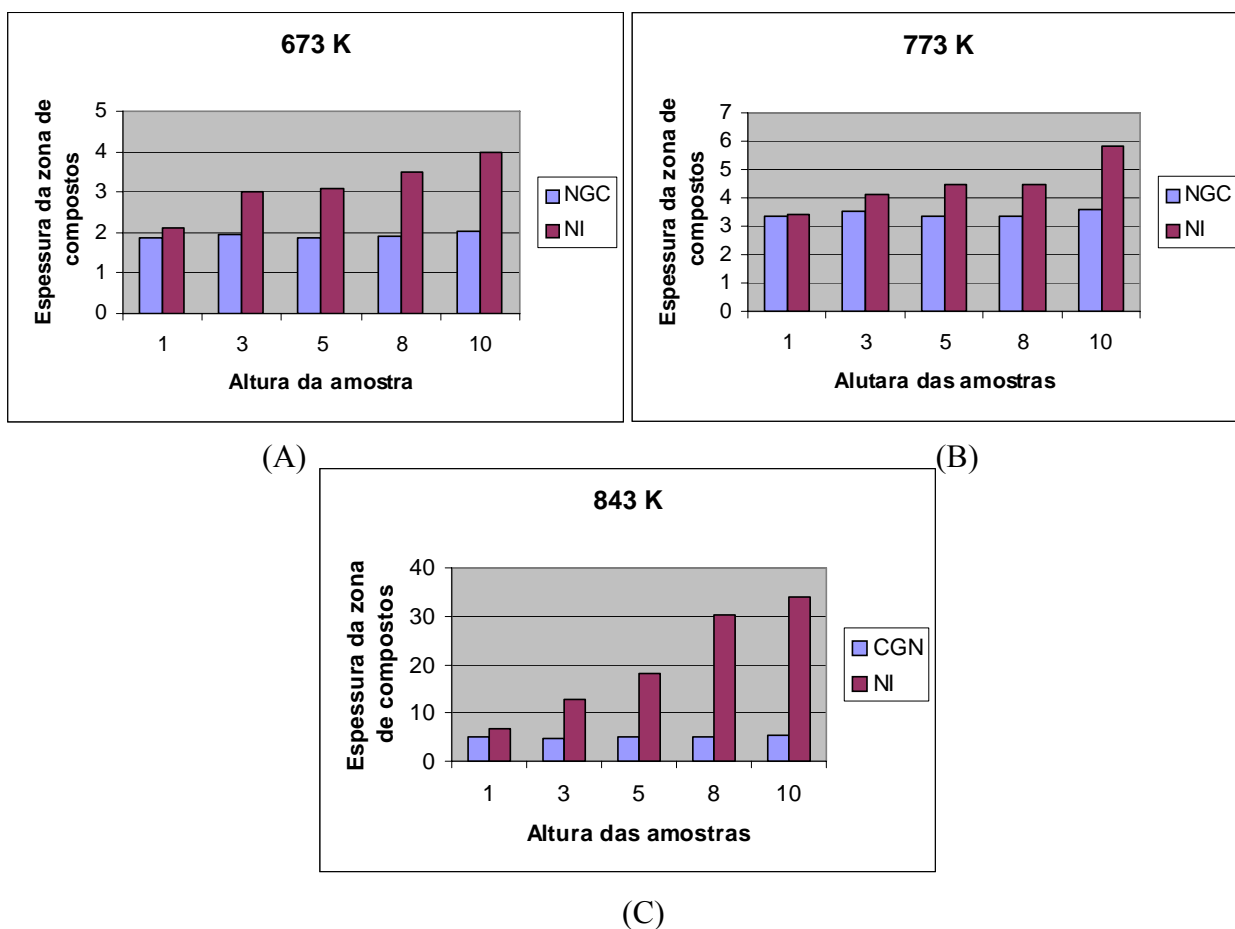


Figura 4.38 – Gráfico das espessuras das zonas de compostos das amostras nitretadas nas duas técnicas, a 360 Pa (A) a 673 K, (B) a 773 K e (C) a 843 K.

Verifica-se que na nitretação a plasma convencional, as amostras de 10 mm de altura apresentam uma variação de 100 °C entre a temperatura da superfície e a da base das amostras



(SOUSA, 2005). Com relação à microestrutura, as amostras de 8 e 10 mm de altura, nitretadas convencionalmente, apresentam uma fase de grãos colunares na camada, como mostrado na figura 4.39, resultante da transformação do Fe- $\gamma$  em Fe- $\alpha$ +cementita.

Os difratogramas apresentados na figura 4.40 confirmam a presença dessa fase de grãos colunares através dos picos de Ferro alfa em torno de  $44^\circ$ . Com esse resultado, pode-se supor que as superfícies das amostras se encontravam a temperaturas mais elevadas, porque essa transformação começa a ocorrer no resfriamento lento de amostras que se encontram em temperaturas em torno de 913 K (LIMA, 2003).

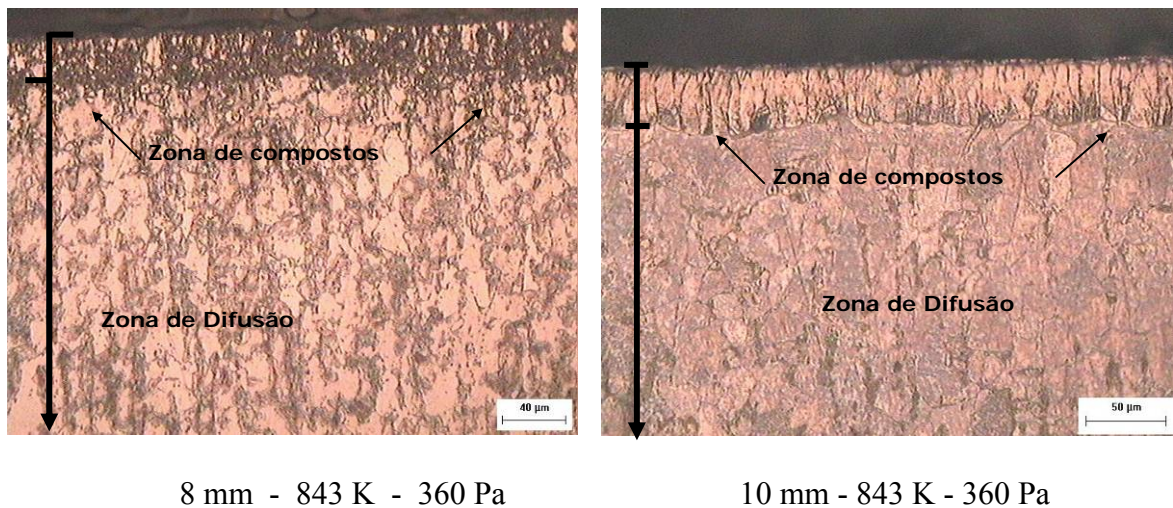


Figura 4.39 – Micrografias das amostras de 8 e 10 mm de altura nitretadas convencionalmente, a 843 K, durante 3 horas na pressão de 360 Pa, destacando a fase de grãos colunares.

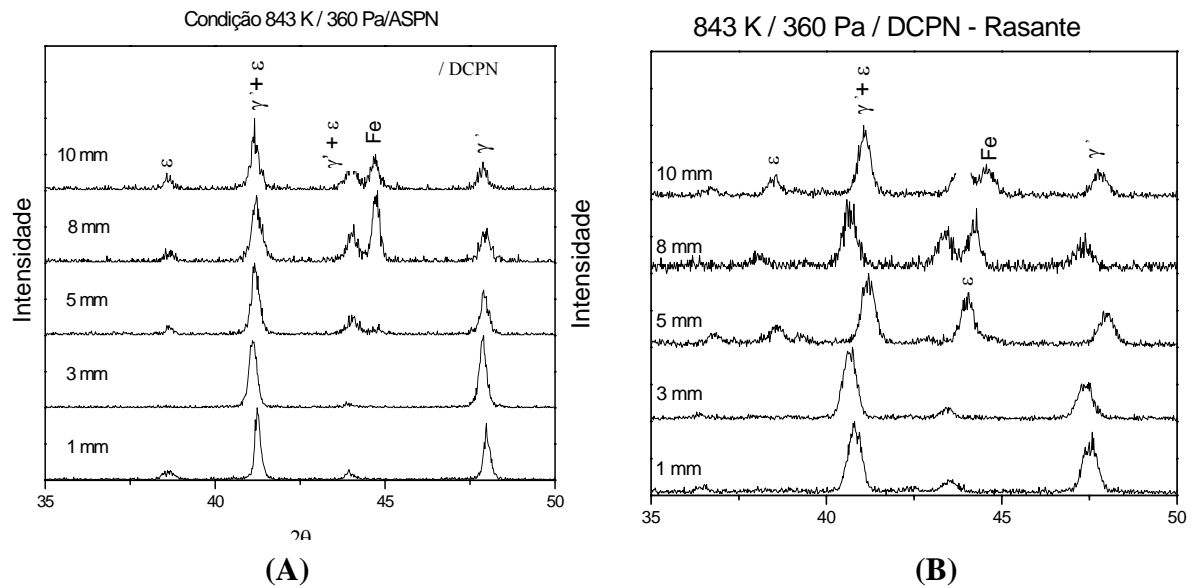


Figura 4.40 – Difratoogramas das amostras nitretadas a 843 K na pressão de 360 Pa, pelo processo convencional, (A) em geometria Bragg-Brentano e (B) em incidência rasante.

Ensaio de microdureza realizados ao longo da superfície das amostras com diferentes alturas, nitretadas em gaiola catódica, apresentam também uma completa uniformidade na microdureza para as amostras tratadas em uma mesma temperatura, como é exemplificado para o caso de 773 K, na figura 4.41.

Como a espessura da camada superficial é constante e, pela lei de Arrhenius, expressa por:  $D = D_0 \exp(-Q_d/RT)$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $D_0$  é uma constante pré-exponencial independente da temperatura,  $Q_d$  é a energia de ativação para a difusão,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta, e a atmosfera nitretante a que todas as amostras estão submetidas é a mesma, temos que o coeficiente de difusão depende apenas da temperatura  $T$ .

Como o coeficiente de difusão é constante, podemos concluir que a temperatura também é constante. Isso se deve ao fato de que a temperatura superficial das amostras é a mesma, independentemente da altura, o que confirma a não existência de um gradiente térmico

entre a superfície das amostras e a base delas, mesmo na situação mais crítica estudada, isto é, quando a temperatura é de 843 K. No processo convencional de nitretação a plasma, as amostras nitretadas a 843 K apresentam uma nova fase de grãos colunares, a qual normalmente aparece no resfriamento lento a partir de 913 K (D. CLEUGH, 2002).

Em gaiola catódica, as amostras estão isoladas eletricamente, posicionadas sobre um disco de alumina (permanecendo em potencial flutuante). A radiação proveniente da gaiola catódica fornece o calor necessário para aquecer de modo uniforme toda a superfície das amostras até a temperatura de tratamento.

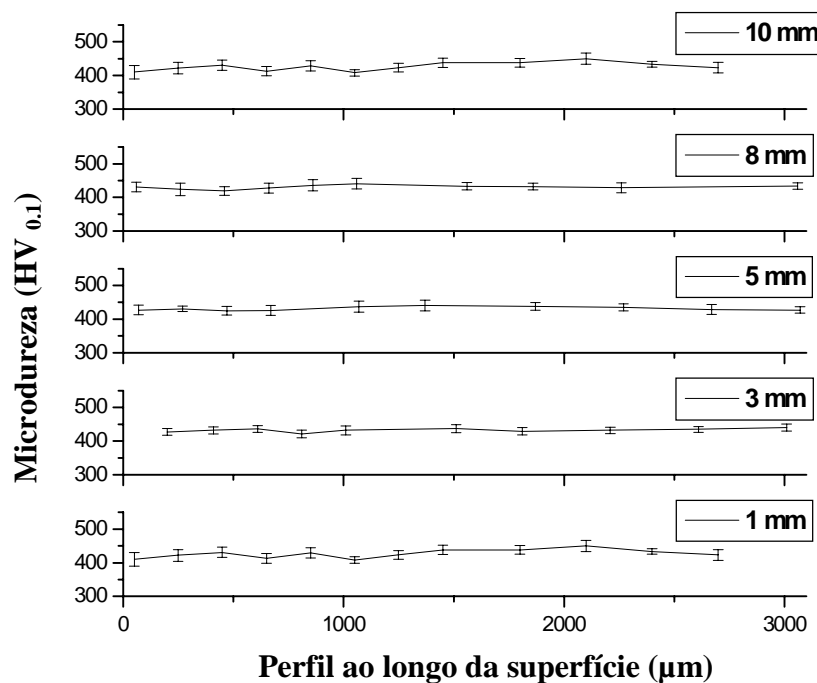


Figura 4.41 – Microdureza ao longo da superfície das amostras do aço AISI 1020 nitretadas em gaiola catódica a 773K.

A análise dos difratogramas de raios-X, mostrados na figura 4.42, apresenta as mesmas fases independentes da temperatura e das alturas das amostras e apresenta também picos de Fe associado ao Cr. A presença do elemento Cr deve-se ao fato da gaiola catódica ter sido confeccionada de aço inoxidável austenítico 316, o que leva a crer que a técnica de

nitretação em gaiola catódica é também um processo de deposição. Observa-se que não há variação significativa das intensidades relativas dos picos de  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N,  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$  +  $\gamma'$ , quando se varia a altura das amostras nitretadas a uma mesma temperatura.

Pode-se concluir que as duas técnicas apresentam praticamente as mesmas fases e durezas equivalentes, sendo, porém, que a nitretação em gaiola catódica mostrou-se totalmente eficaz na eliminação dos problemas comuns da nitretação convencional. Como o efeito de bordas (fato comprovado pelo perfil de microdureza), a uniformidade de temperatura dentro da câmara de nitretação, que pode ser evidenciada pela uniformidade nas medidas das espessuras das camadas de compostos, para amostras nitretadas a uma mesma temperatura e também por apresentar as mesmas fases independentes das alturas das amostras, o que evidencia que a temperatura dentro da gaiola catódica é uniforme (SOUSA et al., 2007).

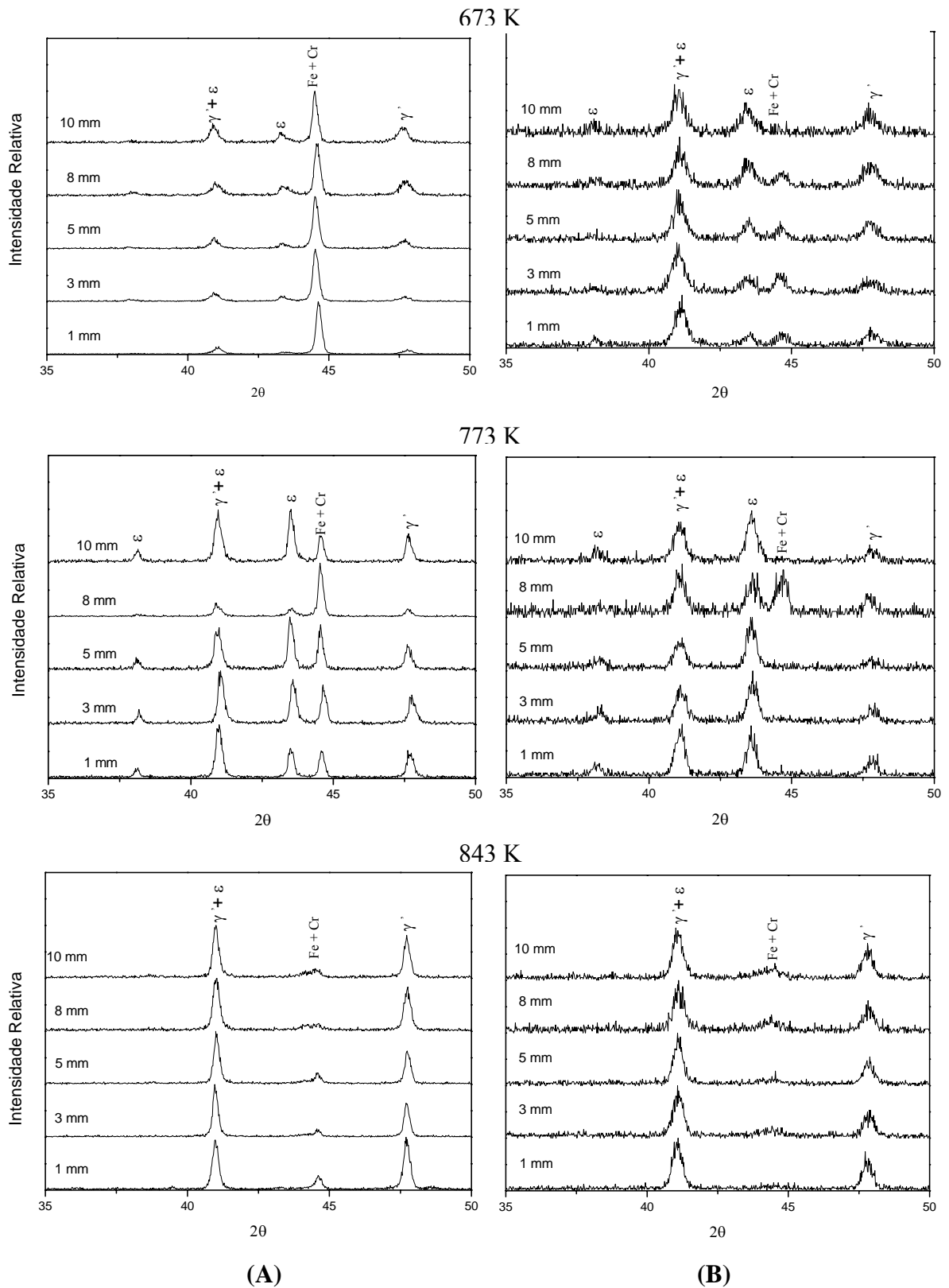


Figura 4.42 – Difratoogramas de raios-X das amostras nitretadas em (NGC) nas temperaturas de 673, 773 e 843 K a pressão de 360 Pa, (A) em geometria Bragg-Brentano e (B) em incidência rasante.

#### 4.2.2 - Nitretação do Aço AISI 4320

Na figura 4.43 (A), têm-se micrografias do aço AISI 4320 nitretado em gaiola catódica, apresentando a camada de compostos e a zona de difusão, destacando-se a uniformidade da camada.

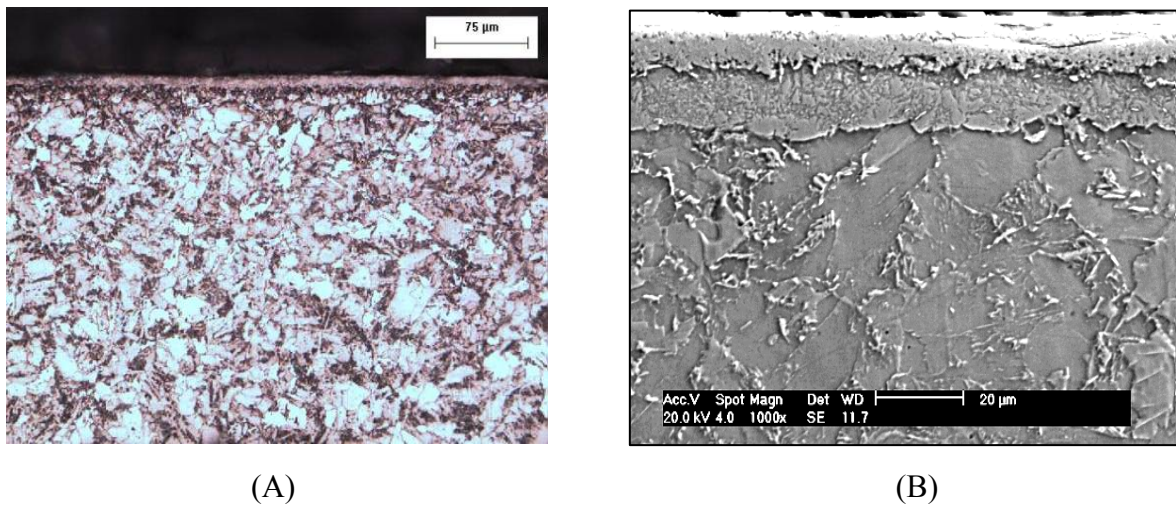


Figura 4.43 – Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica em 400 °C do aço SAE 4320 (A) realiza da pela microscopia optica e (B) através do MEV.

Para o tratamento na temperatura de 723 K, encontrou-se uma espessura de aproximadamente 25 μm. A microdureza medida ao longo da superfície dos aços nitretados pelas duas técnicas é mostrada na figura 4.44. Nas amostras tratadas pela técnica convencional (NI), na região próxima à borda (em conformidade com o observado no aspecto visual), a dureza superficial da camada nitretada cai sistematicamente, figura 4.44, comprovando a presença do efeito de borda, enquanto a amostra nitretada em gaiola catódica apresenta uniformidade na microdureza. Os valores de microdurezas, obtidos pelas duas

técnicas são semelhantes, sendo que a amostra nitretada pelo processo convencional apresenta na borda uma microdureza superior devido ao efeito térmico, ou seja, maior aquecimento, problema comum na nitretação convencional. A amostra nitretada em gaiola catódica mostrou uma dureza média de 920 HV ao longo da superfície.

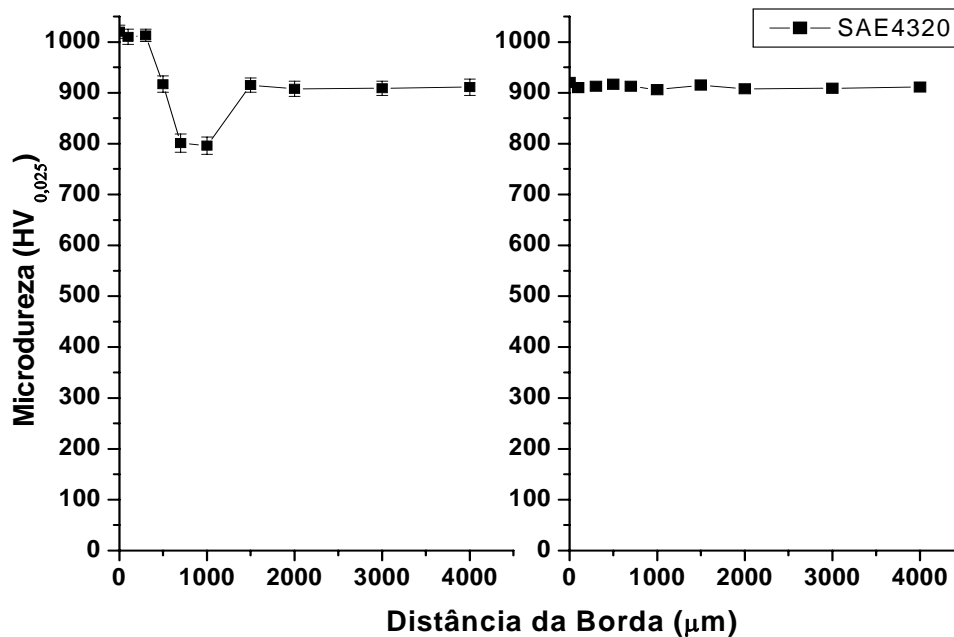


Figura 4.44 – Dureza superficial das amostras de aço 4320 nitretadas a 723K e durante três horas em (A) convencionalmente (NI) e em (B) gaiola catódica.

Os processos de nitretação por plasma convencional e em gaiola catódica produzem microestruturas semelhantes para o aço estudado, conforme a análise de raios-X mostrada nas figuras 4.45.

Uma análise mais detalhada dos espectros de raios-X mostra que o nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N está presente em maior quantidade (intensidade) em todas as amostras tratadas convencionalmente quando comparadas ao processo em gaiola catódica. Esse efeito deve-se ao sputtering que ocorre na amostra (cátodo), efeito inerente ao processo convencional.

Segundo Ruset et al. (2003), o sputtering provoca descarbonetação superficial em aços nitretados, favorecendo a estabilização do nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Os espectros de raios-X das amostras tratadas em gaiola catódica apresentam a fase  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N) em maior intensidade quando comparadas ao processo convencional. Isso ocorre porque não há sputtering nas amostras e conseqüentemente não há descarbonetação superficial (SOUSA, 2006).

Os espectros de raios-X, também, nos mostram uma variação de espessura de camada nitretada, onde, para amostras nitretadas convencionalmente, apareceram picos de Fe -  $\alpha$ , ou seja, foram identificadas como sendo fases do substrato. Como nas amostras nitretadas em gaiola catódica, não apareceram tais fases, isto é um indicativo de que as espessuras das amostras nitretadas em gaiola são maiores do que as nitretadas convencionalmente para o mesmo tempo de nitreção. Isso pode estar associado ao efeito cátodo oco, formado na gaiola durante a nitreção, intensificando o plasma nas regiões dos furos.



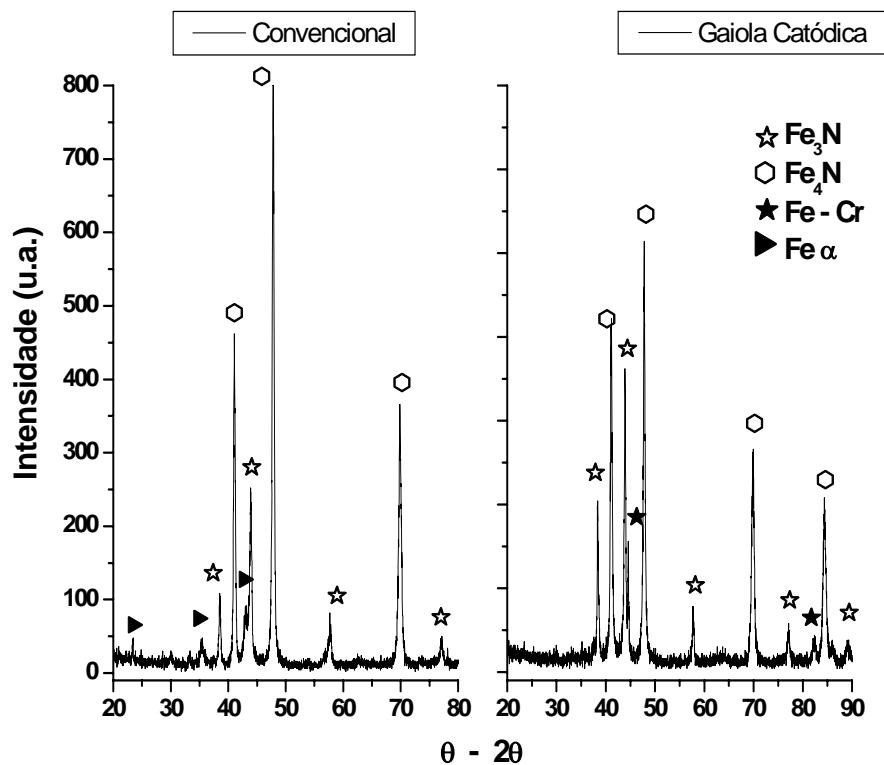


Figura 4.45 – Difratomogramas das amostras do aço SAE 4320 nitretadas a 450 °C em gaiola catódica (NGC) e convencionalmente (NI).

### 4.2.3 - Nitretação do Aço AISI 316

Na nitretação por plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316, quando realizada em temperaturas inferiores a 723 K, ocorre apenas a difusão intersticial do nitrogênio para a formação da fase “S” ou austenita expandida e, em temperaturas superiores a 723 K, além da difusão intersticial do nitrogênio na austenita e da decomposição da austenita expandida em fases mais estáveis, ocorre também a difusão substitucional, que facilita a formação dos nitretos de cromo (BELL, 2002).

Na figura 4.46 são mostradas micrografias das amostras com alturas diferentes (1, 3, 5 e 10 mm) nitretadas através da nova técnica (NGC), nas temperaturas de 673, 723 e 773 K,

durante 5 horas, na pressão de 250 Pa. Observa-se que a espessura da camada nitretada em uma mesma temperatura não varia muito com a altura das amostras. As camadas demonstram uma total uniformidade, comprovando a eliminação do efeito de bordas, que é um dos problemas comuns da nitretação iônica, principalmente para aços com alto teor de elementos de liga como no caso do aço inoxidável austenítico 316.

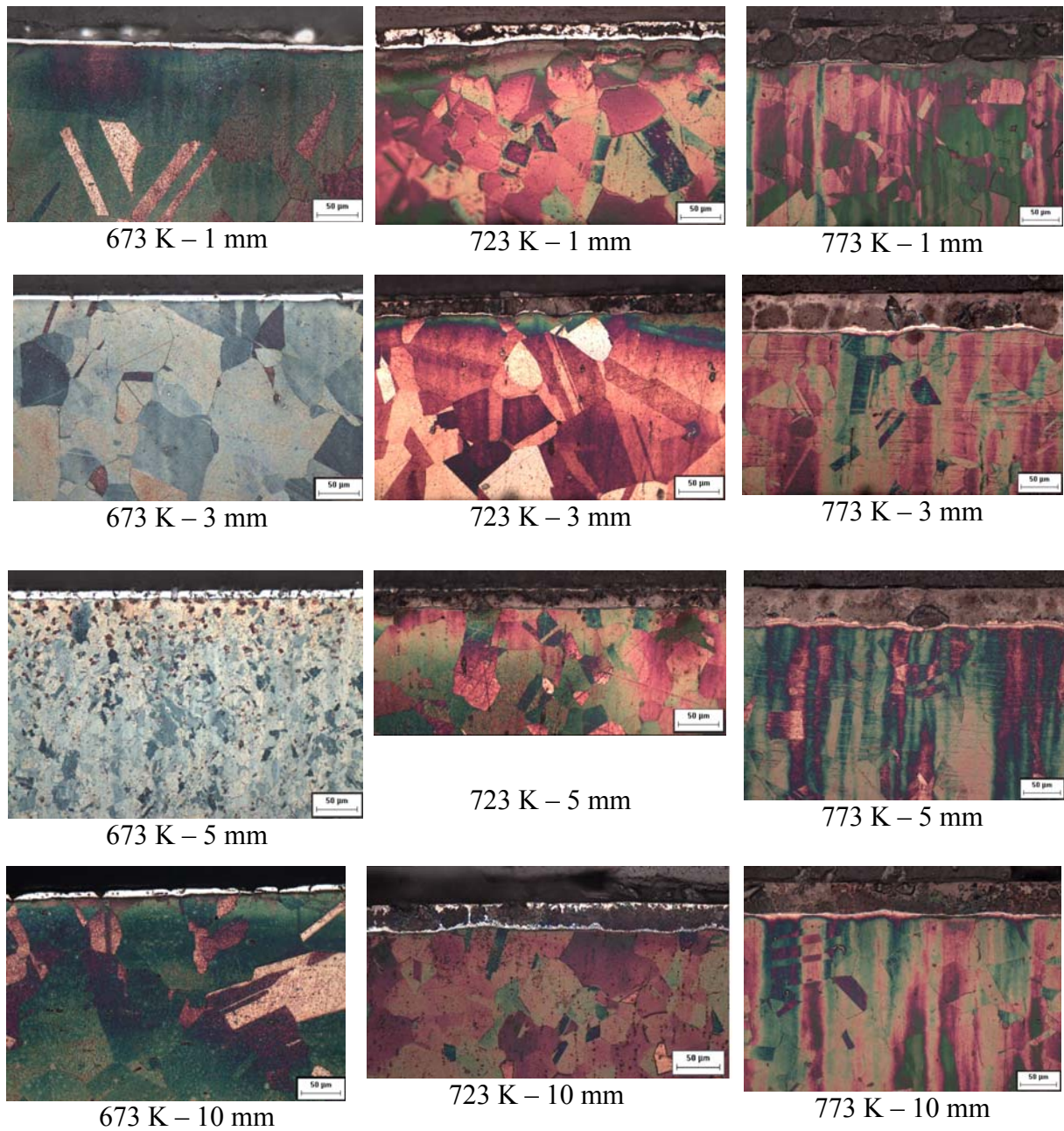


Figura 4.46 – Micrografias das amostras de alturas diferentes nitretadas em NGC nas temperaturas de 673, 723 e 773 K.

A figura 4.47 mostra imagens feitas por MEV, destacando a pequena variação de espessura de camada entre as amostras de 1 e 10 mm de altura nitretadas em NGC a 773K.

Ao contrário do que ocorre na nitretação iônica (NI), onde a espessura de camada apresentou uma grande variação (de 24,5 para 45,8  $\mu\text{m}$ ).

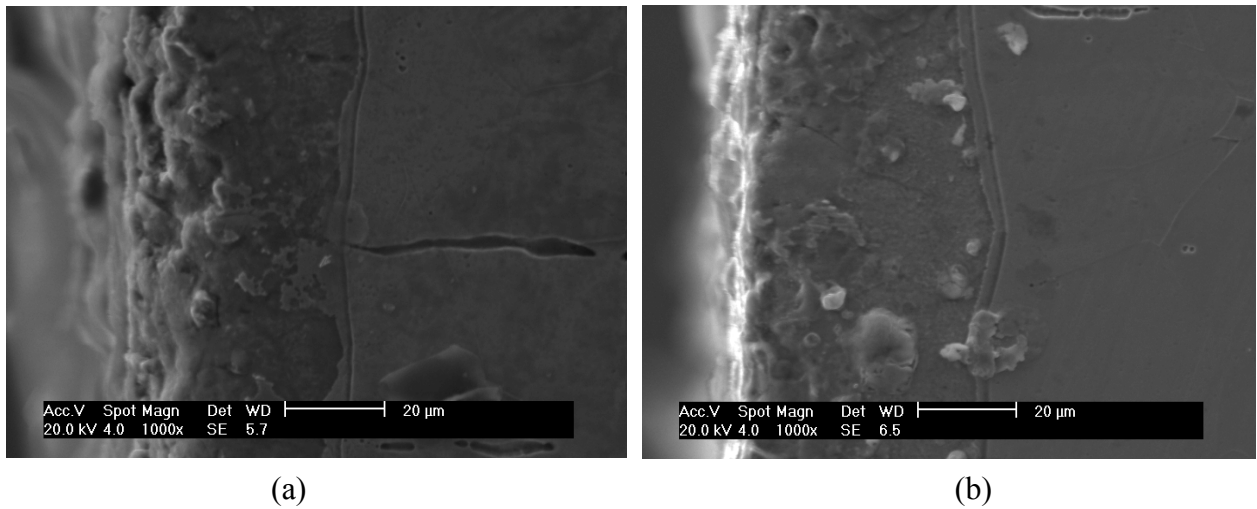


Figura 4.47 – Imagens feitas por MEV das amostras nitretadas a 773K com alturas de (a) 1mm e (b) 10mm.

Um perfil detalhado das espessuras das camadas de compostos das amostras nitretadas a uma mesma temperatura, nas diferentes temperaturas de tratamento é mostrado na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Espessuras das amostras de 1, 3, 5 e 10 mm nitretadas durante 5 horas a 250 Pa em função da temperatura.

Altura das Amostras (mm)	Temperaturas (K)								
	673			723			773		
	Gaiola Catódica			Nitretação iônica convencional					
1	7,8	22	49,1	1,3	16	24,5			
3	8,5	23	50,9	2,1	17,4	28			
5	10	28	52,2	3,5	23,5	36,4			
10	12	32	53,4	4,4	29,5	45,8			

Na tabela 4.8 são também apresentados os valores comparativos das espessuras de camada das amostras para as duas técnicas de nitretação a plasma. Verifica-se um pequeno gradiente na variação da espessura da camada nitretada pela nova técnica em função da altura das amostras, especialmente para temperaturas de tratamento mais elevadas (773 K), onde a variação máxima observada na espessura foi menor que 10%. Esse aumento na espessura de camada, para as amostras de maior altura, não se deve a gradiente térmico e sim porque as superfícies dessas amostras se encontram mais próximas da tampa da gaiola, fazendo com que os íons cheguem à sua superfície com maior energia. Esse fato é confirmado pela maior presença de nitreto de ferro nos difratogramas das amostras de maior altura, ao contrário da nitretação convencional, onde diferenças de espessuras superiores a 25 % entre as alturas

sucessivas utilizadas foram observadas, apresentando, ainda, a nitretação iônica, problemas característicos como o efeito de bordas, que pode ser evidenciado pela grande redução na espessura da camada como mostrado na figura 4.48 (ALVES JR et al., 2001).

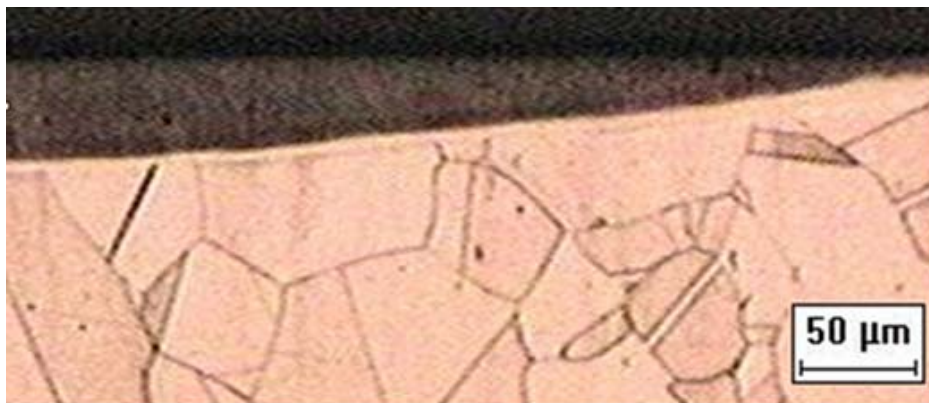


Figura 4.48 – Micrografia da amostra nitretada ionicamente na temperatura de 723 K, apresentando o efeito de bordas.

Além disso, as amostras tratadas em gaiola catódica a uma mesma temperatura não apresentaram, para alturas diferentes, diferenças significativas nos níveis de microdureza, como ilustrado na figura 4.49. Esse resultado aliado com a uniformidade na espessura da camada confirma a eliminação do efeito de bordas observado na nitretação iônica convencional. Para a amostra de 10 mm de altura, tratada a 723 K, por exemplo, observa-se que a microdureza começa a cair em torno da espessura de 25  $\mu\text{m}$ , até chegar à microdureza do substrato; já para as amostras de 1 mm, esse decréscimo de microdureza ocorre a partir de 20  $\mu\text{m}$ . Por sua vez, as amostras nitretadas por nitretação iônica convencional apresentam uma variação na microdureza de até 30 % para amostras de alturas diferentes nitretadas a uma mesma temperatura, comprovando a não uniformidade de temperatura entre a superfície e a base das amostras (ALVES JR et al., 2001).

Na figura 4.49, tem-se o perfil de microdureza, confirmando a uniformidade na

*Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa*

espessura da camada obtida para diferentes alturas das amostras nitretadas em gaiola catódica a uma mesma temperatura, comprovando também que todas as amostras apresentaram um grande aumento na microdureza.

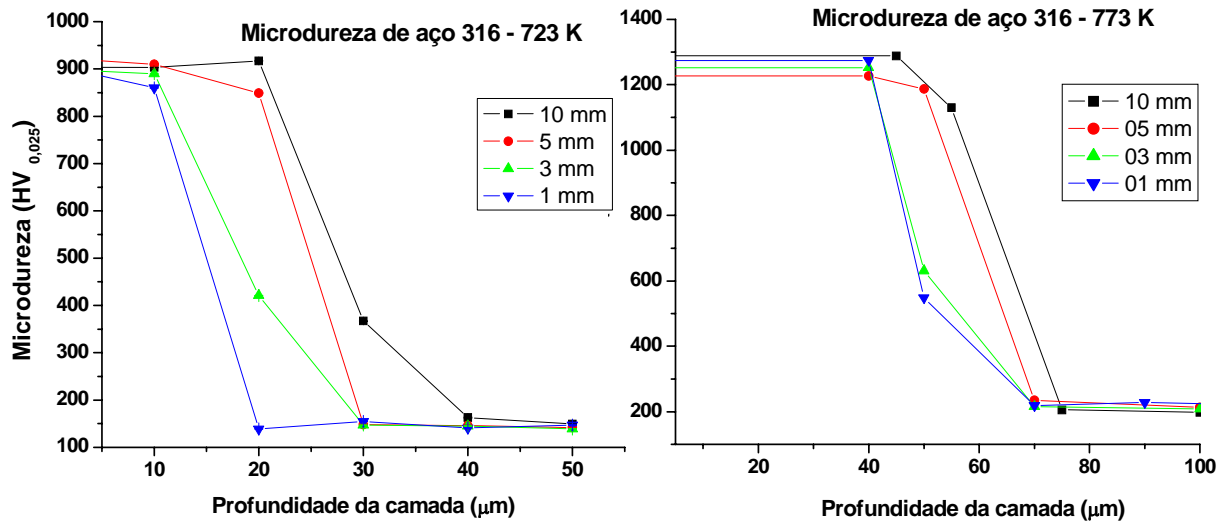


Figura 4.49 - Perfil de microdureza em função da profundidade das amostras nitretadas em NGC na pressão de 250 Pa durante 5 horas e nas temperaturas de 723 e 773 K.

Para a amostra de 10 mm de altura, tratada a 773 K, observa-se, porém, que a microdureza começa reduzir em torno de 50 μm, até chegar à microdureza do substrato; já para as amostras de 1 mm, esse decréscimo de microdureza ocorre a partir de 40 μm.

A microdureza superficial das amostras de alturas diferentes nitretadas em uma mesma temperatura apresentam uma variação muito pequena. Isso se deve ao fato de que a temperatura superficial das amostras é a mesma, independentemente da altura, o que confirma que não existe um gradiente térmico significativo entre a superfície das amostras e a base das mesmas (GEORGES, 2001).

A nitretação a plasma convencional do aço AISI 316 apresenta principalmente em pressões mais elevadas, acima de 200 Pa, e para amostras com altura maior que 3 mm, o efeito de bordas, sendo que esse efeito é ainda mais acentuado neste tipo de aço, por ser possuidor de alto teor de elementos de liga (SOUSA, 2005); já na nitretação em gaiola

catódica, esse defeito é eliminado, resultado confirmado pelas micrografias das amostras, mostrando que não existem falhas nas camadas nitretadas e também pela uniformidade da microdureza superficial.

A análise dos difratogramas de raios-X, como mostrado nas figuras 4.50, 4.51 e 4.52, apresentam praticamente as mesmas fases, independente da temperatura e das alturas das amostras. Nesse processo, têm-se picos do nitreto de ferro  $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ , picos de  $\text{Fe} - \gamma$  e principalmente da fase “S” ou austenita expandida, fase que apresenta elevadas dureza e resistência ao desgaste, aliada a excelente resistência à corrosão. Para as amostras nitretadas a 673 K e 723 K não aparece CrN, porque a precipitação do nitreto de cromo só ocorre em temperaturas superiores a 723 K (LI et al., 2002). Temperatura baixa e tempo de nitretação curto favorecem a formação da fase “S”, enquanto a nitretação prolongada tem efeito similar ao aumento da temperatura, isto é, a fase “S” decompõe-se e ocorre a formação de precipitados de nitretos de cromo, ocorrendo o aparecimento de pontos escuros na camada nitretada e diminuindo sua resistência à corrosão. Como a difusividade do cromo é muito baixa em temperaturas baixas, seria necessário um tempo de incubação prolongado para a formação desses nitretos, (LI et al., 2002). Para a temperatura de 723 K, começa a ocorrer a formação da fase  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ . Nas amostras tratadas a 773 K, temos uma redução na fase S com conseqüente surgimento do CrN e de  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ . Com o surgimento do CrN, tem-se uma redução do teor de cromo da matriz e conseqüente redução na resistência à corrosão do aço.

De acordo com seu modelo cinético, a decomposição da fase “S” de alto teor de nitrogênio em alta temperatura fornecerá nitrogênio livre para acelerar a sua difusão no substrato. Essa formação e decomposição da fase “S” atingem uma condição de equilíbrio dinâmico, de forma que o nitrogênio livre em excesso é fornecido continuamente durante o processo de nitretação, favorecendo a formação de nitretos de cromo e de ferro (OLIVEIRA, 2005).



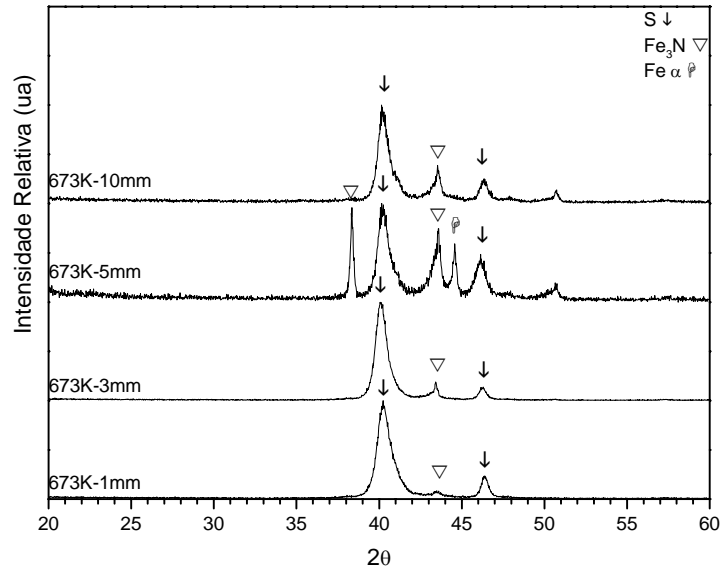


Figura 4.50 - Difrátogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N<sub>2</sub>, nas temperaturas de 673 K.

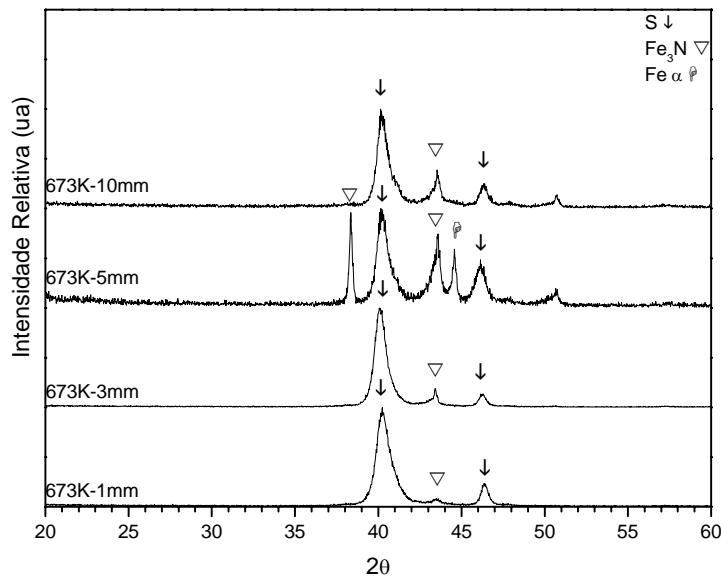


Figura 4.51 - Difrátogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N<sub>2</sub>, nas temperaturas de 723 K.

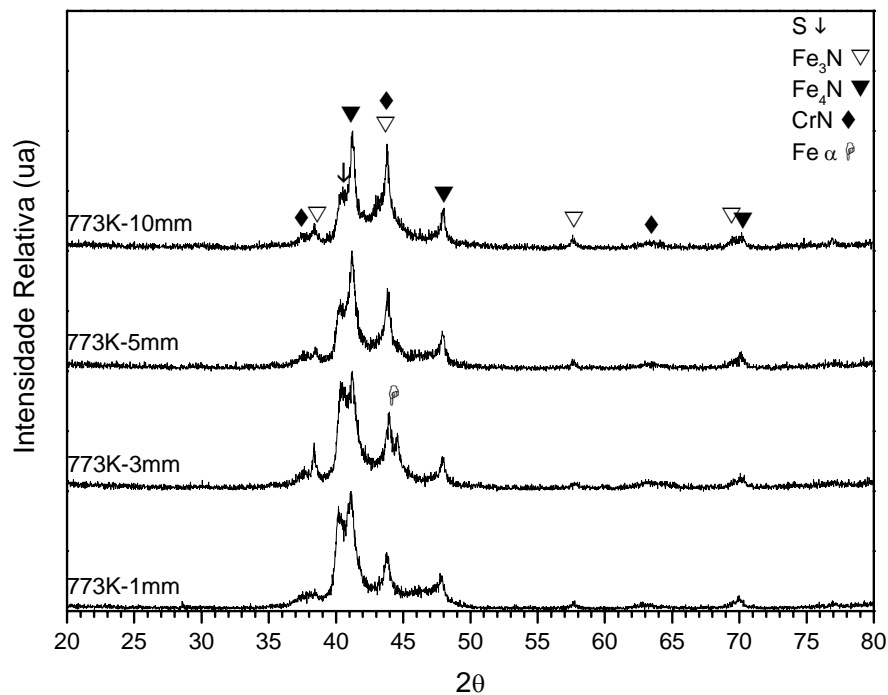


Figura 4.52 - Difratomogramas das amostras de aço AISI 316 de 1, 3, 5 e 10 mm de altura nitretadas a 250 Pa, com 80% de N<sub>2</sub>, na temperatura de 773 K.

Os difratogramas de raios-X, apresentados nas figuras 4.50, 4.51 e 4.52, mostram que não existe nenhum deslocamento dos picos da fase S para as amostras de alturas diferentes nitretadas em gaiola catódica, comprovando que a temperatura na superfície de todas as amostras é realmente a mesma, porque, como é conhecido (SUN et al., 1999), quando a temperatura aumenta, os picos da fase S são deslocados para a esquerda, porque a distância interplanar da rede cristalina aumenta. Também quando aumento a altura das amostras não existe aumento na intensidade dos picos da fase  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N, e, também, sabe-se que quando a temperatura aumenta, essa fase torna-se mais intensa.

Em resumo, a nitretação em gaiola catódica produz fases semelhantes à nitretação

convencional, porém com camadas mais espessas, além de eliminar os problemas inerentes à nitretação convencional, como o efeito de borda, comprovando a eficiência da nitretação em gaiola catódica em amostras com formas complexas, sendo possível a nitretação simultânea de amostras com formas diferentes e com grande facilidade de reprodutibilidade de resultados.

A maior espessura de camada obtida em gaiola catódica quando comparada com a nitretação iônica deve-se ao fato de que, na nitretação iônica, acontece uma competição entre difusão e sputtering. Segundo Moller et al. (2001), para a temperatura de 623K, a taxa de sputtering é de 1,62  $\mu\text{m}/\text{h}$ , o que significa que, em 5 horas de nitretação, deixa-se de ganhar 8,10  $\mu\text{m}$  de espessura. Para temperaturas na faixa de 723 a 873K, a taxa de sputtering fica em torno de 3  $\mu\text{m}/\text{h}$  (DIMITROV, 1998), o que indica que a espessura de camada para uma nitretação de 5 horas deixa de ter um aumento médio de 15  $\mu\text{m}$ . Na nitretação em gaiola catódica, além da ausência do sputtering ativo na superfície das amostras, tem-se também o efeito de deposição, como confirmado na deposição de amostras de vidro.

#### **4.2.4 - Nitretação do Aço AISI 420**

Na figura 4.53, têm-se fotografias das amostras nitretadas ionicamente: Na 4.53 (a), pelo método planar convencional, apresentando os anéis de erosão característicos do efeito de bordas e na figura 4.53 (b), pela técnica gaiola catódica, onde a superfície da amostra apresenta uma coloração uniforme em toda a sua extensão, demonstrando a eliminação do efeito de bordas, fato confirmado pela microdureza medida ao longo da superfície das amostras, conforme apresentado na figura 4.54.

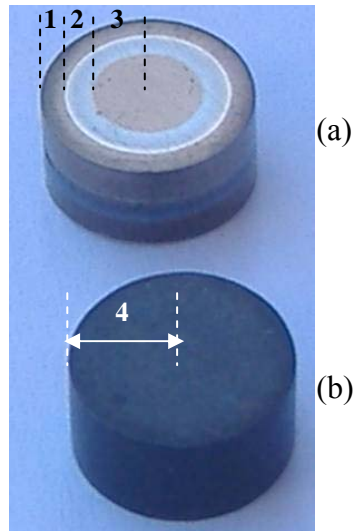


Figura 4.53. Fotomicrografias do aço AISI 420, com efeito de borda, tratado (a) convencionalmente, e sem efeito de borda quando tratado em gaiola catódica (b). Pressão de 250 Pa, durante 5 h, a 673 K e mistura nitretante de 80% N<sub>2</sub>-20% H<sub>2</sub>.

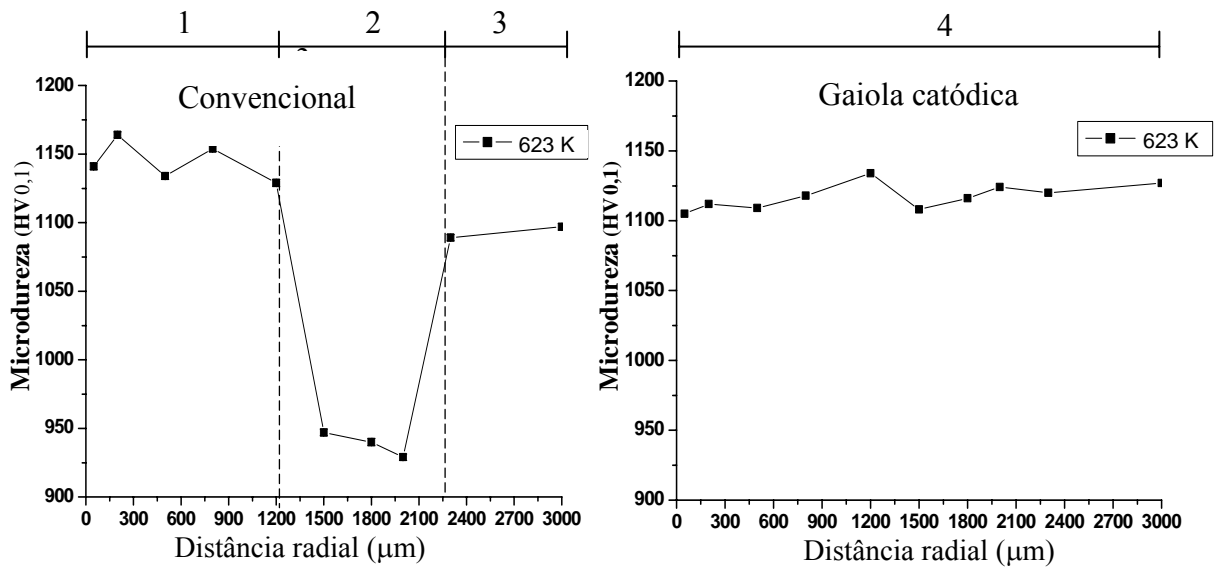


Figura 4.54 - Microdureza ao longo da superfície da amostra do aço AISI 420.

A microdureza realizada com a carga 100 gf, ao longo da superfície das amostras, demonstra a uniformidade de dureza ao longo de toda a superfície da amostra nitretada em gaiola catódica, confirmando a eliminação do efeito de bordas, ao contrário do que ocorre na amostra nitretada pelo processo convencional, que apresenta uma redução de microdureza na região do anel, região 2, como mostrado na figura 4.54.

A figura 4.55 mostra os perfis de microdureza realizados com a carga de 25 gf, a amostra nitretada em gaiola catódica a 623K apresenta dureza superficial média de 950 HV e a amostra nitretada (NGC) a 673K, dureza média de 1400 HV, enquanto a amostra nitretada a 773K não apresentou endurecimento, porque a amostra foi temperada previamente e revenida na própria câmara de nitretação, ou seja, na temperatura de 723 K.

O fabricante Villares Metals não aconselha o revenimento desse aço na faixa de temperaturas de 693 a 873 K, porque pode causar a sua fragilidade.

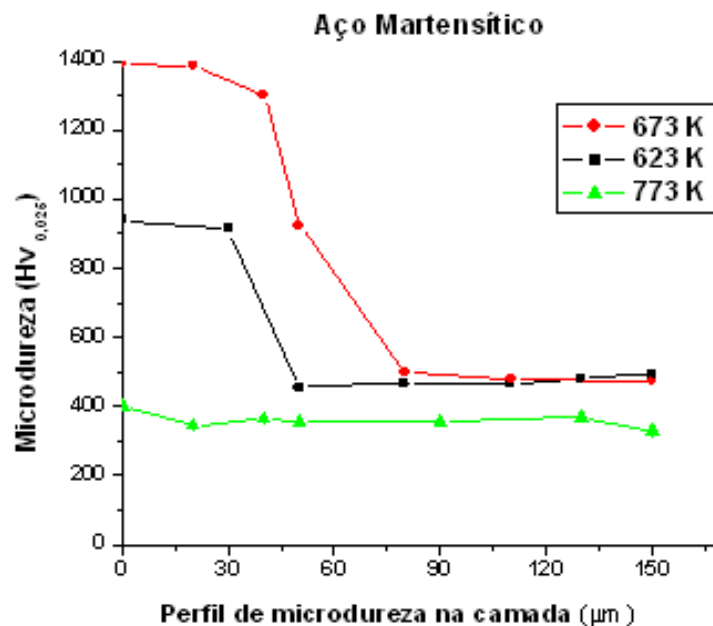


Figura 4.55 - Perfil de microdureza das amostras nitretadas em gaiola catódica nas temperaturas de 623, 673 e 773K.

A figura 4.56 mostra micrografias das amostras nitretadas em gaiola catódica do aço AISI 420, destacando a completa uniformidade da camada devido à ausência do efeito de bordas. A camada nitretada é formada por uma parte mais externa, que é a zona de compostos, e uma parte mais interna, que é zona de difusão bem mais difícil de ser medida, porque não é clara a separação entre a zona de difusão e o substrato. A interface entre a zona de difusão e o substrato é plana como consequência do alto teor de cromo na liga. As espessuras das zonas de compostos, obtidas para 623, 673 e 773K, foram respectivamente 20, 38 e 130  $\mu\text{m}$ . A espessura de 130  $\mu\text{m}$  deve-se também a efeito térmico. As microdurezas e espessuras de camadas obtidas foram semelhantes aos resultados obtidos por outros autores (CORENGIA et al., 2004; PINEDO et al., 2004), através da nitretação a plasma convencional e também em nitretação a plasma convencional com fonte pulsada.

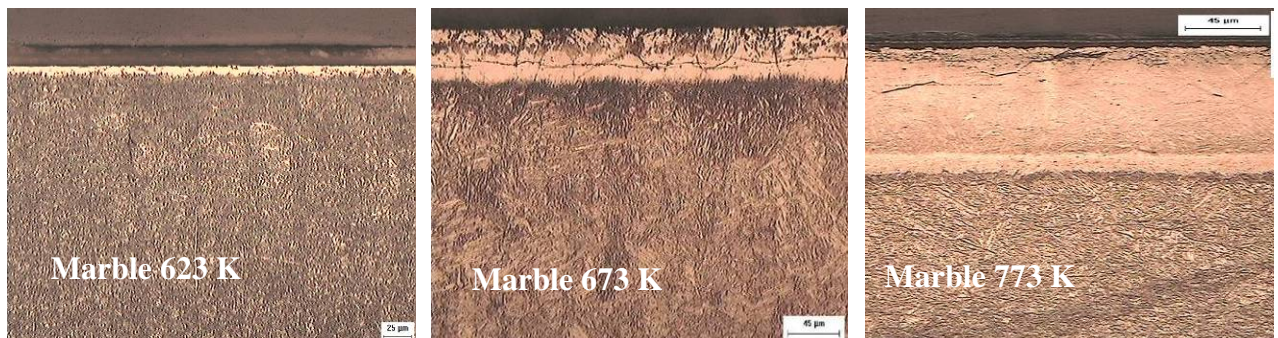


Figura 4.56 - Micrografias das amostras nitretadas em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, nas diferentes temperaturas.

A figura 4.57 mostra imagens feitas por MEV das amostras do aço AISI 420 nitretadas em gaiola catódica, nas temperaturas de 623 K e 673 K, para confirmar a espessura da camada de compostos obtida por microscopia óptica.

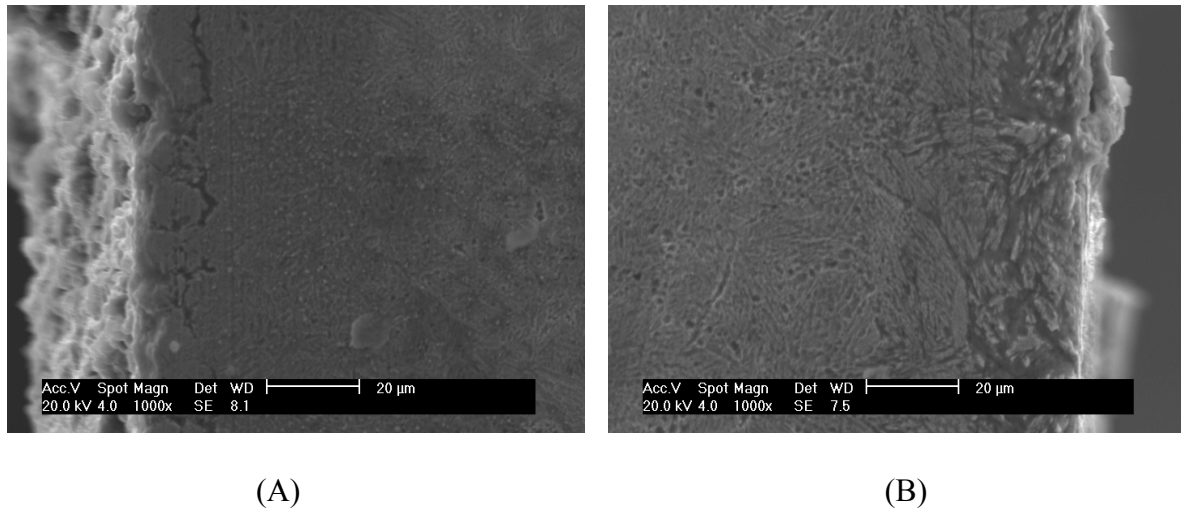


Figura 4.57 – Micrografias feitas por MEV das amostras do aço AISI 420 nitretadas em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, (A) 623 K e (B) 673 K.

Quando, no entanto, nitretamos em gaiola catódica na mesma temperatura de 773 K, uma amostra que não foi temperada previamente, ela apresentou dureza média de 1050 HV, apresentando os grãos de ferrita bem destacados, como mostrado na figura 4.58. A figura 4.58 mostra imagens, com a mesma ampliação (500x), feitas (a) por microscopia óptica e (b) por MEV da amostra não temperada do aço AISI 420 nitretada em gaiola catódica a 773K. Observa-se uma camada espessa tendo medida de 87,4 µm como confirma a imagem feita por MEV.

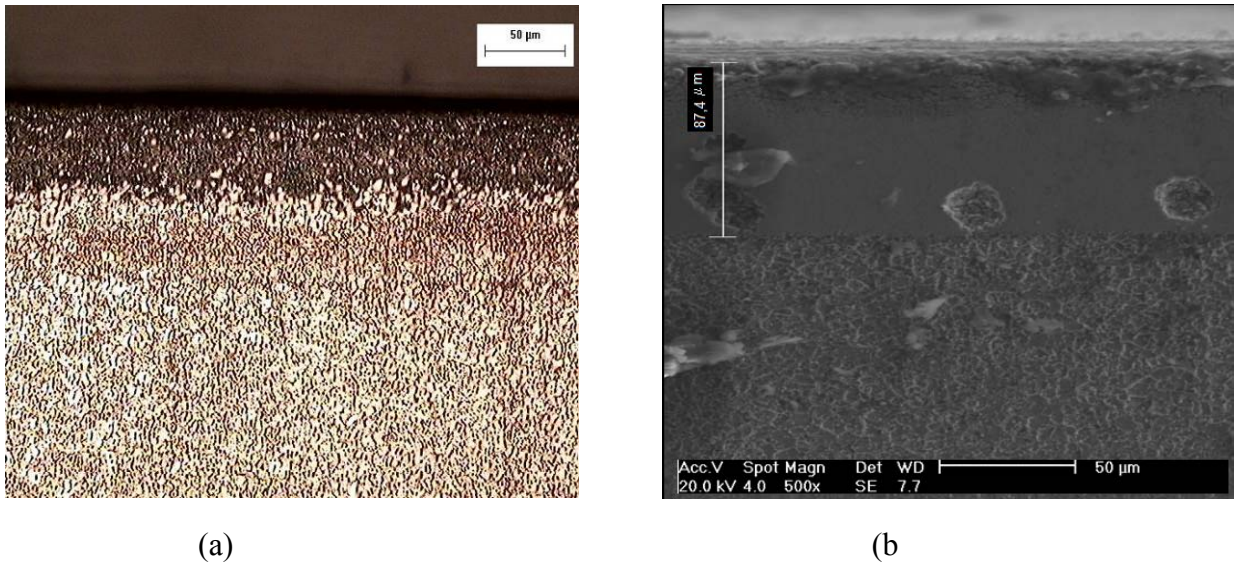


Figura 4.58 - Imagens com ampliação de 500x da amostra não temperada nitretada em gaiola catódica na pressão de 250 Pa durante 5 horas, na temperatura de 773 K, feitas por (a) microscopia óptica e (b) MEV.

Nas figuras 4.59 e 4.60 são mostrados os difratogramas de raios-X. A amostra não tratada, figura 4.59, apresenta dois picos de Fe –  $\alpha$  em aproximadamente  $44,9^\circ$  e  $64,6^\circ$ . A amostra tratada a  $350^\circ\text{C}$ , figura 4.60(a), não apresenta CrN, mostrando que à baixa temperaturas não ocorre a precipitação do nitreto de cromo, ou seja, não ocorre redução na resistência à corrosão, predomina a fase  $\varepsilon$  - Fe<sub>3</sub>N, apresentando também picos de Fe –  $\alpha$  a aproximadamente  $45^\circ$  e  $65^\circ$ , apresentando ainda dois picos de martensita expandida  $\alpha_N$ . A amostra nitretada a  $400^\circ\text{C}$ , figura 4.60 (b) apresenta as mesmas fases presentes na amostra tratada a  $350^\circ\text{C}$ , sendo que agora apresenta picos de nitreto de cromo e a presença da fase  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N é mais intensificada. A amostra nitretada a  $500^\circ\text{C}$ , figura 4.60 (c) apresenta as mesmas fases, sendo o pico de Fe –  $\alpha$  em  $44,9^\circ$  mais intenso.



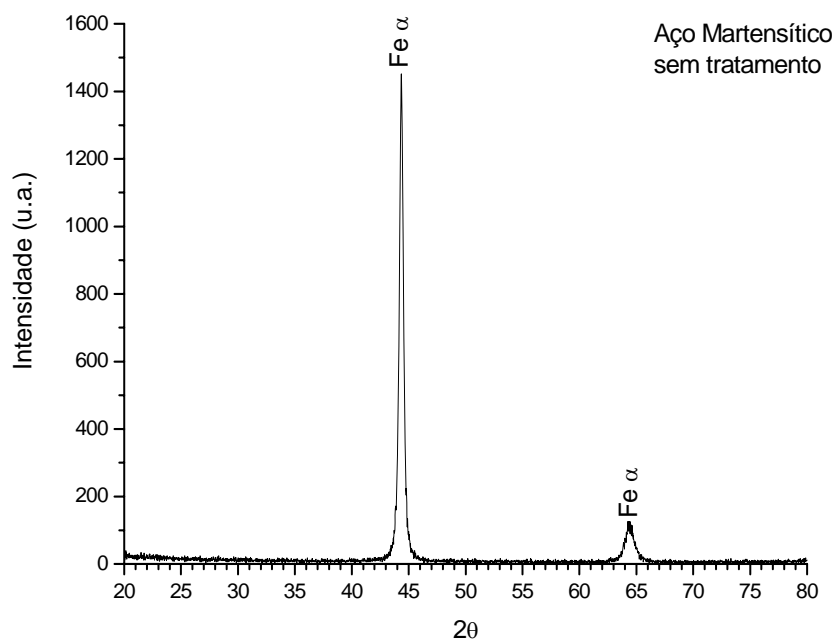


Figura 4.59 – Difratomogramas das amostras não tratadas do aço AISI 420.

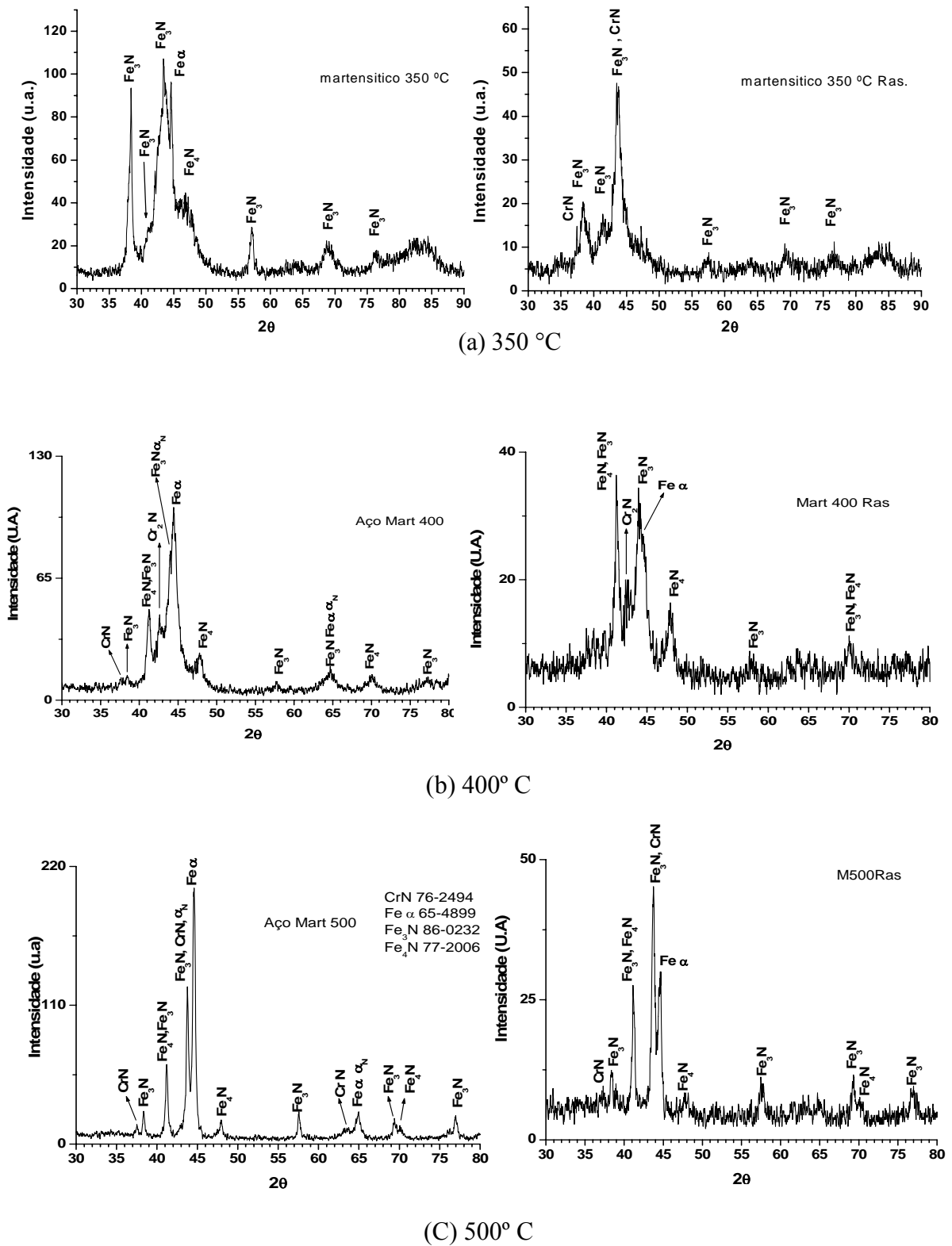


Figura 4.60 – Difratoogramas das amostras de aço AISI 420 nitretadas em gaiola catódica durante 5 h na pressão de 250 Pa.

Os picos de  $\alpha_N$  ou martensita expandida, fase que recebe essa denominação em comparação a austenita expandida ou fase S (presente no aço inoxidável austenítico), porque a camada nitretada a temperaturas abaixo da qual ocorre a precipitação do nitreto de cromo mantém a estrutura martensítica, porém com a expansão do parâmetro de rede. Essa fase está presente nas amostras nitretadas nas temperaturas de 350 e 400 °C confirmando a elevada dureza apresentada (KIM et al., 2003). A amostra tratada a 500°C não apresentou endurecimento, porque o aço foi temperado e revenido na própria câmara de nitretação. Não é recomendado revenido na faixa de temperatura de 420 a 600°C, pois provoca fragilidade no aço e a grande espessura de camada deve-se a efeito térmico, o qual produz uma estrutura grosseira e sem endurecimento, o que o leva a crer que o aço sofreu a ação coalescimento.

Pode-se observar que a eficiência da nitretação em gaiola catódica é maior do que na nitretação iônica, porque o efeito cátodo ocorre nos furos da gaiola e, diferentemente do processo com cátodo único, onde as partículas pulverizadas no cátodo são direcionadas para a amostra pelo fluxo do gás e pela diferença de pressão parcial entre a câmara e a cavidade do cátodo, na gaiola catódica as partículas presentes são forçadas a fluir através da gaiola sobre as amostras, pela introdução de conduto direcionador instalado na base do porta amostras, diretamente conectado ao sistema de exaustão (figura 3.1). Dessa forma, as espécies ativas podem atingir todos os pontos da superfície das amostras, permitindo a deposição de uma camada uniforme, independente da forma geométrica e das dimensões das amostras, conforme demonstrado na nitretação de amostras de diferentes dimensões (ALVES JR, 2001).

Esse princípio foi aplicado e demonstrado com sucesso na nitretação de amostras de diferentes tipos de aços (ALVES et al., 2006; SOUSA et al., 2007), tratadas em várias condições de temperatura, pressão, tempo e numa atmosfera nitretante de 80%  $N_2 / H_2$ , com fluxo de 20 sccm. O uso deste dispositivo proporcionou a obtenção de camada com elevado grau de uniformidade, ou seja, com a ausência total dos defeitos causados pelos efeitos de

bordas, que, devido às alterações de campo elétrico provocadas nas proximidades de cantos e bordas das amostras, causam descontinuidades nas camadas de nitretos de peças tratadas em processos de nitretação a plasma dc convencional (JANOSI et al., 2004).

### **4.3 - Conclusão da Sistemática de Investigação do Mecanismo da Nitretação**

Como as amostras permanecem em potencial flutuante, o calor necessário para aquecer as amostras até a temperatura de tratamento é fornecido principalmente por meio de radiação térmica proveniente do aquecimento da gaiola. Os processos de nitretação a plasma convencional e Gaiola catódica produzem microestruturas praticamente idênticas (LI e BELL, 2004).

Observa-se que as espessuras das camadas das amostras nitretadas em gaiola catódica são sistematicamente maiores quando tratadas a menor pressão, o que indica um aumento na eficiência do confinamento das partículas energéticas presentes no plasma, o que favorece uma elevação na taxa de sputtering da superfície da tela, com o conseqüente aumento na espessura da camada de nitretos formada, figura 4.61.

Observa-se ainda uma pequena variação na espessura das camadas nitretadas, para as amostras com alturas diferentes e também para posições diferentes dentro da gaiola. Essa variação de espessura da camada não é conseqüência de variação de temperatura dentro da câmara de nitretação, deve-se apenas a distâncias das amostras para a gaiola, as amostras que estão mais afastadas da fonte de sputtering, que é a gaiola catódica, recebem íons com menor energia, tendo então menor taxa de sputtering.

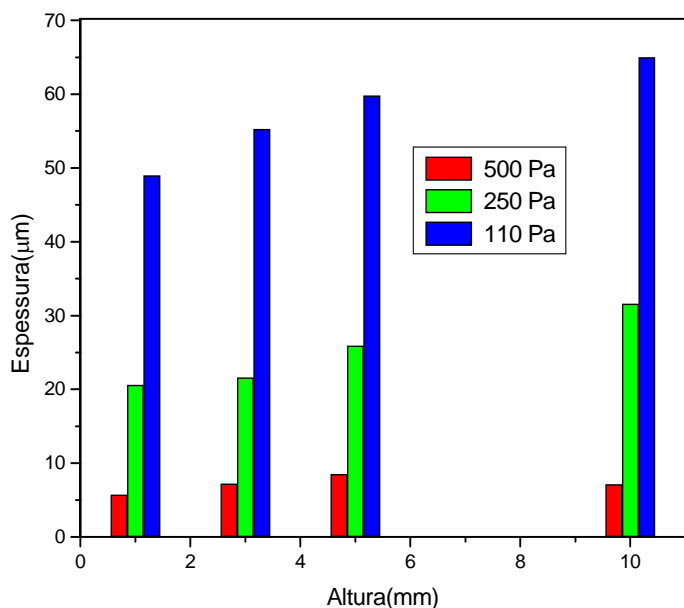


Figura 4.61 - Gráficos comparativos de espessuras de camadas de compostos para as amostras de 1, 3, 5 e 10 mm nitretadas em gaiola catódica em função da pressão.

Para comprovação de que o sputtering e a deposição são os mecanismos atuantes neste processo, também foram realizadas deposições sobre amostras de vidro, que resultaram em uma superfície totalmente espelhada, sem a ocorrência subsequente do stress da camada depositada, típica da deposição sobre vidro com cátodo oco único, que é realizada em pressões de trabalho mais baixas. Nesse caso, uma camada de nitreto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) foi formada na superfície das amostras, conforme análise do difratograma de raios-X, apresentado na figuras 4.06 e 4.07.

Na figura 4.62 apresentamos uma imagem comparativa entre a lâmina de vidro tratada na gaiola catódica e uma amostra de referência. Observa-se o completo revestimento da superfície do vidro, inclusive sua área lateral. A análise da textura desse filme através da imagem obtida por MEV mostra uma camada homogênea ao longo de toda a superfície, com um padrão de tamanho de grãos uniforme.

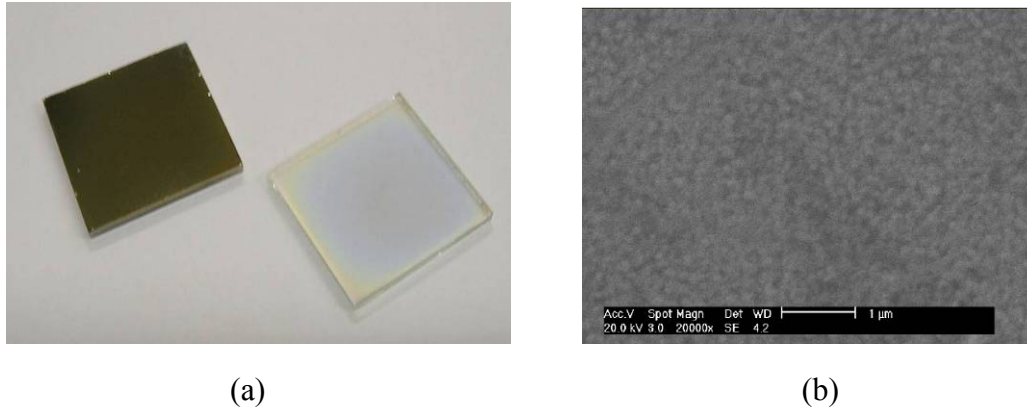


Figura 4.62 – (a) Aspecto visual comparativo da amostra depositada (espelhada) e uma amostra de referência (transparente) e (b) MEV do filme depositado sobre o vidro.

Podemos finalmente concluir que o mecanismo de atuação dessa técnica é o sputtering e a deposição, onde os compostos formam-se na região do plasma e são depositados na superfície dos substratos, conforme diagrama apresentado na figura 4.63.

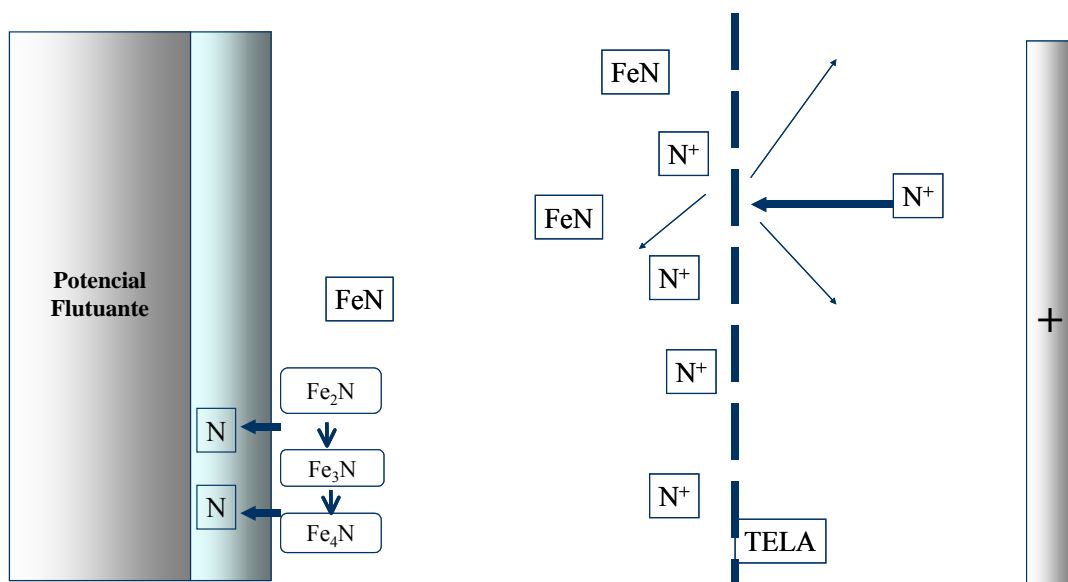


Figura 4.63 – Esquema dos processos envolvidos no mecanismo de deposição da gaiola catódica para processo de nitretação iônica.

#### **4.4 – Conclusão da Sistemática de Comparação das Técnicas de Nitretação em Gaiola Catódica e Convencional.**

Como observado no capítulo anterior, o mecanismo desse processo possui como forte contribuição a deposição por sputtering dos átomos das paredes do furo da gaiola para a superfície da amostra a ser nitretada. Os átomos de ferro são arrancados das paredes dos furos da gaiola e se combinam com o nitrogênio da atmosfera nitretante, formando o composto FeN, que se condensa na superfície das amostras e por ser instável nessas condições se decompõe em formas mais estáveis (regido pelo diagrama de fase)  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N,  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N,. Dessa decomposição, ocorre um excesso de nitrogênio, que é difundido para o interior das amostras, formando a zona de difusão. A ocorrência do efeito cátodo oco nos furos da gaiola aumenta a taxa de ionização nessa região, intensificando o processo de deposição por sputtering e enriquecendo de espécies ativas a região próxima à superfície da amostra. Nesse sentido é que, neste presente trabalho, foi realizado um estudo comparativo do processo de nitretação convencional com o processo em gaiola catódica, cujas conclusões serão apresentadas no próximo capítulo.

---

## **Capítulo 5**

### **Conclusões e Sugestões**

---



## **5 – Conclusões e Sugestões**

### **5.1 – Conclusões**

A partir dos resultados deste trabalho, conclui-se que:

1. A gaiola catódica funciona como dispositivo multi-cátodo, permitindo a deposição e/ou o tratamento em material tridimensional, com uma excelente taxa de deposição e o aumento no crescimento de camadas em superfícies ativadas termicamente, como na nitretação iônica;
2. A gaiola catódica produz as mesmas propriedades em relação a nitretação a plasma convencional (DCPN), eliminando os problemas comuns associados com o processo, especialmente, o efeito de bordas, proporcionando a formação de camadas tridimensionais uniformes;
3. A rugosidade das amostras nitretadas em gaiola catódica é inferior a rugosidades das amostras tratadas em NI, comprovando que não há forte bombardeio de íons na superfície das amostras nitretadas em gaiola catódica;
4. A pequena variação de espessura para amostras de alturas diferentes e para amostras em posições diferentes dentro da gaiola não se deve a existência de gradiente térmico e sim ao fato de que para as superfícies que se encontram mais próximas da fonte de sputtering, que é a gaiola, as espécies nitretantes chegam com maior energia, fato confirmado pela predominância de nitretos de ferro na camada nitretada;

5. Fenômenos indesejados, tais como abertura de arco e efeito cátodo oco, em amostras com furos e arestas, ocorrerão na tela catódica ao invés das superfícies das amostras;
6. A espessura de camada obtida em nitretação em gaiola catódica é maior quando comparada com a nitretação iônica, porque, além do efeito de deposição, as amostras não sofrem sputtering ativo, que compete com a difusão na nitretação iônica;
7. A nitretação em gaiola catódica produz camadas mais espessas para pressões mais baixas, porém pressões mais elevadas aumentam a resistência à corrosão;
8. A mistura nitretante ideal para a nitretação em gaiola catódica é constituída por 80 %N<sub>2</sub> – 20 %H<sub>2</sub>, possibilita a obtenção de camadas mais espessas e de maior dureza;
9. A espessura de camada é maior quando a amostra é nitretada dentro da gaiola e fora do isolante, sendo que, nessa condição, o efeito de borda não é eliminado, pois a amostra fica agora com superfície catódica e não com superfície flutuante;
10. A nitretação em gaiola catódica com adição de metano produz uma dupla camada internamente rica em carbono e externamente rica em nitrogênio, com microdureza superior e livre da formação de carbonetos;
11. Quando não é utilizado o dispositivo que força a passagem dos gases sobre a gaiola catódica, a camada nitretada não apresenta a fase S e a microdureza diminui, comprovando a importância de um dispositivo que garanta a passagem dos gases sobre a gaiola.

## **5.2 – Sugestões para trabalhos futuros**

1. Nitretação em gaiola catódica com polarização das amostras via fonte auxiliar, para aumentar o potencial atrativo dos íons formados e direcioná-los à superfície de tais amostras;
2. Aumentar a espessura das paredes da gaiola, com o objetivo de avaliar o efeito sobre o confinamento do plasma e sua influência sobre a camada nitretada;
3. Variar o diâmetro dos furos da gaiola catódica, para investigar a sua influência nas propriedades da camada nitretada;
4. Verificar o efeito do tempo de residência das espécies nitretantes na técnica de nitretação em gaiola catódica.

---

## **Referências**

---

## Referências

ABD EL-RAHMAN, A. M.; EL-HOSSARY, F.M.; FITZ, T.; NEGM, N.Z.; PROKERT, F.; PHAM, M.T.; RICHTER, E.; MLLER, W., Effect of N<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratio on r. f. plasma surface treatment of austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology** 183 (2004) 268-274.

AHMED, N.A.G., **Ion plating technology**. New York, Wiley, 1987.171p.

ALPHONSA; CHAINANI, A.; RAOLE, P. M.; GANGULI, B.; JOHN, P. I., A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology** 150 (2002) 263 – 268.

ALVES C. Jr.; ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K. J. B.; COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R. M.; de SOUSA, R. S., Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology** 201 (2006) 2450-245.

ALVES Jr., C.; RODRIGUES, J.A., Nitretação de aços assistida por plasma-variabilidade de uso para as indústrias nacionais. **Metalurgia - ABM**, 47 (398) (1991) 354-355.

ALVES Jr., C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN, 2001.

ALVES Jr., C.; RODRIGUES, J. A.; MARTINELLI, A. E., Effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers, **Surface and Coatings Technology** 122 (1999) 112 - 117.

ARAÚJO, F. O. DE. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. Natal, 2006. 113f. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ATAÍDE, A. R. P. **Efeitos da nitretação iônica em peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta/superfície**. Campina Grande, 2002. 77f. Tese (Mestrado). Centro de Ciências e

Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

BELL, T., Surface engineering of austenitic stainless steel, **Surface Engineering** 18 (6) (2002) 415 - 422.

BELL, T.; SUN, Y. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising, **Vacuum**, 59 (2000) 14 – 23.

BERG, M., BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; REITZ, H.; SCHWEITZ, K.O.; CHEVALLIER, J.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J., On plasma nitriding of steels, **Surface and Coatings Technology**, 124 (2000) 25 – 31.

BORGES, C.F.M.; HENNECKE, S.; PFENDER, E., Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process, **Surface and Coatings Technology** 123 (2000) 112 – 121.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; PRADELLI, G., Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure, **Surface and Coatings Technology** 200 (2006) 5505 – 5513.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, **Surface and Coatings Technology** 200 (2005) 2474 – 2480.

CLEUGH, D., Plasma species analysis for in situ assessment of surface treatments, **Surface Engineering** 18 (2) (2002) 133 – 139.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; BROITMAN, E., Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsado plasma nitrided AISI 420 martensitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology** 187 (2004) 63 – 69.

DIMITROV, V.I.; D'HAEN, J.; KNUYT, G.; QUAHEYHAEGENS, C.; STALS, L.M., A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during

plasma diffusion treatment, **Surface and Coatings Technology** 99 (1998) 234 – 241.

EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionnitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, part. 1, (1974) 23 - 28,

FEWELL, M.P.; MITCHELL, D.R.G.; PRIEST, J.M.; SHORT, K.T.; COLLINS, G.A., The nature of expanded austenite, **Surface and Coatings Technology** 131 (2000) 300 – 306.

FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time, **Surface and Coatings Technology** 200 (2006) 3511 – 3517.

GEORGES, J., TC plasma nitriding, **Heat Treatment of Metals** 28 (2001) 33 -37.

GONTIJO, L. C. **Estudo das camadas formadas sobre ferro e aços por nitretação iônica**. São Carlos, 2002. 171 f. Tese (doutorado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

HUDIS, M. **Journal Applied Physics**, 44 (4) (1973)1489 – 1496.

INOKUTI, Y. NISHIDA, N.; OHASHI, N. **Metallurgical Transactions A** (1975) 303 – 313.

JANOSI, S; KOLOZSVARY, Z; HIS, A, Controlled hollow cathode effect: new possibilities for heating low-pressure furnaces, **Metal Science and Heat Treatment**, 46 (2004) 310 – 316.

JEONG, BONG-YONG; KIM, MYUNG-HO, Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels, **Surface and Coatings Technology**, 141 (2001)182 – 186.

KIM, S. K. YOO, J. S.; PREIEST, J. M.; FEWELL, M. P., Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low pressure RF plasma, **Surface and Coatings Technology**, 163 – 164 (2003) 380 – 385.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J., Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, **Surface and Coatings Technology**, vol. 116-119 (1999) 205-211.

LI, C.X.; BELL, T.; DONG, H., A study of active screen plasma nitriding, **Surface Engineering** 18 (3) (2002) 174 – 181.

LI, C. X.; GEORGES J.; LI, X. Y., Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel, **Surface Engineering** 18 (6) (2002) 453 – 458.

LI, C.X.; BELL, T., Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, **Corrosion Science** 46 (2004) 1527 – 1547.

LI, C.X.; BELL, T., Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3,5 % NaCl and 1% HCl aqueous solutions, **Corrosion Science** 48 (2006) 2036 – 2049.

LI, C.X.; BELL, T., Principles, mechanisms and applications of active screen plasma nitriding, **Heat Treatments of Metals**, 1 (2003) 1 - 7.

LI, X. Y., Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel-nature of "S" phase and its thermal stability, **Surface Engineering**, 17 (2001) 147-152.

LI, X.Y.; THAIWATTHANA, S.; DONG, H.; BELL, T., Thermal stability of carbon S phase in 316 stainless steel, **Surface Engineering** 18 (6) (2002) 448 – 452.

LIMA, J.A., **Influência do gradiente térmico e da taxa de resfriamento na formação da camada nitretada a plasma**, Natal, 2003.113f. Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MARCHEV, K.; COOPER, C.V.; GIESSEN, B.C., Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, 99 (1998) 380 - 385.

METIN,E.; INAL, O.T. **Journal of Materials Science**, 22 (1987) 2783 – 2788.

MITCHELL, D. R. G.; ATTARD, D. J.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T., **Surface and Coatings Technology**, 165 (2003) 107-118.



MOLLER, W.; PARASCANDOLA, S.; TELBIZOVA, T.; GÜNZEL, R.; RICHTER E., Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium, **Surface and Coatings Technology**, 136 (2001) 73-79.

OLIVEIRA, A. M., **Nitreção e carbonitreção por plasma em aços inoxidáveis e influências nas resistências à corrosão e ao desgaste**. São Carlos, 2005. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

OLIVEIRA, A.M.; RIOFANO, R.M.M.; CASTELETTI, L.C.; TEMILIOSI, G.F.; BENTO, C.A.S., Effect the temperature of plasma nitriding in AISI 316L austenitic stainless steel, **Revista Brasileira de Vácuo**, 22 (2) (2003) 63 – 66.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A., On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, **Surface and Coatings Technology** 179 (2004) 119 – 123.

REMGES, W.; BUSTER, R.G., Ion nitriding application growth for automotive components, **Metallurgia**, 58 (5) (1991) 177-8.

RIE, K.T. Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings. Materials Park**, ASM. Internacional, (1989), 45 – 54.

ROLINSKI, E.; SHARP, G., **Journal of Materials Engineering and Performance**, 10 (2001) 444 - 448.

RUSET, C., The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, 3 (1991) 81 – 84.

RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E., The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology** 174-175 (2003) 1201 – 1205.

SHARMA, M.K.; SAIKIA, B.K.; PHUKAN, A.; GANGULI, B., Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> –H<sub>2</sub> dc pulsed discharge, **Surface and Coatings Technology** 201 (2006) 2407-2413.

SOUSA, R.R.M. **Nitreção iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica.** Natal, 2006. 80f. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; MENDES, M.W.D.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Cathodic cage of samples with different dimensions, **Materials Science and Engineering A** 465 (2007) 223 – 227.

SOUSA, R.S. DE. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma.** Natal, 2005. 105f. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SUN, Y., Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels, **Journal of materials processing technology**, 168 (2005) 189 – 194.

SUN, Y.; HURAMAN, E., Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel, **Vacuum**, 81 (2006) 114 – 119.

SUN, Y.; LI, C.X.; BELL, T., X-ray diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels, **Journal of Materials Science**, 34 (1999) 4793 - 4802.

SZABO, A.; WILHELMI, H.: **Hart-Tech.Mitt.**, 1984, 39, 940, 148 – 154.

THAIWATTHANA, S.; Li, X. Y.; DONG, H.; BELL, T.: Comparison studies on properties of nitrogen and carbon "S" phase on low temperature plasma alloyed AISI 316 stainless steel. **Surface Engineering**, 18 (6) (2002).

THORWART, G.; MANDL, S.; RAMCHEMBACK, B., Plasma immersion ion implantation

- using titanium and oxygen, **Surface and Coatings Technology**, 128-129 (2000) 116 -120.
- TIBBETTS, G. G. **J. Appl. Phys.**, 45 (11) (1974) 5072 – 5073.
- TSUJIKAWA, M., YOSHIDA, D.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; TANAKA, S., Surface material design of 316 stainless by combination of low temperature carburizing and nitriding, **Surface and Coatings Technology**. 200 (2005) 507-511.
- WILLIAMSON D. L.; OZTURK, O.; WEI, R.; WILBUR, P. J., Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, **Surface and Coatings Technology**, 65 (1994) 15-23.
- XU, B., ZHANG, Y., **Surface Engineering**, 3 (1987) 226.
- ZHAO, C.; LI, C. X.; DONH, H.; BELL, T., Study on the active screen and its nitriding mechanism, **Surface and Coatings Technology** 201 (6) (2006) 2320 – 2325.
- ZHAO, HUI-LI; ZHAO, CHENG; SUN, DING-GUO, Study of Active Screen Plasma Nitriding in Pure Nitrogen, **Heat Treatment of Metals** 30 (3) (2005) 10 – 12.
- ZHIWEI, Y., Structural characteristics of low-temperature plasma-nitrided layers on AISI 304 stainless steel with an  $\alpha'$ -martensite layer, **Surface and Coatings Technology**, 153 (2002) 125-130.

## ANEXO

### ARTIGOS PUBLICADOS

- 1- ALVES C. Jr.; ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K. J. B.; COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R.M.; de SOUSA, R. S., Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology** 201 (2006) 2450-245.
- 2- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; MENDES, M.W.D.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Cathodic cage of samples with different dimensions, **Materials Science and Engineering A** 465 (2007) 223 – 227.
- 3- SOUSA, R.R.M.; GALVÃO, N.K.A.M.; RIBEIRO, K.J.B.; BRITO, R.A.; MENDES, M.W.D.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Evaluation of ionic plasma nitriding in travelers of the textile industry, **Revista Brasileira de Vácuo**, v. 25 p. 193-196, 2007.
- 4- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Austenitic stainless steel AISI 316 plasma nitrided by cathodic cage technique, **Revista Brasileira de Vácuo**, v. 26, n. 3 p. 157-160, 2007.

### ARTIGOS ACEITOS

- 1- SOUSA, R.R.M.; ARAÚJO, F.O.; BARBOSA, J.C.P.; RIBEIRO, K.J.B.; SOUSA, R.S; ALVES JR., Plasma nitriding of AISI 420 stainless steel with CH<sub>4</sub> addition by cathodic cage method..Revista Matéria. Aceito.
- 2- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; MENDES, M.W.D.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento, **Revista Matéria**.

- 3- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; BARBOSA, J.C.P.; RIBEIRO, K.J.B.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Nitriding using cathodic cage technique of austenitic stainless steel AISI 316 with addition of CH<sub>4</sub>, *Materials Science and Engineering: A*, **In Press**, **Corrected Proof**, Available online 7 October 2007.
- 4- RIBEIRO, K.J.B.; SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; BRITO, R.A.; BARBOSA, J.C.P.; ALVES JR., Industrial application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique, *Materials Science and Engineering: A*, **In Press**, **Corrected Proof**, Available online 19 June 2007.
- 5- SOUSA, Rômulo Magalhães; DE ARAÚJO, Francisco Odolberto; RIBEIRO, Kleber José Barros; DE SOUSA, Roberto Silva; BARBOSA, Júlio César Pereira; JÚNIOR, Clodomiro Alves, Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. Revista Matéria. Aceito.
- 6- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; DUMELOW, T.; COSTA, J.A.P.; ALVES JR., Ionic nitriding in cathodic cage of AISI 420 martensitic stainless steel. Surface Engineering. Aceito.

# 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](#)