

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NITRETAÇÃO POR PLASMA DO AÇO
A. B. N. T. 4340

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

IVANI TERESINHA LAWALL

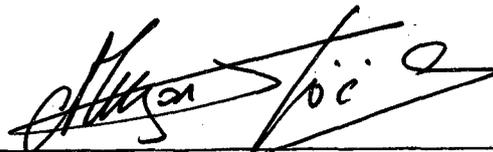
FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA - BRASIL

SETEMBRO - 1991

NITRETAÇÃO POR PLASMA DO AÇO
ABNT 4340

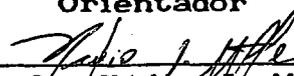
IVANI TERESINHA LAWALL

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS" ESPECIALIDADE FÍSICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E DEMAIS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Dr. Joel Louis René Muzart

Orientador

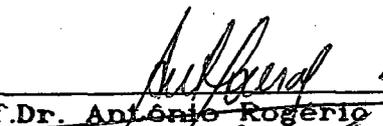


Prof. Dr. Hédio J. Muller
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Joel Louis René Muzart



Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza



Prof. Dr. Orestes Estevan Alarcon

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Joel Louis René Muzart, pela orientação, pelo incentivo e pela amizade durante a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Antônio Rogério de Souza, pelo incentivo, sugestões e amizade.

Ao Laboratório de materiais da UFSC (LABMAT) que possibilitou as análises metalográficas.

A minha família pelo grande incentivo.

A todo pessoal de apoio técnico do grupo de plasma reativo.

Aos agentes financeiros CNPq e CAPES.

RESUMO

Amostras de aço A.B.N.T. 4340 são nitretadas em uma descarga a baixa pressão (1,5 a 6 Torr), em regime anormal. A formação da camada nitretada é estudada em função dos principais parâmetros macroscópicos da descarga, ou seja, fluxo do gás, mistura gasosa, temperatura, tempo de tratamento. A caracterização da camada é feita através de técnicas de metalografia, microdureza e raio-X. A camada composta de fase γ' e ϵ , após duas horas de tratamento em uma mistura gasosa de $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$, a 520°C atinge uma espessura de cerca de $20 \mu\text{m}$ com dureza da ordem de 1100 HV (20 gf).

ABSTRACT

Samples of AISI 4340 were plasma nitided, in low pressure abnormal glow discharge. The layer formation and their characteristics, are studied as a function of the principal macroscopic parameters of the gas discharge: gas flow, N_2/H_2 mixture, treatment time and sample temperature. The nitrided layers were characterized using a metalographe microscope coupled to a microhardness tester and X-ray technics. Typical results obtained, nitriding during two hours, in a gas mixture of 0,90 N_2 +0,10 H_2 at 793K show a white layer composed ϵ and γ' phases with a thickness of 20 μm and a microhardness of 1100 HV (20gf).

SÍMBOLOS

- A.B.N.T. - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- V_p - Potencial do Plasma
- V - Potencial
- v - Número Quântico Vibracional
- J_i - Densidade de corrente Iônica
- T_g - Temperatura do Gás
- T_k - Temperatura do Catodo
- T_r - Temperatura Rotacional
- D.C. - Corrente Contínua.
- $\Delta\delta$ - Variação da Concentração
- ΔT - Variação da Temperatura
- HV - Microdureza Vickers
- P - Pressão
- N^+ - Nitrogênio Iônico
- N^* - Nitrogênio Atômico
- H^+ - Hidrogênio Iônico
- H^* - Hidrogênio Atômico
- I(mA) - Corrente (miliampères)
- V (Volts) - Voltagem
- δ - Concentração relativa de Nitrogênio na mistura
- ϕ - Fluxo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.	01
CAPITULO I - REVISAO BIBLIOGRAFICA.	03
1.1 - TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS.	05
1.1.1 - CEMENTAÇÃO.	05
1.1.2 - CIANETAÇÃO.	06
1.1.3 - CARBO-NITRETAÇÃO.	06
1.1.4 - BORETAÇÃO.	07
1.1.5 - IMPLANTAÇÃO IÔNICA.	07
1.1.6 - DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO (RADIATIONN ENHANCED DIFFUSION).	08
1.1.7. - MIXAGEM POR BOMBARDEAMENTO IÔNICO I.B.M. (ION BEAM MIXING).	08
1.1.8 - NITRETAÇÃO.	09
1.1.8.a - NITRETAÇÃO A GAS.	10
1.1.8.b - NITRETAÇÃO LÍQUIDA OU EM BANHO DE SAL.	11
1.1.8.c - NITRETAÇÃO POR PLASMA.	11
1.2 - INTERAÇÃO IÓN, MOLECULA E MATERIA.	12
1.2.1 - DESCARGA ELETRICA.	12
1.2.2 - MECANISMOS DE INTERAÇÃO.	14
1.2.3 - MODELOS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.	17
1.3 - MÉTODOS DE MEDIDA DE TEMPERATURA.	20

CAPITULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	22
2.1 - MATERIAL.	22
2.2 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.	24
2.1.1 - DESCARGA ELETRICA.	24
2.1.3 - SISTEMA DE VACUO.	27
2.1.3 - SISTEMA DE ENTRADA DE GAS.	30
2.1.4 - MEDIDAS DE TEMPERATURA.	31
2.3 - PROCEDIMENTO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA.	35
2.3.1 - LIMPEZA DA AMOSTRA.	35
2.3.2 - NITRETAÇÃO POR PLASMA.	36
2.4 - ANÁLISE DA AMOSTRA.	37
2.4.1 - METALOGRAFIA.	37
2.4.2 - MICRODUREZA.	38
2.4.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.	40
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.	41
3.1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.	42
3.2 - ESTUDO DA NITRETAÇÃO EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DA DESCARGA.	43
3.2.1 - LIMPEZA.	43
3.2.2 - FLUXO.	45
3.2.3 - MISTURA DOS GASES.	48
3.2.4 - TEMPERATURA.	51
3.2.5 - RESFRIAMENTO.	55
3.2.6 - TEMPO.	57
3.2.7 - PRESSÃO.	59

3.3 - NITRETAÇÃO DE UMA AMOSTRA COM GEOMETRIA OCA.	61
3.4 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A COMPOSIÇÃO DA CAMADA COMPOSTA.	70
CONCLUSÃO.	73
APÊNDICE.	75
BIBLIOGRAFIA.	79

LISTA DAS FIGURAS

CAPÍTULO I

FIGURA 1.1 - Corrente em função da tensão em uma descarga D.C.	13
FIGURA 1.2.- Diferença de Potencial.	14
FIGURA 1.3 - Interação íon, molécula e matéria.	15
FIGURA 1.4 - Mecanismo de Nitretação Modelo de Kolbel.	18

CAPÍTULO II

FIGURA 2.1 - Montagem Experimental.	25
FIGURA 2.2 - Tensão em função do tempo.	26
FIGURA 2.3 - Corrente em função do tempo.	26
FIGURA 2.4 - Câmara de Nitretação.	28
FIGURA 2.5 - Curva de Calibração da Pressão.	29
FIGURA 2.6 - Espectro rotacional do 1 ^o sistema negativo do nitrogénio.	33
FIGURA 2.7 - Gráfico de $\ln(N)/N$ em função de $N(N+1)$	34

CAPÍTULO III

FIGURA 3.1 - Amostra não nitretada.	42
FIGURA 3.2 - Evolução da camada branca em função do fluxo da	

mistura gasosa nas condições: $0,90N_2+0,10H_2$, 2 horas a $520^\circ C$	47
FIGURA 3.3 - Evolução da camada branca em função da concentração de Nitrogênio na mistura, nas condições $T=520^\circ C$, 2 horas e $0,6 \text{ cm}^3/s$	49
FIGURA 3.4 - Evolução da camada branca em função da influência da temperatura, com fluxo $0,6 \text{ cm}^3/s$, $0,90 N_2 + 0,10 H_2$ durante 2 horas.	52
FIGURA 3.5 - Microestrutura de uma amostra nitretada a $560^\circ C$, $0,90N_2+0,10H_2$, fluxo $0,6 \text{ cm}^3/s$, 2 horas.	54
FIGURA 3.6 - Espessura da camada em função da microdureza através de diversos resfriamentos.	56
FIGURA 3.7 - Evolução da espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo.	58
FIGURA 3.8 - Espectro rotacional do 1° sistema negativo do Nitrogênio de uma amostra plana a 6,0 Torr.	63
FIGURA 3.9 - Espectro rotacional do 1° sistema negativo do Nitrogênio de uma amostra com furo a 1,5 Torr.	64
FIGURA 3.10 - Gráfico de $\ln I(N)/N$ em função de $N(N+1)$ a pressão de 6,0 Torr de uma amostra plana.	65
FIGURA 3.11 - Gráfico de $\ln I(N)/N$ em função de $N(N+1)$ a pressão de 1,5 Torr de uma amostra com furo.	66
FIGURA 3.12 - Esquema da medida de temperatura do gás, do termopar de uma amostra com furo.	69
FIGURA 3.13 - Difratoograma de raio-X de uma amostra nitretada a $520^\circ C$, $0,90N_2+0,10H_2$, 2 horas com fluxo $0,6$	

cm ³ /s.	70
FIGURA 3.14 - Perfil de microdureza em função da espessura da camada aço Inox 316 e aço 4340 nitretados por Spalvins e aço 4340 nitretada	72

APÊNDICE

FIGURA 4.1 -Evolução da camada branca em função da concentração de Nitrogênio na mistura, nas condições T=520°C, 2 horas e 0,6 cm ³ /s.	76
FIGURA 4.2 - Evolução da camada branca em função da influência da temperatura, com um fluxo 0,6 cm ³ /s, 0,90 N ₂ + 0,10 H ₂ , 2 horas.	78

LISTA DAS TABELAS

TABELA I - Estrutura cristalografica e afinidade padrão na formação de nitretos a 540°C.	23
TABELA II - Porcentagem e pressão do gás no misturador. ...	31
TABELA III - Medidas de microdureza superficial de uma amostra não nitretada com vários pesos.	39
TABELA IV - Processos de limpeza, espessura da camada branca e camada de difusão e microdureza.	44
TABELA V - Perfil de microdureza em função da concentração de Nitrogênio.	50
TABELA VI - Perfil de microdureza de algumas amostras com a variação da temperatura.	53
TABELA VII - Espessura da camada branca em função de diversos resfriamentos.	55
TABELA VIII - Perfil de microdureza em função do espaço de tempo para o tratamento.	59
TABELA IX - Medida da espessura da camada branca de amostra plana a 500°C com pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.	60
TABELA X - Medidas da temperatura rotacional de uma amostra plana com pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.	62
TABELA XI - Medidas da temperatura rotacional de amostra com furo à pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.	67
TABELA XII - Medida da espessura da camada branca interna e externa de amostra com furo a pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.	68

INTRODUÇÃO

A nitretação por plasma é um dos processos de tratamento de superfícies metálicas muito aplicado atualmente, proporcionando resultados iguais ou até melhores que a nitretação gasosa ou líquida. As vantagens da nitretação por plasma, também chamada de nitretação iônica, consistem principalmente em ser um processo não poluente, mais econômico, além de permitir um melhor controle da espessura da camada e uma menor distorção das peças [1]. Os dados sobre os aspectos econômicos e tecnológicos deste processo podem ser resumidos a partir de considerações feitas por W. Rembges [1]: O processo de nitretação por plasma, apresenta melhores resultados tecnológicos que aqueles obtidos por nitretação em banho de sais e gasosa; sob o ponto de vista econômico é demonstrado que o consumo de energia elétrica, determinado somente pela área das peças e não havendo necessidade de aquecimento adicional ou de limpeza após o tratamento, é bastante inferior, outro aspecto importante a ser ressaltado, consiste na componente ambiental. É de conhecimento que a nitretação líquida gera uma série de produtos poluentes de difícil estocagem provocando prejuízos ao meio ambiente. A nitretação por plasma utilizando gases atmosféricos (Nitrogênio e Hidrogênio), não é poluente.

Estudos das características da camada de nitreto tem sido realizado por diversos autores [2, 3, 4, 5] em aços próprios para a nitretação [6], em misturas gasosas ricas em Hidrogênio ($0,75 H_2 + 0,25 N_2$) que corresponde a composição da Amônia. O propósito deste trabalho é estudar a formação da camada nitretada em aços ABNT 4340 em função de diversos parâmetros da descarga tais como: limpeza, fluxo, tempo, temperatura, resfriamento e composição da mistura gasosa.

A camada nitretada é analisada por metalografia e microdureza afim de encontrar as melhores condições de nitretação.

No capítulo I é apresentado uma breve revisão dos diversos processos de tratamento térmicos superficiais de aços, e uma descrição sobre o processo de nitretação por plasma.

O capítulo II apresenta uma descrição detalhada do dispositivo experimental, dos procedimentos da nitretação por plasma e da análise das amostras.

Partindo-se dos resultados experimentais apresentados no capítulo III, define-se as melhores condições da nitretação por plasma do aço ABNT 4340.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

INTRODUÇÃO

A arte e a ciência de manipular os metais, alterando-lhes as propriedades para uma maior variedade de aplicações tecnológicas é a metalurgia. Misturando-se duas ou mais espécies metálicas em proporções variáveis, resulta em uma liga com características inteiramente novas.

Não somente a composição, mas também a temperatura e o tempo durante o qual a mistura de elementos é homogenizada, a taxa de resfriamento, os tratamentos térmicos, bem como outros processos durante a fase de preparação tem importância no produto obtido. Tudo isso influencia a homogeneidade, a perfeição estrutural, o tamanho dos grãos cristalinos, determinando suas propriedades físicas.

Se tomarmos por exemplo o metal de base ferro adicionando-lhe proporções adequadas de carbono, cromo, tungstênio, vanádio, e outros tantos elementos de liga e dando-se as misturas os tratamentos adequados, podem-se produzir aços tão duros como os aços ferramenta [7]. Ou tão

resistentes à corrosão como os aços inoxidáveis, ou obter-se ligas com coeficiente de dilatação térmica tão pequeno como as ligas invar, ou materiais com propriedades magnéticas que permitem a fabricação de ímãs permanentes que servem como núcleo de transformadores [7].

Enfatiza-se as propriedades extensivas dos materiais aquelas que caracterizam uma peça metálica como um todo ("bulk properties"). Muitas propriedades dos metais dependem da constituição e da morfologia de uma camada apenas superficial. Por exemplo, a dureza, a resistência à fadiga, a resistência à corrosão e as propriedades tribológicas (que se relacionam ao fenômeno de atrito e desgaste). Para controlar tais propriedades foram desenvolvidos alguns processos de tratamento de superfície metálicas. Entre eles temos os tratamentos termo-químicos [6], no qual obtém-se o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial de sua composição química.

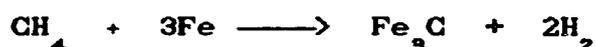
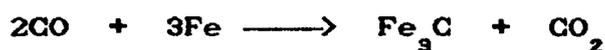
1.1 - TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS.

O objetivo principal é aumentar a dureza e a resistência ao desgaste, mantendo o núcleo do material dúctil e tenaz. Essa possibilidade de aliar-se uma superfície dura com um núcleo mais mole e tenaz é de grande importância em inúmeras aplicações da engenharia. A seguir tem-se a descrição de alguns processos de tratamento termo-químico.

1.1.1 - CEMENTAÇÃO.

Este tratamento é muito antigo, pois os romanos já o praticavam. Ele consiste na introdução de carbono na superfície do aço, de modo que após de convenientemente temperado, apresente uma superfície muito mais dura. A profundidade de penetração do carbono depende da temperatura e do tempo de tratamento. Os processos usuais da cementação devem elevar o teor de carbono entre 0,8% e 1%. Fundamentalmente a cementação é um fenômeno de difusão do carbono no interior do aço. Onde o teor de carbono é controlado pela temperatura de cementação, aumentando o teor de carbono com o aumento da temperatura.

As reações fundamentais da cementação são:



As reações sendo reversíveis é necessário remover CO_2 e H_2 evitando assim a saturação. Existem quatro

métodos de cementação: por via líquida , por via sólida (também chamada cementação em caixa), por via gasosa e cementação sob vácuo.

1.12 - CIANETAÇÃO.

Também chamada de carbo-nitretação líquida, consiste no aquecimento do aço acima da temperatura crítica (700°C), num banho adequado de sais, ocorrendo absorção simultânea na superfície de carbono e nitrogênio. O resfriamento em óleo, água ou salmoura produz camada superficial dura, de alta resistência ao desgaste. A faixa de temperatura de operação dos banhos de cianetação varia de 760°C a 870°C , o tempo de imersão no banho varia de 30 minutos a uma hora, a espessura da camada cianetada varia de 0,10 a 0,30 mm. A cianetação é aplicada mais comumente em aços de baixo teor de carbono, quando se deseja obter rapidamente uma camada com dureza e resistência ao desgaste.

1.13 - CARBO - NITRETAÇÃO.

É também chamada de "cianetação a gás ou nitrocarbonetação " e consiste em aquecer o aço acima da temperatura crítica numa atmosfera gasosa que pode fornecer carbono e nitrogênio simultaneamente, os quais são

absorvidos pela superfície do metal. Obtem-se uma camada dura e resistente ao desgaste com espessura variando geralmente de 0,07 a 0,7mm.

1.14 - BORETACÃO.

Introduz-se na superfície do aço, o elemento boro por difusão, formando o boreto de ferro com dureza Vickers de 1700 a 2000 kg/mm² [6]. O processo é realizado em um meio sólido utilizando um granulado composto de carboneto de boro B₄C e de um ativador, fluoreto duplo de boro e potássio. A temperatura de tratamento varia de 800°C a 1050°C. Podem ser tratados aços-carbonos comuns e aços-liga de baixo e alto teor de carbono, assim como ferro fundido comum e ferro nodular. A alta dureza superficial da camada boretada induz uma excelente resistência ao desgaste do material.

1.15 - IMPLANTACÃO IÔNICA.

Consiste na introdução de átomos (por exemplo nitrogênio, carbono, ou outros), na superfície de um substrato sólido mediante o bombardeamento de um alvo por um feixe de ions energéticos [7]. Controlando-se a energia dos ions varia-se a profundidade de penetração. A energia de

implantação típica varia de 10 a 500 KeV, com fluxo variando de 10^{16} a 10^{18} ions/cm² [2].

1.1.6 - DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO. R.E.D.(RADIATION ENHANCED DIFFUSION).

Pode ser considerada como uma alternativa para a implantação iônica direta. Consiste basicamente em depositar sobre a peça a ser tratada um filme fino (100µm) do material que se quer implantar, bombardeando-o depois com um feixe de ions, geralmente nitrogênio ou gás nobre. O bombardeamento produz uma grande quantidade de defeitos pontuais isolados ou aglomerados, tanto no substrato como no filme. A presença desses defeitos facilita consideravelmente a difusão dos átomos que constituem o filme, para dentro do substrato.

1.1.7 - MIXAGEM POR BOMBARDEAMENTO IÔNICO I.B.M. (ION BEAM MIXING).

Os processos de mixagem por bombardeamento iônico e difusão auxiliada por radiação são muitas vezes usados como sinônimos. No entanto a diferença entre os dois processos reside na temperatura do tratamento. Enquanto no RED a temperatura é acima da temperatura crítica do aço

havendo então difusão, no IBM a temperatura é inferior a temperatura crítica, havendo pouca ou nenhuma mobilidade dos defeitos.

1.18 - NITRETAÇÃO.

É um tratamento de endurecimento superficial em que se introduz nitrogênio no aço formando em geral o composto Fe_4N (Fase γ') ou $Fe_{2-3}N$ (Fase ϵ), até uma profundidade de 20 a 200 μm , sob a ação de um ambiente nitrogenoso. A nitretação é realizada com os seguintes objetivos :

- obtenção de elevada dureza superficial.
- aumento da resistência ao desgaste.
- aumento da resistência à fadiga
- melhora da resistência à corrosão

Além disto, a temperatura de tratamento é inferior a temperatura crítica (500° a 600°C) e não há necessidade de qualquer tratamento térmico posterior a nitretação. Isto faz com que as distorções sejam reduzidas ao mínimo e diminuídas as probabilidades de empenamento das peças.

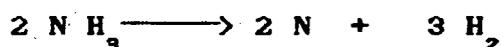
A razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície do material, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica.

A nitretação pode ser realizada através de três processos: a gás, líquida (ou em banho de sais), e por plasma.

1.18.a - NITRETAÇÃO A GAS.

É um processo clássico onde as peças a serem nitretadas são submetidas a ação de um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente amônia. A difusão de nitrogênio é no entanto muito lenta, variando de 48 a 72 horas. A dureza superficial obtida pode alcançar a ordem de 1000 a 1100 Vickers (com 10 Kg de carga) [6]. A profundidade da camada depende da velocidade de dissociação da amônia (que por sua vez depende da velocidade do fluxo de amônia) e da temperatura do forno, além do tempo.

A amônia decompõe-se parcialmente em nitrogênio atômico de acordo com a seguinte reação:



O nitrogênio ativo produzido combina-se parcialmente com os elementos de liga do aço formando nitretos complexos de elevada dureza. Os aços para nitretação a gás são aços-liga, contendo alumínio, cromo, vanádio e molibdênio, porque tais elementos formam nitretos que permanecem estáveis nas temperaturas de nitretação.

1.18.b - NITRETAÇÃO LIQUIDA OU EM BANHO DE SAL.

A nitretação em banho de sal caracteriza-se pelos seguintes pontos básicos:

- utilização de um banho de sal constituído essencialmente de cianeto e cianato de potássio ou sódio.

- a temperatura de tratamento varia de 500°C a 560°C.

- o tempo normal de operação é de duas horas.

- os aços que podem ser submetidos à nitretação em banho de sal são tanto aços-carbono comuns, de baixo carbono como aços-liga especiais.

- depois do tratamento, resfria-se ao ar [6], ou mais rapidamente em salmoura, com o objetivo de manter o nitrogênio em solução, garantindo-se assim uma maior resistência à fadiga. Este processo em geral introduz grandes distorções na peça.

1.18.c - NITRETAÇÃO POR PLASMA.

No processo de nitretação por plasma DC reativo trabalha-se na região da descarga anormal aplicando-se uma voltagem da ordem de 500 a 1000 V, entre dois eletrodos, a baixa pressão (1 a 10 Torr) e sob fluxo de uma mistura gasosa N_2 / H_2 . A peça a ser nitretada é ligada ao catodo, sendo aquecida pelo bombardeamento das moléculas e dos ions à temperaturas suficientes para provocar a difusão dos átomos de nitrogênio na rede. Uma série de

complexas reações químicas na interface-sólido plasma, as quais ainda são pouco conhecidas, permitem a formação da camada nitretada [2]. Este processo, por ser assunto do nosso trabalho é detalhado a seguir.

1.2 - INTERAÇÃO IÓN, MOLECULA E MATERIA.

Para discutir os fenômenos de interação física e química que levam a nitretação por plasma do Ferro, descreve-se inicialmente uma descarga elétrica que gera os ions e moléculas que vão interagir com o material. A seguir discute-se a interação ion, molécula e matéria seguido dos modelos de nitretação por plasma.

1.2.1 - DESCARGA ELETRICA.

No processo de nitretação por plasma DC reativo trabalha-se na região da descarga anormal [1,3,8, - ,12]. Na figura 1.1 mostramos a curva característica dos diferentes regimes de descarga. A descarga em regime anormal é conveniente para a nitretação, já que ela envolve completamente a amostra e permite assim uma boa uniformidade na nitretação [4].

A distribuição do potencial em uma descarga luminescente anormal é representada no gráfico da figura 1.2

[9,11]. Na região luminescente, o plasma é eletricamente neutro, permanecendo em um potencial V_p (potencial do plasma), que é da ordem de 10V [9]. Na bainha anódica o potencial decresce de V_p até zero e na bainha catódica existe uma queda de potencial muito grande, de V_p até o potencial negativo do catodo determinado pela tensão da fonte. Nesta região os ions positivos são acelerados em direção ao catodo podendo adquirir energias da ordem de $V + V_p$.

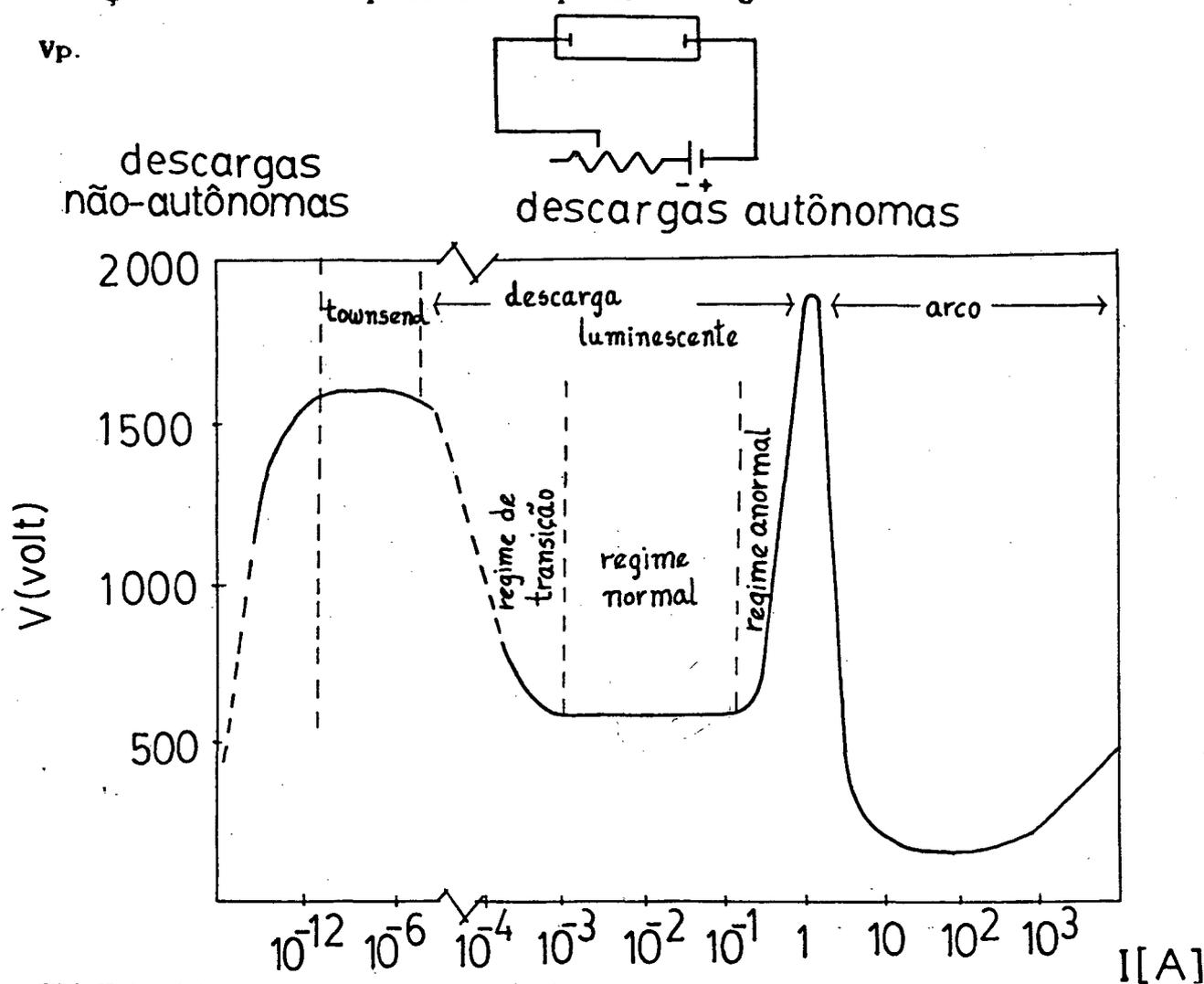


FIGURA 1.1 Corrente em função da tensão em uma descarga

D.C..[11]

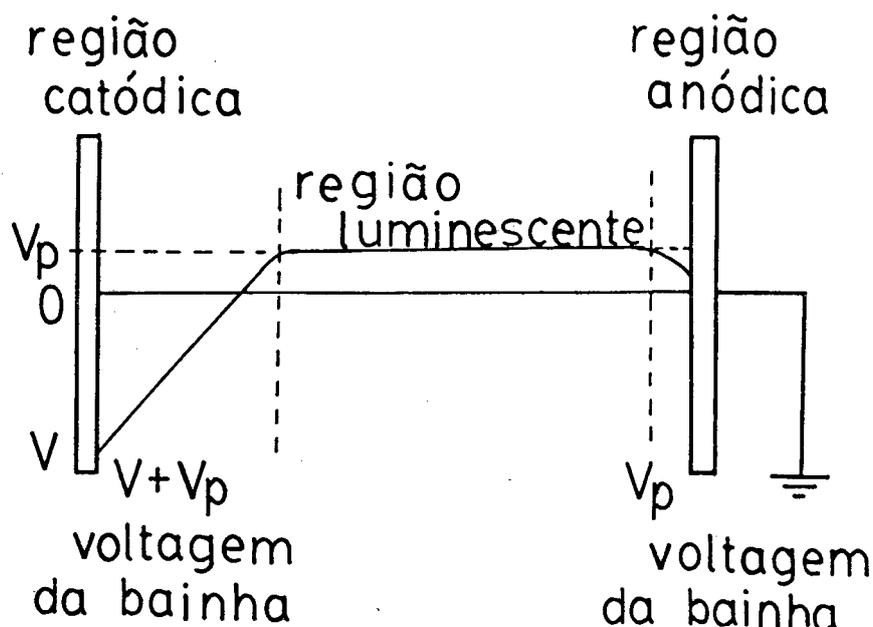


FIGURA 1.2 Diferença de Potencial [9].

1.2.2. - MECANISMOS DE INTERAÇÃO.

Nos processos de tratamento de superfície a energia de ativação do plasma promove efeitos físicos e químicos, sendo que o efeito físico está sempre presente não importando o gás usado, e o efeito químico aparece na presença de gases reativos, para melhor compreendê-los na figura 1.3 é mostrado um esquema da interação ion superfície [2,9]. Quando um ion energético de um gás inerte colide na superfície da amostra pode ocorrer o processo seguinte:

1 - Implantação: o ion incidente pode ser implantado com perda de energia, ou pode ser refletido e subsequentemente neutralizado, ocorrendo a emissão de elétrons secundários.

2 - Ejeção de elétrons: elétrons secundários

podem ser ejetados. Esses elétrons são acelerados na bainha catódica pelo campo elétrico, contribuindo para a manutenção da descarga.

3 - Reorganização estrutural: o impacto iônico e a conseqüente colisão em cascata pode causar uma reorganização estrutural da camada superficial.

Na nitretação por plasma praticamente não ocorre implantação, pois a energia dos íons é muito baixa, enquanto que para haver implantação é necessário íons com energia da ordem de vários KeV [2]. Neste caso crescimento das camadas de nitretos se dá principalmente por difusão do nitrogênio depositado na superfície da amostra.

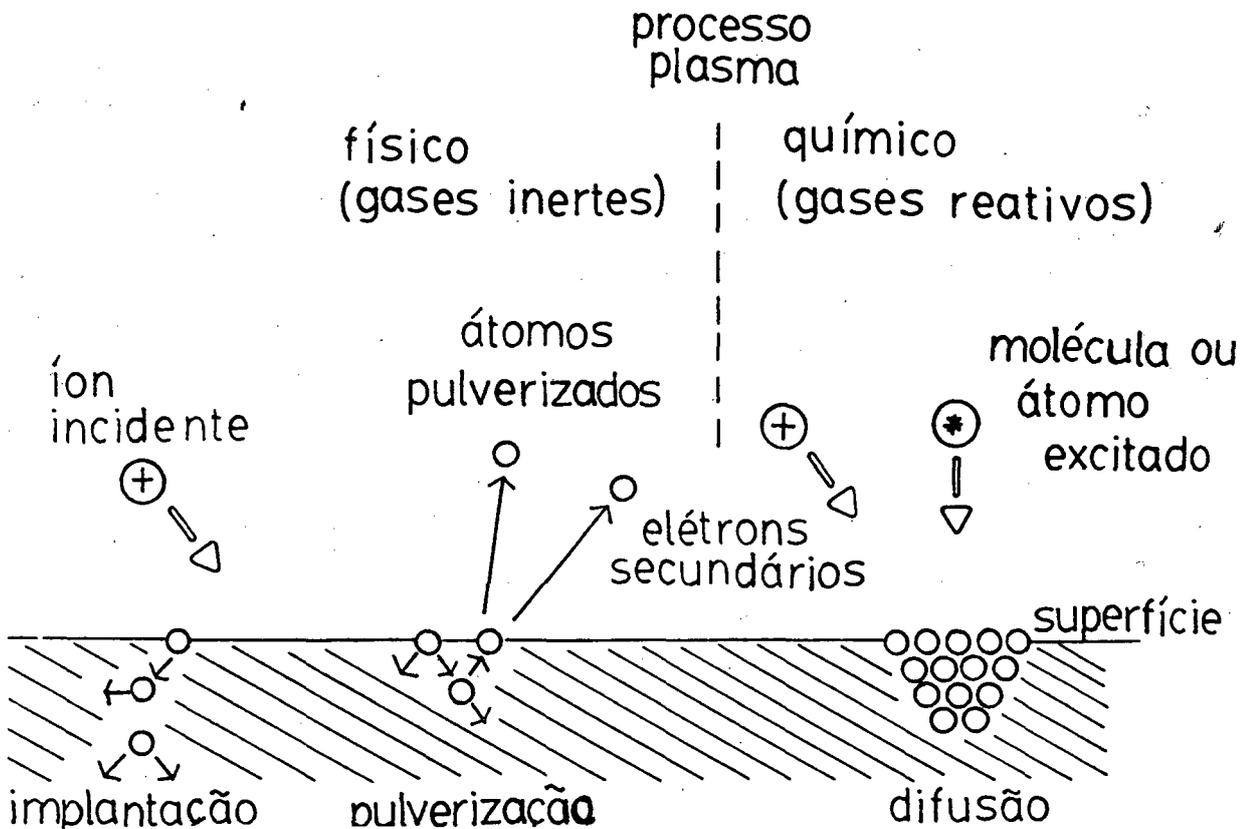
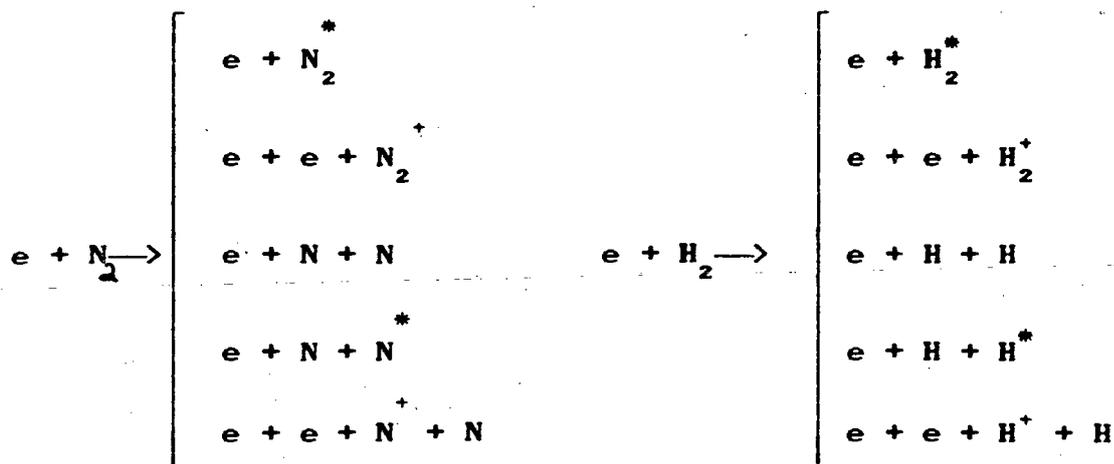


FIGURA 13 - Interação íon, molécula e matéria.

A difusão ocorre em materiais sólidos pois cada átomo vibra 10^{12} vezes por segundo na sua posição de rede e alguns átomos tem propensões a "saltar" para uma nova posição [13,14] devido a ocorrência de lacunas. Tais lacunas também chamadas de defeitos pontuais podem resultar de um empacotamento imperfeito durante a cristalização original, ou podem resultar das vibrações térmicas dos átomos em temperaturas elevadas. Com o aumento da energia térmica, aumenta a probabilidade dos átomos individuais se afastarem de suas posições de menor energia podendo saltar 10^8 vezes por segundo [13,14].

A colisão de elétrons energéticos com moléculas do gás pode provocar ionização, dissociação e excitação, formando espécies que reagem com o substrato. As espécies reativas em um plasma de N_2 são: N , N^* , N^+ , N_2^+ , N_2^* e com a presença de H_2 espécies reativas $N_i - H_j$ devem se apresentar em quantidades significativas, com grande repercursão na reatividade do meio.

Estas espécies ocorrem na região luminescente do plasma o elétron energético, átomo ou molécula do gás. As reações de ionização, excitação e dissociação são [15]:



1.2.3 - MODELOS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.

Diversos diagnósticos e mecanismos de nitretação por plasma tem sido propostos [2, 16, 17, 18,], muitas vezes até contraditórios. Citaremos a seguir algumas hipóteses que são mais citadas na literatura.

A primeira consiste na adsorção de espécies ativas formadas no plasma perto da superfície catódica (N_2^* , N_2^+ , N , N^+ , H , NH). A. Ricard [16] mostra que N_2 ($X, v < 12$) e os átomos são espécies ativas com mais altas densidade na coluna positiva e proporcionam a obtenção de uma camada nitretada em pós-descarga em fluxo. A molécula de Nitrogênio vibracionalmente excitada $N_2^*(v)$ e o átomo de Nitrogênio aparecem como as mais importantes espécies neutras reativas. Tibbets [17] mostra que espécies neutras produzem sobre a

superfície da amostra uma difusão de nitrogênio de alguns μm , tendo concluído que a contribuição dos íons é muito pequena. No entanto M. Hudis [18] pelo estudo através de espectroscopia de massa mediu a formação de espécies iônicas NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ , NH_5^+ , encontrando uma porcentagem de 12,9%, enquanto que para o íon atômico do Hidrogênio encontrou uma porcentagem de 86,6% e para N^+ , N_2^+ , N_3^+ encontrou uma porcentagem muito pequena de 0,07%, concluindo que as espécies iônicas N_iH_j^+ contribuem preponderantemente principalmente para a nitretação.

Outra hipótese, proposta por Kolbel [2] é mostrada esquematicamente na figura 1.4. Os mecanismos propostos são os seguintes:

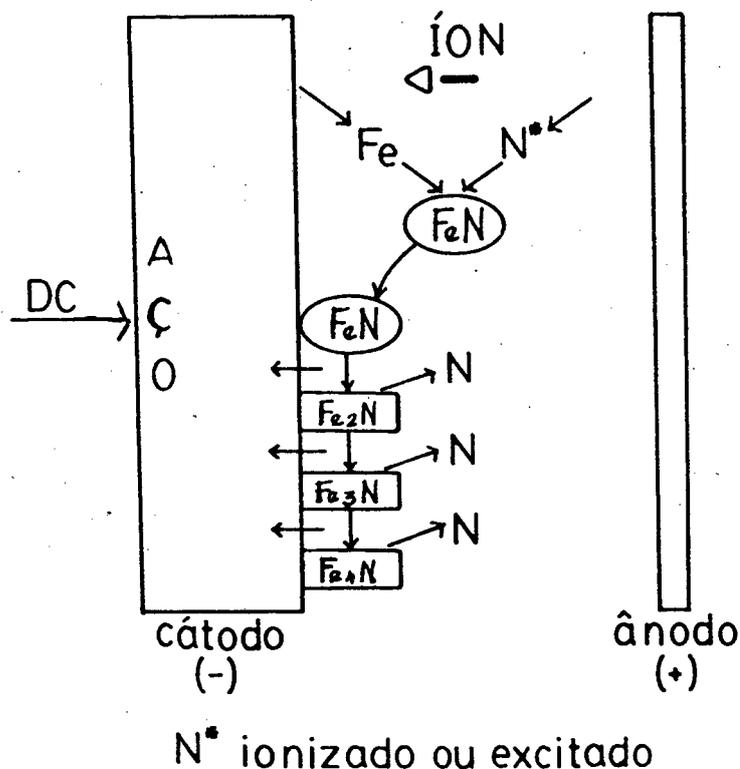
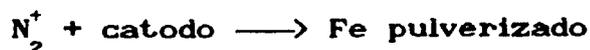


FIGURA 1.4 - Mecanismos de Nitretação modelo de Kolbel [2]

1 - ionização de átomos de nitrogénio pela
 reação: $e + N_2 \longrightarrow N_2^+ + 2e$

2 - pulverização catódica do Ferro pelo
 bombardeamento dos ions de Nitrogénio pela reação:



3 - Reação química do Ferro pulverizado na
 fase gasosa com o nitrogénio atômico formando FeN ou Fe₂N.
 $\text{Fe pulverizado} + N \longrightarrow \text{FeN}$ ou $2\text{Fe pulverizado} + N \longrightarrow \text{Fe}_2\text{N}$
 que por retródifusão no catodo, condensam na superfície. A
 retródifusão ocorre devido às colisões de FeN ou Fe₂N com as
 moléculas do gás. O nitreto FeN ou Fe₂N condensado na
 superfície é metaestável para temperaturas de 350 a 600°C,
 dissociando-se e liberando o Nitrogénio atômico que por
 difusão entra na estrutura cristalina do ferro, forma fases
 com menor teor de nitrogénio (Fe₂₋₃N e Fe₄N).

Metin e Inal [19] ao nitretarem amostras de
 Fe puro, num plasma de N₂ + H₂, em temperaturas entre 500 e
 600°C. Pelas medidas de difração de elétrons refletidos,
 mostram a formação de nitretos ζ (Fe₂N) na superfície da
 amostra, provavelmente formados pela pulverização,
 decompondo-se nessas temperaturas nas fases γ' (Fe₄N) e ε
 (Fe₂₋₃N), o que está de acordo com o modelo de Kolbel.
 Esses processos de nitretação, seja por interação química
 entre ferro e moléculas excitadas, ou pela formação de
 nitreto de ferro na fase gasosa com o ferro pulverizado da
 amostra, têm a sua eficiência e tipo de formação da camada

relacionados com o grau de ionização e excitação da descarga, que é relacionado também com a potência aplicada à descarga que, por sua vez, determina a temperatura do gás.

1.3. - METODOS DE MEDIDAS DE TEMPERATURA.

O catodo na descarga luminescente anormal é aquecido pelo bombardeamento das moléculas e dos ions. Mesmo que na bainha catódica os ions tem energia muito grande em relação a energia das moléculas, a contribuição das moléculas é provavelmente mais importante, lembrando que o grau de ionização é da ordem de 10^{-5} [20,21,22]. É verificado experimentalmente que a temperatura do gás aumenta com a densidade de corrente iônica j_i . Este fato é devido as colisões na bainha catódica entre ions e moléculas. Os ions acelerados na bainha catódica adquirem uma velocidade muito grande e são chamados de rápidos. As múltiplas colisões entre ions e moléculas faz com que haja uma troca de energia entre essas partículas:

ion rápido + molécula lentas \rightarrow ion lento + molécula rápida

Desta forma a temperatura do gás (T_g) é função da densidade, velocidade dos ions que por sua vez também é função da pressão, da mistura gasosa e da tensão

aplicada ao catodo. A medida da temperatura do catodo (T_k) pode ser feita por termopar e a medida da temperatura do gás (T_g) por espectroscopia. Estudos realizados por A. Ricard et. al. [20], M. R. da Silva [21], A. Brand et. al. [23, 24] e A. R. de Souza et al. [22], mostram que a temperatura da amostra T_k é igual a temperatura do gás T_g que pode ser medida através da espectroscopia de emissão. A temperatura do gás foi obtida através da medida das intensidades das linhas rotacionais do 1º sistema negativo do Nitrogênio [N_2^+ (B) \rightarrow N_2^+ (X)] onde a intensidade relativa das linhas $I(N)$ é relacionada com a temperatura do gás T_g em graus Kelvin por:

$$I(N) \approx C N \exp \left(- \frac{N(N+1)3}{T_g} \right) \quad (1)$$

sendo C uma constante de proporcionalidade e N o número quântico do nível rotacional superior.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo faz-se inicialmente considerações sobre a escolha do material, uma descrição do dispositivo experimental utilizado na nitretação por plasma, os procedimentos adotados para nitretação e as técnicas de análise da amostras.

2.1 - MATERIAL.

A nitretação que representa a melhoria superficial do material (microdureza, resistência a corrosão, à fadiga), depende não só do processo escolhido, como também do material a ser nitretado. Os aços ABNT 4340, 4140, Nitralloy 135, entre outros aços são tradicionalmente considerados adequados para nitretação [25, 26, 27, 28]. Estudos realizados por Spalvins [2, 8] mostram que aços ligas contendo Cromo apresentam excelentes resultados com relação a formação da espessura da camada branca e microdureza da camada nitretada. Estudos realizados por H.Michel [29], mostram que certos elementos de substituição

(M) na composição do ferro apresentam uma grande afinidade de combinação com o nitrogênio. Os átomos (M) são "presos" em sítios pelos átomos de nitrogênio, conduzindo a uma precipitação de nitretos do tipo M_xN_y na zona de difusão. Na tabela I pode-se observar uma lista de nitretos formados a partir de elementos que se encontram na constituição do aço, entre eles observamos a presença do Cromo e do Molibdênio que estão na constituição do aço 4340.

Fase	Rede de Bravais	Parâmetros A	Afinidade Padrão de Formação kcal/mol de N_2
Fe_2N	Ortorrômbica	a=5,530 b=4,835 c=4,425	-17,16
Fe_4N	C.F.C.	a=3,790	-6,83
Mo_2N	C.F.C.	a=4,169	7,92
Mn_5N_2	Hexagonal	a=2,834 c=4,541	-----
CrN	C.F.C.	a=4,149	25,12 °
Cr_2N	Hexagonal	a=4,818 c=4,490	27,70
Mn_4N	C.F.C.	a=3,857	-----
Si_9N_4	Ortorrômbico	a=13,38 b= 8,60 c= 7,74	55,86
VN	C.F.C.	a=4,139 a=3,110	85,79
AlN	Hexagonal	-----	112,9
TiN	C.F.C.	a=4,975 a=4,244	122,7

Tabela I - Estrutura Cristalografica e afinidade padrão de formação de Nitretos a 540°C. [29].

Pode-se observar pela tabela I que o Cromo e Molibdênio presentes no aço 4340 possuem maiores afinidades químicas pelo Nitrogênio que o Ferro, facilitando portanto a nitretação. Desta forma para realizar o estudo da nitretação por plasma optou-se pelo Aço ABNT 4340, devido a sua grande aplicação na Indústria Mecânica e como material estrutural. Este aço possui a seguinte composição nominal: 1,65 a 2,0% de Ni, 0,80 a 0,90% Cr, 0,20 a 0,30% de Mo e 0,40% de C [6].

2.2 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

A dispositivo experimental é mostrado esquematicamente na figura 2.1. Para maior clareza faz-se uma descrição separada de cada uma das partes que o compõe.

2.2.1 - DESCARGA ELETRICA.

No processo de nitretação por plasma reativo D.C. trabalhou-se em regime de descarga anormal em uma câmara de vácuo, cuja pressão pode ser variada entre 1 a 10 Torr, sendo a amostra, o catodo da descarga. A amostra é colocada sobre um substrato de aço Inox de 2,6 cm de diâmetro, conectado ao negativo de alta tensão. O catodo é isolado da câmara de nitretação por um tubo de quartzo de 1 mm de diâmetro externo e 0,4 mm de diâmetro interno. Por medida de segurança a câmara de nitretação é aterrada.

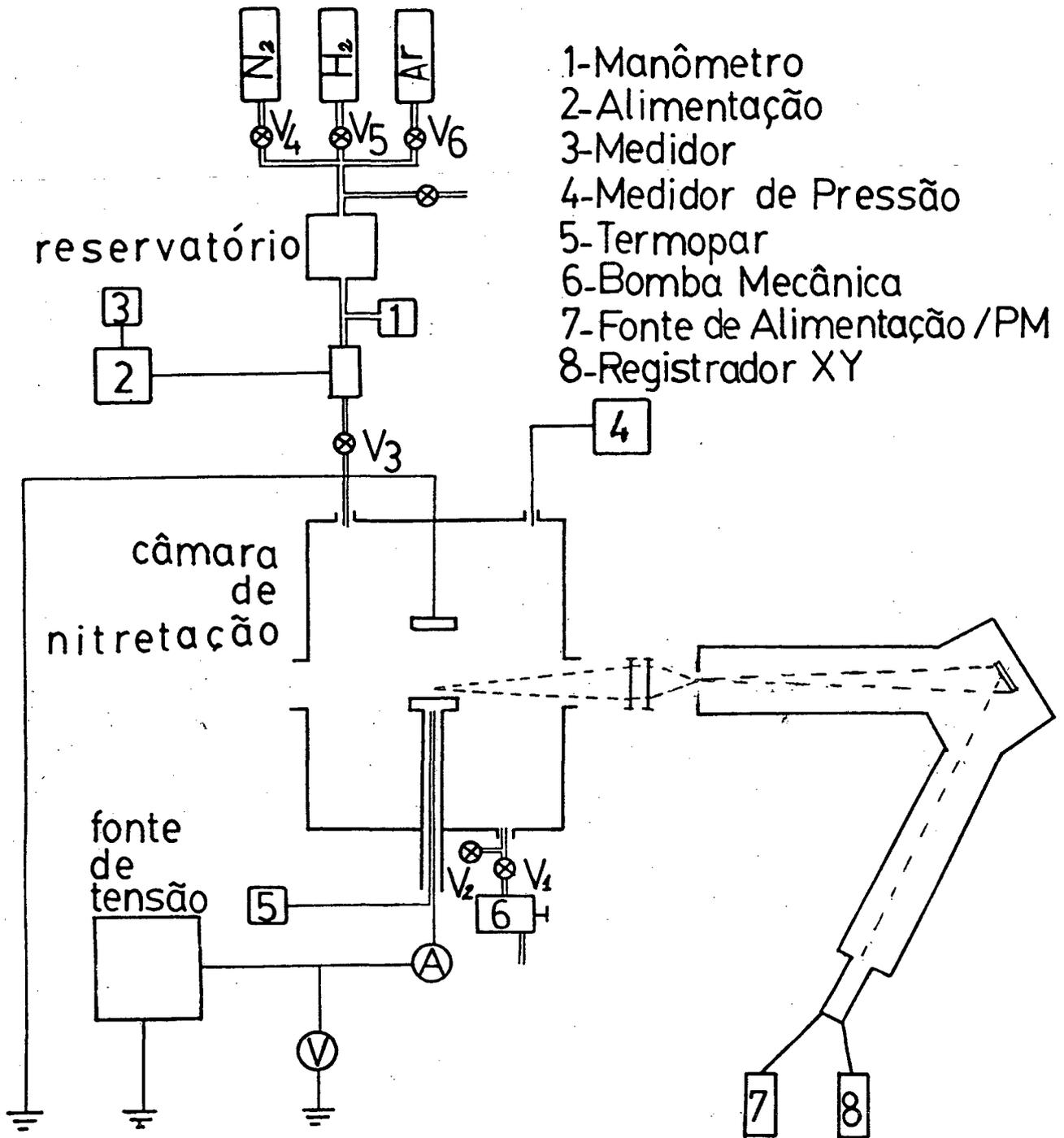


FIGURA 2.1 - Montagem Experimental

As medidas de tensão e corrente são feitas por um aparelho Elavin 5N e um voltímetro digital MIC 2200A respectivamente. A fonte de alimentação é constituída de um transformador de alta tensão e um retificador de onda completa. A tensão oscilante faz com que a descarga se interrompa a cada meio ciclo por alguns mili-segundos conforme a figura 2.2 e 2.3, evitando assim entrar em regime de arco, onde há emissão de elétrons do cátodo por efeito termoelétrico e em consequência danificação do mesmo. A fonte é constituída de forma que a tensão pode variar de 0 a 1000 Volts e a corrente máxima que pode ser fornecida a fonte é de 500 mA.

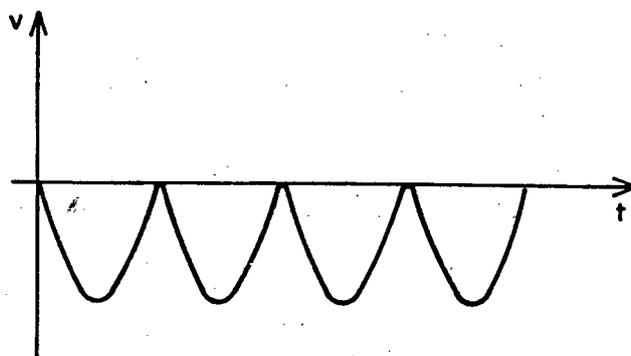


Figura 2.2 - Tensão em função do tempo.

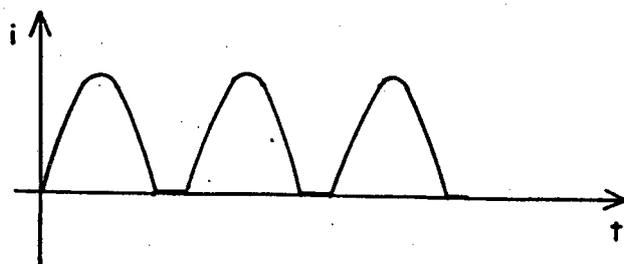


Figura 2.3 - Corrente em função do tempo.

2.2.2 - SISTEMA DE VACUO.

A câmara de nitretação detalhada na figura 2.4 é constituída de um cilindro de aço Inox de 30 cm de diâmetro e 28 cm de altura, com quatro janelas laterais para observação da descarga e efetuar medidas espectroscópicas. A câmara de nitretação, a qual está representada no seu conjunto na figura 2.1, é obtido por uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio Leybold-Heraeus Typ-D2A, até uma pressão limite de 10^{-3} Torr. A válvula V_3 permite isolar a câmara do sistema de entrada de gás. A válvula V_1 regulável manualmente permite isolar ou variar a velocidade de bombeamento atuando sobre a válvula V_2 permitindo uma rápida entrada de ar.

A pressão do gás é medida por um aparelho Leybold-Heraeus tipo Pirani modelo TM 220. O medidor de pressão tipo Pirani é calibrado para várias misturas de gás $N_2 + H_2$ com ajuda de um medidor de pressão absoluta a capacitância MKS Baratron tipo 220 CA, cuja faixa de leitura varia de 10^{-3} a 10 Torr. As curvas de calibração, apresentadas na figura 2.5, são periodicamente verificadas com o medidor absoluto, assegurando assim uma medida de pressão correta em todas as experiências.

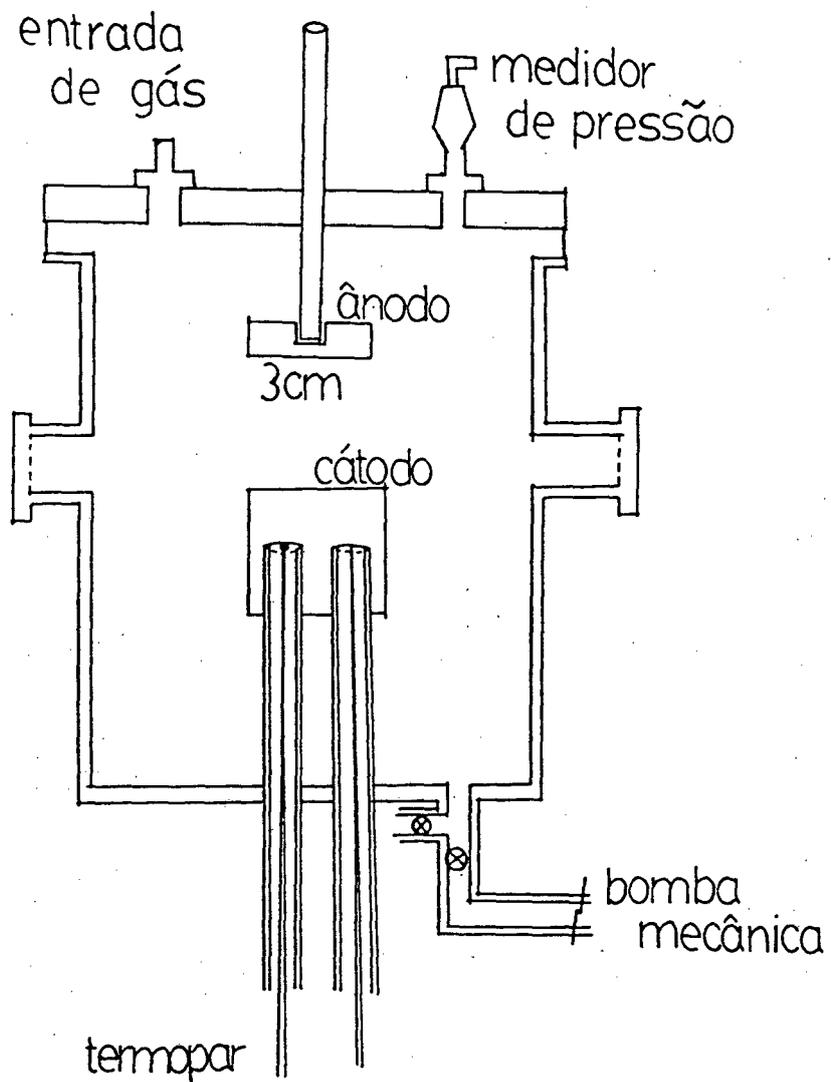


FIGURA 2.4 - Câmara de Nitretação.

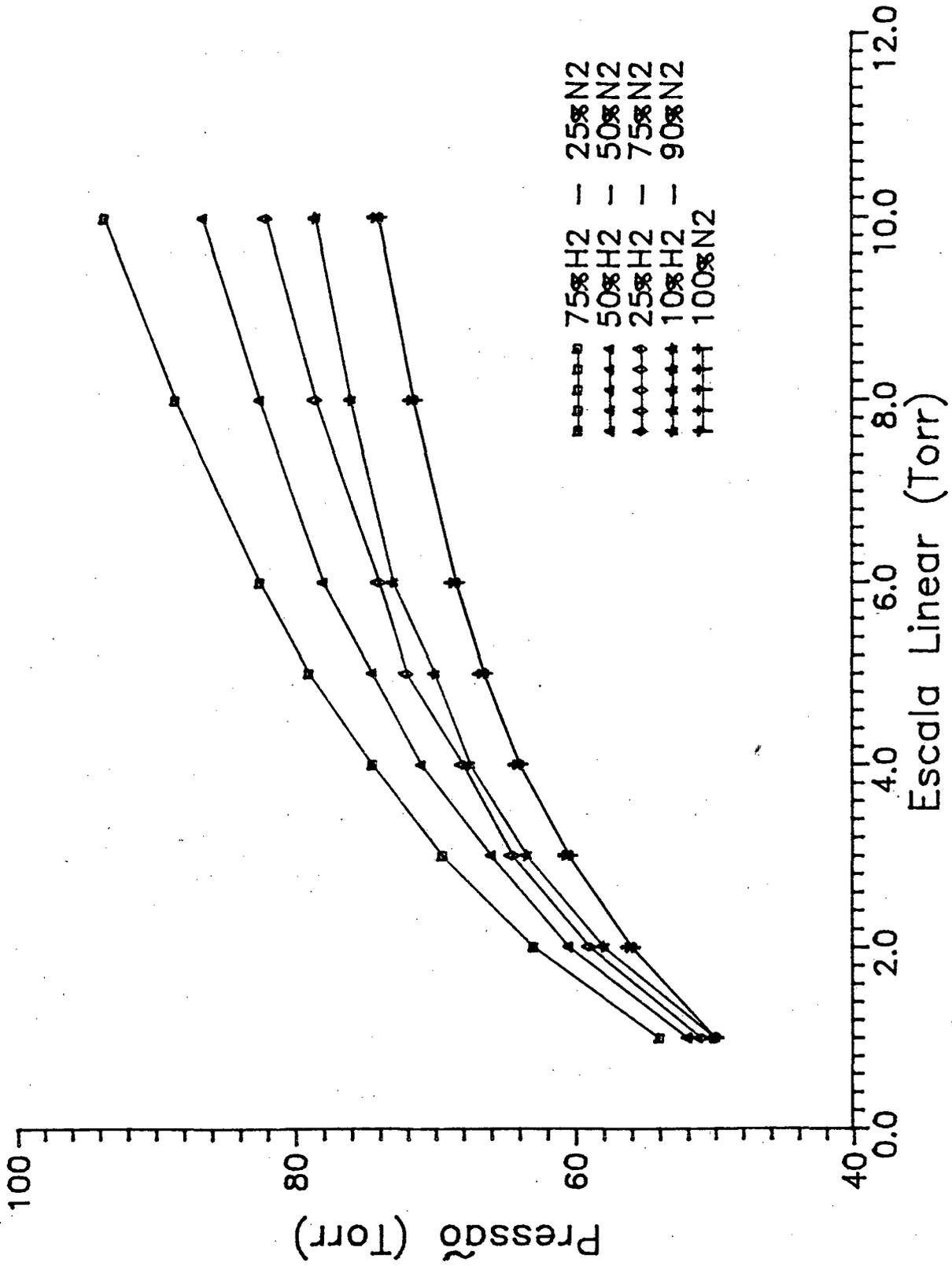


FIGURA 2.5 - Curva de Calibração da Pressão

2.2.3 - SISTEMA DE ENTRADA DE GÁS.

O sistema de entrada de gás é apresentado na figura 2.1. As válvulas agulhas (V_4 , V_5 , V_6) que permitem a entrada de gás no reservatório de aço Inox de 4 litros, onde é feita a mistura de gás. Antes de introduzir a mistura o sistema é bombeado até a pressão limite afim de evitar a contaminação do gás a ser utilizado no processo.

Os gases utilizados, segundo o fabricante possuem as seguintes características: Argônio Ultrapuro; (99,999%), Nitrogênio Superseco; (99,995%) e Hidrogênio Purificado; (99,95%). Para obter a mistura de gases desejada por exemplo de $0,75 N_2 + 0,25 H_2$ a válvula V_4 é aberta e introduz-se o nitrogênio até uma pressão de 3 atm. A pressão é lida com um aparelho tipo Bourdon calibrado até 14 atmosferas, sendo que a válvula V_3 é fechada. A seguir completa-se com hidrogênio até a pressão de 4 atmosferas abrindo-se V_5 sendo V_4 e V_6 fechadas. As diferentes misturas de N_2 e H_2 são obtidas medindo-se a pressão parcial de cada gás no reservatório conforme indica a tabela II. Cada carga de mistura colocada no reservatório permite manter a descarga durante 4 horas. Previamente todo o sistema é testado, afim de verificar a vedação, colocando-se uma pressão de gás de 2 atmosferas no reservatório usando espuma detergente.

Para diminuir a influência de impurezas

provenientes das paredes ou dos eletrodos durante a descarga trabalha-se em regime de fluxo para renovação contínua do gás. Este fluxo é mantido constante com a ajuda de um medidor regulador de fluxo Alphagaz-Air Liquide tipo RDM 1. A imprecisão nas pressões parciais da mistura, definida pelo medidor Boudon é de 0,25 atm para cada gás ocasionando um maior erro para o gás com menor proporção.

% do gás	Pressão do Gás [cm^3 / s]
100 N_2	5,00 N_2
5 H_2 + 95 N_2	0,25 H_2 + 4,75 N_2
10 H_2 + 90 N_2	0,50 H_2 + 4,50 N_2
20 H_2 + 80 N_2	1,00 H_2 + 4,00 N_2
25 H_2 + 75 N_2	1,00 H_2 + 3,00 N_2
50 H_2 + 50 N_2	2,00 H_2 + 2,00 N_2
75 H_2 + 25 N_2	3,00 H_2 + 1,00 N_2

Tabela II - Porcentagem do gás e pressão do misturador.

2.14. - MEDIDAS DE TEMPERATURA.

A temperatura é medida por um termopar cromel-alumel colocado no interior do substrato como mostra a figura 2.4. O termopar é isolado da descarga elétrica por um tubo de quartzo fechado na sua extremidade afim de evitar interferência na medida da temperatura, tanto pela presença

reduzida do Hidrogênio da descarga, como pela existência de uma tensão negativa aplicada no substrato.

Para diminuir o gradiente de temperatura, proveniente do tubo de quartzo, o termopar é colocado a 1,5 cm dentro do porta amostra. Além do acoplamento, deve-se levar em conta as oscilações da descarga e possíveis alterações da junta do termopar em função do tempo (oxidação). O erro de medida na temperatura foi estimado em $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Em uma das janelas de quartzo está focalizado a superfície da amostra aonde são feitas as medidas espectroscópicas. As análises das linhas rotacionais do N_2^+ (B, O, K') \longrightarrow N_2^+ (X, O, K'') é feita por um monocromador construído por M.R.da Silva [21], o qual está focalizado ao sistema como mostra a figura 2.1. O erro deste método de medida de temperatura é inferior a 5 % [24].

A título de exemplos mostra-se na figura 2.6 um espectro rotacional obtido com a ajuda de um monocromador construído no laboratório de Plasma da UFSC [21]. Traçando um gráfico $\ln I(N)/N$ em função de $N(N+1)$ (figura 2.7), obtém-se a temperatura do gás. A medida da temperatura do gás obtida foi feita nas seguintes condições:

Pressão: 3 Torr

Tensão: 420 Volts

Corrente: 77 mA

Mistura: 0,90 N_2 + 0,10 H_2

Temperatura medida no termopar: 500°C .

Através da medida da temperatura do gás $T_g = 500 \pm 40^{\circ}\text{C}$, comprovamos que a temperatura medida no termopar T_k é a temperatura real da amostra.

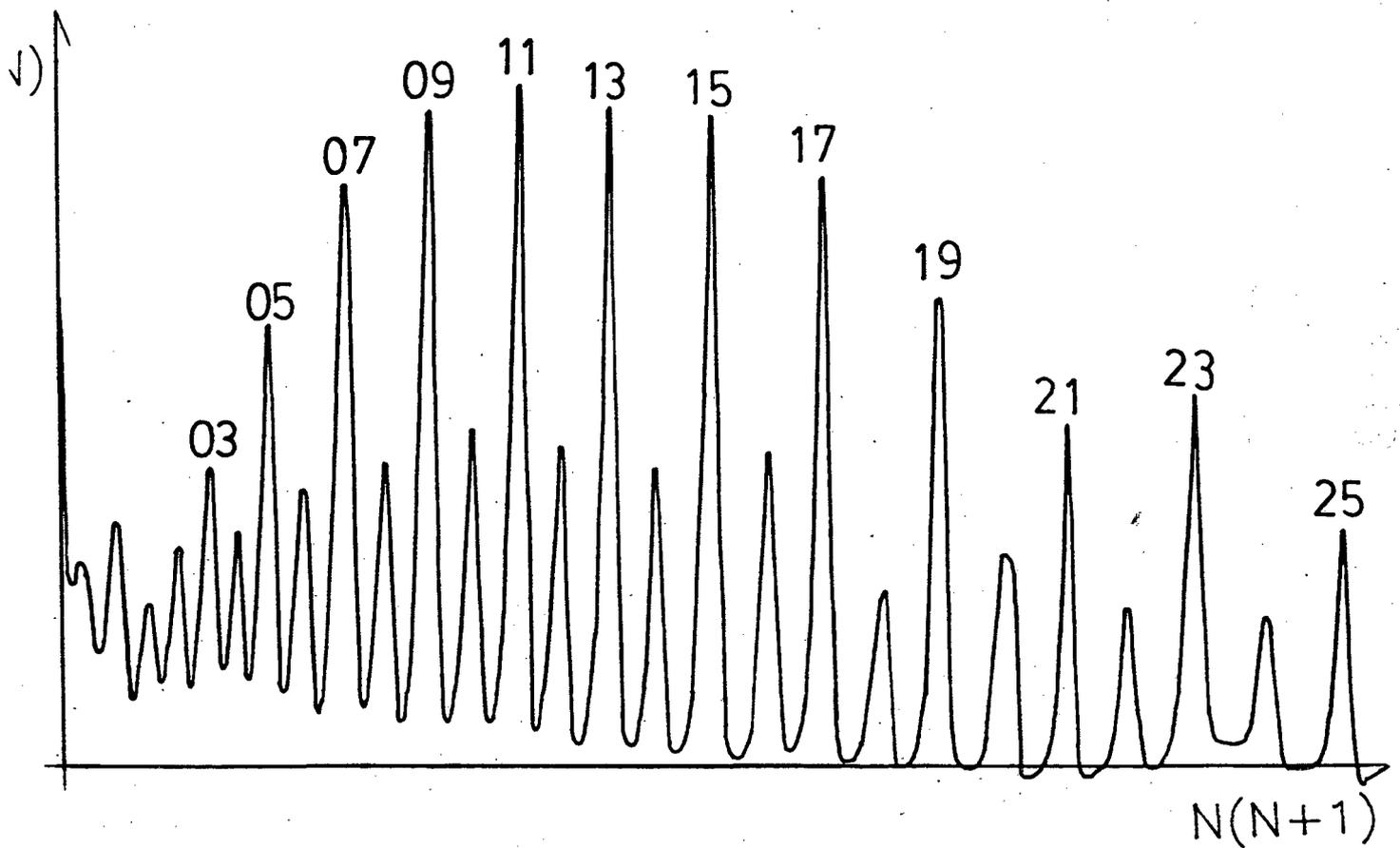


FIGURA 2.6 - Espectro rotacional do 1º sistema negativo do nitrogênio.

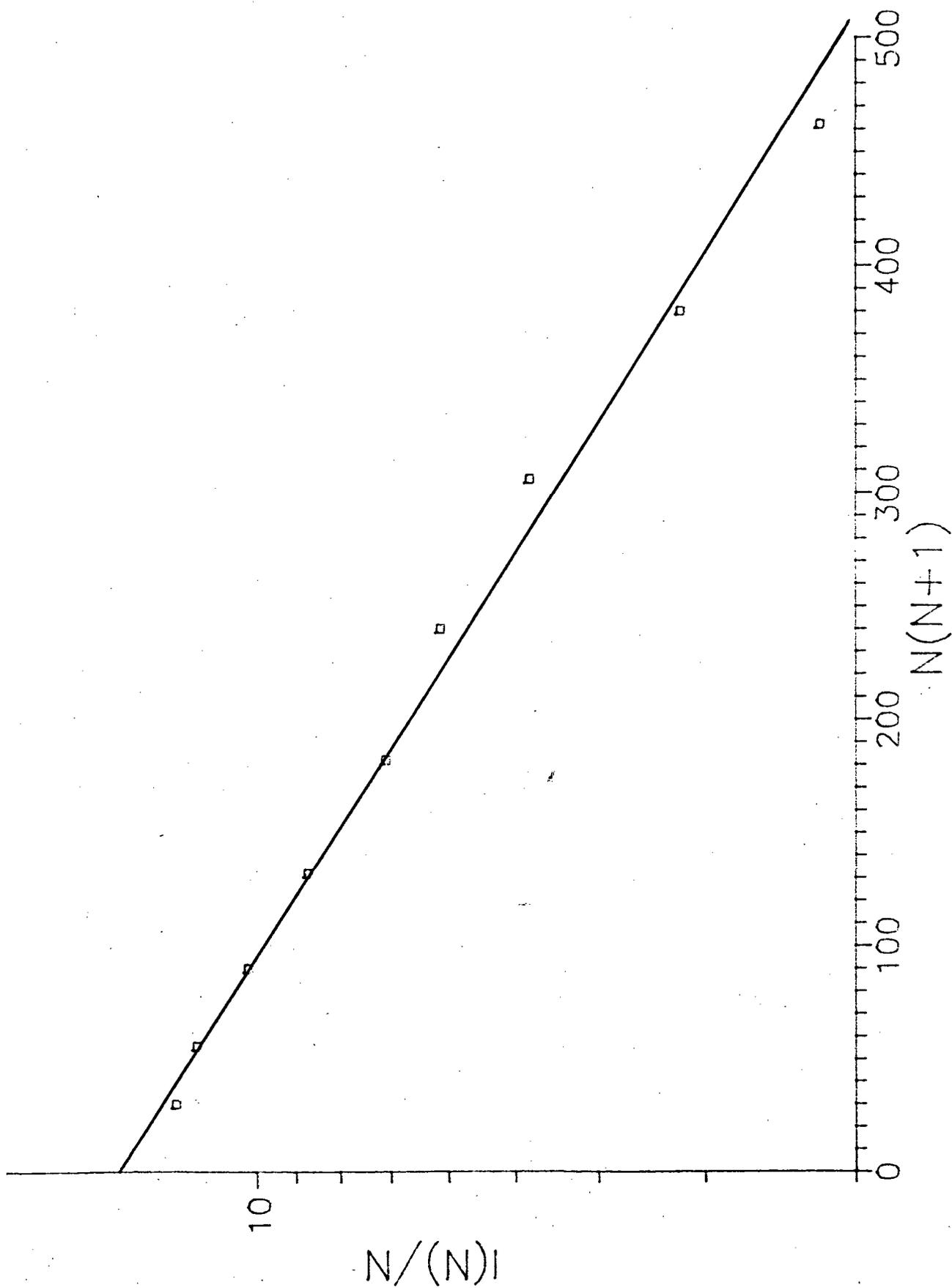


FIGURA 2.7 - Gráfico de $\ln(N)/N$ em função de $N(N+1)$.

2.3 - PROCEDIMENTO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA.

O procedimento experimental da nitretação por plasma consiste basicamente de duas etapas, a limpeza da amostra e a manutenção da descarga elétrica.

2.3.1 - LIMPEZA DA AMOSTRA.

As amostras são obtidas de um único tarugo de 22 mm de diâmetro de aço ABNT 4340 adquirido no comércio local. As mesmas são cortadas sob refrigeração com uma espessura de 3 mm e lixadas com lixas grana 240, 320, 400, e 600 sequencialmente sob refrigeração constante. Finalmente realiza-se o polimento usando abrasivo de óxido de alumínio de 1 μm e 0,3 μm . Em seguida, as amostras são lavadas com água e álcool e secas com um jato de ar quente.

Como limpeza adicional, afim de eliminar eventuais impurezas que ainda ficaram, a amostra é colocada no éter de petróleo e ultrassom durante 5 minutos. A seguir a amostra é colocada na câmara de nitretação onde se faz vácuo até atingir pressão da ordem de 10^{-3} Torr. Outra limpeza adicional que pode ser realizada é a decapagem química. Usa-se uma solução contendo 80 cm^3 de água destilada, 20 cm^3 de ácido oxálico a 100g/l e 4 cm^3 de água oxigenada a 30% [4]. A amostra é introduzida na solução durante 10 minutos à

35°C, sendo logo após lavada com água destilada e álcool. A seguir a amostra é introduzida na câmara de nitretação onde se realiza o mesmo procedimento. Realiza-se ainda uma limpeza adicional que consiste numa descarga de Hidrogênio ou de Argônio. Os ions de Hidrogênio ou de Argônio a baixa pressão (0,7 Torr) são acelerados na bacia cátodica e bombardeiam a superfície da amostra ejetando as impurezas que são bombeadas pelo sistema de vácuo, deixando a amostra pronta para a nitretação.

2.3.2. - NITRETAÇÃO POR PLASMA.

Antes de iniciar a nitretação por plasma a amostra já estava colocada na câmara de nitretação sob vácuo da ordem de 10^{-2} Torr. Prepara-se a mistura do gás no reservatório, regula-se o fluxo, abre-se a válvula V_3 (representada na figura 2.1) para a entrada de gás, a pressão foi mantida constante pela regulagem manual da válvula V_1 que controla a saída de gás da câmara para a bomba de vácuo.

A descarga é iniciada aplicando-se um potencial V no catodo, até atingir a temperatura desejada. O tempo necessário para alcançar a esta temperatura varia entre 10 a 20 minutos. Mantem-se a descarga controlando-se a voltagem, temperatura e pressão até o tempo de nitretação

desejado. Decorrido o tempo de nitretação escolhido, é desligada a tensão, escolhendo-se o resfriamento. As condições de resfriamento escolhido foram: a vácuo (fechando a entrada da mistura de gás e mantendo aberta a válvula de bomba mecânica V_1), o resfriamento ao ar (fechando V_1 e V_3 e abrindo V_2), ou; resfriamento com N_2 puro (deixando entrar o gás pela válvula V_3), ser a vácuo, fechando a entrada da mistura de gás e mantendo aberta a válvula da bomba mecânica (V_1), ou resfriamento ao ar, fechando V_1 e V_3 e abrindo V_2 , ou resfriamento com N_2 Puro (deixando entrar o gás pela válvula V_3). A escolha de cada um destes processos depende da característica da peça que serão posteriormente comentadas.

2.4 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS.

Após o tratamento de nitretação por plasma as amostras são analisadas por metalografia ótica, microdureza e difratometria de Raio-X.

2.4.1 - METALOGRAFIA.

As análises metalograficas são feitas com a ajuda de um microscópio Carl Zeiss Neophot 21, com aumento

de 400 X. As amostras são cortadas perpendicularmente a camada nitretada, embutidas em baquelite com granalhas de ferro, polidas utilizando-se lixas grana de 240, 320, 400 e 600 sob refrigeração e com abrasivo de óxido de alumínio de 1 μm e 0,3 μm . A seguir elas são lavadas com água e álcool e secas com algodão e jato de ar quente. Finalmente a amostra é atacada com um composto reativo de nital 2% durante 15 segundos e é novamente lavada com água e álcool e seca com algodão e ar quente [30, 31]. Com a ajuda da escala graduada do microscópio, é medida a espessura da camada nitretada com uma precisão de 0,3 μm . A observação no microscópio do centro da amostra permite estudar a sua microestrutura e em consequência avaliar as condições de tratamento térmico ao qual foi submetido o material.

2.4.2 - MICRODUREZA.

As medidas de microdureza são realizadas em um microdurômetro acoplado ao microscópio Neophot 21. O penetrador Vickers usado apresenta uma ponteira de diamante podendo-se variar a carga de 5 a 100gf.

Fez-se impressões na seção transversal da amostra a partir da superfície. Essas impressões são feitas de 5 em 5 μm na camada branca e depois de 15 em 15 μm , obtendo-se assim o perfil de microdureza. São feitas três impressões

tomando-se assim a média em cada posição, do perfil de microdureza. Foi tomado o cuidado de fazer impressões suficientemente longe umas das outras ou não muito próximas da superfície de maneira que não ocorra deformação na marca. Desta forma, o erro admitido na medida da marca é definido pela escala graduada do microscópio que é da ordem de $0,3 \mu\text{m}$.

Para se avaliar a precisão de medida da microdureza mediu-se a mesma em uma amostra não nitretada, foi medida com vários pesos. Na tabela III, são apresentados os resultados obtidos a partir da equação (1) onde calcula-se o erro da medida.

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad [1]$$

P = peso (kgf)

d = diagonal da base (mm)

Peso (gf)	Diâmetro (μm)	Dureza (HV)	Erros (%)
100	24,66	304,87	0,52
40	15,80	297,06	1,84
30	13,80	292,06	3,71
20	10,85	315,00	3,85
10	8,47	258,40	14,80
5	5,13	353,53	16,13

Tabela III-Medidas de Microdureza Superficial de uma amostra não nitretada com vários pesos.

Como a camada nitretada é pequena, para se realizar as medidas na camada foi aplicado um peso de 20 gf, que para a microdureza da ordem de 1100 HV produz uma marca de 6 μm . Neste caso, considerando que a precisão da medida do tamanho da marca é de 0,3 μm a partir da relação (1) podemos calcular um erro de mais ou menos 100 HV, portanto da ordem de 10%. Quando a dureza for de 500 HV obtemos uma marca de $8,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$, e o erro propagando-se a partir da equação (1) é da ordem de 40 HV ou seja, ainda da ordem de 10%.

2.4.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X.

Através da difratometria de Raios - X pelo método do pó consegue-se identificar as fases de nitretos (Fe_xN_y , Cr_xN_y), formados. A difratometria de Raios X é feita por um difratômetro RIGAKU usando a radiação $\text{K}\alpha$ do Molibdênio com filtro de Nb ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$).

A identificação dos nitretos (Fe_xN_y , Cr_xN_y) é realizada comparando-se o espectro de difração de Raios X da amostra, com cartões do J C P D S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para nitretos de ferro.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Inicialmente é analisada uma amostra não nitretada, chamada amostra branca, por metalografia e microdureza. A seguir são apresentados resultados da espessura da camada e microdureza de amostras nitretadas variando-se os parâmetros de tratamento enumerados a seguir: processos de limpeza da amostra; fluxo da mistura gasosa; mistura gasosa; temperatura; resfriamento; tempo e pressão. Em cada experiência são definidas as condições que apresentam a maior espessura da camada nitretada e a maior microdureza. Posteriormente é estudado a importância da geometria da amostra a ser nitretada e finalmente é apresentado a difratometria de Raio-X de uma amostra que apresenta as melhores condições determinadas nos estudos anteriores.

3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.

Antes de expor e analisar os resultados obtidos na nitretação das amostras, foi feita uma análise microestrutural sem tratamento da amostra.

Como pode ser observado pela Figura 3.1 a microestrutura indica a presença de martensita revenida, destacando-se regiões ricas em carbonetos coalescidos, oriundos provavelmente de uma homogeneização inadequada durante a austenitização. Observa-se ainda uma textura típica decorrente da laminação e a presença de austenita retida em teor inferior a aproximadamente 5%. A forma das agulhas de martensita e o tamanho e forma dos carbonetos indicam que o revenido tenha ocorrido provavelmente entre 400 e 450°C, temperaturas onde ocorrem precipitados de carbonetos mistos.



FIGURA 3.1 - Microestrutura de uma amostra não nitretada.

3.2 - ESTUDO DA NITRETAÇÃO EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DA DESCARGA.

3.2.1 - LIMPEZA.

Após o polimento da amostra, são escolhidos vários processos de limpeza:

- Processo 1 - éter de petróleo e submetida a ultrasom durante 5 minutos.

- Processo 2 - decapagem química (solução de aço oxálico com água oxigenada).

- Processo 3 - éter de petróleo em ultrasom e a seguir uma descarga de Argônio nas seguintes condições:

- Temperatura: 330°C

- Pressão: 0,7 Torr

- Fluxo: 0,15 cm³/s

- Tempo: 30 minutos

- Processo 4 - éter de petróleo e a seguir uma descarga de Hidrogênio nas mesmas condições anteriores.

Após essa limpeza a amostra é submetida ao tratamento de nitretação nas seguintes condições:

- Temperatura: 520°C

- Pressão: 3 Torr

- Fluxo: 0,300 cm³/s

- Tempo: 2 horas

- Resfriamento: N₂ Puro

- Mistura do gás: $0,75 N_2 + 0,25 H_2$

Quando realizou-se a decapagem química a amostra escureceu e não foi observado a formação da camada branca. Como observado na tabela IV a microdureza obtida na amostra tratada com o processo de limpeza 2 é da ordem 800 HV, que é a dureza do Nitreto de Ferro. Observa-se ainda que as limpezas com éter de petróleo e ultrasom ou com descarga de Argônio ou de Hidrogênio apresentaram resultados semelhantes tanto na espessura da camada branca como na microdureza. Tais durezas são nitidamente superiores a dureza do Nitreto de Ferro, o que indica que a camada de composto formado é diferente do Nitreto de Ferro (Fe_4N ou $Fe_{2-3}N$).

Processo de Limpeza	Espessura C. Branca (μm)	Espessura C. Difusão (μm)	Microdureza (HV) a $6 \mu m$
1	13	N.M.	1.140
2	—	30	800
3	15	N.M.	1.140
4	13	N.M.	1.140

TABELA IV -Processos de limpeza, espessura da camada branca e espessura da camada difusão e microdureza. (N.M. -Não Medida).

Optou-se pela limpeza de éter de petróleo e ultrasom, posteriormente com descarga de Argônio, por precaução, já que o Argônio sendo inerte e por ser mais

pesado do que o Hidrogênio é mais eficiente na limpeza da superfície.

3.2.2. - FLUXO.

Afim de verificar a influência de impurezas que podem degasar das paredes da câmara de nitretação ou da amostra durante o tratamento foi realizado um estudo em função do fluxo de gás. Este estudo foi realizado nas seguintes condições de descarga:

- Fluxo: 0 à 1,2 cm³/s
- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrasom + Descarga de Argônio
- Temperatura: 520° C
- Pressão: 3 Torr
- Tempo de Nitretação: 1 hora
- Mistura do gás: 0,90 N₂ + 0,10 H₂
- Resfriamento: N₂ Puro

O gráfico apresentado na figura 3.2 apresenta a espessura da camada branca em função do fluxo de gás. Pode-se observar que a espessura da camada, cresce com o aumento do fluxo, até 0,6 cm³/s, mantendo-se constante após este valor. Essa variação é atribuída a presença de impurezas, provavelmente oxigênio e vapor de água, que dificultam a formação de nitretos de ferro. A quantidade de impurezas que desorvem das paredes do reator ou da amostra sendo constante, a medida que se aumenta o fluxo da mistura

N_2/H_2 diminua a proporção de impurezas. Um cálculo aproximado, considerando uma pressão terminal na bomba de 10^{-3} Torr com uma velocidade de bombeamento de $8 \text{ m}^3/\text{h}$ (velocidade da bomba) permite encontrar um fluxo ϕ da ordem de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ CNTP.

$$\phi = \frac{8 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot 760} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Para um fluxo de $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$ CNTP de mistura, e admitindo-se que a principal impureza seja o ar (20% de O_2) teríamos a seguinte relação:

$$\frac{[O_2]}{[Mistura]} = \frac{0,2 \times 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}}{0,6 \text{ cm}^3/\text{s}} = 10^{-3} = 0,1 \%$$

Desta forma podemos supor que impurezas de Oxigênio em proporções superiores a 0,1% prejudica a formação da camada nitretada. Tal fato está coerente com medidas recentes realizadas por H. Michel [32] que mostram que com proporção de $4 \cdot 10^{-3}$ (0,4%) de O_2 é detectado a presença de óxidos na superfície da amostra (Fe_3O_4). Desta forma escolhemos então um fluxo de $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$ o que permite eliminar o efeito de impurezas da câmara de nitretação ou da amostra com menor gasto da mistura gasosa.

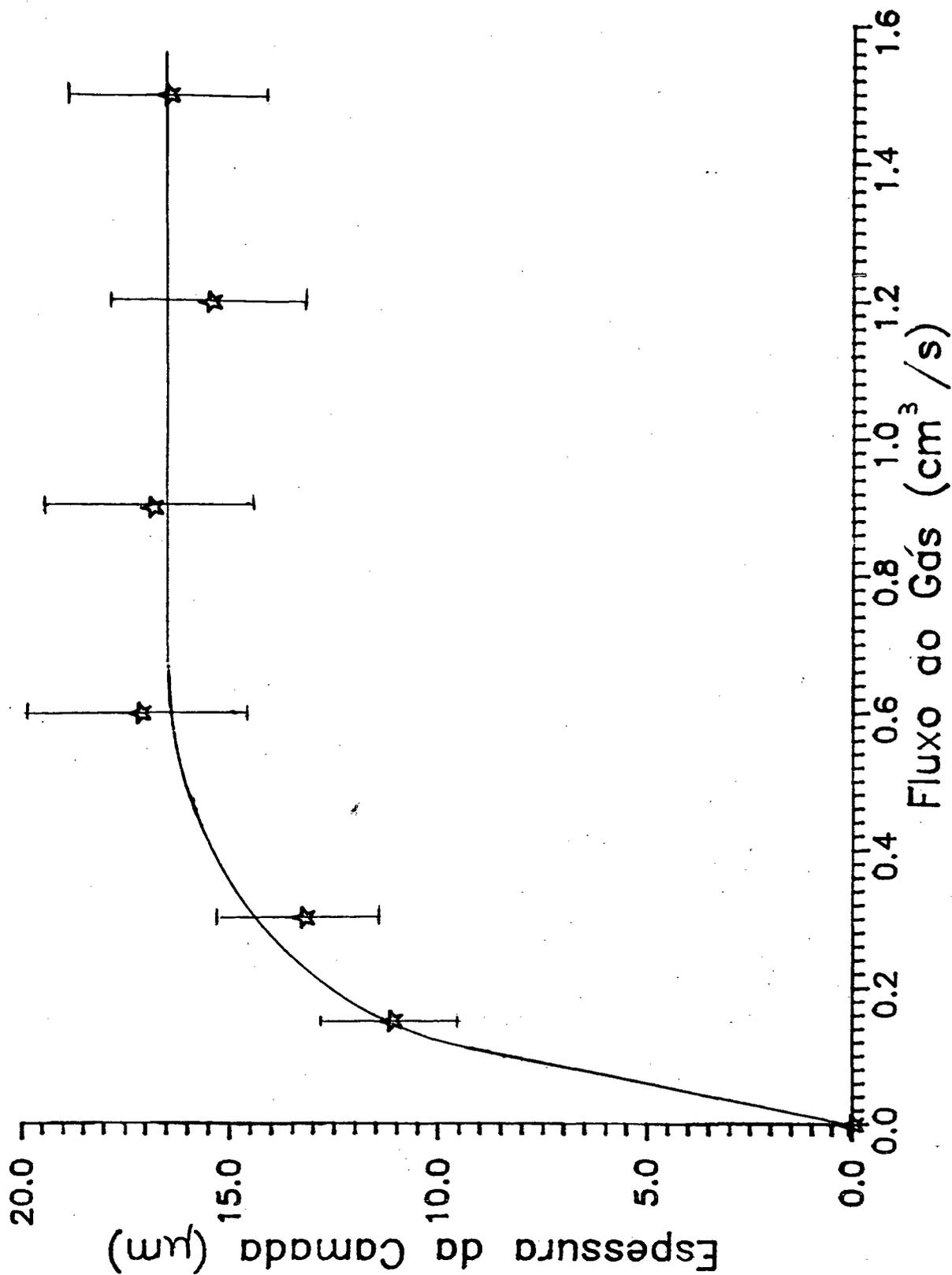


FIGURA 3.2 - Evolução da camada branca em função do fluxo da mistura gasosa nas condições: $0,90\text{N}_2 + 0,10\text{H}_2$, 2 horas a 520°C .

3.2.3 - MISTURA DOS GASES.

Tendo definido o processo de limpeza e o fluxo da mistura, é mostrado nesta seção um estudo sobre a influência da mistura gasosa sobre a formação da camada. A proporção de Hidrogênio na mistura gasosa varia de zero a 0,75 e as condições utilizadas para a nitretação são:

- Mistura: 0,25 à 1% de Nitrogênio
- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrasom + Descarga de Argônio

- Temperatura: 520°C
- Pressão: 3 Torr
- Tempo: 2 horas
- Fluxo: 0,6 cm³/s
- Resfriamento: N₂ puro

Na figura 3.3 observa-se que a espessura da camada branca aumenta com o aumento da proporção de N₂ na mistura, o que já foi evidenciado em estudos realizados por outros autores [4]. A espessura da camada é medida com uma precisão de 0,3 μm. No entanto, a espessura da camada formada depende principalmente da precisão na medida da composição da mistura e da medida da temperatura, fazendo com que ocorra uma dispersão na espessura da camada formada. Esta dispersão é discutida no apêndice e é avaliada em 15%.

Na tabela V são apresentados perfis de microdureza de amostra nitretadas mostrando que a

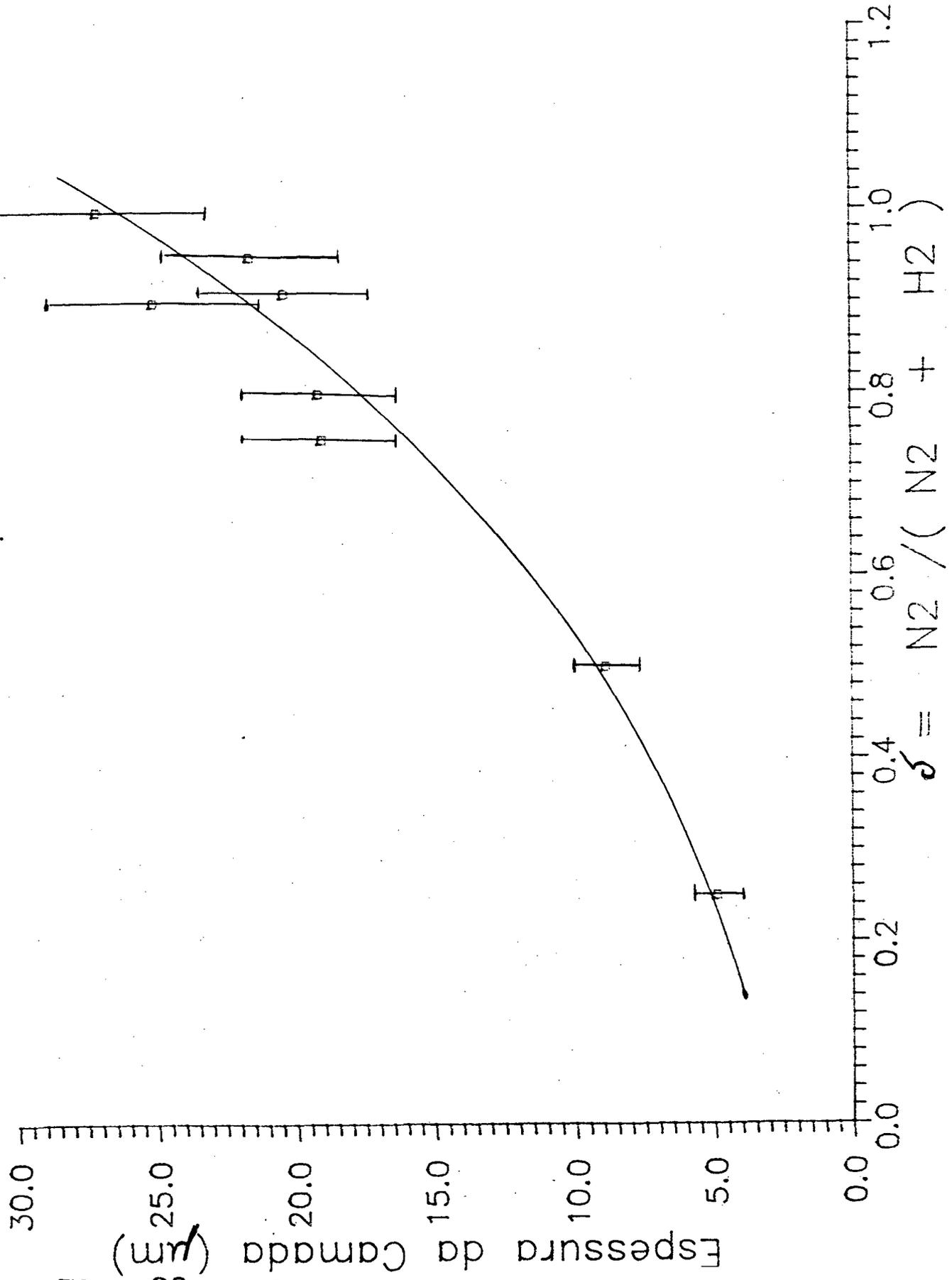


FIGURA 3.3 - Evolução da camada branca em função da concentração de Nitrogênio na mistura, nas condições T=520°C, 2 horas e 0,6 cm²/s.

microdureza na camada branca não muda com a proporção de Nitrogênio na mistura. Para $\delta = 0,25$ ($\delta = N_2 / (N_2 + H_2)$) a camada branca sendo da ordem de $5 \mu\text{m}$ e a marca da ponteira do microdurômetro de $6 \mu\text{m}$ para uma microdureza de 1100 HV, a medida não pode ser feita. Nota-se ainda que após a camada branca a microdureza continua alta até uma profundidade de pelo menos $100 \mu\text{m}$ indicando claramente a existência de uma zona de difusão.

Profundidade	Microdureza [HV]			
	$\delta = 0,25$	0,50	0,90	1,00
5,7 μm	—	1.140	1.140	—
10,0 μm	—	748	1.140	1.140
20,0 μm	622	—	1.140	1.140
27,0 μm	—	580	560	580
100,0 μm	405	504	526	580
Centro -20gf	252	290	286	286
1000 gf	269	269	258	254

TABELA V - Perfil de microdureza em função da concentração de Nitrogênio para uma nitretação de 2 horas.

Os resultados obtidos com mistura rica em nitrogênio ($\delta = 0,9$ e 1) mostram que além da existência da

camada de difusão, a camada branca é maior. Porém, A. B. Brand [24] mostra que quando se coloca 10 a 30 % de Hidrogênio na mistura gasosa, a tensão aplicada ao catodo necessária para alcançar a temperatura desejada é menor. A introdução de 10 % de Hidrogênio permite assim diminuir os riscos de entrar em regime de arco, e logo escolhemos a mistura $\delta = 0,9$ para realizar nossos estudos.

3.2.4 - TEMPERATURA.

A temperatura é um parâmetro fundamental para o processo. Neste item é estudado a influência da temperatura de nitretação na espessura e microdureza da camada. As condições experimentais utilizadas são as seguintes:

- Temperatura: 400 à 600°C
- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrassom + Descarga de Argônio
- Pressão: 3 Torr
- Fluxo: 0,6 cm³/s
- Mistura: 0,90 N₂ + 0,10 H₂
- Tempo de Nitretação: 2 horas
- Resfriamento: N₂ Puro

Na figura 3.4 é apresentado os resultados obtidos para a espessura da influência da camada branca em função da temperatura. A 600°C, a camada branca desaparece quase que totalmente, sendo observada uma camada escura

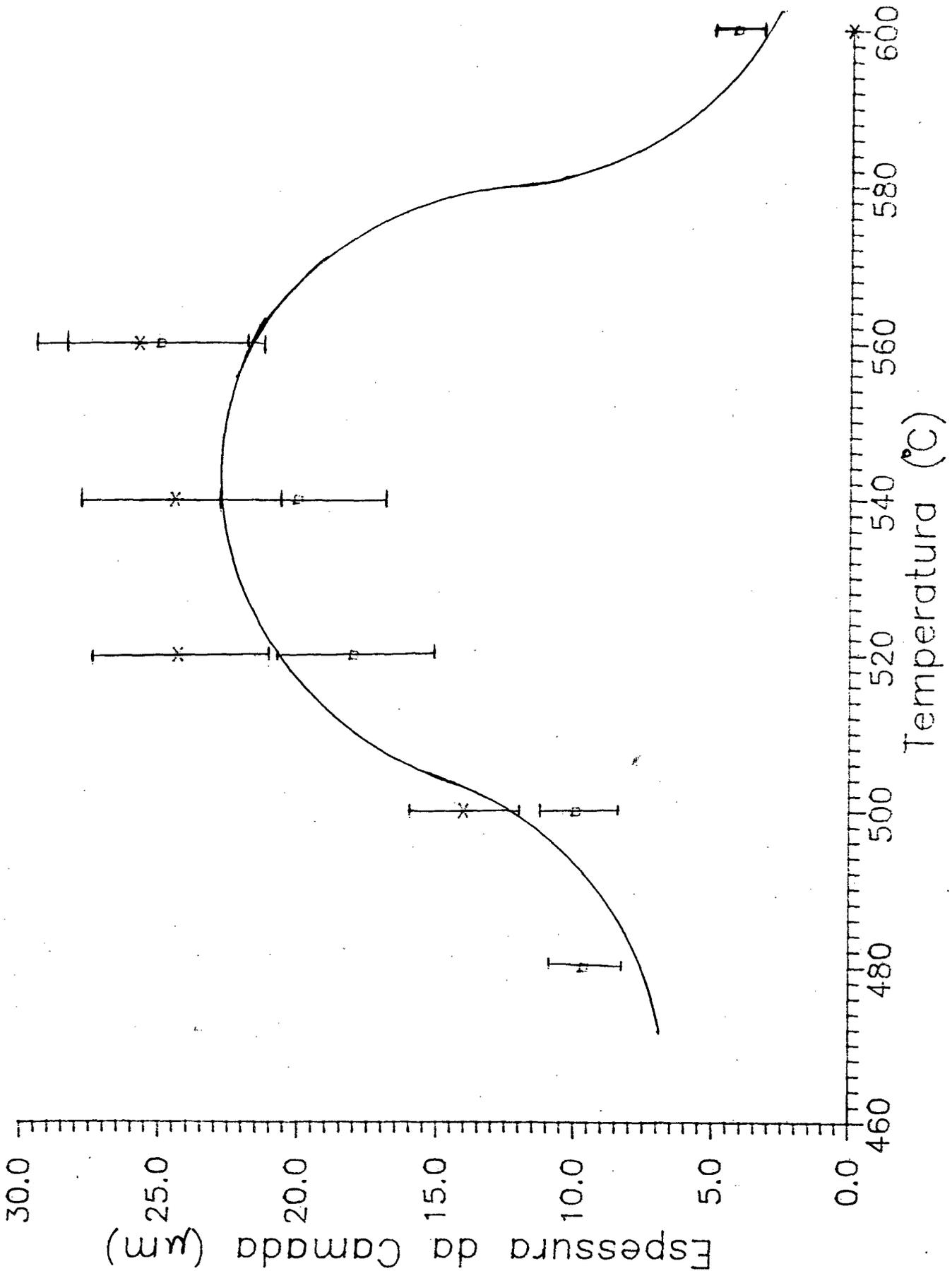


FIGURA 3.4 - Evolução da camada branca em função da influência da temperatura, com fluxo $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$, $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$ durante 2 horas.

constituída de uma mistura de nitretos provavelmente com nitroferrita [4]. A 400°C a camada não foi observada na metalografia e entre 520°C e 560°C encontramos uma camada branca de espessura aproximadamente constante (da ordem de 20 μm). A dispersão da espessura da camada discutida no apêndice é da ordem de 15 %. Através da tabela VI podemos observar que a 440°C e 600°C mesmo não tendo sido encontrada a camada branca ocorreu a nitretação comprovada pelo perfil de microdureza. De 520°C a 560°C tanto a espessura como o perfil de microdureza são semelhantes podendo-se trabalhar com proveito neste intervalo de temperatura.

Temperatura °C	Microdureza [HV]				
	440	520	540	560	600
Profundidade (μm)					
Camada	—	1140	1140	1140	—
30	750	560	730	720	740
50	650	530	—	510	540
100	—	500	550	—	—
150	—	—	—	510	350
200	340	310	510		
Centro	285	270	280	300	280

Tabela VI - Perfil de microdureza HV 20 gf, variando a temperatura da amostra.

Tendo-se realizado uma análise da microestrutura de uma amostra nitretada a uma temperatura de 520°C durante 2 horas, observa-se uma evolução do processo de revenido. Observa-se que as agulhas de martensita sofreram arredondamento, o teor de austenita retida foi sensivelmente reduzido e a estrutura não mais apresenta textura de laminação. Pela figura 3.5 observa-se junto a camada nitretada uma microestrutura típica de coalescimento, ou seja, ferrita poligonal de granulação bastante fina e cementita esferoidal.

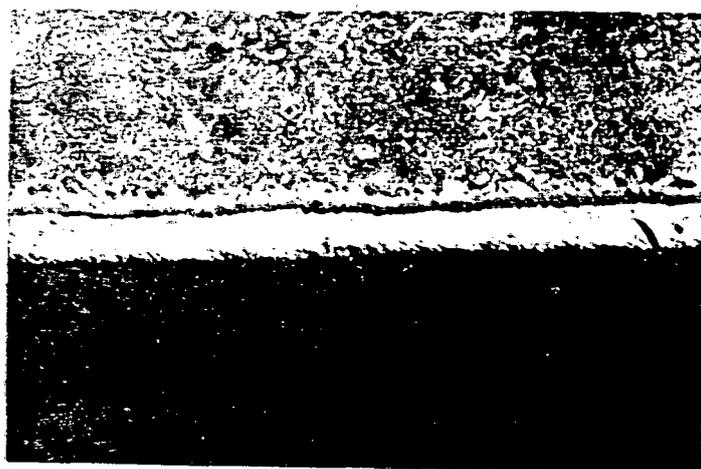


FIGURA 3.5-Microestrutura de uma amostra nitretada a 520°C , com $\delta = 0,90$, durante 2 horas, com fluxo $0,60\text{cm}^3/\text{s}$.

3.2.5. - RESFRIAMENTO.

Afim de verificar a influência do resfriamento nas amostras nitretadas vários tipos de resfriamentos da amostra são analisados, sejam:

- Resfriamento em Nitrogênio.
- Resfriamento a vácuo.
- Resfriamento no ar

As condições de tratamento são as seguintes:

- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrasom + Descarga de Argônio
- Temperatura: 560°C
- Fluxo: 0,6 cm³/s
- Tempo de Nitretação: 2 horas
- Pressão: 3 Torr
- Mistrura: 0,90 N₂ + 0,10 H₂

Observando a figura 3.6 e a tabela VII podemos concluir que não ocorre mudança significativa tanto

Resfriamento	Ar	N ₂ Puro	Vácuo
Espessura da Camada (μm)	28,00	25,00	26,00

TABELA VII - Espessura da camada branca em função do resfriamento.

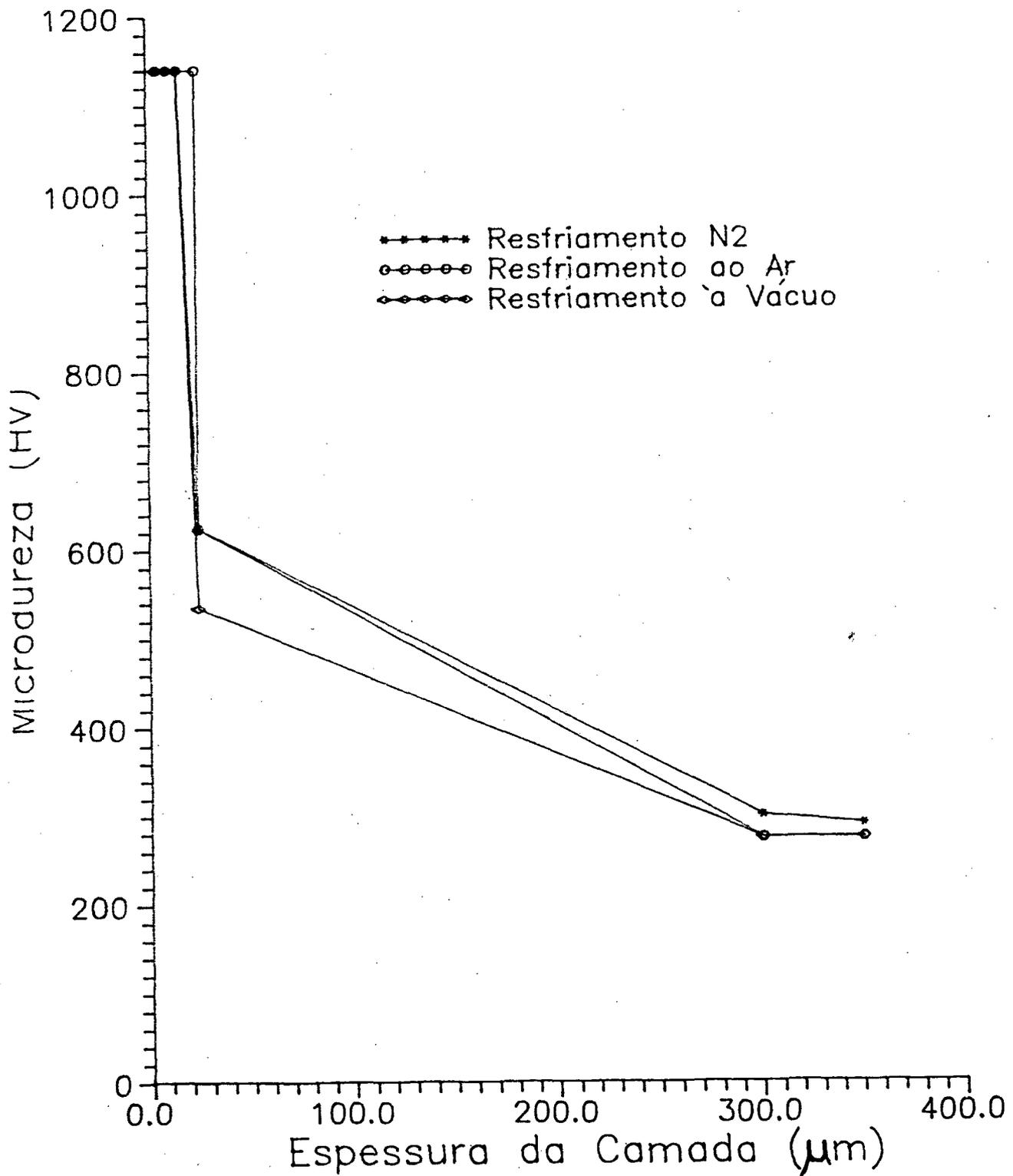


FIGURA 3.6 - Espessura da camada em função da microdureza através de diversos resfriamentos.

3.2.6. - TEMPO.

As características da camada nitretada são estudadas variando-se o tempo de nitretação de 15 min até 4 horas. O tratamento de nitretação foi realizado nas seguintes condições:

- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrasom + Descarga de Argônio
- Temperatura: 560°C
- Fluxo: 0,6 cm³/s
- Pressão: 3 Torr
- Resfriamento: N₂ Puro
- Mistura do gás: 0,90 N₂ + 0,10 H₂

Na figura 3.7 é mostrado a evolução da espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo. A variação linear com a raiz quadrada do tempo está de acordo com os resultados obtidos por outros autores, em aços ligas contendo elementos que possuem grande afinidade com o nitrogênio [25, 32]. A extrapolação da reta para t=0 mostra que a camada começa com uma espessura da ordem de 6 μm, o que corresponde a nitretação feita durante o tempo de subida.

Na tabela VIII é mostrado o perfil de microdureza das amostras em relação ao tempo de tratamento. Não ocorre mudança na medida de microdureza da camada branca, apresentando o mesmo valor em todas as amostras nitretadas.

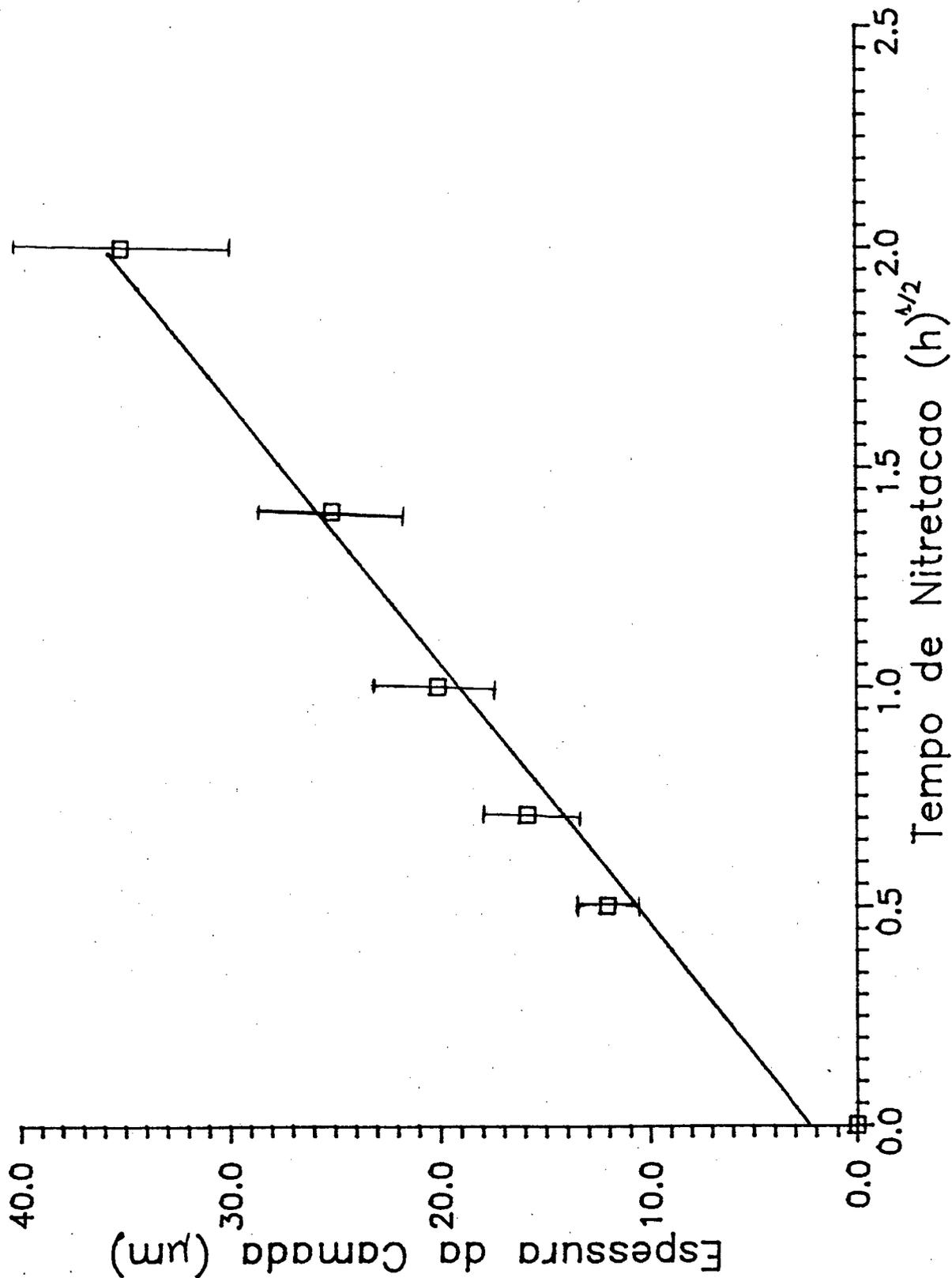


FIGURA 3.7 - Evolução da espessura da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo.

Tempo Distância	Microdureza [HV]		
	1 hora	2 horas	4 horas
5 μm	1.140 HV	1.140 HV	1.140 HV
20 μm	—	1.140 HV	1.140 HV
30 μm	630 HV	720 HV	1.140 HV
50 μm	510 HV	510 HV	510 HV
100 μm	400 HV	510 HV	510 HV
300 μm	300 HV	285 HV	280 HV
Espessura da camada	20 μm	26 μm	35 μm

TABELA VIII - Perfil de microdureza em função do espaço de tempo percorrido para o tratamento.

Escolhemos trabalhar com um tempo de nitretação de 2 horas, pois encontramos uma camada da ordem de 25 μm na qual obtem-se um controle melhor da microdureza.

3.2.7. - PRESSÃO.

Trabalhos de vários autores feitos a pressão variando entre 1 a 10 Torr [2, 26, 33], nos motivou a fazer um estudo das características das camadas nitretadas em função da pressão da descarga. As pressões escolhidas são de 1,5, 3,0, e 6,0 Torr em amostras planas em condições de nitretação abaixo ilustradas.

- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrassom + Descarga de Argônio

- Mistura: $0,75 \text{ N}_2 + 0,25 \text{ H}_2$

- Fluxo: $0,600 \text{ cm}^3/\text{s}$

- Temperatura: 500°C

- Tempo de Nitretação: 1 hora e Resfriamento: N_2 Puro

Na tabela IX é mostrado através da medida da espessura da camada branca para diversos valores de pressão que os resultados encontrados estão dentro da dispersão das medidas obtidas em diversas fornadas como comentado no apêndice. Pode-se concluir então que a camada branca é pouco dependente da pressão.

Pressão (Torr)	Espessura da Camada (μm)
1,50	$17,50 \pm 2,60$
3,00	$15,00 \pm 2,30$
6,00	$13,50 \pm 2,00$

TABELA IX - Medida da espessura da camada branca de uma amostra plana a 500°C com pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.

3.3 - NITRETAÇÃO DE UMA AMOSTRA COM GEOMETRIA ÔCA.

Estudos recentes realizados por Kwon [34] na nitretação de amostra com furos, mostram as limitações do processo por causa de instabilidades da descarga D.C. e da própria formação da descarga no furo dependendo do seu diâmetro. O efeito de uma geometria ôca é transformar a descarga anormal em descarga de catodo ôco (H.C.D) [34]. A H.C.D. produz uma ionização maior e portanto um aquecimento maior do gás no furo. A medida da temperatura rotacional T_R que é igual a temperatura do gás T_g e do catodo T_K [24] é feita através da espectroscopia óptica de emissão.

Trabalha-se com amostras de 6 mm de espessura com furo de 8 mm de diâmetro na amostra com 23 mm de diâmetro total. As pressões escolhidas para a nitretação são: 1,5, 3,0 e 6,0 Torr. As condições de tratamento são:

- Limpeza: Éter de Petróleo e Ultrasom + Descarga de Argônio
- Temperatura do termopar T_K : 500°C
- Fluxo: 0,6 cm³/s
- Mistura do gás: 0,75 N₂ + 0,25 H₂
- Resfriamento: N₂ puro
- Tempo: 1 hora

Para verificar a validade da medida da temperatura do gás mediu-se por espectroscopia de emissão a temperatura rotacional em uma amostra plana. Pode-se

observar pela tabela X que a temperatura rotacional do gás é igual a temperatura do substrato, ou seja $T_k = T_R = T_g$.

Pressão (Torr)	T_k (°C)	T_R (°C)
1,5	500	510 ± 40
3,0	500	520 ± 40
6,0	500	540 ± 40

TABELA X - Medidas de temperatura rotacional de uma amostra plana com pressão de 1,5, 3,0 e 6,0 Torr.

Para verificar o efeito de catodo ôco, mediu-se a seguir a temperatura rotacional recolhendo-se com uma lente a luz proveniente do centro do furo da amostra que é focalizada na fenda de entrada do monocromador. Nas figuras 3.8 e 3.9 é mostrado o espectro de emissão de uma amostra plana e de uma amostra com furo e na figura 3.10 e 3.11 o gráfico $\ln I(N)/N$ em função de $N(N+1)$ que permite calcular a temperatura rotacional.

Na tabela XI observa-se que a temperatura rotacional T_R é independente da pressão, e que a temperatura do gás medida dentro do furo tem um aumento de aproximadamente 250°C acima da temperatura do substrato com uma precisão de mais ou menos 40°C. Esse aumento de temperatura na amostra comprova que no furo tem-se uma descarga de catodo ôco.

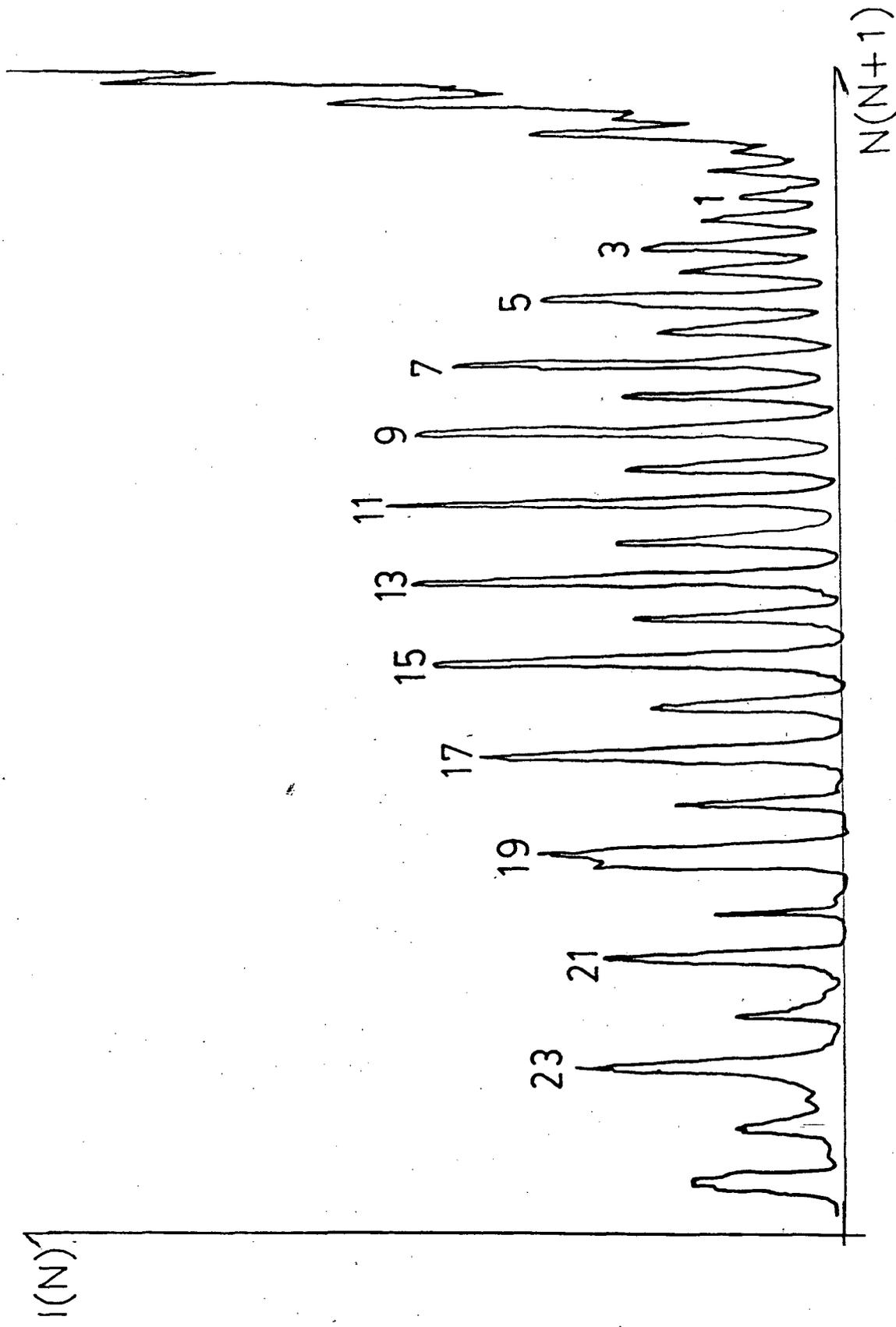


FIGURA 3.8 - Espectro rotacional do 1^o-sistema negativo do Nitrogênio de uma amostra plana a 6,0 Torr.

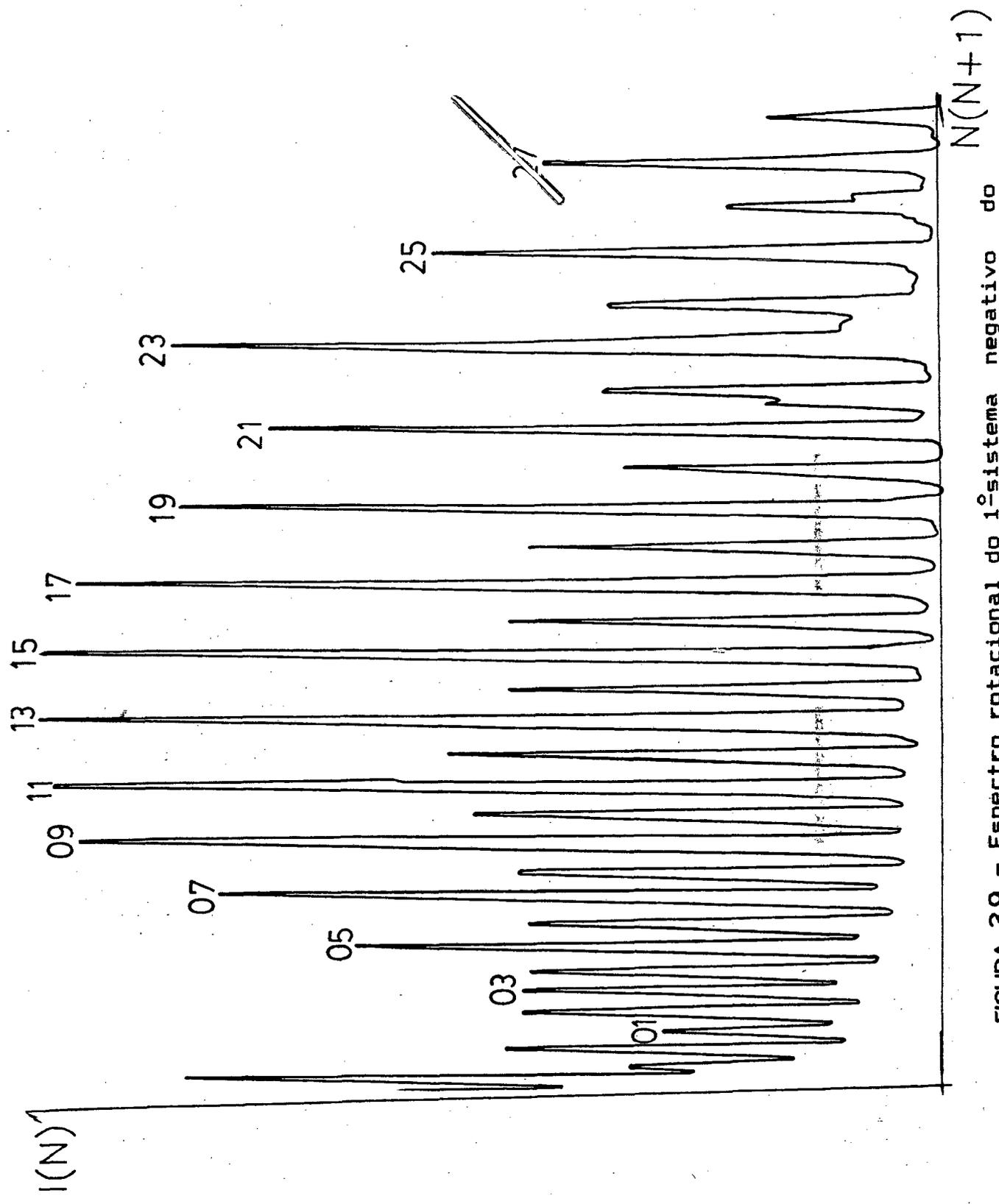


FIGURA 3.9 - Espectro rotacional do 1º sistema negativo do Nitrogênio de uma amostra com furo a 1,5 Torr.

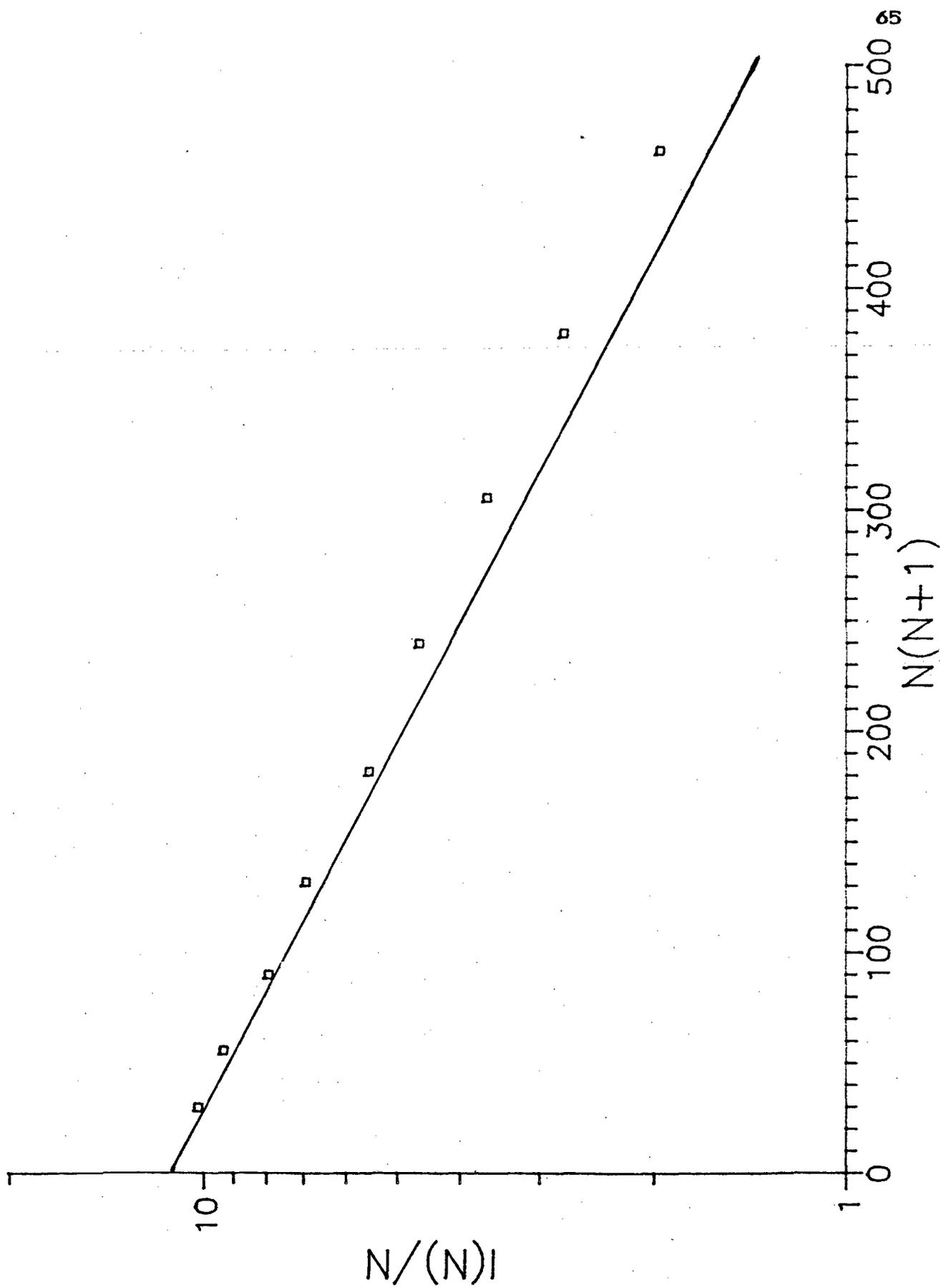


FIGURA 3.10 - Gráfico de $\ln \frac{N(N+1)}{N}$ em função de $N(N+1)$ a pressão de 6,0 Torr de uma amostra plana.

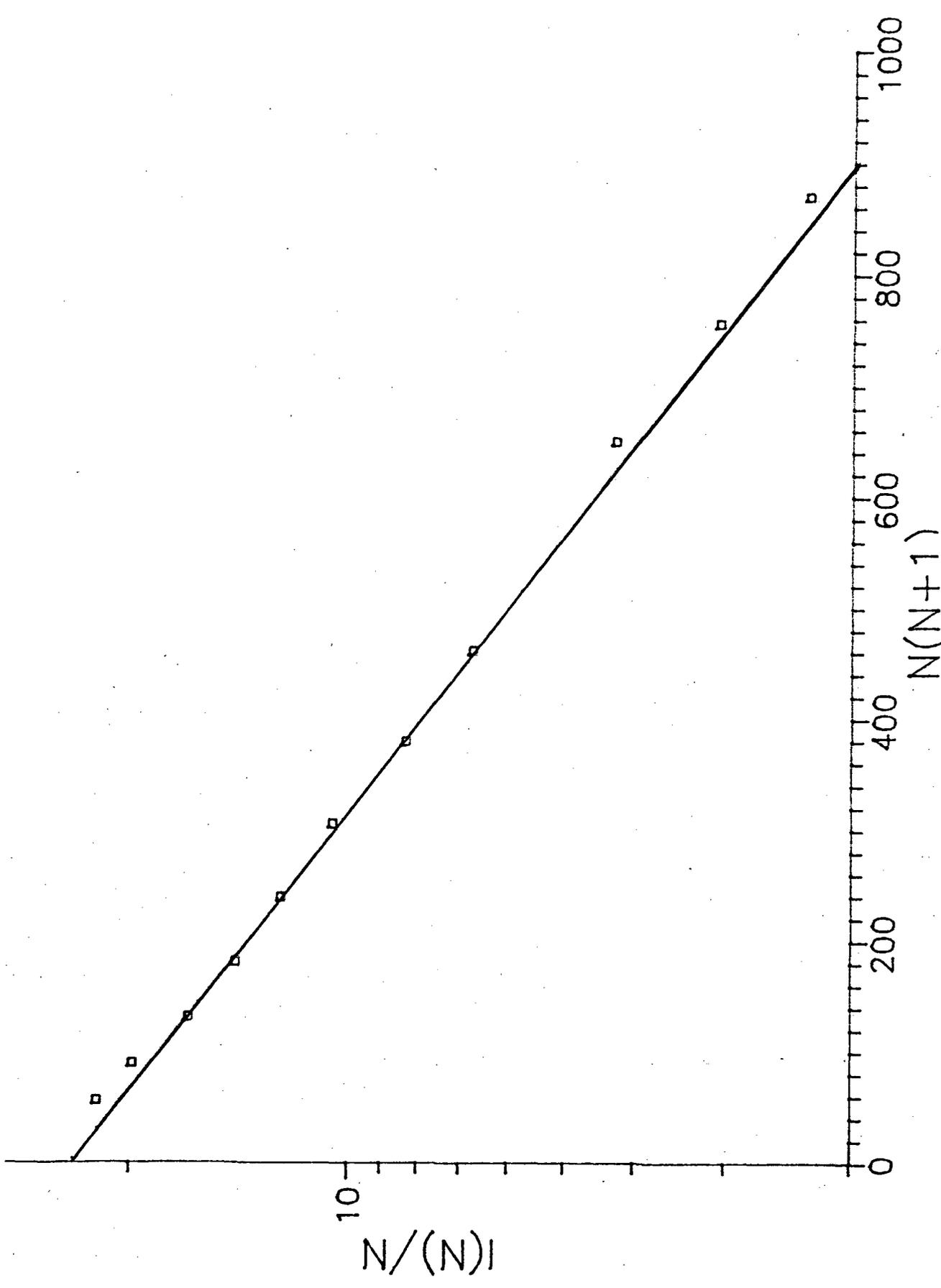


FIGURA 3.11 - Gráfico de $\ln I(N)/N$ em função de $N(N+1)$ a pressão de 1,5 Torr de uma amostra com furo.

Pressão (Torr)	T_k ° (C)	T_R ° (C)
1,5	500	750 ± 40
3,0	500	730 ± 40
6,0	500	770 ± 40

Tabela XI - Medida da temperatura rotacional em amostras com furo a pressão de 1.5, 3.0 e 6.0 Torr.

As medidas de espessura da camada branca apresentadas na tabela XII mostram que para pressões de 1.5 e 3.0 Torr, a espessura da camada dentro do furo é menor do que a espessura da camada branca fora do furo, enquanto que a 6 Torr a camada interna aumenta sensivelmente. Outro fato importante a notar é a existência da camada branca, apesar da temperatura do gás ser bem acima da temperatura de 600°C onde não se obtém mais camada branca. É possível que esta última observação possa ser explicada considerando que o metal por ser melhor condutor térmico que o gás permita que a temperatura da superfície dentro do furo não esteja mais em equilíbrio com a temperatura do gás, como ilustrado na figura 3.12.

Pressão (Torr)	C.B. Interna (μm)	C.B. Externa (μm)	Microdureza (HV)
1,5	11,0	17,5	1.140
3,0	12,0	15,0	1.140
6,0	22,0	13,5	1.140

TABELA XII -Espessura da camada branca interna e externa e medida de microdureza a pressão de 1.5,3.0 e 6.0 Torr.

É provável que exista um gradiente de temperatura entre a superfície interna e externa cuja temperatura é de 500°C . O aumento de temperatura na superfície interna não é grande o suficiente para impedir a formação da camada branca, e é possível que o gradiente da temperatura aumente com a diminuição da pressão. De fato a pressões mais baixas de 1,5 e 3,0 Torr o livre percurso médio dos ions sendo maior, os ions e as moléculas chegam ao catodo com maior energia aquecendo mais a superfície interna, que poderia alcançar uma temperatura superior a 560°C , quando a espessura da camada começa a decrescer. A pressão de 6 Torr, como o número de colisões na bainha catódica aumenta, a energia das partículas pesadas (ions e moléculas), é menor e o aumento de temperatura da superfície interna sendo menor alcança por exemplo 540°C , o que justificaria o aumento da espessura da camada branca no furo. Para concluir este estudo ficou provado que é possível nitretar a parte interna e externa de uma amostra com furo,

ficando como sugestão de trabalho um estudo mais aprofundado de uma geometria ôca.

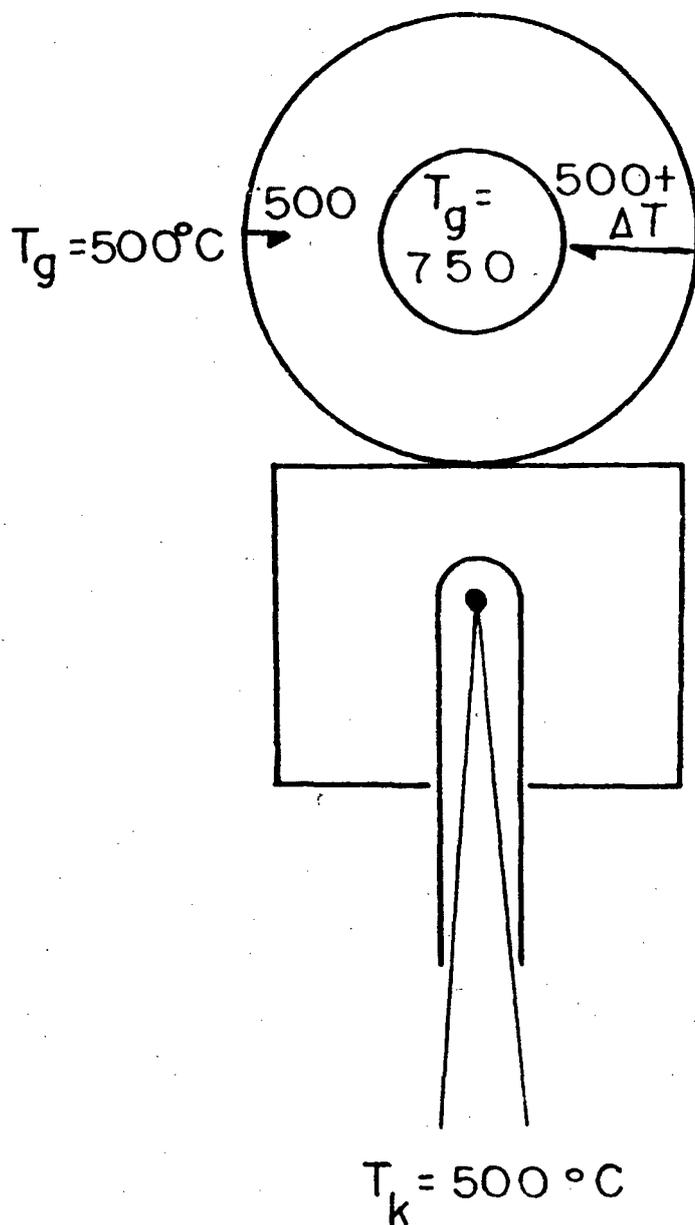


FIGURA 3.12 - Esquema da medida de temperatura do gás e do termopar em uma amostra com furo

3.4 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A COMPOSIÇÃO DA CAMADA COMPOSTA.

As medidas encontradas de microdureza da camada branca (composta) foram da ordem de 1.140 HV, sendo significativamente superior a microdureza do nitreto de ferro nas fases ϵ e γ' (Fe_{2-3}N e Fe_4N) que é da ordem de 800 HV. Uma análise da camada por difratometria de Raio-X, apresentada na figura 3.13, evidencia as fases γ' (linha 4) e ϵ (linhas 1 e 7). As linhas 2, 6 e 8 são coincidentes para ambas as fases.

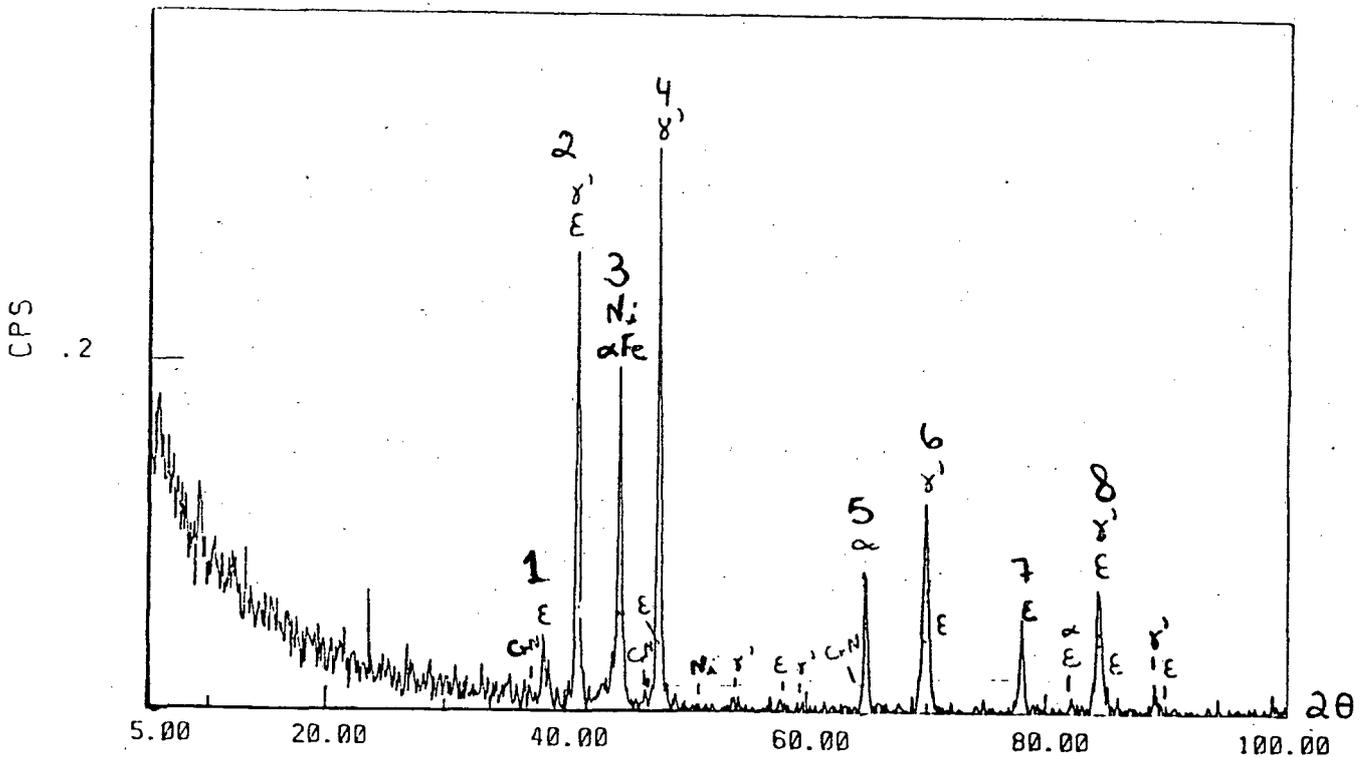


FIGURA 3.13 - Difratograma de raio-X de uma amostra nitretada a 520°C, $0,90\text{N}_2 + 0,10\text{H}_2$, 2 horas com fluxo $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Na figura 3.14 pode-se observar que os resultados obtidos por Spalvins [8] em aço 4340 mostram uma microdureza na superfície da ordem de 800 HV e para o aço inox 316 (0,06% C, 17,7% Cr, 1,8% Mn, 0,02% P, 0,5% Si, 11,8% Ni e 2,7% Mo) um perfil da ordem de 1000 HV. A elevada microdureza do aço inox 316 é atribuída a formação de nitretos mistos na fase γ' $(Fe, Cr, Ni, Mo)_4N$ ou ϵ $(Fe, Cr, Ni, Mo)_{2-3}N$ proveniente de tensões na microestrutura da camada [35, 36, 37]. No nosso caso é possível que a microdureza elevada (1140 HV) deva-se a formação de nitretos complexos. Considerando que na temperatura de revenido ($\sim 450^\circ C$) da nossa amostra existe provavelmente carbonetos mistos precipitados, durante a nitretação, é possível que esses carbonetos mistos dêem lugar a formação de carbonitretos mistos, citados por B. Edenhofer [38, 39], em aço contendo 0,32% C, 3% Cr, 1% Mo e 0,3% V. Esses carbonitretos mistos devem produzir na camada grandes tensões podendo explicar a elevada microdureza obtida.

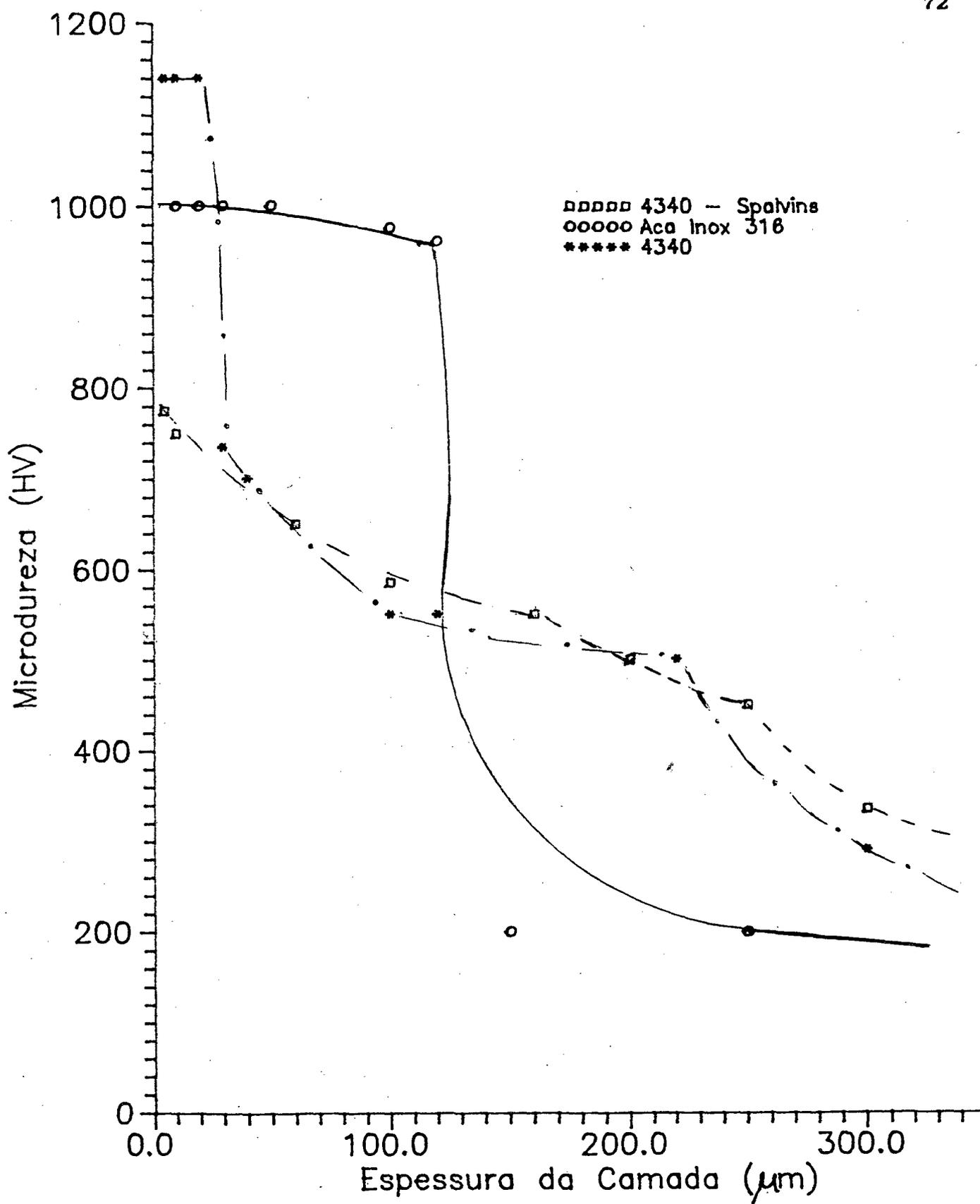


FIGURA 3.14 - Perfil de microdureza em função da espessura da camada aço Inox 316 e aço 4340 nitretados por Spalvins e aço 4340 nitretada

CONCLUSÃO

O estudo da camada branca de amostras de aço A.B.N.T. 4340 nitretados por plasma mostra que os principais parâmetros da descarga a serem controlados são: o fluxo e a composição da mistura gasosa, a temperatura da amostra e o tempo de tratamento. Outros parâmetros tais como a pressão da descarga (1,5 a 6 Torr), ou do tipo de resfriamento da amostra não tem influência significativa na formação da camada branca. Os diversos processos de limpeza da amostra, antes da nitretação, também não mostram variação na espessura ou dureza da camada branca, executando o processo de limpeza química onde foi observado somente uma camada preta de microdureza de 800 Hv, enquanto na camada branca ela é de 1140 Hv.

Entre os parâmetros que influenciam a formação da camada branca podemos destacar que para uma mistura gasosa de $0,9 \text{ N}_2 + 0,1 \text{ H}_2$, o fluxo da mistura deve ser de pelo menos $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$ afim de eliminar a influência de impurezas na descarga. O estudo da camada nitretada em função da mistura gasosa mostra que a espessura da camada cresce com a proporção de Nitrogênio. É mostrado também que em mistura de $0,9 \text{ N}_2 + 0,1 \text{ H}_2$ a espessura da camada branca tem um valor máximo, aproximadamente constante ($20 \mu\text{m}$ em duas horas de nitretação). Este resultado mostra que mesmo tendo um gradiente de temperatura no reator de $\pm 20^\circ \text{C}$, em torno de uma temperatura

de tratamento de 540°C, é possível obter uma camada nitretada uniforme. E finalmente para duração de nitretação até quatro horas é mostrado que a espessura da camada é linear com a raiz quadrada do tempo.

As medidas de difractometria de R.X. mostram que a camada branca é formada por uma mistura de fases ϵ e γ' do Nitreto de Ferro. No entanto a microdureza medida na camada de 1150 Hv, significativamente maior do que a dureza do Nitreto de Ferro na fase ϵ ou γ' tipicamente da ordem de 800 Hv, indica que há formação de uma fase mais complexa possivelmente de Nitretos mistos devido a existência de Cromo e Molibdênio no aço que geram tensões na rede cristalina e assim aumentam a microdureza.

APÊNDICE

DISPERSÃO DA CAMADA

Através do estudo da espessura da camada branca em função dos parâmetros da descarga vimos que a mudança da espessura é função principalmente da temperatura e da mistura gasosa além do tempo. Como a medida do tempo de nitretação é preciso, a dispersão é devida a variação de temperatura e variação da concentração de mistura gasosa.

No capítulo II é mostrado que a variação da concentração gasosa é em torno de $\pm 2,5\%$ de N_2 , enquanto que para a temperatura a variação é em torno de $\pm 5^\circ C$.

Considerando os resultados do item 3.2.3 e 3.2.4 do capítulo III podemos avaliar que, por exemplo, a uma concentração de $90\% N_2 + 10\% H_2$, uma temperatura de $560^\circ C$, com fluxo de $0,6 \text{ cm}^3/s$ e um tempo de nitretação de 2 horas, levando-se em conta a imprecisão do medidor tipo Bourdon, pode-se ter na câmara de nitretação uma variação de $87,5\% N_2$ ou então $92,5\% N_2$. Como a camada encontrada é da ordem de $21 \mu m$ e pela observação da figura 4.1 pode-se deduzir que a dispersão da medida é de $\pm 1 \mu m$, já que a camada branca varia de $22 \mu m$ a $20 \mu m$.

Para uma temperatura de $520^\circ C$, com uma concentração de $90\% N_2 + 10\% H_2$, com fluxo de $0,6 \text{ cm}^3/s$, e um tempo de tratamento de 2 horas, encontra-se uma camada da

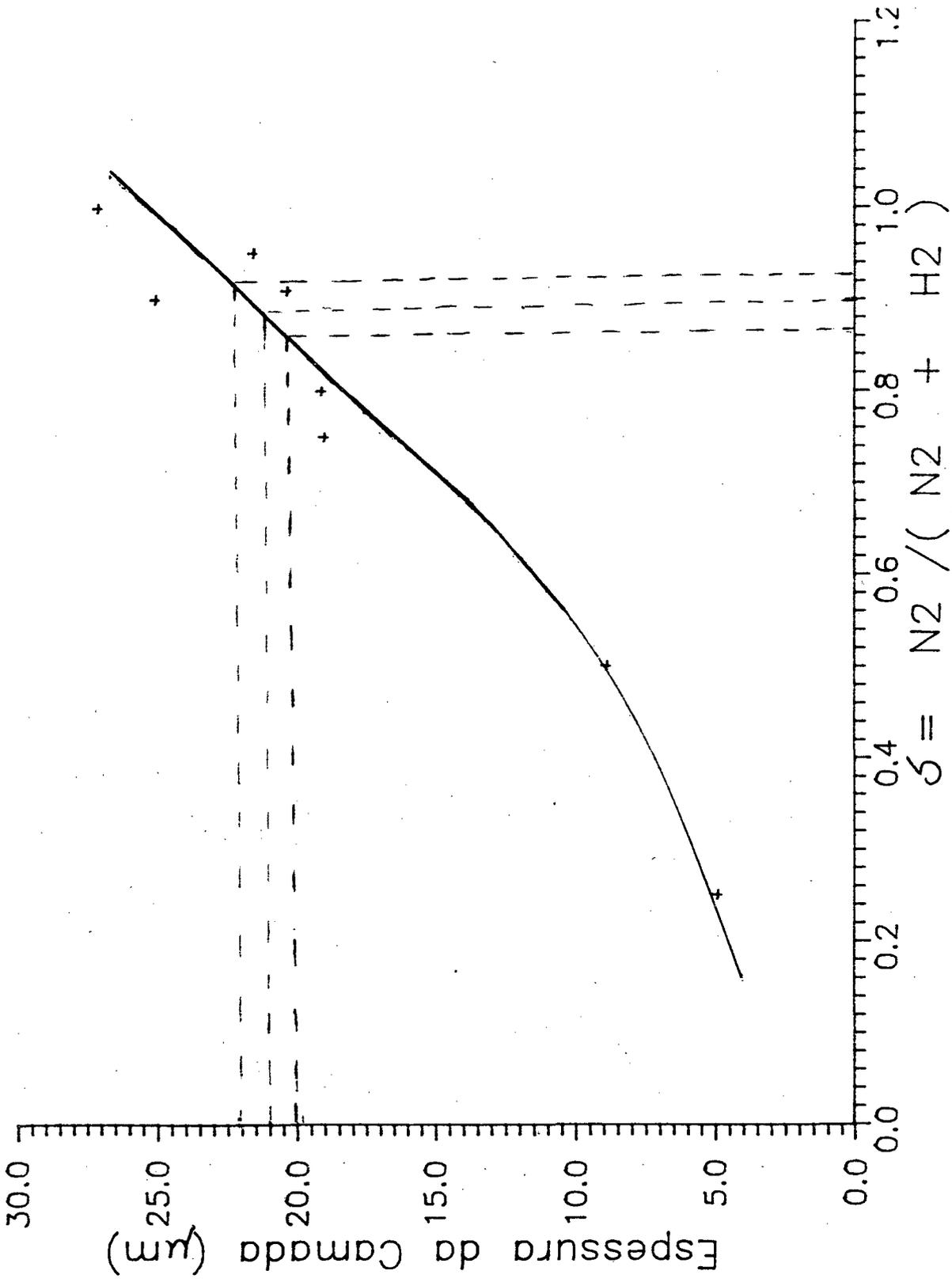


FIGURA 4.1 -Evolução da camada branca em função da concentração de Nitrogénio na mistura, nas condições $T=520^\circ\text{C}$, 2 horas e $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$.

ordem de $21,5 \mu\text{m}$.

Considerando um erro de 5°C na medida da temperatura, pode-se deduzir da figura 4.2 que a camada branca varia de $18,5 \mu\text{m}$ a $22,5 \mu\text{m}$ ou seja uma dispersão de $\pm 2 \mu\text{m}$. A dispersão total proveniente da imprecisão na composição da mistura, e da medida da temperatura é então de $3 \mu\text{m}$ para uma espessura de camada de $21 \mu\text{m}$ ou seja 15%.

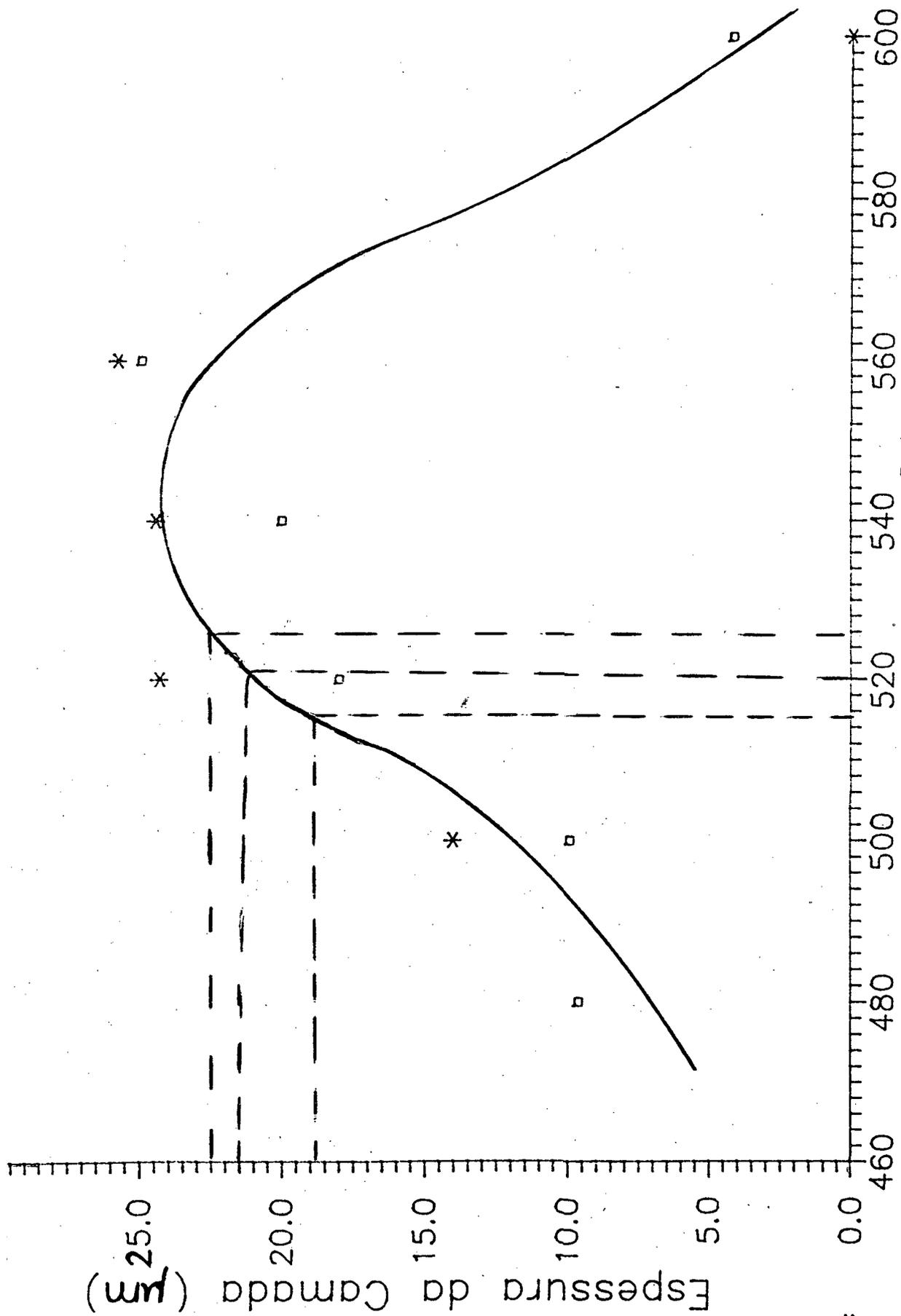


FIGURA 4.2 - Evolução da temperatura em função da influência da temperatura, com um fluxo $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$, $0,90 \text{ N}_2 + 0,10 \text{ H}_2$, 2 horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- REMBGES, Wolfgang; *Fundamental Applications and Economical Considerations of Plasma Nitriding*. ASM International Conference, Cleveland, Ohio, 1986.pg.189-198.
- 2- SPALVINS, T.; *Plasma Assisted Surface Coating/Modification Processes An Emerging Technology*; ASM International Conference, Cleveland, Ohio, 1986, pg.1-8
- 3- MARCHAND, J.L., Michel, H.; Gantois, M.; Ricard, A.; *Emission Spectroscopy on N_2-H_2 D.C. Discharge for Metal Surface Nitriding*. ASM International Conference, Cleveland, Ohio, 1986, pg.53-60
- 4- FONTANA, L.C.; *Nitretação Iônica em Aços de Baixo Carbono* ; Tese Mestrado, UFSC; Fev.; 1991.
- 5- ROBINO, C.V., INAL O.T.; *Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels*; *Material Sci. an Engineering*; 59; 1983; pg.79-90.
- 6- CHIAVERINI, Vicente; *Aços e Ferros Fundidos*; 5^ª Edição; São Paulo, 1987.
- 7- DIONÍSIO, Paulo H.; *Implantação iônica e Difusão Auxiliada por Radiação de Estanho em Ferros e Aços*. Tese Doutorado; Porto Alegre, 1986
- 8- SPALVINS, Talivaldis; *Frictional and Structural*

- Characterization of Ion-Nitrided Low and High Chromium Steels; *J. Vac. Sci. Technol. A*; Vol. 3; n^o6 Nov/Dec; 1985, pg. 2329-2333.
- 9- CHAPMANN, Brian; *Glow Discharges Processes; Sputtering and Plasma Etching*; John Wiley x Sons; Canadá; 1980.
- 10- PETITJEAN, Luc; *Etude d'une Decharge Eletrique dans un Melange Azote-Hidrogene pour la Nitruration de Surfaces Metalliques*, Rapport, Octobre, 1982 -Orsay
- 11- DRAWIN, H.W.; *Physique Atomique et Moleculaire des Plasmas*, Chapitre I; Orsay; Setembro, 1980.
- 12- FONTANA, L.C., Drago, V., Brand A., Souza A.R., Muzart J.L.R.; *Nitretação Iônica em Aços Carbono*; Revista Brasileira de Aplicações do Vácuo; Vol.9; n^o1; 1990. pg. 69-72.
- 13- GUY, A.G.; *Ciencia dos Materiais*; Ed. da Universidade de São Paulo.
- 14- VAN VLACK, Lawrence; *Principio da Ciencia dos Materiais*; Editora Edgard Blücher Ltda; 1970.
- 15- CHERRINGTON, Blake E. *Gaseous Eletronics and Lasers*; 2^a Edição; 1980.
- 16- RICARD, A.; *Discharges in N₂ flowing Gas for Steel Surface Nitriding*; *Revue Phys. Appl.* Vol.24; 1989; pg. 251-256.
- 17- TIBBETTS, Gary G.; *Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding*; *J. Appl. Phys.*; Vol 45; N^o11; Nov; 1974

- 18- HUDIS, Martin; Study of Ion-Nitriding; *J. Appl. Phys.*
Vol.44, April 1988, pg.1489-1496.
- 19- METIL, E.; Inal, O.T.; Formation and Growth of Iron
Nitrides during Ion-Nitriding; *J. of Materials
Science*; 22; 1987; pg. 2783-2788.
- 20- RICARD, A.; *Spectroscopie des Plasma Moleculaires et
Cinetiques des Etats Excites*; Rapport L.P. 187;
Mars;1981.
- 21- DA SILVA, M.R.; *Construção de um Monocromador tipo
Seya-Namioka: Aplicação ao Estudo de Espectro
Rotacional do Ion Molecular do Nitrogênio*; Tese;
UFSC;198
- 22- DE SOUZA, A.R., Touzeau M., Muzart, J.L.R.; *Temperature
Measurements in a Glow Discharge from the
Rotational Spectra of Excited N_2 Molecules*; Rev.
Fisica Aplicada e Instrumentação; Vol.3; N^o1; 1988
pg.53-63.
- 23- BRAND, A., Muzart, J.L.R., and de Souza; Note on the
Temperature Measurements in Surface Treatment
Reactors using the Spectroscopic Method; *J. Phys D
Appl.* 23; 1990; pg. 1334-1335.
- 24- BRAND, A.; *Estudo da Temperatura Rotacional de N_2 em
mistura N_2-H_2* , Tese, UPSC, 1991.
- 25- BEJAR, M. A.; Gonzalez P. *Nitruración Ionica del Acero
S.A.E.* 4140; IX Congresso Brasileiro de Eng.
Mecânica, Florianopolis. SC, 1987; pg. 1098-1096.

- 26- MORTIMER, B. ,Grieverson, P.Jack, K.H.; Precipitation of Nitrides in Ferritic Iron Alloys Containing Chromium; *Scand. J. Metallurgy.* 1; 1972; pg. 203-209.
- 27- HOLLAND, L.; Some Characteristics and uses of Low Pressure Plasmas in Materials Science; *J. Vac. Sci. Technol.*; Vol. 14; N^o 1; Jan/Feb; 1977.
- 28- EDENHOFER, Bernd; Production Ion-Nitriding; *Metal Progress*,March; 1976; pg 38-42.
- 29- MICHEL, H.; Nitration de Surfaces Metalliques, Interactions Plasmas Froids Materiaux, *Journees d'etudes "Oleron 87"*,21-25 septembre 1987,pg 465-485
- 30- COLPAERT, Humbertus; *Metalografia dos Produtos Siderurgicos Comuns*;2^a Edição ;1965.
- 31- DUBOX, Eduardo J.; *Practicas de Metalografia*;Ediciones Marymar;Buenos Aires; 1977.
- 32- MICHEL H.,Detourbes,S.;Leroy C.; Viola A.; Plasma Nitriding and Oxidizing to Improve Corrosion Resistance of Mechanical Components;*Journes Aitt*; Sept.; 1987.
- 33- JINDAL, P.C.; Ion Nitriding of Steels; *J. Vac. Sci. Technol*;Vol. 15; 1978; pg.313-317.
- 34- KWON, S.C., Gee, G. H.,Yoo, M.C.; *A Comparative Study between Pulsed and D.C. Ion Nitriding Behavior in Specimens with Blind Holles*; ASM International

Conference, Cleveland, Ohio; 1986; pg. 77-82.

- 35- HANNULA,S.P.; Nenonen P.; Surface and Properties of Ion-Nitrided Austenitic Stainless Steels;*Thin Solid Films*;181;1989; 343-350.
- 36- ANGELINI, E.;Burdese A. ;de Benedetti B.; Ion-Nitriding of Austenitic Stainless Steels; *Metallurgical Science and Technology*, Vol.6; 1988;33-39.
- 37- SZASZ A.,Fabian D. J., Hendry A., Szaszne - Csih Z.; Nitriding of Stainless Steel in RF Plasma;*J. Appl.Phys 66 (II)*, December;1989.
- 38- EDENHOFER B.; Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding, part 1; *Heat Treatment of Metals*,1974,pg 23-28.
- 39- EDENHOFER B.; Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding, part 2; *Heat Treatment of Metals*,1974,pg 23-28.