

**UNIVERSIDADE FEDERAL de Santa Catarina Curso de Pós-  
Graduação em Física**

**Nitretação de Aço Baixo Carbono Em Pós-Descarga**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em  
Física

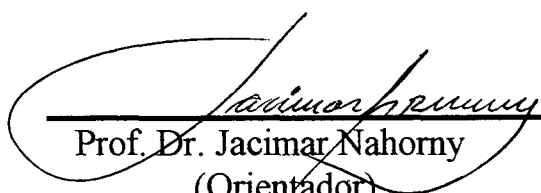
**Rosângela Aparecida Martins da Cunha**

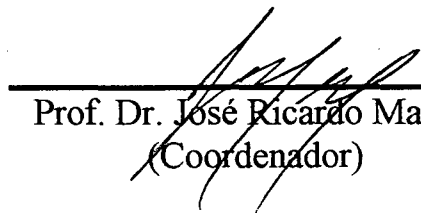
**Março de 1998**

# NITRETAÇÃO DE AÇO BAIXO CARBONO EM PÓS-DESCARGA

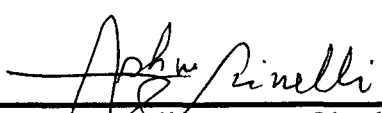
**Rosângela Aparecida Martins da Cunha**

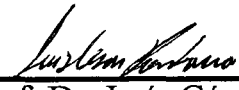
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de  
**MESTRE EM FÍSICA**  
especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de pós-graduação.

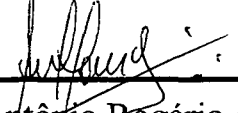
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jacimar Nahorny  
(Orientador)

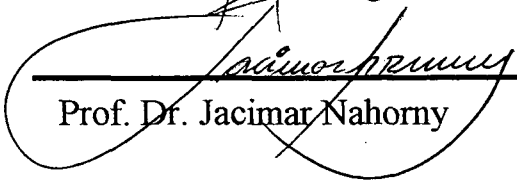
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Ricardo Marinelli  
(Coordenador)

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Milton José Cinelli

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis César Fontana

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jacimar Nahorny

A minha família

Januário Gomes da Cunha

Marlene Martins do Carmo

Ronei Martins da Cunha

A minha avó

Sebastiana Carmo Teixeira

## **Agradecimentos**

Ao prof. Jacimar Nahorny, pela dedicação e amizade oferecidas e por ter me introduzido nos caminhos da pesquisa, possibilitando o alcance dos objetivos proposto no trabalho.

A um grande amigo da graduação Edilson Vargas.

Aos prof. Dr. Fontana e Milton, pela amizade, sugestões e incentivos.

Aos colegas de Pós-Graduação pelo estímulo e pela amizade demonstrados durante a elaboração deste trabalho principalmente: Elídio Angioletto, Sandro Fernando Stolf, Raquel Santos Marques de Carvalho, Luiz Felipe de Oliveira Martins.

Aos prof. Teodósio Kroin, Paulo Cesar D'Ajello e Jacimar Nahorny pelo exemplo que me foram.

A uma grande amiga e colega Ivani Lawal pela dedicação e por estar sempre disposta a colaborar.

Aos agentes financeiros CNPq e CAPES.

A toda minha família materna e paterna pelo amor e carinho que sempre me demonstraram.

# SUMÁRIO

Resumo

Abstract

<b>Introdução</b>	01
<b>1 - Física de Descarga Eléctricas</b>	03
1.1 - Descarga Eléctricas em Gases	03
1.2 - Descarga Luminescente Anormal	05
1.3 - Descarga Luminescente Normal	10
1.4 - Pós-descarga	12
<b>2 - Nitretação</b>	14
2.1 - Alotropia do Ferro Puro	14
2.2 - Diagrama de Equilíbrio Fe-N	17
2.3 - Fases dos Nitretos	19
2.3.1 - Fase $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$	19
2.3.2 - Fase $\varepsilon$ ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ )	20
2.3.3 - A mudança de fase $\varepsilon \rightarrow \xi$	23
2.3.4 - Fase $\xi$ ( $\text{Fe}_2\text{N}$ )	25
2.3.5 - Fase $\alpha''$ ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ )	26
2.4 - Difusão	27
2.5 - Nitretação em Descarga Eléctrica Anormal	31

2.5.1 - Modelos de Processo de Nitretação por Plasma	33
2.6 - Nitretação em Pós-Descarga	36
<b>3 - Dispositivo Experimental</b>	<b>38</b>
3.1 - Tubo de Descarga	38
3.2 - Reator	39
3.3 - Condições de Trabalho	41
3.4 - Preparação das Amostras	42
3.5 - Análise das Amostras	43
3.5.1. - Difractometria de Raio-X	43
3.5.2 - Metalografia	44
3.5.3 - Microdureza	45
<b>4 - Resultados e Discussões</b>	<b>45</b>
4.1 - Difractometria de Raio-X	45
4.2 - Microscopia Ótica	51
4.3 - Microdureza	61
<b>5 - Conclusão</b>	<b>65</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>67</b>

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é determinar a possibilidade de se obter camadas superficiais de nitretos de ferro em amostras de aço ABNT 1020, posicionadas na região de pós-descarga de descargas elétricas em nitrogênio puro e misturas nitrogênio/hidrogênio. Um dispositivo experimental específico para este fim foi construído, de tal maneira que se pode submeter uma amostra de aço a um gradiente de temperatura e a ação do meio quimicamente ativo da pós-descarga. As amostras obtidas deste processo foram analisadas utilizando-se técnicas de difratometria de raios-X, microscopia ótica e microdureza, que revelaram camadas de nitretos de espessura e microdureza semelhantes àquelas obtidas pelo processo de nitretação em descarga anormal.

## **Abstract**

The purpose of this work is to determine the possibility of obtaining superficial layers of iron nitrides in samples of SAE 1020 steel, when they are placed in the post- discharge of an electrical discharge of pure nitrogen or nitrogen / hydrogen mixtures.

A specific experimental setup was constructed which submits the iron sample to a temperature gradient and the action of the chemical active post-discharge medium.

The samples obtained by this process were analysed by X- ray diffraction, optical microscopy and microhardness technics, and had nitride layers with thickness and hardness similar to those obtained by the nitriding process in anormal discharge.



## Introdução

O processo de nitretação de aço empregando descargas elétricas tem sido objetivo de muitos estudos tanto de caráter fundamental quanto aplicado. Esta técnica iniciada nos anos 70, difundiu-se rapidamente e hoje pode ser considerado concorrente com técnicas de nitretação convencionais (gasosa e / ou por banho de sais) para uso industrial[1-3].

No entanto utiliza-se comumente reatores de nitretação por plasma, operando em regime de descarga anormal. Nestes dispositivos as amostras a serem processadas constituem o cátodo e sua temperatura depende dos parâmetros da descarga.

Neste trabalho propõe-se um sistema em que as amostras se encontram na região de pós-descarga onde o meio gasoso está a temperatura ambiente e não estão presentes nem íons nem elétrons. As amostras são aquecidas por uma fonte de calor externa e portanto a temperatura das mesmas pode ser controlada independentemente das condições em que opera a descarga elétrica.

Desta forma espera-se obter dados que venham auxiliar no esclarecimento dos principais mecanismo do processo de nitretação. Além disto, abre-se com este trabalho uma nova perspectiva em termos de processamento de materiais, ou seja, pode-se pensar em utilizar esta técnica com substâncias que sejam sensíveis à temperatura, ou a processos de “sputtering” e não possam constituir o cátodo de um reator de descarga anormal.

Certamente todo trabalho de pesquisa científica necessita um conhecimento bastante profundo do assunto a ser estudado, por isso no primeiro capítulo

apresenta-se um diálogo sobre os fundamentos da física de descarga elétricas, e introduz-se o conceito de pós-descarga.

No segundo capítulo, com base na literatura corrente, são discutidos os processos e modelos de nitretação em descarga elétrica anormal e é apresentada o princípio básico da nitretação em pós-descarga.

O dispositivo experimental desenvolvido para este trabalho é descrito no terceiro capítulo, assim como as condições experimentais estabelecidas para o tratamento das amostras de aço.

No capítulo 4, os resultados obtidos são apresentados, juntamente com uma série de discussões pertinentes ao processo de nitretação em pós-descarga.

# Capítulo 1

## Física de Descargas Elétricas

Neste capítulo apresenta-se inicialmente um estudo dos mecanismos de geração, manutenção e regimes de operação de uma descarga elétrica.

A região de pós-descarga é definida e são discutidos alguns pontos fundamentais, que caracterizam esse meio e o qualificam como propício para o tratamento de superfície.

### 1.1 Descarga Elétrica em Gases

Quando se aplica uma voltagem contínua entre dois eletrodos, num sistema fechado contendo um gás qualquer, ocorre a formação de uma descarga elétrica. O aparecimento e a manutenção desta descarga elétrica depende das dimensões e do material dos eletrodos, da voltagem aplicada e da pressão de trabalho. O esquema apresentado na figura 1.1, mostra o circuito básico, normalmente utilizado para o estudo de descarga elétricas através de gases.

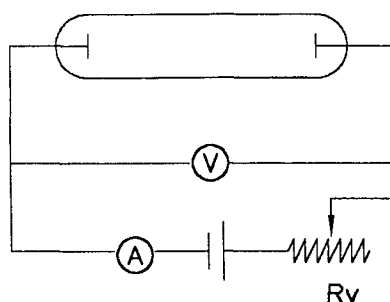


Figura 1.1 Esquema de uma descarga d.c.

Neste circuito, para um valor fixo de voltagem fornecida pela fonte, podemos variar a corrente elétrica ( $I$ ) mudando o valor da resistência  $R_v$ . Se para cada valor de " $I$ " estabelecido anotarmos o valor da diferença de potencial ( $V$ ) entre os eletrodos, e então traçarmos um gráfico de " $V$ " em função de " $I$ ", obteremos uma curva semelhante aquela mostrada na figura 1.2. Este comportamento da voltagem ( $V$ ) como função da corrente ( $I$ ) é uma característica intrínseca à todas as descargas elétricas, definindo assim os vários regimes em que estas podem operar. Os regimes normal e anormal nos interessam particularmente devido a suas aplicações em tratamento de materiais, objeto de estudo deste trabalho. Tanto um regime quanto o outro apresentam características particulares que veremos a seguir.

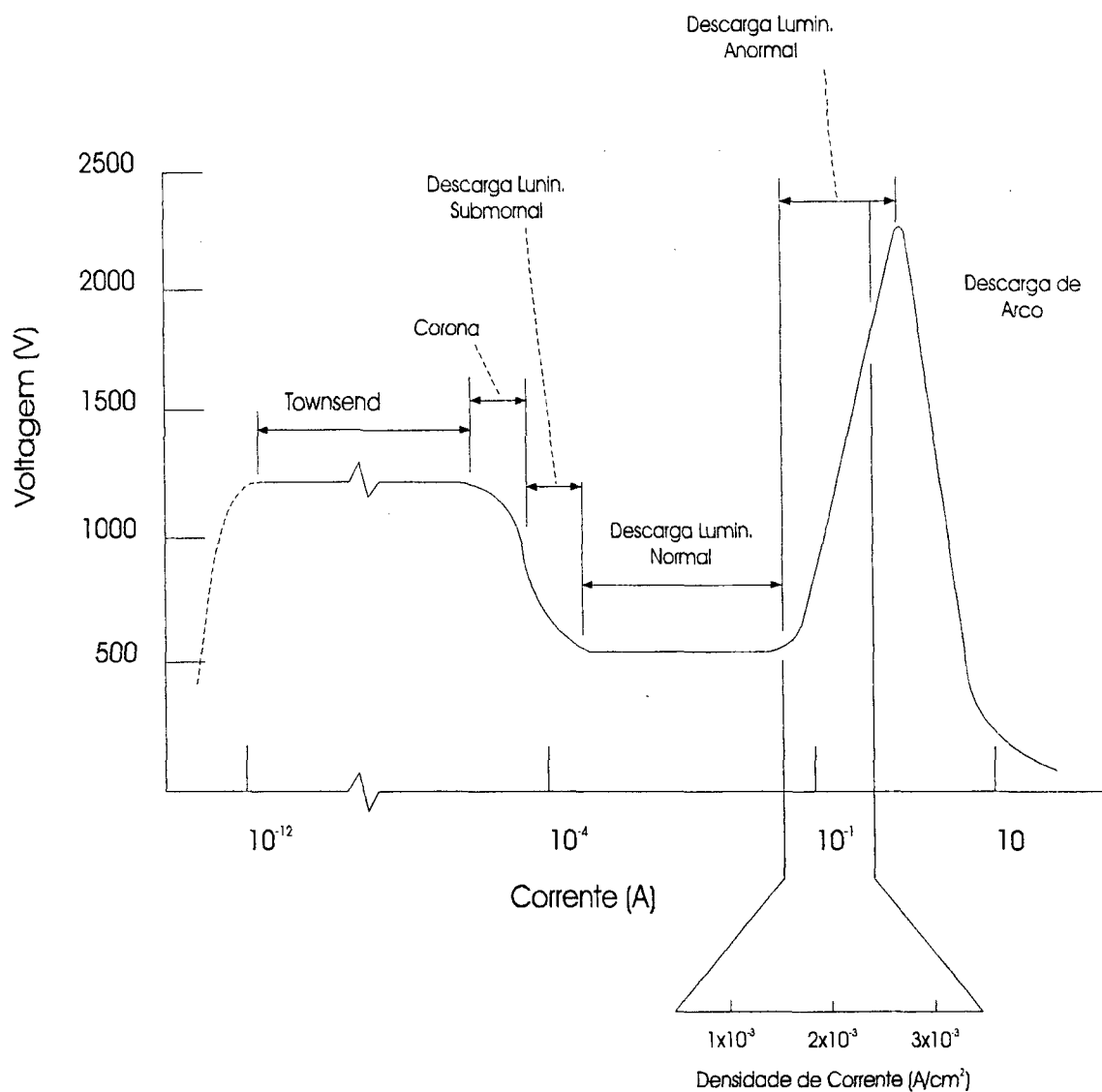


Fig. 1.2-Corrente em função da voltagem em uma descarga c.c. [4].

## 1.2 - Descarga Luminescente Anormal

Este regime é caracterizado por uma dependência linear da corrente no circuito com a diferença de potencial entre os eletrodos, quando a fonte de alimentação opera em regime de voltagem constante. Para uma descarga funcionando em regime anormal observa-se a formação de três regiões distintas que, como mostra a figura 1.3, apresentam distribuições de potencial características.

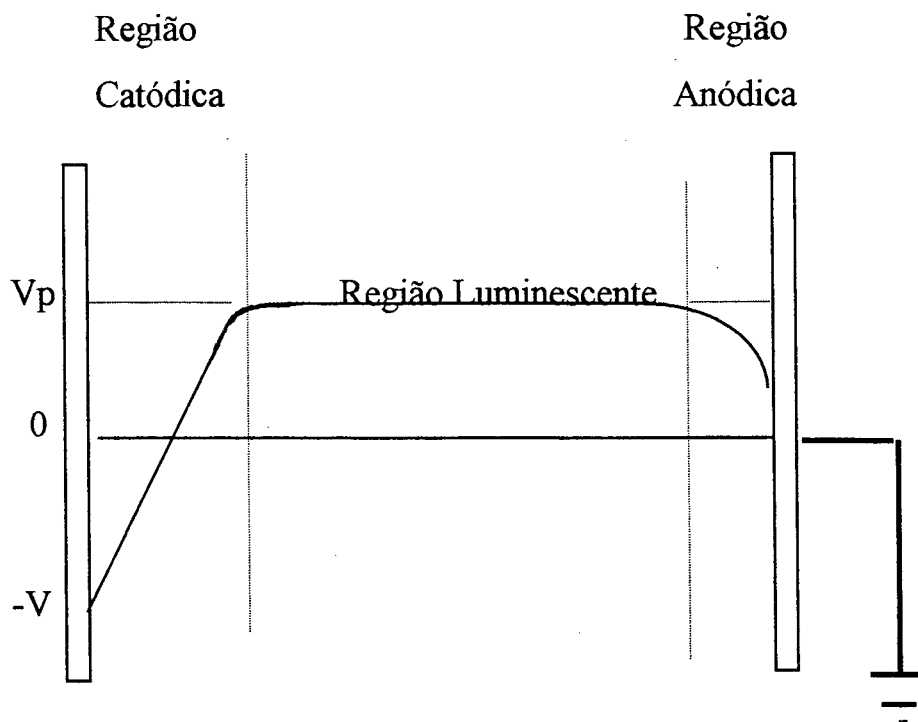


Figura 1.3 - Distribuição do potencial em uma descarga anormal [5].

Na região catódica íons positivos são acelerados em direção ao cátodo e ao colidirem com este, produzem elétrons secundários [5-8]. Nas imediações do cátodo cria-se então uma densidade de carga espacial negativa, proporcional à taxa com que os elétrons secundários são produzidos. Esses elétrons são imediatamente acelerados em direção ao ânodo devido ao forte potencial negativo do cátodo. Devido a grande diferença de massa entre íons e elétrons, pode-se afirmar que o tempo de residência dos elétrons na região catódica é muito menor do que dos íons. O efeito disto é o estabelecimento de uma carga positiva que agindo como um verdadeiro ânodo, absorve a maior parte da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. A figura 1.4 mostra esse efeito em termos da distribuição de cargas e a distribuição do potencial.

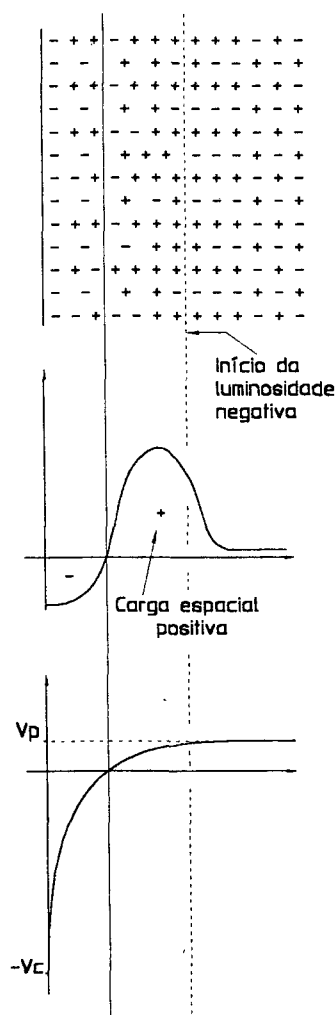


Figura 1.4 - Distribuição de carga e de potencial.

A medida que os elétrons são acelerados na região catódica, estes colidem com as partículas neutras gás.. Destas colisões inelásticas produz-se excitação eletrônica e principalmente ionização do gás que têm por consequência a multiplicação dos elétrons no volume. Os átomos ou moléculas em estados eletrônicos excitados, devolvem toda ou uma parte da energia absorvida numa colisão com elétron, sob a forma de radiação eletromagnética caracterizando então o início da região conhecida como luminosidade negativa (ver figura 1.4). Esta região se estende em direção ao ânodo, como uma densidade eletrônica que aumenta (multiplicação dos elétrons ) e por consequência diminui a carga espacial positiva

estabelecida, até que uma situação de equilíbrio é atingido onde  $n_e = n_i$ , caracterizando um meio macroscopicamente neutro, livre de campos elétricos e portanto equipotencial. Neste ponto, elétrons e íons adquirem temperaturas próprias sendo que, devido a diferença das massas destas duas partículas, a temperatura eletrônica ( $T_e$ ) é muito maior que a temperatura iônica ( $T_i$ ). Portanto, a energia cinética média dos elétrons é muito maior que a dos íons, fazendo com que os elétrons escapem mais rapidamente que os íons deste meio eletricamente neutro. Este efeito da dinâmica dos elétrons e íons se reflete macroscopicamente como um potencial ligeiramente positivo, chamado de potencial de plasma  $V_p$ . Ignorando o fluxo de elétrons que sai da região de luminosidade negativa em direção as paredes do tubo de descarga, que estão eletricamente isoladas, podemos afirmar que o fluxo principal dos elétrons que se dirige ao ânodo. A medida que avançam nesta direção os elétrons continuam a colidir inelasticamente com átomo ou moléculas do gás, e a se multiplicar, até que a maior parte de sua energia seja consumida. Como a região onde se encontram é livre de campos elétricos estes não tem de onde absorver energia. Cria-se assim uma carga espacial negativa com elétrons de baixa energia, caracterizando o fim da luminosidade negativa. As conseqüências dessa carga espacial negativa que se forma no final da região luminescente serão discutidas na seção seguinte. Por hora nos limitaremos à analisar o problema em que o ânodo se encontra posicionado no local onde a neutralidade da região luminescente é desequilibrada pelo excesso de elétrons acumulados (ver figura 1.5). Esses elétrons que saem de uma região de potencial positivo ( $V_p$ ) tem a sua frente um eletrodo cujo potencial é zero. Portanto somente elétrons com energia igual ou superior a  $V_p$  terão condições de atingir o ânodo. Os elétrons com energias inferiores a  $V_p$  são então reinjetados na região de luminosidade negativa, constituindo-se assim uma fonte de elétrons para a própria descarga.



Por outro lado os íons que saem da região luminescente são acelerados em direção ao ânodo e colidindo com este produzem elétrons secundários que também são acelerados para a região luminescente. A presença do ânodo ( conforme figura 1.5) faz com que se estabeleça e uma região de espaço de carga, semelhante à região catódica, onde a corrente é então controlada pela carga espacial estabelecida e o critério de Bohm é respeitado[5].

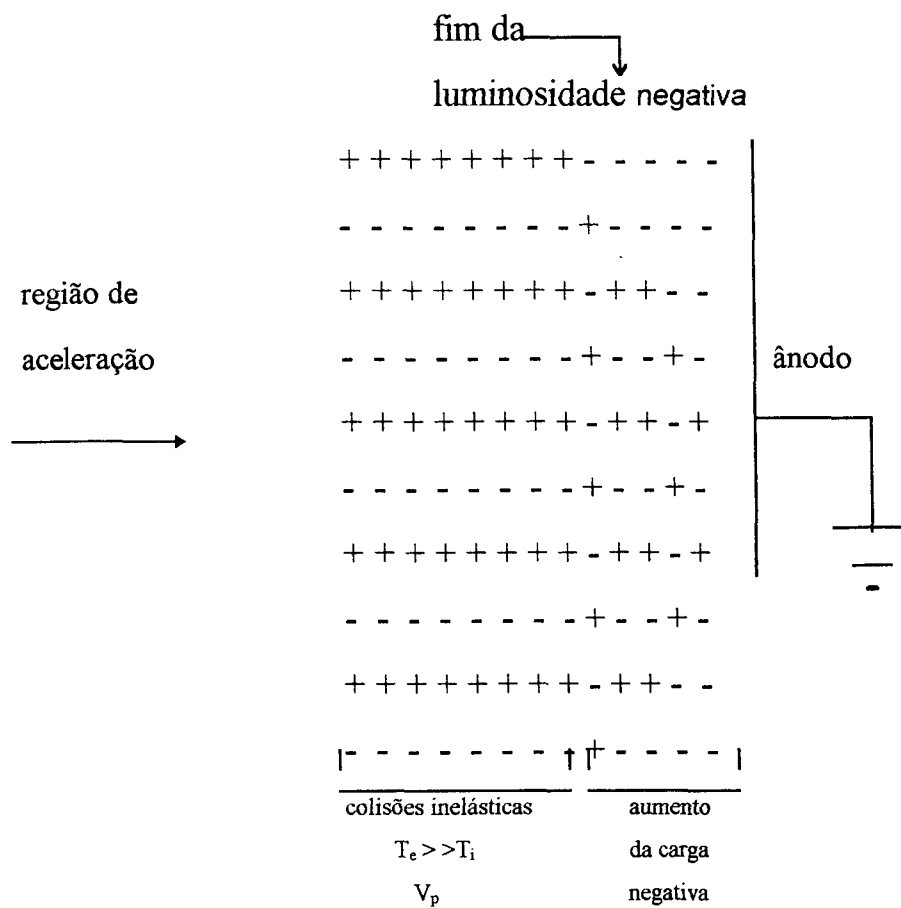


Figura 1.5 - Fluxo de elétrons em uma descarga anormal [5].

### 1.3-Descarga Luminescente Normal

Uma vez estabelecida uma descarga elétrica entre dois eletrodos, vê-se que posicionando o ânodo próximo do final da região de luminosidade negativa obtém-se um regime de funcionamento conhecido como anormal. Se no entanto o ânodo estiver suficiente afastado do cátodo e com polarização positiva, observa-se então o aparecimento de outras regiões na descarga, cada qual com características próprias. O aspecto e o comportamento dos principais parâmetros elétricos do que chamamos descarga elétrica em regime de funcionamento normal, são mostrados na figura 1.6. Para entendermos como se formam estas regiões, partimos do que foi exposto na seção anterior. No final da luminosidade negativa, elétrons se acumulam criando uma densidade de carga espacial negativa, que age como um novo cátodo em relação ao ânodo. Elétrons, provenientes da luminosidade negativa, que atravessam essa região de carga espacial são acelerados em direção ao ânodo. Durante esse processo de aceleração ocorrem colisões de elétrons com o gás neutro mas a energia adquirida pelos elétrons ainda não é suficiente para produzir excitações eletrônicas do gás, nem ionização, o que caracteriza o espaço escuro de Faraday. A medida que os elétrons avançam através desta região escura, em direção ao ânodo, a energia cinética média dos mesmos aumenta de tal maneira que em um determinado instante alguns elétrons tem energia suficiente para excitar eletronicamente e também ionizar o gás. Este ponto caracteriza o início da formação da coluna positiva, região onde a taxa de produção de íons e por consequência de multiplicação de elétrons é contrabalançada pelas perdas dos mesmos no volume e por difusão para as paredes. Desta forma garante-se um meio eletricamente neutro mas que não é livre de campo elétrico uma vez que o potencial no início da coluna positiva é menor que o potencial do ânodo. A variação do potencial na coluna positiva é tal que se estabelece um campo elétrico constante, de forma a manter o fornecimento de

energia aos elétrons para que estes possam se multiplicar numa taxa suficientemente elevada, garantindo assim que  $n_e = n_i$  ou seja a neutralidade macroscópica do meio é mantida. Aproximando-se do ânodo, polarizado positivamente, os íons são repelidos e os elétrons atraídos. Novamente a carga espacial se torna negativa de forma a criar uma região anódica de corrente eletrônica controlada pela carga espacial.

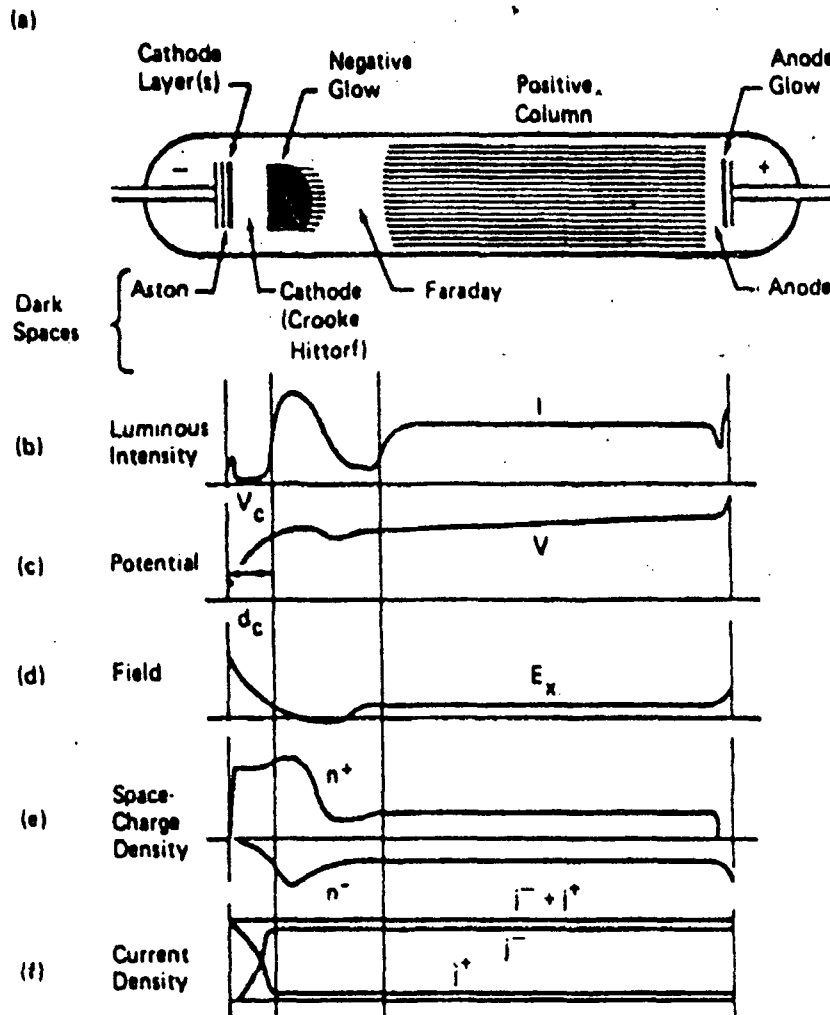


Figura 1.6 Regiões que podem se formar em uma descarga em gases [5]

□

No estudo de descargas elétricas em gases a coluna positiva é de fundamental importância, uma vez que, podendo atingir quase toda extensão do tubo de descarga, facilita a realização de medidas experimentais, sem que estas perturbem de maneira significativa o funcionamento da descarga. Também por ser uma região

homogênea, onde o parâmetro campo elétrico reduzido ( $E/N$ ) pode ser determinado com boa precisão, e permite a medida do campo elétrico com boa precisão, facilita a proposição de modelos matemáticos que descrevem a cinética dos elétrons e das partículas pesadas neste meio [9].

#### 1.4 Pós - Descarga.

Em um sistema como o mostrado na figura 1.7, devido ao escoamento do gás e a fenômenos de difusão de partículas [10,11], origina-se uma região eletricamente neutra mas que ainda apresenta atividade química. Átomos e moléculas geralmente em estados meta-estáveis saem da região da coluna positiva para formar o que chamamos de pós-descarga. Nesta região, a cinética envolve predominantemente reações de perdas das espécies ativas provenientes da descarga. Mesmo na ausência de elétrons, pode-se observar algumas reações como por exemplo a dissociação molecular, que persiste ao longo da pós-descarga, caracterizando um mecanismo de ganho de espécies atômicas [12].

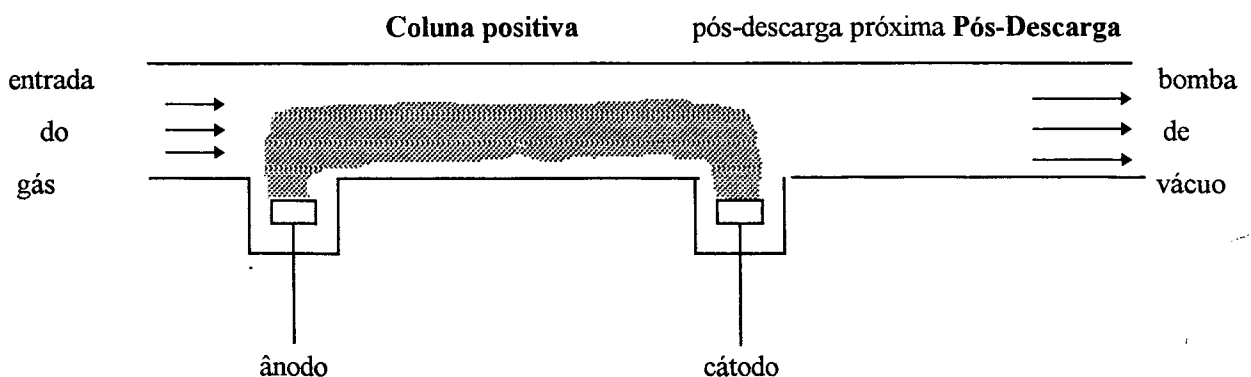


Figura 1.7 - Pós- Descarga.

A pós-descarga apresenta-se como uma região de interesse para o processamento de materiais, em particular o tratamento de superfícies

principalmente pelo fato de ser eletricamente neutra, nesta região não existe bombardeamento eletrônico ou iônico do substrato evitando assim o fenômeno de “sputtering” do material. Outro ponto relevante está ligado a temperatura do substrato. Em processos de descargas elétricas em que o substrato constitui o próprio cátodo, sua temperatura é controlada pelas condições de funcionamento da descarga. Já na pós-descarga a temperatura do gás diminui rapidamente a medida em que nos afastamos da coluna positiva. Desta maneira a temperatura do substrato é desacoplada completamente das condições de operação da descarga e passa a ser controlada de forma independente.

## Capítulo 2

### Nitretação

No capítulo anterior estabelecemos os conceitos básicos da formação de descargas elétricas. Tais descargas podem ser utilizadas para tratamento de materiais. Neste capítulo discute-se pontos fundamentais para que se possa compreender os mecanismo que levam a formação de nitretos de ferro. Inicialmente discute-se a alotropia do ferro puro, o diagrama de equilíbrio do Fe-N, as fases dos nitretos e a difusão de átomos em metais.

Na seção 2.5 apresenta-se uma revisão bibliográfica do processo e dos modelos de nitretação em descarga elétricas anormais. Esta seção tem por objetivo apresentar dados e resultados a respeito do processo de nitretação iônica bastante estudado e difundido atualmente, para posteriores comparação com resultados obtidos por nitretação em pós-descargas.

A nitretação em pós-descarga é discutida na seção 2.6 deste capítulo. Sendo uma técnica ainda pouco estudada, apresenta-se nesta seção a idéia básica do processo, as vantagens em relação a nitretação em descarga anormal, e o que se predente obter com seu estudo, que constitui o ponto central deste trabalho.

#### 2.1 Alotropia do Ferro Puro

A habilidade de alterar as propriedades do ferro mediante tratamento térmico decorre das variações que ele manifesta em sua estrutura cristalina quando

aquecido. Essa variação é reversível, restabelecendo-se a estrutura inicial quando o ferro é resfriado. O ferro puro, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 910 °C, se cristaliza no sistema cúbico de corpo centrado (ccc) e é denominado ferro alfa ( $\alpha$ -Fe). A 910 °C ocorre a mudança de estrutura para cúbica de face centrada (cfc) que se mantém estável até 1400 °C, ferro gama ( $\gamma$ -Fe). Acima de 1400 °C até a temperatura de fusão (1534 °C), a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) é novamente a mais estável, ferro delta ( $\delta$ -Fe). Na temperatura ambiente (ccc) o ferro tem um número de coordenação de 8, um fator de empacotamento atômico de 0,68 e um raio atômico de 0,1241nm. Passando para a estrutura cfc (910°C) este assume um número de coordenação igual a 12, fator de empacotamento atômico de 0,74 e raio atômico de 0,129nm. A 910 °C o raio atômico do ferro ccc, devido à expansão térmica, é de 0,126nm. Assim devido ao menor fator de empacotamento os átomos, em geral, tem mais facilidade de difusão no ferro ccc que no cfc.

A solução sólida de carbono (ou nitrogênio) no metal ferro (solvente), provoca modificações nas temperaturas das transformações alotrópicas, pois estes elementos agem como estabilizantes da fase  $\gamma$ . Os átomos de carbono ( $r_C = 0,08\text{nm}$ ) e nitrogênio ( $r_N = 0,07\text{nm}$ ) são pequenos em relação ao ferro ( $r_{Fe} = 0,124\text{nm}$ ), portanto eles entram na rede cristalina do ferro e se alojam entre os átomos de ferro, sob a forma de átomos intersticiais. Em todos os nitretos de ferro os átomos de ferro se rearranjam de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos e os átomos de nitrogênio ocupam esses interstícios octaédricos em todas as estruturas metálicas dos nitretos (ver figuras 2.1 e 2.2)

A solução sólida de carbono (nitrogênio) na fase  $\gamma$  denomina-se austenita e na fase  $\alpha$  ferrita. A austenita (cfc) tem um grande vazio intersticial na posição octaédrica, com 0,052nm de raio, e 0,028nm de raio no interstício tetraédrico (ver figura 2.1). Os átomos de carbono e nitrogênio ocupam interstícios octaédricos e tendem a separar-se em consequência de dois fatores: interação coulombiana soluto-

soluto e distorção da rede pela presença do soluto. Como foi referido acima o interstício octaédrico na fase cfc pode acomodar sem distorção, um átomo com raio covalente da ordem de 0,052nm. Como o átomo de carbono tem raio maior de aproximadamente 0,08nm, o máximo de solubilidade de carbono na austenita é 2,06% em peso a 1147°C [13,14] e de nitrogênio é 2,8% a 650°C (ver figura 2.3).

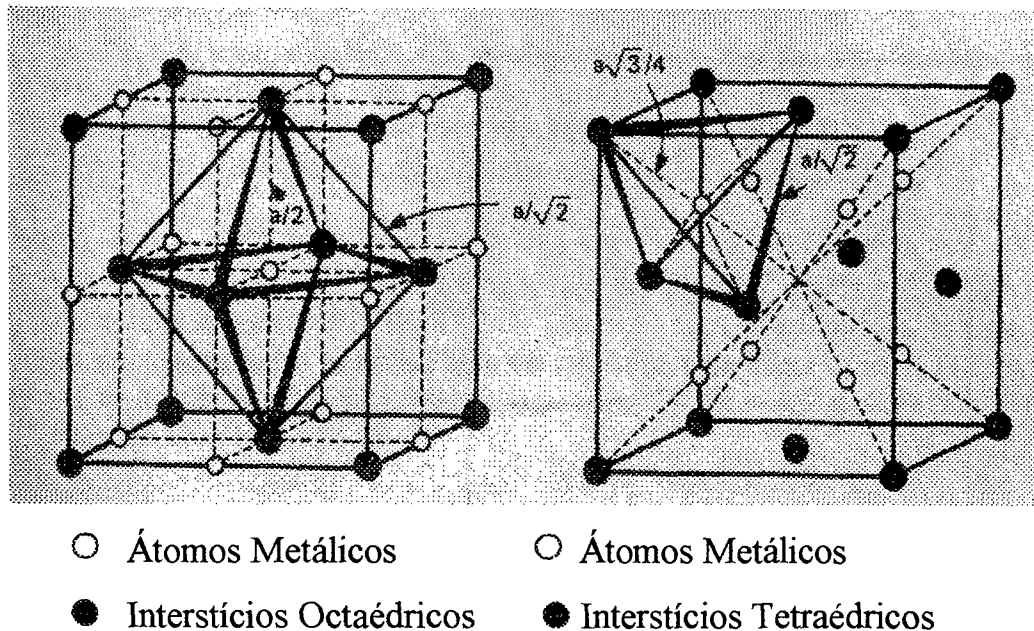


Figura 2.1- Posições intersticiais no ferro estrutura cfc [15].

Na ferrita o interstício tetraédrico tem 0,036nm de raio e o interstício octaédrico tem somente 0,019nm (ver figura 2.2). Apesar de o interstício tetraédrico ser maior do que o octaédrico, é este o preferido pelo carbono. A razão para esta aparente anomalia está relacionado com as propriedades elástica da rede ccc. Os dois átomos de ferro que ficam abaixo e acima do intersticial podem ser afastados mais facilmente do que os quatro vizinhos do sítio tetraédrico. Um resultado disto é que cada um deste dois átomos de ferro vizinhos mais próximo é deslocado em uma das direções  $[0 0 1]$ , causando uma distorção tetragonal da rede. Outro resultado deste pequeno tamanho da posição intersticial da ferrita (ccc) é a baixa solubilidade



de carbono e nitrogênio. O máximo de solubilidade de carbono na ferrita é 0,02% em peso a 723°C [ 13,14] e de nitrogênio é 0,1% em peso a 590°C(ver figura 2.3).

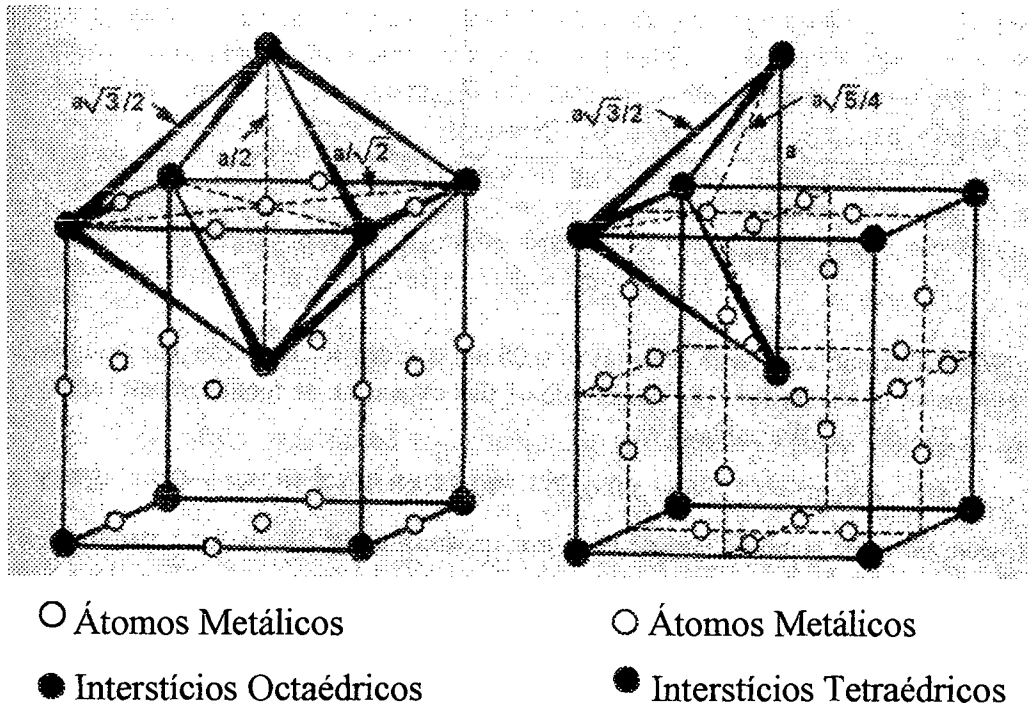


Figura 2.2- Posições intersticiais no ferro estrutura ccc [15].

Como foi referido acima a estrutura cfc (austenita) possui vazios intersticiais maiores do que a estrutura ccc (ferrita), de modo que a introdução de um átomo intersticial causa menor distorção da rede cristalina. Portanto na estrutura cfc a solubilidade de átomos intersticiais é bem maior que na estrutura ccc.

## 2.2 Diagrama de Equilíbrio Fe-N

O diagrama Fe-N (ver figura 2.3), apresenta um comportamento muito semelhante ao diagrama Fe-C [13,14]. A faixa estreita à esquerda no diagrama, é uma solução sólida de nitrogênio no  $\alpha$ -Fe, onde o nitrogênio se distribui de forma ordenada no interstício da rede ccc, denominado nitro ferrita. O campo da ferrita no diagrama é muito pequeno, porque o nitrogênio tem uma baixa solubilidade no ferro

$\alpha$ . A solubilidade máxima é de 0,1% em peso e ocorre a temperatura de 590°C decaindo para 0,004% em peso a 200°C [16].

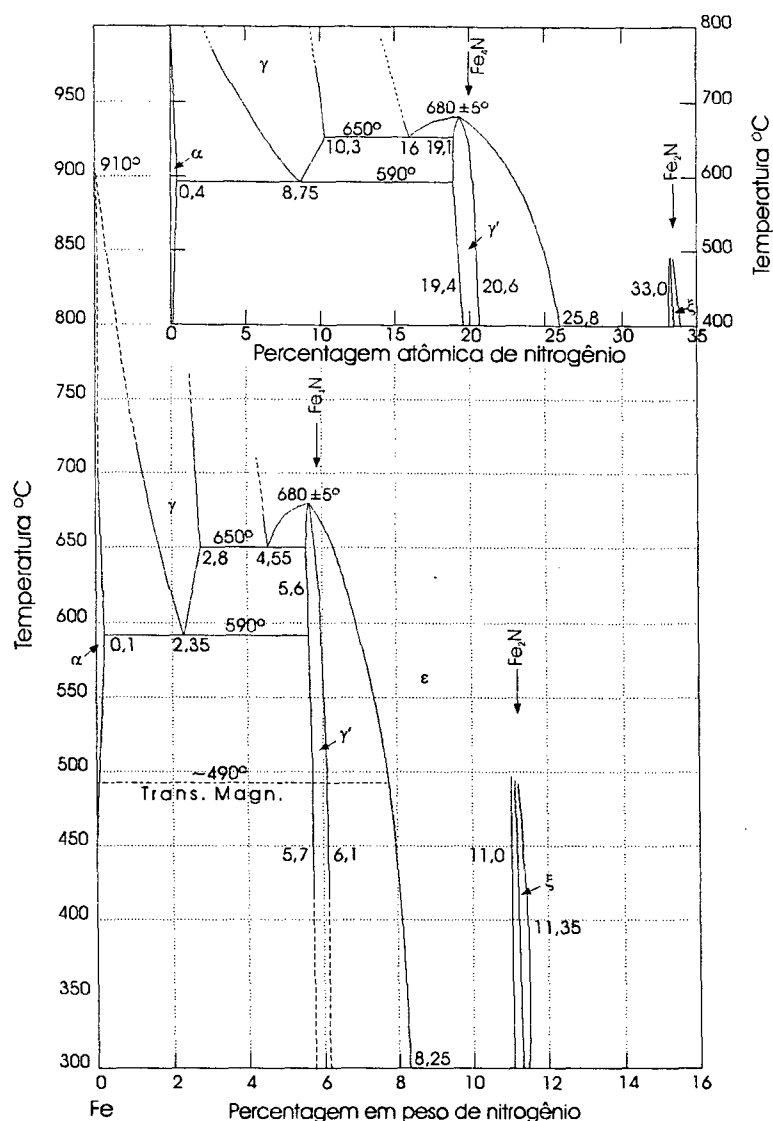


Figura- 2.3 - Diagrama de equilíbrio Fe-N [16].

A solução sólida do nitrogênio no ferro  $\gamma$  é chamado nitroaustenita, campo  $\gamma$  no diagrama de equilíbrio Fe-N. A concentração máxima de nitrogênio, nesta fase ocorre a 650°C e é de 2,8% em peso. Esta fase tem uma estrutura cfc com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios de uma maneira completamente aleatória.

A fase  $\gamma$  à temperatura de 590°C e com teor de 2,3% de nitrogênio, sofre uma reação eutetóide na qual a fase sólida inicial (nitroaustenita), quando resfriada lentamente, se decompõem em duas fases sólidas (nitroferrita e  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ ). Quando o resfriamento abaixo da zona crítica (590 °C) é muito rápido, não há tempo para nucleação de nitretos, formando a nitromartensita que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no ferro alfa. Na nitromartensita os átomos de ferro tem um arranjo tetragonal de corpo centrado, com os átomos de nitrogênio distribuídos estatisticamente nas posições  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  e  $(0 0 \frac{1}{2})$  [17,18].

## 2.3 Fases dos Nitretos

### 2.3.1 Fase $\gamma'$ ( $\text{Fe}_4\text{N}$ )

A fase  $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$  possui uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1 % em peso de nitrogênio. O arranjo dos átomos metálicos é cfc, como na fase  $\gamma$ , com um átomo de nitrogênio no centro da célula (conforme a figura 2.4). O parâmetro de rede  $a$  desta fase varia entre 3,791 e 3,803Å dependendo da concentração do nitrogênio. A célula unitária apresenta os quatro átomos de ferro em  $(0 0 0)$ ,  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ,  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ,  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  e um nitrogênio em  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  [19], com dois sítios para o ferro, identificados como  $\text{Fe}_I$  situados nos vértices do cubo e os  $\text{Fe}_{II}$  situados no centro das faces.

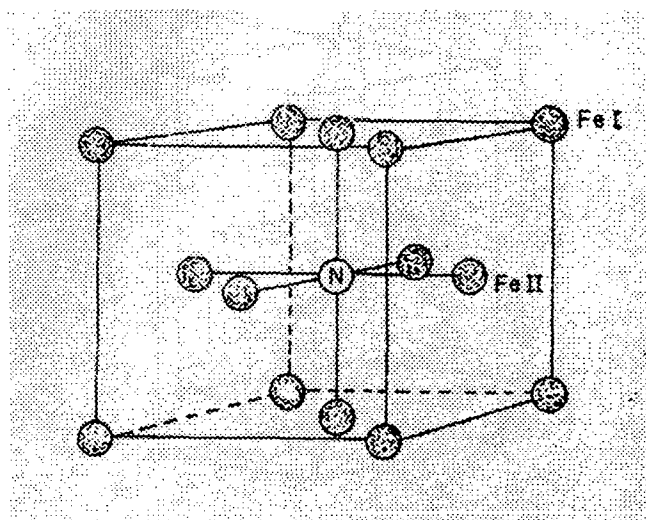


Figura 2.4 Célula unitária da fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). O átomo de nitrogênio é alojado no interstício octaédrico[20].

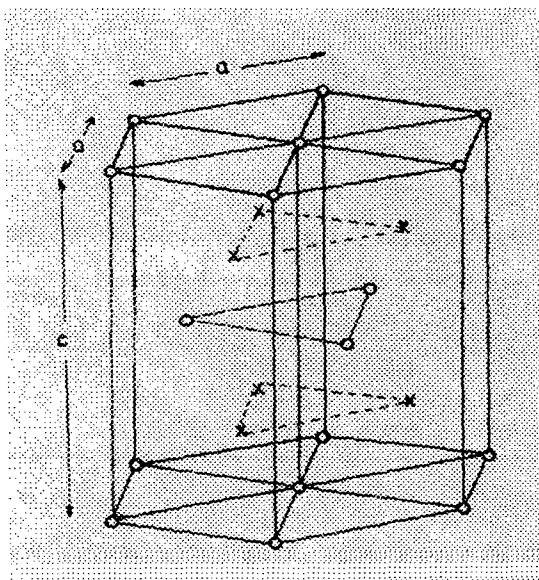
### 2.3.2 Fase $\epsilon$ ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ )

O limite inferior da fase ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ ) varia com a temperatura como pode-se observar no diagrama de equilíbrio (figura 2-3). Já no limite da fase superior ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ ), a concentração de nitrogênio (32,89% atômico) é levemente menor do que o requerido para a fase  $\xi$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ .

O arranjo dos átomos de ferro na célula unitária de nitreto de ferro  $\epsilon$  é hexagonal compacto e os interstícios octaédricos desta estrutura são distribuídos em camadas perpendiculares ao eixo  $c$ , com espaçamento  $c/2$  e com um empacotamento bidimensional compacto dentro de cada camada de interstícios, como mostra a figura 2.5. Os interstícios de uma camada estão diretamente acima dos interstícios da camada de baixo, e juntos eles podem ser imaginados como ocupando pontos de uma rede hexagonal simples de dimensões  $a' = a$  e  $c' = c/2$ , onde  $a$  e  $c$  são as dimensões da rede hexagonal compacta, formada pelos átomos de ferro.

Para a estequiometria  $\text{Fe}_3\text{N}$ , um terço dos interstícios em cada camada são ocupados de uma maneira que os seis interstícios, que circundam um átomo de nitrogênio no seu próprio plano e nos três interstícios dos planos adjacentes, diretamente acima e abaixo deste, permaneçam desocupados, dando uma seqüência ABAB para os planos formados pelo átomos de nitrogênio (ver figura 2.6-a). A estequiometria  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  é formada pela adição de um átomo de nitrogênio na fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , o qual entra somente em planos alternados, dando uma seqüência AB'AB' para os planos intersticiais (ver figura 2.6 -b).

Os planos pares (A) da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  são idênticos aos planos (A) da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , e os planos ímpares (B) são dois terços preenchidos. Os interstícios que são preenchidos com átomos de nitrogênio nos planos ímpares, são vazios nos planos pares e vice-versa, de maneira que cada átomo de nitrogênio ainda possui um interstício desocupado nos planos adjacentes acima e abaixo dele.



o átomo de ferro

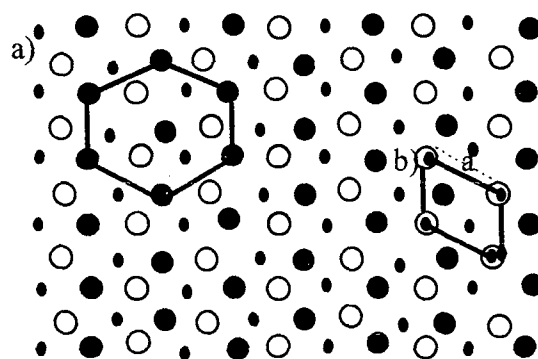
× interstícios

Figura 2.5- Célula unitária da fase  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  [21].

Os parâmetros cristalinos assumem valores em torno de:  $a=2.660\text{\AA}$ ,  $c=4.420\text{\AA}$ , para 5.7% peso(19.42% at.) de nitrogênio( $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ) e  $a=2.764\text{\AA}$ ,  $c=4.420\text{\AA}$  para 11.0% em peso(33,02% at.) de nitrogênio( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ).

Através de estudo de difratometria de raio-x para os nitretos  $\epsilon$  com estequiometria próxima de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , encontra-se que a rede é hexagonal formada por átomos de nitrogênio, cuja célula unitária apresenta parâmetros,  $a''=\sqrt{3}a$  e  $c''=c$  [21]. Em toda a faixa estequiométrica da fase  $\epsilon$ , a maior aproximação dos átomos de nitrogênio ocorre na direção  $c$  e é igual a  $c'''=c$ . Nos planos pares formados pelo átomos de nitrogênio a aproximação na direção  $a$  é sempre  $a''=\sqrt{3}a$ . Nos planos ímpares, o empacotamento dos átomos de nitrogênio se torna mais denso na direção  $a$ , a medida que a concentração de nitrogênio aumenta.

Para a estequiometria  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , o correspondente átomo de nitrogênio possui seis átomos vizinhos em seu próprio plano, a uma distância igual à  $a$ , enquanto que para a estequiometria  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ , cada átomo de nitrogênio nos planos ímpares é circundado por três átomos de nitrogênio com uma distância  $a$  de cada um. Portanto, a medida que a concentração intersticial aumenta a aproximação destes átomos se torna maior na direção  $a$  do que na direção  $c$ , causando uma expansão da rede formada pelo átomos de ferro em uma direção preferencial.

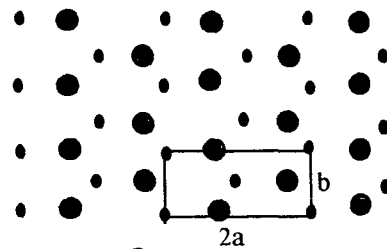


- Interstícios ocupado nos planos pares - A
- Interstícios ocupado nos planos ímpares - B
- Interstícios não ocupado

Figura 2.6 - Camadas de planos de interstícios octaédricos para os nitretos- a)  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  e - b)  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  [17,21].

### 2.3.3 A mudança de fase $\epsilon \rightarrow \xi$

Segundo a referência [21], a fase  $\epsilon$  não contém o nitreto  $\text{Fe}_2\text{N}$ , e a marca estrutural da descontinuidade é dada quando a concentração atômica intersticial da fase  $\epsilon$  aumenta de 11.1 para 11.3%. Os átomos de ferro retêm as mesmas posições relativas, mas existe uma pequena anisotropia na rede da fase  $\epsilon$ , a qual passa a ter simetria da estrutura da fase  $\xi$ , que é ortorrômbica. A distorção da rede consiste de uma expansão desproporcional grande, paralela ao eixo **b** que é causada devido a um arranjo dos átomos de nitrogênio, que na fase  $\xi$  são empacotados mais densamente na direção **b** [21], conforme mostra a figura 2.7.



● Interstícios Ocupado nos planos pares - A

● Interstícios Ocupado nos planos ímpares - B

Figura 2.7 - Planos intersticiais na fase  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N mostrando a localização dos átomos de nitrogênio [21].

A mudança de um arranjo ordenado dos átomos de nitrogênio para um outro, provavelmente ocorre mais facilmente pelo movimento de um particular átomo de nitrogênio para um interstício diretamente acima e abaixo dele, que estava desocupado inicialmente. Estes interstícios são sempre vacâncias e estão na menor distância do átomo de nitrogênio que efetuará a mudança. Na referência [21] é proposto um mecanismo de transição de fase (ver figura 2.8) onde, a cada seis átomos de nitrogênio, três permanecem estacionários, dois se movem de planos ímpares para planos pares adjacentes e um se move de um plano par para um plano ímpar. Em cada cristal o estado de completa transição não será o mesmo em todos os pontos. Possivelmente devido a concentração de nitrogênio ser pequena e localizada, podem existir regiões onde os átomos de nitrogênio ainda possuem empacotamento hexagonal da fase  $\epsilon$  e outras regiões onde o movimento dos átomos de nitrogênio já tenham resultado em um empacotamento ortorrômbico da fase  $\xi$ . Entre as estruturas das fases  $\epsilon$  e  $\xi$ , provavelmente existem regiões onde os átomos de nitrogênio que se movem estejam em vários estágios da transição mas, como metade do número de átomos de nitrogênio não se movem, a continuidade cristalina é mantida.



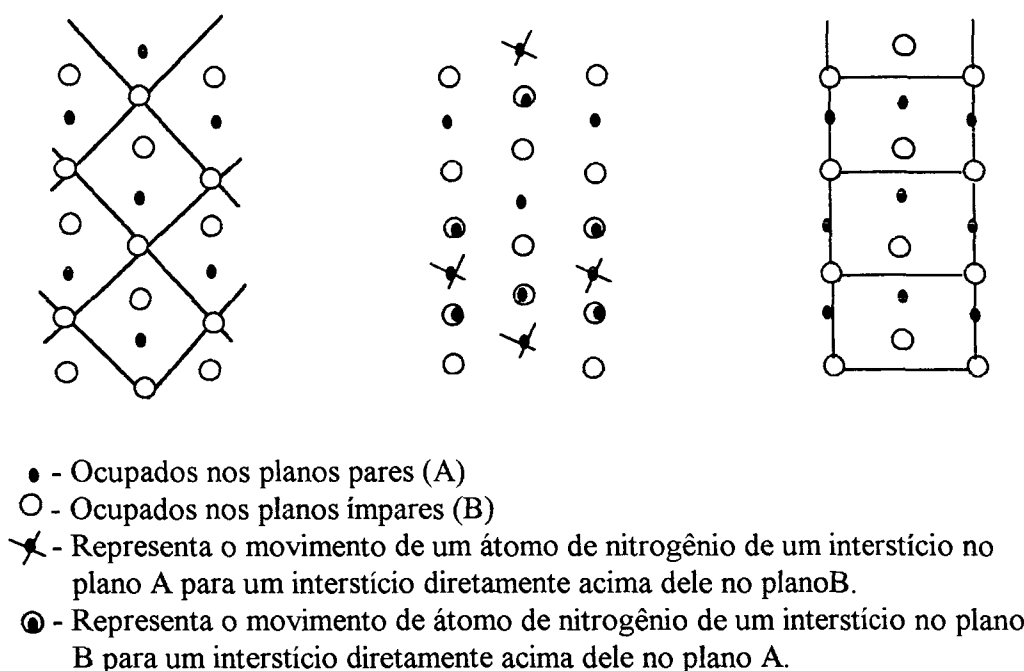


Figura 2.8- Mecanismo para a transição de fase  $\epsilon \rightarrow \xi$  [21]

### 2.3.4- Fase $\xi$ - $\text{Fe}_2\text{N}$

A fase  $\xi$ -  $\text{Fe}_2\text{N}$  possui uma faixa estequiométrica bastante estreita, de 11,0 a 11,35% em peso de nitrogênio e apresenta um arranjo ortorrômbico (ver figura 2.9). Os parâmetros cristalinos assumem valores em torno de:  $a = 2,758 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,820 \text{ \AA}$  e  $c = 4,416 \text{ \AA}$  para 11.1% em peso de nitrogênio e  $a' = 2a = 5.512 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.820 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.416 \text{ \AA}$  para 11.3% em peso de nitrogênio. A célula unitária apresenta oito átomos de ferro em  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(1/2\ 0\ 0)$ ,  $(1/4\ 1/2\ 0)$ ,  $(3/4\ 1/2\ 0)$ ,  $(0\ 1/3\ 1/2)$ ,  $(1/2\ 1/3\ 1/2)$ ,  $(1/4\ 5/6\ 1/2)$ ,  $(3/4\ 5/6\ 1/2)$  e quatro átomos de nitrogênio em  $(1/4\ 1/6\ 1/4)$ ,  $(1/2\ 2/3\ 1/4)$ ,  $(3/4\ 1/6\ 3/4)$ ,  $(0\ 2/3\ 3/4)$  [19]. Na fase  $\xi$  metade dos interstícios octaédricos em cada plano são ocupados de maneira que cada nitrogênio tem um interstício desocupado acima e abaixo dos seus planos adjacentes. Isto dá uma seqüência de

átomos de nitrogênio em camadas ABAB conforme mostrado na figura 2.7. Cada átomo de nitrogênio é cercado por seis átomos de ferro, dois em distância de 1.953Å e quatro em 1.944Å.

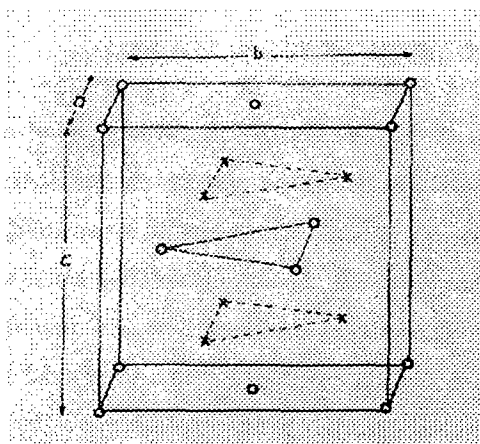


Figura 2.9 Célula Unitária da fase  $\xi$ -  $\text{Fe}_2\text{N}$  [19]

### 2.3.5 -Fase $\alpha''$ ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ )

Quando a nitromartensita é aquecida numa temperatura superior a 200°C esta se converte em  $\text{Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe}$ . Mas quando o aquecimento é realizado até uma temperatura, em torno de 120°C, forma-se a fase intermediária  $\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (ver figura 2.10), que pode ser considerada como uma martensita ordenada de nitrogênio.

A fase  $\alpha''$  é composta de oito unidades distorcidas e expandida de uma rede tetragonal de base centrada (ver figura 2.11) da estrutura original martensítica, com dimensões  $a = 5,7\text{\AA}$ ,  $c = 6,29\text{\AA}$ ,  $c/a=1,1$ , onde as posições dos átomos e os parâmetros de rede foram determinados baseados em uma fórmula ideal,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

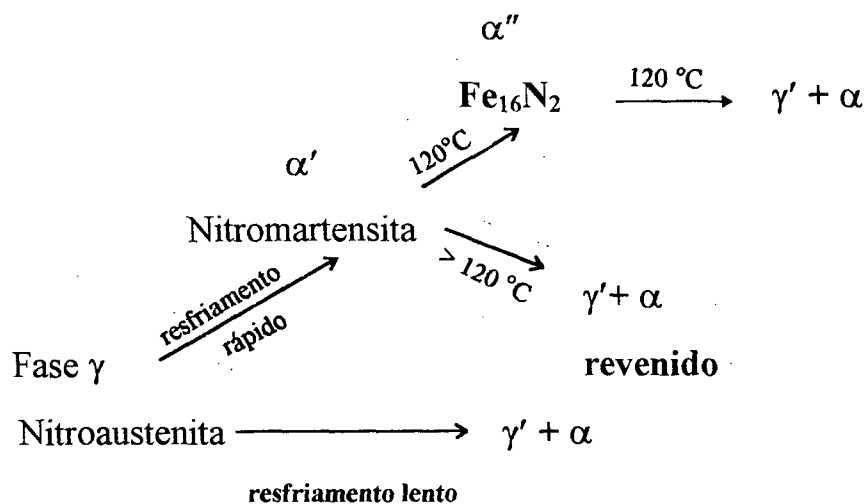


Figura 2.10 Transições da fase  $\gamma$  a baixas temperaturas [17].

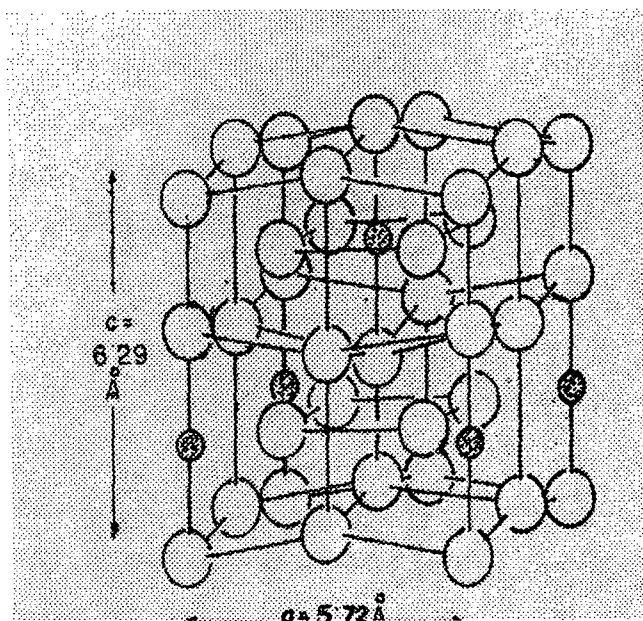


Figura 2.11 Célula Unitária da fase  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  [18,22,23].

## 2.4 Difusão

Através da teoria do calor específico sabe-se que os átomos em um cristal oscilam em torno de sua posição de equilíbrio. Ocasionalmente estas oscilações tornam-se intensa o suficiente para permitir que um átomo mude de posição. Em

conseqüência destes saltos, de uma posição para outra, dá-se origem a difusão em sólidos.

Com o aumento de temperatura, a amplitude de vibração dos átomos aumenta (vibram mais energeticamente) e uma pequena fração deles muda de posição no reticulado cristalino. Esta fração não depende somente da temperatura, mas também da energia de ligação dos átomos na rede cristalina. A energia necessária para um átomo mudar de posição é denominada energia de ativação. A figura 2.12 ilustra a energia de ativação e a difusão atômica intersticial. Um átomo de carbono (ou nitrogênio) é pequeno e pode se posicionar intersticialmente entre um certo número de átomos de ferro cfc. Se dispuser de suficiente energia ele pode vencer a barreira de potencial entre os átomos de ferro e saltar para um outro interstício vizinho na rede cristalina.

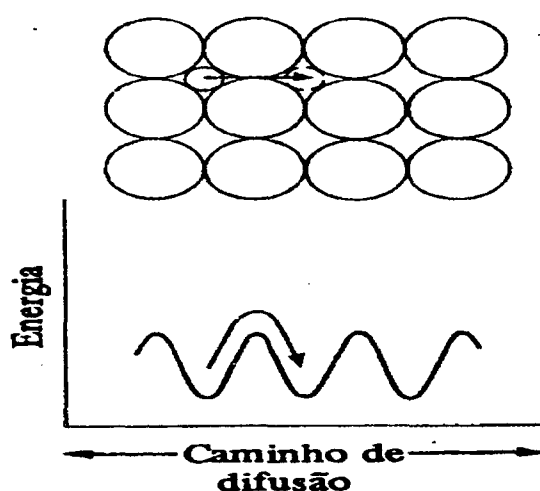


Figura 2.12. Movimentos atômicos. Mecanismo intersticial [24].

Quando todos os átomos são de mesmo tamanho, ou próximo disso, o mecanismo de lacunas (vacâncias) torna-se predominante. As lacunas podem estar presentes tanto como parte de um defeito de estrutura, quanto por causa da agitação térmica intensa. Neste caso, pode acontecer que um átomo de solvente salte para uma lacuna. Esse tipo de movimento é chamado de difusão substitucional.

A figura 2.13 mostra a difusividade de elementos intersticiais (carbono , nitrogênio e hidrogênio) e elementos substitucionais no  $\alpha$ - Fe (ccc). A alta difusividade dos átomos intersticiais em relação aos átomos substitucionais no aço, torna possível alguns processos tecnológicos tais como a carbonetação e a nitretação.

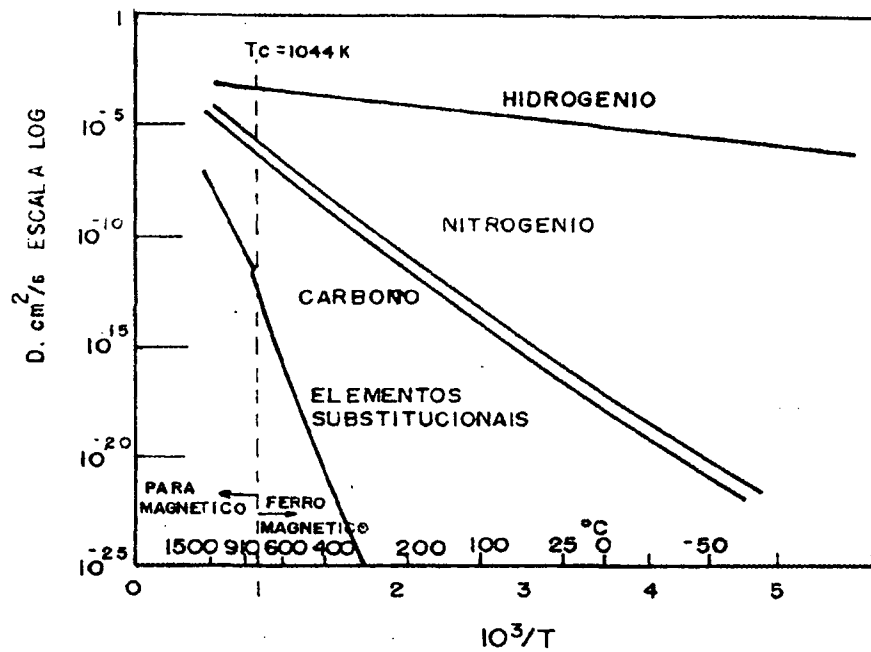


Figura 2.13- Comparação da difusividade de soluto intersticiais e substitucionais na ferrita (ccc) [15].

Quando existe um gradiente de concentração de átomos de impurezas ou de vacâncias num sólido, poderá ocorrer um fluxo átomos através do sólido. No equilíbrio, as impurezas e as vacâncias devem se distribuir uniformemente. O fluxo líquido  $J_N$  de átomos de uma espécie num sólido, está relacionado com o gradiente de concentração  $N$  desta espécie pela denominada lei de Fick [25]:

$$J_N = - D \text{ grad } N$$

Onde  $J_N$  é o número de átomos que atravessa um unidade de área na unidade de tempo e  $D$  é a constante de difusão ou a difusividade. O sinal negativo significa que a difusão ocorre para fora de regiões com concentrações elevadas. A equação referida acima pode ser considerada adequada para descrever a difusão que ocorre no processo porém, a rigor, o gradiente do potencial químico também participa com uma parcela da força motriz para a difusão e não somente o gradiente de concentração. Verifica-se que a constante de difusão normalmente varia com a temperatura conforme a relação:

$$D = D_0 \exp(-E/ KT)$$

Onde  $D_0$  é uma constante que inclui vários fatores que são essencialmente independentes da temperatura,  $E$  é a energia de ativação para os movimentos atômicos da difusão,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

Os movimentos dos átomos nos sólidos não estão restritos ao interior dos cristais, pois o processo de difusão também ocorre na superfície de amostras metálicas e nos contornos entre cristais [26,27].

Devido aos movimentos bastante rápido dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha um importante papel num grande número de fenômenos metalúrgicos. Entretanto, a difusão em contornos de grão é de interesse mais imediato, porque numa amostra metálica, a área de contorno entre grão é muitas vezes maior que a da superfície. Além disso, os contornos de grão formam uma rede sobre toda a amostra. A difusão nos contornos tende a progredir mais rapidamente do que a difusão pelo cristal, mas este efeito é neutralizado porque, quando a concentração de átomos de soluto nos contornos cresce, ocorre uma perda constante de átomos dos contornos para o metal que o circunda. A natureza desse processo pode ser visualizado com ajuda da figura 2.14.

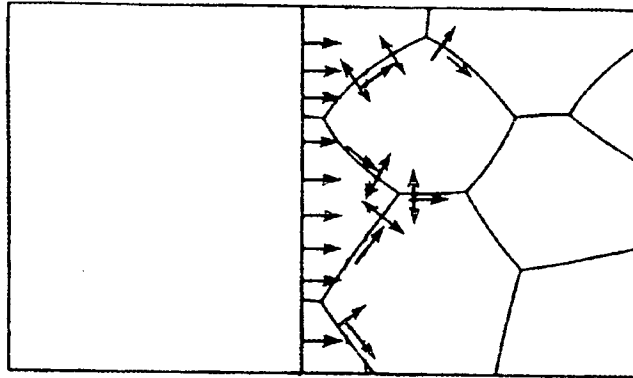


Figura 2.14- Efeito combinado de difusão volumétrica e em contorno de grão [27].

As difusões por contorno de grão e volumétrica possuem uma diferente dependência da temperatura. Assim, quando a temperatura cresce, a difusão volumétrica aumenta mais rapidamente que a difusão ao longo dos contornos. Por outro lado, quando se diminui a temperatura, a difusão ao longo dos contornos diminui menos rapidamente. O efeito resultante é que, em temperaturas muito altas, a difusão pelo cristal tende a suplantar a componente de contorno de grão, mas a baixas temperaturas a difusão nos contornos se torna cada vez mais importante na determinação da difusividade [27].

## 2.5 Nitretação em Descarga Elétrica Anormal.

Esta técnica de nitretação oferece uma série de vantagens em relação aos processos convencionais. Podemos citar entre outros a não formação de resíduos poluentes, o menor consumo de gases e energia, a redução do tempo de tratamento e facilidade de controle operacional do processo. Neste processo a amostra funciona como cátodo e as paredes do reator como ânodo. Sendo assim a amostra é constantemente bombardeado por íons, que são acelerados na bainha catódica, e pelas partículas rápidas. Estes íons ao colidirem com a amostra, perdem boa parte de sua energia sendo convertida em calor. Deste fato temos aqui um ponto

importante a ser ressaltado, ou seja, a temperatura da amostra é uma variável que depende das condições de descarga. Desta maneira para atingir uma determinada temperatura na amostra, os parâmetros de funcionamento da descarga não são necessariamente os ideais para, por exemplo, dissociar moléculas de nitrogênio com a máxima eficiência. Este fato pode ser determinante no projeto de um reator para tratamento de materiais que sejam sensíveis a temperaturas elevadas.

Na figura 2.15 apresenta-se um diagrama resumindo os principais processos que ocorrem na superfície de um material quando este é submetido a uma descarga elétrica.

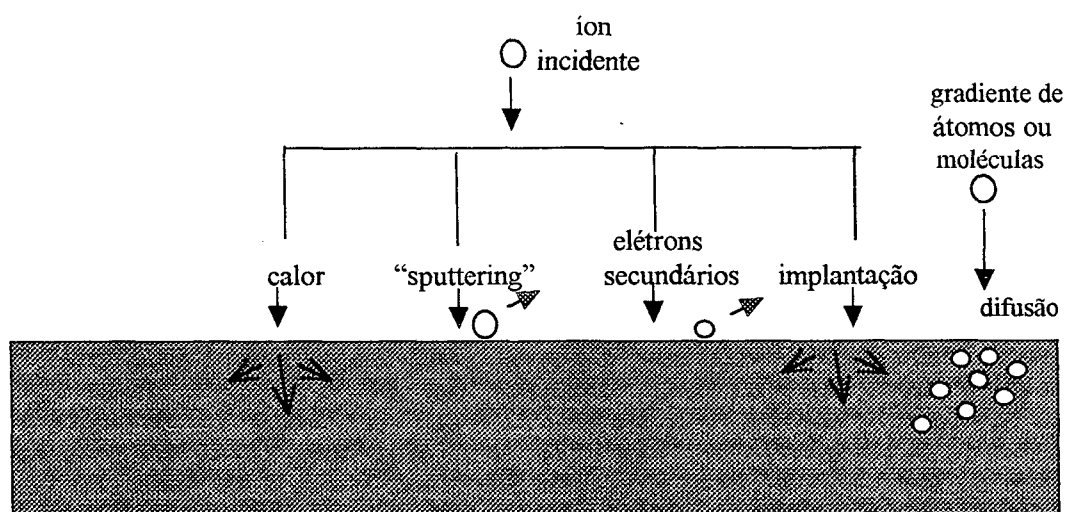


Figura 2.15- Interação íon, molécula e matéria .

Do diagrama acima, os processos envolvendo íons dependem diretamente da energia com que estes chegam a superfícies do material. Já na difusão de átomos ou moléculas os parâmetros predominantes são a concentração dessas espécies na superfície e a temperatura do material, como vimos na seção 2.4 que tratou deste efeito.



### 2.5.1 Modelos de Processos de Nitretação por Plasma.

Diversos modelos de nitretação por descarga elétrica tem sido propostos para explicar a cinética de formação de camadas de nitretos na superfície do substrato. Varias técnicas de diagnósticos, cada vez mais complexas e aprimoradas, servem como ferramentas para estudo dos efeitos micro-estruturais e dos processos físico-químicos que ocorrem quando se dá a interação plasma superfície. No caso de formação de nitretos de ferro, Kolbel [28-30] propõe que os átomos de ferro são arrancados da superfície do substrato (cátodo), devido ao bombardeamento iônico a que este está exposto. Estes átomos de ferro então reagem quimicamente com o nitrogênio atômico presente no meio gasoso para formar  $F_eN$ , que por retrodifusão devido às colisões com as moléculas do gás, voltam para a superfície do substrato e se condensam neste. Estes nitretos não são estáveis para temperaturas que variam entre 350 a 600 °C e portanto, dissociam-se liberando átomos de nitrogênio atômico que por difusão entram na superfície do material formando nitretos ( $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ ). Na figura 2.16 apresenta-se um diagrama que descreve este modelo. Podemos então concluir deste modelo que para ocorrer a formação de nitreto de ferro é imprescindível a presença de íons que provocam o “sputtering” do material que constitui o substrato.

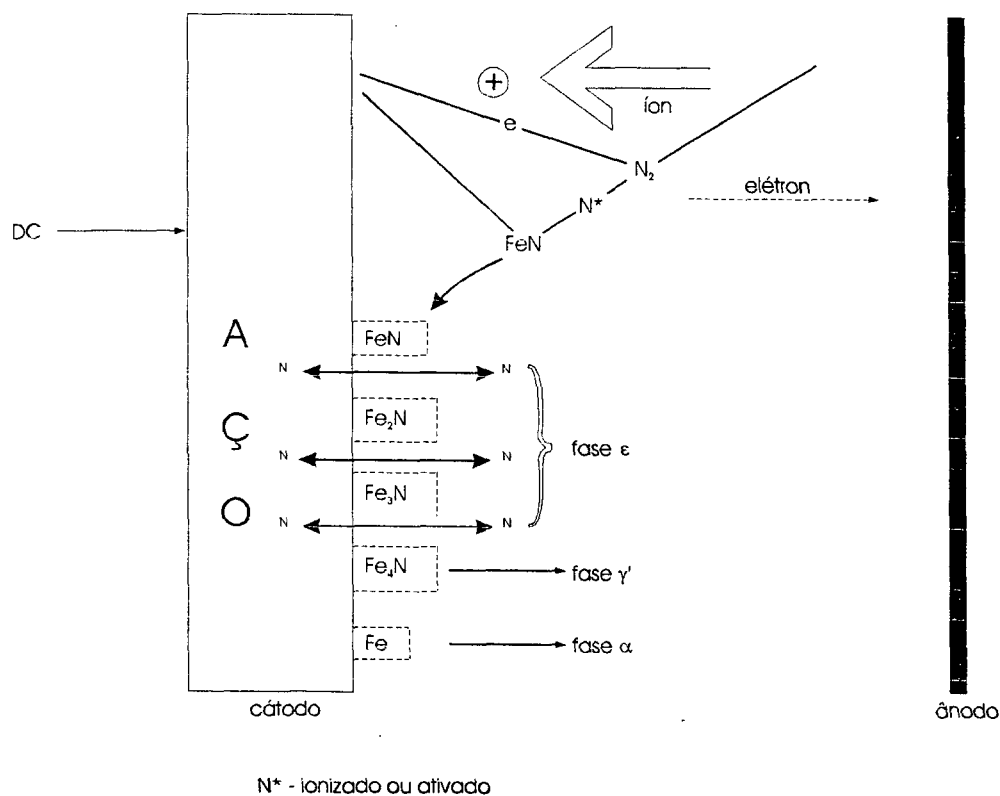


Figura 2.16- Mecanismo de formação dos nitretos Modelo de Kolbel.

Em 1972 Hudis apresentou um estudo da nitretação iônica, [31] que tenta explicar os mecanismos de formação de nitreto de ferro utilizando argumentos que contradizem o que foi proposto por Kolbel. A partir dos resultados experimentais obtidos em amostras de aço 4340 e 4140, Hudis descarta o mecanismo envolvendo a formação do FeN, e ainda afirma ser impossível ocorrer nitretação somente por absorção de gás. Em conclusão, Hudis afirma que o bombardeamento iônico é necessário, sendo que em atmosfera contendo hidrogênio os íons moleculares  $\text{NH}^+$  são os responsáveis pela formação de camadas de nitreto com propriedades metalúrgicas superiores aquelas obtidas quando se dá a nitretação em atmosfera de  $\text{N}_2$  puro, ou seja envolvendo somente íons  $\text{N}^+$ . Pode-se observar em princípio dois pontos falhos no trabalho em questão: 1º afirmar que amostras de aço 4340 e 4140 não nitretam por absorção de gás tendo feito experiência a uma única temperatura

(500 °C) é no mínimo duvidoso; 2º embora o argônio seja bastante eficiente para promover o “sputtering” de ferro, as misturas utilizadas, 20% N<sub>2</sub> - 67% Ar-13%H<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub> - 80% Ar, são muito pobres em nitrogênio. Trabalhos recentes [32,33,34] mostram que adicionado O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> a uma descarga elétrica em N<sub>2</sub> puro, aumenta-se a taxa de dissociação de N<sub>2</sub>, quando o gás adicionado não passa de 20%, 10% e 2% respectivamente. Para concentrações superiores a estas a produção de nitrogênio cai bruscamente. Portanto temperatura muito baixa (500°C) e misturas gasosas pobres em N<sub>2</sub> podem explicar o fato de que não se obtém uma melhor eficiência na nitretação dos materiais citados.

Outro trabalho interessante foi publicado por Tibbets em 1974 [35]. Neste estudo os resultados experimentais obtidos mostram ser possível a obtenção de nitreto de ferro sem que haja os processos de “sputtering” (Kolbel) e de bombardeamento iônico (Hudis). Com seu reator de nitretação Tibbets acoplou convenientemente uma grade polarizada em frente ao cátodo, de maneira que só as espécies eletricamente neutras alcançam a amostra. A taxa de nitretação obtida para o aço 1020 são idênticas nos processos com ou sem a grade, mostrando assim que o bombardeamento iônico e a formação do composto FeN, se existir, não são os processos preponderantes na produção de nitretos de ferro. Conclui-se do trabalho de Tibbets que o nitrogênio atômico eletricamente neutro, formado pela dissociação do N<sub>2</sub> na descarga, é a espécie nitretante.

Analisando ainda mais a literatura corrente percebemos que não existe ainda um consenso a respeito de um modelo para explicar a formação de nitretos em materiais processados em descarga elétricas. Podemos porém enumerar três mecanismos possíveis em nitretação:

- “sputtering” ou evaporação de ferro por bombardeamento iônico com subsequente formação do intermediário FeN e posterior retro-deposição.
- Bombardeamento iônico por espécies (N<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup>, CN<sup>+</sup>).

- Absorção gasosa envolvendo átomos de nitrogênio eletricamente neutros.

Seria pouco prudente afirmarmos qual destes três mecanismos é o predominante. É possível que todos contribuam e dependendo das condições de trabalho pode se favorecer um ou outro mecanismo em relação aos demais.

## 2.6 Nitretação em Pós-Descarga.

A pós-descarga, como foi explicado na seção 1.4, embora quimicamente ativa é caracterizada principalmente pela sua absoluta neutralidade elétrica. O que se tem essencialmente nesta região são espécies atômicas e moleculares. Estas espécies eletricamente neutras, podem estar em estados eletrônicos excitados, geralmente meta-estáveis. Espera-se que introduzindo convenientemente qualquer material de interesse nesta região, este possa reagir com as espécies gasosas ali existentes e, dependendo das condições, apresentar mudanças de sua estrutura a nível superficial ocasionando melhorias nas suas propriedades mecânicas.

De acordo com a referência [34], a partir de uma descarga elétrica em nitrogênio puro, desenvolve-se uma pós-descarga onde coexistem moléculas:  $N_2(X,v)$ ,  $N_2(A)$ ,  $N_2(B)$  e  $N_2(C)$ , e átomos  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$ . Destas espécies nos interessa particularmente os átomos de nitrogênio que, como foi exposto na seção anterior, são essenciais no processo de nitretação. Então, inserindo-se uma amostra de aço convenientemente aquecida na pós-descarga, poderá ocorrer o processo de difusão de átomos de nitrogênio para o interior do substrato, com conseqüente formação de nitretos de ferro. Esta poderia ser a hipótese básica da nitretação em pós-descarga. Não obstante, a temperatura das amostras, para que ocorra difusão, atinge valores superiores aos 450°C o que estabelece uma pressão de vapor de ferro próximo a superfície do material, possibilitando a formação do composto FeN que

pode se depositar, por retrodifusão, sobre o substrato liberando o nitrogênio, para formar nitretos mais complexos, conforme é proposto pelo modelo de Kolbel. Na figura 2.17, apresenta-se um esquema ilustrando o provável processo de nitretação em pós-descarga considerando estas duas hipóteses.

O mecanismo de retrodifusão de FeN é bastante complexo e sem dúvida necessita de estudos bastantes aprofundados do ponto de vista da interação gás/metálico, fugindo do objetivo central deste trabalho, que é apresentar um dispositivo experimental que permita a nitretação em pós-descarga. Ou seja, estamos inicialmente preocupados com o efeito, deixando as causas para estudos futuros.

As vantagens imediatas da nitretação em pós descarga em relação a nitretação em descarga anormal são sem dúvida a ausência completa de bombardeamento iônico e o controle da temperatura do substrato por uma fonte externa independente das condições de descarga.

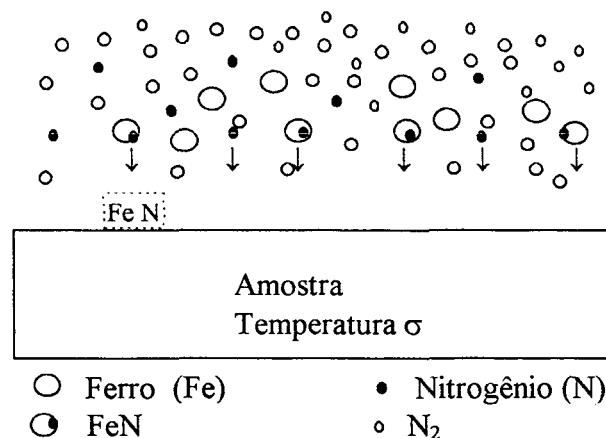


Figura 2.17- Esquema ilustrando o provável processo de nitretação em pós-descarga

## Capítulo 3

### Dispositivo e Técnica Experimental

Neste capítulo apresenta-se uma descrição do dispositivo experimental desenvolvido para nitretação em pós-descarga. Como se trata de um sistema complexo descreve se primeiramente a parte dedicada à geração da descarga, sendo esta a responsável pela produção das espécies ativas necessária ao processo de nitretação. Em seguida descreve se então o dispositivo que chamamos reator, onde ocorre o tratamento das amostras.

#### 3.1- Tubo de Descarga

O plasma é gerado em um tubo de pirex com 29 mm de diâmetro interno, onde estão transversalmente dispostos dois eletrodos de ferro. Estes eletrodos separados por uma distância de 136 mm limitam a região onde se desenvolve a coluna positiva da descarga [5-8]. A manutenção da descarga é garantida por meio de uma fonte de tensão corrente contínuas com 200 Watts de potência máxima. A corrente elétrica do circuito é limitada por um banco de resistores variáveis e medida com um multímetro digital Minipa ET-2020.

A pressão do gás é medida unicamente na região da descarga, por meio de um manômetro capacitivo tipo Baratron (Datametries-Edwards) e o controle e medida do fluxo gasoso é feito utilizando-se dois fluxímetros (Edwards), sendo que um destes controla a entrada do gás majoritário (no caso  $N_2$ ), permitindo um fluxo

máximo de 100 sccm. O segundo fluxímetro com fundo de escala em 5 sccm é previsto para permitir que misturas gasosas sejam feitas a pequenas concentrações.

Na figura 3.1 é apresentado um esquema do dispositivo acima descrito, o qual nos permite obter uma descarga elétrica homogênea e estável.

### **3.2- Reator**

Esta parte do dispositivo, construída em aço inox, é mostrada no esquema da figura 3.1- a. A amostra de material é disposta transversalmente ao tubo de descarga distante 150 mm do final da coluna positiva, com a face a ser tratada posicionada perpendicularmente ao eixo longitudinal do tubo de descarga.

Em forma de paralelepípedo, e com suas dimensões características de 55 mm de comprimento, 19 mm de altura e 5 mm de espessura, a amostra é fixa por uma de suas extremidades a um cilindro em aço inox, de tal maneira que este funcione como suporte mecânico e fonte fria (como mostra a figura 3.1-b). Na outra extremidade o calor é fornecido à amostra por meio de uma fonte quente, constituída de uma lâmpada halógena (1000 Watts), cuja potência é controlada por um sistema eletrônico. Três termopares do tipo cromel-alumel são dispostos longitudinalmente à amostra, de maneira que pode-se determinar o gradiente de temperatura estabelecido. Variando a potência sobre a lâmpada obtem-se na amostra o intervalo de temperatura desejado para assim proceder ao tratamento da mesma.

Uma bomba de vácuo primária de duplo estágio E2M40 (Edwards) com deslocamento nominal de 40 m<sup>3</sup>/h acoplada à saída do reator é utilizada para evacuar o sistema e, quando em operação de descarga, assegurar um regime de fluxo gasoso a pressão constante.

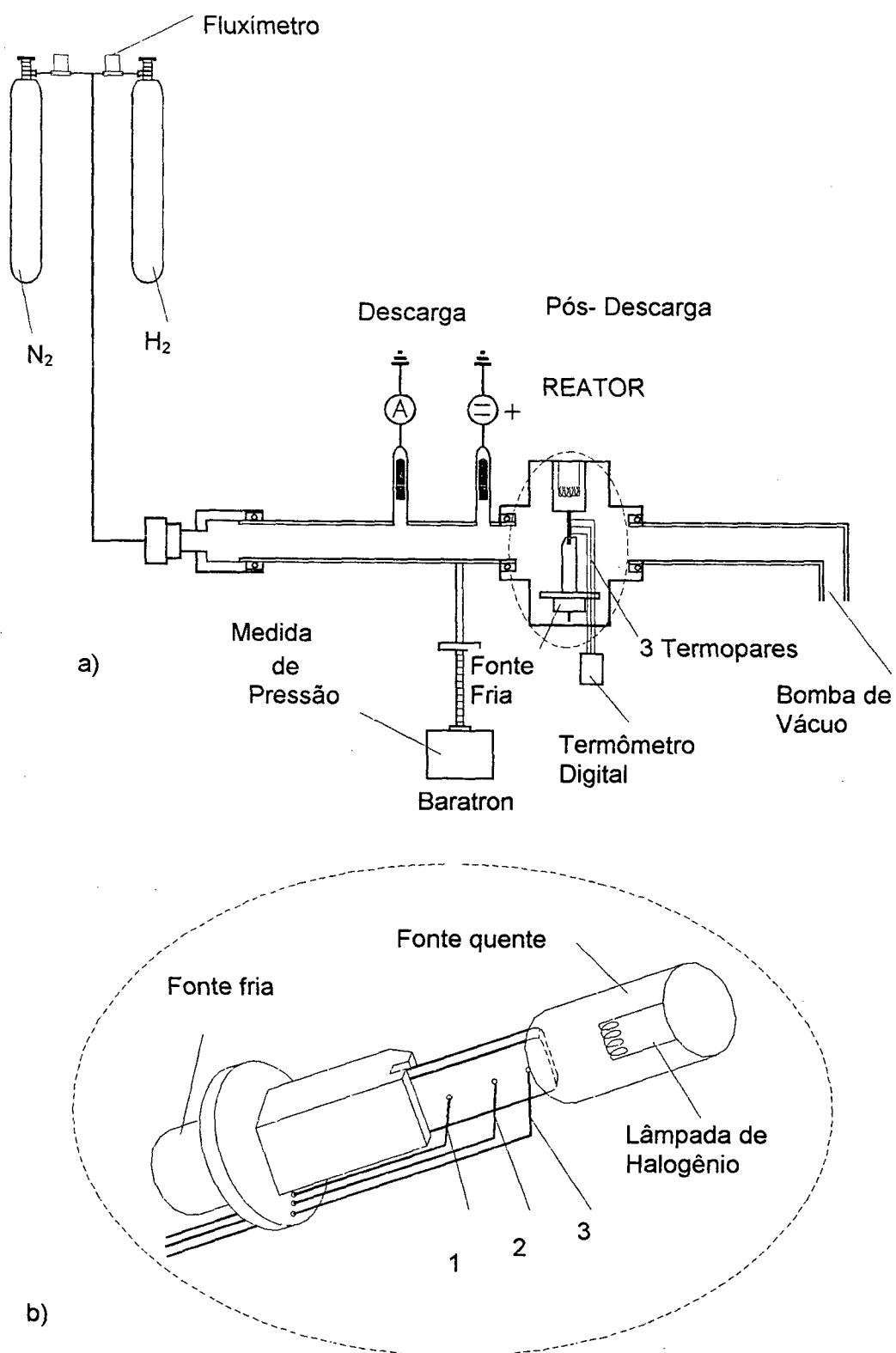


Figura 3.1- a ) Reator para nitretação em pós-descarga -b) detalhe da amostra submetida a um gradiente de temperatura



### 3.3- Condições de Trabalho

Como foi exposto o objetivo é utilizar o aparato experimental descrito, para obter camadas de nitretos de ferro submetendo amostras de aço aquecidas, a uma atmosfera contendo átomos de nitrogênio. Portanto é importante determinar quais as condições de operação do sistema descarga-reator que fornece a maior concentração de átomos de nitrogênio na região onde se encontra a amostra. Para isso utiliza-se a técnica de espectroscopia de emissão como meio de monitorar a concentração relativa de nitrogênio atômico em função dos parâmetros; pressão e fluxo de gás para uma corrente de descarga de 50 mA, sendo este valor de corrente determinado pela potência máxima da fonte de tensão.

Sabendo que o estado eletrônico excitado  $N_2(B, v=11)$  é formado na região de pós-descarga principalmente pela reação [33]:



então a intensidade de emissão devido processo de relaxação:



é diretamente proporcional ao quadrado da concentração de átomos de nitrogênio presente no volume observado [33]. Desta maneira focaliza-se a região onde se encontra a amostra, sobre a fenda de entrada de um monocromador Jobin-Yvon (HR 640) e registra-se o sinal da banda ro-vibracional (11-7) do primeiro sistema positivo do nitrogênio (um exemplo desta banda é mostrada na figura 3.2). Varia-se a pressão e o fluxo de  $N_2$  na descarga até que se obtém uma condição onde a intensidade do sinal da banda (11-7) é máximo, indicando uma máxima eficiência na produção e transporte de átomos de nitrogênio até a região de interesse. Obtivemos o seguinte conjunto de valores:

$$p = 3 \text{ Torr}$$

$$f_{\text{total}} = 100 \text{ sccm}$$

Estes valores de pressão e fluxo assim determinados foram mantidos em todos os ensaios realizados, tornando-se constantes para o conjunto de dados que apresentaremos no capítulo 4.

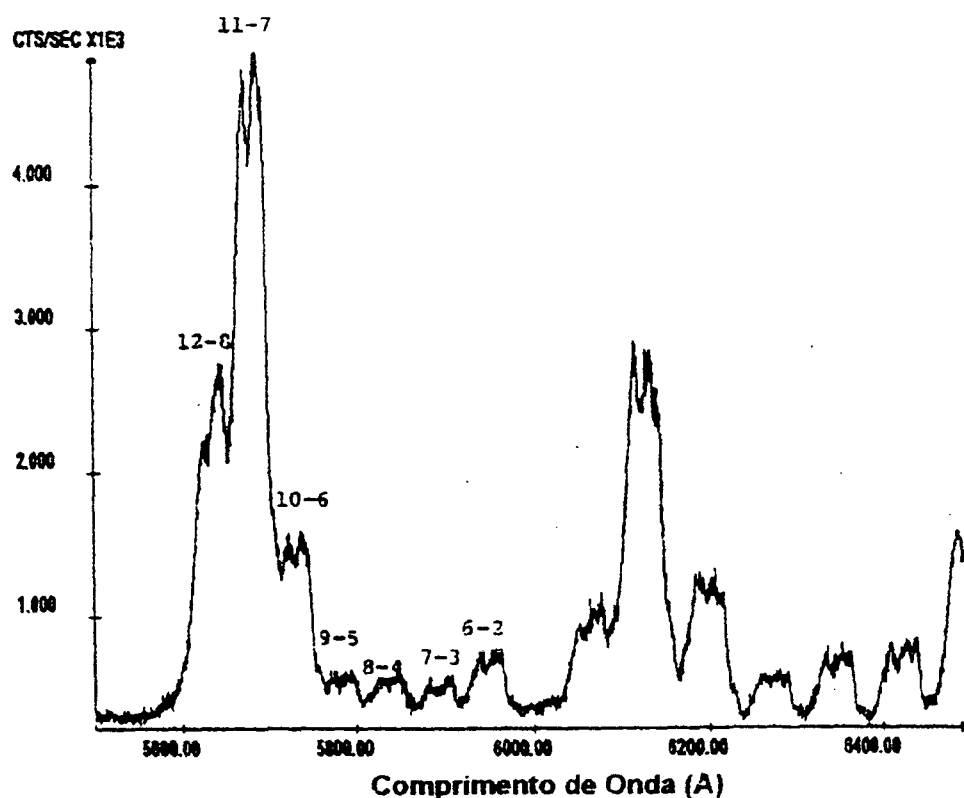


Figura 3.2 Espectro de banda do nitrogênio relativo a transição  $N_2(B) \rightarrow N_2(A) + hv$  (1ª sistema positivo) [36].

### 3.4- Preparação das Amostras

Antes de serem introduzidas no reator, as amostras são polidas em sua face a ser tratada e seguem um procedimento padrão de limpeza a ultra-som com éter de petróleo [37-39]. Uma vez no reator é feito vácuo da ordem de  $10^{-2}$  Torr e em seguida é estabelecido o fluxo gasoso e a pressão em que será tratada a amostra.

Nestas condições, a fonte de aquecimento é ligada e quando a amostra atinge a faixa de temperatura desejada (gradiente), inicia-se a descarga elétrica em Nitrogênio puro ou em misturas Nitrogênio/ Hidrogênio. O tempo de tratamento da amostra nestas condições é fixado em duas horas. Após este período a descarga e a fonte quente são desligadas, ficando a amostra no reator sob fluxo de nitrogênio até atingir a temperatura ambiente e só então, é retirada para ser analisada.

### **3.5- Análise das Amostras**

Após o tratamento as amostras são analisada: por metalografia, microdureza e difratometria de raio-X.

#### **3.5.1- Difratometria de Raio-X**

Esta análise é feita na superfície da amostra para identificar as fases de nitretos de ferro formadas após a nitretação. A identificação é feita por comparação do espectro de difração de raio-X da amostra com padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para nitretos de ferro. Os difratogramas foram realizados utilizando-se um difratômetro com o alvo de cobre, o qual tem uma emissão predominante nos comprimentos de onda  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ , com ( $\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ).

### **3.5.2- Metalografia**

As análises metalográficas são feitas utilizando um microscópio ótico Carl Zeiss-Jena Neophot 30, com um aumento de 200 vezes. Através desta análise pode-se observar as diferentes camadas de nitretos, sua microestrutura e sua espessura.

### **3.5.3- Microdureza**

Para determinação do perfil de microdureza da camada nitretada foi utilizado um microdurômetro HMV-2000 Shimadzu, equipado com ponteira Vickers de diâmetro com a carga variável de 5 a 2000 gf. Os perfis de microdureza foram obtidos para um carga de 10g e tempo de relaxação de ponteira Vickers de 10 segundos

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Neste capítulo apresenta-se os resultados experimentais obtidos pela análise das amostras de aço 1020 tratados em uma pós-descarga geradas a partir de uma descarga elétrica em nitrogênio puro e em mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio. Inicialmente discute-se os difratogramas de raio-X destas amostras, uma vez que esta análise pode indentificar a existência ou não de nitretos de ferro. Assim, esses resultados nos dão meios para verificar se o processo a que submetese as amostras realmente produzem os resultados esperados, além de nos informar as fases cristalinas dos nitretos formados. Em seguida, trataremos dos resultados obtidos por microscopia ótica, a qual nos permitirá determinar a microestrutura da superfície do material tratado. Encerra-se o conjunto de análises com os resultados de microdureza das camadas de nitretos, da zona de difusão e da matriz do aço. As discussões dos resultados obtidos são feitas a medida que estes são apresentados.

#### 4.1.- Difractometria de Raio-X.

O difratograma mostrado na figura 4.1 foi obtido de uma amostra tratada na pós-descarga de uma descarga elétrica em nitrogênio puro. O ponto de focalização do feixe de raio-X corresponde a uma região da superfície da amostra que durante o tratamento de nitreção, atingiu uma temperatura de 558°C.

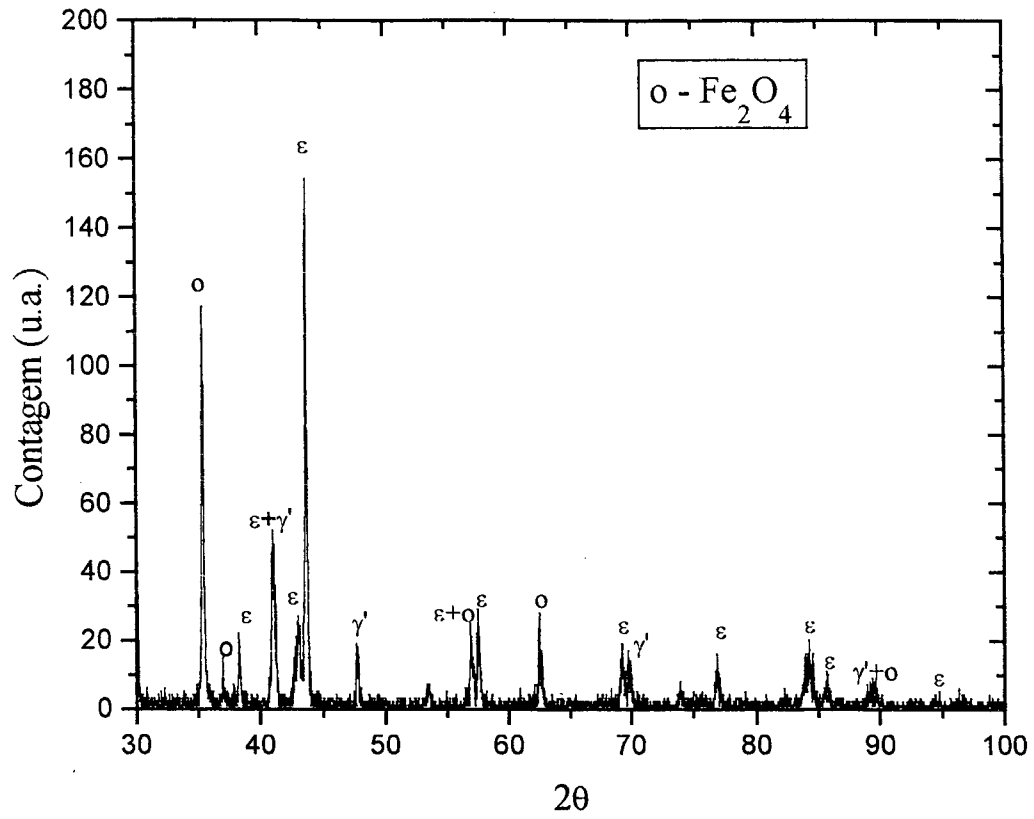


Figura 4.1- Difratoograma de raio-X para uma amostra tratada em nitrogênio puro, a uma temperatura de 558°C.

Deste difratograma é possível identificar a presença das fases  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) e  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Observa-se a precipitação dessas fases, com uma leve predominância da fase  $\epsilon$ . A maior intensidade pode ser pelo fato da camada de fase  $\epsilon$  ser mais externa. A presença de óxido de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (hematita) também é observada. Os parâmetros de rede para as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  obtidos a partir dos dados de raio-X ( figura 4.1) são mostrados na tabela abaixo [21,40].

Tabela 4.1- Os parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raio-X ( figura 4.1)

parâmetros de rede	fases $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$	$\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$
<b>a</b>	2,69 Å	3,80 Å
<b>c</b>	4,39 Å	-
<b>c/a</b>	1,62 Å	-

Na figura 4.2 mostra-se outro difratograma para a mesma amostra, obtido com a focalização do feixe de raio-X em um ponto cujo temperatura de nitretação da amostra é de 642 °C.

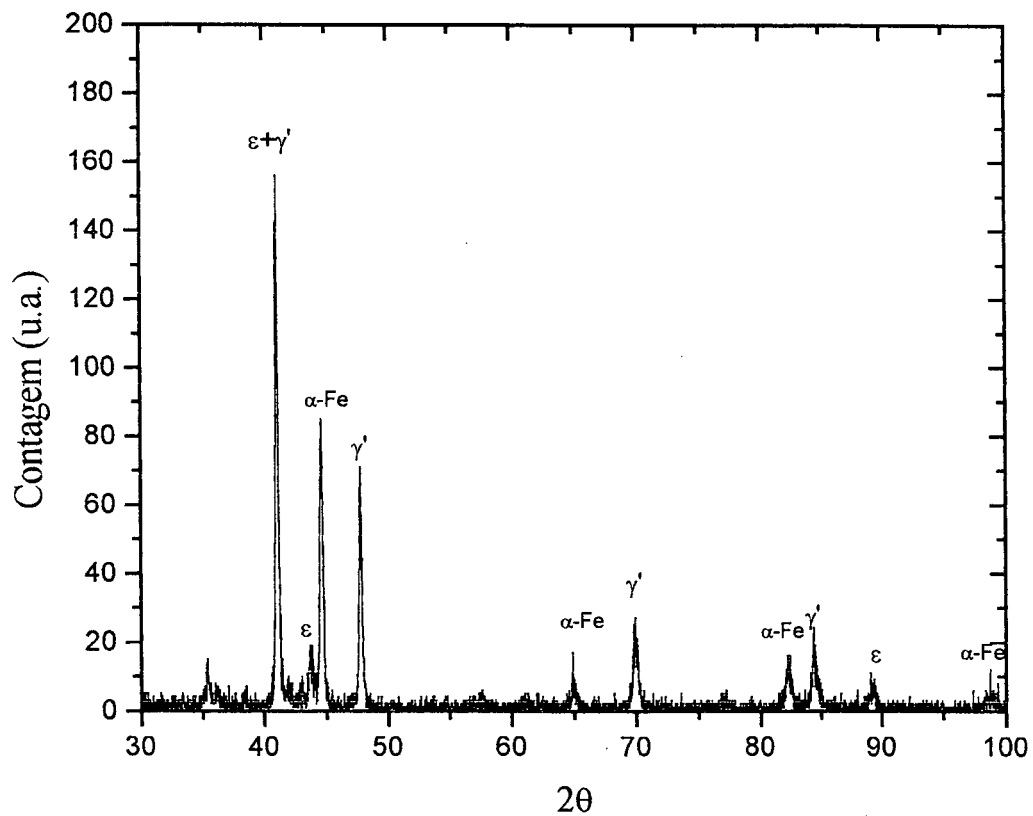


Figura 4.2- Difratograma de raio-X para uma amostra tratada em nitrogênio puro, a uma temperatura de 642 °C.

Pode-se observar que com o aumento da temperatura do substrato a fase predominante é a  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), sendo que a fase  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) desaparece quase que totalmente. Ocorre também o desaparecimento dos óxidos e o surgimento de linhas da fase  $\alpha$  do ferro. Na tabela 4.2 são mostrados os parâmetros de rede obtidos a partir deste difratograma.

Tabela 4.2- Os parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raio-X ( figura 4.2)

parâmetros de rede	fases $\varepsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$	$\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$
<b>a</b>	2,69 Å	3,80 Å
<b>c</b>	4,38 Å	-
<b>c/a</b>	1,62 Å	-

Tanto os valores apresentados na tabela 4.1 como na tabela 4.2, estão de acordo com a literatura, ou seja, estes valores se encontram entre as faixas estequiométricas de suas respectivas fases  $\gamma'$  e  $\varepsilon$ , como foi apresentado no capítulo 2, que trata deste assunto. Utilizando-se dados da literatura [18] como parâmetros de comparação, encontra-se que a fase  $\varepsilon$  observada nos dois difratogramas situa-se numa faixa estequiométrica entre 5,9 a 8,7% em peso de nitrogênio (19,94 a 27,25% em porcentagem atômica ).

Para avaliar a influência do hidrogênio no processo de nitretação em pós-descarga, utilizou-se uma mistura gasosa contendo 99,5%  $\text{N}_2$  e 0,5%  $\text{H}_2$ , mantendo-se as condições de pressão, fluxo total do gás e corrente de descarga, idênticas àquelas usadas para a nitretação em nitrogênio puro. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Na figura 4.3, mostra-se o difratograma de raio-X, tomado no ponto onde a temperatura do substrato durante o tratamento atingiu 550°C. Observa-se a presença quase que exclusiva da fase  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ).



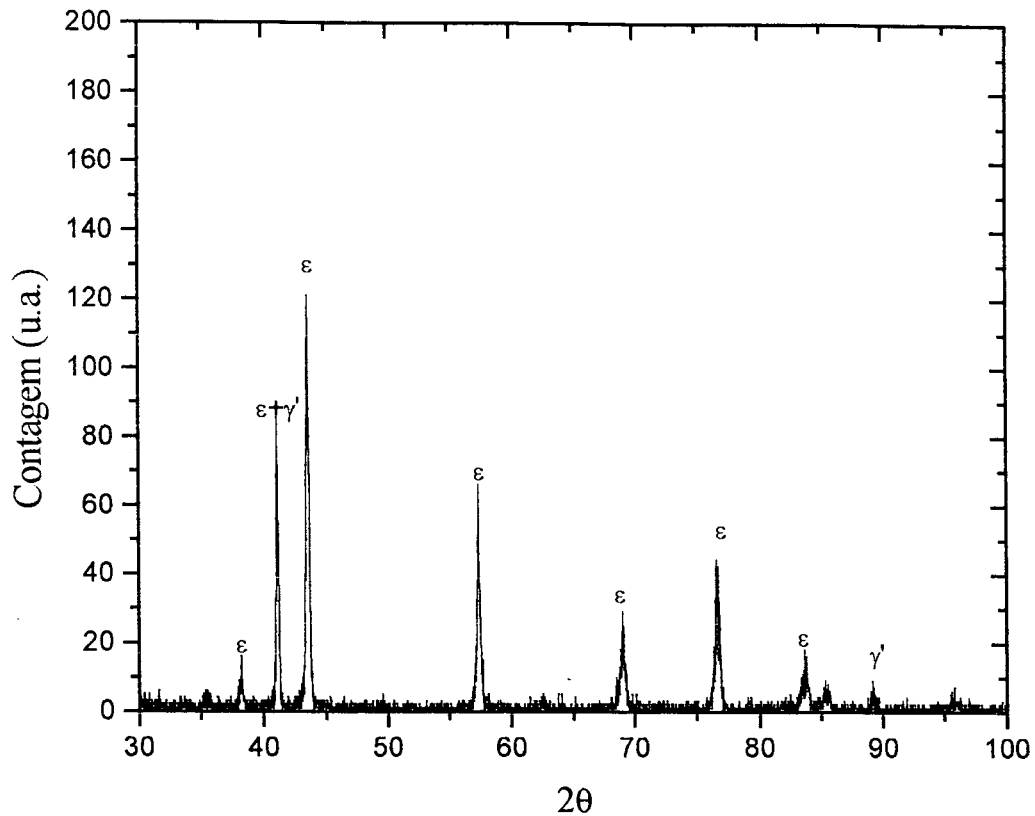


Figura 4.3- Difratoograma de raio-X para uma amostra tratada uma mistura gasosa contendo 99,5% N<sub>2</sub> e 0,5% H<sub>2</sub>, a uma temperatura de 550 °C.

Deste difratograma, obtém-se os parâmetros de rede mostrados na tabela abaixo:

Tabela 4.3- Parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raio-X (figura 4.3)

parâmetros de rede	fases $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$	$\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$
<b>a</b>	2,71Å	3,79 Å
<b>c</b>	4,38 Å	-
<b>c/a</b>	1,61Å	-

Com os valores da tabela 4.3 e utilizando-se dados da literatura [18] como parâmetros de comparação encontra-se a estequiometria para fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ ).

Para a mesma amostra, obteve-se um novo espectro de raios-X, em um ponto de temperatura do substrato igual a 607 °C. A figura 4.4 mostra o difratograma correspondente, do qual pode-se identificar a fase  $\epsilon$  que continua ser predominante e a fase  $\gamma'$ .

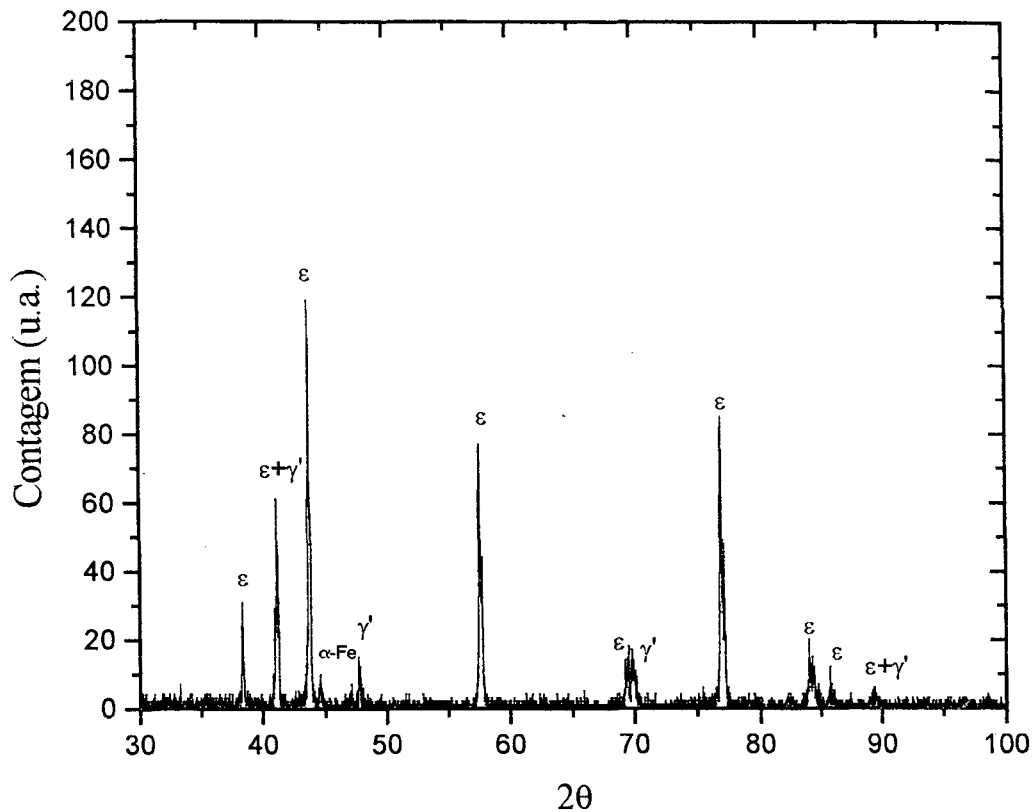


Figura 4.4- Difratograma de raio-X para uma amostra tratada uma mistura gasosa contendo 99,5% N<sub>2</sub> e 0,5% H<sub>2</sub>, a uma temperatura de 607 °C.

Os parâmetros de rede obtidos da análise do difratograma da figura 4.4 são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4.4- Os parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de raio-X (figura 4.4)

parâmetros de rede	fases $\epsilon(\text{Fe}_{2,3}\text{N})$	$\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$
<b>a</b>	2,70 Å	3,79 Å
<b>c</b>	4,36 Å	-
<b>c/a</b>	1,61 Å	-

Os dados da tabela 4.4 permitem determinar a estequiometria para fase  $\epsilon(\text{Fe}_{2,7}\text{N})$ . Tanto os valores apresentados na tabela 4.3 como na tabela 4.4, estão de acordo com a literatura [18], ou seja estes valores se encontram entre as faixas estequiométricas de suas respectivas fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$ .

#### 4.2- Microscopia Ótica.

Os resultados da seção anterior evidenciam a existência de nitretos de ferro nas amostras tratadas em pós-descarga de nitrogênio e nitrogênio/ hidrogênio. Nesta seção apresenta-se as análises da microestrutura destas amostras, obtidas por meio de microscopia ótica.

Segundo o difratograma da figura 4.1, apresentado na seção anterior, a camada de nitretos formada deve ser composta pelas fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  com predominância da fase  $\epsilon$ . Uma micrografia da região onde foi focalizado o feixe de raios-X é mostrada na figura 4.5. Pode-se observar a presença de uma camada branca, variando entre 5 e 10 $\mu\text{m}$  de espessura, composta pela fase  $\epsilon$  (camada superior) e pela fase  $\gamma'$  (camada inferior) [41].

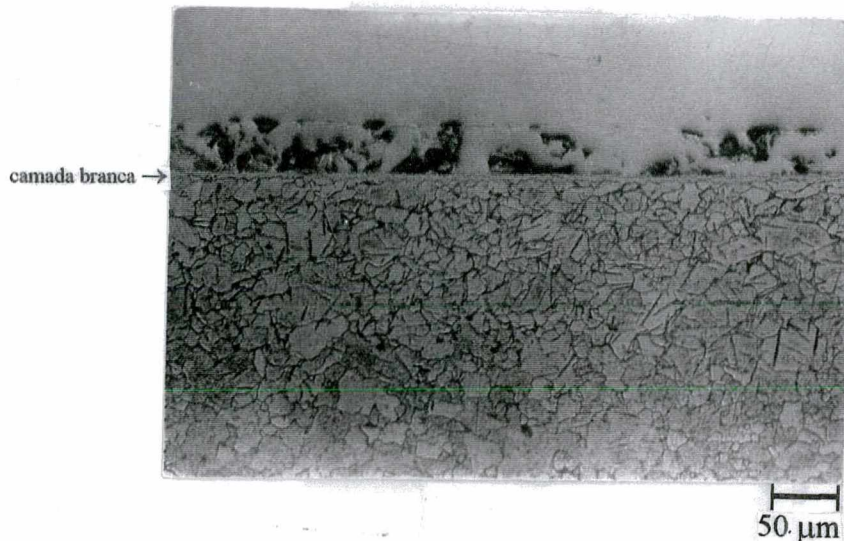


Figura 4.5- Microscopia ótica da amostra tratada em nitrogênio puro a 550 °C.

Logo abaixo da camada branca têm-se uma extensa zona de difusão ( $>250\mu\text{m}$ ), caracterizada por uma alta concentração de agulhas de nitreto[42]. Isto indica que durante as duas horas de tratamento, a que foi submetida a amostra, o fonercimento de nitrogênio atômico foi suficiente para que este pudesse difundir em grande quantidade a uma profundidade considerável.

Na figura 4.6 apresenta-se a micrografia corresponde à região onde foi obtido o difratograma mostrado na figura 4.2, da seção anterior. Observa-se o aparecimento de uma camada escura muito espessa (20 a  $25\mu\text{m}$ ) e sobre esta uma camada branca fina (2 a  $5\mu\text{m}$ ). Segundo o difratograma da figura 4.2 esta camada branca corresponde a fase  $\gamma'$ . A camada escura pode ser um mistura de nitroferrita com grãos da fase  $\gamma'$  [37].

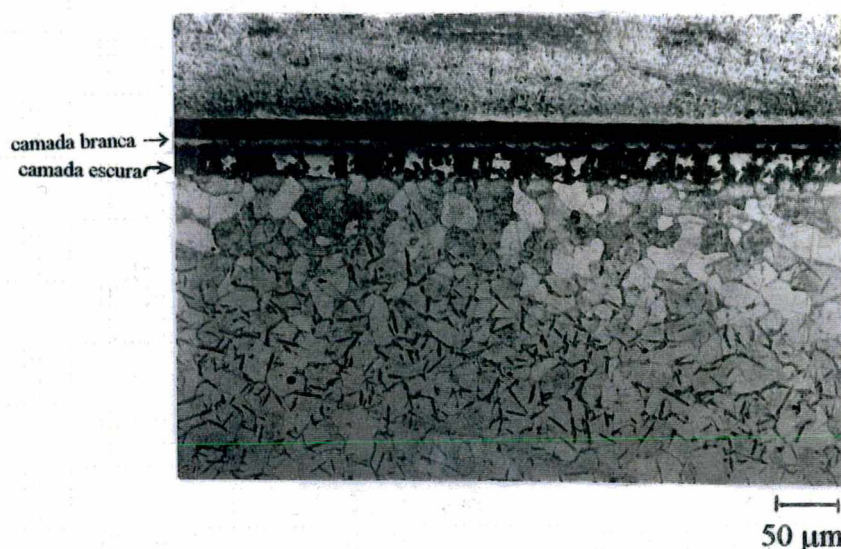


Figura 4.6 - Microscopia ótica de uma amostra tratada em nitrogênio puro a 642 °C

Abaixo da camada escura observa-se um região, com profundidade em torno de 50  $\mu\text{m}$ , onde não há a formação de agulhas. As agulhas somente aparecem abaixo desta região e se estendem por mais de 250  $\mu\text{m}$ .

Um dos pontos mais interessantes deste trabalho, vem do fato de submeter uma amostra sob a ação de um gradiente de temperatura. Assim pode se ter na mesma amostra de aço fases distintas; a cubica de face centrada para temperaturas superiores a 590 °C, e para temperatura inferiores a esta, têm-se a fase cubica de corpo centrado, implicando em diferentes coeficientes de difusão para o nitrogênio. Tomando uma série de micrografia, como a mostrada na figura 4.7, pode-se ter a noção da influência da temperatura no processo de nitretação em pós-descarga. Nesta figura, as micrografias de “ a ” até “ f ” correspondem a uma região de 3.0 mm de comprimento, de uma amostra tratada em pós-descarga de nitrogênio puro. O gradiente a que foi submetida a amostra é de 7,7 °C/mm. Tem-se então, da figura 4.7-a) para a figura 4.7-f) uma variação de apenas 23°C, mas que é suficiente para modificar drasticamente a estrutura das camadas.



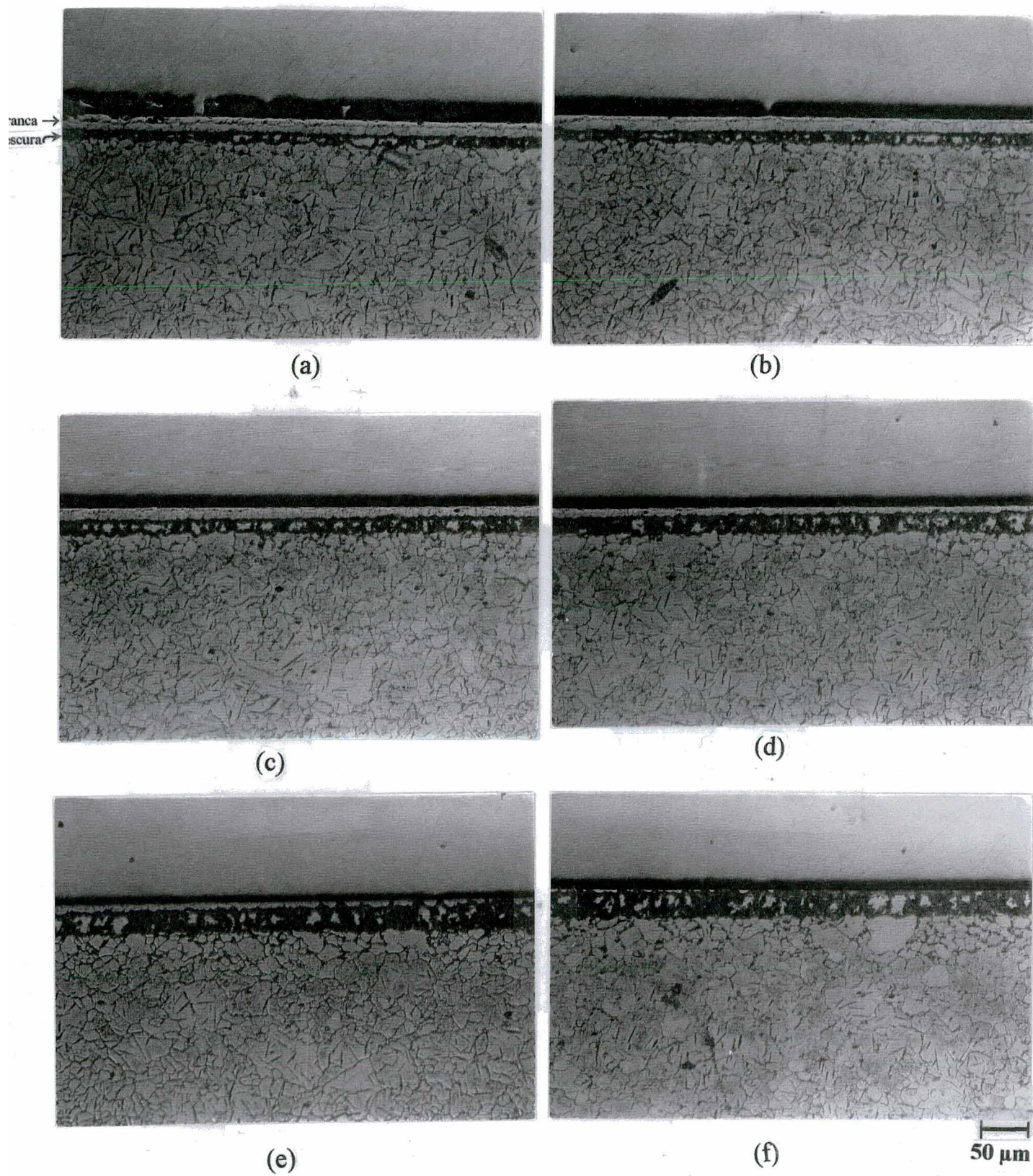


Figura 4.7- Microscopia ótica da amostra tratada em nitrogênio puro: a) 616 °C, b) 620 °C, c) 624 °C, d) 627 °C, e) 631 °C, f) 635 °C.

Para cobrir toda a extensão da superfície da amostra tratada é necessário um número muito grande de micrografias, portanto traduzimos em forma de gráficos a evolução das camadas em função da temperatura. A figura 4.8 mostra a espessura das camadas; escura,  $\epsilon$  e  $\gamma'$  em função da temperatura de uma amostra tratada em pós-descarga de nitrogênio puro. Pode-se ver, deste gráfico, que as camadas escura e  $\gamma'$  começam a se formar a uma temperatura próxima de 590 °C ou seja na região de transição da fase ccc para cfc. É também neste ponto que a fase  $\epsilon$  começa a diminuir com o aumento da temperatura.

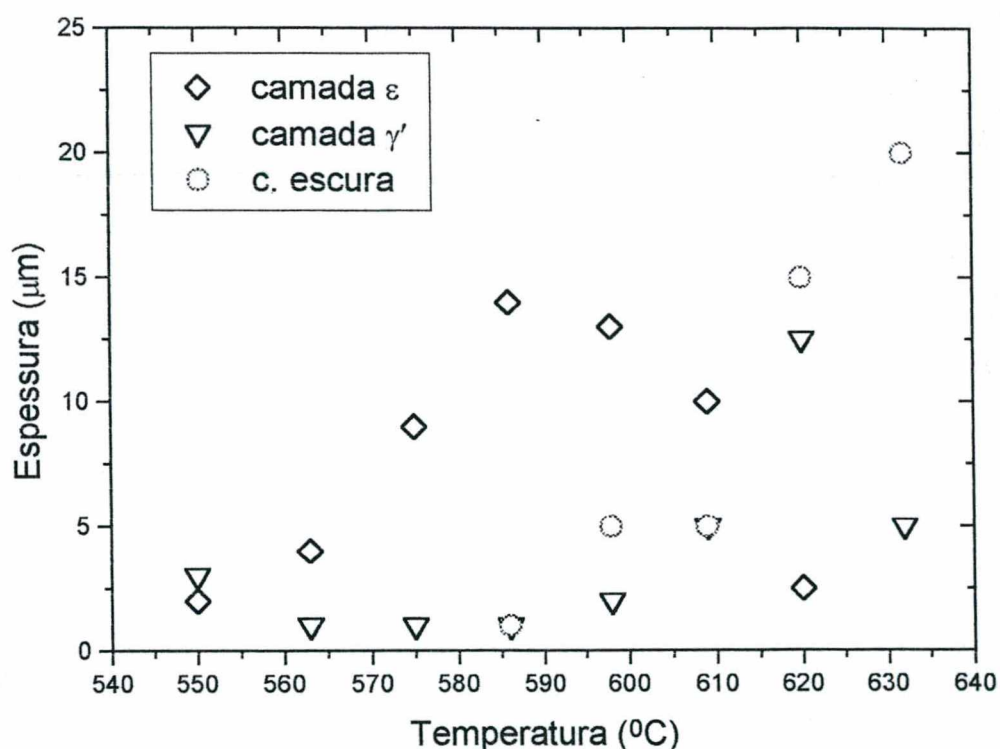


Figura 4.8- Evolução da espessura das camadas de nitretos em função da temperatura, para uma amostra tratada em nitrogênio puro: ( $\diamond$ )-camada  $\epsilon$ ; ( $\nabla$ )-camada  $\gamma'$ ; ( $\circ$ ) - camada escura.



Para a Amostra tratada na presença de hidrogênio( $N_2-0,5\%H_2$ ) o difratograma da figura 4.3, indica somente a presença de nitretos na fase  $\epsilon$ . A micrografia da figura 4.9, correspondente à região onde foi obtido o raio-X, mostra a presença de uma camada branca com espessura variando entre 5 a 10  $\mu m$ . Abaixo desta camada, tem-se uma zona de difusão com profundidade em torno de 150  $\mu m$  e pobre em agulhas quando comparada com as amostras tratadas em nitrogênio puro.

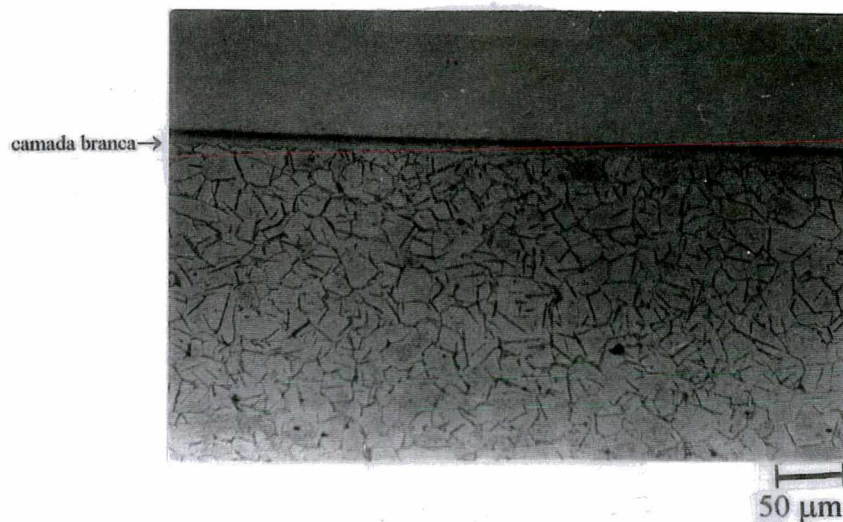


Figura 4.9- Microscopia ótica da amostra tratada em mistura gasosa 99,5%  $N_2$  e 0,5%  $H_2$  a 550 °C.

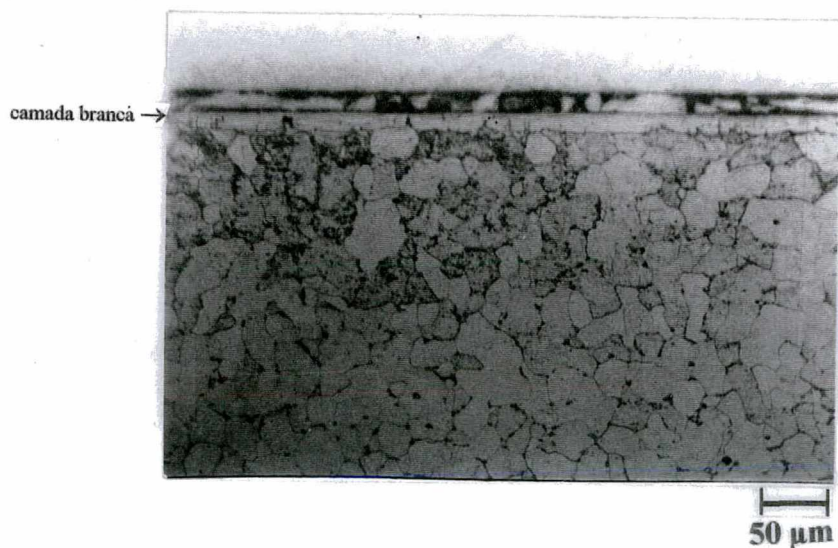


Figura 4.10- Microscopia ótica da amostra tratada em mistura gasosa 99,5%  $N_2$  e 0,5%  $H_2$  a 607 °C.



Na figura 4.10, mostra-se a micrografia correspondente ao difratograma da figura 4.4, da seção anterior. A camada branca observada têm  $15\mu\text{m}$  de espessura e é composta por uma camada superior da ordem de  $10\mu\text{m}$  (camada  $\epsilon$ ) e uma camada inferior com aproximadamente  $5\mu\text{m}$  (camada  $\gamma'$ ). Pode-se observar um fenômeno bastante interessante nesta micrografia com respeito a zona de difusão, ou seja, a ausência completa de agulhas de nitreto. Na figura 4.11 este efeito pode ser melhor visualizado. A seqüência de micrografias apresentadas mostra que a região com agulhas (figuras 4.11-a), diminui com o aumento da temperatura, até desaparecer completamente (figura 4.11-f) ao mesmo tempo que aumenta a espessura da camada branca ( $\epsilon + \gamma'$ ). Para um intervalo de temperatura entre  $615\text{ }^\circ\text{C}$  a  $630\text{ }^\circ\text{C}$  não se observa a formação de agulhas. Para temperaturas superiores a  $630\text{ }^\circ\text{C}$ , como mostra a seqüência de micrografias da figura 4.12, a região de difusão volta a apresentar agulhas, enquanto a camada branca diminui acompanhada da formação de uma camada escura.

As micrografias das figuras 4.11 e 4.12 correspondem a um comprimento real de  $6\text{ mm}$ , com um gradiente de temperatura de  $8,1\text{ }^\circ\text{C/mm}$ . Com as análises feitas não se obteve uma explicação precisa para este efeito e portanto uma discussão mais aprofundada requer uma série de novos experimentos.



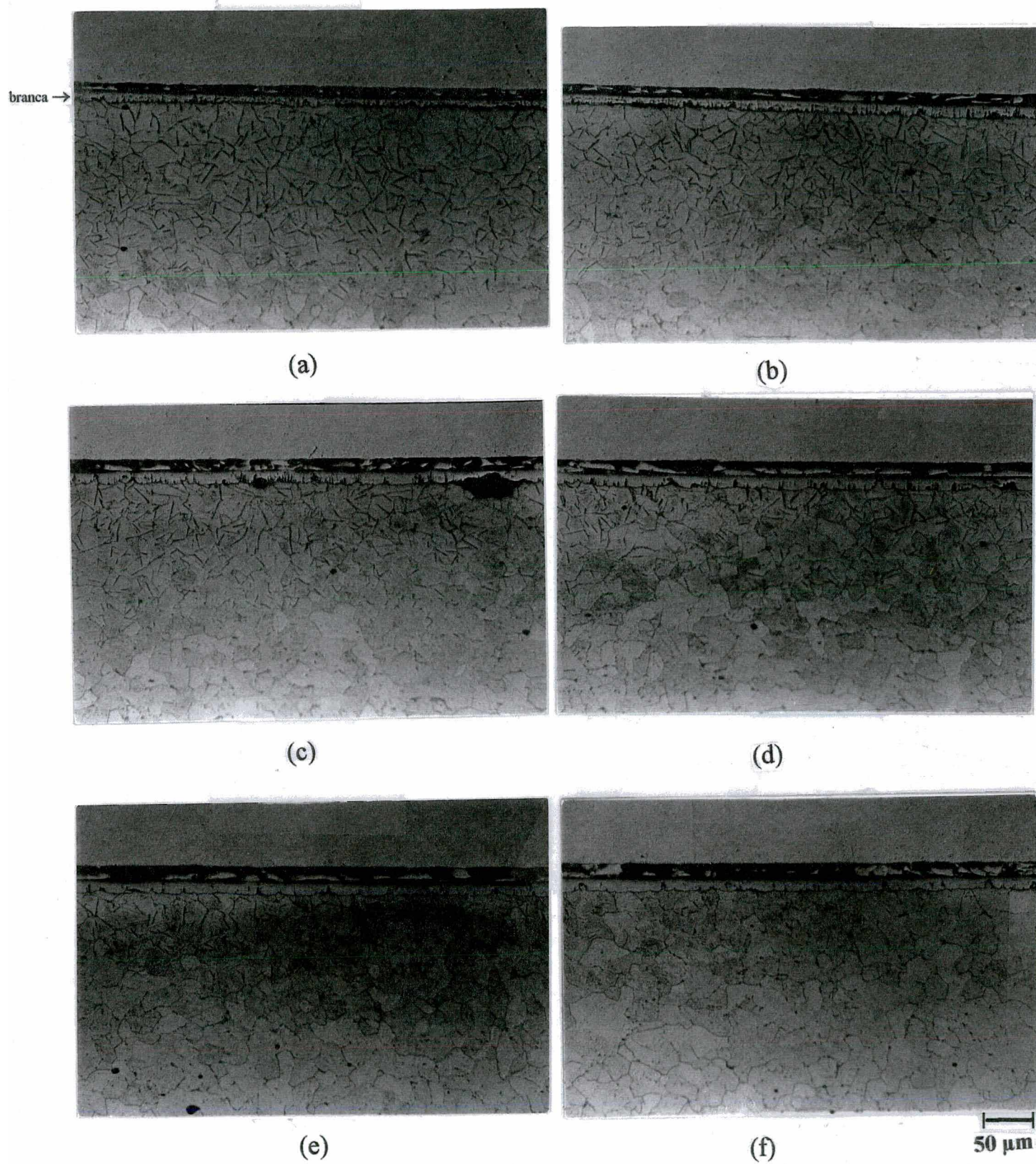


Figura 4.11- Microscopia ótica da amostra tratada em mistura gasosa 99,5%  $\text{N}_2$  e 0,5%  $\text{H}_2$ : a) 603 °C, b) 607 °C, c) 611°C, d) 615 °C, e) 619 °C, f) 623 °C.



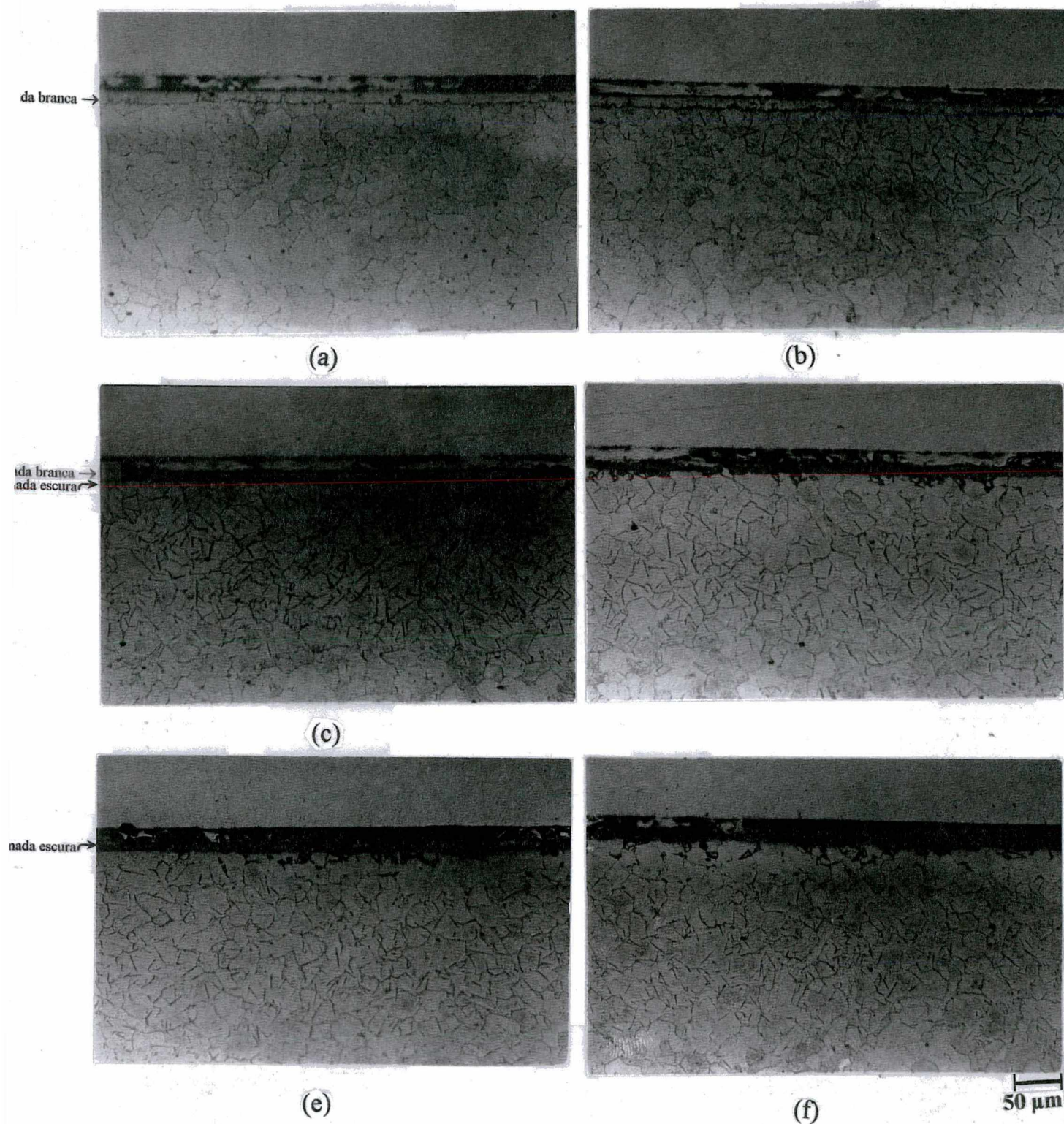


Figura 4.12- Microscopia ótica da amostra tratada em mistura gasosa 99,5%  $\text{N}_2$  e 0,5%  $\text{H}_2$ : a) 627 °C, b) 631 °C, c) 635 °C, d) 639 °C, e) 643 °C, f) 647 °C.

O gráfico da figura 4.13 nos dá a espessura das camadas formadas em função da temperatura realizadas numa mistura 99,5%(N<sub>2</sub>-0,5%H<sub>2</sub>). Deve-se salientar que a diferenciação entre as camadas  $\epsilon$  e  $\gamma'$  para temperaturas abaixo de 570 °C, não foi possível de se obter das micrografias, por isso os dados do gráfico 4.13 se interrompem neste ponto. Com relação a camada escura, esta se apresenta de forma bastante irregular quanto a sua espessura e portanto os valores apresentados no gráfico são médias tomadas em um intervalo de  $\pm 5$  °C em torno da temperatura indicada.

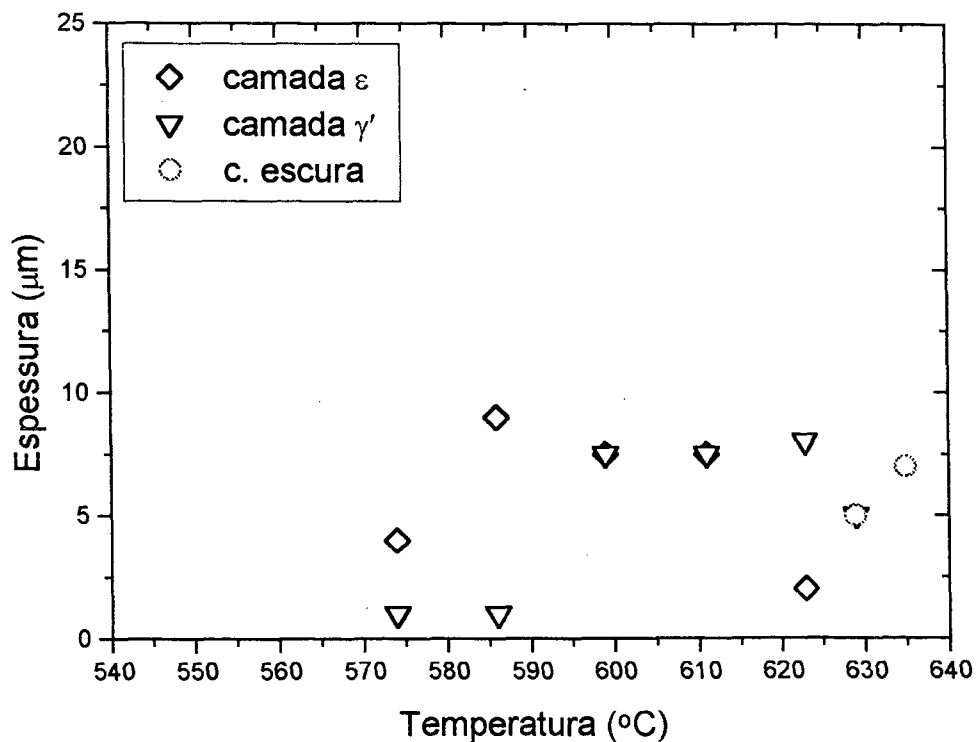


Figura 4.13- Evolução da espessura das camadas de nitretos em função da temperatura, para uma amostra tratada em uma mistura gasosa contendo 99,5 % N<sub>2</sub> e 0,5 % H<sub>2</sub>: (◇) - camada  $\epsilon$ ; (▽)- camada  $\gamma'$ ; (○) - camada escura.

### 4.3 Microdureza

Para determinar a dureza das amostras submetidas ao processo de nitretação em pós-descarga, utilizou-se um microdurometro HMV-200 Shimadzu com ponteira Vickers. Os perfis de microdureza foram obtidos para uma carga de 10 g e um tempo de relaxação de 10 segundos.

Na figura 4.14, mostra-se os perfis de microdureza, de uma amostra tratada em pós-descarga de nitrogênio puro, para três posições diferentes ao longo da amostra, correspondendo a três valores diferentes de temperatura. O perfil de dureza que se obteve na região da amostra onde a temperatura atingiu 632 °C, corresponde (segundo o gráfico da figura 4.8) a uma superfície composta por uma fina camada branca (~ 5 μm), uma espessa camada escura (~25μm) e uma espessa zona de difusão (> 200 μm). O primeiro ponto de medida, tomada a 5 μm da superfície, nos dá 560 Vickers, mas deve-se considerar que esta medida foi feita na interface entre a camada branca e a camada escura, podendo ser esta a razão do baixo valor de dureza medido.

Para 10 μm de profundidade passa-se então a obter valores da dureza da camada escura que variam entre 750 a 550 Vickers. A zona de difusão apresenta uma dureza de 200 Vickers e praticamente constante em toda sua extensão. Tomando-se o perfil de dureza obtido para a temperatura de 586 °C, observa-se da figura 4.8, que estes valores correspondem a uma região de amostra onde se desenvolve preferencialmente a camada ε (~15 μm de espessura) cuja dureza varia entre 650 e 680 Vickers. A 15 μm obteve-se uma dureza de 300 Vickers e corresponde a interface entre a camada branca e a zona de difusão.

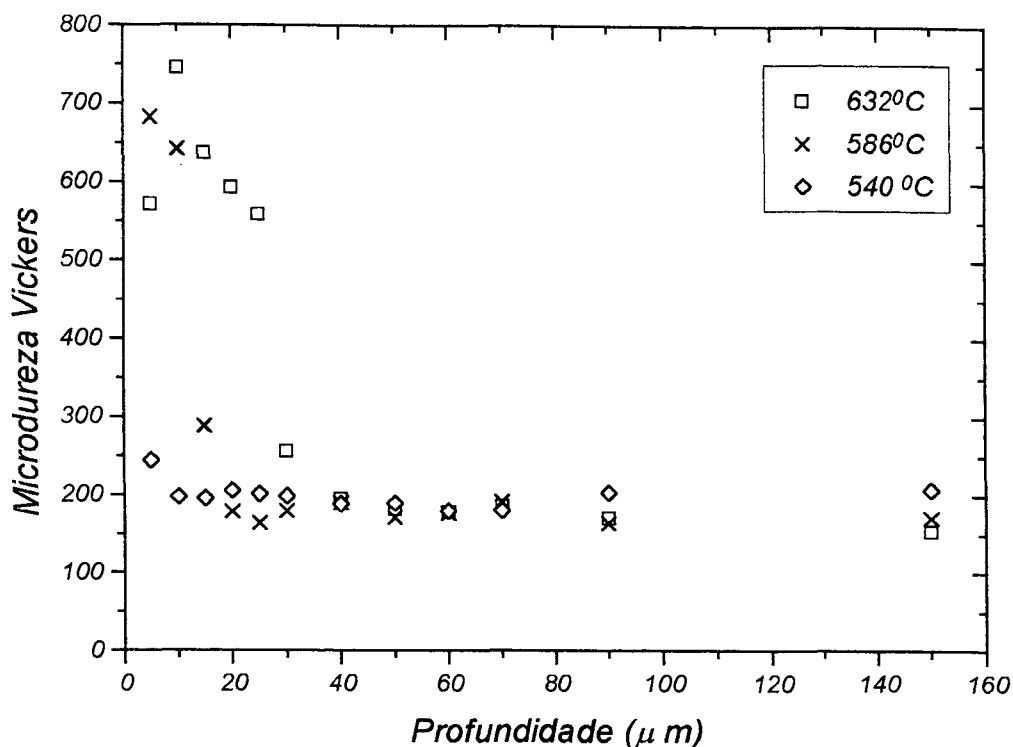


Figura 4.14 - Perfil de microdureza para uma amostra tratada em nitrogênio puro. (□) - 632 °C; (×) - 586 °C; (◇)- 540 °C.

Por microscopia ótica, não se pode diferenciar as camadas  $\epsilon$  e  $\gamma'$  camadas formadas a 540, °C isto porque estas são muito finas de 2 a 3  $\mu m$ . Portanto o perfil de microdureza mostrado na figura 4.14, para esta temperatura nos dá essencialmente a dureza da zona de difusão.

Analisando uma amostra tratada em pós-descarga de mistura de nitrogênio / hidrogênio, obteve-se os perfis de microdureza mostrados na figura 4.15, para três valores de temperatura. O perfil de dureza obtido para 647°C, indica que a pouca profundidade (entre 5 a 10  $\mu m$ ), a dureza fica em torno de 300 Vickers. Segundo a figura 4.13 a esta temperatura não houve a formação de camada branca. Portanto este é o valor da dureza da camada escura. Para uma profundidade superior a 10  $\mu m$  têm-se a zona de difusão com dureza em torno de 200 Vickers.

Para um temperatura de 599 °C a figura 4.13 indica a existência de uma camada branca composta pelas fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , e segundo o perfil de microdureza estas camadas tem respectivamente 730 e 650 Vickers.

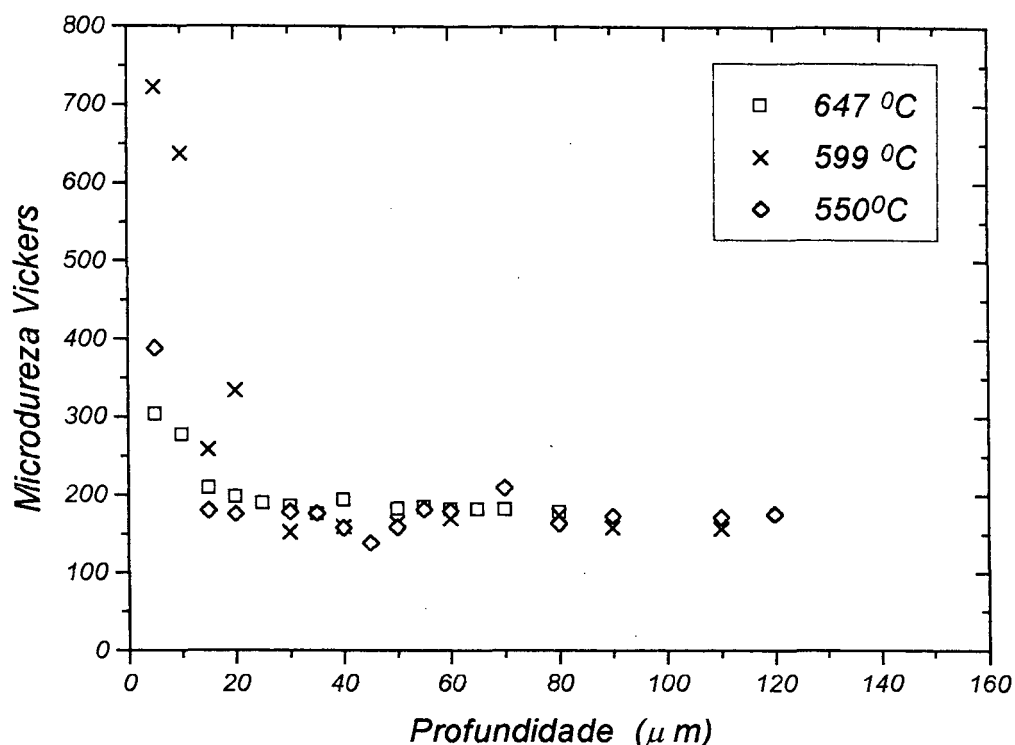


Figura 4.15- Perfil de microdureza para uma amostra tratada em uma mistura gasosa contendo 99,5 %  $N_2$  e 0,5 %  $H_2$ . (□) - 647 °C; (×) - 599 °C; (◇)- 550 °C.

Segundo a espectroscopia de raio-X, para uma temperatura de 550 °C tem-se essencialmente a formação de uma camada de fase  $\epsilon$  e a microscopia ótica nos mostra que sua espessura e de 5  $\mu m$ . Portanto o primeiro ponto do perfil de microdureza para esta temperatura, mostrado na figura 4.15, foi obtido na região de interface entre a camada branca e a zona de difusão. Isto explica o fato de se ter obtido 400 Vickers de dureza, quando o esperado para uma camada  $\epsilon$  seria da ordem de 700 Vickers, como se obteve no perfil apresentado para uma temperatura de 599 °C.

Comparando as figuras 4.14 e 4.15 pode-se concluir que a microdureza não depende da mistura gasosa e sim das fases formadas



## Conclusão

Dos resultados apresentados conclui-se que é possível obter nitretos de ferro submetendo amostras de aço aquecidas, na região de pós-descarga, gerada a partir de uma descarga elétrica tanto em nitrogênio puro quanto em misturas de nitrogênio e hidrogênio, comprovado pela análise de difratometria de raio-X. Utilizando esta análise e a correlação entre os parâmetros de rede e a quantidade de nitrogênio na amostra encontra-se para as amostras em questão, a estequiometria entre  $\epsilon$ -Fe<sub>2,7</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3,9</sub>N [21].

A presença de hidrogênio numa descarga em nitrogênio, muda de forma considerável as características elétricas de funcionamento da mesma. Como resultado imediato observa-se, pelos difratogramas apresentados, que o hidrogênio age como bloqueador da formação de óxidos na amostra tratada. Por outro lado a presença de hidrogênio produziu uma redução na quantidade relativa da fase  $\gamma'$  e aumento da fase  $\epsilon$ . Conclui-se dessa forma que uma pequena porcentagem de hidrogênio favorece a dissociação do nitrogênio aumentando desse modo a concentração de nitrogênio atômico na superfície da amostra e formando a fase  $\epsilon$  (rica em nitrogênio). Os resultados apresentados para nitrogênio puro estão de acordo com aqueles apresentados por Metin e Inal [41] que encontraram a presença das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  para temperatura de 550°C. Para temperatura acima de 550°C os mesmos autores não observam a formação da camada  $\epsilon$  em contradição com os nossos resultados. No caso da mistura gasosa nitrogênio e hidrogênio, os resultados deste trabalho indicam a formação da fase  $\gamma'$  para temperaturas entre 350 e 700 °C. Quanto a fase  $\epsilon$ , Inokut et al [42] obtiveram-na somente para temperaturas entre 450

a 550 °C, enquanto que neste trabalho a fase  $\epsilon$  mostrou-se estável até a temperatura de 650 °C.

Observou-se por análise micrografica que houve a formação de duas camadas distintas: uma camada branca e a outra escura. A camada branca é formada pelas fases  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e /ou  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N com espessura entre 5 e 15 $\mu$ m. A camada escura é formada por uma mistura da fase  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N e nitroferrita. Para a mistura nitrogênio e hidrogênio ocorreu uma diminuição na espessura da camada escura.

A microdureza do aço 1020 não nitretado é de aproximadamente 150 Vickers. Na camada branca a microdureza varia em torno de 650 e 730 Vickers e a camada escura apresentou uma microdureza que varia entre 300 a 750 Vickers.

## Bibliografia

- [1] ASM Committee on Nitriding. Gas Nitriding, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, 107-121, Ohio, 1977.
- [2] ASM Committee on Nitriding. Liquid Nitriding, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, 122-124, Ohio, 1977.
- [3] MICHAEL, B.B. & FLOE, C.F., Case Hardening of Steel by Nitriding, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, pg.125-143, Ohio, 1977.
- [4] JONES, C.K., Martins, S.W., Sturges, D.J. And Hudis, M., Ion nitriding, Heat treatment'73, London, The Metal Society, London, pg. 71-79, 1975.
- [5] CHAPMAN, B.N., **Glow discharge processes**, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [6] CHERRINGTON, Blake E., **Gaseous electronics and gas lasers**, Pergamon Press, England, 1979.
- [7] NASSER, Essam, **Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics**, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [8] A.M. HOWATSON, **Descargas Eletricas em Gases**, Ediciones Urmo
- [9] GORDIES, Boris F., FERREIRA, Carlos M., GUERRA, Vasco L., LOUREIRO, Jorge M. A. H., NAHORNY, Jacymar, PAGNON, Daniel, TOUZEAU, Michel, VIALLE, Marinette. Kinetic of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing glow discharge, IEEE Transactions on plasma Science, 23(4), 750-768, August 1995.
- [10] LUND, R.E. & OSKAN, H.J., Studies of the nitrogen afterglow.I. Surface catalytic efficiency and diffusion - controlled decay of atomic nitrogen, The journal of chemical physics, 48, 109-115, 1968.

- [11] BIONDI, M.A. & BROWN, S.C., Measurements of ambipolar diffusion in helium, **Physical review**, 75, 1700-1705, 1949.
- [12] Ricard, A., De SOUZA, A. R., Active species in N<sub>2</sub> flowing post-discharges, J.Phys.III France, 4, 2593-2600, December 1994
- [13] CHIAVERINE, V., **Aços e Ferros Fundidos**, 6<sup>a</sup> ed, ABM, S.P(1988).
- [14] DeCRISTOFARO, N. and KAPLOWR., Interstitial atom configurations in stable and metastable Fe-C solid solutions, Metallurgical Transactions A, vol.8A, pg35-44, 19977.
- [15] LESLIE, W.C., The physical metallurgy of steels, McGraw-Hill Book company, 1981.
- [16] HANSEN, M.& ANDERKO,K., Constitution of Binary Alloys, New York, McGraw-Hill, 1958.
- [17] JUZA, R., Nitrides of metals of the first transition series, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, edited by H.J. Emeléus and A.G.Sharpe;Academic Press, 88-120, 1966.
- [18] JACK, BY K.H., The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen - austenite ( $\gamma$ ) and nitrogen - martensite ( $\alpha'$ ), Proc. Royal. Society, vol. 208, pg 200-215, 1951..
- [19] JACK, BY K.H., Binary and ternary interstitial alloys: I. The iron-nitrogen system: the strutures of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>2</sub>N, Acta Cryst., vol 195, pg34-40, 1948.
- [20] Michel A.- Pascal, *Tratée de Chemie Inorganic*, pg. 798-809.
- [21] JACK, BY K.H., The iron-nitrogen system: the crystal Structures of  $\epsilon$ -phase iron nitrides, Acta Cryst., vol 5, pg.404-411, 1951.
- [22] JACK, K.H., Nitrogen steels, key Engineering material, vol. 86-87, pg1-10, 1993.

- [23] JACK, K.H., Nitriding, Heat Treatment'73, Proc. edited by The Metals Society, London, 39-50, 1975.
- [24] VAN VLACK, LAWRENCE, Principio da ciência dos materiais, Edgard Blücher Ltda, 1970.
- [25] KITTEL, C., **Introdução à Física do estado sólido**, Guanabara Dois, R.J 1978.
- [26] SHEWMOM, P.G., **Diffusion in solids**, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [27] REED HILL, R.E., **Principios de metalurgia Física**, Guanabara Dois, 1982.
- [28] SPALVINS, T., Frictional and structural characterization of ion-nitrided low and high chromium steels, J.Vac. Sci.Technol., A3(6):2329-2333, 1985.
- [29] KWON, S.C., LEE, G.H AND YOO, M.C.; A comparative study between pulsed and d.c. ion nitriding behavior in specimens with blind holes, International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, USA, September, 1986, Proceeding edited by T. Spalvins, ASM, pg.77-81, 1987.
- [30] EDENHOFER, B., Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. Part 1- Heat treatment of Metals, 1: 23-28, 1973.
- [31] HUDIS, M., Study of ion-nitriding. J. appl.phys., 44(4):1489-1495, 1973.
- [32] NAHORNY, J., Étude de la cinétique d'une décharge électrique dans les mélanges Azote-Oxygène. Université de Paris-sud - Centre d'Orsay, December 1995. 150p. (Thèse, Docteur en Sciences).
- [33] DIGIACOMO, M.R.O., Influência do hidrogênio na dissociação do nitrogênio em descarga elétricas, dissertação, CPGFIS-UFSC, agosto, 1995.
- [34] STOLF, S.F., Estudo da formação do CN numa descarga elétrica em fluxo de  $N_2 - CH_4$ , dissertação, CPGFIS-UFSC, dezembro, 1996.
- [35] TIBBETTS, G.G., Role of atoms in "ion-nitriding", J. Appl.Phys., vol.45(11): pg 5072-5073, 1974.

- [36] FIGUEIREDO, R.S., Estudo por espectroscopia Mössbauer e ótica da formação de camadas de nitretos de Ferro em pós-descarga., dissertação, CPGFIS-UFSC, junho, 1991.
- [37] FONTANA, L.C., Nitretação iônica em aços baixo carbono, dissertação de mestrado, UFSC, 1991.
- [38] LAWALL, I.T., Otimização dos parâmetros de processo na nitretação iônica do aço ABNT 4340, dissertação, CPGFIS-UFSC, setembro, 1991.
- [39] EGERT, P., Estudo de descargas elétricas para tratamento de superfícies metálicas por técnicas de espectrometria de massa, dissertação de mestrado, curso pós- graduação em Física, UFSC, fevereiro, 1995.
- [40] B.D Cullity, “**Element of X-Ray Diffraction**”, Addison-Wesley, Reading, USA, 1978.
- [41] METIN, E., & INAL, O.T., Fomation and growth of iron nitrides during ion nitriding, J.Mat, Sci., 22:2782-2788, 1987.
- [42] INOKUTI, Y., NISHIDA, N. and OHASHIN, N., Formation of Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> on the surface of iron, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, Ohio, pg. 303-314, 1977.