

VALDAIR JOSÉ PIMENTEL

**NITRETAÇÃO EM PEÇAS APRESENTANDO FUROS CILÍNDRICOS
EM FORNO INDUSTRIAL A PLASMA**

**CURITIBA
2007**

VALDAIR JOSÉ PIMENTEL

**NITRETAÇÃO EM PEÇAS APRESENTANDO FUROS CILÍNDRICOS
EM FORNO INDUSTRIAL A PLASMA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

**CURITIBA
2007**

TERMO DE APROVAÇÃO

VALDAIR JOSÉ PIMENTEL

NITRETAÇÃO EM PEÇAS APRESENTANDO FUROS CILÍNDRICOS EM FORNO INDUSTRIAL A PLASMA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de mestre em Engenharia Mecânica, área Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Victor Prestes Marcondes
UFPR

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Maliska
UFSC

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 07 de dezembro de 2007.

Dedico este trabalho à minha amada esposa, Andréa Ferreira Pimentel, aos meus filhos Mariana e Israel e aos meus pais Francisco Rodrigues Pimentel (in memoriam) e Vicentina de Jesus Pimentel.

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos àqueles que estiveram ao meu lado nesta longa caminhada, pessoalmente ou simplesmente em pensamento.

Ao Professor Silvio Francisco Brunatto pela orientação e dedicação durante todas as fases de execução deste trabalho.

Aos Coordenadores, Professores e funcionários da Pós-Graduação do PGMEC.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, pela infra-estrutura oferecida.

Aos amigos Jairo Muller Wolff e Wilson Micolli pelo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos Wanderlei e Solange Pimentel pela ajuda.

Aos amigos Sergio Medeiros, Elba Turin, Jairo Becker, Márcio Herold, Ricardo Cardoso, Giancarlo Fedalto, Zequiel Stella, Leonardo Todorowicz que muito contribuíram na execução deste trabalho.

Aos meus colegas da Robert Bosch que me auxiliaram a alcançar esse objetivo.

À empresa Robert Bosch LTDA pelos recursos fornecidos.

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

A minha família, pelo amparo nas horas mais difíceis desta jornada.

Agradeço ao meu Senhor Jesus, por me dar força nesta nova conquista.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se o processo de nitretação em componentes metálicos contendo diferentes diâmetros de furos. Os objetivos básicos deste estudo foram: a) estudar a homogeneidade da camada nitretada em peças de aço ABNT 1010, contendo furos, dispostas estrategicamente ao longo de um forno industrial a plasma; e b) determinar como a camada nitretada evolui ao longo de furos em amostras de aço ABNT 1010 e ABNT 1015. As amostras foram caracterizadas visando determinar a espessura da camada branca, a profundidade e a distribuição de microdureza ao longo da camada de difusão, bem como a evolução destas camadas ao longo dos furos nitretados. Os resultados obtidos são discutidos em termos comparativos, correlacionando-os à eventual penetração da descarga elétrica dentro do furo. Para tanto se utilizou das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), difratometria de raios-x (DRX) e de determinação de microdureza Vickers. Os resultados indicam que a camada nitretada apresenta-se de modo distinto em função do diâmetro do furo, ao longo do comprimento do mesmo, havendo, porém boa repetibilidade nos resultados para as peças estrategicamente posicionadas em todo o forno.

Palavras-Chave

Nitretação por plasma em forno industrial; furos cilíndricos passantes; camada nitretada; efeito de cátodo oco

ABSTRACT

In this work the nitriding process in steel components containing holes of different diameters was studied. It was verified the nitrided layer homogeneity obtained in ABNT 1010 steel pieces presenting holes in different diameters, which were disposed strategically along an industrial plasma furnace. A second study was performed to determine how the nitrided layer develops along of the whole hole, in samples of ABNT 1010 and ABNT 1015 steels. The samples characterization were performed to determine the thickness of the white layer, the depth and the microhardness distribution along the diffusion layer, as well as the formation of these layers along the nitrided holes. The obtained results are discussed considering the eventual penetration of the electric discharge into the hole. The characterization of the nitrided samples was carried out using scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), x-ray diffraction patterns analysis (XRD) and Vickers microhardness measurements. The results indicate that the nitrided layer develops in different way in a function of the diameter holes. In the other hand, the nitrided layer formation presents good reproducibility for all the samples strategically positioned along the plasma furnace.

Keywords

Plasma nitriding in industrial furnace; cylindrical holes; nitrided layer; hollow cathode effect.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
SUMÁRIO	8
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. FUNDAMENTOS DA DESCARGA ELÉTRICA	22
2.1. ASPECTOS BÁSICOS DE DESCARGA ELÉTRICA	22
2.2. REGIMES DE DESCARGA	23
2.3. POTENCIAL DO PLASMA	25
2.4. INTERAÇÃO SUPERFÍCIE E PLASMA	28
2.5. REGIÃO LUMINESCENTE	29
2.6. PARÂMETROS DA DESCARGA ELÉTRICA E A BAINHA CATÓDICA	31
2.7. DESCARGA ELÉTRICA EM COMPONENTES APRESENTANDO FUROS	33
2.7.1. Descarga linear ou plana	34
2.7.2. Descarga elétrica de cátodo oco	34
3. NITRETAÇÃO POR PLASMA	39

3.1. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FE-N	39
3.2. TIPOS DE CAMADAS EM AÇOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO	41
3.3. INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA NA FORMAÇÃO DA CAMADA BRANCA	44
3.4. NITRETAÇÃO EM FUROS	45
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.1. CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA	48
4.1.1. Matéria prima	48
4.1.2. Corpos de prova e amostras	49
4.2. NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS	51
4.2.1. Estudo da homogeneidade da camada nitretada para peças uniformemente distribuídas ao longo do forno (conjunto 1 de amostras – aço ABNT 1010)	53
4.2.2. Estudo da homogeneidade da camada nitretada ao longo dos furos (conjunto amostras – aço ABNT 1010)	54
4.2.3. Estudo da homogeneidade da camada nitretada ao longo dos furos (conjunto amostras – aço ABNT 1010)	56
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS	57
4.3.1. Preparação dos corpos de prova	58
4.3.2. Determinação da composição química da matéria prima	58
4.3.3. Caracterização por microscopia ótica	58
4.3.4. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	59
4.3.5. Caracterização de perfis de microdureza	59
4.3.6. Caracterização por difração de raios-X	59

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. ESTUDO 1 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA PARA PEÇAS UNIFORMEMENTE DISTRIBUÍDAS AO LONGO DO FORNO CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1010)	61
5.1.1. Caracterização da matéria prima	61
5.1.2. Caracterização da camada branca através de MEV	62
5.1.3. Caracterização da camada nitretada através de microscopia ótica	68
5.1.4. Caracterização da camada nitretada através dos perfis de microdureza	72
5.1.5. Análise das fases presentes através de difração de raios-X	74
5.2. ESTUDO 2 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA AO LONGO DOS FUIROS (CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1010)	75
5.2.1. Estudo da evolução da camada branca através de MEV	75
5.2.2. Estudo da evolução da camada nitretada através de microscopia ótica	77
5.2.3. Caracterização da camada nitretada através dos perfis de micro-dureza	79
5.3. ESTUDO 3 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA AO (CONJUNTO 2 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1015)	84
5.3.1. Caracterização da matéria prima	85
5.3.2. Caracterização da camada branca através de Microscopia Eletrônica de Varredura	86

5.3.3. Caracterização da camada nitretada através dos perfis de microdureza	89
CONCLUSÃO	93
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	97

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Curva característica tensão-corrente indicando os diversos regimes de descargas elétricas	24
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potencia de tensão pulsada com onda quadrada, para período de 2000 μ s sendo 1800 μ s desligado e 200 μ s ligado	25
FIGURA 2.3 – Distribuição do potencial do plasma na parte inferior da figura e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos na parte superior da figura	27
FIGURA 2.4 – Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento	28
FIGURA 2.5 – Diferentes comportamentos da descarga elétrica em cátodos apresentando cavidades ou furos	33
FIGURA 2.6 – Representação esquemática do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 480 V	35
FIGURA 3.1 – Diagrama de equilíbrio de fases Fe–N	40
FIGURA 4.1 – Representação de uma amostra genérica (seção transversal achurada) embutida em um corpo de prova a ser nitretado identificando os pontos de corte 1, 2 e 3	51
FIGURA 4.2 – Fotografia do reator utilizado no presente trabalho	52

FIGURA 4.3 – Representação esquemática mostrando a disposição das peças nos diferentes níveis do reator	54
FIGURA 4.4 – Corte transversal mostrando os pontos utilizados para análise	55
FIGURA 4.5 – Corte longitudinal identificando a posição das impressões de microdurezas	56
FIGURA 5.1 – MEV do aço ABNT 1010 utilizado na confecção dos corpos de prova	61
FIGURA 5.2 – Evolução da camada branca para o conjunto de amostras posicionadas nos níveis 1,5 e 10 do forno	63
FIGURA 5.3 – Espessura da camada branca ao longo do reator para os diferentes diâmetros, obtidos por MEV com ampliação de 5000x	64
FIGURA 5.4 – MEV da secção transversal de uma amostra com furo de diâmetro 2,5 mm com ampliação de 1000x.	66
FIGURA 5.5 – MEV da secção transversal junto a superfície nitretada para: a) amostra de diâmetro 7,0 mm; e b) amostra de diâmetro 11,0 mm	67
FIGURA 5.6 – Gráfico da evolução da temperatura da amostra apresentando furo de 2,5 mm ao longo do tempo de processo de nitretação a plasma	68
FIGURA 5.7 – Evolução da profundidade de precipitados de agulhas de nitretos de ferro na camada de difusão para o conjunto de amostras nos diferentes níveis ao longo do forno	69
FIGURA 5.8 – Evolução da profundidade de precipitação das agulhas de nitretos de ferro na camada de difusão para as diferentes posições angulares ao longo do forno	70

FIGURA 5.9 – Microscopia óptica das amostras de diâmetro 7,0 mm nitretadas no nível cinco do reator	72
FIGURA 5.10 – Perfis de microdureza típicos para amostras posicionadas ao longo do forno nos diferentes diâmetros estudados	73
FIGURA 5.11 – Difractometria de raios-X de amostras nitretadas no nível 5 para diâmetro de 11,0 mm	74
FIGURA 5.12 – Espessura da camada branca ao longo dos furos para cada diâmetro estudado	76
FIGURA 5.13 – Espessura da camada branca ao longo do furo do diâmetro de 2,5 mm	77
FIGURA 5.14 – Profundidade para qual se verifica nitretos precipitados em função da posição ao longo dos furos	78
FIGURA 5.15 – Profundidade de precipitação de nitretos em função da posição ao longo do furo de 2,5 mm	79
FIGURA 5.16 – Perfil de microdureza para a secção a 2,0 mm da superfície externa dos furos	80
FIGURA 5.17 – Perfis de microdureza típicos para amostras de diferentes diâmetros estudados	81
FIGURA 5.18 – Micrografia óptica da camada nitretada na secção a 2,0 mm da superfície externa do furo para: (a) diâmetro de 2,5mm, (b) diâmetro de 7,0 mm e (c) diâmetro de 11,0 mm	82
FIGURA 5.19 – Micrografia óptica do material utilizado na confecção das amostras	85
FIGURA 5.20 – Espessura da camada branca ao longo dos furos	86

FIGURA 5.21 – Espessura da camada branca ao longo do furo do diâmetro de 2,5 mm	87
FIGURA 5.22 – MEV da secção longitudinal a 5 mm da superfície externa do furo com ampliação de 5000 vezes para: (a) diâmetro 2,5 mm; (b) 3,75 mm e (c) diâmetro 5,0 mm	88
FIGURA 5.23 – Perfis de microdureza para a secção a 2,0 mm da superfície externa do furo	89
FIGURA 5.24 – Perfil de microdureza para a secção a 27 mm da superfície externa do furo	90
FIGURA 5.25 – Perfil de microdureza para a secção 51 mm da superfície externa dos furos	91

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química esperada para o aço ABNT 1010, de acordo com a respectiva norma	49
TABELA 2 – Composição química esperada para o aço ABNT 1015, de acordo com a respectiva norma	49
TABELA 3 – Composição química (% em peso) do aço ABNT 1010	62
TABELA 4 – Resultado do estudo da reprodutibilidade da evolução da camada branca para amostras posicionadas estrategicamente ao longo do forno	65
TABELA 5 – Resultado do estudo da reprodutibilidade da evolução de precipitados das agulhas de nitretos para as amostras posicionadas estrategicamente ao longo do forno	71
TABELA 6 – Composição química (% em peso) do aço ABNT 1015	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute
CC	Corrente Contínua
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrado
DECO	Descarga Elétrica de Cátodo Oco
DIN	Deutsche Industrie Normen
HC	Hexagonal Compacto.
HRC	Hardness Rockwell C.
HV	Hardness Vickers.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MO	Microscopia Ótica.
NBR	Norma Brasileira
NPP	Nitretação Por Plasma
UFPR	Universidade Federal do Paraná
V_{PL}	Potencial do plasma.

LISTA DE SÍMBOLOS

Ar	Argônio
A	Amperes
a	Espaço radial ou distância entre cátodos
°C	Graus Celsius
C	Carbono
cm	Centímetros
d	Espessura da bainha catódica
eV	Elétron Volt
F _e	Ferro
H ₂	Molécula de Hidrogênio
hν	Quanta de luz
k	Quilo
Hz	Hertz
mm	milímetro
n	número amostral de caracterização por ponto
n'	número amostral de média
p	pressão
Pa	Pascal
Torr	Torricelli
V	Volt
μs	Microsegundos

1- INTRODUÇÃO

A nitretação é um tratamento termoquímico que envolve a difusão de nitrogênio na superfície de materiais metálicos (BÉJAR 2006) e que se constitui numa das mais importantes técnicas da engenharia de superfície. Dentre as diversas técnicas de nitretação pode-se destacar a nitretação líquida, gasosa e a nitretação por plasma, antigamente chamada de nitretação iônica, a qual é uma tecnologia avançada de modificação de superfície que se utiliza da descarga luminescente (“glow”) em regime anormal (GRÜN, 1991) amplamente usada na indústria, com substancial desenvolvimento nos últimos 30 anos (ALVES, DA SILVA e MARTINELLI, 2001). Este método é uma das mais efetivas técnicas para o aumento da resistência ao desgaste, resistência à fadiga, aumento da dureza superficial e resistência a corrosão de componentes industriais metálicos (CHAPMAN 1980; GONTIJO et al, 2004; KARAKAN, ALSARAN e C- ELIK, 2003) como, por exemplo, aços de baixa liga. O tempo de processo pode ser relativamente alto, porém consideravelmente inferior às demais técnicas, sendo que o controle da temperatura ao longo de toda a peça tende a ser um fator extremamente importante neste processo, em função do mesmo ser caracteristicamente difusivo.

O processo de nitretação por plasma envolve diversas variáveis como tempo, temperatura, pressão, mistura gasosa, corrente elétrica, tensão e período da fonte de potência, sendo que controle destas variáveis é fundamental para a determinação da estrutura da camada nitretada.

A forma de aquecimento dos componentes a serem nitretados, na referida técnica, pode ser de dois tipos distintos, a saber: a) aquecimento exclusivamente por plasma, a partir do bombardeamento iônico e demais espécies gasosas; e b)

aquecimento a partir da utilização de paredes quentes na câmara de processamento, bem como por plasma, caracterizando tipicamente a condição de fornos industriais de nitretação por plasma. O primeiro caso é mais indicado para peças de diâmetros equivalentes pequenos, uma vez que a massa térmica das mesmas é pequena, diminuindo o risco de gradientes térmicos ao longo da mesma. O segundo caso é indicado para peças maiores e em quantidades elevadas, diminuindo-se assim a ocorrência de gradientes térmicos ao longo da carga e foi o utilizado para a realização do presente trabalho.

Um outro aspecto importante no processo diz respeito às características geométricas das peças a serem nitretadas. Em peças apresentando furos, para determinadas condições, ditadas pelas relações entre o diâmetro e o comprimento, a descarga elétrica pode não adentrar nos mesmos completamente, podendo gerar heterogeneidades na camada nitretada formada ao longo de todo o furo (PYE, 1994). Um segundo aspecto igualmente importante na utilização de descargas elétricas, relacionado à ocorrência de furos, diz respeito ao fenômeno de cátodo oco (BRUNATTO, 2000). Quando este efeito ocorre dentro de furos, verifica-se normalmente um aumento no grau de ionização da descarga elétrica. Consequentemente, tal efeito resulta numa maior intensidade de bombardeamento iônico, numa maior taxa de ejeção de átomos metálicos do substrato (“sputtering”) e num aquecimento adicional da superfície da peça, podendo alterar as características da camada nitretada (KARAKAN, ALSARAN e C-ELIK, 2003; LI e BELL, 2002;2004).

Neste sentido, procurou-se aqui estudar a evolução da camada nitretada em peças contendo furos de diferentes diâmetros, visando determinar o grau de homogeneidade com que a mesma evolui ao longo do comprimento de todo o furo. Os resultados são discutidos procurando considerar a eventual penetração da descarga

elétrica dentro dos furos estudados, em sua totalidade ou não, bem como se a mesma evolui dentro do furo da condição de uma descarga elétrica linear ou plana para uma descarga elétrica exponencial, também chamada de DECO (descarga elétrica de cátodo oco). Para tanto, amostras foram produzidas utilizando-se os aços ABNT 1010 e ABNT 1015. Tais materiais foram escolhidos para este trabalho em função de ambos apresentarem uma matriz predominantemente ferrítica, o que facilita a identificação da camada de difusão, quando esta é atacada quimicamente com nital. Além disso, a presença de um material com matriz ferrítica, quando da nitretação, possibilita a identificação de uma eventual formação da camada escura, conhecida por braunita (decorrente da transformação eutetóide da austenita de nitrogênio), a qual se forma entre a camada branca e de difusão, fato este exclusivo quando a nitretação da superfície estudada é realizada em temperaturas acima de 592 °C (BRUNATTO, 1993). Deve-se enfatizar que neste trabalho, este fato foi usado como indicador direto da eventual ocorrência do efeito de cátodo oco dentro dos furos estudados, uma vez que tal efeito poderia resultar no aumento significativo da temperatura da superfície do metal exposta ao plasma, conforme já citado. Por fim, procurou-se ainda determinar o grau de homogeneidade da nitretação em peças posicionadas estrategicamente ao longo do forno industrial utilizado.

2- FUNDAMENTOS DA DESCARGA ELÉTRICA

Esta revisão tem por objetivo apresentar os aspectos relacionados à obtenção de uma descarga elétrica em regime anormal com fontes de corrente contínua de tensão pulsada, comumente usada em processamento de materiais por plasma. Este tipo de descarga elétrica ocorre no forno industrial a plasma utilizado para a realização do presente trabalho. Ênfase é dada à análise da influência dos parâmetros tensão, pressão e corrente na obtenção da descarga bem como no processo de ionização do plasma.

2.1 - ASPECTOS BÁSICOS DA DESCARGA ELÉTRICA

Segundo Brunatto (2000), a obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso a baixa pressão. O campo elétrico provoca uma movimentação dos elétrons que devido a sua carga negativa, são acelerados pelo campo elétrico promovendo uma série de colisões com espécies neutras do gás provocando a ionização do mesmo. Dependendo da velocidade ou do ângulo de incidência com que estes elétrons atingem as espécies neutras do gás a transferência de energia pode não ser suficiente para provocar a ionização podendo apenas provocar a excitação ou dissociação. As espécies excitadas são as responsáveis pelo aspecto brilhante da região luminescente, as quais emitem fótons de luz durante o relaxamento, caracterizando a luminescência típica dos processos a plasma.

Pode-se definir assim o plasma como sendo um gás parcialmente ionizado,

com grau de ionização da ordem de 10^{-5} , definição esta válida para os plasmas frios (apresentando temperatura dos elétrons em torno de 2 a 5 eV), tipicamente utilizados nos processos industriais de tratamentos superficiais (CHAPMAN, 1980). No tratamento superficial de nitretação, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio podendo conter também argônio.

2.2 - REGIMES DE DESCARGA

De acordo com Chapman (1980) e v. Engel (1965), as descargas podem ser classificadas em descargas elétricas do tipo escuras e do tipo luminescentes, sendo que diferentes regimes, tais como townsend, subnormal, normal, anormal, de transição e de arco (Figura 2.1), podem ser estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica à medida que se aplica a tensão nos eletrodos. No processo de nitretação por plasma, é de especial interesse o regime anormal por ser o único a garantir o envolvimento total do cátodo pela descarga (plasma), condição esta imprescindível para a realização de um tratamento uniforme em toda a peça, uma vez que é no cátodo que as peças são posicionadas. Além disso, neste regime, a corrente varia de forma linear e diretamente proporcional com a tensão aplicada. Em outras palavras, este regime possibilita o controle adequado da corrente elétrica e, conseqüentemente do nível de aquecimento do cátodo, através do mecanismo de bombardeamento iônico, a partir da tensão aplicada entre os eletrodos. Tal regime é garantido quando da aplicação de densidades de corrente acima de 2 mA/cm^2 (CHAPMAN, 1980), sendo usual a operação neste regime para pressões variando entre 10^{-2} e 10^2 Torr (MASON e ALLOTT, 1994).

Conforme indicado na Figura 2.1, o trabalho da descarga em regime anormal

apresenta o risco de mudança para o regime de transição. Isto ocorre quando uma determinada tensão crítica do sistema é atingida. Neste caso, a descarga evolui para o regime de arco, resultando, assim, na interrupção do tratamento. No regime de arco a tensão no sistema cai e a corrente elétrica cresce para valores infinitos.

Fontes de corrente contínua com tensão pulsada são normalmente utilizadas a fim de evitar que a tensão crítica para o sistema seja ultrapassada e a descarga evolua para o regime de arco. Estas fontes são verdadeiros conversores de corrente contínua em corrente pulsada onde a tensão na saída é regida pelo pulso. O período do pulso, neste caso, é dividido em dois tempos distintos: a) tempo de pulso ligado; e b) tempo de pulso desligado. Pelo fato da tensão ser cortada de forma intermitente, durante o tempo de pulso desligado a corrente no sistema é levada a zero, diminuindo assim o risco de mudança de regime para arco.

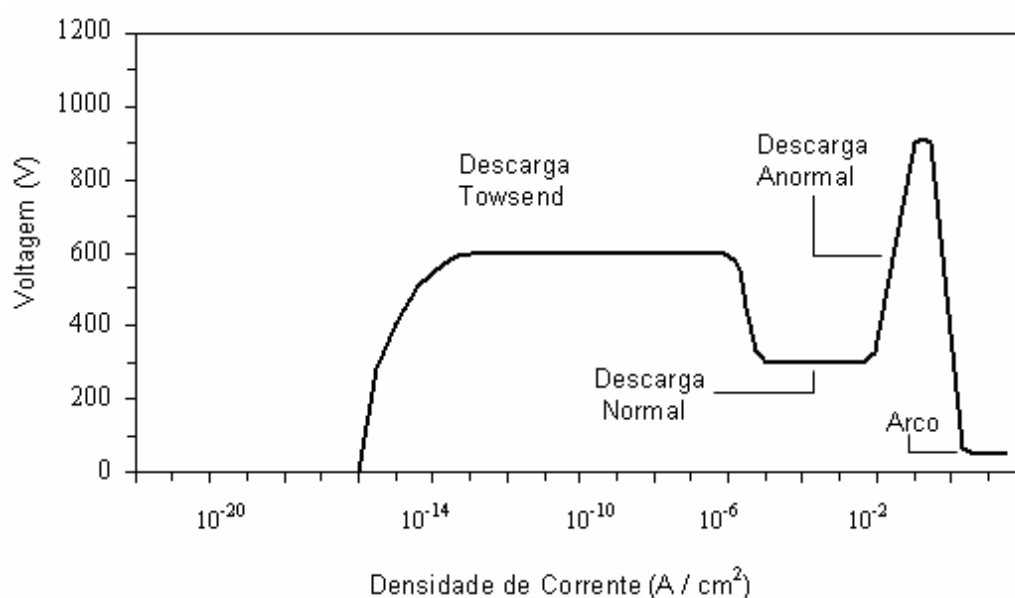


Figura 2.1 – Curva característica tensão-corrente indicando os diversos regimes de descargas elétricas (reproduzido de Vossen e Kern apresentado em FONTANA, 1997)

Na figura 2.2 é apresentado um gráfico esquematizado do funcionamento de

uma fonte de corrente contínua de tensão pulsada apresentando os dados da fonte utilizada para a realização do presente trabalho, com período de pulso de 2000 μs , tempo de pulso ligado fixo de 200 μs , tempo de pulso desligado de 1800 μs e uma tensão de pico de 480 V.

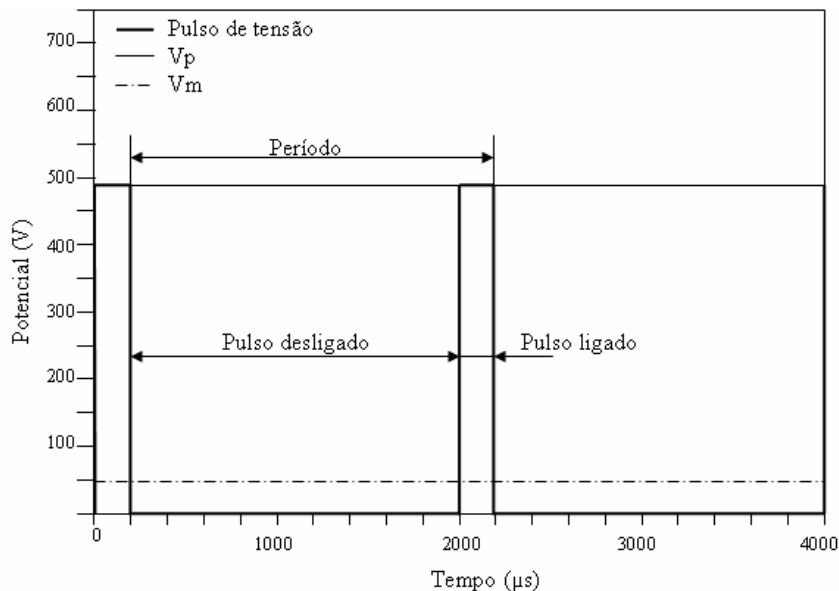


Figura 2.2 – Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada com onda quadrada, para período de 2000 μs sendo 1800 μs desligado e 200 μs ligado

Outro risco da descarga anormal evoluir para o regime de arco ocorre quando da presença de micro-arcos provenientes da fácil ionização de moléculas orgânicas contidas no sistema. Para minimizar este efeito, faz-se uso de um procedimento de limpeza da superfície sob “sputtering”, a partir de uma descarga a baixa pressão de Ar e H_2 no início do processo.

2.3 - POTENCIAL DO PLASMA

Um aspecto muito importante a ser considerado em uma descarga elétrica em regime anormal é a distribuição do potencial ao longo da descarga como apresentado

na Figura 2.3.

Como na região luminescente o potencial é constante (potencial do plasma da ordem de +10 V) e os campos elétricos, no sistema, ficam restritos ao redor dos eletrodos, os quais caracterizam as bainhas, apenas os íons que aleatoriamente atingem a interface plasma-bainha são acelerados em direção ao eletrodo, ganhando energia da ordem da diferença de potencial verificada, no respectivo campo elétrico.

Devido ao campo elétrico existente na bainha catódica, os íons ao se aproximarem da interface plasma-bainha são acelerados provocando uma série de colisões com espécies neutras do gás ao longo da bainha até alcançar o eletrodo. Estas colisões provocam transferências de cargas entre as espécies (mecanismo de troca de carga) e/ou mudança de potencial e energia cinética das mesmas (Fig. 2.3). Ao ser formado um novo íon por uma reação de transferência de carga simétrica, este apresenta energia cinética efetivamente nula. Porém é acelerado devido ao potencial da região até atingir o cátodo ou sofrer uma nova colisão de troca de carga, motivo este pelo que os íons que atingem o cátodo possuem a energia inferior à queda de potencial total da bainha.

A importância do fenômeno de troca de carga na bainha reside no fato de que não são somente os íons que atingem o cátodo, com elevada energia, mas também átomos e moléculas neutras, excitadas ou não (CHAPMAN, 1980).

O aquecimento do cátodo, ou das peças nele posicionadas, no processamento por plasma, resulta do conjunto das espécies com elevada energia cinética que nele colidem, gerando calor, através da transferência de energia quando da colisão com a superfície do cátodo.

Na parte inferior da Figura 2.3 são apresentados alguns aspectos complementares do sistema elétrico, tipicamente evidenciados em fornos/reatores de

nitretação por plasma. Neste caso, o ânodo, constituindo-se na carcaça do reator ou forno é aterrado, sendo ligado ao positivo da fonte. Conseqüentemente o potencial da bainha anódica decresce do potencial do plasma até zero. Já o cátodo, conectado ao negativo da fonte, apresenta um potencial correspondente à tensão nele aplicada, sendo que a diferença de potencial na bainha catódica é dada pela diferença entre o potencial aplicado na fonte e o potencial do plasma. Na prática, o potencial aplicado pela fonte geralmente varia entre 300 e 800 V (BRUNATTO, 2000; SHARMA, 2006).

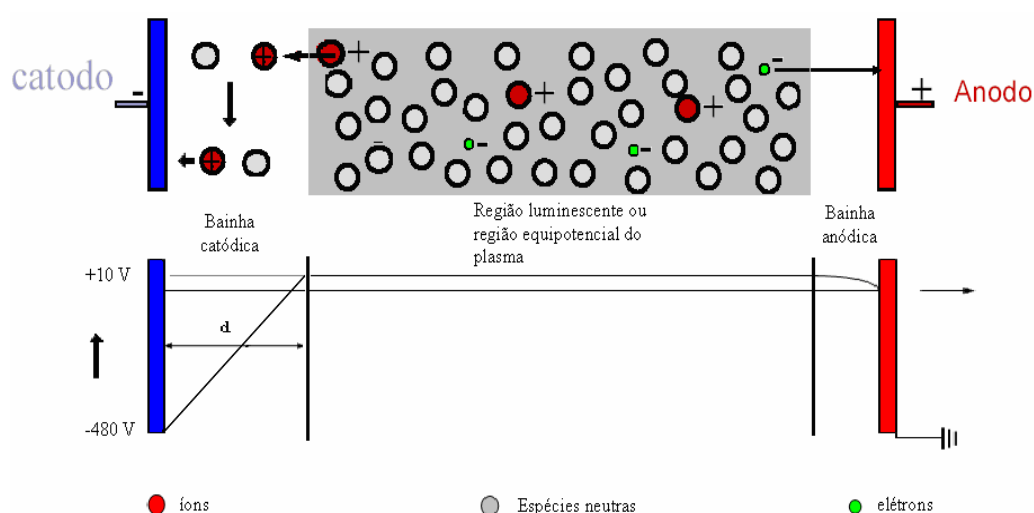


Figura 2.3 - Distribuição do potencial do plasma na parte inferior da figura e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos na parte superior da figura (Após CHAPMAN, 1980)

Um último aspecto a ser destacado, diz respeito aos eventos colisionais envolvendo as espécies eletrônicas na região da bainha catódica. Nas descargas envolvendo cátodos planos, em que não se verificam nem cavidades nem furos entre as paredes do mesmo, o processo de ionização na bainha catódica é considerado praticamente inexistente, de modo que não se verifica um processo de multiplicação exponencial de elétrons na referida região. Neste caso, o aumento na densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada é caracteristicamente linear.

Tais descargas são chamadas assim de descargas planas ou lineares, diferentemente das descargas em que o efeito de cátodo oco ocorre, conforme será visto à frente.

2.4 - INTERAÇÃO PLASMA SUPERFÍCIE

A Figura 2.4 mostra algumas das possíveis modificações e eventos que o bombardeamento do conjunto de partículas formado pelas espécies excitadas, neutras e íons pode causar na superfície de um componente em tratamento.

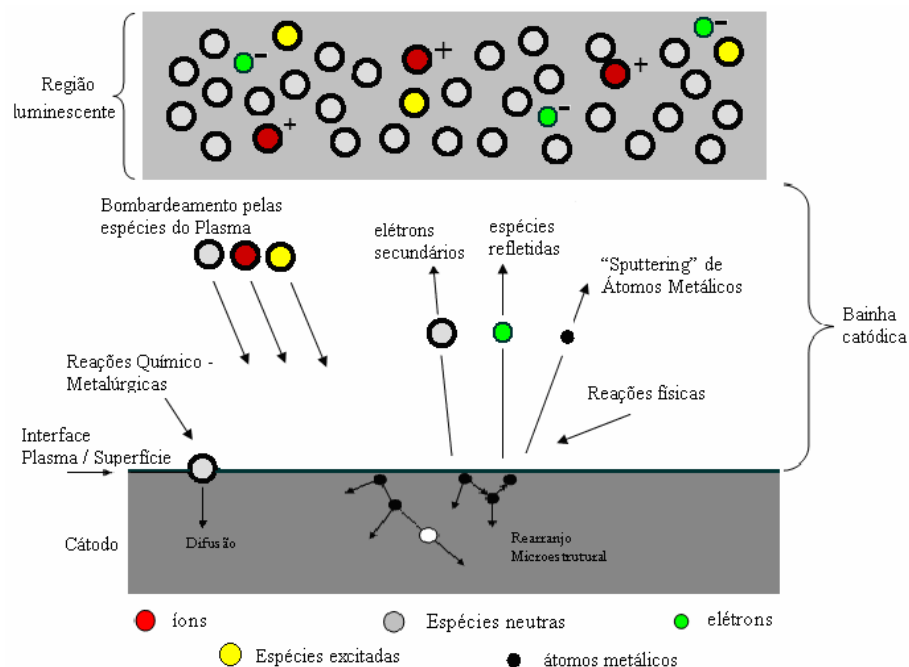


Figura 2.4 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento

Pode-se observar que as espécies ao atingirem um substrato podem (SCHAAF, 2002):

- Causar a ejeção de átomos metálicos da superfície do substrato (fenômeno conhecido por "sputtering");
- Provocar a emissão de elétrons secundários;
- Sofrer reflexão;

- Ser implantadas no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos deste (vazios, intersticiais, entre outros);
- Provocar aquecimento do componente;
- Proporcionar reações químicas com o substrato, a partir da difusão das mesmas para o interior do material (é o caso da nitretação em aços, onde o nitrogênio atômico difunde-se a partir da superfície reagindo com o ferro, formando assim as fases nitretos de ferro);

Cabe destacar, por fim, a importância da emissão de elétrons secundários da superfície do cátodo, pois estes, ao serem arrancados do cátodo adentram em um campo elétrico cuja diferença de potencial os repele fortemente em direção à região luminescente. Será visto na seqüência que este grupo de elétrons é o principal responsável pela manutenção da ionização na descarga elétrica.

2.5 - REGIÃO LUMINESCENTE

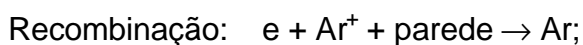
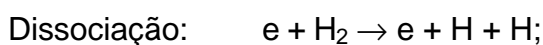
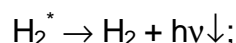
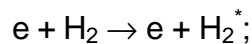
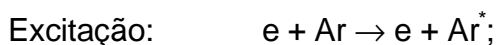
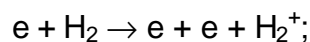
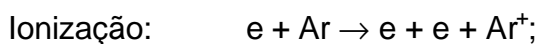
É na região luminescente, ou no plasma propriamente dito, que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma.

Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons. Os elétrons são geralmente originados no cátodo e devido a sua carga negativa, sofre ação do campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, alcançando à região luminescente com energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás.

Elétrons de várias energias podem estar presentes na região luminescente. De um modo geral os elétrons são distribuídos em três grupos distintos (CHAPMAN, 1980):

- Os elétrons primários: são elétrons de baixa energia presentes originalmente no gás ou decorrentes do processo de ionização na região luminescente, sendo caracteristicamente lentos e frios;
- Os elétrons secundários: são os provenientes da região catódica e, devido ao campo elétrico nesta região, atravessam a bainha alcançando a região luminescente com alta energia, energia esta suficiente para promover intensa ionização do gás;
- Os elétrons termalizados: são elétrons originalmente frios, tais como os primários, que são aquecidos, ganhando energia através de colisões com elétrons secundários.

Na criação das espécies ativas destacam-se os seguintes processos colisionais (CHAPMAN, 1980; RICARD, 1996):



Sendo: Ar e H = átomos de argônio e hidrogênio; H_2 = molécula de hidrogênio; símbolo $^+$ = espécie ionizada; e = elétron; símbolo * = espécie excitada; $h\nu\downarrow$ = quanta de luz.

O aspecto brilhante da região luminescente se deve a emissão de fótons resultante do processo de relaxação de moléculas e/ou átomos excitados.

No processo de nitreção, o plasma é normalmente formado por uma mistura gasosa contendo N_2 e H_2 , podendo conter também o Argônio. A introdução de hidrogênio no plasma é justificada pelos seguintes motivos:

- Devido a seu caráter redutor, pois o oxigênio, quando presente, reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as. Além disso, o oxigênio é um forte formador de íons negativos e, portanto, um forte receptor de elétrons, causando a diminuição da ionização, bem como o esfriamento da descarga elétrica;
- Por aumentar a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização, diminuindo os riscos de formação de arcos.

Por sua vez, a introdução de argônio no plasma é justificada em função da sua grande massa, possuindo assim uma maior capacidade de transferência de energia em processos colisionais. Este fato é muito importante quando do interesse de se usar o efeito de bombardeamento iônico para fins de aquecimento, pois componentes leves apresentam baixa eficiência em termos de aquecimento.

2.6 - PARÂMETROS DA DESCARGA ELÉTRICA E A BAINHA CATÓDICA

Visando um melhor entendimento dos efeitos dos parâmetros da descarga elétrica sobre os fenômenos envolvidos na bainha catódica, Davis e Vanderslice

(1963) (citados em ALLOTT, 1994; MASON, 1996; BRUNATTO, 2000), ao estudarem a distribuição da energia dos íons colidindo com o cátodo para um plasma de argônio, concluíram principalmente que (CHAPMAN, 1980; BRUNATTO, 2000):

- O efeito da pressão do gás sobre a distribuição de energia dos íons tende a ser pequena se a tensão da descarga é mantida constante. Este é um resultado do produto $d \times p$ (espessura da bainha catódica vezes pressão, respectivamente) o qual é aproximadamente constante para descargas de corrente contínua, de modo que o número médio de colisões por íon atravessando esta distância (d) é praticamente constante (ver Figura 2.3); e que
- O aumento da tensão do cátodo (para uma pressão constante) causa a diminuição da espessura da bainha, de modo que uma proporção relativamente maior de íons de elevada energia alcançam o cátodo.

Um importante resultado prático disso é que o bombardeamento do cátodo por íons (ou espécies) de maior energia resulta num aquecimento mais efetivo do mesmo, além de aumentar significativamente a taxa de átomos metálicos arrancados da superfície, fenômeno conhecido por “sputtering”.

Cabe ressaltar que os estudos realizados por Mason e Pichilingi (1994), possibilitaram concluir que a regra empírica do produto $d \times p = \text{constante}$ (d = espessura da bainha catódica e p = pressão), é apenas aproximada, uma vez que em seus estudos, para pressões maiores variando entre 1 e 3,5 Torr e $d < 0,1$ cm, foram constatadas evidências de que a energia média das espécies que bombardeiam o cátodo diminui com o aumento da pressão. Segundo os autores, para estas condições de elevada pressão, a espessura da bainha catódica (d) não contrai linearmente com o aumento da pressão (BRUNATTO, 2000).

2.7 - DESCARGAS ELÉTRICAS EM COMPONENTES APRESENTANDO FUROS

Em peças apresentando cavidades ou furos, diferentes comportamentos podem ser evidenciados, dependendo das dimensões da cavidade e dos parâmetros da descarga, a saber:

- a descarga elétrica pode não adentrar no furo (Fig. 2.5a);
- a descarga elétrica pode adentrar parcialmente no furo (Fig. 2.5b);
- a descarga elétrica pode, além de adentrar completamente no furo, evoluir para uma descarga elétrica de cátodo oco, caso em que a descarga, conforme visto à frente, é chamada de exponencial (Fig. 2.5c); e
- a descarga elétrica pode adentrar totalmente no furo sem, no entanto, apresentar o efeito de cátodo oco (Fig. 2.5d). Neste caso, a descarga é chamada de linear ou plana, conforme já visto.

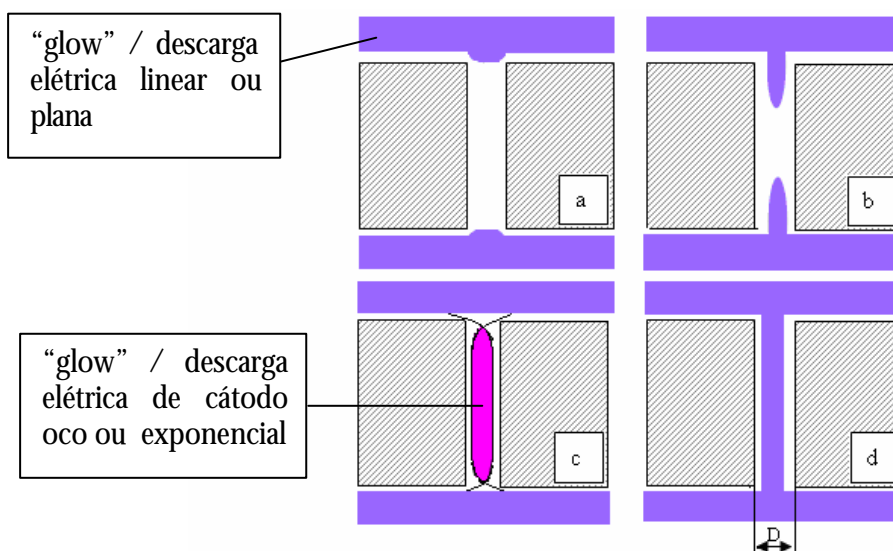


Figura 2.5 – Diferentes comportamentos da descarga elétrica em cátodos apresentando furos: a) a descarga não penetra; (b) a descarga penetra parcialmente; (c) a descarga penetra totalmente com efeito de cátodo oco; e (d) a descarga penetra totalmente sem efeito de cátodo oco (após STORMZAND e WU, 1999).

2.7.1- Descarga Elétrica Linear Ou Plana

Este tipo de descarga é verificado em cátodos maciços e planos que não apresentam qualquer tipo de cavidade ou furo, mas pode ocorrer também em peças apresentando furos, para determinadas condições em que o efeito de cátodo oco não se verifica, desde que garantida as condições mínimas para a penetração da mesma dentro do furo.

Conforme apresentado na seqüência, considerando as diversas geometrias e arranjos possíveis, quando da ocorrência de componentes apresentando furos, o efeito de cátodo oco é verificado para produtos ap (a = espaço radial ou distância entre cátodos, p = pressão) variando entre 0,375 e 3,75 cmTorr. Para valores deste produto acima do limite superior, a descarga dentro do furo evolui para uma condição plana ou linear. Para valores abaixo do limite inferior a descarga elétrica tende a não ocorrer dentro do furo. No capítulo seguinte, detalhes adicionais sobre a ocorrência de descargas elétricas em furos, para estudos de nitretação por plasma, serão devidamente apresentados.

2.7.2- Descarga Elétrica de Cátodo Oco

Todos os fundamentos da descarga elétrica, até aqui apresentados (envolvendo descargas planas ou lineares), são válidos também para as descargas elétricas exponenciais, também chamadas de descargas elétricas de cátodo oco (DECO), as quais podem ocorrer para determinadas condições de geometria do cátodo e parâmetros da descarga, para componentes apresentando cavidades ou furos.

Na Figura 2.6 tem-se representado esquematicamente (em um corte parcial) o efeito de cátodo oco semelhante ao que ocorre em furos ou cavidades e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 480 V. A parte externa ao interior das paredes catódicas, quando não isolada eletricamente, possui as mesmas características de uma descarga linear (Fig. 2.6) e devido a isso não é aqui apresentada.

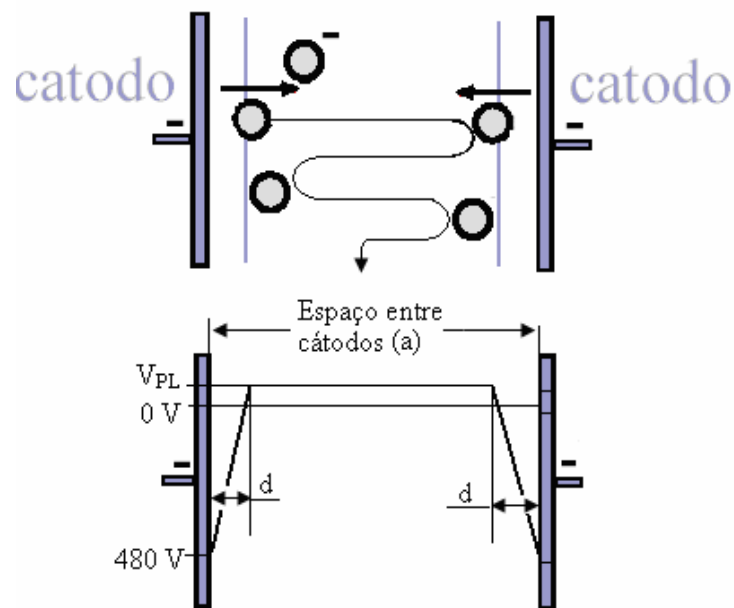


Figura 2.6 - Representação esquemática do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 480 V (após BRUNATTO, 2000)

O confinamento da descarga dentro de uma cavidade ou furo resulta em ionização e excitação muito mais intensas, levando a uma redução relativa das espessuras das bainhas catódicas. Este fato deve-se ao potencial negativo das bainhas, nas superfícies opostas do cátodo, que agem no sentido de repelir os feixes de elétrons secundários emitidos em cada uma das faces. Conseqüentemente, estes elétrons atravessam toda a região luminescente mantendo-se altamente energizados e realizando um movimento tipicamente pendular (oscilatório) ao longo de toda a

descarga, por ação do potencial negativo das respectivas bainhas (Fig. 2.6).

A maior eficiência de ionização causada pelo movimento oscilatório dos elétrons é principalmente devido à habilidade destes elétrons em promover ionização nas bainhas catódicas (BRUNATTO, 2000; KOLOBOV e TSENDIN, 1995). Uma vez criados novos elétrons nas bainhas, estes são fortemente acelerados pelo campo elétrico, intensificando o processo de ionização na região luminescente. Quando uma parcela significativa de ionização ocorre nas bainhas, a produção de novos elétrons causa um aumento exponencial na densidade de corrente (BRUNATTO, 2000; KOLOBOV e TSENDIN, 1995). Isto explica a diferença entre a multiplicação linear de elétrons verificada no plasma e a multiplicação exponencial causada pela ionização nas bainhas, que é tipicamente atribuído ao efeito de cátodo oco. Explica-se assim, o termo exponencial usado para definir estas descargas.

Somente após ter perdido a maior parte de sua energia cinética, em função das colisões de ionização e de excitação, o elétron secundário se dirige para o ânodo por difusão. Este efeito, caracterizado pelo aprisionamento dos elétrons de alta energia entre as paredes do cátodo, distingue basicamente a DECO de uma descarga elétrica linear (KOLOBOV e TSENDIN, 1995; HASHIGUCHI e HASIKUNI, 1987).

Na prática, considerando as diversas geometrias e arranjos possíveis, este efeito é verificado para produtos ap (a = espaço radial ou distância entre cátodos, p = pressão, ver Fig. 2.6) variando entre 0,375 e 3,75 cmTorr, sendo que descargas homogêneas têm sido mantidas com sucesso para comprimentos superiores a 1200 mm. Para gases monoatômicos, a faixa para a qual o efeito de cátodo oco é verificado pode ser alargada para até 10 cmTorr. Em termos de aquecimento, quando da prática de um tratamento térmico qualquer, ao se comparar os parâmetros típicos de uma descarga elétrica linear com os de uma descarga elétrica de cátodo oco, para

um mesmo potencial aplicado na fonte, para se atingir uma mesma temperatura de tratamento, por exemplo, 900 °C, verificar-se-á para o primeiro caso a necessidade de se utilizar uma pressão de gás bem mais elevada, que no segundo caso. Este fato é um resultado prático do efeito de cátodo oco no processo de aquecimento de amostras, pois para uma descarga linear é necessário aumentar a oferta de átomos neutros disponíveis para serem ionizados, os quais incidirão com menor energia na superfície do cátodo, o que está de acordo com o visto anteriormente. No caso de uma descarga elétrica de cátodo oco, para valores do produto axp pequenos, tendendo ao limite inferior, o efeito de cátodo oco torna-se bastante pronunciado, com os elétrons realizando um grande número de oscilações entre as bainhas ao longo da região luminescente.

Brunatto et.al. (2003, 2005) e Brunatto e Muzart (2007) estudaram o processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro sinterizado apresentando \varnothing 10 x 10 mm, posicionadas em um cátodo central, sob efeito de uma descarga elétrica anular (DECO, obtida a partir do posicionamento concêntrico de um cátodo externo cilíndrico, circundante ao cátodo central) em função do tempo de pulso ligado, da pressão e do espaço radial entre cátodos, utilizando, para isto uma fonte de potência CC pulsada, com período de 200 μ s e tensão de 460 ± 10 V. Foram utilizadas as seguintes variáveis: a) pressões de 0,5 , 1, 2, 3, 4, 5 e 6 Torr; e b) espaço radial entre cátodos de 3,2 , 5,8 e 9,2 mm. Em seus estudos (BRUNATTO et.al. 2003, 2005 e BRUNATTO e MUZART, 2007), o autor conclui, que há uma faixa de pressão que otimiza o efeito de cátodo oco em termos de aquecimento de amostras cilíndricas, ocorrendo entre 1 e 3 Torr, sendo que a medida que o espaço entre cátodos é diminuído, o valor de pressão na qual este efeito é otimizado tende a mudar para valores de pressão cada vez maiores, na referida faixa de pressão. A título de

exemplo, para uma condição fixa utilizando-se tensão de pulso de 460 V, pressão de 3 Torr, fluxo de 2 cm³/s, mistura de 80% Ar + 20% H₂ e tempo de pulso ligado de 40 μs, foram verificadas temperaturas da ordem de 1270 °C (DECO com a= 3,2 mm), 1020 °C (DECO com a = 5,8 mm), 705 °C (DECO com a = 9,2 mm) e 600 °C (para descarga linear, obtida com a ausência de cátodo externo circundante ao cátodo central). Este exemplo evidencia de modo explícito a influência do efeito de cátodo oco no processo de aquecimento de amostras metálicas sob efeito de bombardeamento iônico.

A especial atenção dada aos estudos de descarga elétrica de cátodo oco, no presente trabalho, é devida ao fato de que, conforme já citado, a descarga elétrica em peças contendo furos pode evoluir para uma condição na qual o efeito de cátodo oco seja verificado. Tal fato ocorrendo tende a aumentar sensivelmente a temperatura da peça e, portanto, da superfície da mesma, podendo exercer influência direta na formação da camada nitretada, conforme será visto na seqüência, em função da eventual possibilidade de formação da camada escura, chamada de braunita, caso a temperatura da superfície nitretada supere os 592 °C (BRUNATTO, 1993).

3 - NITRETAÇÃO POR PLASMA

Antes de apresentar alguns dos principais aspectos da nitretação por plasma relevantes para o presente trabalho, faz-se necessário fundamentar o estudo da nitretação a partir do diagrama de equilíbrio Fe-N.

3.1 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO Fe-N

O sistema Fe-N (HANSEM, 1958; FRISK, 1991; JACK, 1952; FIGUEIREDO, 1991; HONEYCOMBE, 1982), apresentado na Figura 3.1, é similar ao Fe-C (HONEYCOMBE, 1982; CHIAVERINI, 1987) no que se refere às fases Fe- α (ferrita) e Fe- γ (austenita). As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0,1 % N a 592°C e 2,8 % N a 650°C, em peso, respectivamente (BRUNATTO, 1994). Quanto as fases nitretos de ferro, obtidas em condições de equilíbrio, são de especial interesse no setor metal-mecânico as fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N.

A fase ϵ -Fe₂₋₃N (HC) é caracterizada por elevada dureza e conseqüentemente mais frágil quando comparada com a fase γ' -Fe₄N (EDENHOFER, 1975). Apresenta estabilidade térmica para temperaturas até 580 °C evoluindo para a fase γ' -Fe₄N para temperaturas superiores a esta. Apresenta faixa estequiométrica a temperatura ambiente entre 5,75 a 11% N em peso (BRUNATTO, 1993).

A fase γ' -Fe₄N (CFC) apresenta maior ductilidade na interface da camada composta com a matriz comparativamente com a fase Fe₂₋₃N- ϵ (EDENHOFER, 1975). É a fase mais estável do sistema Fe-N apresentando estabilidade térmica até a temperatura de 650 °C a qual possui uma faixa estequiométrica entre 5,3 e 5,75 % em peso.

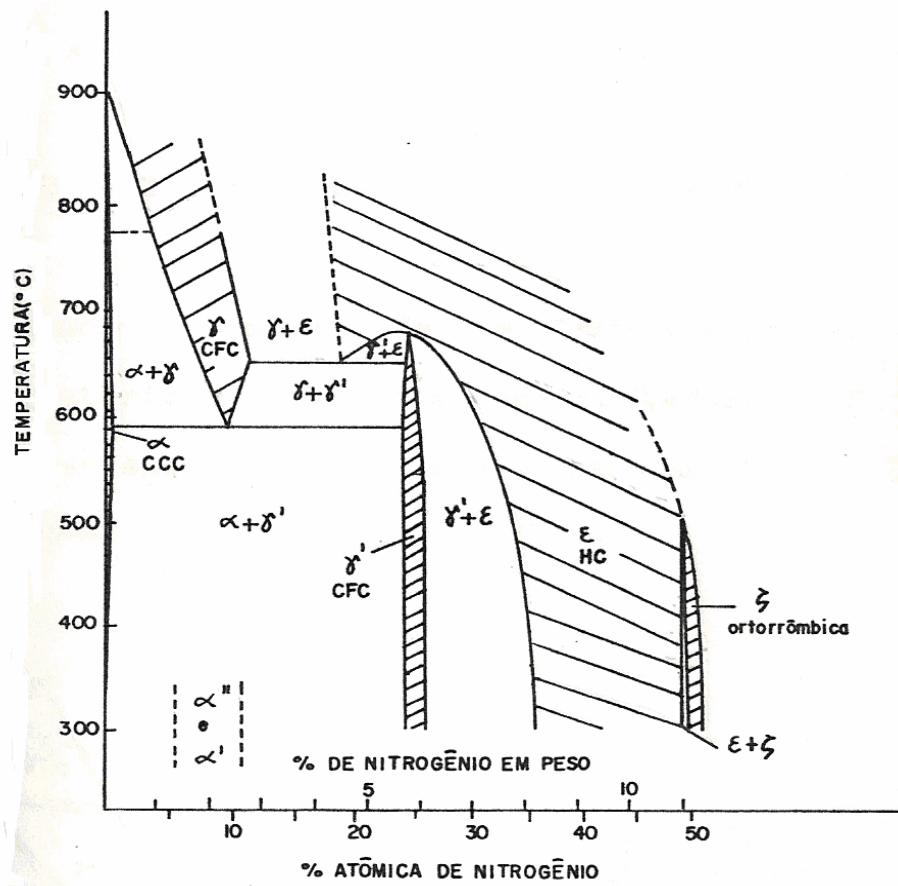


Figura 3.1 – Diagrama de equilíbrio de fases Fe–N (WRIEDT et. all. 1993)

No sistema Fe-N, a austenita é estável acima de 592°C. A esta temperatura e 2,35 % N, ocorre uma reação eutetóide onde a austenita, γ -Fe(N), se decompõem nas fases Fe- α e γ' -Fe₄N, para resfriamentos lentos, dentro do equilíbrio (BRUNATTO, 1993) e em martensita, Fe- α (N), para resfriamentos rápidos a partir do campo austenítico. Se a concentração de nitrogênio for superior a 8,8%, a transformação na martensita será completamente evitada e toda a austenita será retida a temperatura ambiente como uma fase metaestável (YANG, XUE-PING e RONGHUA, 2006).

A existência do ponto eutetóide neste sistema apresenta destacada importância, haja vista que em função da temperatura eutetóide (592 °C), o processo de nitretação por plasma pode ser dividido em duas categorias distintas, no caso a nitretação em campo ferrítico e a nitretação em campo austenítico.

3.2- TIPOS DE CAMADAS NITRETADAS EM AÇOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

Para os processos de nitretação por plasma é usual a utilização de faixas de temperatura dentro do campo ferrítico do sistema Fe-N sendo comumente utilizadas temperaturas que variam entre 500 e 580 °C (EDENHOFER, 1975; HIRSCH, CLARKE e DA SILVA, 2007; YONG, JEON, 2003). Para nitretação no campo ferrítico é característico a evolução de duas camadas distintas, a saber: camada composta (também conhecida por camada branca) e camada de difusão.

A camada composta é formada na superfície do componente tratado, podendo ser monofásica constituída de γ' -Fe₄N ou ϵ -Fe₂₋₃N ou polifásica constituídas por ambas as fases sendo esta última indesejada devido a sua fragilidade. Esta camada é caracterizada por possuir elevada dureza sendo essencialmente constituída de nitreto de ferro. Sua presença é resultado direto da elevada concentração de nitrogênio podendo ser totalmente suprimida para determinados percentuais de mistura gasosa no plasma como será apresentado posteriormente.

A camada de difusão, também conhecida por zona de difusão, está situada logo abaixo da camada branca e corresponde a profundidade de penetração do nitrogênio para o interior do material. Nesta camada o endurecimento ocorre por dois métodos diferentes, através de precipitados e pela presença de nitrogênio em solução sólida. Na primeira região o podem ser encontrados precipitados em forma de agulhas alongadas de γ' -Fe₄N ou por agulhas curtas podendo tanto ser formado por ϵ -Fe₂₋₃N e/ou α'' -Fe₁₆N₂ (GONTIJO et. al., 2004).

Quando a nitretação ocorre no campo austenítico do sistema Fe-N, ou seja, para temperatura de tratamento superior a temperatura de transformação α/γ do

material tratado, uma camada intermediária de aspecto escuro, quando atacada por nital, aparece entre as camadas de difusão e branca, resultante da transformação eutetóide da austenita de nitrogênio nas fases Fe- α e γ' -Fe₄N, durante o resfriamento desta logo após o término do tratamento (EDENHOFER, 1975; METIN e INAL, 1987; ROBINO, et al., 1983). Atentar ao fato de que a obtenção desta camada escura intermediária tende a ser indesejável pelo fato de reduzir a dureza da camada nitretada como um todo, pela presença da fase Fe- α . Deve-se enfatizar que a possível obtenção desta camada nas amostras do presente trabalho tende a ser especialmente importante na discussão dos resultados, pois a mesma seria provavelmente decorrente da evolução da descarga elétrica linear ou plana (originalmente realizada a 520 °C, conforme será visto à frente), para a condição de uma descarga elétrica de cátodo oco, a qual poderia resultar facilmente em temperaturas de superfície superiores a 592 °C, de acordo com os estudos de Brunatto (2000).

Gontijo et. al. (2004) estudaram a nitretação a plasma em descarga luminescente pulsada em ferro a temperatura de 580 °C para 30, 60 e 90 minutos a uma mistura gasosa de 80 % H₂ e 20 % N₂ em volume, a uma pressão de 400 Pa e uma frequência de descarga de 9 kHz. Os autores relatam que foi observado a transformação da austenita de nitrogênio (Fe- γ) entre a camada branca e a zona de difusão de nitrogênio para tempos de 30 e 60 minutos, porém para o tempo de 90 minutos somente fragmentos da zona de transformação austenítica foi observado e uma possível explicação, segundo os autores, é que esta fase se decompõe na fase γ' -Fe₄N para tempos mais longos de nitretação. Os resultados revelaram também a presença de um filme fino de Fe₂O₃ cobrindo a camada de Fe₃O₄ formada sobre as camadas de ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N. Relatam ainda que esta “austenita transformada” diminui com o aumento do tempo de nitretação, porém, não explicam porque a

“austenita transformada” pode ser formada abaixo da temperatura eutetóide. No entanto, citam o trabalho realizado por Metin e Inal (1987) que afirmam que o nitrogênio intersticial estabiliza a fase Fe- γ para temperaturas abaixo de 590 °C, bem como o trabalho de Kurny et. al. (1988) os quais afirmam que a fase Fe- γ pode ocorrer à temperatura ambiente quando de um rápido resfriamento. Outra importante informação contida neste estudo diz respeito ao fato de que os autores observaram que a zona de difusão é constituída por duas regiões distintas: uma no topo, com a mesma espessura para os três tempos de nitretação, formada principalmente por agulhas longas de γ' -Fe₄N e uma segunda região ao fundo formada por agulhas curtas de α'' -Fe₁₆N₂. A ocorrência de uma região rica em γ' -Fe₄N, com a mesma espessura para os três diferentes tempos, indica que esta fase é formada durante o resfriamento.

Alves et. al. (2007) estudaram o efeito da taxa de resfriamento nas propriedades de aço AISI 1010 nitretados a plasma. Amostras foram nitretadas em uma mistura gasosa de 20% de N₂ e 80% de H₂, pressão de 500 Pa, temperaturas de 500 e 580 °C durante 2 horas. Para as amostras nitretadas a 500 °C os autores relatam a presença de uma camada branca de aproximadamente 4 μ m e zona de difusão de aproximadamente 300 μ m, porém com duas regiões distintas para resfriamento rápido apresentando uma região de aproximadamente 30 μ m próximo da camada branca onde não foi encontrado nenhum tipo de nitretos e uma segunda região com a presença de agulhas longas de γ' -Fe₄N e agulhas curtas α'' -Fe₁₆N₂. Para as amostras nitretadas a 580 °C observou-se uma camada branca com espessura de aproximadamente 17 μ m, uma zona de transformação de 23 μ m e a respectiva zona de difusão com as mesmas características da anterior para resfriamentos lentos e rápidos. Uma informação importante neste estudo diz respeito

ao gradiente de temperatura obtida dentro da amostra. A diferença entre a temperatura próxima da superfície e a temperatura definida de processo a 4 mm de profundidade foi de aproximadamente 10%. Neste caso, segundo os autores, as amostras nitretadas a 580 °C alcançaram ou superaram a temperatura de transformação austenítica de aproximadamente 590 °C o que pode explicar a presença da zona de transformação entre a camada branca e a de difusão.

3.3 - INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA NA FORMAÇÃO DA CAMADA BRANCA

Um dos parâmetros mais importantes do processo de NPP é a composição do plasma. Em função da escolha adequada da mistura gasosa envolvendo a presença de N_2 e H_2 , é possível prever e determinar qual a fase nitreto que constituirá a camada branca.

Para atmosferas de baixo teor de N, normalmente abaixo de 7% N_2 e balanço de H_2 , a formação da camada branca tende a ser suprimida apresentando somente a formação da camada de difusão. Neste caso, a temperatura de tratamento torna-se fundamental, sendo que a supressão total da camada branca é garantida para temperaturas de tratamento não superiores a 450° C.

Em plasmas contendo entre 10 e 20 % N_2 em volume, ocorre formação de camada branca predominantemente constituída pela fase γ' - Fe_4N , cuja espessura pode chegar a 10 μ m, mesmo para longos tempos de tratamento.

Em atmosferas com teores de N_2 superiores a 20% predomina a formação de camadas brancas constituídas pela fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ e γ' - Fe_4N caracteristicamente polifásica, apresentando espessuras que podem chegar até 50 μ m (ASM Handbook, Volume 4).

3.4 – NITRETAÇÃO EM FUROS

É sabido que a nitretação por plasma dentro de furos pode apresentar limitações por causa da instabilidade da descarga (KWON, LEE e YOO, 1988). Para determinadas condições geométricas e dimensionais da cavidade ou furo, associadas aos demais parâmetros da descarga elétrica, a região luminescente (“glow” ou o plasma propriamente dito), poderá adentrar parcialmente ou integralmente dentro do furo, conforme já visto.

Estudos de nitretação por plasma em furos têm possibilitado determinar condições práticas para as quais a descarga elétrica adentra em furos. De acordo com Pye (1994), onde são descritas as relações entre o diâmetro do furo e a espessura da bainha catódica (d = espessura da bainha catódica, ver Fig. 2.6), valem as seguintes relações:

- Para condições de espessura de cavidades e/ou diâmetros de furos inferiores a duas vezes a espessura da bainha catódica, verifica-se a não penetração da descarga e, portanto, não ocorre nem a descarga plana, nem a descarga de cátodo oco;
- Para espessuras e diâmetros superiores a quatro vezes a espessura da bainha catódica, a descarga elétrica penetra totalmente ao longo da profundidade do furo ou cavidade (descarga plana), sem evoluir para uma descarga elétrica de cátodo oco;
- Para espessuras e diâmetros intermediários, variando entre duas e quatro vezes a espessura da bainha catódica, verifica-se a ocorrência do efeito de cátodo oco.

Ainda de acordo com Pye (1994), há uma regra prática envolvendo as dimensões do furo e a profundidade com que a descarga pode penetrar no mesmo.

Pye (1994) identifica que esta relação (diâmetro: profundidade) é de 4:1, ou seja, a profundidade com que a descarga poderia penetrar num furo seria quatro vezes o seu diâmetro. Esta regra se aplica tanto para furos cegos como para furos passantes. Por sua vez, para diâmetros de furos muito grandes, onde não há restrição para a evolução da descarga, esta regra não é válida, pois a nitretação neste caso tende a ocorrer de forma homogênea para relações maiores (ex.: 6:1).

De Souza e Alves (1997) estudaram o superaquecimento de peças apresentando furos cilíndricos cegos durante o processo de nitretação por plasma. Este estudo procurou detalhar a diferença de gradientes de temperatura entre a superfície externa e o fundo de furos cegos cilíndricos apresentando 3 diâmetros distintos, no caso 3, 6 e 10 mm e 4 comprimentos diferentes, no caso 2, 5, 10, 15 e 17 mm em peças de aço inoxidável AISI 304. As nitretações ocorreram em atmosfera de 80% H₂ e 20% N₂, pressão de 1000 Pa e temperatura de 773 K por 2 horas. Foi observada uma diferença superior a 45 °C entre a superfície e o fundo do furo para amostra de 10 mm de diâmetro e 17 mm de profundidade. Segundo os autores esta diferença poderia ser atribuída ao efeito da razão entre a área da superfície e ao volume dos diferentes pontos das amostras. É concluído também que o efeito de superaquecimento tende a ser mais efetivo quando do uso de níveis de pressão mais elevados, podendo alterar as características da camada nitretada.

Kwon, Yoo e Lee (1988) estudaram as características da nitretação por plasma em descarga pulsada em superfícies externas e internas de furos. Realizaram também um comparativo entre descarga linear com tensão pulsada e contínua a fim de evidenciar a eficiência e a profundidade da penetração da nitretação em peças contendo furos. Para isto, amostras hexaedras de 35 x 20 x 105 mm, com furos de diâmetros de 3, 4 e 5 mm foram nitretados a 500 °C durante 6 horas. Os autores

relatam que a taxa de crescimento da nitretação foi mais lenta na superfície externa do furo que na superfície interna dos furos. Isto, segundo os autores, pode ser explicado pelas diferenças entre as taxas de ionização e a presença do fenômeno de cátodo oco. Evidenciam ainda que, a maior penetração nos furos nitretados foi obtida no processo com tensão pulsada.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo trata dos procedimentos adotados neste trabalho. Para atingir os objetivos propostos, procurou-se dividir o presente trabalho em três partes distintas, a saber:

- Confeção das amostras e corpos de prova;
- NPP das amostras;
- Caracterização das amostras nitretadas;

Estas etapas serão descritas de forma detalhada na seqüência.

4.1 - CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA

4.1.1 - Matéria-Prima

Dois materiais diferentes foram utilizados para a realização do presente trabalho. Um primeiro conjunto de amostras (aço ABNT 1010) foi produzido visando a realização do estudo da determinação da homogeneidade da nitretação em peças uniformemente distribuídas ao longo do forno (estudo 1) e do estudo da homogeneidade da camada nitretada ao longo de furos de diferentes diâmetros (estudo 2). Um segundo conjunto de amostras (aço ANT 1015) foi produzido visando detalhar o estudo 2, no caso, o estudo da homogeneidade da camada nitretada ao longo de furos de diferentes diâmetros (estudo 3).

Para a confecção de um primeiro conjunto de amostras, foi utilizado como matéria-prima, aço de baixo-carbono apresentando especificação ABNT 1010, fornecido na condição esferoidizado. Na Tabela 1 é apresentada a faixa de

composição de cada elemento químico, esperada para o respectivo aço.

Tabela 1 - Composição química esperada para o aço ABNT 1010

Elemento químico	% Mínimo (em peso)	% Máximo (em peso)
C	0,08	0,13
Mn	0,30	0,60
P	0,00	0,04
S	0,00	0,05

Para o segundo conjunto de amostras, foi utilizado como matéria-prima, aço de baixo-carbono apresentando especificação ABNT 1015, fornecido na condição recozido pleno, cuja composição química esperada é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química esperada para o aço ABNT 1015

Elemento químico	% Mínimo (em peso)	% Máximo (em peso)
C	0,13	0,18
Mn	0,30	0,60
P	0,00	0,04
S	0,00	0,05

4.1.2 – Corpos-de-Prova e Amostras

Dois conjuntos distintos de amostras cilíndricas foram produzidos: a) amostras de aço ABNT 1010; e b) amostras de aço ABNT 1015.

Ambos os conjuntos de amostras foram embutidos em corpos-de-prova confeccionados em aço ABNT 4144. Os corpos-de-prova apresentando geometria e dimensões indicadas na Figura 4.1, possuem o objetivo específico de possibilitar a fixação das amostras no dispositivo usual de nitretação utilizado no reator industrial.

Após serem embutidas, as amostras constituídas do aço ABNT 1010 foram usinadas por eletroerosão a fio, visando a obtenção de furos passantes, no comprimento de 102 mm, em três diferentes diâmetros, a saber: 2,5 mm, 7,0 e 11,0 mm. Estes diâmetros foram escolhidos pelo fato de serem usualmente empregados em componentes mecânicos nitretados por plasma, utilizados em bombas injetoras de motores diesel. Neste primeiro conjunto de amostras, foram confeccionados um total de 27 corpos-de-prova, sendo nove para cada diâmetro de furo a ser estudado.

O mesmo procedimento foi adotado para o segundo conjunto de amostras, sendo que neste caso, após embutimento, as amostras constituídas do aço ABNT 1015 foram usinadas para os diâmetros de 2,5, 3,75, 5,0 e 7,0 mm ($\varnothing A$), totalizando 1 corpo-de-prova para cada diâmetro a ser estudado. A adoção dos novos diâmetros de 3,75 e 5,0 mm procurou definir um intervalo mais estreito no sentido de refinar a faixa na qual a descarga elétrica pode ou não adentrar nos respectivos furos.

Na Figura 4.1 são apresentadas também às posições de corte para a caracterização das amostras para o estudo da evolução da camada nitretada assim como a posição onde o termopar foi colocado no corpo-de-prova de diâmetro 2,5 mm a uma distância de 3,5 mm da superfície externa do corpo de prova. Os pontos 1 (corte a 2 mm da superfície externa do furo), 2 (a 27 mm da superfície) e 3 (51 mm da superfície) foram utilizados para medições dos perfis de microdurezas nos três estudos realizados. No entanto, o ponto 3 foi utilizado também para todo estudo da evolução

da homogeneidade da camada nitretada ao longo do forno.

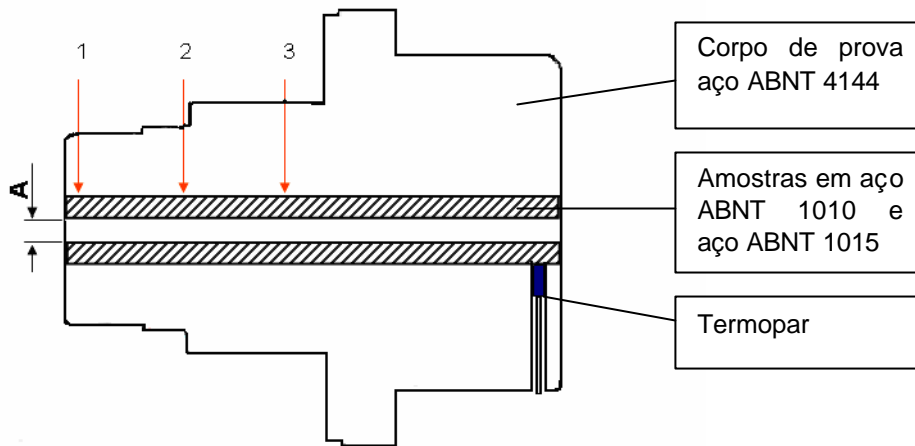


Figura 4.1 - Representação de uma amostra genérica (seção transversal achurada) embutida no corpo-de-prova a ser nitretado identificando os pontos de corte 1, 2 e 3

4.2. NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS

O processo de NPP foi realizado em um forno industrial Eltropuls (Fig. 4.2) constituído de uma câmara com capacidade para 660 peças por carregamento divididas em 11 níveis de 60 peças cada. Este reator apresenta a característica de um forno a plasma, onde o aquecimento das amostras para a temperatura de tratamento é realizado por dois meios distintos: a) utilização de parede quente ao longo de toda a parte interna da câmara, onde são usadas resistências elétricas, as quais são reguladas na temperatura de 350 °C, visando à minimização de gradientes térmicos; e b) uso do plasma, onde por meio de bombardeamento iônico dos corpos-de-prova posicionados no cátodo, atinge-se a temperatura final de tratamento.

A realização de vácuo, na câmara de descarga elétrica do forno, é obtida através de uma bomba mecânica de duplo estágio, com um vácuo limite de 10^{-3} Torr.

A entrada e saída de gases são realizadas pela parte inferior do reator enquanto que um sistema de circulação está localizado na sua parte superior (Fig. 4.4).



Figura 4.2 – Fotografia do reator utilizado no presente trabalho

Uma fonte de potência do tipo pulsada, com potência nominal de 100 kVA, alimenta o processo, visando à obtenção da descarga elétrica. O sistema elétrico é constituído por dois eletrodos. O eletrodo positivo, constituindo-se no anodo, é conectado na carcaça do forno, estando a mesma aterrada. Por sua vez, o eletrodo negativo, denominado de cátodo, constitui-se no dispositivo onde os corpos-de-prova (amostras) são posicionados.

As amostras foram nitretadas durante 24 horas em forno de nitretação por plasma em atmosfera contendo Ar, H₂ e N₂. Foi empregada uma descarga luminescente pulsada com as seguintes condições de tratamento: temperatura de 520 °C, período do pulso de 2000 µs, para um tempo de pulso ligado de 200 µs e,

consequentemente, um tempo de pulso desligado de 1800 μ s. A mistura gasosa utilizada foi de 47% N_2 , 23% H_2 e 30% Ar, em volume, à pressão de 3,5 Torr. Esta condição de nitretação foi escolhida por adotar os mesmos parâmetros usualmente utilizados em produção seriada de peças nitretadas por plasma.

O controle de temperatura foi realizado através de um termopar colocado em um corpo-de-prova (Fig. 4.1) na amostra apresentando furo de diâmetro de 2,5 mm posicionado no nível inferior do forno de nitretação (nível 10). O termopar foi acondicionado a uma distância de 3,5 mm da superfície externa do furo. Isto possibilitou controlar a evolução da temperatura para a amostra durante todo o tempo de processo, visto que o sensor do termopar estava encostado na superfície externa da amostra.

4.2.1 Estudo 1 - Homogeneidade da Camada Nitretada para Peças Uniformemente Distribuídas ao Longo do Forno (Conjunto 1 de Amostras – Aço ABNT 1010)

Nesta etapa procurou-se analisar o grau de homogeneidade da camada nitretada para peças uniformemente distribuídas ao longo do forno (reator), uma vez que o projeto do mesmo apresenta entrada e saída de gases na parte inferior e sistema de circulação na sua parte superior.

Para este estudo foi considerada a disposição das amostras ao longo do forno. Foram estrategicamente selecionados três níveis ao longo do forno, sendo um na parte superior (nível 1), um na parte inferior (nível 10) e um médio (nível 5). Em cada nível foram colocados nove corpos divididos em três conjuntos distintos, posicionados a 120°, contento cada um, uma amostra de cada diâmetro estudado (2,5, 7,0 e 11,0 mm).

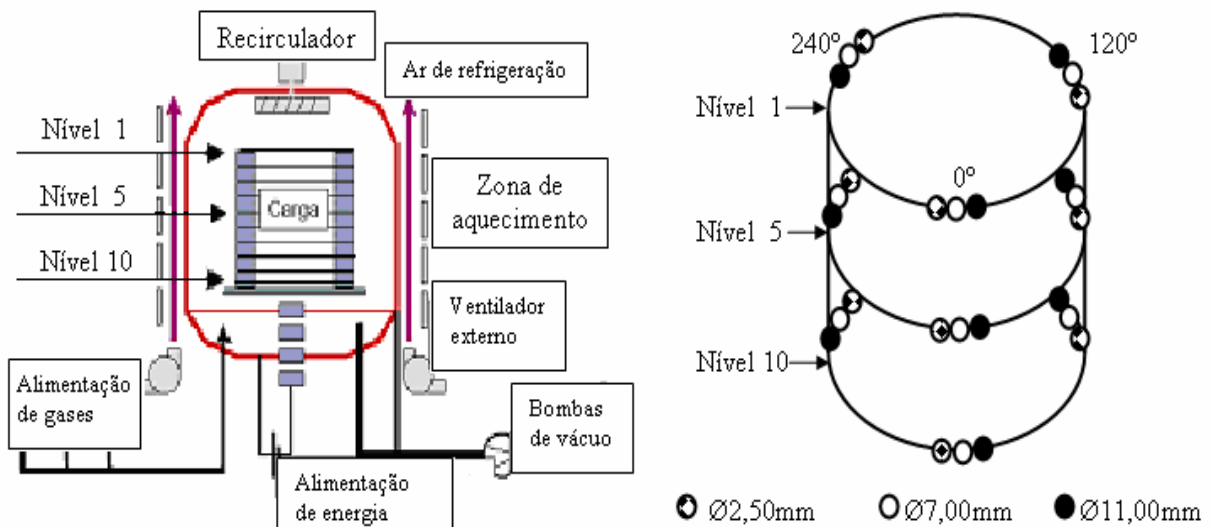


Figura 4.3 – Representação esquemática mostrando a disposição das peças nos diferentes níveis do reator

Para este estudo, todas as amostras posicionadas de acordo com o descrito na Figura 4.3 foram cortadas em uma secção transversal a 51 mm da superfície externa do furo (ver ponto 3 da Fig. 4.1), gerando uma amostra por corpo-de-prova. Cada amostra foi caracterizada, pelas diferentes técnicas detalhadas na seqüência, em três posições equidistantes ao longo do diâmetro (de acordo com a Fig. 4.4), obtendo-se o desvio padrão e a média (n) para cada amostra ($n = 3$; n = número amostral de caracterização). O tratamento estatístico adotado possibilitou a apresentação dos resultados em dois grupos distintos, a saber:

- desvio padrão e a média das médias (n') de cada amostra, para cada diâmetro de furo, para cada nível (1, 5 e 10) considerado no forno ($n' = 3$; n' = número amostral de média);
- idem ao item anterior para cada posição angular (0, 120 e 240°) considerada no forno.

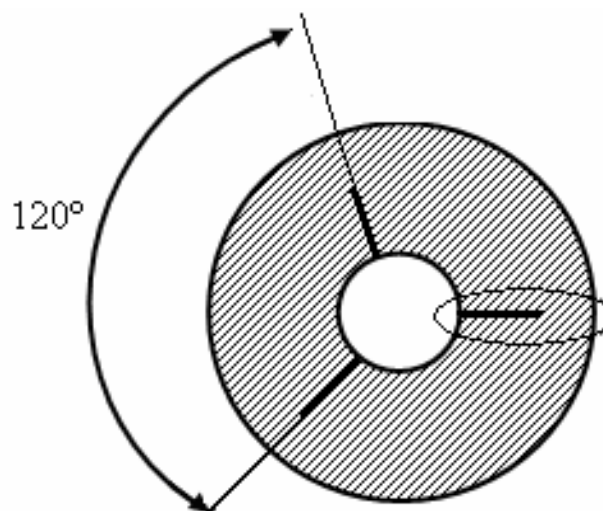


Figura 4.4 – Corte transversal mostrando os pontos utilizados para análise

4.2.2 Estudo 2 - Homogeneidade da Camada Nitretada ao Longo dos Furos (Conjunto 1 de Amostras – Aço ABNT 1010)

Nesta etapa procurou-se analisar o grau de homogeneidade da camada nitretada ao longo dos furos, para três diâmetros iniciais estudados (2,5 , 7,0 11,0 mm). Para isto foram utilizados os nove corpos de prova do estudo anterior que foram posicionados na parte intermediária do reator (nível 5), sendo três de cada diâmetro em estudo, posicionados a cada 120° uns dos outros, conforme Figura 4.3.

Para este estudo, os corpos de prova posicionados no nível 5 do forno conforme apresentado na Figura 4.3 foram cortados em uma seção longitudinal conforme identificado na Figura 4.5, gerando uma amostra por corpo-de-prova.

Cada amostra foi caracterizada, pelas diferentes técnicas detalhadas na seqüência com pontos em duas posições equidistantes ao longo do diâmetro e, exceto para perfis de microdureza, com análise no sentido longitudinal a cada 3 mm até a profundidade de 51 mm totalizando 17 pontos. Excepcionalmente para as

amostras com furos de diâmetro 2,5 mm, foram realizadas medições adicionais a cada milímetro até uma profundidade de cinco milímetros de profundidade do furo.

Para determinar os perfis de microdureza, a caracterização foi realizada em três posições ao longo do comprimento do furo a 2, 27 e 51 mm de distância da superfície externa do furo com profundidade de análise de 1200 μm e com distância de 100 μm entre impressões conforme mostra a Figura 4.5, obtendo-se a média (n) e desvio padrão para cada ponto de análise ($n = 2$; $n =$ número amostral de caracterização por ponto)

O tratamento estatístico adotado possibilitou a apresentação dos resultados com o desvio padrão e a média das médias (n') de cada amostra, para cada posição de cada diâmetro de furo ($n' = 3$; $n' =$ número amostral de média);

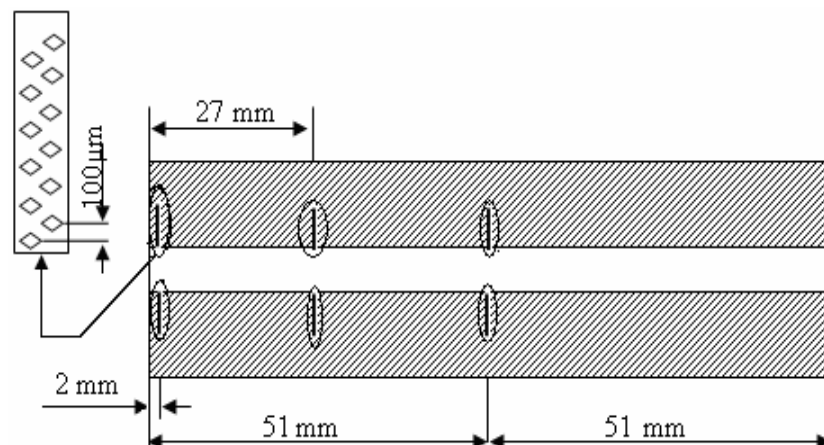


Figura 4.5 – Corte longitudinal identificando a posição das impressões de microdurezas

4.2.3 Estudo 3 - Homogeneidade da Camada Nitretada Ao Longo dos Furos (Conjunto 2 de Amostras – Aço ABNT 1015)

Este estudo foi realizado com o objetivo de refinar os resultados obtidos no

teste anterior, procurando evidenciar o comportamento da camada nitretada para furos entre 2,5 e 7,0 mm. Para isto novas amostras foram produzidas, com furos passantes de 2,5, 3,75 e 5,0 mm. Neste caso as amostras foram confeccionadas em aço ABNT 1015 na condição recozido pleno. Um novo carregamento foi realizado utilizando o mesmo reator do processo anterior e com as mesmas condições conforme apresentado anteriormente.

As amostras, uma de cada diâmetro de furo, foram todas dispostas numa mesma posição intermediária do reator (nível 5) colocadas lado a lado.

A caracterização das amostras constou do mesmo procedimento adotado no estudo anterior, com cortes longitudinais e caracterizações ao longo do comprimento do furo conforme apresentado na Figura 4.5.

O tratamento estatístico adotado possibilitou a apresentação dos resultados com a média e desvio padrão para cada amostra, em cada posição de cada diâmetro de furo ($n = 2$; $n =$ número amostral);

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

O procedimento de caracterização das amostras constituiu-se das seguintes etapas:

- Preparação dos corpos de prova;
- Obtenção da composição química por espectrofotometria;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Microscopia ótica;
- Microdureza;
- Difratomia de Raios-X.

4.3.1 Preparação dos Corpos de Prova

A preparação das amostras para exame metalográfico constou das seguintes etapas: a) revestimento com uma camada de cobre por um processo galvânico; b) corte com discos de diamante; c) embutimento em baquelite; d) lixamento em lixas de granulometria de 120, 240, 400 e 600; e) polimento em pasta de diamante 1 μm ; e f) ataque com reagente nital a 2%.

4.3.2 Determinação da Composição Química da Matéria-Prima

Para determinar a composição química do material a ser utilizado foram preparadas três amostras de aço ABNT1010 e três amostras para o aço ABNT 1015. Esta análise foi realizada via espectrofotômetro de emissão ótica simultâneo por centelhamento, Fabricante Spectro, modelo Spectrolab LAX-X7.

A determinação do percentual de carbono no aço foi executada por queima direta no equipamento Quimitron modelo QCS 7000, com escalas de medição de carbono entre 0,0001 a 6% obtida através de espectrofotômetro de emissão ótica marca Spectro.

4.3.3 Caracterização por Microscopia Ótica

Para a determinação da camada nitretada utilizou-se um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51M, com ampliações de 200x, procurando-se enfatizar as principais características das camadas, branca e de difusão, obtidas para cada condição estudada. Esta técnica foi também utilizada para determinar a profundidade

na qual os precipitados alongados de nitreto de ferro podem ser observados na zona de difusão. Neste caso foi utilizado o aumento de 500x.

4.3.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi utilizada com o objetivo apresentar as características da camada nitretada com ênfase na determinação da espessura da camada branca. Para tanto, utilizou-se de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI Quanta 200 ambiental (baixo vácuo) equipado com EDS Oxford modelo 6427 com resolução de 137 eV. Na determinação da espessura da camada branca a ampliação de 5000x foi utilizada.

4.3.5 Caracterização dos Perfis de Microdureza

Esta técnica foi adotada com o propósito de determinar a profundidade da camada nitretada para os diferentes diâmetros utilizados nos diferentes estudos. Para isto utilizou-se um microdurômetro automático LECO modelo LM 700 AT e carga de 300 gramas, seguindo norma técnica ASTM E384-04.

4.3.6 - Difração de Raio-X

Com o objetivo de caracterizar as fases presentes sobre a camada nitretada, amostras foram confeccionadas e analisadas também por difratometria de Raios-X. As medidas foram feitas num difratômetro Shimadzu d7000, disponível no LORXI (Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação) do departamento de Física da

UPFR. Para esta análise foram preparadas apenas as amostras com furos de diâmetros de 11 mm. Para os diâmetros menores este teste não foi possível realizar devido as restrições do sistema de difração do aparelho utilizado apresenta para medições em superfícies não planas. Neste procedimento foi utilizado um gerador de tensão de 40 kV e varredura na geometria 2?.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - ESTUDO 1 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA EM PEÇAS UNIFORMEMENTE DISTRIBUÍDAS AO LONGO DO FORNO (CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1010)

Nesta etapa procurou-se analisar como a camada branca e de difusão se apresenta ao longo do forno industrial a plasma utilizando-se de peças de diferentes diâmetros, uniformemente distribuídas ao longo do mesmo, considerando a alimentação dos gases.

5.1.1 Caracterização da Matéria-Prima

A Figura 5.1 apresenta o resultado da análise metalográfica para as amostras confeccionadas em aço ABNT 1010 na condição esferoidizada.

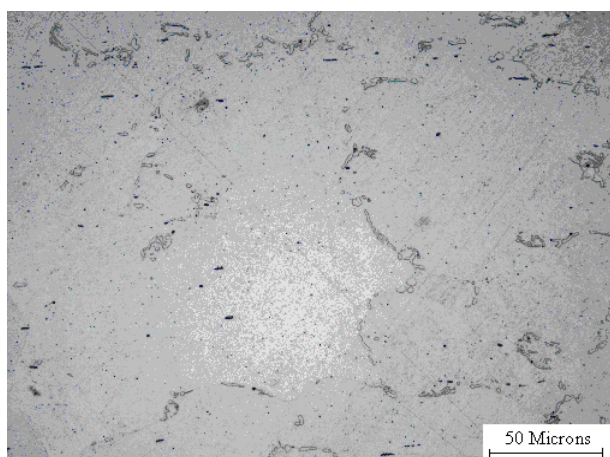


Figura 5.1 – Microestrutura do aço ABNT 1010 utilizado na confecção das amostras

Note-se a presença de carboneto de ferro (cementita) distribuída ao longo dos

contornos de grão da matriz ferrítica. A composição química do material utilizado é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química (% em peso) do aço ABNT 1010

Elemento químico	% Esperado	% Encontrado
C	0,08 - 0,13	0,09
Si	-	0,04
Mn	0,3 - 0,6	0,4
P	0,04 max.	0,017
S	0,05 max.	0,019
Fe	balanço	balanço

Análise de perfis de microdureza das amostras de aço ABNT 1010 na condição esferoidizada antes de se proceder ao tratamento nitretação indicam que o material base ABNT 1010 apresenta valores de dureza média de $HV_{0,3}$ 130 com desvio padrão de $s = 15$.

5.1.2 - Caracterização da Camada Branca Através de Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização da camada branca por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de determinar a homogeneidade com que ela se apresenta ao longo do reator, para as amostras nitretadas de diferentes diâmetros estudados, posicionados estrategicamente ao longo do reator.

A Figura 5.2 apresenta o gráfico de desenvolvimento da espessura da camada

branca ao longo do forno para as amostras representando os três diferentes diâmetros em estudo (2,5 , 7,0 e 11,0 mm), dispostas nos três diferentes níveis (1, 5 e 10) do forno. Estes resultados foram obtidos através de MEV com ampliação de 5000x. Todas as medidas indicadas foram realizadas na posição central ao longo da geratriz do furo, ou seja, a 51 mm das superfícies externas da amostra.

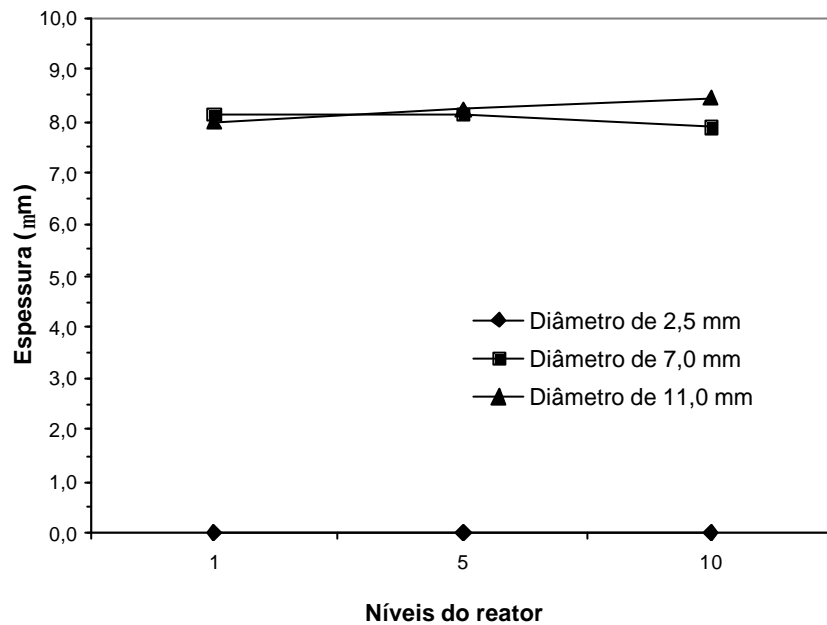


Figura 5.2 - Espessura da camada branca para o conjunto de amostras posicionadas nos níveis 1,5 e 10 do forno

O estudo mostrou que a camada branca evolui de forma heterogênea para os diferentes diâmetros estudados, uma vez que para o diâmetro 2,5 mm a formação da camada branca foi totalmente suprimida independentemente dos níveis em que elas estavam posicionadas. O mesmo, no entanto, não foi observado para as amostras apresentando furos de diâmetros maiores. Para estes diâmetros a camada branca foi observada em todas as amostras examinadas, apresentando para os furos de diâmetro de 7,0 mm uma espessura média de 8,0 , 8,2 e 8,0 μm para os níveis 1, 5 e 10 respectivamente com um desvio padrão de $s = 1,5 \mu\text{m}$ e para as amostras com

furos de diâmetro 11,0 mm uma espessura média 8,2 , 8,1 e 8,2 μm com desvio padrão $s = 1,5$ para os níveis 1, 5 e 10 respectivamente foi encontrada.

A Figura 5.3 apresenta o gráfico de evolução da espessura da camada branca ao longo do forno para os três diferentes diâmetros em estudo (2,5 , 7,0 e 11,0 mm), dispostas nas três diferentes posições angulares (0, 120 e 240°) do forno.

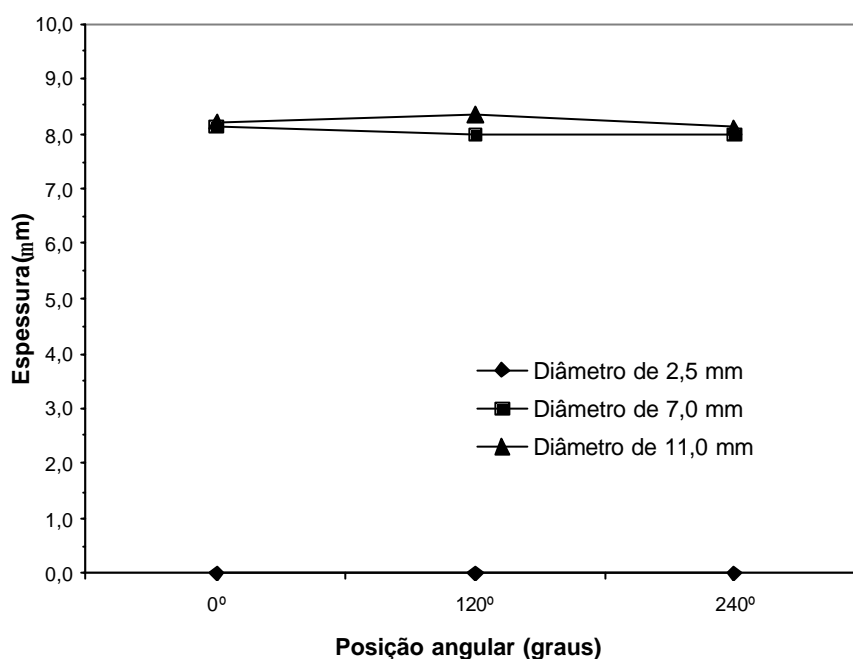


Figura 5.3 – Espessura da camada branca para o conjunto de amostras dispostas nas posições angulares 0, 120 e 240° do forno

Esta análise apresentou resultados similares aos apresentados na figura 5.2. Não houve diferenças consideráveis na evolução da camada branca para amostras de mesmo diâmetro, em função da posição angular em que estavam dispostas. Para os diferentes diâmetros, no entanto, os resultados apresentaram-se de forma heterogênea. Para o diâmetro de 2,5 mm a camada branca foi totalmente suprimida para todas as posições. Já para os furos de diâmetros de 7,0 mm a espessura média encontrada para a camada branca foi 8,1, 8,0 e 8,1 μm para as posições 0, 120 e 240° respectivamente com desvio padrão $s = 1,5$ μm e para as amostras com furos de

diâmetros 11,0 mm, a espessura média encontrada foi de 8,1, 8,1 e 8,3 μm para as posições a 0, 120 e 240° respectivamente e mesmo desvio padrão.

A Tabela 4 apresenta o resumo dos resultados obtidos no estudo da espessura da camada branca sob o ponto de vista da reprodutibilidade dos resultados para amostras estrategicamente posicionadas ao longo do forno.

Tabela 4 – Resultado do estudo da reprodutibilidade da espessura da camada branca para amostras posicionadas estrategicamente ao longo do forno

Posição no reator	Espessura da camada branca (μm).		
	\varnothing 2,5 mm	\varnothing 7,0 mm	\varnothing 11,0 mm
Nível 1	0	8,1	8,0
Nível 5	0	8,1	8,2
Nível 10	0	7,9	8,4
Média dos níveis	0	8,0	8,2
Ângulo 0°	0	8,1	8,2
Ângulo 120°	0	8,0	8,3
Ângulo 240°	0	8,0	8,1
Média dos ângulos	0	8,0	8,2
Média total	0	8,0	8,2

Fica evidenciado a partir dos resultados da Tabela 4 que para os diâmetros pequenos, como o de 2,5 mm aqui estudado, não há formação de camada branca, porém fica evidente a formação para diâmetros maiores. Este resultado é forte indicativo de que a descarga ou o plasma propriamente dito não entrou no furo de diâmetro pequeno. Por outro lado, os resultados indicam elevada reprodutibilidade no processo de nitretação para as amostras estrategicamente posicionadas em termos de espessura de camada branca.

A Figura 5.4 mostra o MEV da superfície de uma amostra com furo de 2,5 mm

de diâmetro onde a ausência da camada branca é verificada. Pode-se notar também a ausência de nitretos precipitados na região logo abaixo da superfície tratada.

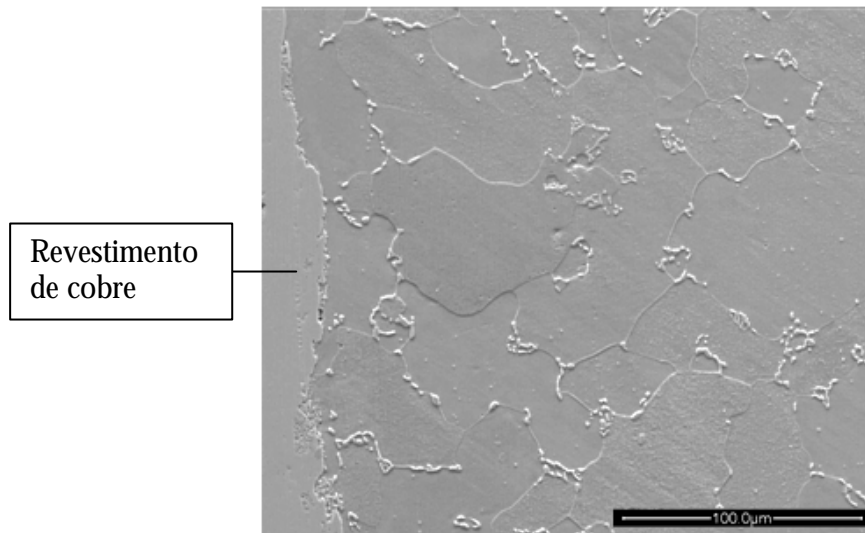


Figura 5.4 - MEV da secção transversal de uma amostra com furo de diâmetro 2,5 mm com ampliação de 1000x

Este resultado não descarta completamente a formação de uma camada de difusão uma vez que esta pode estar presente na amostra a partir da difusão de N para teores inferiores ao limite de solubilidade deste no aço. Tal hipótese será analisada com maior detalhamento a partir dos resultados obtidos junto aos perfis de microdureza, os quais podem indicar alterações de dureza da matriz de Ferro pelo Nitrogênio.

Por outro lado, as Figuras 5.5 (a e b) apresentam respectivamente para furos de 7,0 e 11,0 mm a microestrutura característica de superfície apresentando tratamento de nitretação. Em ambos os casos podem-se notar a formação de camada branca, a qual se apresenta de forma bastante irregular ao longo de toda a secção circular dos respectivos furos.

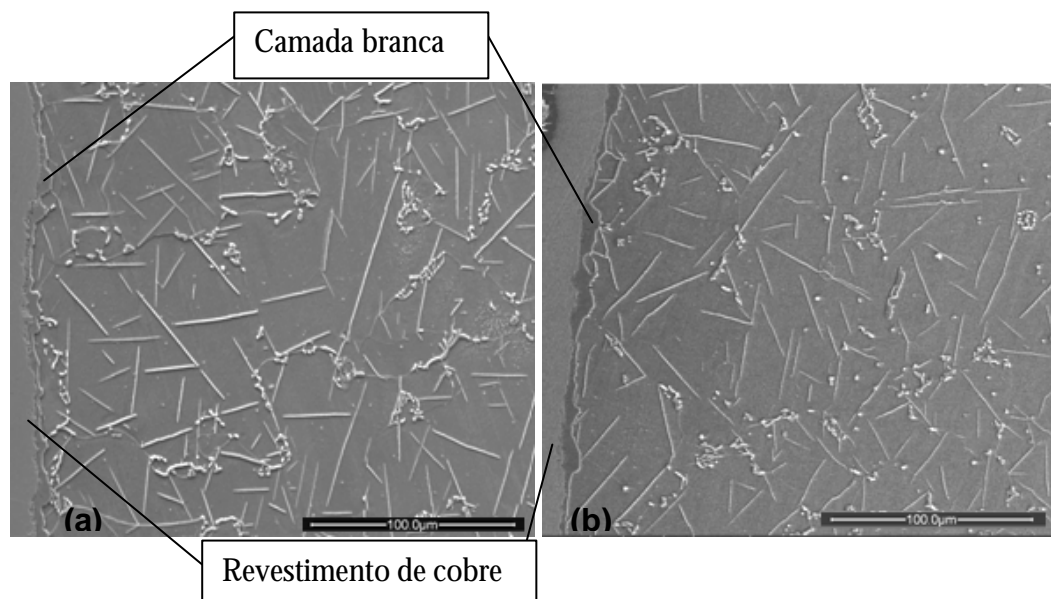


Figura 5.5 - MEV da secção transversal junto a superfície nitretada para: a) amostra de diâmetro 7,0 mm; e b) amostra de diâmetro 11,0 mm

Em todos os diâmetros de furos estudados não foi observada qualquer evidência de transformação eutetóide do sistema Fe-N, o que permite presumir que a temperatura de nitreção junto às superfícies expostas ao plasma não atingiu o campo austenítico deste sistema sendo um forte indicativo também de que a descarga elétrica não evoluiu para uma típica descarga elétrica de cátodo oco, ao menos para uma condição que resultasse num aquecimento da superfície nitretada a uma temperatura superior a 592 °C. Esta afirmação é fortemente fundamentada nos resultados de medição de temperatura da amostra apresentando furo de 2,5 mm, conforme pode ser observado na Figura 5.6, na qual a mesma apresentou homogeneidade de temperatura de tratamento, de 520 °C, ao longo de todo o processo de nitreção, apesar da mesma apresentar teoricamente as condições típicas para desenvolver no interior do furo uma DECO (produto $a_{xp} = 0,88 \text{ cmTorr}$), conforme visto anteriormente. Também pode ser confirmado pelos estudos realizados por Gontijo (2004) e por Alves (2007) onde amostras de ferro puro e aço AISI 1010 foram nitretadas a uma temperatura de 580 °C apresentando a zona de transformação austenítica em

ambos os casos.

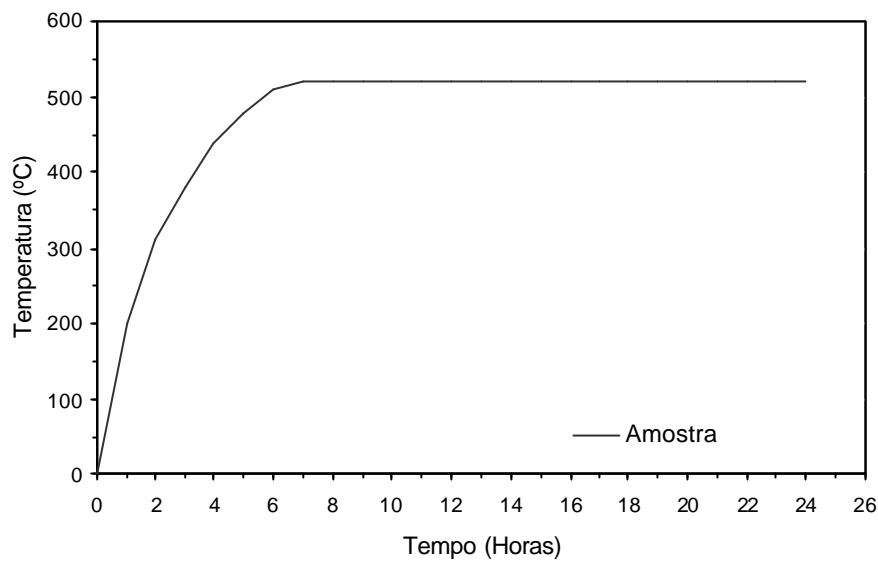


Figura 5.6 – Gráfico da evolução da temperatura da amostra apresentando furo de 2,5 mm ao longo do tempo de processo de nitretação a plasma

5.1.3 Caracterização da Profundidade da Camada Nitretada através de Microscopia Ótica

Este estudo foi realizado com o objetivo de determinar a profundidade com que os precipitados de nitretos de ferro aparecem na camada de difusão de cada uma das amostras de diferentes diâmetros posicionados ao longo do forno.

A Figura 5.7 mostra a profundidade que os nitretos precipitados aparecem na camada de difusão para as amostras apresentando furos de diferentes diâmetros, posicionadas estrategicamente ao longo do forno. O estudo mostrou que a camada de difusão ocorreu de forma diferenciada para os diferentes diâmetros de furos assim como ocorreu no estudo da camada branca. Para as amostras com furos de diâmetro 2,5 mm, conforme já discutido na Figura 5.4, independente do nível em que elas estavam posicionadas 1, 5 ou 10, não foi verificada a presença de uma região de

nitretos precipitados na zona de difusão. Neste diâmetro em especial não foi encontrado os nitretos de forma de agulhas alongadas nem tão pouco os nitretos de formato curto.

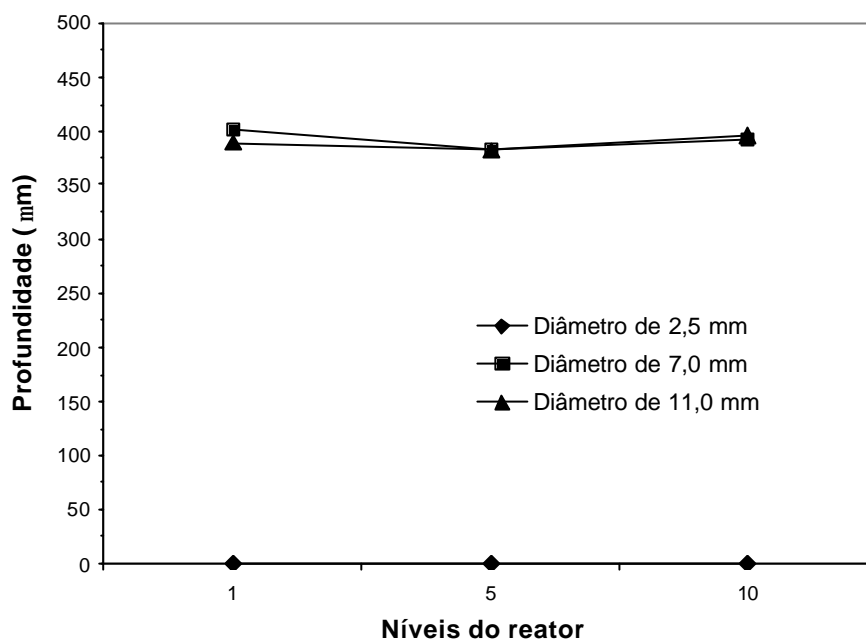


Figura 5.7 - Profundidade de precipitados de nitretos de ferro na camada de difusão para o conjunto de amostras nos diferentes níveis ao longo do forno

O mesmo não foi evidenciado para os furos de diâmetros de 7,0 e 11,0 mm. Em ambas as condições, para todos os níveis estudados, verifica-se a presença de nitretos alongados na zona de difusão. Podemos observar que para as amostras com furos de diâmetros de 7,0 mm a profundidade em que os nitretos de forma alongada aparecem na zona de difusão foi de 400, 385 e 395 μm , para os níveis 1, 5 e 10 respectivamente, com desvio padrão de $s = 45 \mu\text{m}$. Para as amostras com furo de 11,0 mm de diâmetro a profundidade em que estes nitretos aparecem na camada de difusão, para os níveis 1, 5 e 10, são 390, 380 e 395 μm respectivamente, com desvio padrão de $s = 45 \mu\text{m}$.

A Figura 5.8 mostra o gráfico da profundidade com os nitretos precipitados

aparecem na camada de difusão ao longo do forno para os três diferentes diâmetros em estudo (2,5, 7,0 e 11,0 mm), dispostas nos três diferentes posições angulares 0, 120 e 240°. Assim como no estudo da profundidade com que os nitretos precipitados aparecem na camada de difusão para os diferentes níveis, o referido estudo para as diferentes posições angulares também apresentou resultados bastante similares. Para o diâmetro de 2,5 mm há total ausência da região de nitretos precipitados. Para o diâmetro de 7,0 mm verifica-se uma profundidade de precipitação de nitretos de 390, 385 e 405 μm para as posições 0, 120 e 240° respectivamente, com um desvio padrão de $s = 50 \mu\text{m}$. Para o diâmetro de 11,0 mm a camada nitretada apresenta nitretos precipitados para uma profundidade de 385, 390 e 390 μm para as posições 0, 120 e 240° respectivamente, com um desvio padrão de $s = 50 \mu\text{m}$.

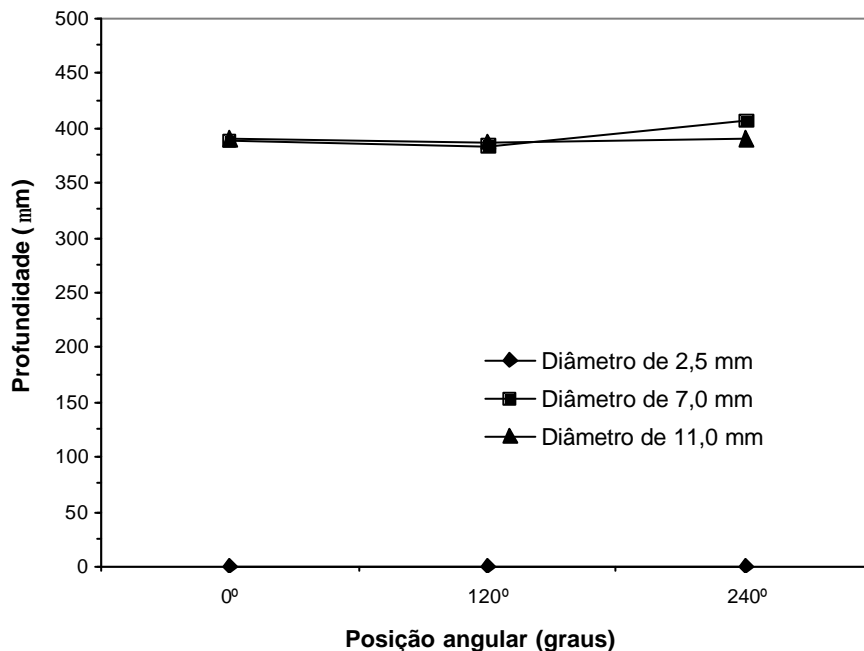


Figura 5.8 - Profundidade de precipitação das agulhas de nitretos de ferro na camada de difusão para as diferentes posições angulares ao longo do forno

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios da profundidade das agulhas de precipitados de nitreto de ferro, sob o ponto de vista da reprodutibilidade dos

resultados para amostras estrategicamente posicionadas ao longo do forno.

Tabela 5 – Resultado do estudo da reprodutibilidade da profundidade das agulhas de precipitados nitretos de ferro para as amostras posicionadas estrategicamente ao longo do forno.

Posição no reator	Profundidade de precipitação das agulhas de nitretos (μm)		
	\varnothing 2,5 mm	\varnothing 7,0 mm	\varnothing 11,0 mm
Nível 1	0	401	389
Nível 5	0	383	382
Nível 10	0	393	395
Média dos níveis	0	392	389
Ângulo 0°	0	389	389
Ângulo 120°	0	383	387
Ângulo 240°	0	406	390
Média dos ângulos	0	392	389
Média total	0	392	389

A Figura 5.9 mostra como se apresentam os nitretos precipitados ao longo da camada nitretada, as quais constituem parte da camada de difusão do material nitretado. Foi observada a presença de dois tipos diferentes de nitretos ao longo da camada de difusão para as amostras com furos de diâmetro 7,0 e 11,0 mm. Isto está em conformidade com os estudos realizados por Gontijo et. al. (2004) e Alves et.al. (2007), onde estes dois tipos de nitretos foram evidenciados. O primeiro tipo de nitretos, em forma de agulhas alongadas, os quais estão localizados preferencialmente mais próximos da superfície até uma profundidade de aproximadamente $390 \mu\text{m}$ como mostrado anteriormente. O segundo tipo, em forma

de agulhas curtas, aparece em pequena quantidade nas proximidades da superfície e de forma mais concentrada nas proximidades da matriz ferrítica atingindo uma profundidade de até 800 μm . No estudo realizado por Gontijo et. al. (2004) os nitretos de forma de agulhas curtas são indicados como sendo de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Neste mesmo trabalho, os nitretos de forma alongada são indicados como sendo de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

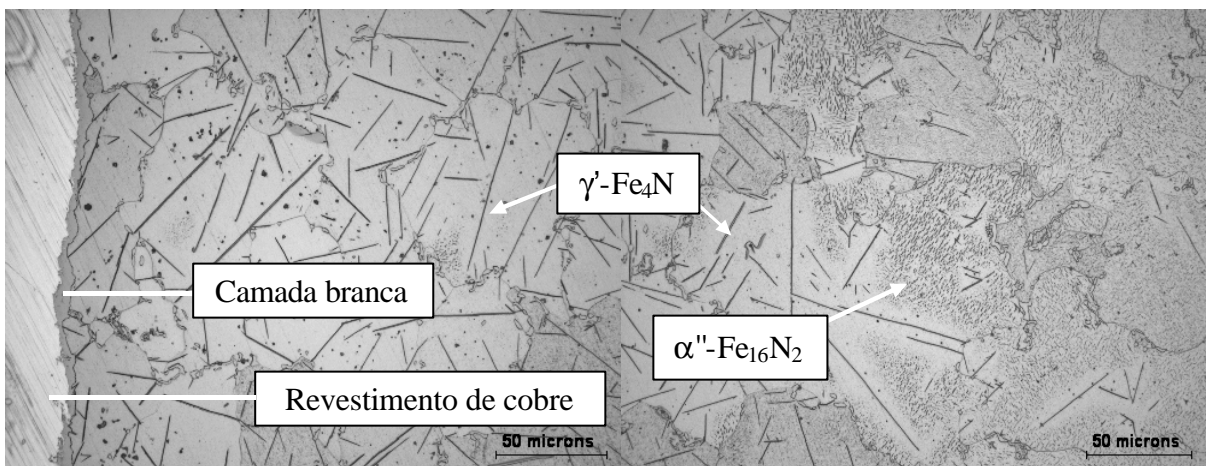


Figura 5.9 – Microscopia óptica das amostras de diâmetro 7,0 mm nitretadas no nível cinco do reator

5.1.4 Caracterização da Camada de Difusão através dos Perfis de Microdureza

Este estudo foi realizado com o objetivo de determinar a que profundidade a camada de difusão se apresenta para cada conjunto de amostras de diferentes diâmetros posicionados nos diferentes níveis do forno.

A Figura 5.10 mostra o gráfico dos perfis de microdureza típicos representativos das amostras nitretadas dispostas ao longo do forno, para os diferentes diâmetros 2,5, 7,0 e 11,0 mm. Os resultados indicam maiores durezas próximo da superfície os quais diminuem a medida que se distancia da superfície até se atingir a dureza encontrada para o material base. As amostras com furos de

diâmetro de 2,5 mm apresentam níveis de dureza inferiores comparativamente com os demais diâmetros para todos os níveis estudados. Este diâmetro apresenta durezas da ordem de 150 $Hv_{0,3}$ para distâncias de 100 μm da superfície, os quais diminuem gradativamente até atingir a dureza do material base à distâncias médias de cerca de 800 μm . Para os diâmetros de 7,0 e 11,0 mm foram verificados durezas médias de 160 $Hv_{0,3}$ para distâncias de 100 μm da superfície, reduzindo gradativamente para a dureza do material base para profundidades da ordem de 1000 μm .

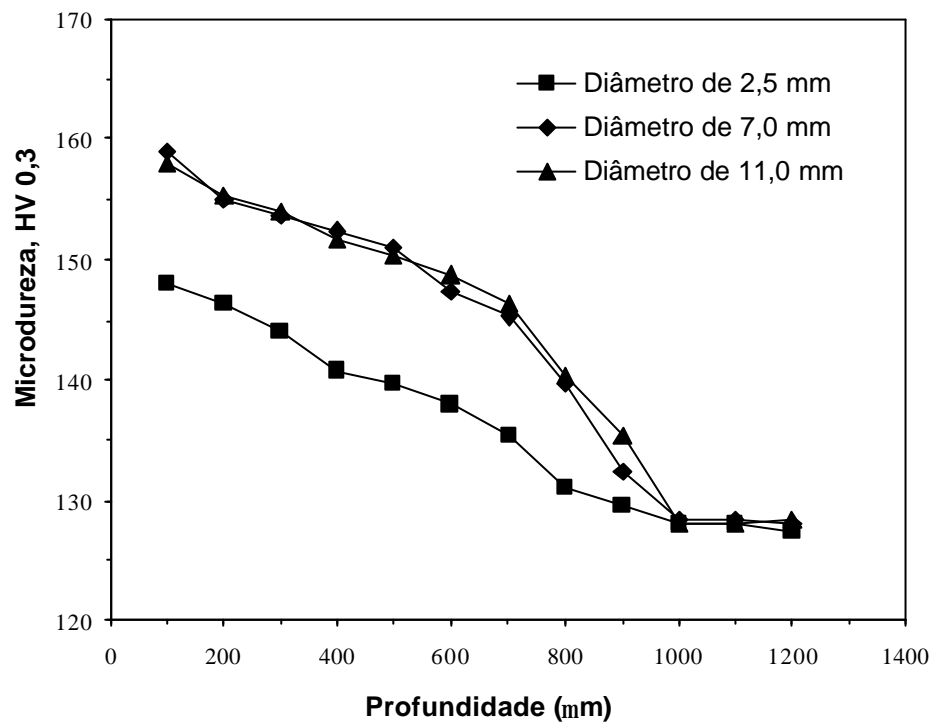


Figura 5.10 – Perfis de microdureza típicos para amostras posicionadas ao longo do forno nos diferentes diâmetros estudados

Este análise confirma o que foi evidenciado no estudo da camada branca onde para o diâmetro de 2,5 mm a descarga provavelmente não penetrou completamente no furo, apresentando para furo deste diâmetro durezas inferiores em relação aos furos de diâmetros maiores.

5.1.5 - Análise das Fases Presentes Através de Difração de Raio-X

A Figura 5.11 mostra o espectro de difratometria de raios-X típicos da superfície das amostras nitretadas apresentando furos de diâmetro 11,0 mm. A presença de ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N pode ser observada. Isto também foi evidenciado nos estudos realizados por Gontijo et. al. (2004) e Alves et. al. (2007).

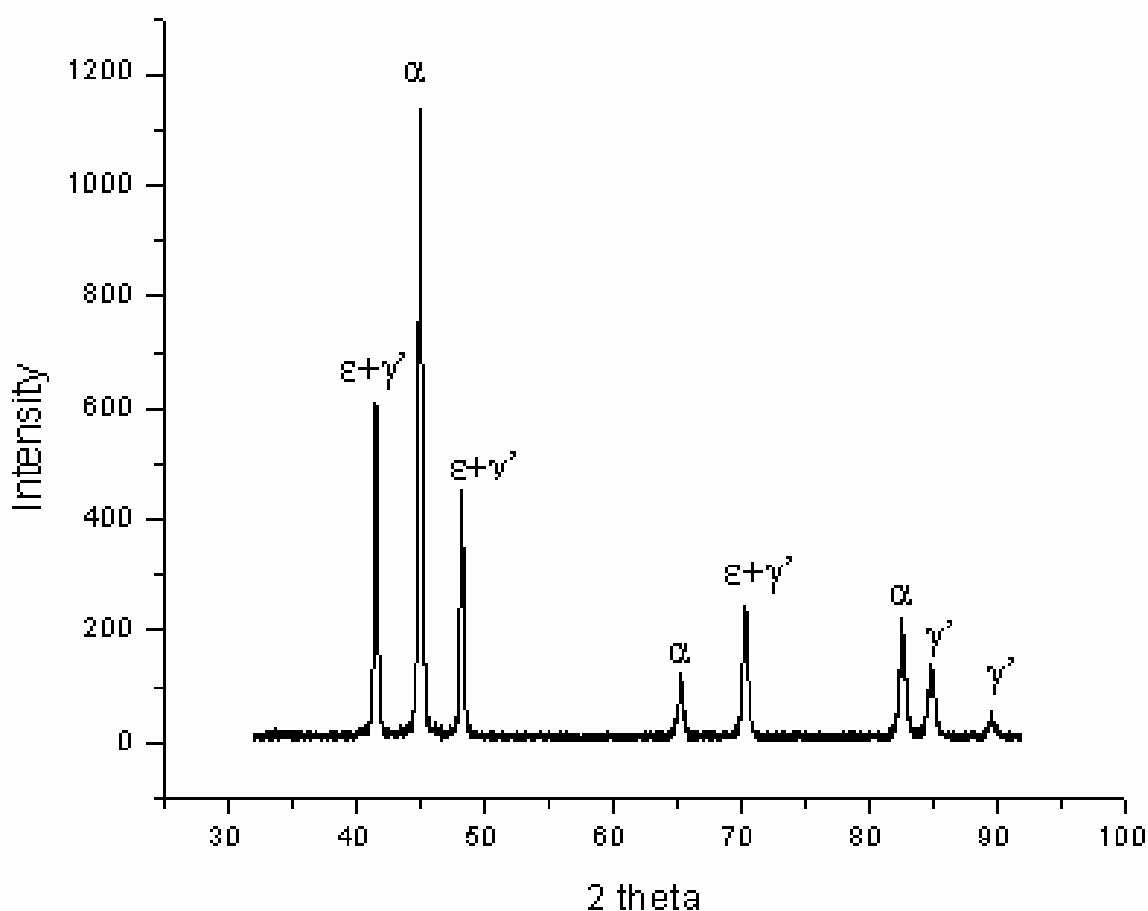


Figura 5.11 – Difratometria de raios-X de amostras nitretadas no nível 5 para diâmetro de 11,0 mm

Para os demais diâmetros 2,5 e 7,0 mm a difração de raios-X não foi possível de ser executada devida às restrições que esta técnica de análise apresenta para superfícies não planas conforme já mencionado anteriormente. Apesar disto, como as

fases que constituem a camada branca tendem a ser uma função da mistura gasosa utilizada no tratamento além da temperatura de nitretação, pode-se esperar estas fases também presentes para as demais condições.

5.2 ESTUDO 2 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA AO LONGO DOS FUROS (CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1010)

Nesta etapa procurou-se analisar o grau de homogeneidade da camada nitretada ao longo do comprimento dos furos, para cada diâmetro estudado. Para este teste foram utilizados as nove amostras posicionadas no nível intermediário (nível 5) e cuja análise química e perfis de microdureza foram anteriormente apresentados no item 5.1, resultando na avaliação de um universo de 3 amostras para cada diâmetro de furo.

5.2.1. Espessura da Camada Branca ao Longo dos Furos de Diferentes Diâmetros

A caracterização da camada branca por MEV foi realizada com o objetivo de determinar a homogeneidade com que ela se apresenta ao longo dos furos das amostras nitretadas de diferentes diâmetros.

A Figura 5.12 apresenta o gráfico da espessura da camada branca ao longo dos furos de diferentes diâmetros em estudo (2,5, 7,0 e 11,0 mm). Estes resultados foram obtidos através de MEV com ampliação de 5000x. Para as amostras com furos de diâmetros de 7,0 e 11,0 mm, esta camada apresentou-se bastante homogênea ao longo de todo o comprimento analisado do furo. O conjunto de amostras formado por estes diâmetros apresentou uma espessura média da camada branca de 8,0 μm com

desvio padrão de $s = 2,5 \mu\text{m}$.

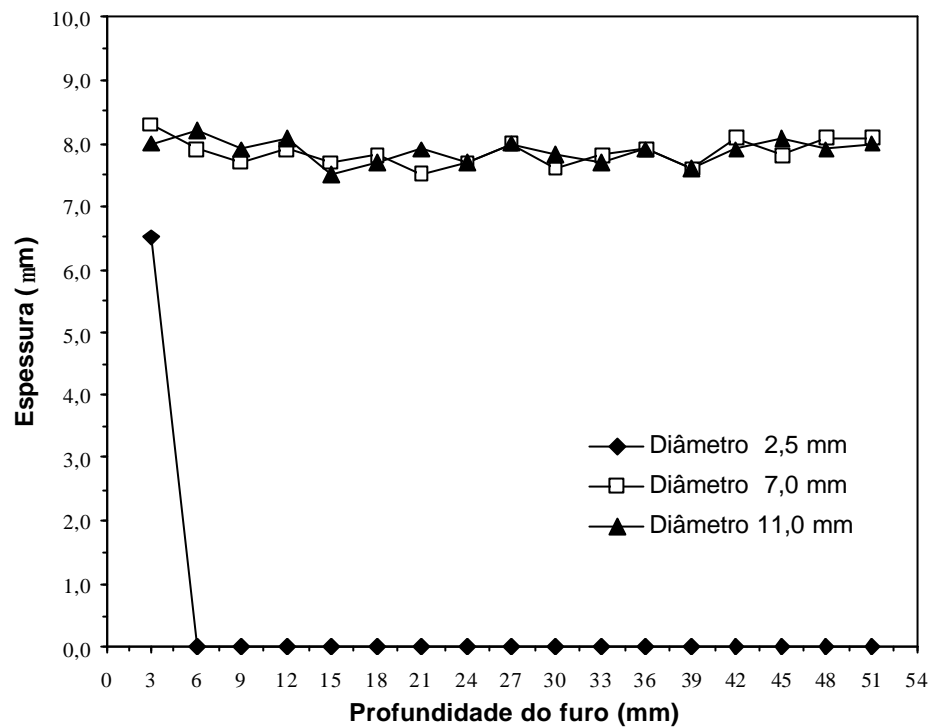


Figura 5.12 – Espessura da camada branca ao longo dos furos para cada diâmetro estudado

A Figura 5.13 mostra a evolução da camada branca caracterizada por MEV para o diâmetro de 2,5 mm até a distância de 5,0 mm da superfície externa do furo com distâncias entre cada medição de 0,5 mm ao longo do furo. Para este diâmetro em particular, a formação da camada branca não é homogênea ao longo de todo o furo. Esta camada somente está presente até a profundidade média de 3,0 mm apresentando uma espessura média de $7,5 \mu\text{m}$ com desvio padrão das médias de $s = 1,5 \mu\text{m}$. A partir desta profundidade, em 100% das amostras, indiferentemente da posição em que elas estavam dispostas ao longo do forno, a formação desta camada foi totalmente suprimida.

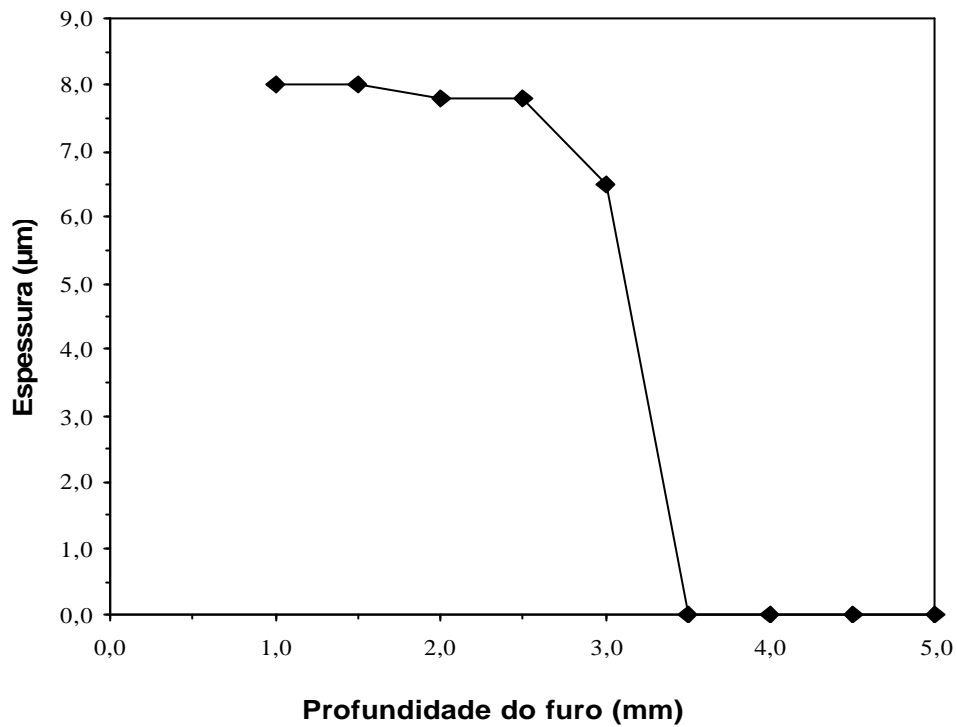


Figura 5.13 – Espessura da camada branca ao longo do furo do diâmetro de 2,5 mm

5.2.2. Espessura da Camada Nitretada ao Longo do Furo por Microscopia Ótica

A Figura 5.14 mostra a profundidade dos nitretos de forma alongadas ao longo dos furos de diferentes diâmetros. Foi observado que para os furos de diâmetros 7,0 e 11,0 mm a profundidade dos nitretos precipitados na camada nitretada, apresenta de forma homogênea ao longo de todo o furo em todas as posições estudadas, igualmente como verificados na camada branca. Para estes diâmetros estes nitretos aparecem a uma profundidade média de 365 μm com um desvio padrão $s = 20 \mu\text{m}$. Nestes diâmetros foram encontrados tanto nitretos alongados de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ou os curtos de $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ao longo de todo o furo aumentando consideravelmente a dureza superficial.

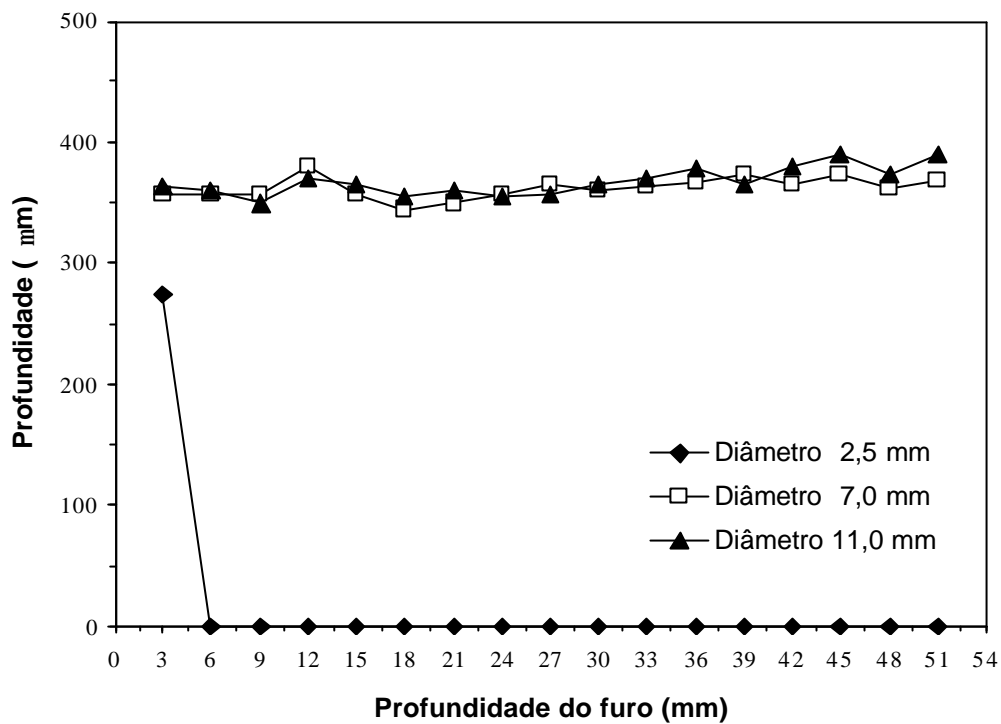


Figura 5.14 – Profundidade para qual se verifica nitretos precipitados em função da posição ao longo dos furos

A Figura 5.15 mostra os resultados da profundidade de precipitação de nitretos em função da posição ao longo dos furos de 2,5 mm, medidas estas obtidas por microscopia ótica com ampliação de 500x. Igualmente ao verificado na camada branca, para o diâmetro de 2,5 mm a formação da camada de difusão apresentou-se de forma heterogênea ao longo de todo o furo, para todas as posições estudadas. Para este diâmetro, em particular, a presença de nitretos foi encontrada apenas até a profundidade média de 3,5 mm e a partir deste ponto os nitretos, tanto de forma alongadas de γ' -Fe₄N assim como os curtos de α'' -Fe₁₆N₂ não foram mais encontrados apesar de haver considerável acréscimo na dureza superficial conforme verificado junto ao perfil de microdureza. Para a posição de 3,5 mm em que aparecem os nitretos neste diâmetro em particular, os de forma alongadas são vistos à profundidades médias de 270 μ m com um desvio padrão $s = 25 \mu$ m, como pode ser

verificado no gráfico da Figura 5.15.

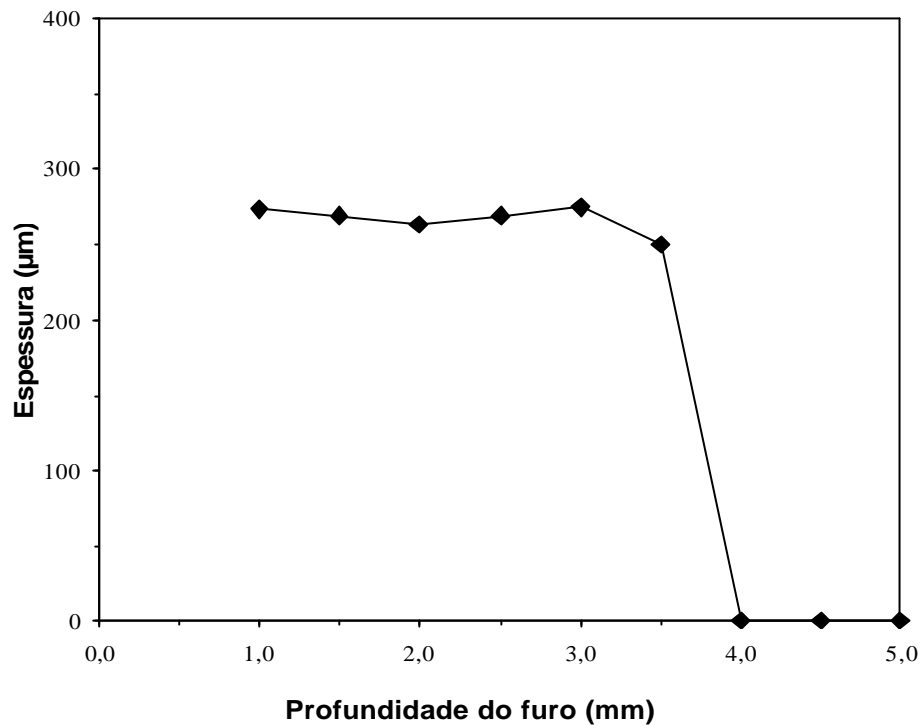


Figura 5.15 – Profundidade de precipitação de nitretos em função da posição longo do furo de 2,5 mm

5.2.3. Caracterização da Camada de Difusão através dos Perfis de Microdureza

Este estudo foi realizado com o objetivo de determinar a profundidade com que a camada de difusão se apresenta para cada uma das amostras com furos de diferentes diâmetros posicionados no nível intermediário do reator, através de perfis obtidos em posições distintas ao longo dos furos.

A Figura 5.16 mostra o gráfico do perfil de microdureza na secção transversal correspondente a posição a 2,0 mm da superfície externa dos furos apresentando diferentes diâmetros. Observa-se que há uma homogeneidade da dureza ao longo da profundidade da camada de difusão para todos os diâmetros em estudo.

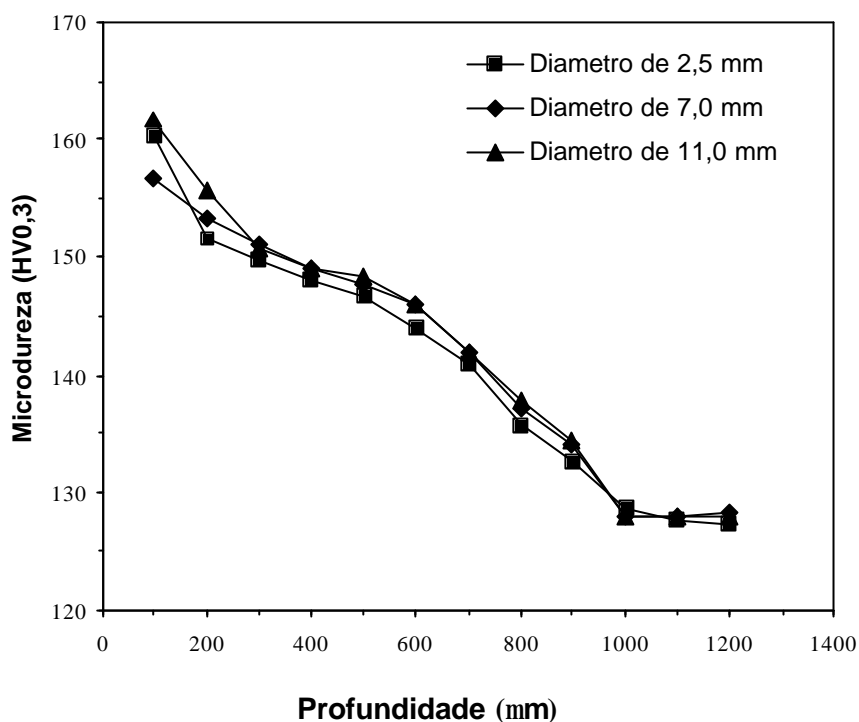


Figura 5.16 - Perfil de microdureza para a secção a 2,0 mm da superfície externa dos furos

A Figura 5.17 apresenta representativamente os perfis de microdureza HV₀₃ para as secções transversais correspondentes às posições de 27 e 51 mm da superfície externa do furo. O furo de diâmetro 2,5 mm apresenta para ambos os casos, uma dureza inferior comparativamente com os furos dos demais diâmetros. Embora não tenha sido observada a presença de uma zona de difusão nas secções de diâmetro de 2,5 mm, um acréscimo considerável na dureza para estas secções, pode ser observado. Isto se deve, provavelmente, pela presença de nitrogênio em solução sólida na rede ou em posições intersticiais sem exceder o nível de solubilidade no ferro conforme apresentado para a posição de 51 mm (JEONG & KIM, 2001).

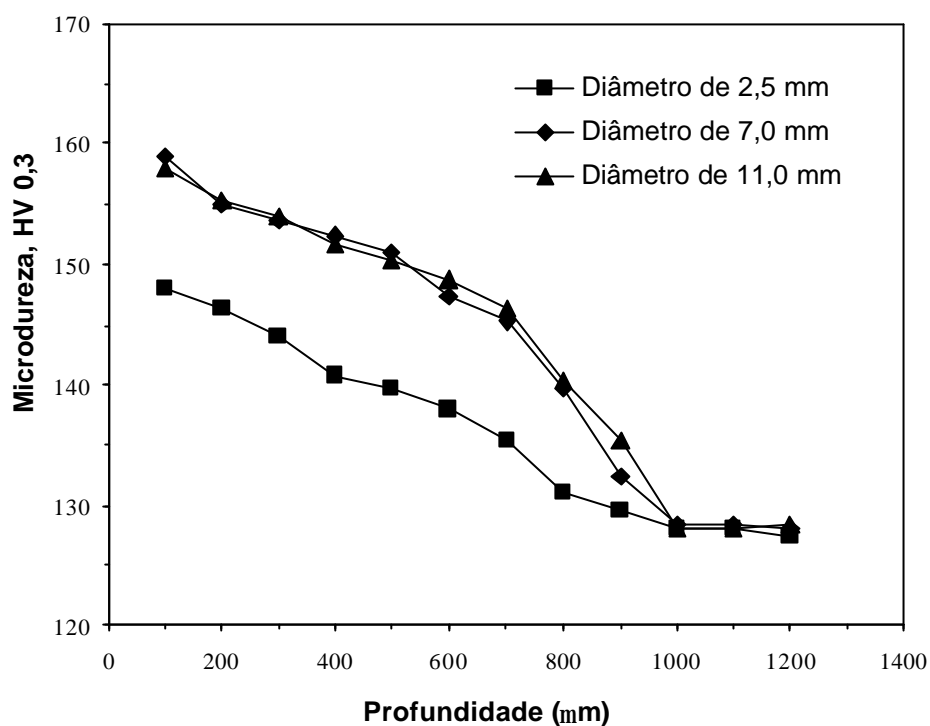


Figura 5.17 - Perfis de microdureza típicos para amostras de diferentes diâmetros estudados

A Figura 5.18 (a, b e c) mostra o aspecto da microestrutura da camada nitretada nas posições a 2,0 mm de distância da parede externa onde os resultados apresentados podem ser melhor ilustrados.

Um fato interessante que pode ser observado na Figura 5.18 é que para a secção a 2mm o diâmetro de 2,5 mm apresenta uma quantidade muito maior de nitretos curtos nas proximidades da camada branca comparativamente com os demais diâmetros, porém isto não afetou fortemente os níveis de dureza ao longo da profundidade de análise, pois este diâmetro apresentou apenas uma dureza média levemente inferior aos demais diâmetros. Este resultado condiz com a menor oferta de N ativo junto ao furo de diâmetro de 2,5 mm, pois a relação Fe/N para as fases α'' -Fe₁₆N₂ e γ' -Fe₄N é respectivamente 8:1 e 4:1 e, portanto necessário a presença de uma menor quantidade de N para precipitar a fase α'' -Fe₁₆N₂ na referida superfície.

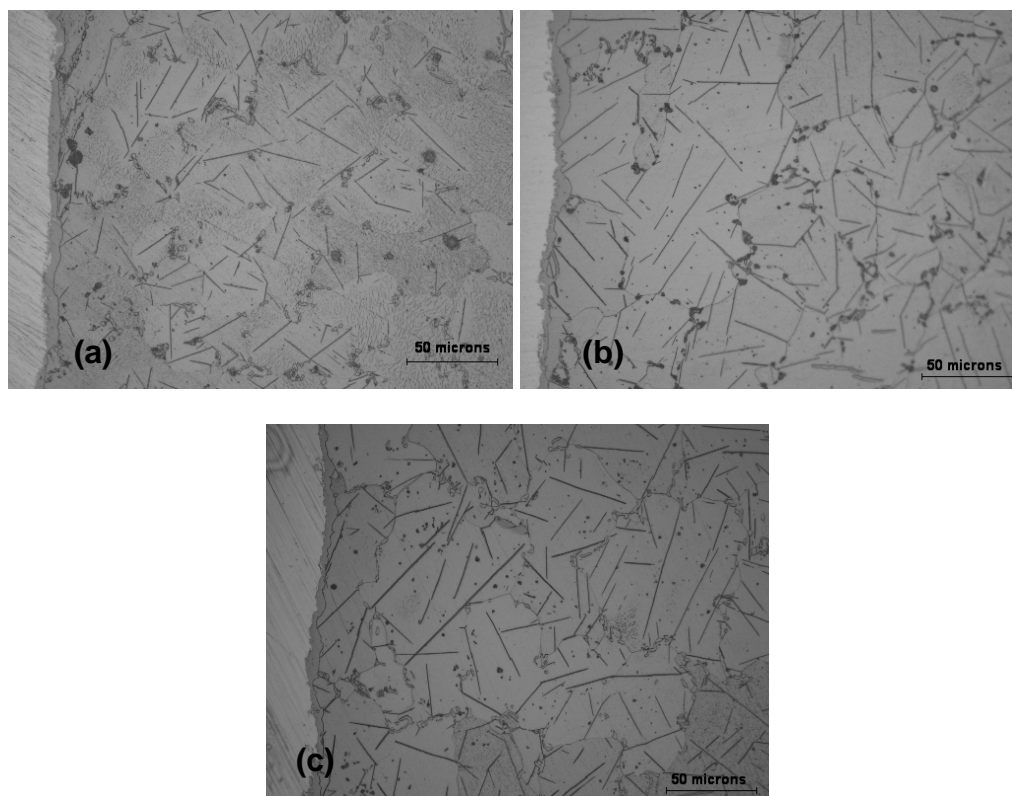


Figura 5.18 – Micrografia óptica da camada nitretada na secção a 2,0 mm da superfície externa do furo para: (a) diâmetro de 2,5mm, (b) diâmetro de 7,0 mm e (c) diâmetro de 11,0 mm

Há uma regra prática envolvendo as dimensões do furo e a profundidade com que a descarga pode penetrar no mesmo, sendo que esta relação (diâmetro: profundidade) é de 4:1 (PYE, 1994), ou seja, a profundidade com que a descarga poderia penetrar num furo seria quatro vezes o seu diâmetro.

Estudos anteriormente realizados,(BRUNATTO 1993; 2000; KOCH & FRIEDRICH, 1991) afirmam que para estas condições seria evidenciado o efeito de cátodo oco, pois para este diâmetro o produto axp seria 0,875 cmTorr ($0,25 \times 3,5 = 0,875$ cmTorr) e o efeito de cátodo oco é verificado para produto $a.p$ variando entre 0,375 e 3,75 cmTorr, sendo que descargas homogêneas têm sido mantidas com sucesso para comprimentos superiores a 1200 mm, indicando que o processo de

nitretação evolui de forma distinta para os furos de diferentes diâmetros. Pode-se afirmar com a ausência tanto da camada branca, como da região de nitretos precipitados que para as amostras de diâmetro de 2,5 mm ocorre apenas a camada de difusão caracterizada apenas pela difusão de Nitrogênio para valores inferiores ao do limite de solubilidade deste no Ferro. Considerando-se que as amostras foram nitretadas em condições de extrema igualdade, mudando-se apenas os diâmetros dos furos, fortalece a hipótese de que a descarga elétrica ou plasma não entrou no furo de menor diâmetro. Um estudo mais detalhado visando confirmar esta hipótese é realizado à frente. Um último aspecto a ser considerado é que o endurecimento evidenciado no perfil de microdureza das amostras apresentando furos de diâmetros de 2,5 mm indica que para este caso, evidenciou-se um processo típico de nitretação gasosa decorrente da existência de diferentes espécies externas de nitrogênio ao longo de todo o forno e não de nitretação por plasma, ao menos para a profundidade analisada (51 mm da superfície).

Isto se deve provavelmente pelo fato da distância das paredes serem inferiores aquela sob a qual a descarga possa ser mantida nas condições de processo utilizadas neste estudo como apresentado em (BRUNATTO, 2000).

A presença de zona de transformação austenítica entre a camada branca e a camada de difusão (GONTIJO et.all. 2004) não foi encontrada em nenhum dos diâmetros estudados o que nos leva a afirmar que o processo de nitretação não ocorreu no campo austenítico para nenhum deles e, portanto a descarga não se desenvolveu para um efeito de cátodo oco, embora a condição do produto $\alpha\gamma$ entre 0,35 e 3,75 cmTorr, conforme apresentada em (BRUNATTO, 1993; 2000; KOCH & FRIEDRICH, 1991), seja satisfeita integralmente para os diâmetros de 2,5 e 7,0 mm ($0,25 \times 3,5 = 0,875$ cmTorr e $0,70 \times 3,5 = 2,45$ cmTorr). Já para o diâmetro de 11 mm

esta condição não é satisfeita ($1,1 \times 3,5 = 3,8$ cmTorr). É interessante observar que, embora os diâmetros de 2,5 e 7,0 mm satisfaçam as condições para que ocorra o efeito de cátodo oco, ambos os diâmetros apresentaram características muito diferentes de desenvolvimento da camada nitretada ao longo do comprimento do furo. No entanto o diâmetro de 11,0 mm, embora este não satisfaça as condições necessárias para que ocorra o efeito de cátodo oco, apresenta uma evolução de camadas nitretada e branca com características semelhantes às encontradas para o diâmetro de 7,0 mm.

5.3. ESTUDO 3 - HOMOGENEIDADE DA CAMADA NITRETADA AO LONGO DOS FUROS (CONJUNTO 2 DE AMOSTRAS – AÇO ABNT 1015)

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar de forma mais refinada o intervalo de diâmetros nos quais a descarga pode adentrar ou não nos respectivos furos, bem como o grau de homogeneidade da camada nitretada ao longo de toda a profundidade dos mesmos. Para tanto, amostras foram confeccionadas em três diferentes diâmetros, a saber, 2,5 , 3,75 , 5,0 e 7,0 mm. A utilização do aço ABNT 1015 deve-se ao fato de sua similaridade com o aço ABNT 1010, considerando sua matriz ferrítica, não representando nenhuma característica que possa influenciar de forma determinante os estudos aqui propostos. Conforme será visto à frente, quando da apresentação dos perfis de microdureza das amostras de aço ABNT 1015, comparativamente aos resultados obtidos para as amostras de aço ABNT 1010, pôde-se observar apenas diferenças em termos dos níveis de microdureza e profundidades nitretadas nas respectivas camadas de difusão. No caso, a maior dureza obtida, para as amostras de aço ABNT 1015, pode estar associada ao maior teor de carbono da

liga. Por sua vez, a menor profundidade de nitretação pode estar relacionada a presença da perlita dispersa na matriz, a qual é responsável por aumentar a quantidade de caminhos possíveis para a difusão do nitrogênio atômico, no caso, as interfaces das lamelas de ferrita e cementita, presentes na perlita, resultados estes similares aos obtidos por Brunatto (1993).

5.3.1. Caracterização da Matéria-Prima

Em função da reprodutibilidade dos resultados obtidos nos estudos anteriores, para este estudo apenas uma amostra de cada diâmetro foi confeccionada em aço ABNT 1015, na condição recozido pleno. Na Figura 5.19 é mostrada a metalografia deste material apresentando colônias de perlita dispersas em matriz ferrítica.

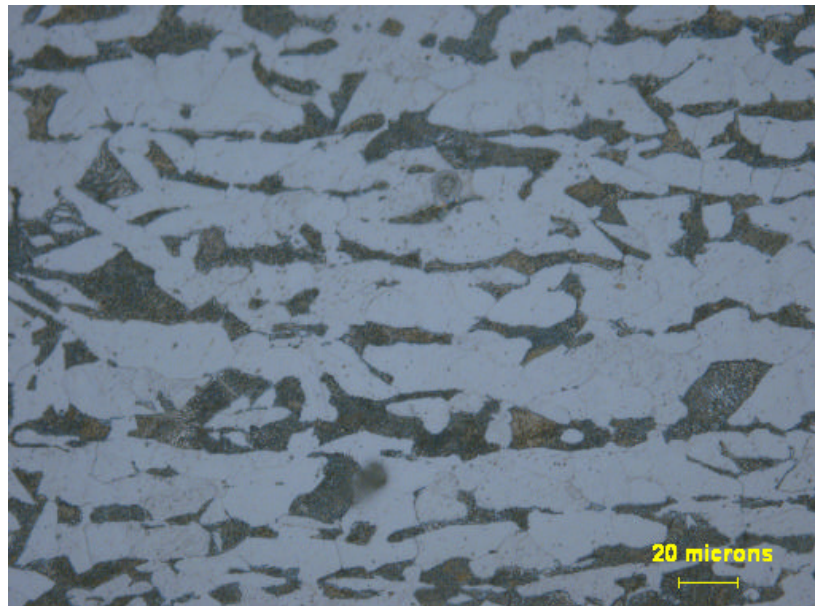


Figura 5.19 – Micrografia ótica do material utilizado na confecção das amostras

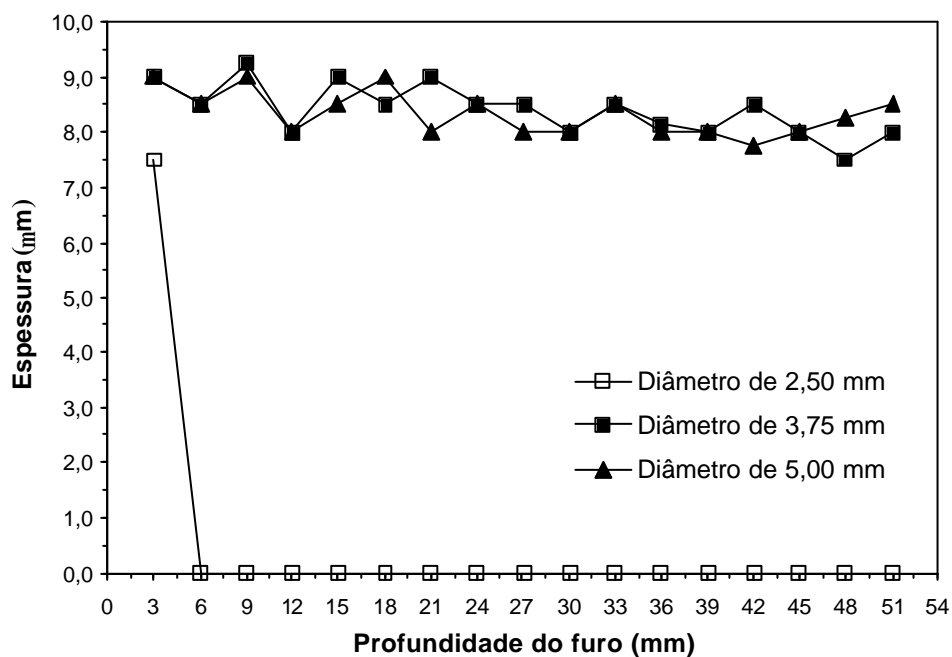
A Tabela 7 mostra a análise química deste material. Os resultados indicam tratar-se de aço ABNT 1015, confirmando o resultado encontrado na análise metalográfica.

Tabela 6 – Composição química (% em peso) do aço ABNT 1015

Elemento químico	Esperado (%)	Encontrado (%)
C	0,13 - 0,18	0,139
Si	-	0,068
Mn	0,3 - 0,6	0,406
P	0,04 max.	0,019
S	0,05 max.	0,009

5.3.2. Homogeneidade da Camada Branca para Furos de Diâmetros Inferiores a 5.0 mm.

A Figura 5.20 apresenta a evolução da espessura da camada branca ao longo dos furos de diferentes diâmetros em estudo (2,5 , 3,75 e 5,0 mm), para profundidades de até 51 mm. Estes resultados foram obtidos através de MEV com ampliação de 5000x.

**Figura 5.20 – Espessura da camada branca ao longo dos furos**

Para as amostras com furos de diâmetros de 3,75 e 5,0 mm, a camada branca apresentou-se de forma homogênea ao longo de todo o furo. Para estes diâmetros a espessura média da camada branca encontrada foi de 8,2 μm com desvio padrão de $s = 3,5 \mu\text{m}$. O mesmo não ocorreu para o diâmetro de 2,5 mm. Para este caso a camada branca evolui de forma distinta ao longo das diversas posições de medição realizadas no comprimento do furo. Pode-se observar que para posições acima de 3 mm há supressão total da camada branca tal qual o verificado no estudo 1. A Figura 5.21 mostra a espessura da camada branca para o diâmetro de 2,5 mm para profundidades até 5 mm. Para este diâmetro a camada branca foi encontrada somente para distâncias inferiores a 4 mm da superfície externa do furo.

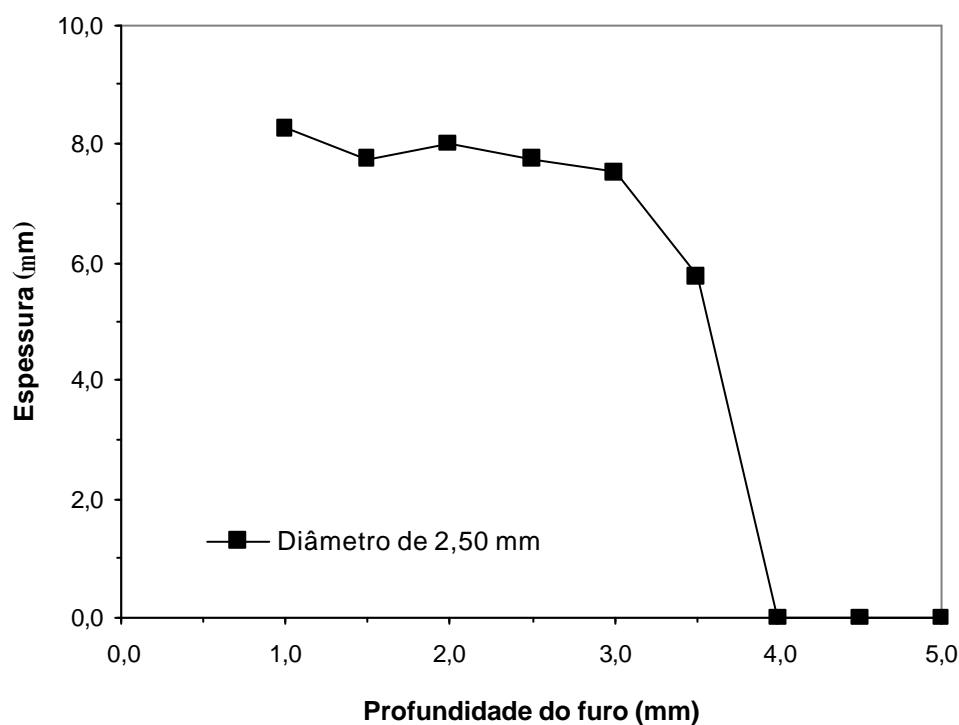


Figura 5.21 – Espessura da camada branca ao longo do furo de 2,5 mm

Pode-se verificar que para diâmetros de furos de 2,5 mm a nitretação tende a evoluir de forma homogênea para posições distantes da superfície de até 3 mm.

Verifica-se que possivelmente a descarga não penetrou neste furo para as posições distantes da superfície acima de 4 mm. Nenhum dos diâmetros apresentou a zona de transformação austenítica. Isto permite afirmar que não houve acréscimo de temperatura na superfície indicando que não há efeito de cátodo oco na descarga elétrica.

A Figura 5.22 (a, b e c) apresenta a micrografia da camada branca para os diferentes diâmetros estudados a uma distância de 5 mm da superfície externa do furo. Observou-se a ausência de camada branca para as amostras com furos de diâmetro 2,5 mm.

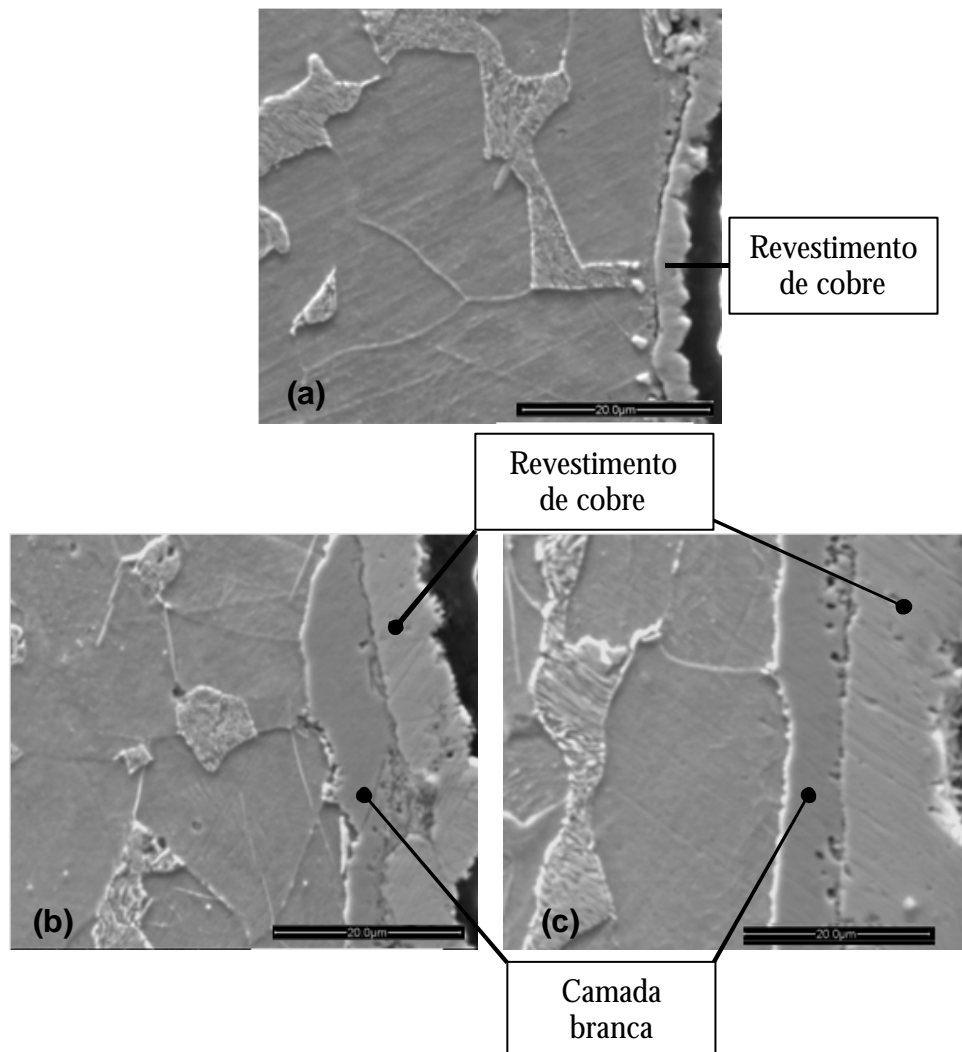


Figura 5.22 - MEV com ampliação de 5000x da secção longitudinal a 5 mm da superfície para os furos de diâmetros: (a) 2,5 mm; (b) 3,75 mm e (c) 5,0 mm

5.3.3. Homogeneidade da Camada de Difusão Através de Perfis de Microdureza.

A medição do perfil de microdureza foi realizada em cada uma das peças posicionadas no nível cinco do forno. Em cada peça foram realizadas três séries de medições a cada 120° em cada uma das três secções posicionadas a 2, 27 e 51 mm da superfície de cada furo.

A Figura 5.23 mostra o perfil de microdureza característico para as amostras de cada diâmetro na secção a 2 mm da superfície externa do furo.

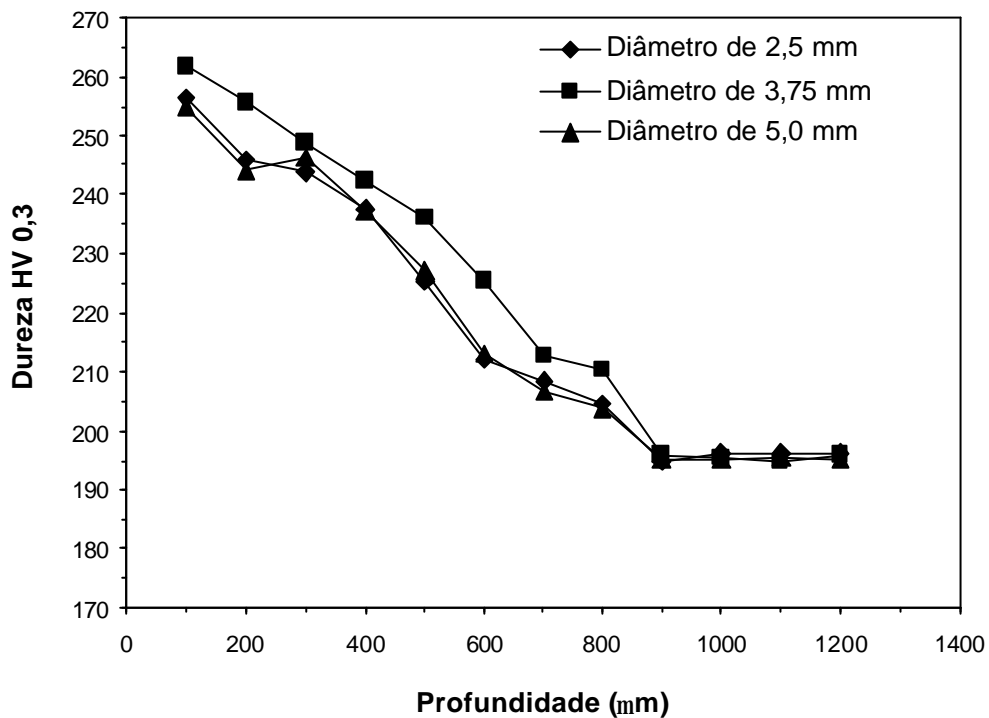


Figura 5.23 - Perfis de microdureza para a secção a 2,0 mm do furo

Foi observado que nesta secção a camada de difusão aparece de forma homogênea para todos os diâmetros em estudo, apresentando uma microdureza de aproximadamente 260 HV_{0,3} a profundidades da ordem de 100 μm da superfície sendo que os valores de dureza diminuem até a profundidade de cerca de 900 μm quando atinge-se a dureza do substrato a qual é da ordem de 195 HV_{0,3}.

A Figura 5.24 apresenta os perfis de microdureza para os furos de diferentes diâmetros na secção a 27 mm da superfície. Os resultados para a amostra apresentando furos de diâmetro 7,0 mm não são apresentados por serem similares aos obtidos para as amostras com furos de 3,5 e 5,0 mm. Nesta secção a camada aparece de forma heterogênea para os diferentes diâmetros.

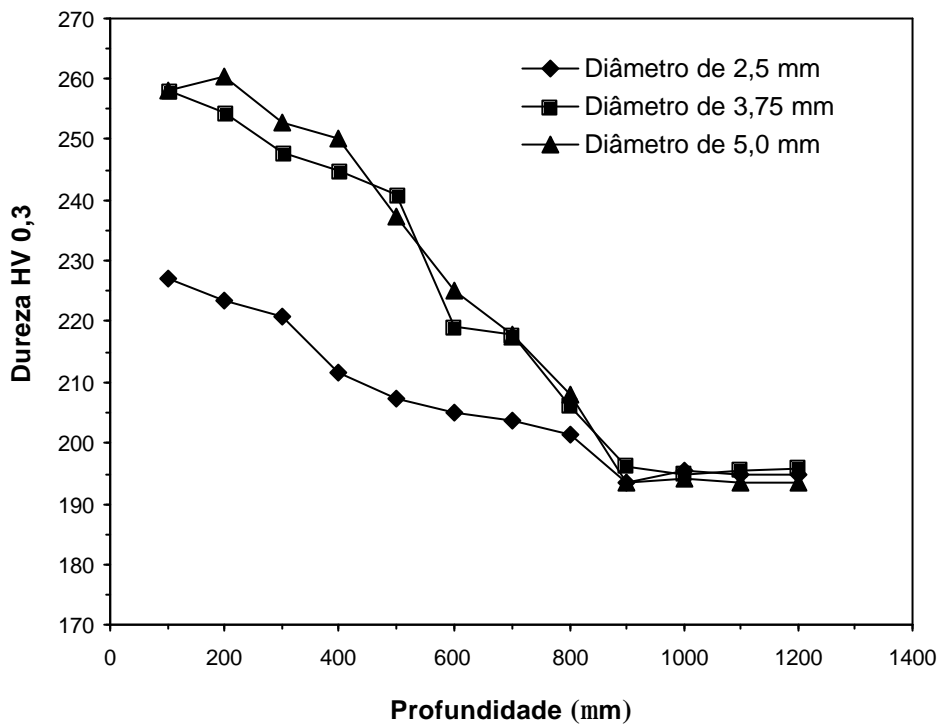


Figura 5.24 - Perfil de microdureza para a secção a 27 mm da superfície externa do furo

Para a amostra com furo de diâmetro 2,5 mm, o perfil indica microdurezas inferiores comparativamente aos demais diâmetros apresentando durezas de 227 HV_{0,3} a profundidades de 100 µm diminuindo até atingir a dureza encontrada para o material base na profundidade de 900 µm. Para os demais diâmetros a dureza encontrada para a profundidade de 100 µm foi de aproximadamente 260 HV_{0,3} atingindo a dureza do material base também a profundidade de 900 µm.

A Figura 5.25 mostra o perfil de microdureza para secção a 51 mm da

superfície externa do furo. Foi observado que para esta secção a camada de difusão não se apresenta de forma homogênea para os diâmetros estudados.

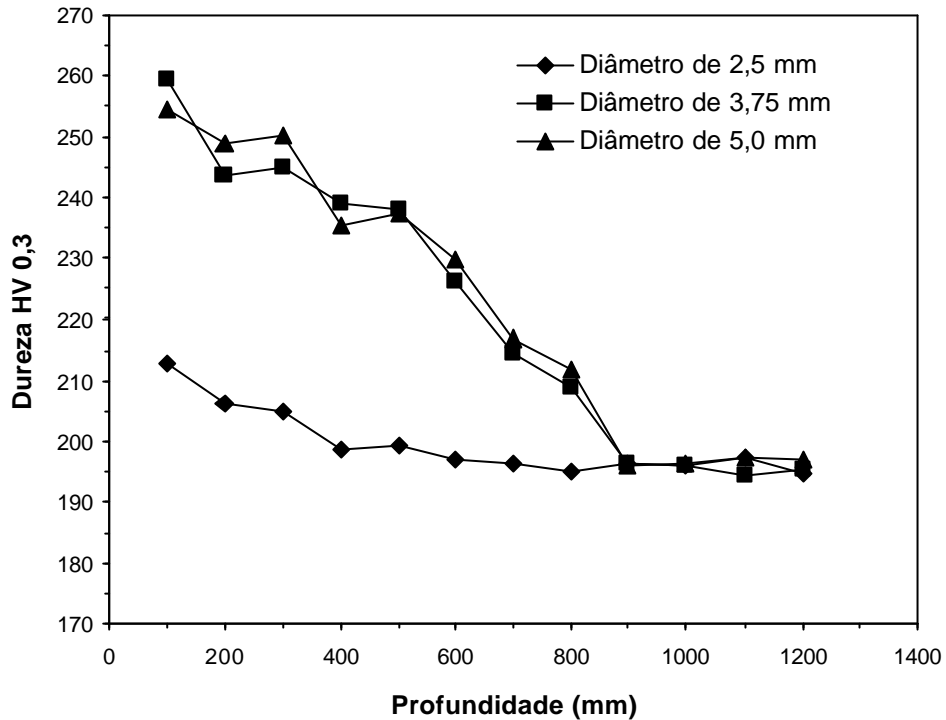


Figura 5.25 - Perfil de microdureza para a secção 51 mm da superfície externa dos furos

Como ocorrido na secção a 27 mm da superfície, na secção a 51 mm, o diâmetro de 2,5 mm também apresentou dureza inferior comparativamente com os demais diâmetros. Enquanto para aquele diâmetro a dureza a 100 μm de profundidade é de 213 HV_{0,3} para os demais diâmetro a dureza é de aproximadamente 260 HV_{0,3}. Observou-se também que nesta secção a dureza encontrada para a amostra com furo de diâmetro 2,5 mm foi inferior a dureza encontradas nas demais secções.

Todos os resultados indicam que diâmetros de furos inferiores a 3,75 mm tendem a apresentar problemas em termos de homogeneidade da camada nitretada para furos longos. De um modo geral os resultados indicam que a relação de Pye

(1994), na qual a descarga não penetra integralmente dentro de furos na qual a relação entre diâmetro e comprimento ($d \times l$) é maior do que 4:1, não foi confirmada. Pois para furos longos passantes apresentando diâmetro de 3,75 mm e comprimento de 102 mm (51 mm até o centro) a camada nitretada se mostra de forma homogênea para todo o comprimento do furo.

Por fim, em nenhum caso estudado a descarga elétrica evoluiu da condição linear para a condição de cátodo oco apesar de que para todos os diâmetros estudados a relação do produto axp indicava valores nas quais o efeito de cátodo oco era esperado (no caso entre 0,375 e 3,75 cmTorr), exceto para o diâmetro de 11 mm. Tal resultado pode estar relacionado ao período de pulso muito elevado da ordem de 2000 μ s e tempo de pulso ligado de 200 μ s que influencia diretamente no tempo de vida das espécies do plasma não possibilitando a formação do efeito de cátodo oco nestas condições.

CONCLUSÃO

O presente estudo possibilitou a comprovação da homogeneidade da camada nitretada para as diferentes regiões ao longo de um forno industrial de nitretação por plasma, considerando o seu projeto, o qual apresenta fluxo de gás com entradas e saídas na sua parte inferior e sistema de circulação na sua parte superior.

O estudo da homogeneidade da camada nitretada ao longo do reator para peças com furos cilíndricos mostrou que para furos de mesmo diâmetro a camada nitretada se apresenta com mesma espessura de camada branca e com mesma profundidade de camada de difusão para todos os níveis estudados (1, 5 e 10) assim como para diferentes posições angulares em que as amostras estavam posicionadas. Com isto pôde se verificar que o sistema de fluxo de gás utilizado neste tipo de fornos industriais é bastante eficiente.

Neste estudo observou-se que furos de diâmetro de 2,5 mm apresentam microdurezas inferiores em todos os níveis quando comparado com os demais diâmetros. Conclui se então que para este diâmetro, a descarga não penetrou resultando na supressão da camada branca bem como da camada de difusão. No entanto, os diâmetros 7,0 e 11,0 apresentaram microdurezas similares em todos os níveis e em todas as posições angulares. Em ambos os diâmetros, para todos os níveis e posições estudados os resultados indicam a presença de zona de difusão com os dois tipos de nitretos, α "-Fe₁₆N₂ e γ '-Fe₄N, na forma de agulhas curtas e alongadas, respectivamente.

Em todos os furos não foi observada a presença de braunita (resultante da transformação eutetóide), garantindo que a nitretação não ocorreu no campo austenítico e, portanto a descarga elétrica não se desenvolveu para uma descarga

típica de cátodo oco, no qual resultaria no aquecimento indesejável da superfície externa dos furos.

O estudo referente à evolução da camada nitretada ao longo do comprimento dos furos de diferentes diâmetros permite concluir que para diferentes diâmetros a descarga elétrica se apresenta de forma diferenciada. Para os diâmetros maiores a descarga se apresentou de forma homogênea ao longo de todo o comprimento do furo, porém para o diâmetro de 2,5 mm a descarga não ocorreu além da distância de 3,5 mm da superfície externa do furo.

A faixa de valores para o produto ap (sendo a = distância entre cátodos e p = pressão) variando entre 0,375 e 3,75 cmTorr, segundo o qual o efeito de cátodo oco ocorre considerando as várias geometrias possíveis, não foi confirmada neste presente trabalho. Para as condições de estudo envolvendo $a = 2,5$ mm e $p = 3,5$ Torr (produto $ap = 0,88$ cmTorr) a descarga não penetrou além da distância de 3,5 mm e até esta distância a descarga não evoluiu para uma DECO. Para as condições de estudo envolvendo $a = 7,0$ mm e $p = 3,5$ Torr (produto $ap = 2,45$) a descarga ocorreu normalmente ao longo de todo o comprimento do furo, porém não foi observada a presença de zona de transformação austenítica o que comprova que não houve um superaquecimento e o processo não se desenvolveu para uma típica descarga elétrica de cátodo oco (DECO). Para as condições de estudo envolvendo $a = 11,0$ mm e $p = 3,5$ Torr (produto $ap = 3,85$) ocorreu exatamente como esperado, sendo a descarga linear ou plana acontecendo de forma homogênea ao longo de todo comprimento do furo.

A camada branca encontrada para as amostras com furos de diâmetro 11,0 mm se apresenta constituída de uma fina camada de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ sobre uma camada fina de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

A zona de difusão encontrada era constituída de duas regiões distintas: uma no topo, próximo da camada branca, formada principalmente por agulhas de forma alongadas de γ -Fe₄N com pequenas quantidades de agulhas de forma curtas e uma segunda região formada unicamente pelas agulhas curtas de α'' -Fe₁₆N₂.

O estudo referente ao comparativo da homogeneidade da camada nitretada para diferentes diâmetros mostra que a camada branca foi totalmente suprimida para o diâmetro de furo a 2,5 mm a partir da distância de 3,5 mm da superfície externa do furo. Para o diâmetro de 3,75 mm e superiores a este, a camada branca se apresenta de forma homogênea ao longo de todo furo. O mesmo ocorreu com a camada de difusão.

A relação de 4:1 para diâmetro: comprimento apresentada por Pye para furos cegos não é verificada para furos passantes, pois para furos longos com diâmetros maiores que 3,75 mm a descarga penetra homogeneamente dentro do furo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a evolução da camada nitretada para peças contendo furos de diferentes diâmetros em diferentes materiais.
- Estudar a influência da pressão na evolução da camada nitretada para peças contendo furos de diferentes diâmetros em fornos industriais.
- Verificar a influência do pulso na evolução da camada nitretada para peças contendo furos de diferentes diâmetros em fornos industriais.
- Estudar de forma mais aprofundada a evolução da camada nitretada para peças contendo furos entre 2,5 e 3,75 mm.
- Realizar um comparativo entre a evolução da camada nitretada para peças contendo furos de diferentes diâmetros em fornos industriais e reatores com câmaras menores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES Jr., C.; DA SILVA E. F.; MARTINELLI, A. E. **Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers**. Surface and Coating Technology 139:1–5. (2001)
- ALVES Jr., C.; LIMA, J. A.; HAJEK, V.; CUNHA, J. B. M., DOS SANTOS, C. A. **Effect of Cooling Rate on Properties of Plasma Nitrided AISI 1010 Steel**, Surface and Coatings Technology 201: 7566–7573(2007)
- ASM Handbook, Volume 4, **Heat Treating** Section: Surface Hardening of Steel
- BÉJAR M. A.; SCHNAKE W.; SAAVEDRA, W.; VILDÓSOLA, J. P. **Surface hardening of metallic alloys by electrospark deposition followed by plasma nitriding** Journal of Materials Processing Technology 176: 210–213 (2006)
- BRUNATTO S. F. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**, Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC - Florianópolis – SC – Brasil (2000)
- BRUNATTO, S. F.; KLEIN, A. N.; KÜHN, I.; MUZART, J. L. R. . **Sintering Iron Using a Hollow Cathode Discharge. Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing**, v. 343, n. 1, p. 163-169, (2003).
- BRUNATTO, S. F.; KÜHN, I.; MUZART, J. L. R. **Surface modification of iron sintered in hollow cathode discharge using an external stainless steel cathode**. Journal of Physics-D (Applied Physics), UK, v. 38, p. 2198-2203, (2005).
- BRUNATTO, S. F.; MUZART, J. L. R. **Influence of the Gas Mixture Flow on the Processing Parameters of Hollow Cathode Discharge Iron Sintering**. Journal of Physics. D, Applied Physics, v. 40, p. 3937-3944 (2007).
- BRUNATTO S. F., **Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado**. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil (1993)
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process**. New York, John Wiley & Sons. 406 p., (1980)
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. SP, ABM - 5 ed., (1987).

- DE SOUSA, R.S.; ALVES Jr., C., **Overheating of Plasma-Nitrided Workpieces with Blind Holes**, Journal of Materials Engineering and Performance 6: 300-302: (1997)
- EDENHOFER, B. **Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des Gewöhnlichen Temperaturbereichs** – Teil 2: Behandlungen bei Hohen Temperaturen (oberhalb von 580°C). V.30, N.4, pp.204-208 (1975).
- EDENHOFER, B. **Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des Gewöhnlichen Temperaturbereichs** - Teil 2: Behandlungen bei Niedrigen Temperaturen (unterhalb von 500°C). HTM, V.30, N.1, pp.21-24, (1975).
- v.ENGEL, A. **Ionized Gases**. 2nd ed., New York, USA, American institute of Physics, 325p., 1965 (1994).
- FIGUEIREDO, R.S.. **Análise de Superfície em Aços Nitretados por Espectroscopia Mossbauer**. Dissertação de Mestrado, CPGFIS-UFSC, (1991).
- FONTANA, L. C. **Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo Magnetron-Sputtering**, Tese de doutorado CPGEM, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil (1997).
- FRISK, K. **A Thermodynamic Evolution of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems**. Calphad, V.15, N.1, pp.79-106, (1991).
- GONTIJO, L. C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. **Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS**. Surface and Coatings Technology, V.183, p.10–17, (2004).
- GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. **Plasma nitriding in industry-problems, new solutions and limits**. Materials Science and Engineering, A140: 435-441 (1991)
- HASHIGUCHI, S.; HASIKUNI, M. **Theory of the Hollow Cathode Glow Discharge**. Japanese Journal of Applied Physics, V. 26, n.2, p. 271- 280, (1987).
- HANSEM, M. et. al. **Constitution of Binary Alloys**. New York, McGraw-Hill, (1958).
- HIRSCH, T.; CLARKE T.G.R.; DA SILVA ROCHA A. **An In-Situ Study of Plasma Nitriding**. Surface & Coatings Technology 201: 6380–6386 (2007).
- HONEYCOMBE, R. W. K. **Aços, Microestruturas e Propriedades**. Lisboa Fund. Calouste Gulbenkian (1982).

- JACK, K. H. **The Iron - Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides**. Acta Cryst., V.5, pp.404-411, (1952).
- JEONG, B. Y.; KIM M. H. **Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels**. Surface & Coatings Technology;141:182–6 (2001).
- KARAKAN M, ALSARAN A, C- Elik A. **Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel**. Mater Ch; 49:241–6 (2003).
- KOLOBOV, V.I.; TSENDIN, L. D. **Analytical Model of the Hollow Cathode Effect. Plasma**. Sources Science Thecnology. V. 4, p. 551- 560 (1995)
- KURNY, A. S. W.; Mallya, R. M.; Rao M. M.; Less J..Common. Met. 144: 201(1988)
- KWON, S. C.; LEE, G. H.; YOO, M. C. **A Comparative Study Between Pulsed and DC Ion Nitriding Behavior in Specimens with Blind Holes** Journal of Materials Engineering 10 (3): 305-209 (1988)
- LI, C. X.; BELL, T.; DONG H. **A study of active screen plasma nitriding**. Surface Engineering;18(3):174–81 (2002).
- LI, C. X.; BELL, T. **Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel**. Corrosion Science (2004).
- MASON, R. S.; ALLOTT, R.M. **The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow by Fest Neutrons**. . Journal of Physics. D, Applied Physics, V. 27, p. 2372 – 2378 (1994).
- MASON, R. S.; ALLOTT, R. M.; PICHILING, M. **Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment**. Journal of Physics. D, Applied Physics, V.27, p. 2363-2371 (1994).
- METIN E.; INAL O.T. **Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion -** Journal of Materials Science, 22: 2782-2788 (1987).
- PYE, D. **Ion Nitriding of holes and Cavities Using a Combination of Variable Pressure Control and Power Pulsation Techniques**. PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL HEAT TREATING CONFERENCE: EQUIPMENT AND PROCESS, 18-20, Schaumburg, Illinois (1994).
- RICARD, A. **Reactive Plasmas**. 1st ed. Paris, França, Société Française du Vide, 180p., (1996).

- ROBINO, C. V. et al. **Ion nitriding behavior of several low alloy steels materials science and engineering**, Materials Science and Engineering, v.59: 79-90 (1983).
- SCHAAF, P. Program Materials Science. 47 (2002) 1.
- SHARMA, M. K.; SAIKIA, B. K.; PHUKA, N. A.; GANGULI, B. **Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂H₂ dc pulsed discharge**. Surface & Coatings Technology xx: xxx.xxx (ARTICLE IN PRESS) (2006).
- STORMZAND, S. ; WU, T. **Plasma Nitriding** - Prepared for Diesel Technology Company, Grand Rapids, Michigan (1999)
- YANG GAO, XUE-PING G., RONGHUA W., **Rapid Nitriding Of Pure Iron By Thermal Plasma Jet Irradiation**. Surface and Coatings Technology (2006).
- YONG MK, JEON GH, **Spectroscopic Study for Pulsed DC Plasma Nitriding of Narrow Deep Holes** Surface and Coatings Technology 171: 205–210 (2003).
- WRIEDT, H.; GOKEEN, N. A.; NAFZIGER R. H.; OKAMOTO H. (Ed.), **Phase Diagrams of Binary Iron Alloys**, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, OH, USA: pp. 222.242. (1993)