

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós-Graduação em Físico-Química

NITRETAÇÃO IÔNICA EM AÇOS BAIXO CARBONO

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Luis César Fontana

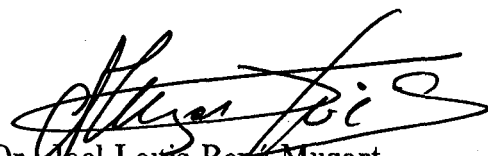
Florianópolis – Santa Catarina – Brasil

Fevereiro 1991.

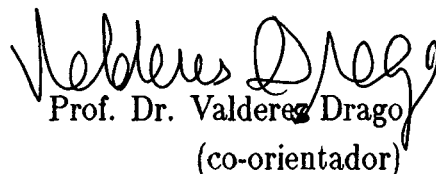
Nitretação Iônica em Aços Baixo Carbono.

Luis Cesar Fontana

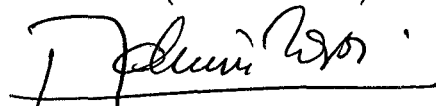
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de mestre em ciências, especialidade em Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Joel Louis René Muzart
(orientador)

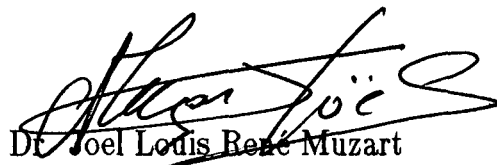


Prof. Dr. Valderes Drago
(co-orientador)

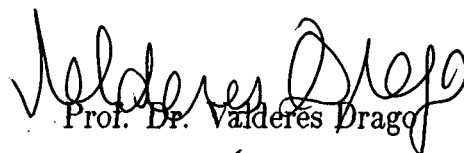


Prof. Dr. Ademir Neves
(coordenador)

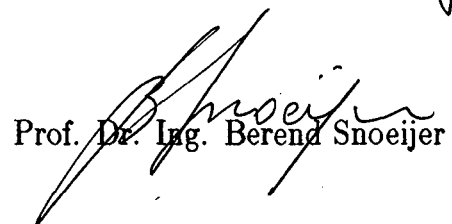
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Joel Louis René Muzart



Prof. Dr. Valderes Drago



Prof. Dr. Ing. Berend Snoeijer

A meus pais
Arnaldo Fontana e
Tereza Primel Fontana

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Joel Louis René Muzart, pela competente orientação deste trabalho, demonstrando sempre muito entusiasmo e valorização ao estudante.

Ao prof. Dr. Valderes Drago, pela co-orientação deste trabalho, pela sua disposição e atenção proporcionando sempre valiosas discussões e sugestões .

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

Ao prof. Dr. Ing. Berend Snoeijer pelas discussões e sugestões na àrea de Ciência dos Materiais.

Ao Dr. Romeu A. Pereira (CBPF - RJ) pela valiosa colaboração pela confecção dos espectros de raios-X.

Ao Prof. Dr. Ivo Vencato pela colaboração nas medidas e análise dos espectros de raios X.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Físico-Química.

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

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Física pelo estímulo e pela amizade demonstrados durante a elaboração deste trabalho.

A minha família, pelo amor, carinho e incentivo que sempre demonstraram.

A todas pessoas humildes que, através de seus impostos, colaboram para a pesquisa no país.

Aos agentes financeiros CNPq e CAPES.

RESUMO

Amostras de aço 1020 são nitretadas ionicamente num plasma de $N_2 + H_2$. São feitos estudos da evolução das camadas de nitretos em função da temperatura, do tempo de nitretação e da composição da mistura gasosa $N_2 + H_2$.

No estudo da temperatura de nitretação, são nitretadas amostras durante três horas em temperaturas que variam de 400 a 600 °C. Este estudo é feito para duas composições da mistura gasosa: 80% N_2 + 20% H_2 e 20% N_2 + 80% H_2 . No estudo sobre a influência do tempo de nitretação são nitretadas amostras com tempos entre 0.25h e 12.0h. Este estudo é realizado com uma única composição da mistura (80% N_2 + 20% H_2) e em duas temperaturas: 490 e 550°C. No estudo da mistura gasosa $N_2 + H_2$ são nitretadas amostras em 480°C durante uma hora, com misturas gasosas que variam entre 10 e 100% de N_2 .

As camadas de nitretos formadas são analisadas por metalografia, difração de raios X e microdureza.

É identificada a formação de uma camada branca de fase $\epsilon - Fe_{2-3}N$ e/ou $\gamma' - Fe_4N$. Pode haver também a formação de uma camada escura, sob a camada branca, identificada como uma mistura das fases γ' e nitroferrita.

A microdureza da camada branca é da ordem de 800 Vickers e a da camada escura é da ordem de 400 Vickers enquanto que a microdureza do aço 1020 não nitretado é de 200 Vickers. A espessura da camada branca, em função da temperatura de nitretação, passa por um máximo e depois decresce. Em função do tempo de nitretação, a camada

branca também passa por um máximo de espessura e depois decresce, porém de maneira mais suave. A camada escura, que se forma sob a camada branca, tem um crescimento contínuo no início do processo de nitretação com tendência à saturação no final. Esta camada pode ser considerada como um estágio intermediário de decomposição da camada branca. Uma taxa de hidrogênio maior que 5%, na mistura $N_2 + H_2$, diminui a espessura da camada de nitretos e evita a formação da camada escura. A mistura de $95\%N_2 + 5\%H_2$ apresenta os melhores resultados quanto a espessura e microdureza da camada de nitretos bem como da estabilidade do plasma.

ABSTRACT

Samples of 1020 carbon steel are ion nitrided in a $N_2 + H_2$ plasma. The evolution of the nitrides layers in relation to temperature and nitriding time and composition of gas mixture ($N_2 + H_2$) are studied.

In the study of nitriding temperature samples are nitrided in temperatures varying 400 and 600°C for 3 hours. This study is made for two gas composition: [80% N_2 +20% H_2] and [20% N_2 +80% H_2]. In the study on time nitriding influence, samples between 0.25h and 12.00h are nitrided. This study is made with a single composition of the mixture [80% N_2 +20% H_2] in two temperatures: 490 and 550°C. In the study on gas composition $N_2 + H_2$ samples are nitrided in 480°C for one hour, with gas composition ranging between 10 and 100% of N_2 .

The structure of nitrides layers has been analysed by means of optical microscopy and X-ray analysis. The microhardness profiles were also measured. The formation of a white layer of $\epsilon - Fe_{2-3}N$ and/or $\gamma' - Fe_4N$ has been identified. The formation of a dark layer beneath the white layer, identified as a γ' +nitroferrite composite may also occur.

The white layer microhardness is within the range of 800 Vickers and the dark layer microhardness is within the range of 400 Vickers, while the microhardness of the 1020 carbon steel is 200 Vickers. The white layer thickness in relation to nitriding temperature reaches a peak and then decreases. In relation to nitriding time, the white layer also undergoes a maximum thickness to decrease later, more slightly though. The dark layer,

which is formed underneath the white layer, has a continuous growth in the beginning of the ion nitriding process tending to a saturation. This layer may be considered as an intermediate decomposing stage of the white layer. A hydrogen rate higher than 10% in the $N_2 + H_2$ composition decreases the nitride layer thickness and avoids the dark layer formation. The mixture 95% $N_2 + 5\%H_2$ presents better results as to thickness and microhardness of the nitride layer as well as plasma stability.

Índice

1 NITRETAÇÃO IÔNICA.	3
1.1 Física de Descargas.	4
1.2 Formação de Espécies Reativas num Plasma de $N_2 + H_2$	7
1.3 Mecanismos de Nitretação	9
2 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	11
2.1 Dispositivo Experimental.	12
2.1.1 Sistema de Vácuo e Medidas de Pressão	12
2.1.2 Obtenção da Mistura Gasosa.	14
2.1.3 A Alimentação Catódica.	14
2.1.4 Medidas de Temperatura.	15
2.2 Preparação das Amostras.	17
2.2.1 Corte e Polimento das Amostras.	17
2.2.2 Decapagem Química.	17
2.2.3 Pulverização (Sputtering) com Hidrogênio.	18

2.3	Procedimento da Nitretação	19
2.4	Análise das Amostras Nitretadas.	20
2.4.1	Análise Metalográfica.	21
2.4.2	Medidas de Microdureza.	22
2.4.3	Difratometria de Raios X.	23
3	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO Fe-C e Fe-N;	
	ESTRUTURA CRISTALINA DOS NITRETOS DE FERRO.	25
3.1	Alotropia do Ferro Puro.	26
3.2	Diagramas de Equilíbrio Fe-C e Fe-N.	27
3.2.1	Sistema Fe-C.	27
3.2.2	Sistema Fe-N.	29
3.3	Interstícios na Rede Cristalina do Ferro.	32
3.4	Estrutura Cristalina dos Nitretos de Ferro.	34
3.4.1	Nitreto $\alpha//Fe_{16}N_2$	35
3.4.2	Nitreto $\gamma//Fe_4N$	36
3.4.3	Nitreto $\epsilon-Fe_{2-3}N$	37
3.4.4	Nitreto $\xi-Fe_2N$	38
3.5	Difusividade em Soluções Sólidas Intersticiais.	39
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.	42
4.1	Influência da Temperatura de Nitretação	45

4.1.1	Influência da Temperatura na Mistura I (80% N_2 + 20% H_2). . .	48
4.1.2	Influência da Temperatura na Mistura II (20% N_2 + 80% H_2). . .	61
4.1.3	Conclusão do Estudo da Influência da Temperatura de Nitretação .	65
4.2	Influência do Tempo de Nitretação	69
4.2.1	Evolução da Camada Nitretada em Função do Tempo a $T=490^{\circ}C$.	70
4.2.2	Evolução da Camada Nitretada em Função do Tempo a $T=550^{\circ}C$.	75
4.2.3	Conclusão do Estudo da Influência do Tempo de Nitretação . . .	79
4.3	Influência da Mistura Gasosa $N_2 + H_2$	83
4.3.1	Conclusão da Influência da Mistura Gasosa $N_2 + H_2$	88
4.4	Conclusão Geral.	90
4.5	Bibliografia.	93

LISTA de SÍMBOLOS

- N — Nitrogênio atômico.
 N_2 — Nitrogênio molecular.
 N^* — Nitrogênio atômico excitado.
 N^+ — Nitrogênio ionizado.
 N_2^+ — Nitrogênio molecular ionizado.
 N_2^* — Nitrogênio molecular excitado.
 $N_i H_j$ — Radicais NH.
 $N_i H_j^+$ — Radicais NH ionizados.
H — Hidrogênio atômico.
 H^* — Hidrogênio atômico excitado.
 H^+ — Hidrogênio atômico ionizado.
 H_2 — Hidrogênio molecular.
 H_2^* — Hidrogênio molecular excitado.
 H_2^+ — Hidrogênio molecular ionizado.
Fe — Ferro.
C — Carbono.
e — Elétron.
Fase ξ — Fe_2N .
Fase ε — $Fe_{2-3}N$.
Fase γ — Fe_4N .
Fase α — $Fe_{16}N_2$
 V_p — Potencial de plasma.
ccc — Cúbico de corpo centrado.
cfc — Cúbico de face centrada.
hc — Hexagonal compacto.
P — Pressão .
 ϕ — Diâmetro.
V — Tensão .

i — Corrente elétrica.
j — Densidade de corrente elétrica.
T — Temperatura.
t — Tempo.
HV — Dureza Vickers.
 λ — Comprimento de onda.
D — Difusividade.

INTRODUÇÃO

A produção de superfícies duras em componentes mecânicos, com melhoramento na resistência ao desgaste é um persistente problema tecnológico. Um dos muitos processos conhecidos na metalurgia é a nitretação do aço. Em processos convencionais a nitretação é feita com amônia (nitretação gasosa) ou banho de sal (nitretação líquida). Entretanto estes processos são demorados e poluentes.

A nitretação iônica é um processo moderno de tratamento de superfícies que cumpre as exigências atuais: o processo é ambientalmente limpo, econômico, tem um curto e mais efetivo tempo de nitretação, é feito em temperaturas relativamente baixas, quase não há distorção estrutural da peça, forma uma camada superficial de espessura uniforme e permite um bom controle na taxa de crescimento da camada de composto [1,...,5].

Durante a nitretação iônica, a peça (ou amostra) funciona como o catodo de uma descarga luminescente d.c. através de um gás $N_2 + H_2$. A descarga elétrica produz um gás ionizado (plasma). Os íons produzidos no plasma são acelerados em direção ao catodo (amostra) chocando-se com este e fornecendo energia suficiente para aquecê-lo até a temperatura de nitretação. Geralmente a faixa de temperatura em que se trabalha é de 500 a 580°C.

A maioria dos trabalhos publicados na área [2, 3, 4] usam um plasma cuja mistura gasosa é 25% N_2 +75% H_2 . Esta mistura é idêntica à proporção de hidrogênio na amônia. Alguns autores [6,7,8] estudaram a nitretação iônica usando outras misturas gasosas.

No presente trabalho procura-se estudar a nitretação por plasma num aço comum ao carbono (aço 1020) fazendo-se um mapeamento de certos parâmetros como temperatura, tempo de nitretação e proporção da mistura gasosa $N_2 + H_2$.

No capítulo 1 apresenta-se, de forma breve, a física das descargas e o princípio da nitretação iônica. No capítulo 2 apresenta-se, detalhadamente, a metodologia do trabalho e a montagem experimental utilizada. No capítulo 3 são apresentados os diagramas de equilíbrio dos sistemas Fe-C e Fe-N e é feito um resumo de algumas propriedades dos nitretos de ferro tais como estrutura cristalina e estabilidade térmica. Finalmente, no capítulo 4 (subdividido em tres seções), são relacionados os resultados experimentais bem como as conclusões de cada seção .

Capítulo 1

NITRETAÇÃO IÔNICA

Este capítulo trata das características e dos parâmetros de um plasma usado para nitreção iônica. Na seção **Física de Descargas** aborda-se o princípio básico de descarga elétrica em um gás, a relação voltagem-corrente de diferentes tipos de descargas e a distribuição do potencial em um processo de descarga luminescente. Na segunda seção, **Formação de Espécies Reativas num Plasma de $N_2 + H_2$** , é descrito o processo de formação de íons (atômicos e moleculares) e átomos neutros no plasma, capazes de reagir com um substrato metálico.

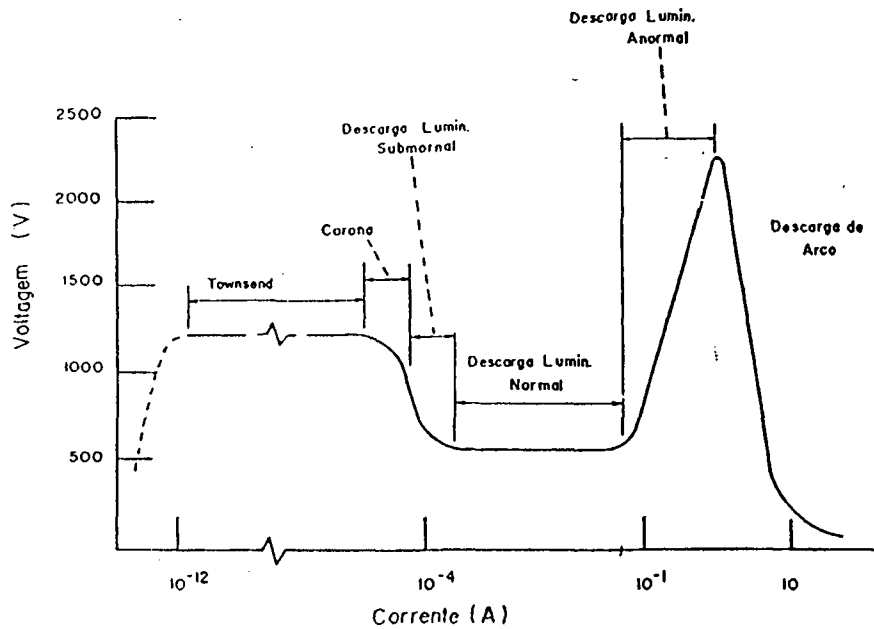


Figura 1.1: Características tensão -corrente de diferentes tipos de descargas.

1.1 Física de Descargas

O termo descarga elétrica se aplica a todo mecanismo de passagem de corrente elétrica através de um gás. A aplicação de uma tensão contínua entre dois eletrodos em um tubo contendo gás é o meio mais clássico de se realizar uma descarga.

A descarga elétrica produz um gás ionizado, ou plasma, composto de elétrons, íons e ainda partículas neutras, as quais estão frequentemente em estados excitados.

Vários regimes de descargas podem ser estabelecidos, dependendo da relação entre a corrente e a tensão como é mostrado na fig. 1.1. A região da descarga luminescente anormal, onde a corrente cresce com o potencial, é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e portanto maior eficiência, além de propor-

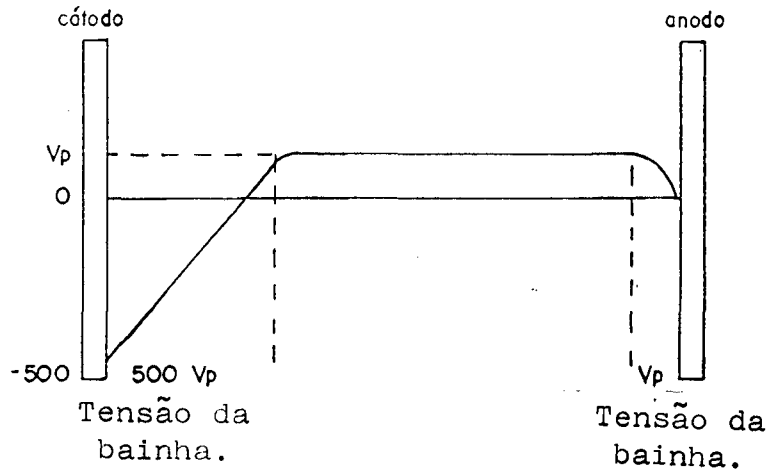


Figura 1.2: Distribuição de tensão em um processo de descarga luminescente dc [9, pg. 81].

cionar um tratamento superficial uniforme [10]. Aumentando-se a tensão aproxima-se do ponto de transição descarga luminescente/descarga de arco e, ultrapassando-se esta voltagem crítica, a descarga luminescente entra em regime de arco de alta densidade de corrente. Esta corrente elevada é consequência da emissão de elétrons pelo catodo por efeito termoelétrico e portanto atinge altas temperaturas ($T > 1000^{\circ}C$) e neste caso o substrato pode ser danificado, sendo portanto um regime de descarga indesejável.

A distribuição do potencial em um processo de descarga luminescente está representado no gráfico da figura 1.2 [9]. Observa-se que existe um campo elétrico nas regiões anódica e catódica, sendo que próximo ao catodo o campo é muito mais intenso. Estas regiões são chamadas **bainha catódica** e **bainha anódica** respectivamente. Na região central, região luminescente, o plasma é eletricamente neutro, permanecendo num po-

tencial V_p (potencial de plasma) que é da ordem de 10V. Na bainha anódica o potencial decresce de V_p até zero e na bainha catódica há uma grande queda de potencial, de V_p até o potencial negativo do catodo (por ex. -500V), de modo que o potencial da bainha catódica é -510V no ex. da fig. 1.2. Nesta região os íons são acelerados em direção ao catodo podendo adquirir energias de até 510 eV ($V+V_p$ eV). Na colisão dos íons com a superfície do catodo, além do aquecimento desta superfície, podem ocorrer os seguintes fenômenos, esquematizados na fig. 1.3 [9]:

— Átomos do alvo (catodo) podem ser ejetados da superfície. Este fenômeno é chamado de pulverização catódica (sputtering).

— O íon incidente pode ser implantado ou refletido, provavelmente com perda de energia.

— O impacto iônico e a conseqüente colisão em cascata pode causar uma reorganização estrutural da camada superficial.

— Elétrons do alvo (elétrons secundários) podem ser ejetados. Esses elétrons são acelerados na bainha catódica pelo campo elétrico, contribuindo significativamente para a manutenção da descarga.

No caso da nitretação iônica do aço praticamente não há implantação , pois a energia dos íons é muito baixa, sendo da ordem de centena de eV, enquanto que para haver implantação é necessário íons com energia da ordem de KeV [10]. Na nitretação iônica o crescimento da camada de nitretos se dá principalmente por difusão do nitrogênio depositado na superfície da amostra.

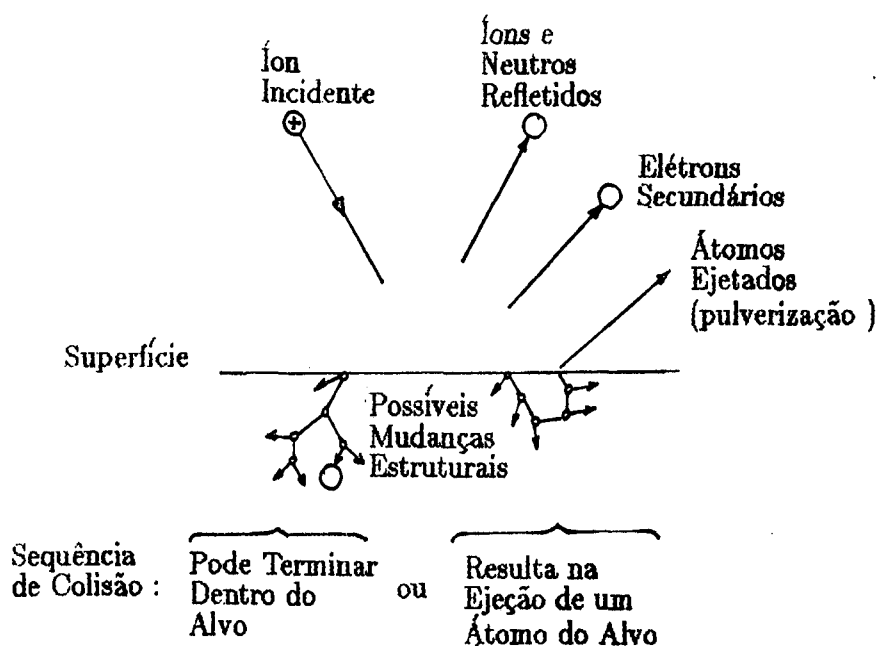


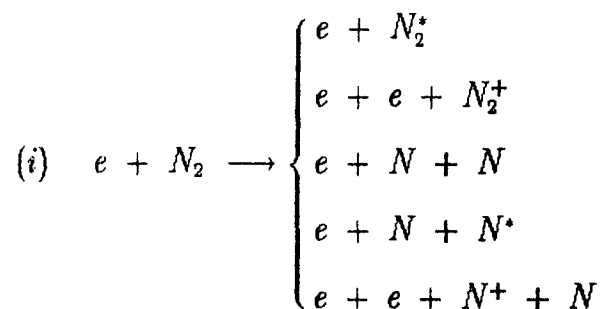
Figura 1.3: *Interação de íons com a superfície.*

1.2 Formação de Espécies Reativas num Plasma de

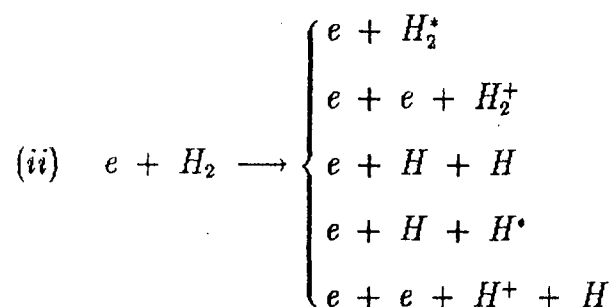


No plasma, a colisão de elétrons energéticos com moléculas do gás pode provocar dissociação, excitação e ionização, formando espécies (capazes de reagir com o substrato). No caso de um plasma de N_2 , as principais espécies reativas são: N , N^* , N^+ , N_2^+ e no caso de um plasma de $N_2 + H_2$ podem ainda aparecer espécies reativas do tipo $N_i - H_j^+$ além das espécies reativas do hidrogênio. A formação destas espécies no plasma se dá fundamentalmente na região luminescente [9; 6] principalmente por colisão de um elétron energético com um átomo ou molécula do gás.

As principais reações de ionização, excitação e dissociação são:



e reações análogas para o hidrogênio,



M. Hudis [7] estudou a formação de espécies iônicas por espectroscopia de massa, num plasma de $N_2 + H_2$, numa proporção de $20\%N_2 + 80\%H_2$. Hudis mediu uma grande porcentagem (86.6%) de H^+ e uma pequena porcentagem de N^+ , N_2^+ , e N_3^+ (0.07%). As espécies NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ e NH_5^+ somaram 12.92%. Estas últimas são portanto as espécies iônicas que mais contribuem para o transporte de nitrogênio reativo, constituindo-se em importantes elementos nitretantes.

Por outro lado, as espécies neutras existentes no plasma como nitrogênio atômico (obtido pela dissociação de N_2) e nitrogênio molecular vibracionalmente excitado, também podem agir como elementos nitretantes. De fato, Tibbets [11] mostrou experimental-

mente que, na nitretação iônica, espécies neutras são capazes de produzir, sobre a superfície da amostra, uma camada de nitretos da ordem de μm . Tibbets concluiu também que a contribuição dos íons é muito pequena. Estes dados são compatíveis com as características de um plasma usado para nitretação, os quais tem um baixo grau de ionização (da ordem de 10^{-4}) [10].

1.3 Mecanismos de Nitretação .

Os mecanismos de reação na nitretação por descarga luminescente dc ainda não são bem conhecidos. Uma hipótese é a adsorção de espécies reativas formadas no plasma (nitrogênio atômico, nitrogênio molecular vibracionalmente excitado, íons e radicais NH) pela superfície metálica da amostra. Outra hipótese, proposta por Kolbel [12], é mostrada esquematicamente na fig. 1.4. O mecanismo proposto considera que os átomos de ferro pulverizados da amostra combinam-se com o nitrogênio ativo no plasma e formam compostos FeN ou Fe_2N , que são retroespalhados e condensam-se na superfície da amostra. O retroespalhamento ocorre devido às colisões do material pulverizado com as partículas do gás. O nitreto FeN ou Fe_2N condensado na superfície é metaestável para temperaturas de 350 a 600 °C, dissociando-se e liberando nitrogênio atômico que, por difusão na estrutura cristalina do ferro, forma fases com menor teor de nitrogênio (Fe_2N , Fe_3N , e Fe_4N).

Metin e Inal [8] nitretaram amostras de ferro puro, num plasma de $N_2 + H_2$, em

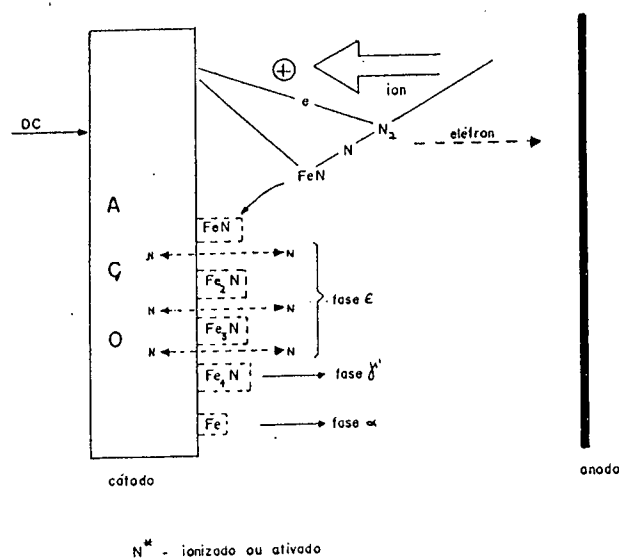


Figura 1.4: Mecanismo de reação na nitretação iônica proposto por Kolbel [12].

temperaturas entre 500 e 600 °C . Em amostras nitretadas durante cinco minutos, eles já observaram, por RED (Reflection electron diffraction), a formação de nitretos ξ (Fe_2N) na superfície da amostra. A interpretação dada pelos autores é que a formação desses nitretos em estágios muito curtos de nitretação iônica indica que esses nitretos são formados por pulverização de átomos de ferro da superfície do catodo, formando os nitretos numa região muito próxima ao catodo e condensando-se na superfície do catodo. Posteriormente as reações continuam com decomposição de ξ para γ' (Fe_4N) ou ε ($Fe_{2-3}N$), dependendo da temperatura. Esta interpretação está de acordo com o mecanismo proposto por Kolbel.

Capítulo 2

EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Neste capítulo apresenta-se o dispositivo experimental, a metodologia de preparação das amostras e limpeza do sistema, os métodos de medida dos parâmetros de nitretação, o procedimento para a nitretação das amostras e os métodos de análise das amostras nitretadas.

Os parâmetros medidos durante a nitretação iônica são : tensão aplicada, corrente da descarga, temperatura da amostra, fluxo de gás através do reator e pressão do gás no reator. A potência do gerador e a pressão total devem ser escolhidas de maneira a manter a descarga luminescente em regime anormal. A tensão aplicada fica entre 200 e 800 V e a pressão do gás no reator é da ordem de 1 a 10 torr. A densidade de corrente é da ordem de 2 a 5 mA/cm².

2.1 Dispositivo Experimental.

A fig. 2.1 mostra esquematicamente o dispositivo experimental usado neste trabalho. O aparelho consiste de um reator de nitretação (câmara de descarga), um sistema de vácuo, um reservatório de gás ($N_2 + H_2$) e uma fonte de alimentação elétrica. O reator é um cilindro de aço inox medindo 25 cm de altura e 28 cm de diâmetro. Na parte lateral existem quatro janelas para controle do plasma e no interior estão o anodo e o catodo, separados por 10cm.

2.1.1 Sistema de Vácuo e Medidas de Pressão .

O sistema de vácuo constitui-se de uma bomba mecânica Leybold-Heraeus D2A, ligada ao reator e ao reservatório de gás (fig. 2.1). A conexão com o reservatório através da válvula V_1 , do tipo abre-fecha, tem a finalidade de fazer vácuo para limpeza do mesmo. A limpeza do reator é feita abrindo a válvula V_2 durante 30 minutos. Durante o processo de nitretação a pressão no reator é mantida no valor desejado regulando a abertura de V_2 que controla a passagem de gás para a bomba de vácuo. Durante a descarga é mantido um fluxo de gás com o objetivo da constante renovação do gás no reator, o que permite diminuir a concentração de impurezas. Estas impurezas saem das paredes do reator ou do catodo e são assim retiradas continuamente pela bomba de vácuo.

Durante a operação de retirada e introdução de uma amostra no reator, o processo de limpeza do mesmo é feita em duas etapas: primeiro é feito vácuo até 10^{-2} torr,

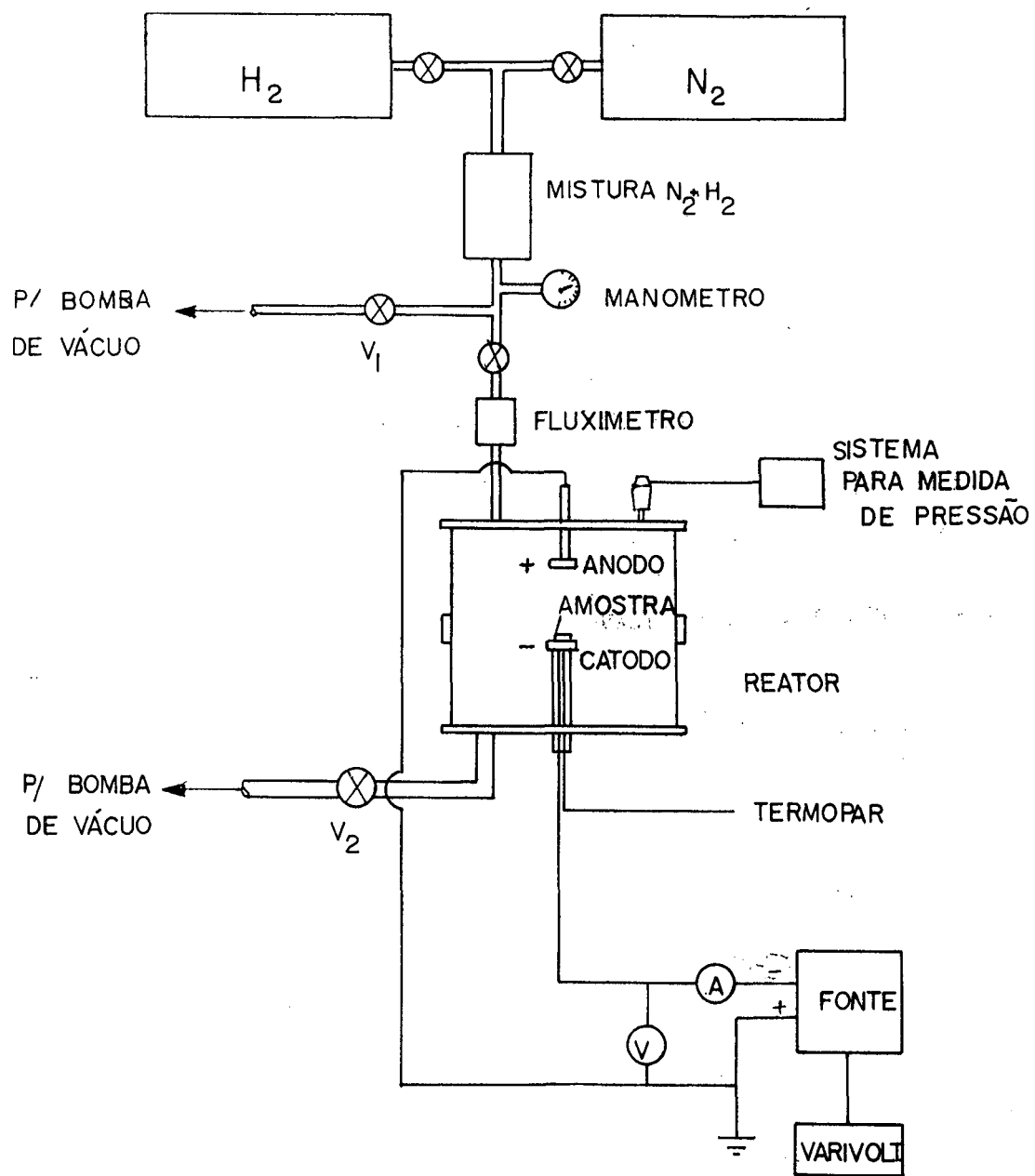


Figura 2.1: Dispositivo Experimental Usado na Nitretação Iônica.

depois enche-se o reator com nitrogênio (até 1 atm) que é bombeado novamente a fim de "lavar" o sistema.

A medida da pressão do gás no reator é feita com um sistema de medição Leybold Heraeus 16202B3. Para cada mistura $N_2 - H_2$ o medidor é calibrado por comparação com um medidor absoluto MKS Baratron 220 CH.

2.1.2 Obtenção da Mistura Gasosa.

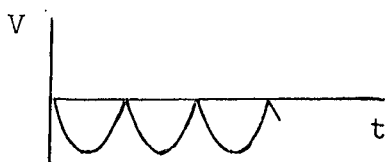
Num sistema com mais de um gás, a pressão total é a soma das pressões parciais de cada gás ($p = p_1 + p_2$). Esta propriedade é usada aqui para se fazer a mistura gasosa $N_2 + H_2$ no reservatório de gás (fig. 2.1). Primeiro introduz-se no reservatório um tipo de gás e depois o outro, medindo as pressões parciais para se atingir a proporção desejada.

Um fluxímetro, marca L'air Liquide Alphagaz - RDM1, situado logo após o reservatório controla o fluxo de gás para o reator, independentemente da pressão do gás no reservatório. O fluxo é tipicamente da ordem de $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ (nas CNTP).

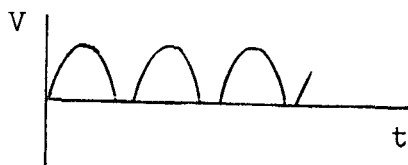
2.1.3 A Alimentação Catódica.

O gerador de alta tensão consiste de um varivolt, ligado à rede elétrica, que controla a tensão de entrada para o transformador. A tensão de saída do transformador pode chegar a 1000V e é retificada através de um retificador de onda completa. A tensão

aplicada ao catodo é da forma representada no gráfico abaixo:



A tensão aplicada tem a forma senoidal para se evitar a formação de um arco estável na descarga. Segundo A. Ricard [13] a descarga luminescente é totalmente cortada cada vez que o potencial aproxima-se de zero, de modo que a corrente na descarga varia conforme o gráfico abaixo:



2.1.4 Medidas de Temperatura.

A medida da temperatura da amostra é feita através de um termopar cromel-alumel e um voltímetro para leitura. O termopar, previamente aferido, é acoplado ao catodo através de um tubo de quartzo fechado na extremidade superior, de modo a ficar isolado

do potencial elétrico deste. Para verificar a interferência deste acoplamento na medida da temperatura fez-se uma calibração , comparando-se a temperatura medida por dois termopares: (1) isolado do catodo pela parede do tubo de quartzo e (2) encostado diretamente no catodo. Primeiro aqueceu-se a amostra por bombardeamento iônico até que o termopar (1) (isolado) se estabilizasse na temperatura de $600^{\circ}C$. Em seguida a descarga foi desligada (para remover a tensão da amostra) e imediatamente foi feita a leitura da temperatura no termopar (2) (encostado diretamente ao catodo). As leituras das temperaturas de ambos termopares foram muito próximas como pode-se observar na tabela abaixo:

Tabela 2.1: Comparação entre temperaturas medidas por dois termopares: (1) isolado do catodo por um tubo de quartzo e (2) encostado diretamente ao catodo.

	<i>Temperatura ($^{\circ}C$)</i>							
Termopar 1	600	580	550	530	500	450	400	350
Termopar 2	600	580	550	530	500	450	402	353

Portanto para temperaturas acima de $400^{\circ}C$ o isolamento de quartzo entre o termopar e o catodo não interfere significativamente na medida da temperatura. A sensibilidade do voltímetro usado na medida da temperatura é de 0.1 mV que corresponde a $2^{\circ}C$ (para a faixa de temperatura medida). pode-se estimar então , na medida da temperatura, um erro de:

$$\Delta T = \pm 2^{\circ}C$$

2.2 Preparação das Amostras.

Em processos de deposição, a limpeza do substrato é fundamental para conseguir uma boa reprodutibilidade dos resultados. Neste trabalho, a amostra antes de ser nitretada, passa por um rigoroso processo de polimento e limpeza. A seguir a amostra é introduzida no reator onde se faz vácuo da ordem de 10^{-2} torr, e uma descarga com hidrogênio para eliminar impurezas da superfície. Esses passos são descritos a seguir com mais detalhes.

2.2.1 Corte e Polimento das Amostras.

As amostras, obtidas de um tarugo de aço 1020 ($\phi = 22mm$), são cortadas sob refrigeração constante a uma espessura de 3mm. Em seguida são lixadas sequencialmente com lixas de granulação 320, 400 e 600, também com refrigeração constante. Por último é feito um polimento, na face a ser nitretada, usando-se como abrasivo um óxido de cromo ($\phi = 0.3\mu m$) e depois óxido de alumínio ($\phi = 0.05\mu m$). Após esse procedimento a amostra apresenta-se totalmente espelhada. São então lavadas em água, álcool, secadas adequadamente e armazenadas em óleo.

2.2.2 Decapagem Química.

Antes de ser introduzida no reator, a amostra é lavada com benzeno para se eliminar óleos e gorduras, e decapada quimicamente para se eliminar tensões superficiais e óxidos.

Na decapagem química usa-se uma solução contendo 80 cm^3 de água destilada, 20 cm^3 de ácido oxálico a 100 g/l e 4 cm^3 de água oxigenada a 30% [14]. A decapagem da amostra é feita introduzindo-a na solução durante 10 min. à 35°C, sendo logo após lavada com água destilada, álcool e secadas com ar quente. A amostra é então introduzida no reator onde se faz vácuo da ordem de 10^{-2} torr.

2.2.3 Pulverização (Sputtering) com Hidrogênio.

No reator, antes da nitretação, a amostra é submetida a uma descarga elétrica com hidrogênio para se eliminar pequenas impurezas e possíveis óxidos na superfície. O hidrogênio ionizado é acelerado na bacia catódica e bombardeia a superfície da amostra podendo eliminar impurezas. Os parâmetros desta descarga são :

$$V=800 \text{ V}$$

$$i=8.5 \text{ mA}$$

$$j=0.4 \text{ mA/cm}^2$$

$$T=200 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t=15 \text{ min.}$$

$$p=1 \text{ torr}$$

As amostras sem esta pulverização (sputtering) de hidrogênio não apresentaram diferenças com relação à camada nitretada, entretanto optou-se por fazê-la em todas

amostras por uma questão de segurança na limpeza.

2.3 Procedimento da Nitretação .

O procedimento para o tratamento superficial da amostra, através da nitretação iônica, pode ser resumido nos seguintes passos:

- obtenção da mistura $N_2 + H_2$
- regulagem do fluxo de gás através do reator
- controle da pressão do gás no reator
- aplicação da tensão entre o anodo e o catodo
- obtenção da temperatura de nitretação
- tempo de nitretação
- resfriamento da amostra

Após a preparação da amostra, descrito na seção 2.2, esta é introduzida no reator onde se faz um vácuo inicial da ordem de 10^{-2} torr e lavagem com N_2 . Em seguida é feita a pulverização da amostra durante 15 minutos em descarga de hidrogênio. Depois, com os gases N_2 e H_2 provenientes dos respectivos tubos, faz-se a mistura gasosa no reservatório de gás (subseção 2.1.2) e, controlando-se a tensão aplicada ao fluxímetro, regula-se o fluxo dessa mistura para o reator. A pressão no reator é obtida regulando-se a saída do gás do reator para a bomba de vácuo, através da válvula V_2 (veja fig. 2.1).

Aplica-se então , gradativamente, a tensão entre o anodo e o catodo até se atingir-se o regime de descarga luminescente anormal (fig. 1.1). A partir daí, a cada incremento de tensão ($\pm 20V$) aguarda-se um intervalo de tempo (± 1 min.) para que a descarga e a temperatura da amostra se estabilizem. Este processo continua até se atingir a temperatura desejada. O tempo necessário para se atingir a temperatura de processo é de 10 a 20 min., não sendo computado como tempo de nitretação . Atingida a temperatura desejada, a descarga permanece estável, necessitando, eventualmente, de pequenos ajustes na tensão do catodo para manter a amostra na temperatura escolhida. No final da nitretação a tensão entre o anodo e o catodo é removida e a amostra fica no reator sob vácuo de 10^{-2} torr, durante uma hora, para resfriamento.

2.4 Análise das Amostras Nitretadas.

Após a nitretação , as amostras são analisadas por metalografia, medidas de microdureza e difratometria de raios X. Na interpretação de dados procura-se relacionar estas medidas de modo a identificar-se as microestruturas (obtidas por análise metalográfica) com as fases de nitretos (obtidas por difratometria de raios X) e determinar as suas microdurezas. Abaixo descreve-se o procedimento adotado e alguns cuidados tomados durante as medições .

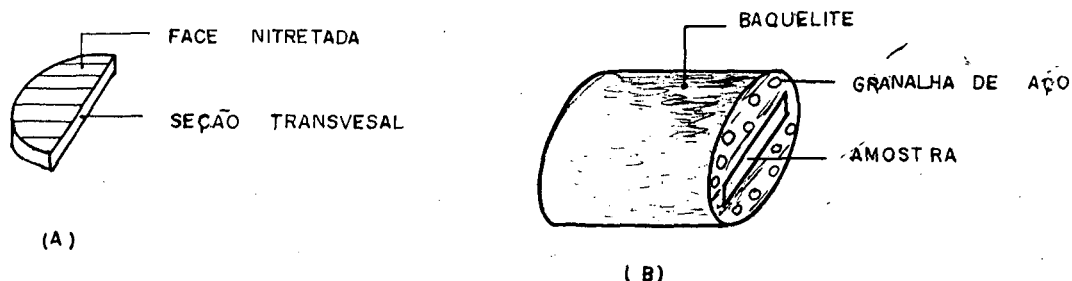


Figura 2.2: (A) Seção da amostra para análise metalográfica. (B) Amostra embutida em baquelite.

2.4.1 Análise Metalográfica.

Pela análise metalográfica pode-se observar as diferentes camadas de nitretos, sua microestrutura e medir suas espessuras. A análise é feita na seção transversal à face nitretada da amostra, que é cortada ao meio conforme a fig. 2.2-A. Esta superfície deve ser plana e polida até o grau ótico. Uma das metades da amostra é então embutida em baquelite [15] para facilitar o polimento e a execução das medidas. A seção transversal fica exposta, como mostrado na fig. 2.2-B. Juntamente com a amostra são embutidas granalhas de aço para se evitar o abaulamento nas bordas durante o polimento, obtendo-se assim uma superfície plana. Como a camada de nitretos é da ordem de alguns μm , se houver abaulamento a focalização fica muito difícil e também as impressões de microdureza ficam distorcidas resultando em medidas erradas.

Após ser embutida em baquelite, a amostra é lixada (lixa gran. 320, 400 e 600) e polidas com óxido de cromo ($\phi = 0.3 \mu m$) e depois com óxido de alumínio ($\phi = 0.05 \mu m$). Todas operações de corte e polimento são realizadas sob refrigeração . Em seguida é feito um ataque com nital 2% [15] durante 15 segundos, para possibilitar a diferenciação das camadas de nitretos medidas no microscópio Neophot 30, com aumento de 400X.

2.4.2 Medidas de Microdureza.

As medidas de microdureza se baseiam na penetração de uma ponteira de diamante, de base quadrada, na peça, com uma carga que pode variar de 15 a 500 gramas. Neste trabalho usou-se um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester equipado com ponteira Vickers. As impressões da ponteira Vickers são feitas na seção transversal da amostra, a partir da superfície, de 5 em 5 μm inicialmente, e depois de 10 em 10 μm (fig.2.3), varrendo-se toda camada de nitretos e parte da matriz, traçando-se assim o perfil de microdureza da camada de nitretos.

A cada nível de distanciamento da superfície são feitas três impressões tomando-se depois a média dessas medidas. Deve-se tomar o cuidado entretanto de não se fazer uma impressão muito próximo da outra, devido ao efeito de encruamento do material. Outros cuidados são quanto ao plano e nivelamento horizontal da seção em que são feitas as impressões .

Os índices Vickers são calculados a partir da equação 2.1 [16]:

$$HV = 1.8544 \frac{Q}{d^2} \quad (2.1)$$

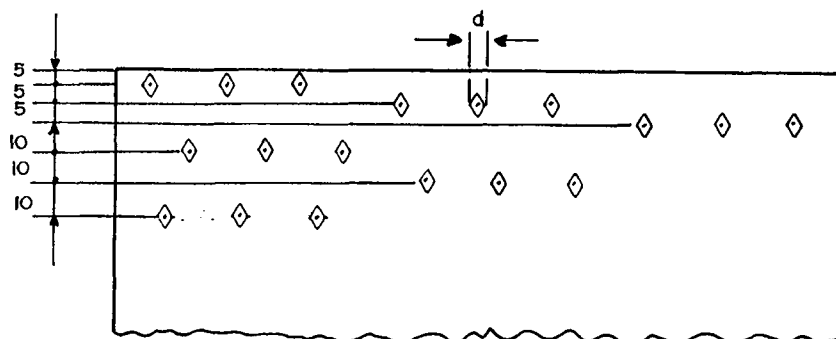


Figura 2.3: Distância (em μm) entre as impressões Vickers para medidas de microdureza.

onde d (medido em mm) é a diagonal da marca causada pela penetração da pirâmide (ponteira Vickers) sob a ação de uma carga Q (dada em Kgf). Os valores da microdureza geralmente são tabelados pelo fabricante do microdurômetro, bastando tão somente medir a diagonal obtida pelo penetrômetro no material.

2.4.3 Difratomia de Raios X.

É conhecido na literatura [17,...,20] que o sistema Fe-N pode formar as fases $\alpha^{\text{II}}\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$. Pela difratometria de raios X identifica-se as fases de nitretos (Fe_xN_y) formadas na superfície da amostra, após a nitretação. A identificação dessas fases é feita por comparação do espectro de difração de raios X da amostra, com

cartões do JPCDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para nitretos de ferro. Neste trabalho, a difratometria de raios X das amostras foi feita com um difratômetro Phillips usando a radiação $K\alpha$ do Mo, com filtro de Nb ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Nestas medidas é importante que a superfície da amostra esteja livre de tensões residuais.

Capítulo 3

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS Fe-C e Fe-N; ESTRUTURA CRISTALINA DOS NITRETOS DE FERRO.

Neste capítulo apresentam-se alguns dados e estudos referentes a estrutura e propriedades dos sistemas Fe-C e Fe-N, obtidos da literatura, que são de grande importância para a análise dos resultados experimentais. Os assuntos tratados são : (1) Alotropia do Ferro Puro; (2) Diagramas de Equilíbrio Fe-C e Fe-N; (3) Posições Intersticiais na Rede Cristalina do Ferro ccc e cfc; (4) Estrutura Cristalina dos Nitretos de Ferro e (5) Difusividade de Soluções Intersticiais.

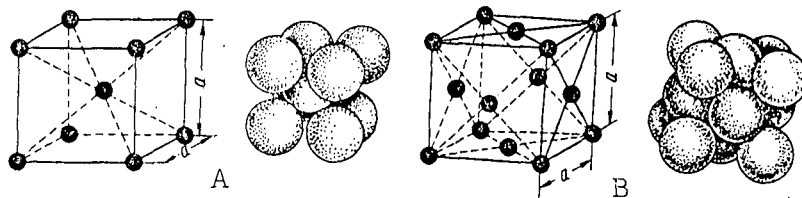


Figura 3.1: Célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (A) e da estrutura cúbica de face centrada (B) [21].

3.1 Alotropia do Ferro Puro.

O metal ferro sofre transformações alotrópicas em certas temperaturas, o que muda sua estrutura cristalina e altera a microestrutura dos produtos siderúrgicos.

O ferro puro, até a temperatura de $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, se cristaliza no sistema cúbico de corpo centrado (ccc) (fig. 3.1-A) e é denominado ferro alfa ($\alpha - Fe$). A $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta estrutura muda para uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) (fig 3.1-B) que se mantém estável até $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e denomina-se ferro gama ($\gamma - Fe$). Entre $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de fusão ($1534\text{ }^{\circ}\text{C}$), a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) é novamente a mais estável e, embora seja idêntica a estrutura do ferro alfa, chama-se ferro delta ($\delta - Fe$) [22].

A adição de outros elementos (soluto) como carbono ou nitrogênio ao metal ferro (solvente), provoca modificações nas temperaturas das transformações alotrópicas, porque estes elementos agem como estabilizantes da fase γ (cfc). As temperaturas de trans-

formações alotrópicas em função da concentração de soluto são descritas pelos diagramas de equilíbrio, como mostrados a seguir para os sistemas Fe-C e Fe-N.

3.2 Diagramas de Equilíbrio Fe-C e Fe-N.

Os diagramas de equilíbrio podem ser usados como um mapa a partir do qual se pode determinar as fases presentes, para qualquer temperatura e composição, desde que a liga esteja em equilíbrio. São apresentados abaixo, de forma comparativa, os diagramas de equilíbrio dos sistemas Fe-C e Fe-N.

3.2.1 Sistema Fe-C

O diagrama de equilíbrio Fe-C, apresentado na fig. 3.2, [15], mostra os campos de domínio das diferentes fases que podem se formar, dependendo da temperatura e da concentração de carbono. A faixa estreita à esquerda no diagrama, é uma solução sólida de C no α -Fe (ccc), denominada **ferrita**. O campo da ferrita no diagrama é muito pequeno porque a solubilidade do C no α -Fe é muito baixa, com um máximo de 0.02% (em peso) a 727 °C.

A **austenita** é uma solução sólida do carbono no ferro γ (fcc), permanecendo homogênea no diagrama de equilíbrio acima da linha GSE. A solubilidade máxima do carbono no ferro γ é 2.06%, em peso, a 1147 °C (ponto E no diagrama). A medida que se baixa a temperatura, a partir de 1147 °C, a solubilidade do carbono no ferro γ torna-

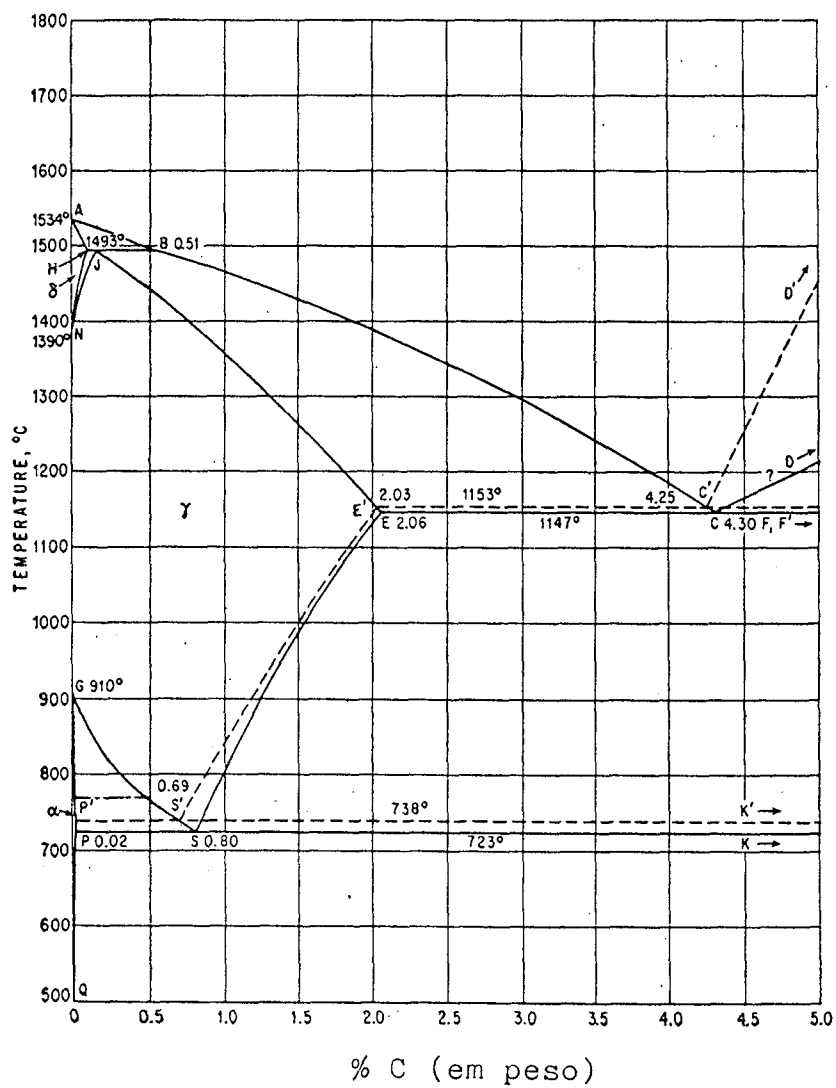


Figura 3.2: Diagrama de equilíbrio Fe-C [15].

se cada vez menor, até que a $723\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de apenas 0.8% (ponto S no diagrama). O teor de carbono que ultrapassa o limite de solubilidade precipita para a fase intermetálica Fe_3C , chamada **cementita**.

O ponto S ($723\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 0.8% de C em peso) do diagrama Fe-C corresponde a uma reação eutetóide, isto é, uma fase sólida (austenita) transforma-se em duas fases sólidas (ferrita e cementita) quando no resfriamento se cruza a temperatura de $723\text{ }^{\circ}\text{C}$. Há, na mistura resultante, cerca de 12% de cementita e 88% de ferrita. Como se formam simultaneamente, a ferrita e cementita estão intimamente misturadas. A mistura é caracteristicamente lamelar, isto é, composta de camadas alternadas de ferrita e cementita. Esta microestrutura resultante denomina-se **perlita**.

Quando o resfriamento abaixo da zona crítica ($723\text{ }^{\circ}\text{C}$) é muito rápido, o processo de nucleação da cementita (Fe_3C) não se dá porque a migração dos elementos exige tempo para se efetuar. Daí ocorre a formação da **martensita**, que é uma solução sólida supersaturada de carbono no ferro alfa; tem estrutura tetragonal de corpo centrado e é muito dura, porém de baixíssima ductilidade.

No ponto C ($1147\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 4.3% de C) há uma reação eutética onde a fase líquida transforma-se em duas fases sólidas, austenita e cementita.

3.2.2 Sistema Fe-N

O diagrama de equilíbrio Fe-N é mostrado na fig. 3.3, [15]. Semelhante ao sistema Fe-C (fig. 3.2), há formação de um ponto eutetóide, agora em $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 2.35% de N

em peso. Note que a porcentagem de soluto do ponto eutetóide é maior que no sistema Fe-C (0.8% de C). Isto é devido a maior solubilidade do N na estrutura cristalina do Fe. Esta maior solubilidade de N em relação ao C está diretamente ligada ao fato do N ser um átomo menor que o C ($r_N = 0.07\text{nm}$, $r_C = 0.08\text{nm}$) [22].

A solução sólida de N no α -Fe (ccc) é denominada **nitroferrita**. O domínio de estabilidade da nitroferrita está representado no pequeno campo à esquerda no diagrama de equilíbrio (fig. 3.3). O teor máximo de N na nitroferrita é 0.1% em peso, a 590°C . No sistema Fe-C, a solubilidade máxima de C no α -Fe é comparavelmente menor, com 0.02% a 723°C .

A **nitroaustenita** (campo γ no diagrama de equilíbrio Fe-N) é uma solução sólida de nitrogênio no γ -Fe (fcc). No sistema Fe-N, a solubilidade máxima de nitrogênio na austenita é 2.8% em peso a 650°C enquanto que no sistema Fe-C esta máxima solubilidade é de 2.06% de C a 1147°C .

A reação eutetóide do sistema Fe-N (590°C) envolve a formação simultânea de nitroferrita e nitretos γ' (Fe_4N), a partir do resfriamento da nitroaustenita com composição eutetóide, ocorrendo a formação de um composto com cerca de 60% de nitroferrita e 40% de nitretos γ' . Esta reação dá origem à **braunita** que é análoga à perlita no sistema Fe-C.

Quando o resfriamento abaixo de 590°C é muito rápido, não há tempo para nucleação de nitretos, formando a **nitromartensita** que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no ferro alfa. Assim como a martensita, a nitromartensita é dura e frágil.

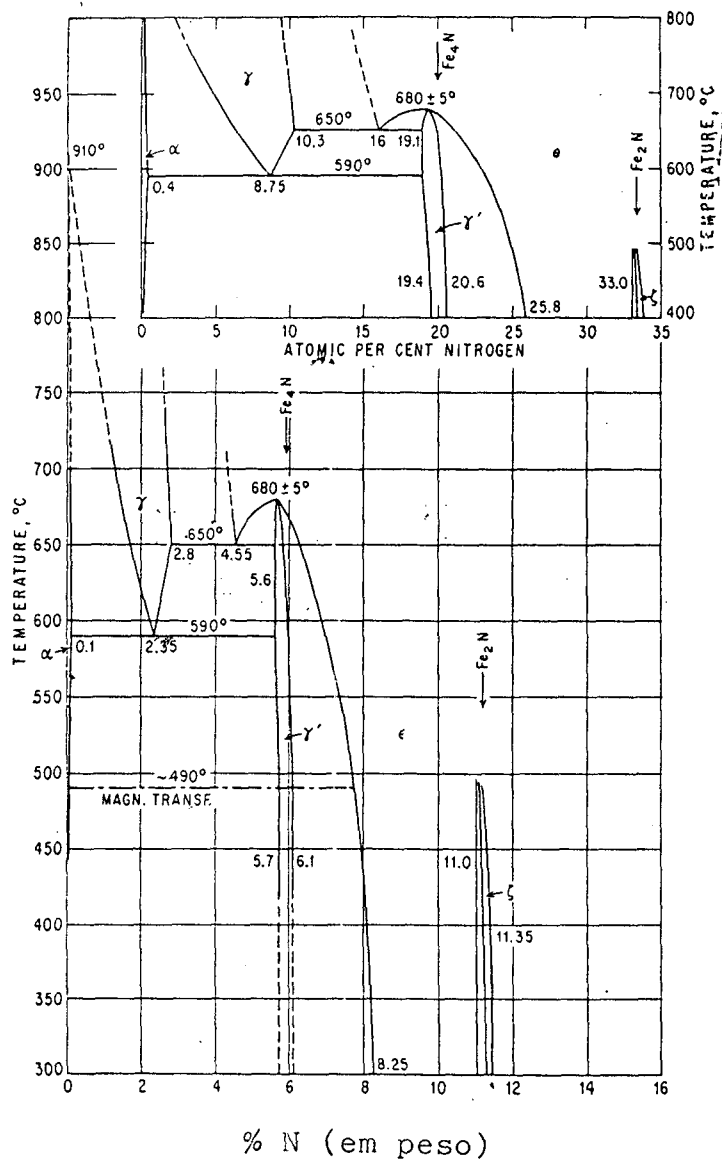


Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio Fe-N [15].

3.3 Interstícios na Rede Cristalina do Ferro.

Como os átomos de carbono e nitrogênio são pequenos quando comparados ao ferro ($r_N = 0.07nm$; $r_C = 0.08nm$; $r_{Fe} = 0.124nm$) [22], esses entram na estrutura cristalina do ferro sob a forma de átomos intersticiais, isto é, eles se alojam entre os átomos de ferro.

Dependendo da temperatura, o ferro pode apresentar-se na estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) ou cúbica de face centrada (cfc), sendo que na estrutura cfc a solubilidade de átomos intersticiais é bem maior que na estrutura ccc. Esta diferença de solubilidade é porque a estrutura cfc tem vazios intersticiais maiores, de modo que a introdução de um átomo intersticial causa menor distorção da rede cristalina.

A austenita (cfc) tem um grande vazio intersticial na posição octaédrica, com 0.052 nm de raio (fig. 3.4-A), e 0.028 nm de raio no interstício tetraédrico (fig. 3.4-B). Os átomos de carbono ($r=0.08$ nm) e nitrogênio ($r=0.07$ nm) se alojam no interstício octaédrico com uma expansão na estrutura da austenita. O máximo de solubilidade de carbono na austenita é 2.06% em peso a 1147 °C e de nitrogênio é 2.8% a 650 °C (figs 3.2 e 3.3).

Na ferrita (ccc), os sítios intersticiais são menores que na austenita (cfc). Na ferrita o interstício tetraédrico tem 0.036 nm de raio (fig 3.4-D) e o interstício octaédrico tem somente 0.019 nm (fig 3.4-C) [22]. Apesar da considerável diferença de volume destes interstícios, os átomos intersticiais aparentemente preferem se alojar nos interstícios octaédricos onde eles tem somente dois vizinhos mais próximos de átomos de ferro

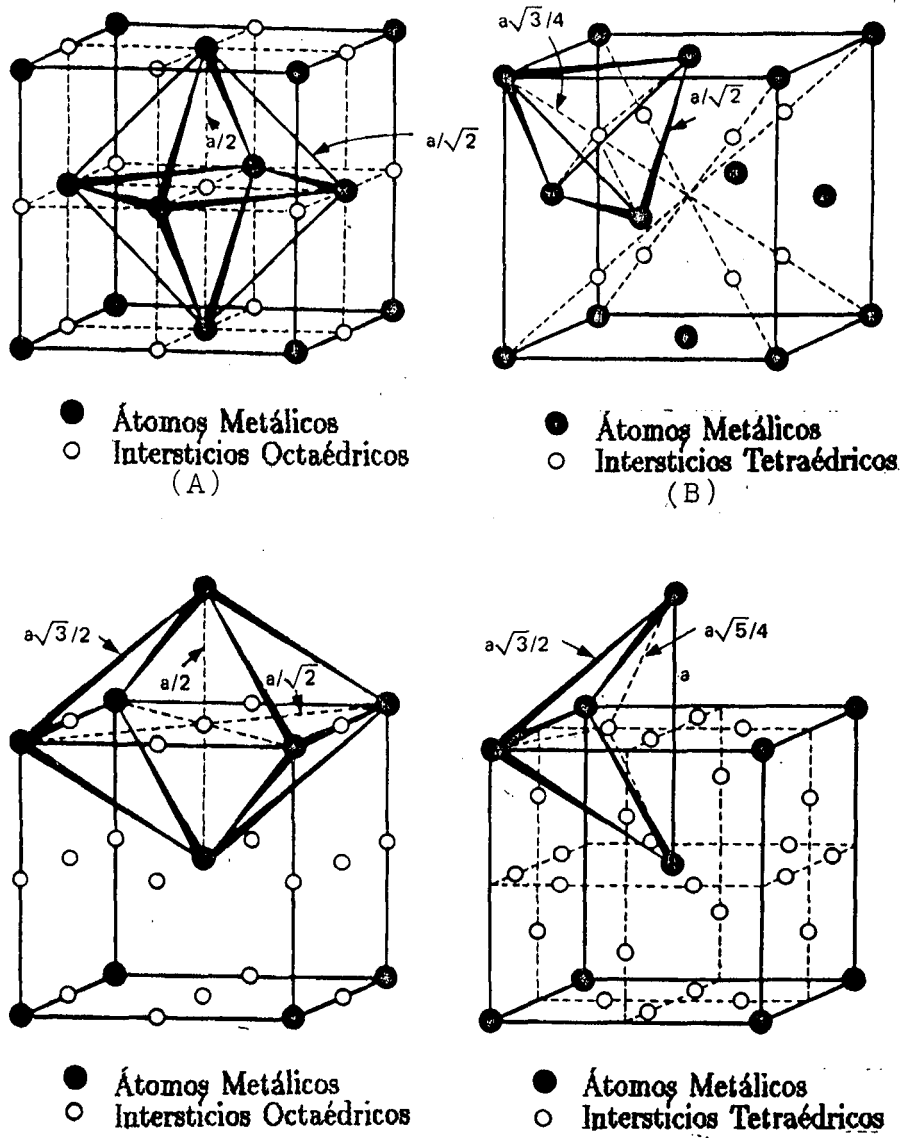


Figura 3.4: Posições intersticiais no ferro. (A) Interstício octaédrico na estrutura *fcc*. (B) Interstício tetraédrico na estrutura *fcc*. (C) Interstício octaédrico na estrutura *bcc*. (D) Interstício tetraédrico na estrutura *bcc* [22, pg.69].

em vez de quatro. Um resultado disto é que cada um destes dois átomos de ferro vizinhos mais próximos é deslocado em uma das direções [001], causando uma distorção tetragonal da rede. Outro resultado deste pequeno tamanho da posição intersticial na ferrita (ccc) é a baixa solubilidade de C e N.

Quando um átomo de carbono com raio de 0.08 nm é adicionado ao alfa ferro, o resultado é uma expansão da estrutura. A magnitude desta expansão, medida pela variação do parâmetro cristalino a (em nm), a baixas temperaturas é dada por Fasika e Wagenblast [23] como:

$$a_{(Fe+C)} = (0.28664 \pm 0.0001) + (0.84 \pm 0.07) * 10^{-3} * \%at\ de\ C \quad (3.1)$$

No caso do nitrogênio a expansão é dada por Wriedt e Zwell [24]:

$$a_{(Fe+N)} = (0.28664 \pm 0.0001) + (0.79 \pm 0.07) * 10^{-3} * \%at\ de\ N \quad (3.2)$$

3.4 Estrutura Cristalina dos Nitretos de Ferro.

Muitas propriedades dos materiais como difusividade, propriedades mecânicas (tais como dureza e resistência mecânica) e propriedades magnéticas são fortemente dependentes da estrutura cristalina do material. Nesta seção são apresentadas as estruturas cristalinas dos nitretos de ferro, seus correspondentes parâmetros cristalinos e sua estabilidade térmica [19, 25, 26].

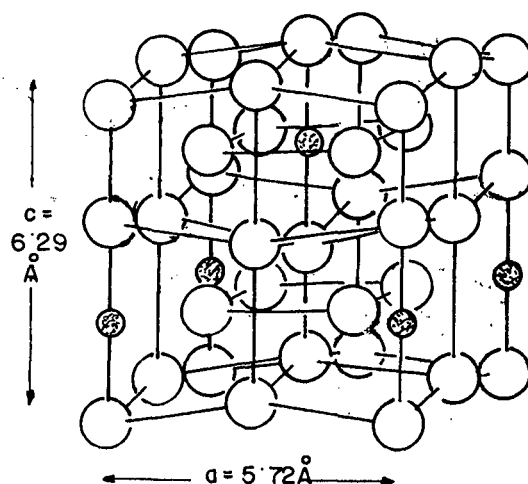


Figura 3.5: Estrutura cristalina da fase $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ [19].

3.4.1 Nitreto α'' (Fe_{16}N_2).

Se a nitroaustenita (fase γ) é resfriada rapidamente, forma-se a nitromartensita. Neste caso, como na martensita, os átomos de ferro tem um arranjo tetragonal de corpo centrado. Os átomos de nitrogênio são distribuídos estatisticamente nas posições $(1/2\ 1/2\ 0)$ e $(0\ 0\ 1/2)$ com um máximo de 2.8% de N.

Quando a nitromartensita é aquecida a temperaturas acima de $200\ ^\circ\text{C}$ ela é convertida em $\text{Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe}$, da mesma maneira que a martensita vai para $\text{Fe}_3\text{C} + \alpha\text{-Fe}$. Entretanto, quando o aquecimento é a baixas temperaturas ($120\ ^\circ\text{C}$) forma-se a fase intermediária α'' (Fe_{16}N_2) [25]. Afig 3.5 mostra uma estrutura ideal correspondente a esta fase.

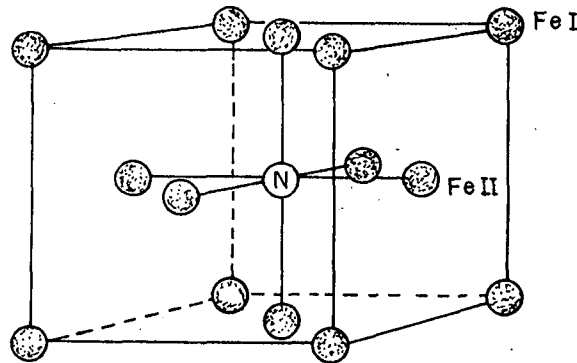


Figura 3.6: Nitreto γ' (Fe_4N) - Estrutura cúbica de face centrada [19].

3.4.2 Nitreto γ' (Fe_4N)

Esta fase é denominada γ' pois, assim como na fase γ , os átomos de ferro são dispostos numa estrutura cúbica de face centrada (cfc). A diferença é que γ' possui um átomo de nitrogênio no centro da célula (fig. 3.6). O parâmetro cristalino desta fase é $a=3.790\text{\AA}$, podendo variar um pouco quando há flutuações no teor de nitrogênio. Segundo A. Michel [19], com 5.7% de N (em peso) o parâmetro é 3.786\AA e para 6.1% de N o parâmetro é 3.790\AA .

A fase Fe_4N apresenta dois tipos de átomos de ferro: os Fe_I situados nos vértices do cubo e os Fe_{II} situados no centro das faces (veja fig. 3.6). Este nitreto admite numerosas substituições para o Fe e para o N. As substituições do Fe são as que ocorrem mais frequentemente. Os Fe_I tem uma ligeira preferência de substituição sobre os Fe_{II} . No caso da presença de elementos tais como Ni, Pd, Pt, Zn, Mg, Al, Ga, In, Ge ou

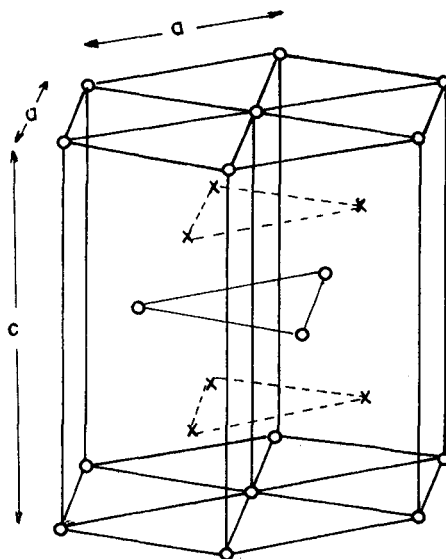


Figura 3.7: Fase ϵ ($Fe_{2-3}N$) - Estrutura hexagonal compacta. (x)- átomo intersticial; (o)- átomo da rede [19].

Sn no substrato, o Fe_I pode ser substituído por um desses elementos, formando um composto $X.Fe_3N$ onde X representa o elemento substituído [19].

3.4.3 Nitreto ϵ ($Fe_{2-3}N$)

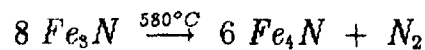
A fase ϵ , representada na fig. 3.7, se caracteriza por um arranjo hexagonal compacto dos átomos de ferro. Os átomos de nitrogênio ocupam sítios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c. Esses planos estão localizados em $c/4$ e $3c/4$, de modo que a distância interplanar é $c/2$. A fase ϵ tolera uma grande variação no teor de nitrogênio, podendo ter sua composição variando entre Fe_2N (fase superior) e Fe_3N (fase inferior), com mudanças nos parâmetros cristalinos conforme a tabela 3.1. Para a fase inferior $\epsilon-Fe_3N$ um terço dos interstícios em cada camada são ocupados de uma maneira tal que os seis interstícios vizinhos, no mesmo plano, e os dois vizinhos abaixo e

Tabela 3.1: Parâmetros cristalinos da fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ em função do teor de nitrogênio presente na estrutura.

FASE INFERIOR (ϵ - Fe_3N) 7.3%N em peso (23.9% at.)	FASE SUPERIOR (ϵ - Fe_2N) 11.1%N em peso (33% at.)
$a_1 = 2.695 \text{ \AA}$	$a_2 = 2.768 \text{ \AA}$
$c_1 = 4.371 \text{ \AA}$	$c_2 = 4.417 \text{ \AA}$
$c_1/a_1 = 1.621$	$c_2/a_2 = 1.595$

acima permanecem vazios. Para a fase superior ϵ - Fe_2N os átomos de nitrogênio adicionais ocupam planos alternados, de modo que o plano em $c/4$ é mais compacto que o plano em $3c/4$.

A fase ϵ superior (Fe_2N) é estável até $420^\circ C$. A partir desta temperatura o nitrogênio é eliminado e esta fase caminha para a fase inferior (ϵ - Fe_3N). Além de $580^\circ C$ esta fase transforma-se totalmente na fase γ' (Fe_4N) mais N_2 [19]:



3.4.4 Nitreto ξ (Fe_2N)

O nitreto ξ (Fe_2N) tem um arranjo ortorrômbico de faces centradas dos átomos de ferro, como representado na fig. 3.8. O nitrogênio se coloca nos interstícios disponíveis. Os parâmetros cristalinos assumem valores em torno de: $a=2.757 \text{ \AA}$, $b=4.820 \text{ \AA}$ e $c=4.418 \text{ \AA}$.

Para concentrações de nitrogênio entre 11.1% e 11.3% em peso, ocorre uma transição de fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ para ξ - Fe_2N . Segundo Jack [26] a fase ϵ não contém o nitreto Fe_2N ,

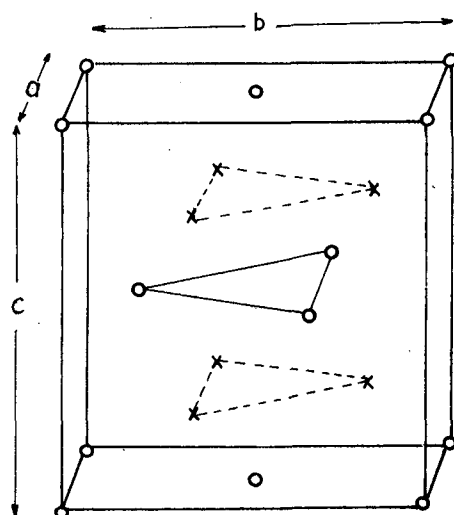


Figura 3.8: Nitreto ξ (Fe_2N) - Estrutura ortorrômbica de faces centradas [19].

e a transição ocorre no momento em que a estequiometria vai ser atingida. A fase ξ é estável até $400^\circ C$, evoluindo depois para a fase ϵ .

3.5 Difusividade de Soluções Sólidas Intersticiais.

Quando existe um gradiente de concentração de átomos de impurezas ou de vacâncias num sólido, poderá ocorrer um fluxo através do sólido [27...29]. No equilíbrio, as impurezas e as vacâncias devem se distribuir uniformemente. O fluxo líquido J_N de átomos de uma espécie num sólido está relacionado com o gradiente de concentração N desta espécie pela relação denominada **lei de Fick**:

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

onde J_N é o número de átomos que atravessam a unidade de área na unidade de tempo; a constante D é a **constante de difusão ou difusividade** e possui unidade de cm^2/s . O sinal negativo significa que a difusão ocorre para fora de regiões com concentrações elevadas. A equação acima pode ser considerada adequada para descrever a difusão que ocorre no processo porém, a rigor, o gradiente do potencial químico também participa com uma parcela da força motriz para a difusão e não somente o gradiente de concentração. Verifica-se que a constante de difusão normalmente varia com a temperatura conforme a relação :

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.3)$$

onde R é a constante molar dos gases, T é a temperatura em K, Q é a energia de ativação para o processo e D_0 é uma constante que inclui vários fatores que são essencialmente independentes da temperatura. Nessa constante estão incluídos fatores tais como a distância a ser percorrida e a frequência de vibração do átomo.

A fig. 3.9 [22, pg.79] mostra a difusividade de elementos intersticiais (carbono, nitrogênio e hidrogênio) e elementos substitucionais no α -Fe (ccc). Nota-se que a difusividade do carbono e nitrogênio, para uma dada temperatura, é maior do que aquela dos elementos substitucionais e bem menor que a do hidrogênio. A alta difusividade dos átomos intersticiais, em relação aos átomos substitucionais, no aço, torna possível alguns processos tecnológicos importantes como a carbonetação e a nitretação.

No sistema Fe-N quando se atinge $590^\circ C$, a estrutura cristalina muda de ccc (α -Fe) para cfc (γ -Fe). Os átomos, em geral, tem mais facilidades de difusão no ferro

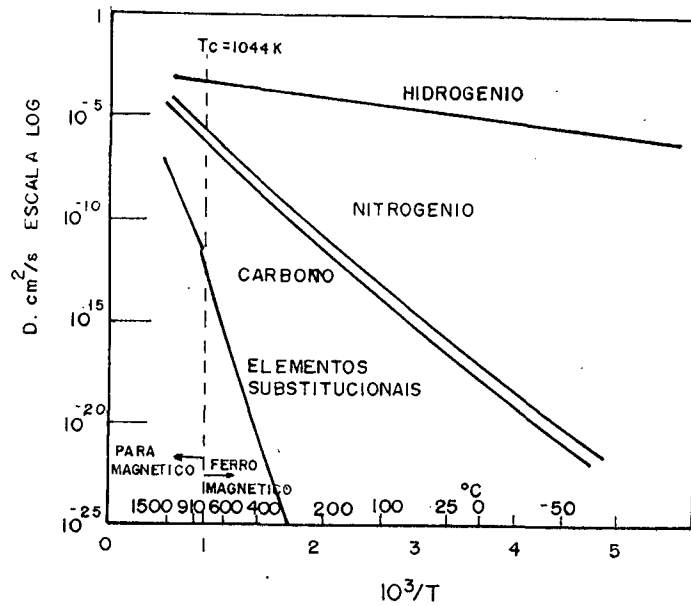


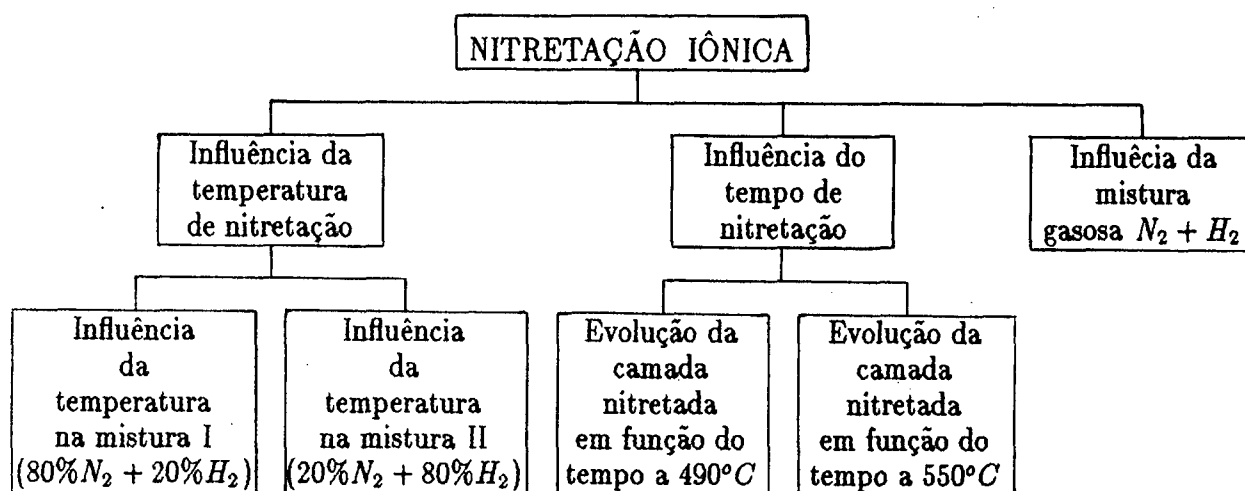
Figura 3.9: Comparação da difusividade de solutos intersticiais e substitucionais na ferrita (ccc) [22, pg.79].

ccc do que no cfc porque este último tem um fator de empacotamento maior (0.74 contra 0.68 do ccc). A estrutura cfc tem vazios intersticiais maiores, como visto na seção 3.3, entretanto o caminho de passagem entre os vazios são menores que na estrutura ccc, o que dificulta a difusão dos átomos intersticiais [21 , 22]. Por exemplo, a difusividade do N no γ -Fe (cfc) a 400°C é $D = 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ enquanto que no α -Fe (ccc), para a mesma temperatura, a difusividade é $D = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; a 800°C a difusividade no γ -Fe é $D = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e no α -Fe é $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [32]. Como o sistema Fe-N muda de ccc para cfc em 590°C , a difusividade do N no Fe deve ser maior para temperaturas um pouco abaixo de 590°C do que para temperaturas um pouco acima de 590°C (até algumas dezenas de graus acima). Dessa forma, na nitretação iônica, a camada de nitretos deve ser menor numa nitretação a 600°C do que a 570°C .

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.

Na nitretação iônica vários parâmetros podem influenciar diretamente na formação da camada de nitretos. Os parâmetros estudados são : temperatura, tempo de nitretação e mistura gasosa $N_2 - H_2$. A metodologia deste estudo está esquematizada no organograma abaixo:



Organograma seguido para o estudo da nitretação iônica.

No estudo da influência da temperatura de nitretação são tratadas amostras em várias temperaturas entre 400 e 600 °C , para duas misturas gasosas: 80% N_2 + 20% H_2 e 20% N_2 + 80% H_2 . No estudo da influência do tempo de nitretação , são tratadas amostras em diferentes intervalos de tempo, entre 15 minutos e 12 horas, para T=490 °C e para T=550 °C . No estudo da influência da mistura N_2 + H_2 , que forma o plasma, são nitretadas amostras à temperatura de 490 °C com misturas gasosa que variam desde 100% N_2 até 10% N_2 , com balanço de hidrogênio.

Para efeitos de comparação com os resultados experimentais é apresentado, na fig. 4.1, o perfil de microdureza de uma amostra não nitretada, que passou pelos mesmos processos de limpeza, polimento e preparação das amostras usadas para nitretação. As medidas de microdureza são feitas na seção de corte perpendicular ao plano da face nitretada, conforme descrito no cap. 2. Pode-se ver que o valor da microdureza dessa amostra é praticamente constante e igual a 200 Vickers ao longo da seção mas, próximo à superfície (5 μ m), cai para aproximadamente 150 Vickers. Este decréscimo no valor da microdureza pode ser atribuído ao fato de que os grãos do aço próximo à superfície ficam mais propensos a deslizamentos quando é feita a impressão da ponteira de diamante usada na medição . Os resultados das medidas a 5 μ m da superfície devem então ser analisadas com cuidado pois a confiabilidade é baixa.

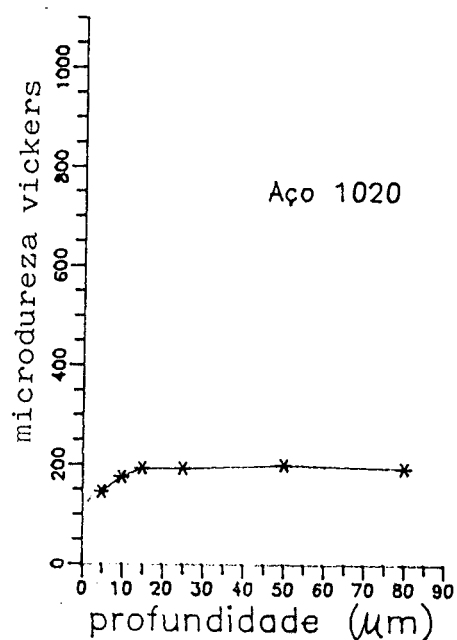


Figura 4.1: Perfil de microdureza de uma amostra de aço 1020 não nitretada.

4.1 Influência da Temperatura de Nitretação.

A temperatura é um fator determinante em reações químicas, em transições de fase e em processos de difusão no estado sólido. Por isso, neste trabalho, são realizadas experiências variando primeiramente a temperatura. Como visto nos capítulos 1 e 2, o aquecimento da amostra se dá principalmente devido ao bombardeamento do catodo pelos íons.

Estuda-se a influência da temperatura de nitretação no intervalo de 400 a 600°C, mantidos os outros parâmetros fixos nas seguintes condições :

Tempo de descarga: 3h

Fluxo de gás : 0.3 cm^3/s (nas CNTP)

Pressão do gás no reator: 3,0 torr (400 Pa)

Resfriamento : lento à vácuo

$$\text{Mistura gasosa: } \begin{cases} I - 80\%N_2 + 20\%H_2 \\ II - 20\%N_2 + 80\%H_2 \end{cases}$$

A temperatura da amostra é função da densidade e da energia dos íons bombardeando o catodo. Por sua vez, a densidade de corrente iônica depende da pressão do gás e da tensão aplicada entre o anodo e o catodo. Pode-se representar a densidade de corrente pela eq. 4.1 :

$$j_i = n_i q v_i \quad (4.1)$$

onde j_i é a densidade de corrente iônica, n_i é o número de íons por unidade de volume, q é a carga e v_i é a velocidade de arrasto dos íons. Como n_i e v_i crescem com o aumento de pressão e tensão, a densidade de corrente j_i é função da pressão e da tensão aplicada, ou seja, a temperatura da amostra é função desses parâmetros. A densidade de corrente iônica depende também do tipo de gás usado na descarga e do material do catodo. Na fig. 4.2 apresenta-se um gráfico da temperatura da amostra, medida por termopar, em função de j_i para duas misturas gasosas: $80\% N_2 + 20\% H_2$ e $20\% N_2 + 80\% H_2$.

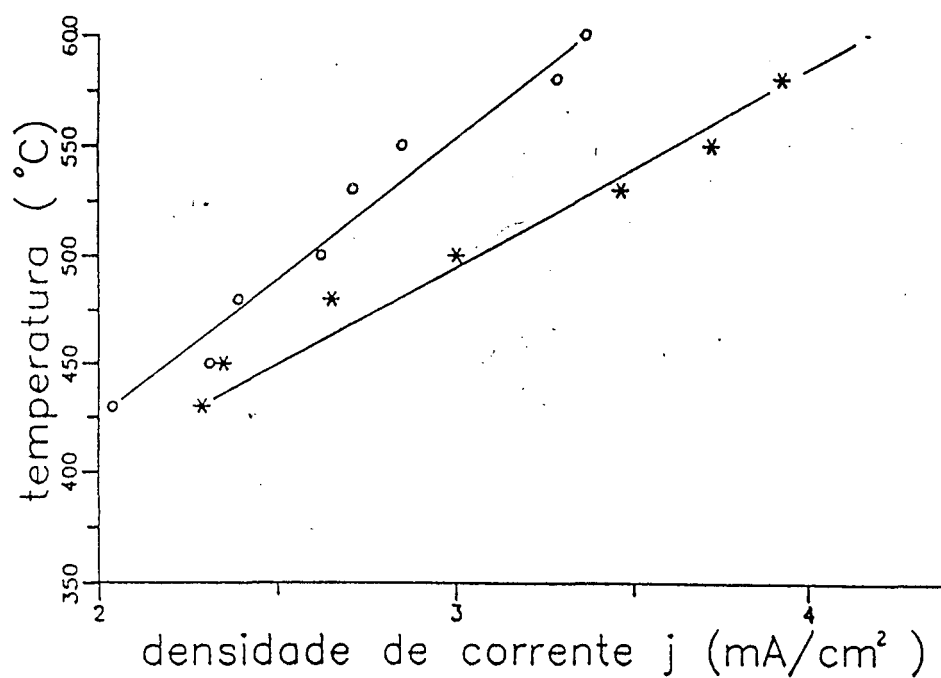


Figura 4.2: Relação entre a temperatura da amostra e a densidade de corrente no plasma de 80% N₂ + 20% H₂ (o) e 20% N₂ + 80% H₂ (*) - após 3h de nitretação .

4.1.1 Influência da Temperatura na Mistura I

(80% N_2 + 20% H_2).

Na fig. 4.3 apresenta-se uma sequência de fotos, tiradas no microscópio ótico, de amostras nitretadas entre 480 e 600 °C. Na parte superior de cada foto pode-se observar a formação da camada de nitretos. Na foto A observa-se uma fina camada branca e nas fotos B e C existem pelo menos duas camadas: uma branca e outra escura. Na foto D vê-se somente uma camada escura. Observe que a camada escura se forma sob a camada branca e cresce com o aumento da temperatura. A variação de espessura destas camadas em função do tempo está representada graficamente na fig. 4.4-A, onde a camada total é a soma da camada branca e da camada escura. Abaixo de 450 °C ainda não é visível a formação de uma camada de nitretos, dentro da sensibilidade da análise metalográfica (aumento 400 X). A camada branca começa a aparecer nas amostras nitretadas em 450 °C, atingindo espessura máxima em 530 °C e decrescendo a partir daí muito rapidamente até desaparecer em 560 °C.

A fig 4.4-B mostra a intensidade relativa das fases em função da temperatura, obtida pelo acompanhamento das linhas mais intensas da difratometria de raios X das fases correspondentes. Raias do alfa-Fe que aparecem em 430 °C não são mais observadas no intervalo de 450 a 550 °C e reaparecem depois para temperaturas acima de 550 °C. A fase ϵ ($Fe_{2-3}N$) aparece somente para temperaturas abaixo de 500 °C, com intensidade máxima entre 430 e 450 °C. A fase γ' (Fe_4N) tem um domínio maior, aparecendo desde 450 °C até 600 °C com intensidade máxima em 515 °C. Nas temperaturas em

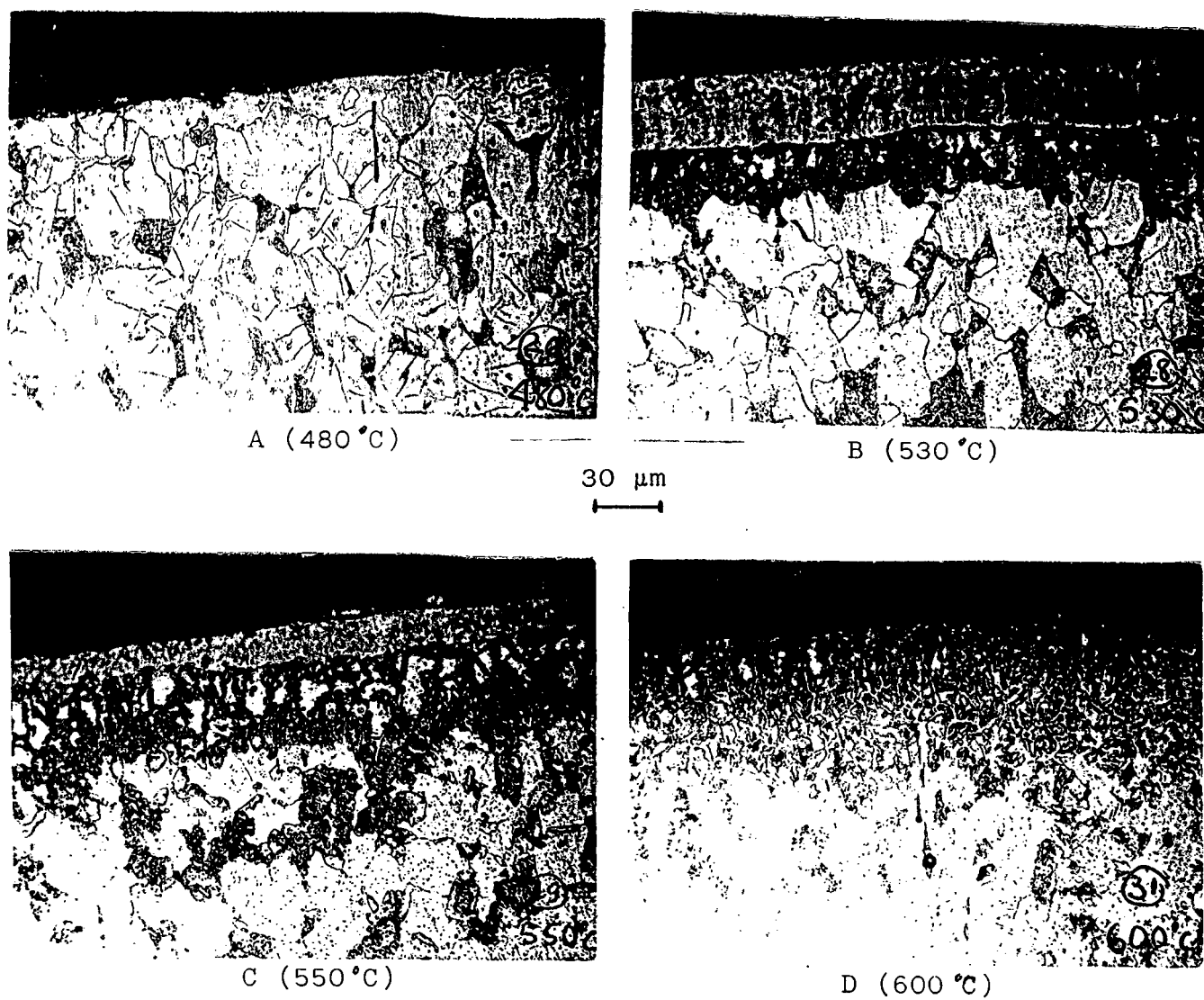


Figura 4.3: Metalografia de amostras nitretadas em diferentes temperaturas. Na parte superior de cada foto aparece a camada de nitretos. Na foto B pode-se observar a camada branca (superior) e a camada escura logo abaixo. MIST.: 80% N_2 + 20% H_2 TEMPO: 3h. (Ataque nital 2%) (400 x).

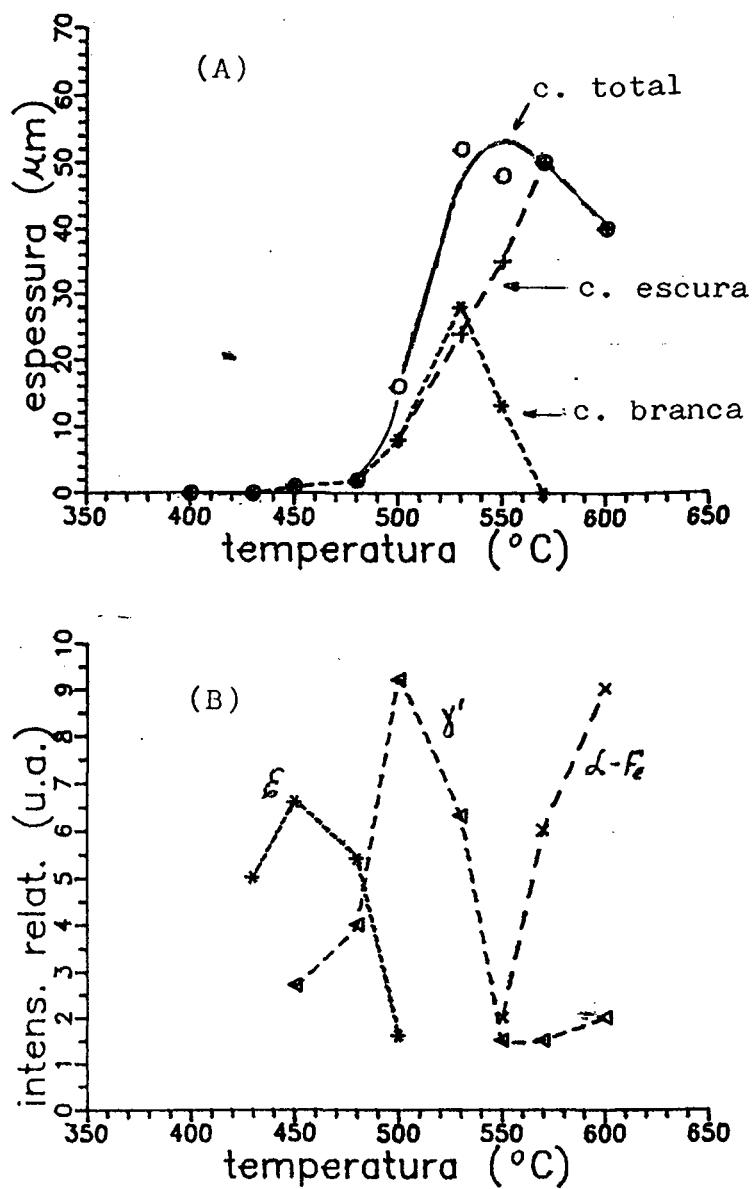


Figura 4.4: (A) Evolução da espessura da camada de nitretos em função da temperatura: (*) camada branca ; (x) camada escura (o)camada total. (Dados obtidos por metalografia) (B) Intensidade relativa das fases de nitretos: (*) fase ϵ (Fe_{2-3}N); (\triangle) fase γ' (Fe_4N); (+) α -Fe. (Dados obtidos por difração de raios X). MIST.: 80% N_2 + 20% H_2 ; TEMPO: 3h.

que coexistem as fases ϵ e γ' , a fase ϵ deve ser a mais externa pois é mais rica em nitrogênio do que a fase γ' .

É interessante fazer um estudo comparativo entre as figuras 4.4-A e 4.4-B a fim de identificar as fases cristalográficas das diferentes camadas. Nota-se que a fase ϵ está presente entre 450 °C e 480 °C onde só há camada branca. A fase γ' tem maior intensidade (em 515 °C) aproximadamente onde a camada branca tem maior espessura. Com base nisto, pode-se dizer que a camada branca é composta pela fase ϵ e/ou γ' . A camada escura, única camada que aparece nas amostras nitretadas com $T > 570$ °C é, provavelmente, a mistura de fase γ' com nitroferrita, como indica a difratometria de raios X (fig. 4.4-B) para temperaturas dessa ordem. Outro indício desta camada ser polifásica é devido ao fato dela ser facilmente atacada pelo nital, tornando-se escura. Na fig. 4.5-A mostra-se um difratograma de raios X de uma amostra nitretada a 480 °C, com raios da fase ϵ bem nítidas. Na fig. 4.5-B mostra-se o difratograma de uma amostra nitretada a 600 °C com raios próximas ao alfa-Fe e raios da fase γ' .

Os dados de difratometria de raios X da fig. 4.4-B deveriam ser corrigidos quanto à intensidade das fases e temperatura de formação pois, na amostra nitretada, existem camadas de nitretos superpostas onde as mais externas devem refletir maior intensidade de raios X que as mais internas, mascarando assim o resultado destas. Nesse sentido a validade da fig. 4.4-B é apenas qualitativa, na identificação da estratigrafia das fases, e pode ser aceita enquanto não discordar das observações metalográficas da fig. 4.4-A.

Na fig. 4.6 são apresentados gráficos do perfil de microdureza Vickers (obtidos com

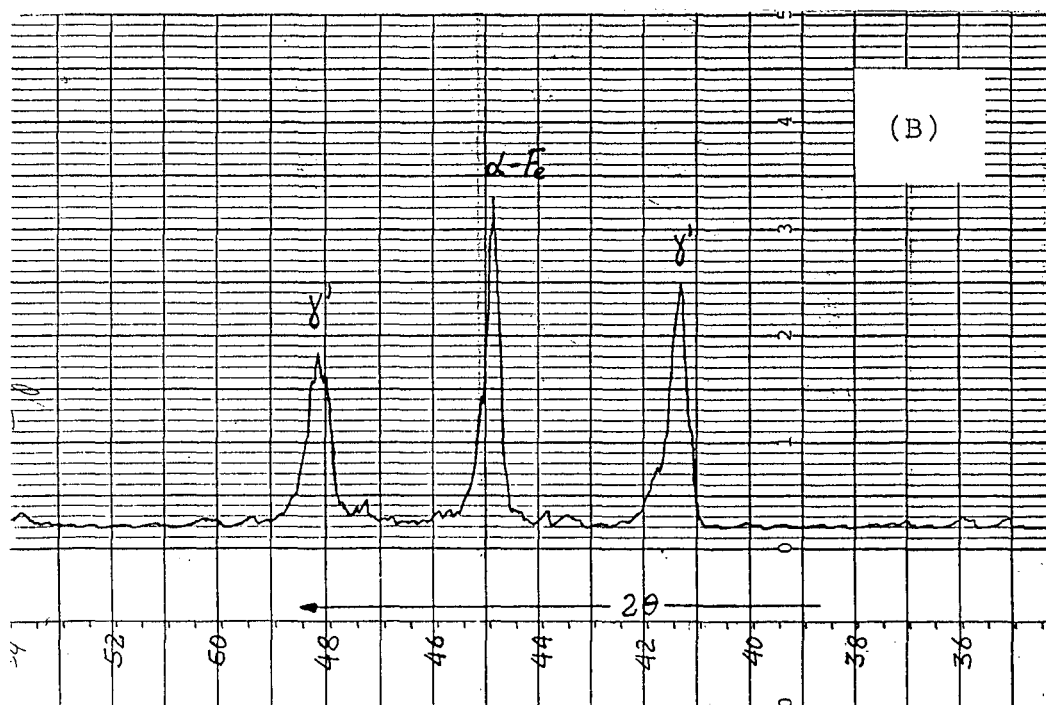
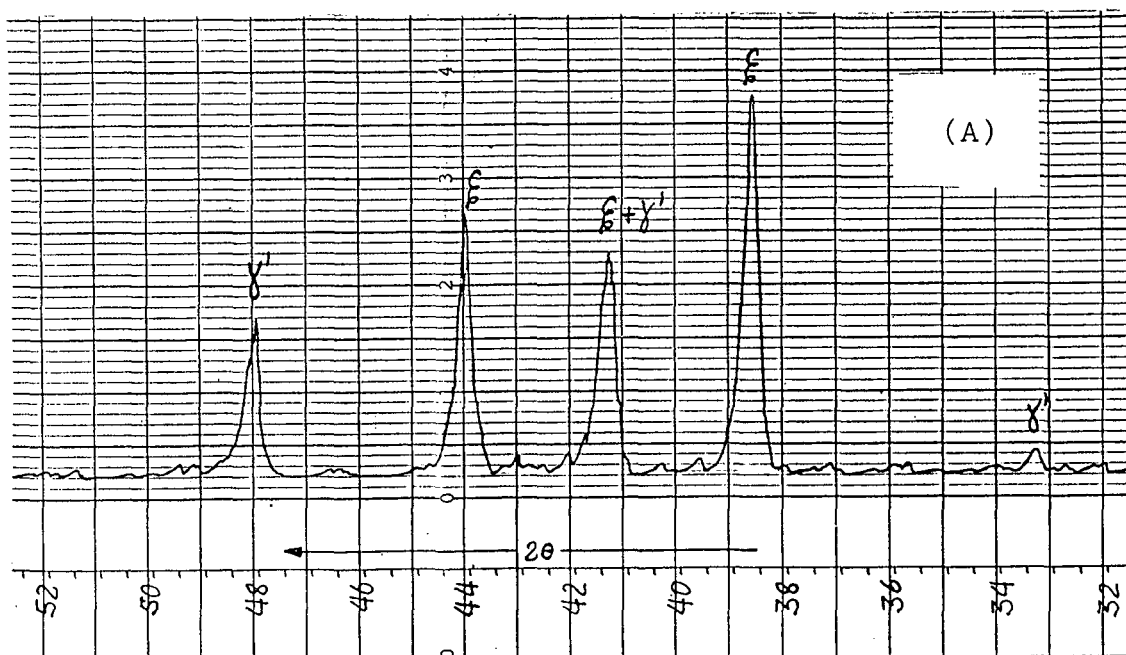


Figura 4.5: Difratoograma de raios X de amostras nitretadas ionicamente durante 3h: (A) 480°C e (B) 600°C.

carga de 25 g). O gráfico da fig.4.6-B, correspondente à fig.4.3-B, indica que a camada branca (fase ϵ e/ou γ') é a camada mais dura, com aproximadamente 850 Vickers. O gráfico 4.6-C, correspondente à fig. 4.3-C, mostra que a camada escura é menos dura que a camada branca (450 Vickers entre 15 e 50 μm). Tanto a camada branca (850 Vickers) como a camada escura (450 Vickers) tem maior dureza que o aço 1020 não nitretado (200 Vickers). Este resultado é muito importante do ponto de vista tecnológico, devido a aplicações práticas de peças metálicas necessitando de alta dureza superficial.

Observa-se experimentalmente que, com o aumento da temperatura, a camada branca (ϵ e/ou γ') evolui para uma camada escura (γ' + nitroferrita) mais espessa porém com uma menor densidade de nitrogênio. Sabendo-se que a difusividade no estado sólido aumenta exponencialmente com a temperatura, a camada branca deve evoluir para uma camada escura se esse aumento da difusividade não for compensado por uma maior entrada de nitrogênio, a partir do plasma, na amostra.

A difusão do nitrogênio no alfa-Fe pode ser calculada através da eq. 4.2 [28]:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (4.2)$$

onde D é a difusividade, D_0 é o coeficiente de difusão ou fator de frequência, Q é a energia de ativação, R é a constante molar dos gases e T é a temperatura absoluta. Os valores de D_0 e Q são conhecidos [30]:

$$D_0 = 6.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad e \quad Q = 77900 \text{ J/mol}$$

Substituindo-se estes valores na eq. 4.2 e usando-se os valores das temperaturas de

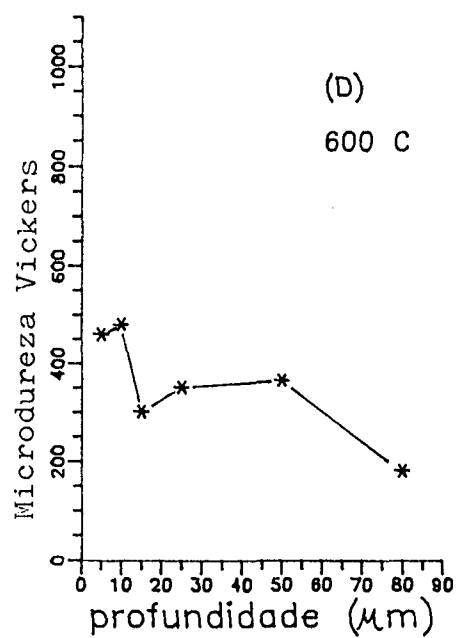
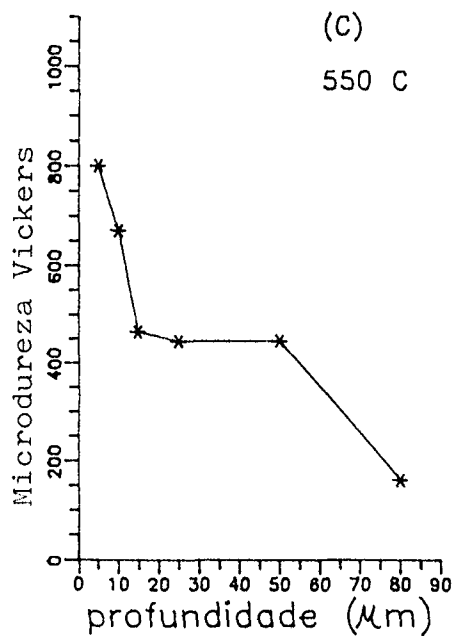
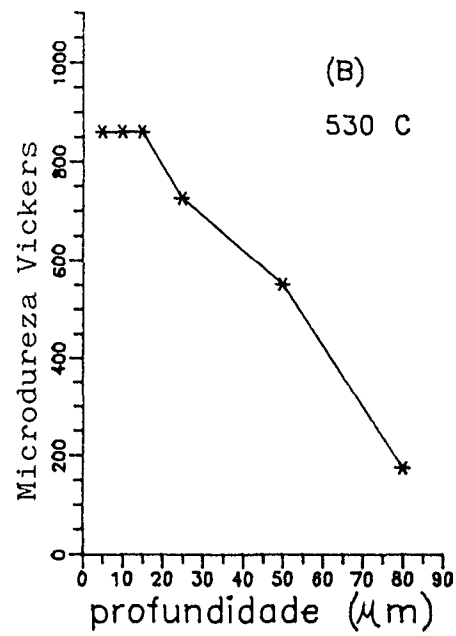
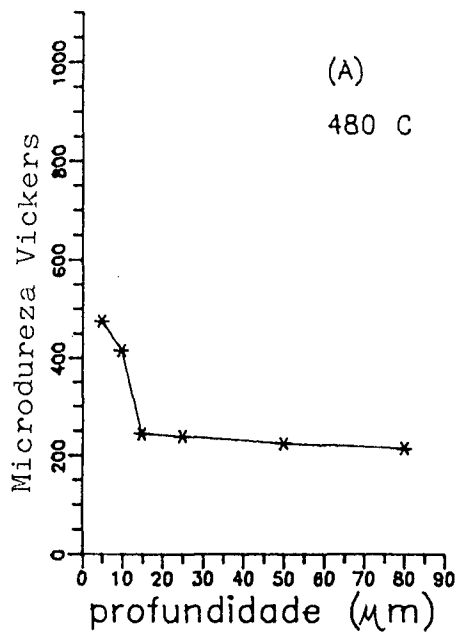


Figura 4.6: Perfil de microdureza de amostras nitretadas em 480°C (A), 530°C (B), 550°C (C) e 600°C (D), na mistura 80% N_2 + 20% H_2 , e tempo de nitretação 3h. (carga=25g).

nitretação , calcula-se a difusividade **D** do nitrogênio no alfa-Fe, apresentado na tabela 4.1. Observe nesta tabela que a difusividade do nitrogênio no alfa-Fe, no intervalo de 400 a 600 °C , aumenta por um fator 24, ou seja, de $0.59 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para $14.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Por outro lado pode-se estimar o fluxo de nitrogênio, proveniente do plasma, que chega na amostra. Para um gás ideal, o fluxo de átomos por unidade de área é dado por [9, pg. 1 a 19]:

$$\text{fluxo/area} = n\bar{v}/4 \quad (4.3)$$

O número de partículas n pode ser calculado da equação da pressão :

$$p = nm\bar{v}^2/3 \quad \text{ou} \quad n = 3p/m\bar{v}^2$$

usando $\bar{v}^2 = 3kT/m$ tem-se :

$$n = p/kT$$

que substituindo na eq. 4.3 juntamente com $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ obtém-se:

$$\text{fluxo/area} = p(2\pi mkT)^{-1/2} \quad (4.4)$$

onde p é a pressão do gás, m é a massa das partículas, k é a constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) e T é a temperatura absoluta do gás. A temperatura do gás (T) é igual a temperatura do catodo [6 , 31], a qual pode ser medida diretamente por um termopar.

Na tabela 4.1 apresenta-se, comparativamente, os cálculos da difusividade do nitrogênio na amostra (eq. 4.2) e os cálculos do fluxo de nitrogênio atômico por unidade

Tabela 4.1: Difusividade do N no alfa-Fe e o fluxo de átomos de nitrogênio por unidade de área em um sistema fechado à pressão constante, para diferentes temperaturas.

T (°C)	400	430	450	480	500	530	550	570	600
T (°K)	673	703	723	753	773	803	823	843	873
D(10 ⁻¹² m ² /s)	0.59	1.07	1.54	2.59	3.57	5.62	7.46	9.78	14.3
fluxo/area(10 ²⁵ at./m ² .s)	1.09	1.07	1.05	1.03	1.02	1.00	0.99	0.97	0.96

de área (eq. 4.4) para uma pressão de 3 torr (400 Pa) para cada temperatura em que as amostras são nitretadas. Analisando os resultados desta tabela, observa-se que enquanto a difusão de nitrogênio no alfa-Fe aumenta por um fator 24, no intervalo de 400 a 600 °C, o fluxo de nitrogênio que chega na amostra praticamente não varia (tem um leve decréscimo). Embora esses parâmetros tenham ordem de grandeza bastante diferentes, isto indica que a evolução da camada branca para uma camada escura, com o aumento da temperatura, é devido principalmente ao aumento da difusividade do nitrogênio na amostra.

Para outras possíveis espécies nitretantes e eletricamente neutras (como N^* , N_2^* , N_i-H_j etc.), geradas no plasma, vale o mesmo cálculo do fluxo/área e a sua evolução com a temperatura deve ter a mesma tendência daquela encontrada acima para o nitrogênio atômico. Os íons (N^+ , N_2^+ , $N_i-H_j^+$, etc.), que são acelerados na bainha catódica em direção ao catodo, também deverão ter o seu fluxo levemente diminuído com a temperatura, à pressão constante: na região luminescente a temperatura dos íons é aproximadamente igual à temperatura do gás ($T_i \cong T_g$) [31], de modo que nessa região,

o fluxo/àrea dos íons é o mesmo que das partículas neutras. Considerando-se desprezível a ionização na bacia catódica [9], o fluxo de íons na região luminescente é então o mesmo que chega na amostra. Portanto qualquer que seja o elemento nitretante, o número de partículas por unidade de área que chegam na amostra (à pressão constante) praticamente não varia com a temperatura e não deve influenciar na evolução das camadas de nitretos formadas no substrato. Por outro lado, a difusividade do nitrogênio no substrato tem um aumento relativamente grande com a temperatura, sendo portanto um fator de grande influência na evolução das camadas de nitretos.

Se o coeficiente de difusão do N no Fe é conhecido, pode-se calcular o perfil de concentração de nitrogênio na amostra, a partir da superfície de contato com o gás. Isso é válido somente enquanto o coeficiente de difusão permanecer constante, ou seja, enquanto o nitrogênio na rede cristalina do ferro ainda estiver em solução sólida diluída, sem precipitação de nitretos. Embora haja evidências de que o processo de nitretação iônica não seja totalmente difusivo (pode haver formação de Fe_2N no plasma e redeposição na superfície da amostra [8 , 12]) isto é válido como exercício, além de poder-se obter uma idéia de como é o perfil de concentração de nitrogênio abaixo da camada de nitretos. O cálculo parte da segunda lei de Fick [28 , 29]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (4.5)$$

Considerando-se uma solução sólida diluída, pode-se supor constante a difusividade D e a eq. toma a seguinte forma:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

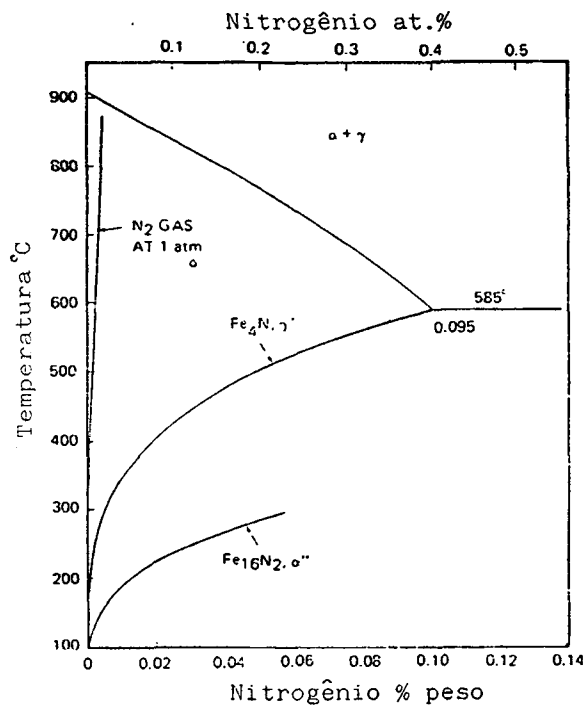


Figura 4.7: Curva de solubilidade de N no alfa-Fe [22].

A solução dessa equação diferencial é [29, pg. 14]:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4.7)$$

onde

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-v^2} dy \quad (4.8)$$

A constante C_0 é a concentração de nitrogênio em $x=0$. Considera-se C_0 , na eq. 4.8, como a máxima concentração de nitrogênio que o Fe pode manter em solução sólida (sem precipitação de nitretos) a uma dada temperatura. Os valores de C_0 são portanto conhecidos. Eles podem ser obtidos da fig. 4.7 [22] que mostra a curva de solubilidade

Tabela 4.2: Concentração máxima de nitrogênio em solução sólida no Fe e a difusividade nas temperaturas de nitretação .

	α -Fe								γ -Fe
T ($^{\circ}$ C)	400	430	450	480	500	530	550	570	600
C_0 (%N)	0.025	0.032	0.038	0.048	0.055	0.068	0.077	0.087	2.40
D ($10^{-12} m^2/s$)	0.59	1.07	1.54	2.59	3.57	5.62	7.46	9.78	0.0001

do N no alfa-Fe, ou calculados a partir da equação (4.9) abaixo [30]:

$$C_0 = K e^{-Q_1/RT} \quad (4.9)$$

onde $K = 12.3 \%$ (em peso) e $Q_1 = 34720 \text{ j/mol}$

Os valores de C_0 (eq. 4.9) e D (eq. 4.2), para cada temperatura de nitretação, são apresentados na tabela 4.2. Supondo um caso em que não há precipitação de nitretos (nitrogênio permanecendo em solução sólida diluída) calcula-se o perfil de concentração de N a partir da superfície da amostra, substituindo-se os dados da tabela 4.2 na eq. 4.7, para um tempo $t=3h$. Estes perfis são mostrados na fig. 4.8. Evidentemente isto não pode ser aplicado ao caso da nitretação iônica onde há precipitação de nitretos na superfície da amostra já nos primeiros cinco minutos de nitretação [8], o que muda o coeficiente de difusão. Entretanto pode-se esperar perfis semelhantes a estes para regiões abaixo da camada de nitretos onde o N está ainda como solução sólida no ferro. Voltando à fig. 4.8, observa-se que até $570^{\circ}C$ as curvas de concentração de nitrogênio decrescem lentamente com a profundidade. A $600^{\circ}C$ a curva parte de uma concentração inicial elevada e decresce muito rapidamente. Isso é devido a mudança de fase no sistema

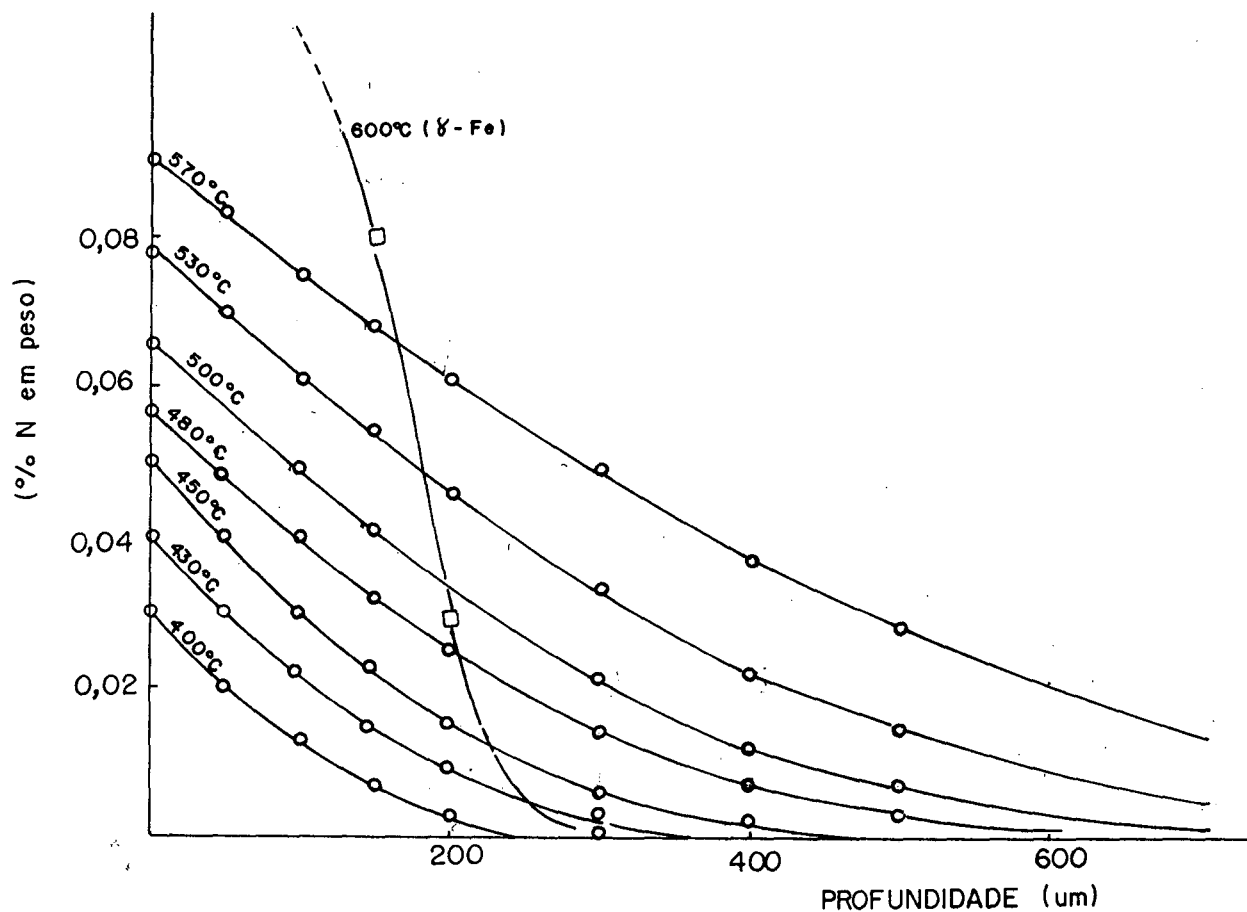


Figura 4.8: Curvas teóricas do perfil de concentração de N em função da profundidade (em solução sólida diluída) para $t=3h$ em diferentes temperaturas. Até a curva correspondente a $570^{\circ}C$ o sistema Fe-N está na estrutura ccc (α -Fe); na curva a $600^{\circ}C$ o sistema é cfc (γ -Fe).

Fe-N, em 590°C , de ccc para cfc como discutido na seção 3.5. Na estrutura cfc é possível uma alta concentração de nitrogênio em solução sólida no Fe (2.4 % de N a 600°C) mas a sua difusividade é baixa. Essa menor difusividade do N no γ -Fe explica porque a espessura da camada de nitretos é menor a 600°C do que a 570°C (fig. 4.4-A).

4.1.2 Influência da Temperatura na Mistura II

(20% N_2 + 80% H_2).

O estudo da influência da temperatura na mistura II diferencia-se do anterior (Influência da Temperatura na Mistura I) somente pela mistura gasosa: aqui tem-se 20% N_2 + 80% H_2 . Dessa forma faz-se uma avaliação da formação e crescimento das camadas de nitreto, em função da temperatura, para uma mistura gasosa pobre em nitrogênio. Na fig. 4.9-A são apresentados os resultados da evolução das camadas de nitretos em função da temperatura. A espessura dessas camadas de nitretos são menores que aquelas das amostras nitretadas com a mistura rica em nitrogênio (fig. 4.4-A). A comparação das figuras 4.4 e 4.9 (nitretação iônica com uma mistura rica em nitrogênio e nitretação iônica com uma mistura pobre em nitrogênio) está resumida na tabela 4.3. Note que, mudando-se a porcentagem de hidrogênio na mistura $N_2 + H_2$, muda a temperatura de certos pontos característicos das camadas de nitretos, como a temperatura de espessura máxima da camada branca e a temperatura de início de formação da camada escura. Com uma mistura $N_2 + H_2$ pobre em nitrogênio e rica em

Tabela 4.3: Comparação de temperaturas características das camadas de nitretos para duas misturas de $N_2 + H_2$.

MISTURA	Camada branca		Camada escura		
	fase	espessura máx.	fase	início	espessura máx.
$80\%N_2 + 20\%H_2$	$\epsilon + \gamma'$	$28\mu\text{m}$ a 530°C	$\gamma' + \text{N.ferrita}$	480°C	$50\mu\text{m}$ a 570°C
$20\%N_2 + 80\%H_2$	γ'	$8\mu\text{m}$ a 550°C	$\gamma' + \text{N.ferrita}$	500°C	$38\mu\text{m}$ a 570°C

hidrogênio tem-se: (1) Menor espessura das camadas de nitretos; (2) Uma camada branca formada pela fase γ' que tem um teor de nitrogênio menor que a camada branca de fase ϵ ; (3) A temperatura correspondente ao pico de espessura da camada branca é mais alta; (4) O início de formação da camada escura também se dá numa temperatura mais alta.

Esses fatos todos convergem para a hipótese de que nitretando-se com uma mistura rica em hidrogênio, a difusão do nitrogênio no interior da amostra diminui. Um fato conhecido na literatura [19 , 33] é que o hidrogênio pode agir como redutor das fases de nitretos, na superfície da amostra, fazendo com que estas evoluam para a fase $\alpha\text{-Fe}$. Outros efeitos decorrentes da porcentagem de hidrogênio na mistura gasosa são discutidos na seção 4.3 (Influência da Mistura Gasosa).

A fig. 4.10 mostra as medidas de microdureza de algumas amostras nitretadas nesse estudo. A 480°C (fig. 4.10-A) a camada de nitretos ainda é muito fina (menos que $5\mu\text{m}$) não sendo possível medir sua microdureza. Na amostra nitretada em 530°C (fig. 4.10 - B) só é possível a medida de microdureza da camada escura, com aproximadamente 400

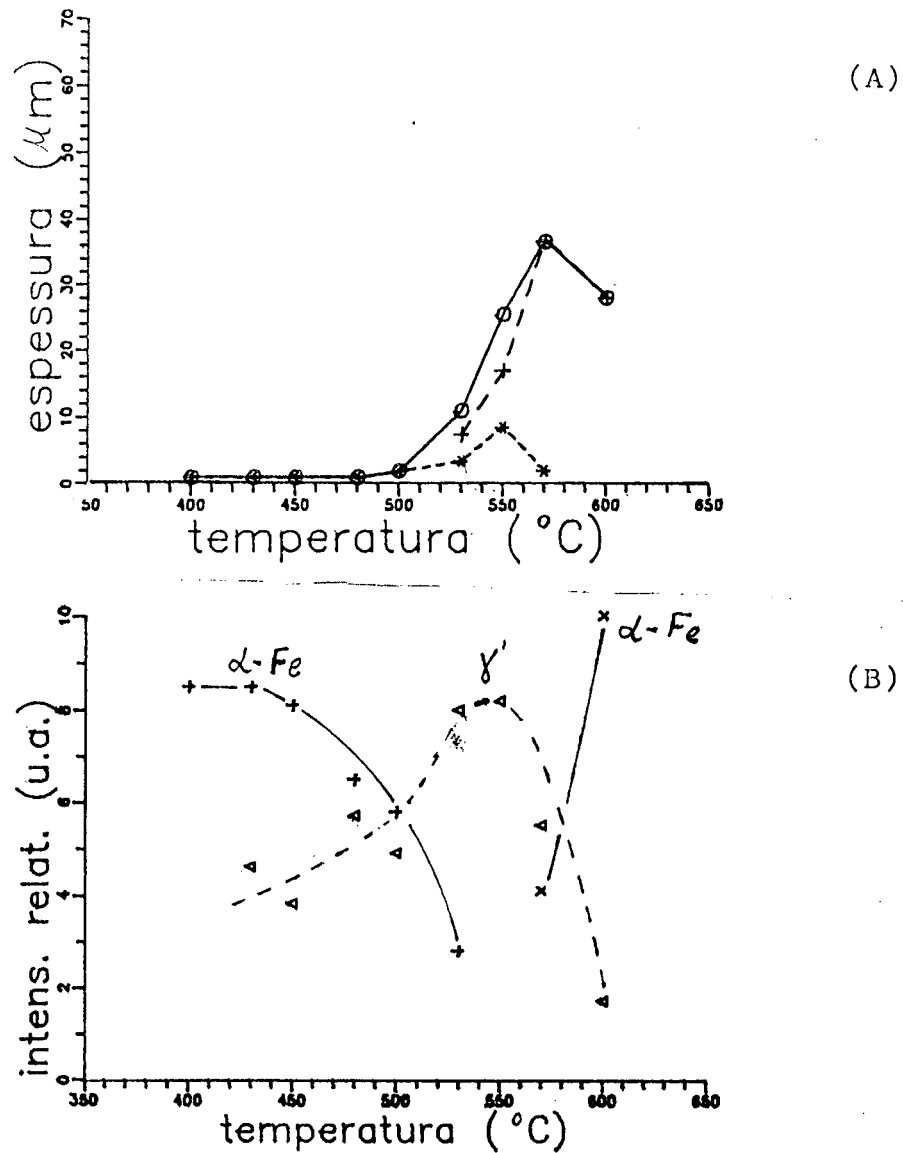


Figura 4.9: (A) Evolução da espessura da camada de nitretos em função da temperatura. (*) camada branca; (x) camada escura; (o) camada total. (B) Intensidade relativa das fases de nitretos. (x) alfa-Fe; (\triangle) fase γ' (Fe_4N) MISTURA: 20% N_2 + 80% H_2 ; TEMPO: 3h.

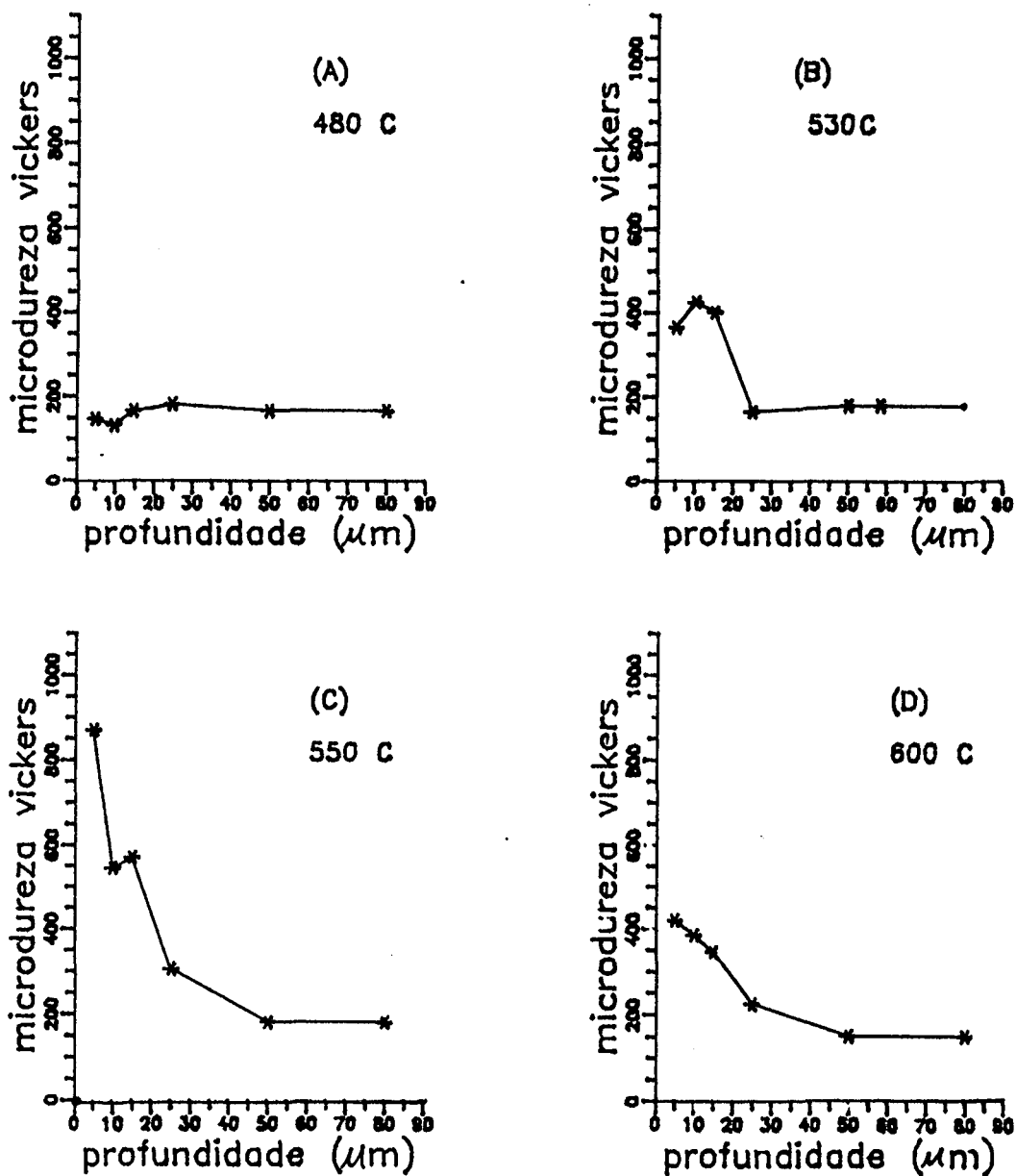


Figura 4.10: Perfil de microdureza de amostras nitretadas a 480 °C (A); 530°C (B); 550°C (C) e 600°C (D). MISTURA: 20% N₂ + 80% H₂.

Vickers, já que a camada branca (menor que $5\mu\text{m}$) é muito fina para essa medida. Na fig. 4.10-C mostra-se o perfil de microdureza da amostra nitretada a $550\text{ }^\circ\text{C}$. O ponto a $5\mu\text{m}$ da superfície, com 850 Vickers, corresponde a camada branca (de fase γ'). Os pontos a 10 e 15 μm da superfície, com aproximadamente 550 vickers, são correspondentes à camada escura. Finalmente, na fig. 4.10-D, mostra-se o perfil de microdureza de uma amostra nitretada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, onde os valores próximo à superfície são tipicamente de uma camada escura, com aproximadamente 400 Vickers. Observa-se que a microdureza da camada escura pode mudar de uma amostra para outra (fig. 4.10 B e C) ou variar com a profundidade em uma mesma amostra (fig. 4.10-D). Esta microdureza é tanto menor quanto menor for a taxa de N na amostra, ou seja, quanto menor for a proporção de γ' em relação ao $\alpha\text{-Fe}$, já que esta camada é uma mistura de γ' com $\alpha\text{-Fe}$.

4.1.3 Conclusão do Estudo da Influência da Temperatura de Nitretação .

Apresenta-se aqui um resumo dos principais resultados obtidos nesta seção e faz-se uma representação esquemática para a cinética de crescimento das camadas de nitretos em função da temperatura de nitretação .

A camada que aparece branca na metalografia é formada pela fase ϵ (Fe_{2-3}N) e/ou γ' (Fe_4N). A camada escura é uma mistura heterogênea da fase γ' (Fe_4N) com a fase nitroferrita, sendo portanto uma camada pobre em nitrogênio.

A microdureza da camada branca ultrapassa 800 Vickers e da camada escura gira em torno de 400 Vickers enquanto que a microdureza do aço 1020 não nitretado é de aproximadamente 200 Vickers.

Baixas Temperaturas de nitretação ($T < 500^{\circ}C$) favorecem a formação de camada branca. Altas temperaturas de nitretação ($T > 570^{\circ}C$) favorecem a formação de camada escura. Com o aumento da temperatura, a camada branca passa por um pico de espessura e depois decresce. Para $T > 570^{\circ}C$ só se observa, através do microscópio ótico, a formação de camada escura. Essa camada escura pode ser considerada como uma decomposição da camada branca pela difusão do nitrogênio para o interior da amostra.

Uma maior taxa de hidrogênio na mistura $N_2 - H_2$ eleva a temperatura correspondente ao pico de espessura da camada branca. O início de formação da camada escura também se dá numa temperatura maior quando a mistura é rica em hidrogênio.

Na fig. 4.11 faz-se uma representação esquemática, com base nas análises metalográfica e de difração de raios X, da cinética de crescimento das camadas de nitretos em função da temperatura. Supondo constante a chegada de nitrogênio (proveniente do plasma) na amostra e lembrando que a sua difusividade no interior da amostra aumenta com a temperatura então, aumentando-se a temperatura, a camada de nitretos deve aumentar de espessura com uma conseqüente diminuição em sua densidade de nitrogênio. Na seqüência da fig. 4.11 representam-se amostras nitretadas durante o mesmo intervalo de tempo e cujas temperaturas são $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. Sendo T_1 uma temperatura baixa (por exemplo $450^{\circ}C$) a difusão do nitrogênio na amostra ainda é

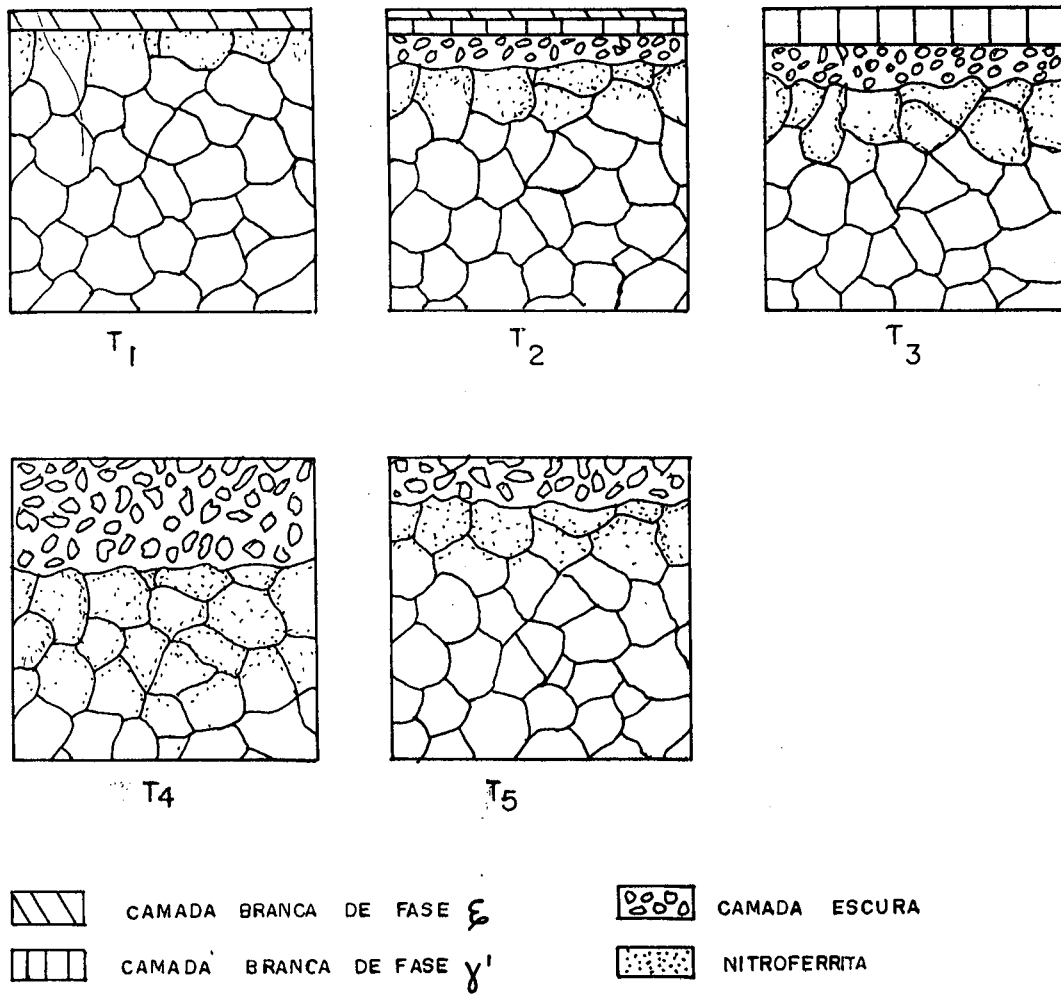


Figura 4.11: Representação esquemática da seqüência de formação das camadas de nitretos em função da temperatura.

pequena. Dessa maneira o nitrogênio que entra na amostra fica concentrado próximo à superfície formando uma fina camada branca de fase ϵ - $Fe_{2-3}N$. Se a nitretação é feita na temperatura T_2 (por exemplo $500\text{ }^\circ C$) a difusão de nitrogênio cresce, formando-se uma camada de nitretos mais espessa, composta por uma camada branca de fase ϵ na superfície, uma camada branca de fase γ' - Fe_4N logo abaixo e por fim uma camada escura que é pobre em nitrogênio. Sob a camada escura aparece uma zona pontilhada que representa nitrogênio em solução sólida. Observe na figura que, em T_2 a espessura total da camada é maior que em T_1 . Entretanto a espessura da camada branca de fase ϵ diminui devido a evolução desta fase para a fase γ' que é menos rica em nitrogênio e mais estável nesta temperatura. Em T_3 (por exemplo $530\text{ }^\circ C$) a fase ϵ torna-se instável e a difusão do nitrogênio no ferro cresce ainda mais, não sendo possível uma concentração de nitrogênio na superfície da amostra suficiente para formar uma camada de fase ϵ . Neste caso a camada mais superficial é uma camada branca de fase γ' e, logo abaixo, aparece uma camada escura e a zona de nitroferrita que aumentam de espessura. Em T_4 (por exemplo $570\text{ }^\circ C$) além do aumento da difusão do nitrogênio, a fase γ' passa para um estado metaestável. Nestas condições só é possível a formação de uma camada escura, que é espessa porém pobre em nitrogênio. Considerando agora T_5 como sendo uma temperatura maior que $590\text{ }^\circ C$ (por exemplo $600\text{ }^\circ C$), onde o sistema Fe-N muda sua estrutura cristalina de ccc para cfc, a difusividade do nitrogênio diminui bastante [32] e, conseqüentemente, a espessura da camada de nitretos deve ser menor. Isto pode ser visto na fig. 4.4-A onde a camada de nitretos é maior na amostra nitretada a $570\text{ }^\circ C$

do que a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mas, se a difusividade é menor em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, deveria haver uma maior concentração de nitrogênio próximo à superfície da amostra formando assim uma camada branca de fase ϵ ou γ' . Entretanto só se observa a formação de uma camada escura. Possivelmente isso ocorre porque em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ tanto a fase ϵ como a fase γ' são instáveis [19, 25]. Dessa forma, a densidade máxima de nitrogênio capaz de permanecer estável na amostra é aquela correspondente à máxima solubilidade (sem precipitação de nitretos), ou seja, 2.4% em peso (veja diagrama Fe-N pg. 30). No resfriamento a estrutura cristalina volta a ser ccc onde a solubilidade é muito baixa ($> 0.1\%$ em peso) e o nitrogênio em excesso precipita para $\gamma' - Fe_4N$ formando pequenos grãos numa matriz de $\alpha\text{-Fe}$ o que dá origem à camada escura (ou braunita).

4.2 Influência do Tempo de Nitretação .

Nesta seção são apresentados os resultados do estudo da influência do tempo de nitretação sobre a formação e características das camadas de nitretos. De forma análoga, são realizadas medidas de microdureza, espessura da camada e difração de raios X. São ensaiadas duas séries de amostras: uma a $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outra a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verifica-se assim, em diferentes temperaturas, a cinética de formação das camadas de nitretos em função do tempo de nitretação. Enquanto o tempo é o parâmetro variável, os demais parâmetros são fixos nas seguintes condições :

—Mistura gasosa: $80\% N_2 + 20\% H_2$

—Fluxo de gás: $0.3\text{ cm}^3/\text{s}$ (nas CNTP)

—Pressão : 3.0 torr

—Resfriamento : lento à vácuo

—Temperatura : $\begin{cases} 490^{\circ}C \\ 550^{\circ}C \end{cases}$

4.2.1 Evolução da Camada Nitretada em Função do Tempo a $T=490^{\circ}C$.

Nesta etapa são nitretadas amostras cujo tempo varia desde 0.5h até 12h à temperatura fixa de $490^{\circ}C$. Nesta temperatura já há formação de camada escura sob a camada branca, como visto anteriormente na **Influência da Temperatura na Mistura I** (seção 4.1.1). Dessa forma é possível estudar, também, a influência do tempo de nitretação na formação da camada escura. Na fig. 4.12 apresenta-se a metalografia de amostras nitretadas durante 0.5 h (A), 1.0 h (B), 5.0 h (C) e 12.0 h (D). A evolução das espessuras das camadas em função do tempo é apresentada na fig. 4.13-A. Observa-se que a camada branca cresce até 3.0 horas de nitretação e depois decresce lentamente até chegar a uma espessura da ordem de $2\mu m$ em 12 horas de nitretação. A camada total praticamente não varia de espessura para tempos de nitretação superiores a 1 hora. A camada escura tem um crescimento acentuado nas primeiras 1.5h de nitretação e depois permanece constante até 8.0h. Entre 8.0 e 12h observa-se um acréscimo na espessura da camada escura e um decréscimo na camada branca. Para tempos de nitretação menor que 3h, nesta temperatura, verifica-se uma certa dispersão nas medidas.

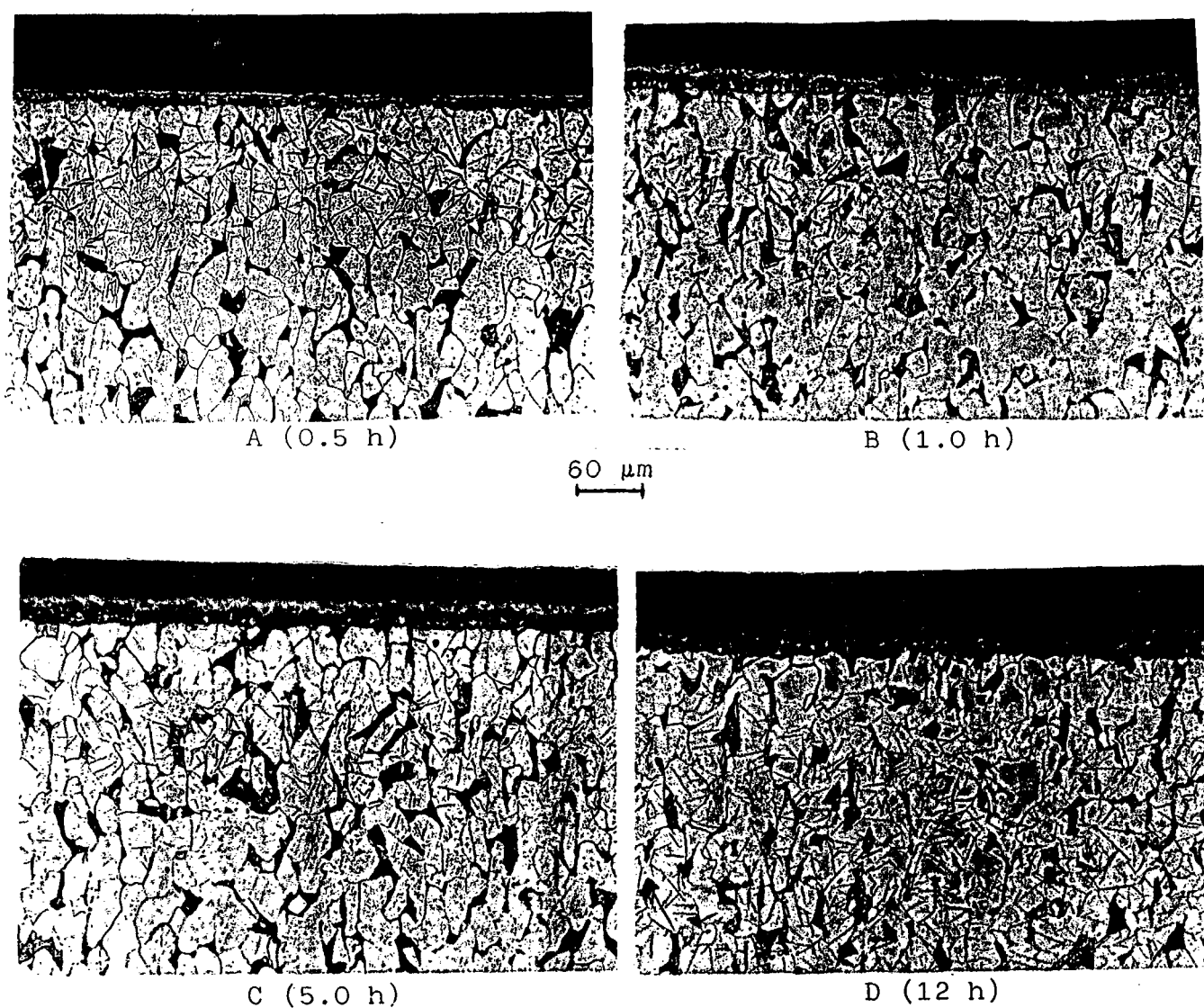


Figura 4.12: Metalografia de amostras nitretadas a $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mistura $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{H}_2$, em 0.5h (A), 1.0h (B), 5.0h (C) e 12h (D). Na parte superior de cada foto pode-se observar a camada de nitretos. (Ataque nital 2%) (200 X).

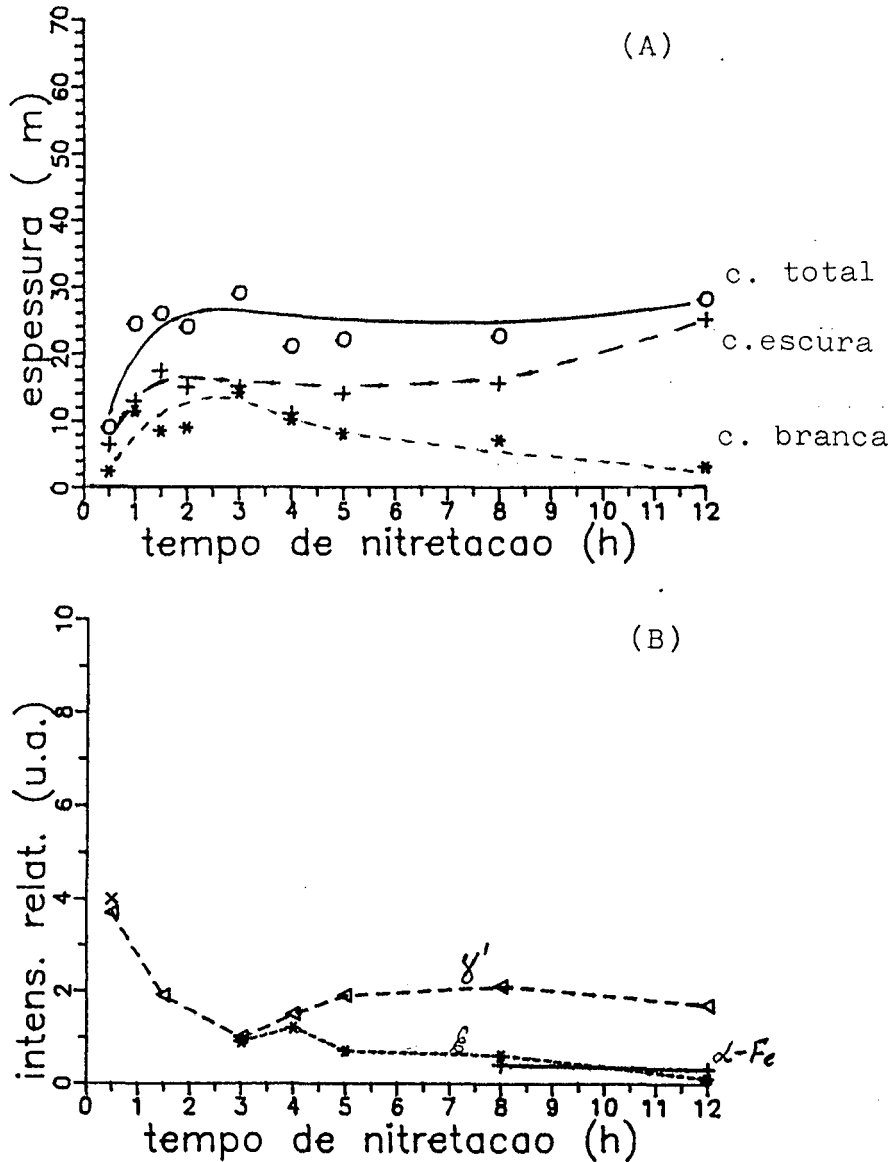


Figura 4.13: (A): Evolução da espessura da camada de nitretos em função do tempo de nitretação. (*)camada branca; (+)camada escura; (o)camada total. (B): Intensidade relativa das fases de nitreto. (x) α -Fe; (*) ϵ ($Fe_{2-3}N$); (∇) γ' (Fe_4N). MIST.: 80% N_2 + 20% H_2 ; TEMP.: 490°C .

Essa dispersão pode estar relacionadas a pequenas oscilações na temperatura, durante o processo, provocando a transição camada branca/camada escura, já que em torno de $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ essa transformação é intensa, como visto na seção anterior.

A fig. 4.13-B mostra a intensidade das fases de nitretos (obtido pela quantificação da raia de difração de Bragg mais intensa para cada uma das fases presentes) em função do tempo de nitretação, para $T=490\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se que há formação tanto de fase ϵ como de fase γ' . A fase ϵ , que é rica em N, aparentemente tem intensidade máxima entre 3 e 4h, diminuindo para tempos superiores a estes. A fase γ' , que tem um teor de nitrogênio menor, estabiliza-se para amostras com tempo de nitretação acima de 4h. É interessante observar neste gráfico que, entre 8 e 12h, aparecem raias do alfa-Fe (de relativamente baixa intensidade) juntamente com γ' o que novamente caracteriza a camada escura como uma zona de decomposição.

A fig. 4.14 mostra a microdureza de amostras nitretadas em 1h, 5h e 12h. Nos gráficos 4.14 A e B, a primeira medida não deve ser considerada por ter sido feita muito próximo à superfície, dando resultados incorretos devido a fenômenos de deslizamento de grãos superficiais ao se fazer a impressão com a ponteira de diamante, conforme comentado na pg. 44. Na fig. 4.14-B, o ponto a $10\mu\text{m}$ da superfície, que indica 870 Vickers, corresponde à camada branca conforme pode-se observar na fig. 4.12-C. Na fig. 4.14-C, as medidas indicam uma microdureza de aproximadamente 600 Vicker entre 5 e $30\mu\text{m}$. Isto corresponde a uma camada escura homogênea com alta proporção da fase γ' em relação a $\alpha\text{-Fe}$ (ou nitroferrita), como pode-se observar na figura 4.13-B.

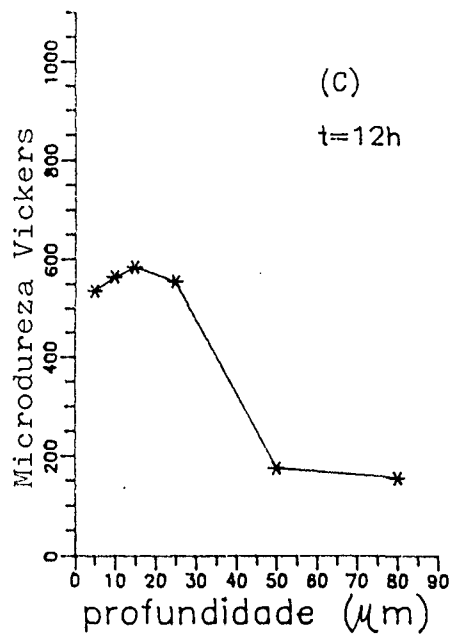
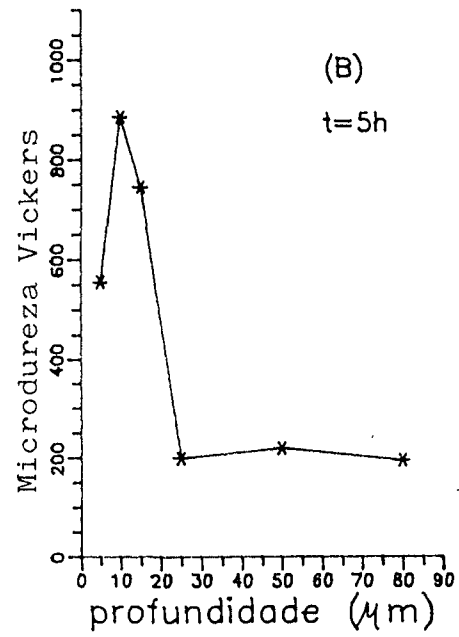
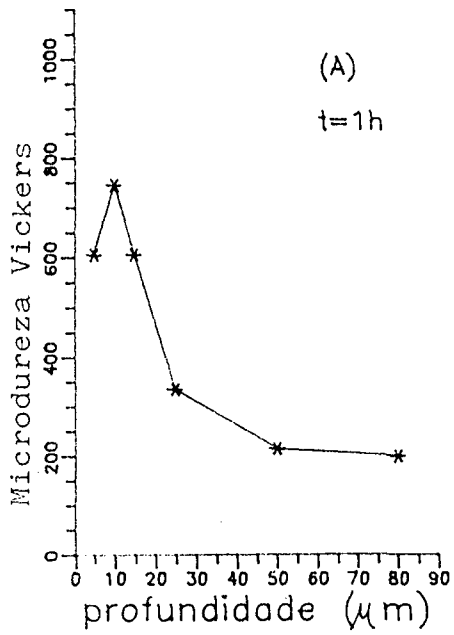


Figura 4.14: Perfil de microdureza de amostras nitretadas em 1.0h (A), 5h (B) e 12h (C), a $490^{\circ}C$ ($Q=25g$).

4.2.2 Evolução da Camada Nitretada em Função do Tempo a $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nesta seção são estudadas amostras cujos tempos de tratamento variam desde 0.25 horas até 8.0 horas de nitretação, a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi observado na seção 4.1.1, que há formação de camada escura bastante espessa em amostras nitretadas nesta temperatura. A fig. 4.15 mostra a metalografia de amostras nitretadas em 0.25h (A), 1.0h (B), 2.0h (C) e 5.0h (D), onde pode-se observar a formação de camada escura em todas amostras.

Na fig. 4.16-A mostra-se a evolução da espessura da camada de nitretos em função do tempo de nitretação. A espessura total da camada atinge um valor de aproximadamente $60\text{ }\mu\text{m}$ em 2h de nitretação, mantendo-se nesse patamar para tempos superiores a este. A camada branca passa por um máximo em 2h de nitretação, diminuindo a partir daí até que, acima de 5h, só se observa, através de microscopia ótica, uma camada escura. Na análise de raios X (fig. 4.16-B) não foi detectada a formação da fase ϵ , resultado este compatível com o estudo da **Influência da Temperatura na Mistura I** (seção 4.1.1) para temperaturas da ordem de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quanto à microdureza (fig. 4.17), vê-se novamente que a camada branca apresenta os maiores índices Vickers. Na amostra nitretada durante 0.25h a camada de nitretos vista pela metalografia não é homogênea, dando valores intermediários de microdureza. Para $t=1\text{h}$ (fig. 4.17-B) a microdureza superficial ficou próximo a 900 Vickers nos primeiros $15\text{ }\mu\text{m}$, que é a região de camada branca e fase γ' conforme figuras 4.16-A e B respectivamente.

Comparando-se esta sub-seção com a anterior (Evolução da Camada Nitretada em

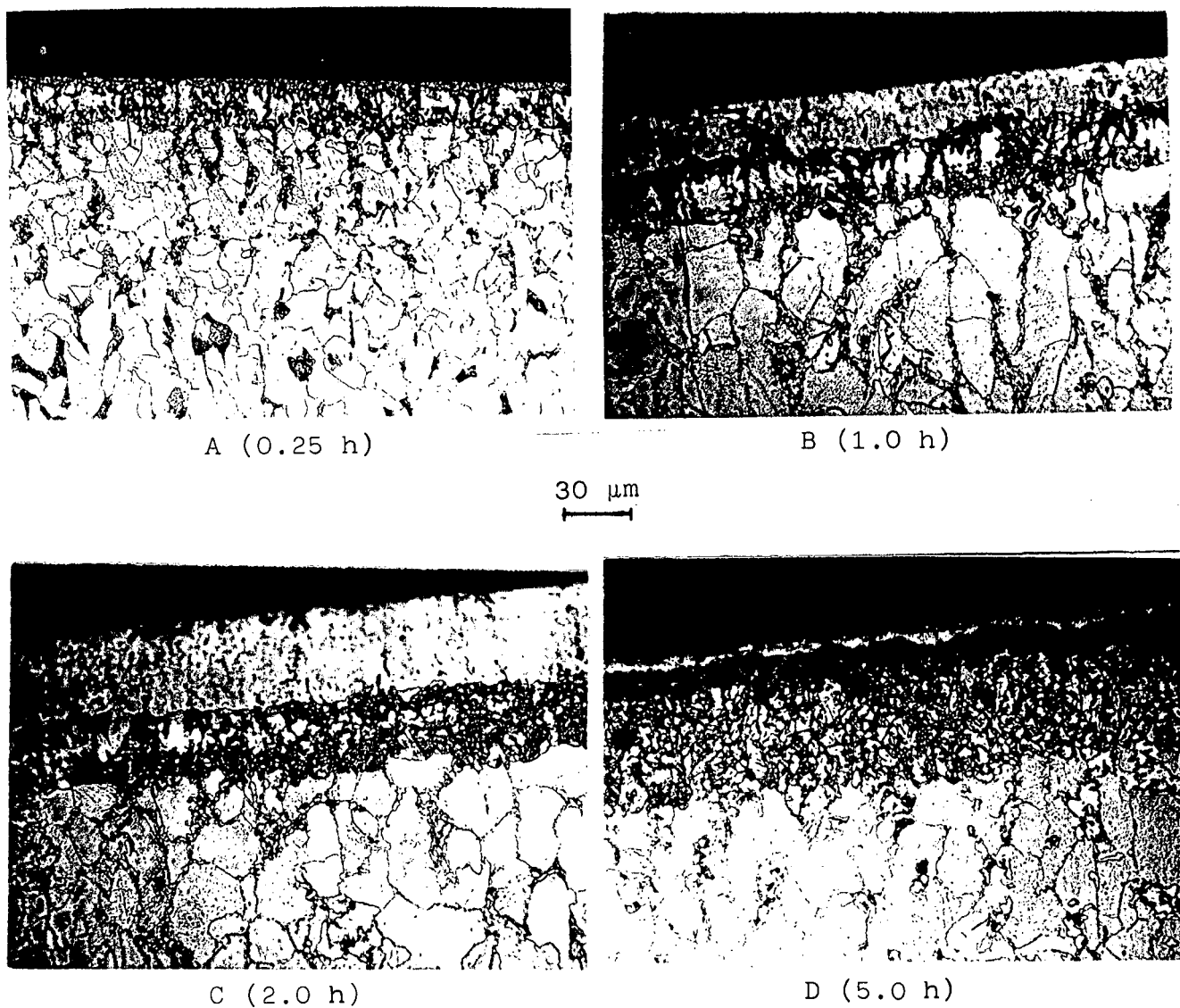


Figura 4.15: Metalografia de amostras nitretadas em 0.25h (A), 1.0h (B), 2.0h (C) e 5.0h (D). TEMPERATURA: 550°C ; MISTURA: 80% N₂ + 20% H₂ . (Ataque nital 2%) (400X).

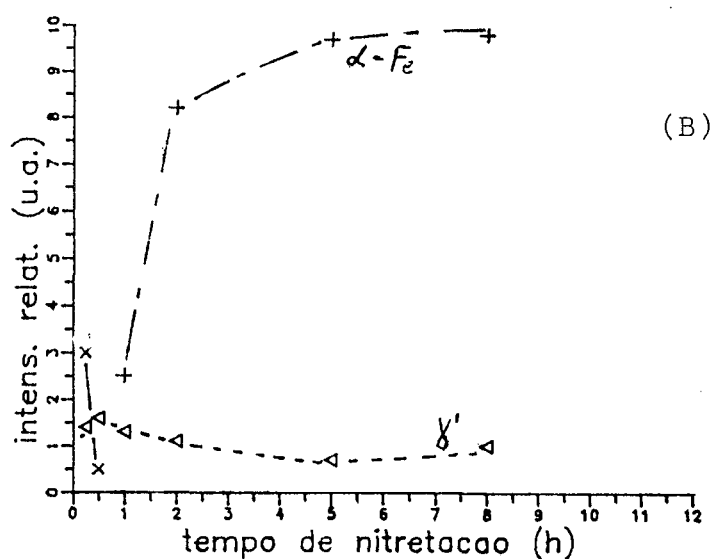
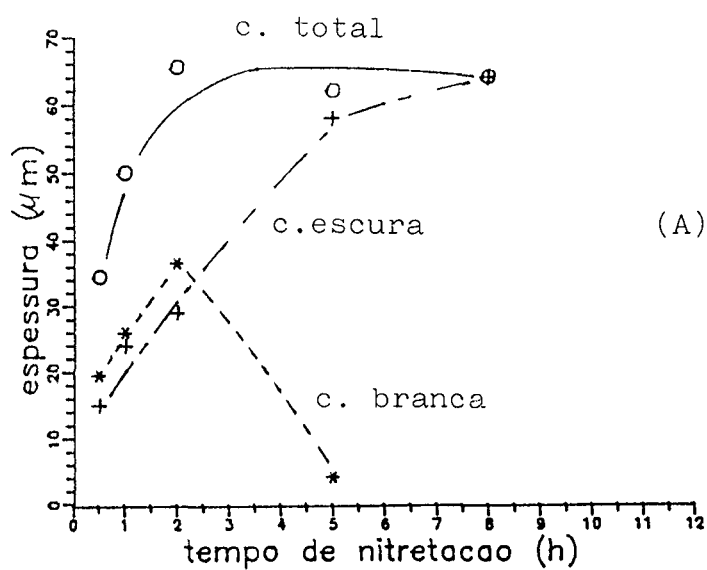


Figura 4.16: (A) Evolução da espessura da camada de nitretos em função do tempo de nitretação. (*) camada branca; (+) camada escura; (o) camada total. (B) Intensidade relativa das fases de nitretos. (x) $\alpha\text{-Fe}$; (\triangleleft) γ' . TEMPERATURA: 550°C ; MISTURA: $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{H}_2$.

Tabela 4.4: Tempo para se atingir a espessura máxima da camada branca nas temperaturas de 490 °C e 550 °C .

TEMPERATURA	Camada branca	
	fase	espessura máx.
490 °C	$\epsilon + \gamma'$	12 μ m em t=3h
550 °C	γ'	36 μ m em t=2h

função do Tempo a 490 °C) pode-se observar o seguinte: Em ambos a camada branca passa por um pico de espessura e depois decresce, evoluindo para uma camada escura. Na temperatura mais baixa (490 °C) o tempo para se atingir o pico de espessura da camada branca é maior que no caso da temperatura mais alta (550 °C) conforme pode-se observar na tabela 4.4.

Observa-se também que a evolução da camada branca para camada escura, a partir do pico de espessura, é lento quando a temperatura é baixa (490°C) e mais rápido no caso da temperatura maior (550°C). Isso é uma decorrência direta da maior difusividade do nitrogênio na temperatura de 550 °C .

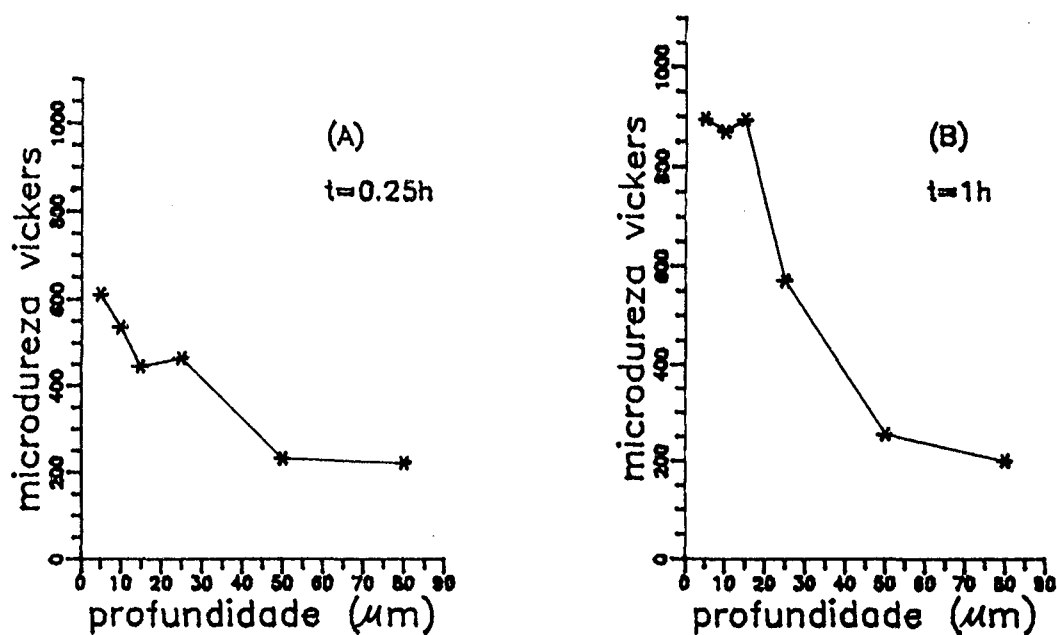


Figura 4.17: Perfil de microdureza de amostras nitretadas em 0.25h (A) e 1.0h (B).
TEMPERATURA: $550^{\circ}C$; MISTURA: 80% N_2 + 20% H_2 .

4.2.3 Conclusão do Estudo da Influência do Tempo de Nitretação .

Como na conclusão da seção anterior, apresenta-se aqui um resumo dos principais resultados e faz-se uma representação esquemática da cinética de crescimento das camadas de nitretos em função do tempo de nitretação . Os principais resultados observados são:

- Para tempos de nitretação muito curtos ($t=15$ min.) a camada de nitretos é não homogênea, com precipitação de nitretos nos contornos de grão da matriz.
- Com o tempo de nitretação , há formação de uma camada branca que atinge um pico de espessura e depois evolui para uma camada escura.
- Longos tempos de nitretação favorecem a formação de camada escura porém existe

um tempo mínimo para que se forme a camada branca na superfície. O tempo entre a máxima formação da camada branca e sua evolução para camada escura, a uma temperatura de $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, é entre 3h e 12h de nitretação iônica. Para uma temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ esse tempo é entre 2 e 5h de nitretação .

- A microdureza da camada branca ficou novamente em torno de 800 Vickers. Essa microdureza diminui a medida que a camada branca vai evoluindo para camada escura (γ' + nitroferrita). Ela é tanto menor quanto menor for a proporção de γ' em relação a nitroferrita.

Com base nos resultados obtidos nesta seção , é feita uma representação esquemática, na fig. 4.18, da evolução das camadas de nitretos em função do tempo de nitretação. Nesta figura, supõe-se que os tempos de nitretação são $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6$. Em t_1 , início do tratamento de nitretação iônica, a concentração de nitrogênio na amostra ainda é baixa, não havendo precipitação de nitretos. Assim há uma difusão de nitrogênio relativamente alta, principalmente através dos contornos de grão . Em t_2 , com maior concentração de nitrogênio na amostra, já existem pontos de nucleação da fase γ' , com a formação de uma fina camada branca próximo à superfície e também uma região escura (γ' + nitroferrita) nos contornos de grão da matriz. Com o tempo, essas regiões de precipitados γ' crescem devido a entrada de nitrogênio proveniente do plasma que se difunde para estes. No tempo t_3 já se tem uma camada homogênea de fase γ' (camada branca) que cobre toda superfície da amostra. Abaixo da camada branca aparece também uma camada escura (γ' + nitroferrita) e uma zona de nitroferrita (zona

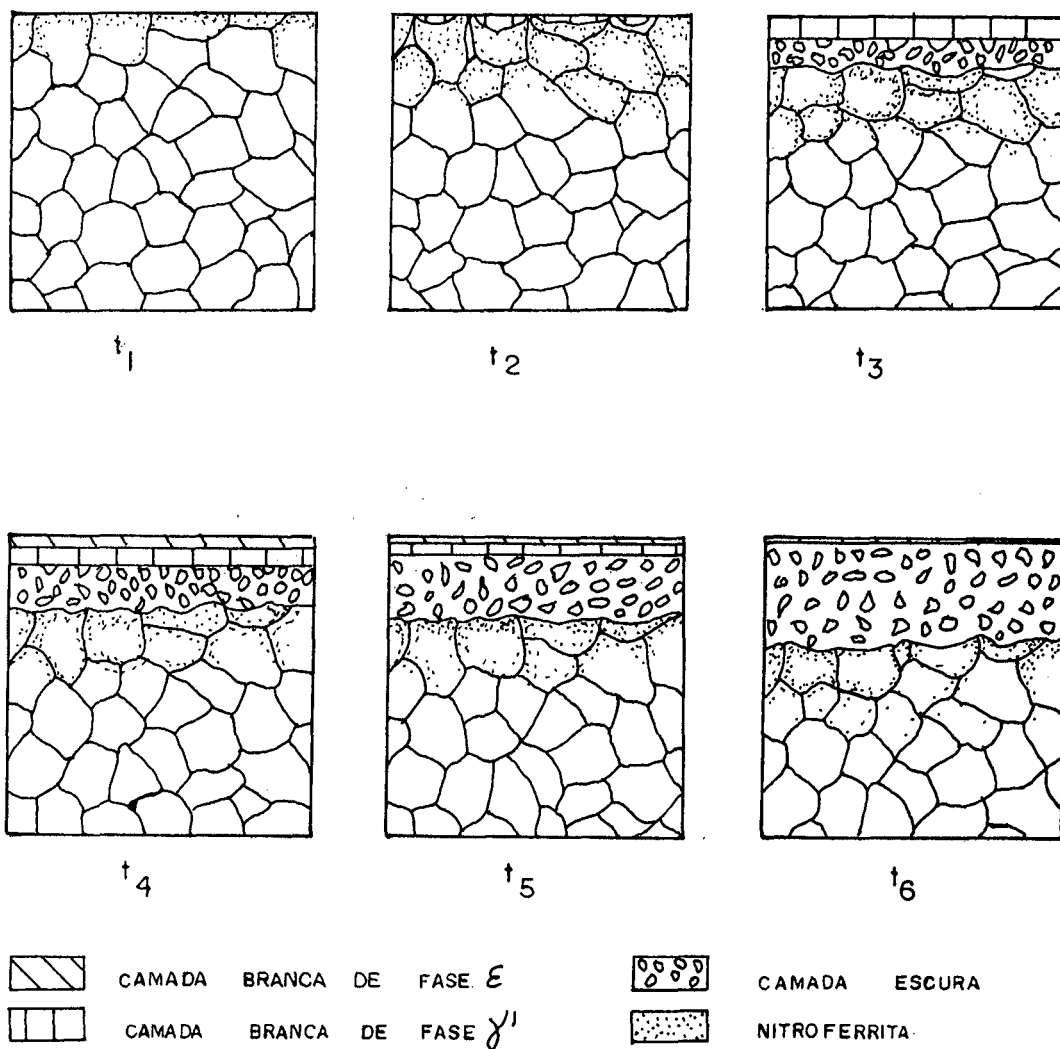


Figura 4.18: Representação esquemática da seqüência de formação das camadas de nitretos em função do tempo de nitretação .

pontilhada). Com a formação de uma camada homogênea de fase γ' , a passagem de nitrogênio da interface plasma/superfície para o interior da amostra deve diminuir pois a difusividade do nitrogênio através da fase γ' (fcc) é menor do que na nitroferrita (bcc). Assim os átomos de nitrogênio ficam mais concentrados na superfície, o que propicia a nucleação da fase ϵ que é uma fase rica em nitrogênio. Esse estágio está representado por t_4 na figura 4.18 onde há uma camada de fase ϵ na parte superior, uma camada intermediária de fase γ' e abaixo uma camada escura. Com a formação desta camada de fase ϵ na superfície da amostra, atinge-se um equilíbrio quanto à entrada e saída de nitrogênio na região de interação plasma/superfície para as condições termodinâmicas de trabalho. Entretanto a difusão a partir das camadas de nitretos mais internas, para o interior da amostra, continua devido ao gradiente de concentração de nitrogênio. Então, a partir de t_4 , deve haver um aumento de espessura da camada escura em decorrência de uma diminuição de espessura da camada branca (fase ϵ e γ'). Em t_5 a camada escura já é grande e a camada branca pequena. Finalmente, em t_6 , aparece uma espessa camada escura e uma zona de nitroferrita. Entretanto permanece uma fina camada branca de fase ϵ que continua sendo formada pela interação plasma-superfície. Essa suposição é compatível com a figura 4.13, para $t=12h$, que indica uma fina camada branca na superfície e uma extensa camada escura logo abaixo.

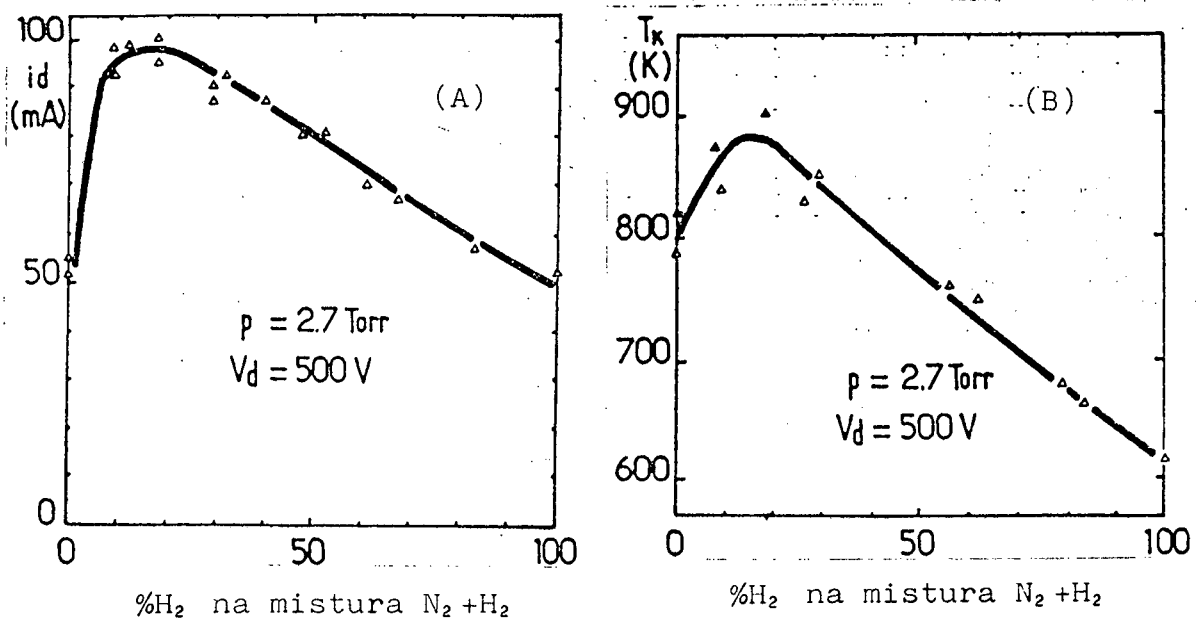


Figura 4.19: (A) Influência da taxa de hidrogênio na intensidade de corrente da descarga. (B) - Influência da taxa de hidrogênio na temperatura da amostra (reproduzido de Petitjean [6]).

4.3 Influência da Mistura Gasosa $N_2 + H_2$.

Já é conhecido que o hidrogênio tem grande influência na formação e composição de espécies ativas no plasma [6, 7], porém pouco se sabe sobre sua influência nas camadas de depósito de nitretos na amostra. Um fator importante influenciado pela porcentagem de hidrogênio usado na mistura $N_2 + H_2$ é a reatividade e estabilidade do plasma. Na fig. 4.19-A mostra-se a influência do hidrogênio na intensidade da corrente elétrica na descarga, para tensão e pressão constantes [6]. Pode-se ver que a maior intensidade de corrente se dá entre 10 e 20% de H_2 . Na fig. 4.19-B tem-se, para as mesmas condições de

pressão e tensão, a temperatura da amostra em função da % H_2 . A maior temperatura também se dá entre 10 e 20 % H_2 onde a corrente é mais alta, o que significa maior grau de ionização no plasma e portanto mais íons bombardeando a amostra.

Neste experimento, para verificação dos efeitos do hidrogênio na formação e evolução das camadas de nitretos, o tratamento é feito à temperatura de $480^\circ C$, na qual há formação de camada branca para a mistura 80% N_2 + 20% H_2 (fig.4.4). Variando-se a mistura N_2/H_2 no plasma, avalia-se a evolução das camadas de nitretos com base em sua micrografia e fase formada. Os outros parâmetros de nitretação são :

- tempo de descarga : 1h.
- fluxo : 320 cm^3/s (nas CNTP).
- pressão : 3 torr.
- resfriamento : lento a vácuo.

A fig. 4.20-A mostra o gráfico da evolução da espessura da camada em função da porcentagem de nitrogênio na mistura $N_2 + H_2$.

Entre 90 e 95% de nitrogênio, tanto a espessura da camada branca como da camada escura crescem muito rapidamente. De 95 a 100 % de N_2 a camada branca praticamente não varia, enquanto que a camada escura sofre um acréscimo de espessura. Observa-se também, na fig 4.20-B, que a fase ϵ aumenta de intensidade para misturas ricas em N_2 . Isto mostra que, quando a proporção de N_2 se aproxima de 100%, aumenta a densidade de N próximo à superfície da amostra, aumentando o gradiente de concentração entre a superfície e o centro. Pela primeira lei de Fick, $J_N = -D \text{ Grad } N$ (seção 3.5), isso

contribui para um maior fluxo de nitrogênio para o interior da amostra, formando uma camada de nitretos mais espessa, o que é verificado experimentalmente (fig. 4.20-A). Outro fator que deve influenciar na difusão do nitrogênio e formação das camadas de nitretos é a presença de hidrogênio na rede cristalina do ferro. Aparentemente o H dificulta a difusão do N tendo em vista que, quando a nitretação é feita com misturas ricas em H_2 , só há formação de uma fina camada branca de fase γ' e não há formação de camada escura. Por último, deve-se lembrar que o hidrogênio atômico pode atuar como redutor das fases de nitretos [13]. Como há nitrogênio atômico formado no plasma, estes podem reduzir algumas fases de nitretos formadas na superfície da amostra. Observe na fig. 4.20-B que só há formação de fase ϵ (que é rica em nitrogênio) quando $H_2 < 10\%$.

Outro fato observado é que a maior corrente ocorre para 20% de H_2 na mistura gasosa (fig. 4.19-A) e, por outro lado, a fase ϵ (rica em nitrogênio) é favorecida para misturas com $[H_2] < 5\%$. Então os íons não devem ser os principais responsáveis pela nitretação, concordando com medidas feitas por Tibbetts [11]. Em suas experiências Tibbetts impede que os íons cheguem no catodo (amostra) pela ação de uma rede polarizada positivamente localizada próximo ao catodo. Ele não observou nenhuma mudança na espessura das camadas de nitretos em relação àquelas da nitretação iônica normal (sem a presença da rede polarizada).

Nas medidas de microdureza de microdureza encontrou-se o melhor resultado para amostras nitretadas com a mistura 95% N_2 + 5% H_2 (fig. 4.21-B), onde a microdureza chegou a aproximadamente 1000 Vickers, próximo à superfície. Este fato, provavel-

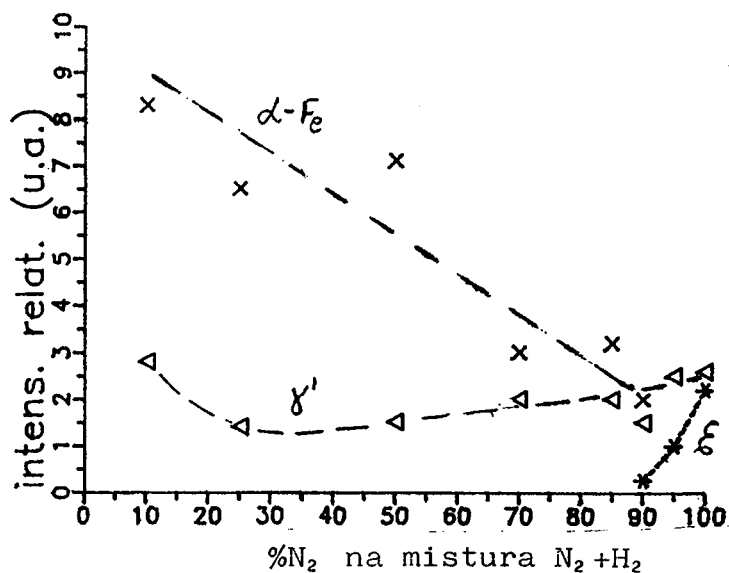
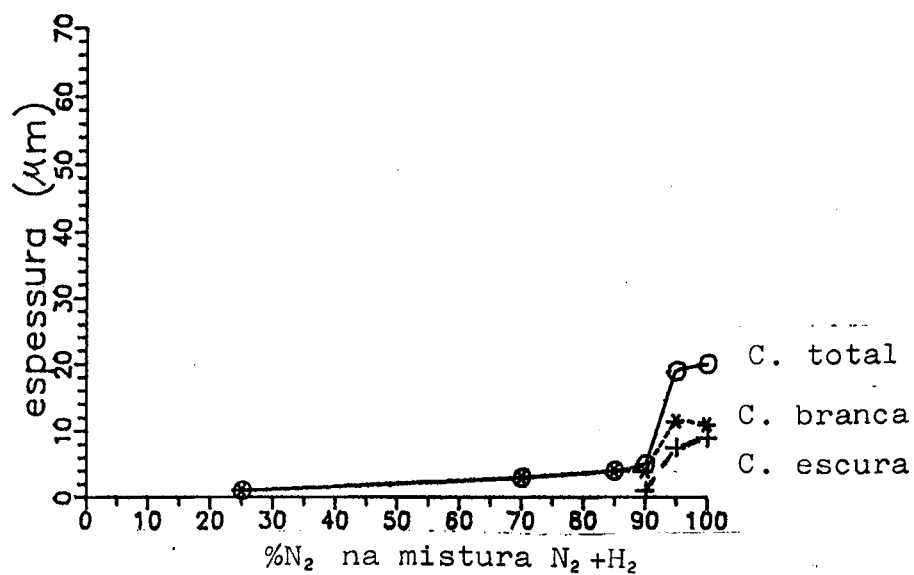


Figura 4.20: (A) Evolução da espessura da camada com a porcentagem de nitrogênio usado na mistura $N_2 + H_2$. (*) - camada branca; (+) - camada escura; (o) - camada total. (B) Intensidade relativa das fases de nitretos. (x) - α -Fe; (*) - ϵ ; (Δ) - γ' . TEMPERAT.: $480^\circ C$; TEMPO: 1h.

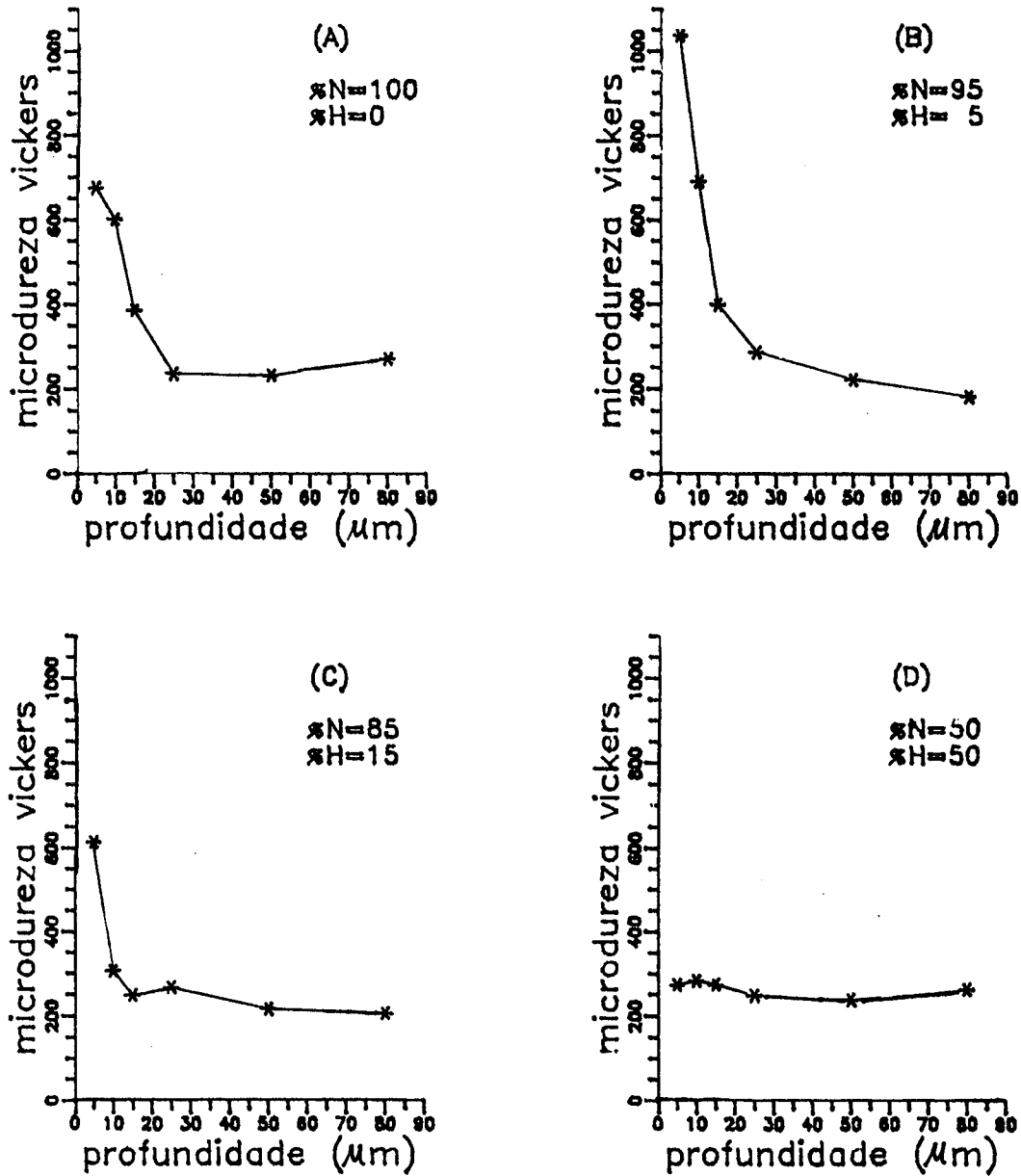


Figura 4.21: Perfil de microdureza de amostras nitretadas com diferentes porcentagens de nitrogênio na mistura $N_2 - H_2$, a $480^\circ C$ e 1.0h de nitretação .

mente, está ligado à melhor formação da camada branca para estas condições de tratamento.

4.3.1 Conclusão da Influência da Mistura Gasosa $N_2 + H_2$.

Como conclusão desta seção pode-se citar as seguintes observações :

- Na nitretação iônica feita a $480\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h, misturas N_2/H_2 com $H_2 > 10\%$, formam somente camada branca de fase γ' com espessura relativamente pequena, ou seja, o hidrogênio diminui a espessura da camada branca e inibe a formação de camada escura.

- Quando a taxa de H_2 é menor que 10%, há um grande crescimento da camada branca e sob esta há formação de camada escura. Essa camada branca pode conter, além da fase γ' , a fase ϵ que é rica em nitrogênio.

Conclui-se então que o hidrogênio interfere tanto na difusão do nitrogênio para o interior da amostra como na formação da fase ϵ na superfície. A inibição da formação da fase ϵ pode ser pela ação redutora do hidrogênio atômico formado no plasma. Já, no interior da amostra, o hidrogênio aparentemente diminui a difusão do nitrogênio, entretanto pouco se sabe a esse respeito.

A adição de 5% de H_2 na mistura proporciona uma melhor estabilidade ao plasma e melhor microdureza próximo à superfície além de possibilitar a eliminação de pequenas

porcentagens de oxigênio porventura presentes no reator.

Com base nos resultados experimentais aqui apresentado pode-se concluir que a melhor mistura para nitretação do aço 1020 é a de $[95\%N_2 + 5\%H_2]$. Este resultado contrasta com o da literatura, onde a maioria dos autores [1,...,5] usam as proporções de $[75\%N_2 + 25\%H_2]$ e $[25\%N_2 + 75\%H_2]$. Porém concorda com resultados recentes de Metin e Inal [8] que também obtiveram camadas mais espessas com nitrogênio puro.

CONCLUSÃO

Como foram feitas conclusões ao final de cada seção do capítulo 4, faz-se aqui, como conclusão geral, um resumo relacionando as principais conclusões obtidas nessas seções.

A microdureza da camada de nitretos, formada na superfície de uma amostra de aço 1020 nitretada ionicamente, é em torno 800 Vickers, ou seja, quatro vezes maior que a microdureza da matriz.

Sob o ponto de vista de micrografia, pode haver formação de duas camadas distintas: uma camada branca e outra escura. A camada branca é formada pelas fases $\gamma' - Fe_4N$ (hc) e/ou $\epsilon - Fe_{2-3}N$ (cfc). A camada escura é formada por uma mistura de finas partículas de fase γ' e nitroferrita. A sua formação depende das condições de nitretação tais como temperatura, tempo de tratamento e composição gasosa N_2/H_2 do plasma. Ela pode ser considerada como uma zona de decomposição da camada branca, formando-se sempre abaixo desta.

A microdureza da camada branca é aproximadamente constante, oscilando entre 800 e 900 Vickers. A microdureza da camada escura é proporcional à quantidade de fase γ' presente na mistura $\gamma' +$ nitroferrita, podendo variar entre 300 e 700 Vickers.

Baixas temperaturas de nitretação iônica do aço 1020 ($T < 490^\circ C$) favorecem a formação de camada branca. Altas temperaturas de nitretação ($T > 570^\circ C$) favorecem a formação de camada escura. Temperaturas intermediárias ($490^\circ C \leq T \leq 570^\circ C$) formam uma camada branca na superfície e uma camada escura logo abaixo. A formação

de camada branca em baixas temperaturas está diretamente relacionada à baixa difusividade do nitrogênio, na estrutura cristalina do ferro, e à estabilidade das fases ϵ e γ' para essas baixas temperaturas. Aumentando-se a temperatura, a difusividade do nitrogênio cresce e a estabilidade dos nitretos diminui, formando uma camada de nitretos mais espessa porém mais pobre em nitrogênio, que é a camada escura.

A influência do tempo, na evolução das camadas de nitretos, é menos intensa que a influência da temperatura. Inicialmente forma-se uma camada de nitretos na superfície da amostra, pela interação plasma/superfície, e o crescimento desta camada deve se dar pela difusão do nitrogênio para o interior da amostra, a partir desta camada formada. Mesmo em temperaturas relativamente baixas, onde é possível a formação de camada branca, longos tempos de nitretação favorecem a formação de camada escura, porém existe um tempo mínimo para que se forme a camada branca na superfície. O tempo entre a máxima formação de camada branca e sua evolução para camada escura, em uma temperatura de 490°C , é entre 3 e 12h de nitretação iônica. Para uma temperatura de 550°C esse tempo é entre 2 e 5h de nitretação .

A taxa de hidrogênio na mistura N_2/H_2 , no plasma, tem grande influência na evolução das camadas de nitretos. Para a temperatura de nitretação de 480°C , uma taxa de H_2 maior que 20% impede a formação de camada escura sob a camada branca e impede também a formação da fase ϵ . Forma-se somente uma camada branca de fase γ' . Com uma taxa de H_2 menor que 20%, começa a formação de camada escura sob a camada branca e, para uma taxa de H_2 menor que 10%, a formação de camada escura já é

intensa e há também formação de fase ϵ na superfície da amostra. Então, o hidrogênio interfere tanto na difusão do nitrogênio para o interior da amostra, a partir da camada de nitretos, como na formação das fases de nitretos na superfície (redução da fase ϵ).

Bibliografia

- [1] Rembegs W. - Fundamentals, Applications and Economical Considerations of Plasma Nitridings, ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15-17 September 1986, pg. 189-198.
- [2] Spalvins T. - Tribological and Microstructural Characteristics of Ion-Nitrided Steels ; Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, CA, USA, April 18-22 1983, pg. 157-163.
- [3] Jindal P. C. - Ion Nitriding of Steels, J. Vac. Sci. Technol. vol.15, N°2, March/April 1987, pg. 313-317.
- [4] Robino C. V. and Inal O. T. - Ion Nitriding and Behaviour of Several Low Alloy Steels, Materials Science and Engineering, 59 (1983), pg. 79-90.
- [5] Béjar M. A. , Bacon R. C. y Requena R. - Nitruración Ionica de Aceros, IX Congresso Brasileiro de Eng. Mecânica, Florianópolis SC, Brasil, Dezembro de 1987, pg. 1093-1096.
- [6] Petitjean L. - Rapport L.P. 198 - Octobre 1982, Orsay, France.
- [7] Hudis M. - Study of Ion Nitriding, J. Appl. Phys., Vol. 44, April 1983, pg. 1489-1496.
- [8] Metin E. , Inal O. T. - Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding, Journal of Materials Science 22 (1987), pg. 2783-2788.
- [9] Chapman B. - Glow Discharge Processes, Copyright 1980 by John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [10] Spalvins T. - Plasma Assisted Surface Coating/Modification Process: An Emerging Technology; ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15-17 September 1986, pg. 1-8.

- [11] Tibbets G. G. - Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding. *J. Appl. Physics*, vol. 45, N°11, No.1974, pg. 5072 - 5073.
- [12] Michel H. , Foos M., Gantois M. - Metallurgical Characterization of Plasma Induced ϵ -iron Carbonitrid Layers. ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15-17 September 1986, pg. 117-126.
- [13] Ricard A. , Marchand J. L., Michel H., Gantois M. - Emission Spectroscopy of $N_2 - H_2$ d.c. Discharge for Metal Surface Nitriding. ASM International Conference, Cleveland/Ohio/USA, 15-17 September 1986, pg. 53-60.
- [14] Polissage Electrolytique et Chimiques des Metaux au Laboratoire et dans L'Industrie.
- [15] Hansen - Metallurgy and Metallurgical Engineering Series. - Second Edition - McGraw-Hill Book Company - New York, Toronto, London.
- [16] Padilha A. F., Ambrosio F. - Técnicas de Análise Microestrutural, Editora Hemus, pg. 163-183.
- [17] Jack, K. H. - Proc. Roy Soc. A, 1948, 195: 34-40 (in Michel A. - Pascal, *Tratée de Chimie Inorganique*)
- [18] Jack, K. H. - Proc. Roy Soc. A 208, 216 (1951) (in Michel A. - Pascal, *Tratée de Chimie Inorganique*)
- [19] Michel A. - Pascal, *Tratée de Chimie Inorganique*, Pg. 798-809.
- [20] Santos C. A. - Tese de Doutorado - UFRGS - 1984 Porto Alegre RS.
- [21] Van Vlack L. H.- *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais* - Ed. Campus - 4 edição - 1984
- [22] Leslie W. C. - *The Physical Metallurgy of Steels*, Mc Graw-Hill Book Company 1981, pg. 68-104
- [23] Fasika E. J. and Wagemblast H. - *Trans AIME* , 239, 1818 (1967). (in Leslie W. C. - *The Physical Metallurgy of Steels*, Mc Graw-Hill Book Company 1981)
- [24] Wriedt H. A. and Zwell L. - *Trans AIME* , 1242 , (1962) (in Leslie W. C. - *The Physical Metallurgy of Steels*, Mc Graw-Hill Book Company 1981)

- [25] Juza R. - Nitrides of Metals of the First Transition Series. *Advances in Inorganic Chemistry*, vol.9 , pg. 81-131, H.J. Emeléus 1966.
- [26] Jack, K. H. - The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides. - *Acta Cryst.* (1952). 5, 404 - 441.
- [27] Kittel C. - *Introdução à Física do Estado Sólido* - Editora Guanabara Dois RJ - 5 edição - 1978
- [28] Reed Hill R. E. - *Princípios de Metalurgia Física* Ed. Guanabara Dois, pg. 321-386.
- [29] Shewmon P. G. - *Difusion in Solids*, McGraw-Hill Book Company, New York, pg. 1-32.
- [30] Michel H. - *Interaction Plasmas Froids-Matériaux* - Laboratoire de Génie Métallurgique (CNRS-UA 159, LSG2M), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, F - 54042 Nancy Cedex, France.
- [31] Brand A., Souza A. R. and Muzart J. L. R. - Note on the Temperature Measurements in Surface Treatment Reactors Using the Spectroscopic Method , *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990) 1334-1335.
- [32] Eckstein - *Wärmebehandlung von stahl*, Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie -Leipzig.
- [33] Ohlweiler O. A. - *Química Inorgânica*, vol. II, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1973, pg. 613-637.