

KEILA CHRISTINA KLEINJOHANN

**Texturização de aço baixo carbono SAE 1004 via  
plasma DC**

**Florianópolis, SC**  
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

## **Texturização de aço baixo carbono SAE 1004 via plasma DC**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**KEILA CHRISTINA KLEINJOHANN**

Orientadora: Prof. Ana Maria Maliska, Dra. Eng.  
Co-orientador: Prof. Henrique Cesar Pavanati, Dr. Eng.

**Florianópolis, SC  
2011**

## *Dedicatória*

*A minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que se fizeram presentes, que se preocuparam, que foram solidárias, que torceram por mim. Sei bem que agradecer é sempre difícil. Posso cometer mais injustiças esquecendo pessoas que me ajudaram do que fazer jus a todas que merecem.

Agradeço a amiga Misleine, por me apresentar e colocar em contato com a Ciência e Engenharia de Materiais. Agradeço o carinho e paciência em dividir seus conhecimentos na área metalográfica e de microscopia ótica e de varredura, bem como sua experiência de vida

À professora Ana Maria Maliska, a qual tenho um carinho muito especial por me orientar não somente nesta dissertação de mestrado, como também pelos quase 6 anos de orientação no LCM, apresento o meu sincero agradecimento.

À família LCM, Misleine, Patrícia, Daniel, Thiago, Walter e Kaio, por estarem presentes no meu dia-a-dia e em especial Bruno e Fred, por me auxiliarem na execução dos experimentos e preparação das amostras.

Aos amigos Fábio, Danielle e em especial ao Luiz, por dividirem seu tempo e conhecimento. Obrigada pela companhia, amizade, paciência e cuidado por mim, a “chaveirinho” do grupo.

Aos amigos do PGMAT e LABMAT, Tatiana, Euclides, Alysson, Nilda, Irene.

A Capes, que forneceu o incentivo financeiro para a realização do mestrado.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

A todos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram, em especial Diego, Juliano e Drika.

À minha família, que merece poucas palavras, mas aquelas que me são mais caras. Obrigado por vocês existirem. Obrigado por depositarem em mim a confiança para todas as horas. Amo vocês.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>III</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 BREVE DESCRIÇÃO DE SUPERFÍCIES ESTRUTURADAS .....	4
2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE POR NITRETAÇÃO A PLASMA .....	9
2.3 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO E MORFOLOGIA E FORMAÇÃO DA CAMADA NITRETADA .....	12
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 1004 .....	14
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MÁSCARAS PARA TEXTURIZAÇÃO.....	15
3.3 PROCESSO DE FIXAÇÃO DAS PARA MÁSCARAS .....	17
3.4 REATOR DE TRATAMENTO POR PLASMA.....	19
3.4.1 <i>Tratamento de Nitretação a plasma</i> .....	21
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	22
3.5.1 <i>Microscopia óptica e eletrônica de varredura</i> .....	23
3.6 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE .....	23
3.7 MEDIÇÃO DE MICRODUREZA VICKERS.....	24
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>25</b>
4.1 ANÁLISE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS .....	25
4.2 AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS .....	34
4.3 MICRODUREZA.....	38

4.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA CAMADA NITRETADA.....	39
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Bola de Golfe. ....	5
Figura 2.2 - Lentes de Fresnel (1) e lentes convencionais (2). ....	6
Figura 2.3 – Desenho esquemático do ângulo de contato $\theta$ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. ....	7
Figura 2.4 – Superfície texturizada e descontinuidade da camada nitretada via plasma microondas. ....	9
Figura 2.5 Camada nitretada. A seta indica a camada branca ou camada de compostos .....	12
Figura 3.1 - Aço baixo carbono SAE 1004 preparado para o tratamento de nitretação.	15
Figura 3.2 - <i>Grid</i> de cobre. Imagens de MEV em ES para a (a) visão geral do grid e (b) dimensões do furo e dos espaçamentos. ....	16
Figura 3.3 - <i>Grid</i> de níquel. Imagens de MEV em ES para a (a) visão geral do grid e (b) dimensões do furo e dos espaçamentos. ....	16
Figura 3.4 - Fixador confeccionado em aço SAE 1004 para auxílio na fixação dos grids. .....	18
Figura 3.5 - Desenho esquemático com a acomodação do conjunto para os ciclos de nitretação. ....	18
Figura 3.6 - Reator .....	19
Figura 3.7 - Desenho esquemático do reator onde foram realizados os ciclos de nitretação. ....	20

Figura 3.8 - Desenho esquemático da variação da tensão na fonte utilizada para a nitretação.....	21
Figura 3.9 - Direção do corte das amostras nitretadas. ....	22
Figura 4.1 - Microscopia eletrônica da superfície do aço SAE 1004 antes do tratamento de nitretação.....	25
Figura 4.2 - Superfície de amostras nitretadas utilizando como máscara <i>grids</i> de <b>cobre</b> em atmosfera de (a) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> , (b) 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e (c) 95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> . Imagens de MEV utilizando ES, aumento de 30x.....	26
Figura 4.3 - Superfície de amostras nitretadas utilizando com máscara <i>grids</i> de níquel em atmosfera de (a) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> , (b) 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e (c) 95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> . Imagens de MEV utilizando ES, aumento de 30x.....	27
Figura 4.4 - Imagem de MEV em ES onde é mostrada a região periférica da superfície nitretada em atmosfera de (a) 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> , com a utilização de <i>grid</i> de cobre e (b)95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> , utilizando como máscara <i>grid</i> de níquel.....	28
Figura 4.5 - (a) Região protegida pelo grid de cobre em amostra nitretada em atmosfera rica em nitrogênio (95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> ). (b) Região protegida pelo grid de níquel em amostra nitretada em atmosfera de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> . As setas indicam a presença de precipitados. ....	29
Figura 4.6 - Análises químicas obtidas por EDS de amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e utilizando grid de cobre em: (a) região nitretada, (b) região protegida pelo <i>grid</i> .....	30
Figura 4.7 - Amostra nitretada em atmosfera de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> . (a) Região protegida pelo grid de cobre, com a presença de pequenos aglomerados com formato de grãos;	



(b) Região onde ocorreu a nitretação. Imagem de MEV em ES com aumento de 5000x. .....	30
Figura 4.8 - Análise química pontual na região protegida pelo <i>grid</i> de cobre na amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> .....	31
Figura 4.9 - Análises químicas obtidas por EDS de amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e utilizando <i>grid</i> de níquel em: (a) região nitretada; (b) região protegida pelo <i>grid</i> , onde a seta indica a presença de níquel pelo alargamento do pico referente ao elemento ferro.....	32
Figura 4.10 - Análise química pontual na região protegida pelo <i>grid</i> de níquel na amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> .....	32
Figura 4.11 - Amostra nitretada em atmosfera de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> . (a) Região protegida pelo <i>grid</i> de níquel, com a presença de aglomerados em menor quantidade; (b) Região onde ocorreu a nitretação, sem a presença de aglomerados. Imagem de MEV em ES com aumento de 5000x.....	33
Figura 4.12 - Imagem de MEV em ES de <i>grids</i> de níquel, (a) antes e (b) depois da nitretação indicando a modificação superficial proveniente do processo de arrancamento de átomos (sputtering). .....	34
Figura 4.13 - Análise química em (a) <i>grid</i> de cobre e (b) <i>grid</i> de níquel.....	34
Figura 4.14 - Rugosidade média de (a) superfície polida e (b) superfície nitretada a 540°C, em atmosfera de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> , por 2 horas.....	35
Figura 4.15 - Rugosidade média em amostra nitretada a 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> .....	36
Figura 4.16 - Rugosidade média em amostra nitretada a 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> .....	36

Figura 4.17 - Micrografia de MO em aumento de 100x das amostras nitretadas com <i>grid</i> de cobre, em atmosfera de (a) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> , (b) 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e (c) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> apresentando a camada nitretada.....	40
Figura 4.18 - Micrografia de MO das amostras nitretadas em atmosfera de 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> em (a) em aumento de 200x – camada de compostos contínua no centro da região nitretada; (b) aumento de 500x – descontinuidade da camada de compostos nas regiões periférica .....	41
Figura 4.19 - Micrografia de MO em aumento de 100x das camada nitretadas com <i>grid</i> de cobre, em atmosfera de (a) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> , (b) 75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> e (c) 5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> ....	42
Figura 4.20 - (a) Descontinuidade da camada de compostos e precipitação de nitretos $\gamma'$ e b) nitretos $\alpha''$ em amostra nitretada em atmosfera pobre em N <sub>2</sub> .....	42
Figura 4.21 - a) Descontinuidade da camada de compostos, precipitados de nitretos $\gamma'$ e $\alpha''$ na zona mais externa na camada de difusão e b) região somente de nitretos $\alpha''$ em amostra nitretada em atmosfera rica em N <sub>2</sub> .....	43
Figura 4.22 - Diferença na espessura da camada de compostos encontrada nas amostras nitretadas em atmosfera a) pobre em N <sub>2</sub> e b) rica em N <sub>2</sub> .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de aço SAE 1004.....	12
Tabela 2 – Resumo dos ciclos de nitretação.....	19
Tabela 3 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> ).....	37
Tabela 4 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> ).....	37
Tabela 5 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> ).....	37

## RESUMO

Neste trabalho, amostras de aço baixo carbono SAE 1004 foram submetidas ao tratamento termoquímico de nitretação via plasma DC, visando obter uma texturização superficial e estruturação da microestrutura. Foram realizados estudos em diferentes condições para tratamento superficial de nitretação variando-se a mistura gasosa  $N_2-H_2$  e empregando duas máscaras diferentes para promover a texturização superficial: *grids* de cobre e *grids* de níquel. Três concentrações de nitrogênio na mistura gasosa  $N_2-H_2$  (baixa concentração, 5% de  $N_2$ ; concentração clássica de nitretação, 75% de  $N_2$ ; e alta concentração 95% de  $N_2$ ) foram empregadas. Com a escolha dessas variáveis no processo de nitretação foi possível definir a melhor condição de nitretação para a texturização. A caracterização superficial e microestrutural das camadas nitretadas foram realizadas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Medidas da rugosidade evidenciaram a formação de um padrão regular na superfície e testes de microdureza avaliaram o endurecimento das regiões obtidas. Os resultados mostram que é possível promover a texturização superficial utilizando a nitretação via plasma DC com o auxílio de máscara, a qual promove a formação da camada de compostos somente em regiões onde a superfície não está protegida. Esta texturização mostrou-se mais eficiente quando utilizados os *grids* de cobre e estes bem aderidos, nas regiões periféricas. Medidas de rugosidade mostraram que a estruturação da camada de compostos promove uma expansão perpendicular à superfície, viabilizando assim a texturização. Testes de microdureza superficial, juntamente com a análise microestrutural da camada nitretada corroboraram a estruturação. A camada de compostos apresentou uma descontinuidade, com regiões onde não ocorreu a formação, ou a camada de compostos apresentou-se muito fina.

Palavras chaves: texturização superficial, estruturação da microestrutura, nitretação, plasma DC.

## ABSTRACT

In this work, samples of low carbon steel SAE 1004 were treated by plasma nitriding thermochemical DC, to obtain a surface texturing and structuring of the microstructure. Studies of nitriding surface treatment were carried out in different conditions of varying the gas mixture  $H_2-N_2$  and using two different masks to promote surface texturing: grids of copper and nickel grids. Three concentrations of nitrogen in gas mixture  $N_2-H_2$  (low concentration, 5%  $N_2$ ; classical nitriding concentration, 75%  $N_2$ , and high concentration of 95%  $N_2$ ) were investigated. With the choice of these variables to the realized nitriding process, it was possible to define the best condition of nitriding for texturing. The surfaces of the samples and microstructure of the nitrided layers were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Measures roughness showed the formation of a regular pattern on the surface and microhardness test evaluate the hardening of the regions obtained. The results show that is possible to promote the surface texturing using DC plasma nitriding route with the aid of a mask, which promotes the formation of the compound layer only in regions where the surface is not protected. This texturing was more efficient when copper grids are used and these are well anchored, in the peripheral regions. Roughness measures showed that the structure of the compound layer promotes an expansion perpendicular to the surface, thus enabling the texturing. Microhardness tests, with the microstructural analysis of the nitrided layer confirmed the structured surface. The compound showed a layer of discontinuity, with regions where there was no training, or the compound layer was thinner.

Keywords: surface texturing, structuring of the microstructure, nitriding, DC plasma.

## 1 INTRODUÇÃO

A superfície representa uma interface entre o material e o meio que o circunda sendo assim, é o local onde muitos fenômenos ocorrem e as suas características topográficas e estruturais definirão suas propriedades e aplicações [1]. Modificar a superfície e sua microestrutura significa também modificar as propriedades físicas, químicas, ópticas, mecânicas e tribológicas, de maneira a atribuir ao material em estudo, funções específicas para determinadas aplicações.

Dentre as diversas subáreas da engenharia, a engenharia de superfície procura, através de tratamentos térmicos e termoquímicos superficiais adequados, modificar a superfície, melhorando o desempenho de componentes mecânicos, ópticos e biológicos, por exemplo. Os constantes avanços desta área, bem como o entendimento dos fenômenos que acontecem na superfície, desempenharam um papel fundamental para o crescimento de muitos campos, entre eles a eletrônica, energia, óptica, biomateriais, entre outros.

Na engenharia de superfícies, tem-se observado o desenvolvimento de uma grande quantidade de produtos que possuem algum padrão de superfície com arranjos regulares, onde suas funções são diferentes e não podem ser relacionadas aos parâmetros normais de acabamento superficial. Estes produtos têm sua superfície denominada “superfícies estruturadas”, “superfícies texturizadas” ou em inglês “engineered surfaces” e tem uma ampla aplicação nas diversas áreas da engenharia[1,2] .

Superfícies estruturadas são comumente encontradas em placas refletoras em rodovias; nas bolas de golfe, conferindo maiores distâncias às tacadas somente diminuindo a resistência do ar com sua área de contato; em materiais auto-limpantes, demonstrando o seu efeito hidrofóbico; em ferramentas de usinagem, diminuindo o desgaste e aumentando a sua vida útil; e em peças que necessitem do uso de lubrificantes. Superfícies estruturadas também são largamente recomendadas pela

literatura para reduzir a fricção e o atrito entre partes móveis. Para estas superfícies, micro-topografias têm apresentado os melhores resultados tribológicos quando comparados a materiais com acabamentos usuais [2]. Como exemplo, pode-se citar as superfícies texturizadas via laser, que aperfeiçoam o fluxo de um fluido lubrificante, reduzindo o atrito e a fricção em peças de máquinas que envolvem o contato direto [3,4].

Segundo a classificação de Bruzzone [2], as técnicas de transformação de superfícies podem ser divididas em quatro grupos principais: adição de material, remoção de material, transporte de material e auto-deformação. A terceira técnica chama a atenção por promover a texturização ou padronização de superfícies através da deformação plástica e elástica e através da redistribuição de materiais de algumas partes da superfície para outras. Esta redistribuição de matéria pode ser conseguida através de tratamentos difusivos assistidos por plasma [5], entre eles o tratamento termoquímico de nitretação, sempre presente nas linhas de pesquisa do Laboratório de Materiais/EMC/UFSC (LabMat). [6-10]

Estudos envolvendo a estruturação de aços nitretados já foram realizados, obtendo bons resultados na melhora das propriedades tribológicas. Nestes estudos, aços são primeiramente nitretados e após o tratamento termoquímico, é realizado a estruturação da superfície. [11]

Desenvolver novas formas de texturizar e estruturar superfícies é um dos desafios atuais da engenharia, visando tornar seu processamento numa escala produtiva, reduzindo custos e aumentando a produtividade. Desta forma, o objetivo de nitretar aços de forma a produzir superfícies estruturadas é uma alternativa a ser estudada, visto que, vai de encontro aos requisitos acima citados. Além disso, não existem estudos detalhados a respeito das camadas formadas na superfície de aços estruturados através de tratamentos termoquímicos usando descarga luminescente em regime anormal.

Neste trabalho foi estudada a viabilidade do tratamento termoquímico de nitretação via plasma DC no processo de texturização de superfície e estruturação da camada nitretada de aço baixo carbono SAE 1004 utilizando como máscara para a texturização os *grids* usados nos Microscópios Eletrônicos de Transmissão (MET) como

também se deu início a uma nova área de aplicação de descargas elétricas DC dentro do Labmat.

Além da contribuição científica, esse estudo consolida ainda mais a interação já existente, desde 1998, entre o grupo de Plasma do Labmat e grupo do pesquisador Dr. Thierry Belmont, do Instituto Jean Lamour (IJL) da École des Mines de Nancy, visto que faz parte do projeto: Capes/Cofecub - 679/2010, intitulado “Estruturação de superfícies por plasma”, entre o grupo do IJL e o grupo do Labmat.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Breve descrição de superfícies estruturadas

Sendo a superfície o local onde ocorre um grande número de fenômenos, o seu estudo e o estudo de suas propriedades têm muita importância para o desenvolvimento dos diversos campos da engenharia. Nas últimas décadas, investigações levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias para estruturação e texturização de superfícies, bem como suas propriedades e aplicações especialmente nas escalas micro e nanométrica. Essas investigações têm desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento de materiais avançados, nas áreas de eletrônica, óptica, tribologia, biologia, etc. Neste sentido, é importante saber diferenciar as denominações que foram surgindo ao longo dos tempos.

Stout [12] sugere uma classificação com base na aplicação e não em quaisquer características da superfície, de modo que superfícies estruturadas seriam aquelas onde a estrutura da superfície é uma característica projetada para dar uma aplicação específica ao material. Já as chamadas “engineered surfaces” são produzidas de formas específicas que alteram a superfície e subcamadas para garantir um melhor desempenho [12]. Mesmo sendo válida, essa classificação deixa de fora características importantes, como por exemplo, as ondulações produzidas por laser em materiais que necessitam de lubrificação. Desta forma Evans [1], sugere que sejam analisadas as terminologias da seguinte forma:

- Superfícies estruturadas - superfícies com determinado arranjo padronizado, usualmente relacionado com características geométricas;
- “Engineered surfaces” - superfícies onde o processo de fabricação é aprimorado para gerar a variação na geometria, e/ou nas propriedades

próximas da superfície do material, com o objetivo alcançar funções específicas.

É sugerido também que seja adotado o termo texturizada, ou ainda padronizada, para superfícies que possuam certo padrão, como por exemplo, ondulações, aspereza e rugosidade.

As superfícies estruturadas podem exercer variadas funções, tais como ópticas, de contato mecânico, hidrodinâmicas, biológicas, de adesão, funções de desgaste e redução de atrito. Suas aplicações já são muito difundidas na engenharia de superfícies e fazem parte de nosso dia-a-dia. Como exemplo disso, pode-se citar:

- a) As bolas de golfe, que possuem pequenas cavidades em sua superfície, que melhoram sua aerodinâmica, conferindo tacadas que alcançam maiores distâncias (Figura 2.1);



Figura 2.1 - Bola de Golfe.

- b) As placas usadas como sinais de trânsito, as quais possuem pequenos arranjos padronizados, que são moldados em um fino polímero, e aumentam o poder de refletividade e;
- c) As lentes de Fresnel, presentes nos faróis de automóveis onde seu desenho possibilita obter lentes de grande abertura e curta distância focal, utilizando para isso uma menor quantidade de material comparado as lentes convencionais, (Figura 2.2). O resultado dessa estruturação são lentes mais finas e com poder de visibilidade maior para grandes distâncias.

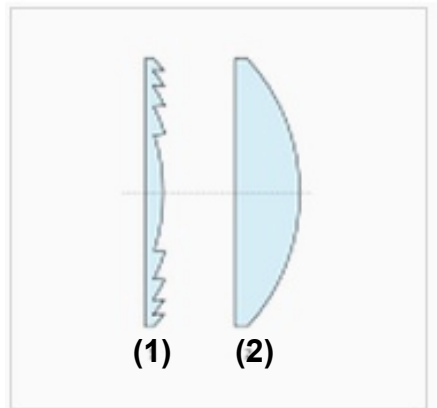


Figura 2.2 - Lentes de Fresnel (1) e lentes convencionais (2).

A seguir, são descritas algumas funções de superfícies estruturadas na engenharia.

A estruturação de superfície, como meio de melhorar a lubrificação e reduzir o atrito e desgaste entre as partes móveis de componentes mecânicos, tem sido proposta na literatura e começou a ser sistematicamente estudada nas últimas duas décadas. Blatter [13] e Etsion [3] em seus trabalhos mostraram que texturização a laser de componentes mecânicos promove a redução de até 4% no consumo de lubrificantes. A fabricação de sulcos ou estruturas de relevos na superfície por meio de um feixe de laser cria reservatórios para o lubrificante e o mantém por muito mais tempo sobre a superfície, resultando assim em uma redução no atrito e aumento da vida útil do componente [3, 13].

Além de promover melhora em superfícies que trabalham sob regime de lubrificação, o uso de padrões regulares são amplamente utilizados em lixas abrasivas de diamante. Estas possuem pequenos arranjos hexagonais ou piramidais, onde o abrasivo é revelado aos poucos, a medida que o desgaste vai ocorrendo. O aumento de partículas abrasivas compensa a redução da pressão em cada um desses arranjos devido ao aumento da área de contato, promovendo assim, uma remoção contínua de materiais sem comprometer a vida útil da lixa.

A energia superficial também é afetada pela textura introduzida ou presente na superfície. Esta controla muitas propriedades interessantes, como por exemplo, a molhabilidade, que desempenha um papel fundamental nas aplicações da engenharia de superfícies. A molhabilidade refere-se ao contato entre uma superfície sólida e um líquido e é um fenômeno controlado pela minimização de energias de superfície (tensão superficial). O grau de molhabilidade é dado em termos do ângulo de contato ( $\theta$ ), visualizado na Figura 2.3 e pode ser obtido pela Equação 1. Este determina se a superfície é molhável ( $\theta < 90^\circ$ ), ou não-molhável ( $\theta > 90^\circ$ ).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\gamma_s$  e  $\gamma_{lv}$  são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente;  $\gamma_{sl}$  é a energia de superfície da interface sólido com o líquido.



Figura 2.3 – Desenho esquemático do ângulo de contato  $\theta$  entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Quando o líquido presente é a água, o termo hidrofílico é usado e denota uma superfície molhável, enquanto que para superfícies não-molháveis o termo adotado é hidrofóbico. Superfícies superhidrofóbicas, as quais apresentam  $\theta > 150^\circ$ , apresentam um efeito de limpeza, conhecido na natureza como efeito Lótus, descoberto por

Barthlott e Neinhuis. Essas superfícies têm aplicações que vão desde janelas e vidros auto-limpantes até células solares que necessitam somente da água da chuva para estarem limpas [14].

O fenômeno de molhabilidade de superfícies estruturadas foi teoricamente estudado por Lipowsky [15] e por Yang [16]. A rugosidade melhora o comportamento hidrofóbico, fazendo com que a gota de água se torne quase esférica reforçando a hidrofobicidade da superfície. Se o ângulo de contato da água em tais sólidos é da ordem de  $120^\circ$ , em superfícies texturizadas, esta propriedade pode ser elevada para  $175^\circ$  [16].

Outra aplicação de superfície estruturada envolve a adesão de filmes e tintas em metais. Processos como *electron beam texturing* (EBT), *electrodischarge texturing* (EDT), *electrochrome texturing* (ECT), produzem modificações na textura na superfície que, conseqüentemente, ocasiona um aumento da área superficial, melhorando o poder de adesão de tintas em, por exemplo, em painéis de metais. Esse princípio também é usado na odontologia, haja visto que a resina para restauração de dentes, adere melhor se este possuir certa rugosidade em sua superfície. [1]

Com o rápido crescimento das aplicações, formas de produzir padrões, arranjos regulares e textura se fazem necessárias. Assim como Bruzzone, Evans cita caminhos, ou combinações destes, para se obter superfícies modificadas, entre eles:

- Remoção de material - o qual pode ser feito por meio de: cortadeira, usada para remover material de uma determinada região da amostra; ataque químico localizado; ou processos de lixamento e polimento;
- Deposição de material – por meio de aplicação de filmes finos poliméricos ou deposição física e química (PVD, CVD);
- Replicação - feita através de processos de prensagem a quente, moldagem, moldagem por injeção;
- Modificação de material - como as texturas produzidas por laser ou, no caso desta dissertação, por nitretação.

A estruturação através de nitretação já vem sendo estudada por Czerwiec [5], o qual utiliza o processo de nitretação via plasma microondas para produzir padrões na superfície e uma descontinuidade na camada nitretada, Figura 2.4. Plasmas

microondas são mais homogêneos e apresentam mais espécies reativas quando comparados aos plasmas DC.

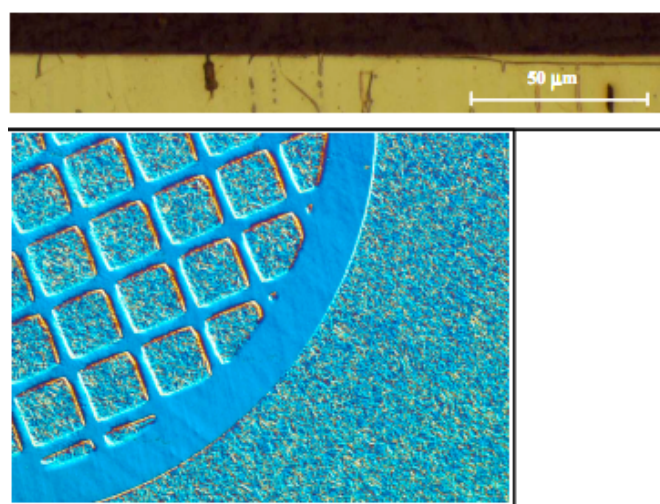


Figura 2.4 – Superfície texturizada e descontinuidade da camada nitretada via plasma microondas. [5]

## 2.2 Tratamento de superfície por Nitretação a plasma

A nitretação via plasma é um processo recente, apesar dos estudos iniciais começarem por volta da década de 1920, somente a partir dos anos 70 começou a ser aplicada comercialmente. Devido a sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, tempo reduzido de tratamento, temperaturas relativamente baixas, baixo custo de operação e adequação a legislação ambiental, esse processo tem assumido uma posição de destaque dentre os tratamentos superficiais atuais. [17].

A nitretação é um tratamento termoquímico difusional que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica na superfície do aço, onde os átomos de  $N_2$  que se acomodam nos interstícios do reticulado. Este processo ocorre em temperaturas características da fase ferrítica (500 – 570°C), sendo os limites superiores e inferiores respeitados para que não ocorra a transformação de fase. [18]

O princípio da nitretação via plasma envolve a descarga elétrica entre dois eletrodos e um gás em baixa pressão, cujo aumento da diferença de potencial é

requerido para iniciar e manter uma descarga incandescente que depende da distância entre os eletrodos, da natureza dos gases e do tamanho e forma do cátodo. [19] Nesta região de descarga elétrica os gases sofrem reações físico-químicas, onde os elétrons livres adquirem energia do campo elétrico presente entre os eletrodos e posteriormente perde através de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. Essa transferência de energia faz com que ocorra a formação de novos espécimes, tais como átomos neutros, radicais livre, átomos e moléculas ionizadas excitadas.

Abaixo são mencionados os mecanismos que explicam a dependência da tensão de corrente para a descarga elétrica.

As descargas de Townsend e corona possuem correntes muito baixas, geralmente não aplicadas a processamentos de materiais. A descarga luminescente normal, não envolve totalmente o cátodo visto que possui densidade de corrente muito baixa para efetuar a nitretação, inviabilizando o processamento de materiais. A região de descarga luminescente anormal é caracterizada pela variação interdependente (escala logarítmica) da corrente com a voltagem, e o cátodo é completamente envolto pela descarga. Esse fato é muito importante, pois faz dos processamentos de materiais muito mais uniformes. [8,20]

As principais regiões do plasma são: região do cátodo, a incandescência negativa, a coluna positiva e a região do ânodo. As regiões que acontecem os fenômenos mais importantes são a do cátodo e da luminescência negativa. Na região do cátodo ocorre a emissão de elétrons secundários, radiação eletromagnética, dissipação de calor, sputtering na superfície e absorção e difusão de nitrogênio. Nesta região, também existe uma região denominada espaço escuro onde, devido a presença de um enorme campo elétrico, elétrons e íons são acelerados. Desta forma, quanto maior for a queda de tensão no espaço escuro, maior será a aceleração dos íons e o aumento da taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários [20].

A luminosidade característica do plasma é um resultado da colisão elástica entre os elétrons, que alcançam o fim do espaço escuro e atingem seu estado de máxima energia, com átomos e moléculas do gás que estão sofrendo excitação e ionização. Como o estado excitado é um estado instável, a molécula tende a voltar ao seu estado

fundamental, e assim, o decaimento de elétrons a níveis inferiores de energias resultam na liberação de um fóton, que é responsável pela luminosidade.

Os mecanismos de formação de nitretos via plasma ainda não estão bem estabelecidos. Muitos estudos têm sido realizados com objetivos de definir e elucidar o mecanismo. O modelo proposto por Kölbel (1965), que se propõe a explicar a formação dos nitretos através de processos onde os átomos de ferro pulverizados da superfície do cátodo se combinam com o nitrogênio reativo do plasma, formando FeN que se condensam na superfície da amostra.[17] A formação desses nitretos ocorre sequencialmente da seguinte forma:

- Ionização da mistura;
- Pulverização do ferro pelas espécies ionizadas;
- Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
- Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

O nitreto FeN é um composto metaestável que em contato com a superfície, dissocia-se em fases mais pobres em nitrogênio, onde o nitrogênio liberado se difunde para a estrutura cristalina do substrato, produzindo a camada nitretada.

Este mecanismo de formação dos nitretos no estado vapor e condensação na superfície do cátodo, proposto por Kölbel, é também corroborado por Edenhofer (1974). [17]. Para ele, a ductilidade da camada composta depende principalmente de dois fatores:

- Homogeneidade da camada, ou seja, a camada deve ser monofásica;
- Espessura da camada, que deve ser menor possível para se obter a resistência necessária ao desgaste e a corrosão. O aumento da espessura da camada branca diminui a ductilidade da camada nitretada.

Não existe uma camada única, ideal, que atenda a todas as necessidades, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada em determinada função. Devido a versatilidade do processo de nitretação por plasma, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente possível de se obter. As características para a camada da zona de difusão devem ser semelhantes às aquelas requeridas para a camada branca, alta dureza associada à ductilidade. [17]



### 2.3 Mecanismos de Endurecimento e Morfologia e formação da camada nitretada

No tratamento de nitretação os principais mecanismos de endurecimento são: o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação, sendo este último o mais importante.

O endurecimento por precipitação ocorre após a saturação de átomos de nitrogênio dentro do reticulado cristalino do ferro e quando é iniciada a formação de nitretos de altíssima dureza dispersos na matriz. Os nitretos formados, na matriz de ferro são os  $\gamma'$ , que possuem composição estequiométrica  $\text{Fe}_4\text{N}$  e estrutura cristalina cúbica de face centrada, e os  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , de maior dureza que  $\gamma'$  e estrutura hexagonal compacta. [20] A quantidade e distribuição dos nitretos formados e a dureza do material base determinam a dureza observada na camada nitretada.

A superfície nitretada é composta de duas regiões distintas como pode ser observado na Figura 2.5: a camada de compostos ou camada branca e a zona de difusão. A primeira a ser formada é a camada branca, o qual se forma logo após a saturação do nitrogênio na matriz e seu crescimento é muito rápido, o que evidencia um processo não difusivo.

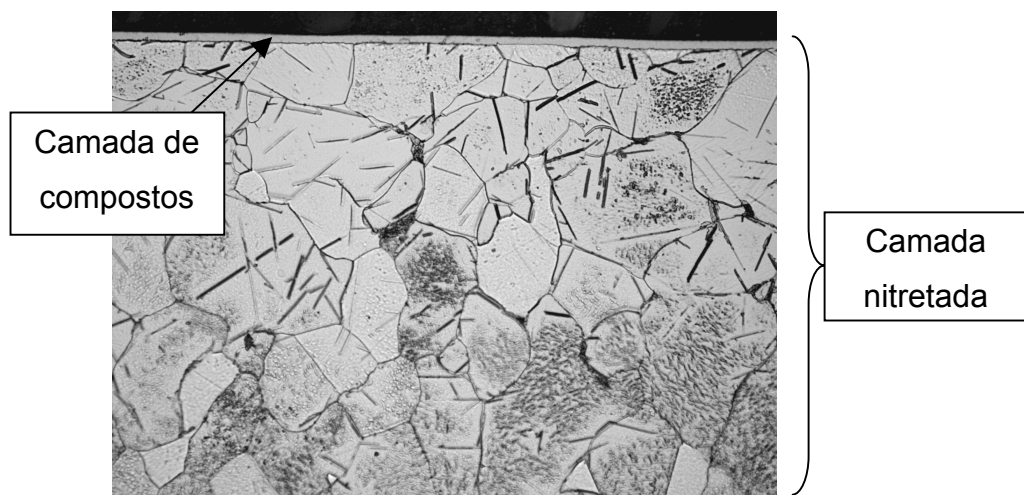


Figura 2.5 Camada nitretada. A seta indica a camada branca ou camada de compostos

A explicação para o crescimento acelerado, segundo Metin e Inal [32], é que no início do processo a quantidade de átomos de ferro pulverizadas da superfície do cátodo é muito grande e o nitrogênio facilmente se combina com o ferro no espaço catódico, se condensando no cátodo. Com o passar do tempo de nitretação, a concentração de ferro da superfície diminui, pois esta está cada vez mais recoberta de nitretos. A camada branca, ou de compostos, é extremamente dura e frágil por ser formada, na maioria das vezes, por fases  $\epsilon$  (mais na superfície) e por  $\gamma'$  (logo abaixo) [20].

A espessura da camada de compostos é determinada pelos fatores tempo, temperatura, composição química do aço e composição gasosa do processo e possui uma relação mais acentuada com a temperatura do que com o tempo de nitretação.

Logo abaixo da camada de compostos está a camada de difusão, subdividida em regiões endurecidas apenas por solução sólida (região logo acima do substrato), e regiões onde o fenômeno de endurecimento neste ocorreu por solução sólida e precipitação, onde a concentração de nitrogênio é maior próxima da superfície e a ocorrência de precipitados finos e coerentes distorcem o reticulado e aumentam sensivelmente a dureza da peça. A formação da camada de difusão ocorre pela diferença na concentração de nitrogênio entre a camada branca e a superfície do aço.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) e no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Os tratamentos de nitretação por plasma foram realizados em um reator em escala de laboratório variando parâmetros da descarga para a nitretação com o objetivo de comparar os resultados obtidos.

Os ensaios de caracterização microestrutural foram realizados no LCM, as medidas de microdureza, no LabMat e os ensaios de rugosidade, no Laboratório de Plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 3.1 Caracterização do aço SAE 1004

Para o tratamento de nitretação foram utilizadas amostras de aço baixo carbono - SAE 1004, fornecido pela empresa Gerdau. As dimensões adotadas foram 18x10x5 mm. A composição nominal do aço é apresentada na tabela abaixo.

Tabela 1 – Composição química de aço SAE 1004\*.

<b>Elemento</b>	<b>Ferro</b>	<b>Carbono</b>	<b>Manganês</b>	<b>Fósforo max.</b>	<b>Enxofre max.</b>
%	balanço	0,02-0,06	0,35 max.	0,030	0,035

\*Dados fornecidos pela empresa.

De forma a garantir uma superfície polida e plana, fez-se necessária uma preparação prévia, onde as amostras foram lixadas e polidas, segundo o procedimento de preparação metalográfica. Esta preparação garantiu uma superfície totalmente planificada e sem a presença de riscos como pode ser observado na Figura 3.1

permitindo uma perfeita acomodação da máscara e faz com que a ausência de ranhuras não interfira no processo de texturização.

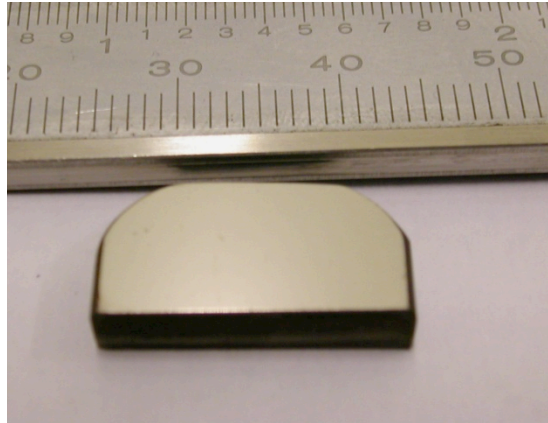


Figura 3.1 - Aço baixo carbono SAE 1004 preparado para o tratamento de nitretação.

### 3.2 Caracterização das Máscaras para texturização

Para o processo de texturização estudado no trabalho, utilizou-se máscaras destinadas à preparação das amostras para microscopia de transmissão. Para comparação do uso de diferentes máscaras no efeito de texturização superficial, foram escolhidos dois tipos de *grids*, com geometria da malha e composição química diferentes, ambos da marca EMS, modelo Gilder com as dimensões de 3,05 mm de diâmetro e 18  $\mu\text{m}$  de espessura. Nas Figuras 3.2 e 4.3 são mostradas as máscaras e principalmente os tamanho dos espaçamentos e dos furos do *grid*.

*Grid* de Cobre: Os *grids* de cobre possuem geometria quadrangular com espaçamentos bem definidos. Os espaçamentos entre os furos possuem aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de largura enquanto os furos possuem aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ . Estas características são observadas na Figura 3.2. O *grid* possui coloração amarelada, característica do cobre, sendo um lado fosco e o outro brilhante.

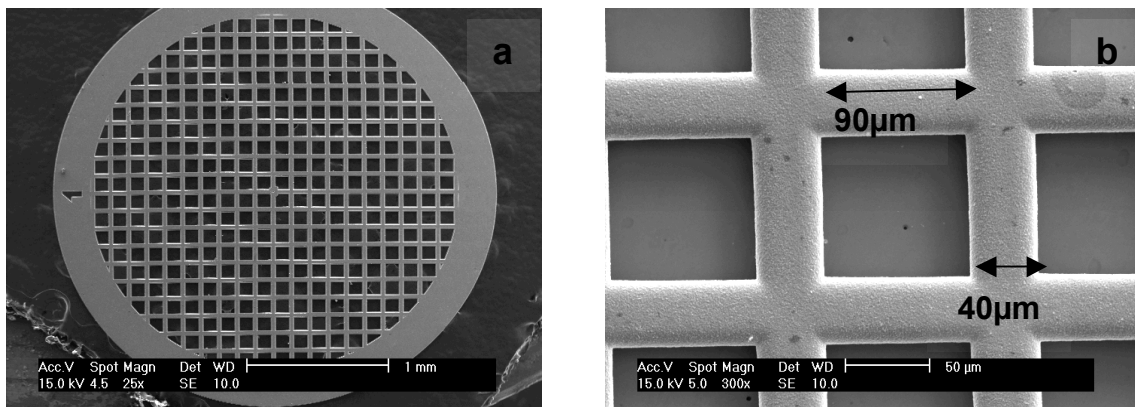


Figura 3.2 - *Grid* de cobre. Imagens de MEV em ES para a (a) visão geral do grid e (b) dimensões do furo e dos espaçamentos.

*Grid* de Níquel: Diferente dos de cobre, os *grids* de níquel possuem coloração prateada, com geometria hexagonal. Seus espaçamentos também são bem definidos, possuindo a mesma largura que os de cobre, aproximadamente 40 μm. Em contrapartida, seus furos são menores de aproximadamente 45 μm, o que fornece uma área menor para o tratamento de nitretação quando comparado aos *grids* de cobre. Estas características são observadas na Figura 3.3.

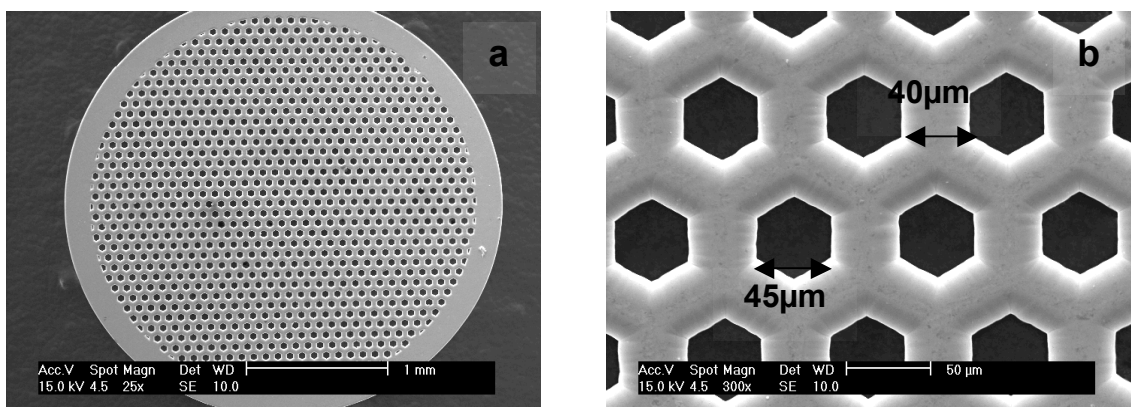


Figura 3.3 - *Grid* de níquel. Imagens de MEV em ES para a (a) visão geral do grid e (b) dimensões do furo e dos espaçamentos.

Ambos os *grids* possuem lados diferentes, um opaco e outro brilhante. Os lados mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3 possuem bordas arredondadas e correspondem ao

lado opaco, enquanto o lado oposto possui uma superfície mais lisa, justificando o brilho encontrado. Análises do *grid* acomodado na superfície do aço feitas em MO e MEV e a realização de ciclos preliminares de nitretação mostraram que esta característica, aparentemente pouco influencia na sua acomodação. Contudo, como não é possível visualizar o real contato máscara-superfície, tomou-se o cuidado de escolher o lado mais liso do *grid* para estar em contato com a superfície do aço durante a nitretação.

### 3.3 Processo de fixação das para Máscaras

Na realização de ciclos preliminares, durante o tratamento de nitretação, encontrou-se certa dificuldade na fixação da máscara sob a superfície. Assim que o ciclo iniciava-se, ora pequenos arcos faziam com que a máscara se deslocasse sobre a superfície, ora esta era ejetada ocasionando a perda do *grid* e inviabilizando assim a continuidade do processo.

Outro problema encontrado foi que, em ciclos que as máscaras permaneciam acomodadas na superfície, ao alcançar uma faixa de temperatura entre 380-420° C, tanto o *grid* de cobre, quanto o de níquel empenavam em suas laterais. Este empenamento é característico de tensões residuais internas não removidas e que se desenvolvem nas peças de metais em resposta ao processo de fabricação (usinagem, lixamento, etc), resfriamento não uniforme de uma peça processada ou fabricada numa temperatura elevada ou até mesmo uma transformação de fase induzida por resfriamento [21].

Em *grids* já utilizados (usados em MET ou em ciclos de nitretação), a ocorrência deste fenômeno diminui, provavelmente, devido ao fato dos mesmos já terem sido submetidos a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento, o que pode ter causado o alívio de tensões.

Uma forma de sanar estes problemas foi a utilização de uma peça com furo (Figura 3.4) para auxiliar na fixação das máscaras, denominada de fixador. Este fixador foi confeccionado utilizando o mesmo aço das amostras (SAE 1004) e com a mesma largura e comprimento das mesmas.

O aço foi cortado utilizando a Isomet, em seguida feita uma abertura com o auxílio de uma broca de 3 mm e, após isso, para diminuir a espessura até a desejada, foi utilizada lixa d'água 400 mesh. Para o acabamento, lixas d'água de granulometria mais fina e polimento com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$  foram realizados. O resultado foi um fixador de espessura de 0,3 mm como visto na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Fixador confeccionado em aço SAE 1004 para auxílio na fixação dos grids.

O esquema de montagem da amostra para a nitretação está representado na Figura abaixo.

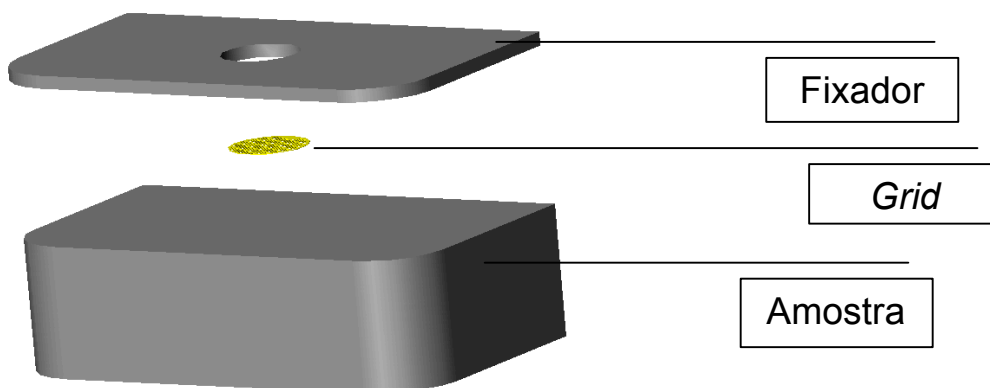


Figura 3.5 - Desenho esquemático com a acomodação do conjunto para os ciclos de nitretação.

### 3.4 Reator de tratamento por plasma

Na Figura 3.6 é mostrado o reator de nitretação, juntamente com os demais equipamentos necessários para realizar o tratamento das amostras. É um sistema basicamente composto das seguintes unidades: câmara de vácuo e os suportes das amostras (reator); sistema de vácuo e obtenção das misturas gasosas; fonte de alta tensão.

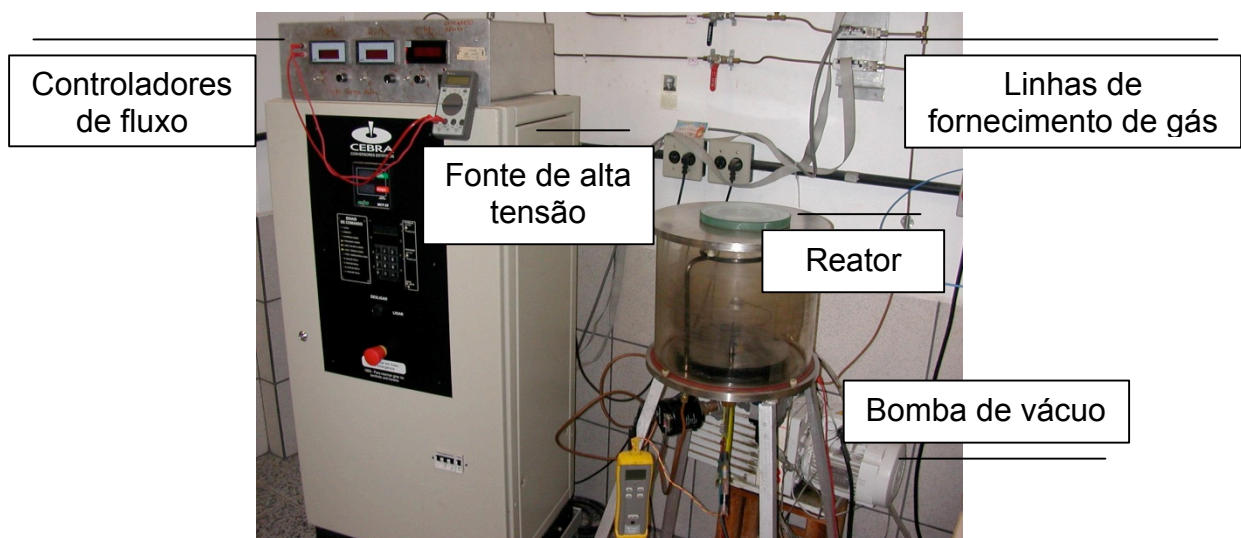


Figura 3.6 - Reator

A câmara de vácuo constitui-se de um cilindro de vidro boro-silicato com 8 mm de espessura, 260 mm de altura e 300 mm de diâmetro, sendo que as tampas, superior e inferior, são removíveis e fabricadas de aço inoxidável de 16 mm de espessura, no qual as vedações entre vidro e tampas são feitas com anéis de silicone. Na tampa inferior, encontram-se as saídas para bomba de vácuo, entrada para a mistura gasosa e para os eletrodos (catodo e anodo) e uma última para a medição da temperatura. Os isolamentos elétricos são feitos com elementos cerâmicos; já as vedações do vácuo são feitas de vidro boro-silicato e anilhas de borracha submetidas à pressão.

O vácuo do sistema é feito por uma bomba mecânica do tipo rotativa, de duplo estágio, com capacidade de vazão de 20,5 m<sup>3</sup>/h, obtendo uma pressão limite de 10<sup>-2</sup> Torr (1,3Pa). A medida de pressão desse vácuo é feita por manômetro capacitivo de



100 Torr (13.300 Pa) de fundo de escala, fabricado pela Edwards. Os gases usados para obtenção da mistura gasosa são hidrogênio e nitrogênio, podendo ser ajustados por meio de fluxímetros de 500 SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute).

A medição da temperatura é realizada com o auxílio de um termopar tipo K e o controle da temperatura é feito pelo termopar inserido 5 mm dentro de uma amostra de referência colocada simetricamente àquela a ser nitretada, como mostra o esquema na Figura 3.7.

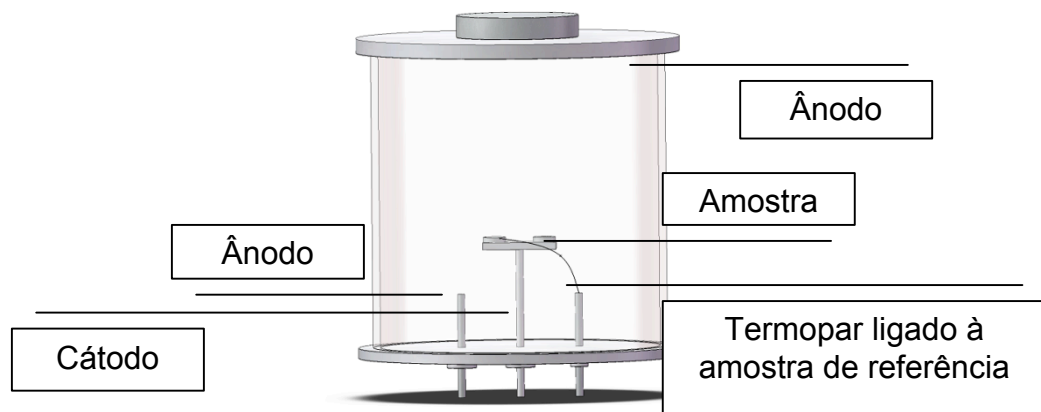


Figura 3.7 - Desenho esquemático do reator onde foram realizados os ciclos de nitretação

A tensão aplicada ao cátodo (amostra) é obtida através de uma fonte pulsada, (CEBRA – CA5001X) de 5 kW de potência, tensão de entrada de 380 V, tensões negativas de saída de 400, 500, 600 e 700 V, corrente máxima de 5 A e período máximo de pulso igual a 250  $\mu$ s. Uma das características de controle da fonte de tensão é o tempo de pulso ligado e desligado ( $t_{on}$  e  $t_{off}$ , respectivamente).

O  $t_{on}$  é controlado pelo operador, podendo variar de 10 a 240  $\mu$ s em passos de 1  $\mu$ s. O valor de  $t_{off}$  se refere ao tempo complementar do pulso (igual a 250 -  $t_{on}$ ), podendo assim variar da mesma forma de 10 a 240  $\mu$ s, observando, porém a dependência com o  $t_{on}$ .

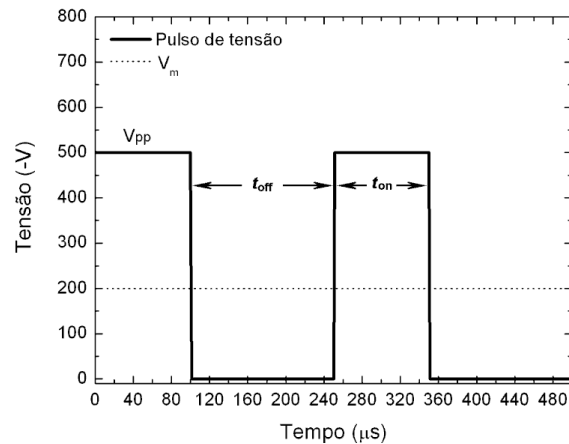


Figura 3.8 - Desenho esquemático da variação da tensão na fonte utilizada para a nitretação

Numa tensão de pico aplicada é possível controlar a potência fornecida aos eletrodos variando os parâmetros de  $t_{on}$ , conforme a Figura 10. Logo, para atingir a temperatura de tratamento pode-se variar a potência da fonte e o tempo ligado/desligado.

### 3.4.1 Tratamento de Nitretação a plasma

Para o processo de nitretação a plasma, o sistema é evacuado empregando-se para isso uma bomba de vácuo mecânica do tipo rotativa, de duplo estágio até alcançar uma pressão residual de 1,3 Pa (0,01 Torr).

Para um eficiente processamento, é necessário que a superfície da amostra a ser nitretada esteja livre de óxidos e contaminantes, dessa forma, é realizada a limpeza da superfície com auxílio de plasma em atmosfera de  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  ou com a mistura destes com um gás inerte [22-26]. Para este experimento, foi realizado um ciclo de limpeza utilizando atmosfera de  $H_2$ , com um fluxo de 100 sccm, durante 20 minutos em um patamar de temperatura de  $500^\circ C$ .

Após a etapa da limpeza, a nitretação via plasma foi realizada a  $540^\circ C$  durante 2 horas em três condições de atmosfera diferentes: atmosfera rica e pobre em nitrogênio ( $5\%N_2/95\%H_2$  e  $95\%N_2/5\%H_2$ ) e a condição de nitretação clássica ( $75\%N_2/25\%H_2$ ). A

tensão negativa aplicada ao cátodo foi mantida constante, em 600 V. Abaixo, encontra-se uma tabela com o resumo dos ciclos de nitretação.

Tabela 2 – Resumo dos ciclos de nitretação

	Mistura Gasosa		
	5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub>	75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub>	95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub>
Temperatura de patamar limpeza	500° C	500° C	500° C
Temperatura de patamar nitretação	540° C	540° C	540° C
Pressão de Trabalho	4,0 Torr	3,0 Torr	3,0 Torr
Tensão de saída da fonte	600 V	600 V	600 V
T <sub>on</sub> (tempo de pulso ligado)	220 µs	90 µs	80 µs
Tempo de patamar limpeza	20 min	20 min	20 min
Tempo de patamar nitretação	2 h	2 h	2 h

### 3.5 Caracterização Microestrutural

Primeiramente as amostras foram caracterizadas superficialmente utilizando microscopia ótica e eletrônica de varredura. Após a análise superficial, as amostras foram então seccionadas transversalmente utilizando para isto uma máquina de corte (Isomet) com disco adiamantado.

Por apresentar uma pequena área de avaliação, alguns cuidados foram tomados durante o corte, entre eles o mais importante: procurou-se cortar exatamente na parte central da região nitretada, respeitando a posicionamento da malha do *grid*, como representado na Figura 3.9.

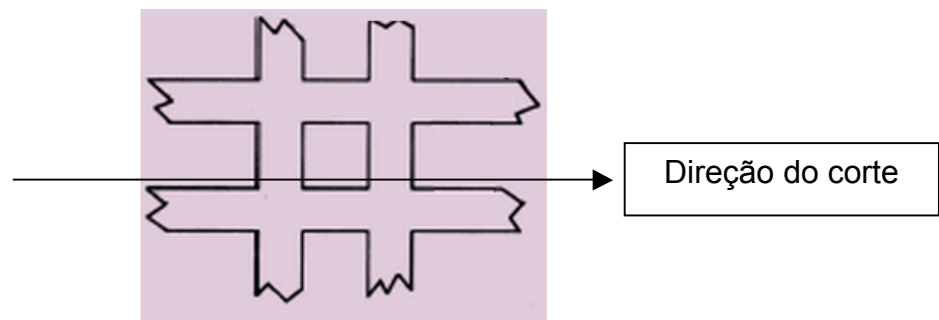


Figura 3.9 - Direção do corte das amostras nitretadas.

O posicionamento da amostra em relação ao sentido do corte na Isomet também foi respeitado, tendo em vista que este cuidado evita que a camada de compostos não seja arrancada durante este processo.

Após a etapa do corte, as amostras foram embutidas com resina epóxi de alta dureza (Ifofast – Struers) com a finalidade de diminuir o arredondamento das bordas, o que dificultaria a avaliação da camada de nitretos. As mesmas foram então submetidas a uma seqüência de lixamento e polimento e então sua microestrutura (contornos de grãos, camada de compostos ou precipitados de nitretos) foi revelada utilizando Nital 2% (98 ml de álcool PA e 2 ml de ácido nítrico).

### 3.5.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

A caracterização da superfície e secção transversal das amostras tratadas foi feita através de MO, utilizando um microscópio Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300). As imagens foram obtidas em campo claro, sem polarização, em tonalidades de cinza, possuindo 2088 pixels na vertical e 1550 pixels na horizontal. Para esta caracterização, também foi utilizado MEV, marca e modelo Philips XL30, assim como a análise semi-quantitativa da composição química da superfície nitretada, a qual foi realizada em microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplada ao MEV. Foram obtidas imagens da superfície utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Na análise de composição química foram utilizadas tensões de 5kV e 15 kV, para a detecção de nitrogênio (5kV), cobre e níquel (15 kV).

## 3.6 **Medição da Rugosidade**

As amostras foram avaliadas topograficamente em um rugosímetro da marca Taylor Hobson, modelo Surtronic 25, com ponteira de diamante de 2 µm de diâmetro. O parâmetro avaliado foi a rugosidade média, onde foram feitas quatro medições em cada amostra, procurando sempre respeitar a direção da malha do *grid*. Para caráter de

comparação, foram avaliadas amostras nitretadas com e sem a presença da máscara para a texturização e uma amostra que não foi tratada.

### **3.7 Medição de Microdureza Vickers**

A microdureza superficial das amostras nitretadas foi medida em um microdurômetro Leco AMH 43 por meio de um indentador Vickers com carga de 10 gf e tempo de permanência de 15 s. Foram realizadas 5 indentações em cada região da amostra (região protegida pelo *grid* e região onde ocorreu a nitretação), na região central e região periférica. Para isso, estabeleceu-se distâncias seguras entre cada indentação. A carga de 10 gf foi adotada devido ao menor tamanho das indentações para essa carga.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão analisados e discutidos os resultados experimentais relacionados ao tratamento de nitretação via plasma DC de amostras de aço baixo carbono SAE 1004, avaliando os efeitos na superfície e na camada nitretada da variação da composição da mistura gasosa e da máscara utilizada para a texturização superficial.

Para avaliar o tratamento realizado, as amostras foram analisadas utilizando técnicas de MEV e MO. Os perfis de rugosidade são apresentados para caracterizar o efeito da texturização superficial da camada nitretada e a microdureza é apresentada como técnica complementar para a análise do comportamento da camada de compostos e microestruturas formadas.

### 4.1 Análise superficial das amostras nitretadas

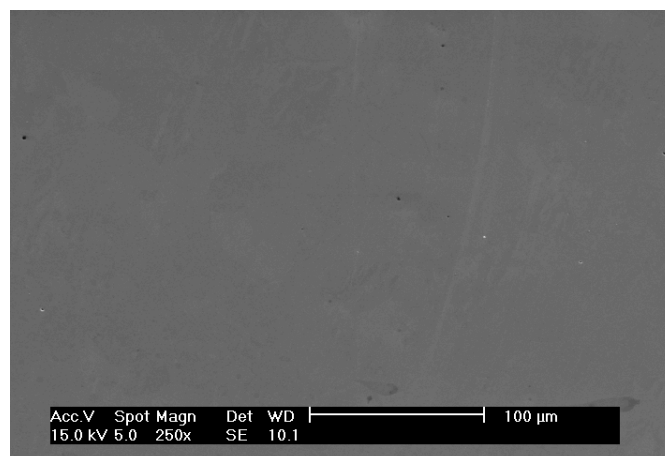


Figura 4.1 - Microscopia eletrônica da superfície do aço SAE 1004 antes do tratamento de nitretação

A Figura 4.1 apresenta uma micrografia obtida em MEV da superfície do aço baixo carbono antes de ser realizado o tratamento de nitretação via plasma DC. Pode ser observado nesta imagem, que a superfície encontra-se lisa e sem variações de coloração, características de uma superfície polida.

Após o tratamento de nitretação, é possível observar claramente uma modificação da superfície do aço. O mesmo apresenta uma textura proveniente da máscara utilizada durante o tratamento, pois a região nitretada possui dimensões de aproximadamente 3 mm de diâmetro e nota-se a presença de quadrados e hexágonos como os encontrados na malha dos *grids* de cobre e níquel. Esta característica esteve presente em todas as condições do tratamento, tanto para as máscaras de cobre, quanto para as de níquel como pode ser observado na Figura 4.2 e 4.3 respectivamente.

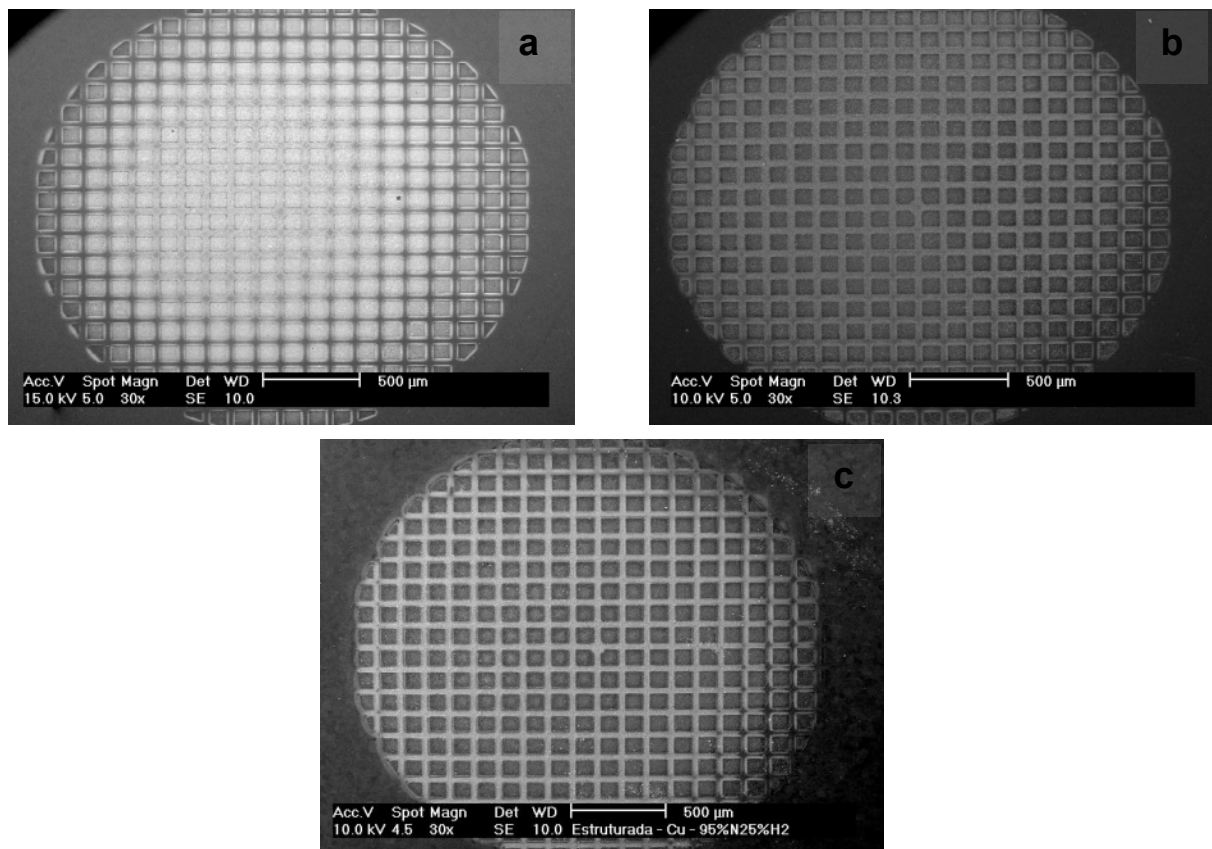


Figura 4.2 - Superfície de amostras nitretadas utilizando como máscara *grids* de **cobre** em atmosfera de (a) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>, (b) 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e (c) 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>. Imagens de MEV utilizando ES, aumento de 30x

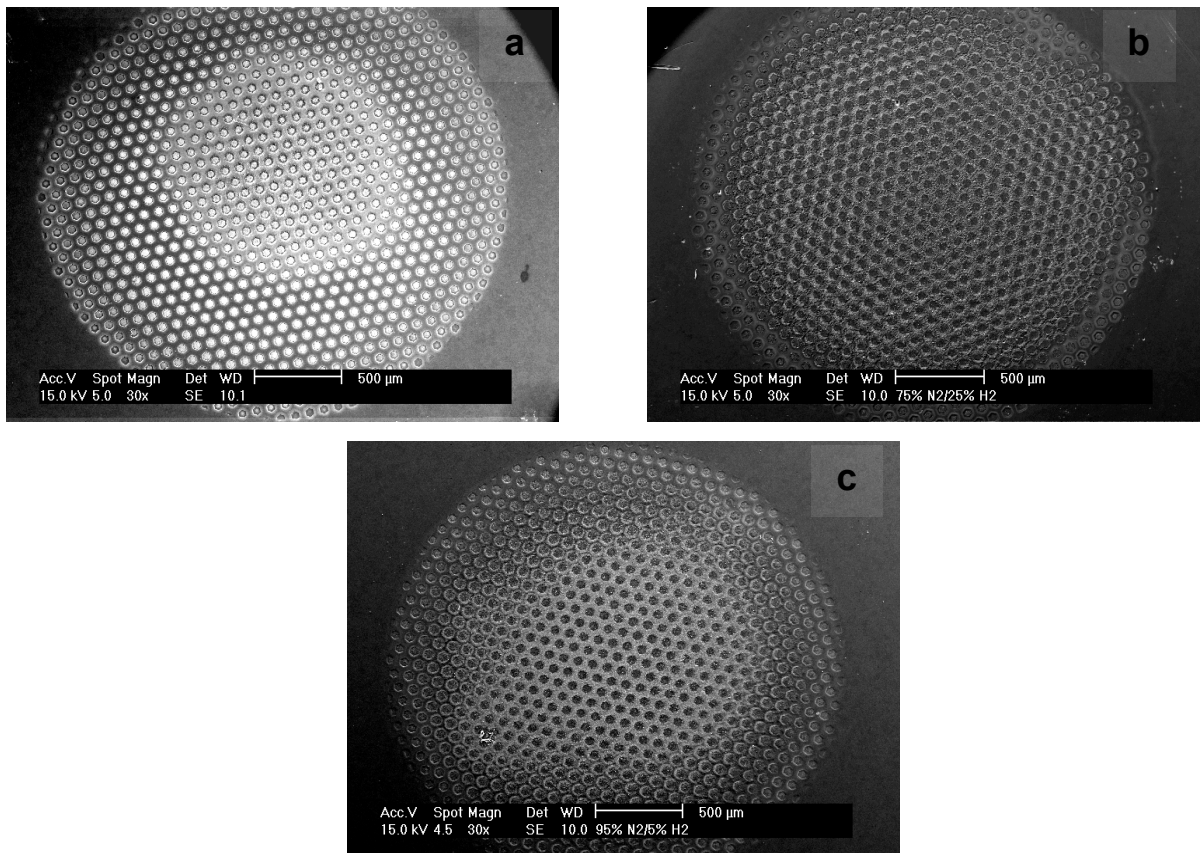


Figura 4.3 - Superfície de amostras nitretadas utilizando com máscara *grids* de níquel em atmosfera de (a) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>, (b) 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e (c) 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>. Imagens de MEV utilizando ES, aumento de 30x.

Na superfície nitretada, nota-se a presença de duas regiões bem distintas, com variação na coloração. Uma região contínua, de coloração mais clara, e outra descontínua, de coloração um pouco mais escura. Estas regiões são respectivamente a protegida pela máscara e a região onde ocorreu a nitretação (região desprotegida pelos furos do *grid*).

Ao analisar as Figuras 4.2 e 4.3, percebe-se que com a utilização dos *grids* de cobre, a superfície apresentou uma texturização mais homogênea. Isto também é notado no momento em que as amostras são retiradas do reator, após a nitretação, pois os *grids* de cobre se mostravam melhores aderidos à superfície do aço quando comparados com os *grids* de níquel. Estes por sua vez, encontravam-se aderidos somente nas bordas, enquanto no centro, sugeriam estar somente em contato com a superfície, causando um efeito como o que é mostrado na Figura 4.4(b). Nesta figura,



pode-se observar que na região indicada pelo número 1, situada na borda da superfície nitretada, aparentemente o *grid* aderiu melhor à superfície e a texturização ocorreu de forma mais eficiente, enquanto que na região 2, mais ao centro da superfície nitretada, o mesmo não é observado.

As regiões protegidas pelo *grid*, apresentaram-se sem a presença da rugosidade característica das regiões onde ocorreu a nitretação e também sem a presença de pequenos aglomerados na superfície, os quais serão melhores abordados em seguida. Este efeito também está presente nas amostras nitretadas com *grids* de cobre, como pode ser observado na Figura 4.2(a) e 4.4(a), mas em menor intensidade, ou seja, em pequenas partes da superfície.

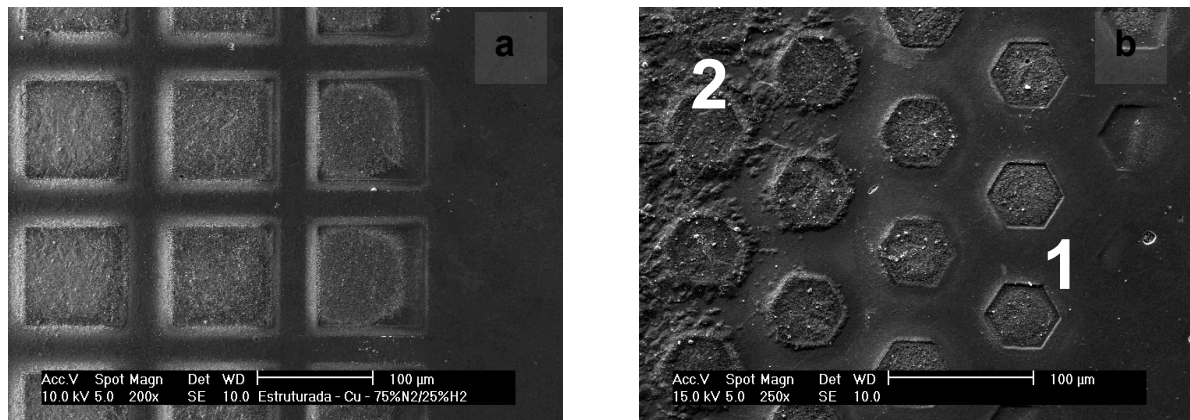


Figura 4.4 - Imagem de MEV em ES onde é mostrada a região periférica da superfície nitretada em atmosfera de (a) 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>, com a utilização de *grid* de cobre e (b) 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>, utilizando como máscara *grid* de níquel.

Uma possível explicação para este fenômeno seria a diferença entre as geometrias dos *grids* e seus diferentes coeficientes de expansão térmica, que para o cobre esse valor é de  $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$  e para o níquel  $13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$  [27]. Outro fator que também deve ser considerado ao avaliar este acontecimento é alívio de tensões residuais internas, o qual ocasiona algumas deformações, tendo em vista que é conhecido que o mesmo ocorre para ambos os *grids*.

A topografia das duas regiões, nitretada e protegida, também possuem aspectos diferentes. Na região protegida pela máscara, como pode ser observado na Figura 4.5,

existe a presença de precipitados que possuem morfologia semelhantes à placas, e que não foram encontrados na região em que ocorreu a nitretação.

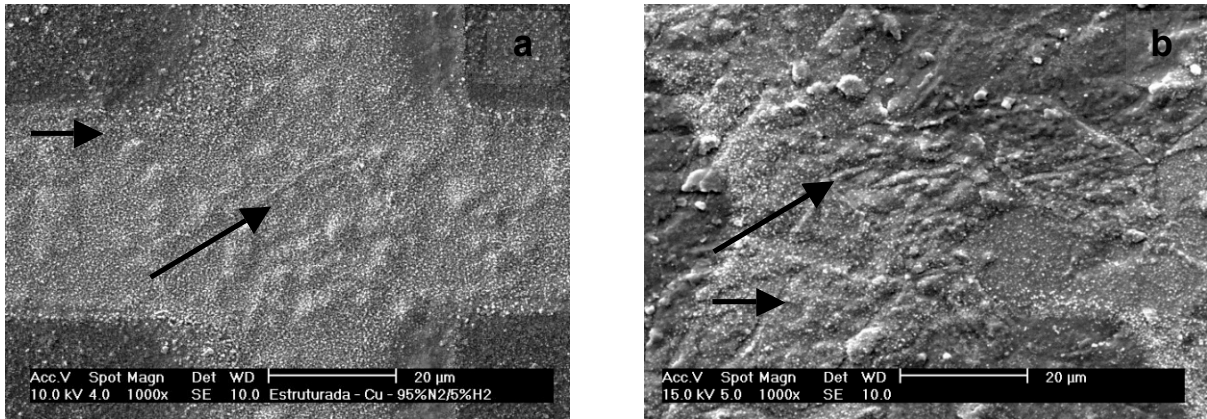


Figura 4.5 - (a) Região protegida pelo grid de cobre em amostra nitretada em atmosfera rica em nitrogênio (95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>). (b) Região protegida pelo grid de níquel em amostra nitretada em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>. As setas indicam a presença de precipitados.

A presença dos precipitados na forma de placas ou agulhas na região protegida se intensifica nas amostras que foram nitretadas em atmosferas com maior porcentagem de nitrogênio, 75% e 95%. Estes resultados já foram observados por Bendo [8] em trabalhos anteriores. Uma hipótese seria que essas placas sejam na verdade agulhas de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N aparentes na superfície das amostras nitretadas em condições onde a camada de compostos é muito fina ou inexistente, bem como nas regiões que estavam protegidas pela presença do *grid*. Uma análise melhor da microestrutura, a qual será abordada na próxima sessão, corrobora esta hipótese, nos dando um melhor entendimento.

Para todas as condições que foram utilizados *grids* de cobre como máscaras para a texturização superficial, em análises químicas realizadas, observam-se a presença de uma grande quantidade deste elemento na superfície, tanto nas regiões protegida pela máscara, quanto nas regiões nitretadas. A Figura 4.6, mostra as análises químicas realizadas nas duas regiões e em um ponto específico da região protegida. A presença do elemento cobre é visualmente maior na região protegida pelo *grid* do que na região onde o aço foi nitretado.

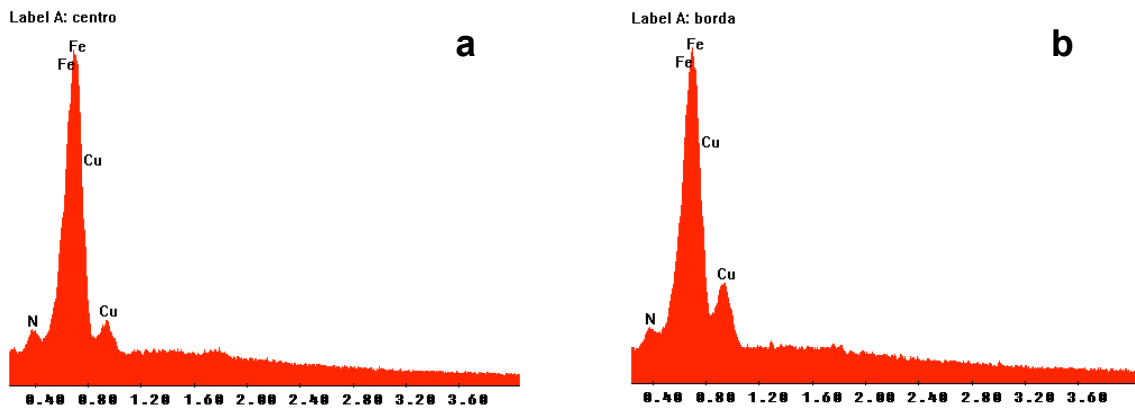


Figura 4.6 - Análises químicas obtidas por EDS de amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e utilizando grid de cobre em: (a) região nitretada, (b) região protegida pelo *grid*.

A região protegida possui uma superfície granulada, com pequenos aglomerados em forma de grãos de aproximadamente 500 nm, como é mostrado na Figura 4.7(a). Mesmo com repetidos ciclos, esta característica se mostrou sempre presente, em todas as condições de mistura gasosa. Análises químicas, presentes na Figura 4.6(a) e 4.6(b), mostraram que esta região granulada apresenta uma maior quantidade de cobre quando comparada com as regiões onde ocorreu a nitretação, onde também há uma quantidade menor de aglomerados, Figura 4.7(b).

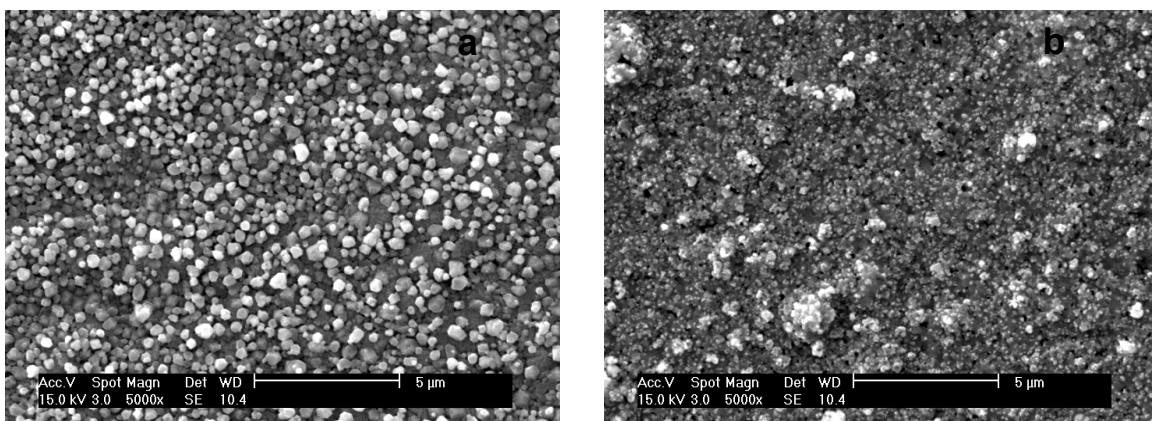


Figura 4.7 - Amostra nitretada em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>. (a) Região protegida pelo grid de cobre, com a presença de pequenos aglomerados com formato de grãos; (b) Região onde ocorreu a nitretação. Imagem de MEV em ES com aumento de 5000x.

Estes aglomerados podem ser atribuídos aos fenômenos de pulverização e retrodeposição, onde íons positivos acelerados bombardeiam não só a superfície do aço, como também a superfície do *grid* utilizado, produzindo assim o arrancamento (*sputtering*) de átomos, ou grupo de átomos de Cu e Fe, onde estes se agrupam na forma de pequenas partículas esféricas sobre a superfície. Como observado na Figura 4.8, estes aglomerados são constituídos principalmente de Fe, Cu e N, detectados em análise química pontual.

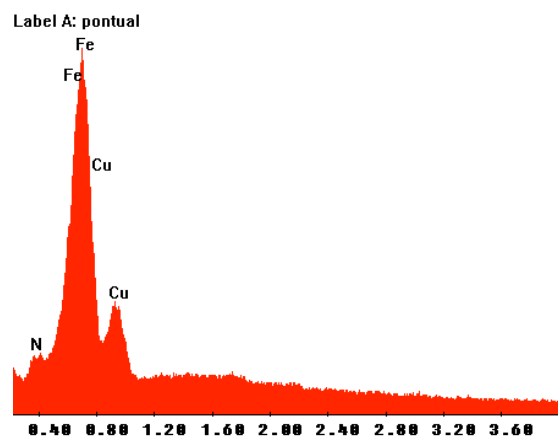


Figura 4.8 - Análise química pontual na região protegida pelo *grid* de cobre na amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>.

Esta característica se mostra mais aparente no centro de toda a superfície texturizada, dando indícios assim, que mesmo presente nesta região, a adesão do *grid* à superfície não foi completa. Em regiões periféricas, a presença de cobre em análises químicas e dos aglomerados esféricos é muito pouco ou inexistentes.

Aglomerados esféricos também estão presentes na superfície central de amostras nitretadas utilizando *grids* de níquel, as quais também apresentaram a presença do elemento da máscara em análises químicas, porém em menor quantidade e somente nas regiões que foram encobertas pela máscara. Nas regiões periféricas, praticamente não ocorre a presença de aglomerados esféricos e a análise química realizada, visualizada na Figura 4.9(a), não detectou a presença de níquel.

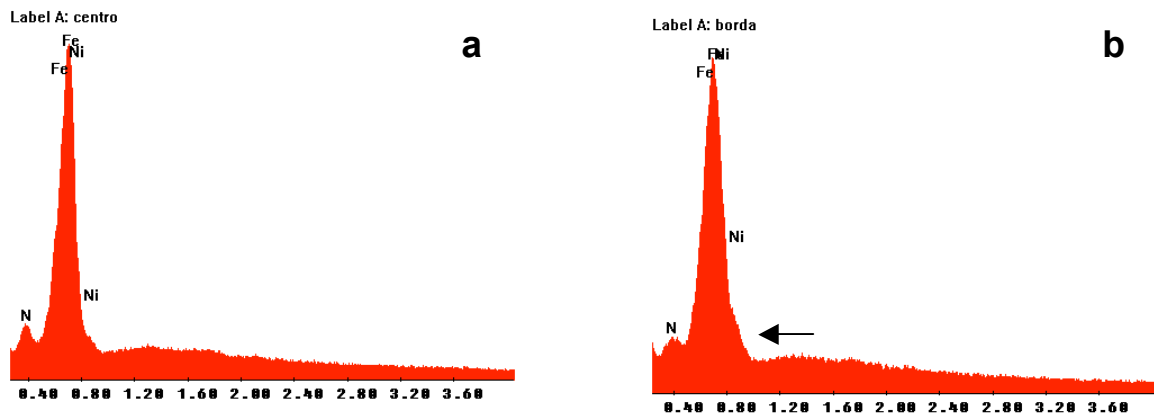


Figura 4.9 - Análises químicas obtidas por EDS de amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e utilizando *grid* de níquel em: (a) região nitretada; (b) região protegida pelo *grid*, onde a seta indica a presença de níquel pelo alargamento do pico referente ao elemento ferro.

Na Figura 4.9, são mostrados os espectros referentes a cada região analisada, onde para a Figura 4.9(b), representando a região protegida pelo *grid*, nota-se a presença de níquel pelo alargamento do pico referente ao ferro. O mesmo não acontece para a região nitretada, Figura 4.9(a). Análises químicas pontuais, realizadas em pequenos aglomerados detectaram a presença de Fe, Ni e N, Figura 4.10.

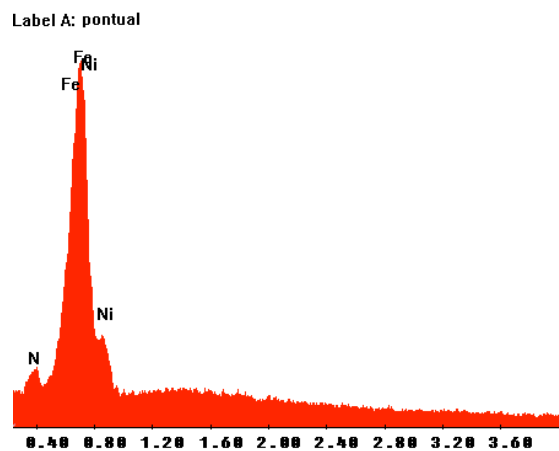


Figura 4.10 - Análise química pontual na região protegida pelo *grid* de níquel na amostra nitretada em mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>.

Pode-se observar na Figura 4.11(a), a presença dos aglomerados esféricos que, comparados com aqueles encontrados em amostras nitretadas com *grids* de cobre, são menores e estão distribuídos em menor quantidade pela superfície. Já em regiões da superfície onde ocorreu a nitretação, Figura 4.11(b), não ocorre a formação destes aglomerados.

Essa diferença na deposição de cobre e níquel, está intimamente ligada a função trabalho do metal, que para o cobre é de 4,65 eV, contra 5,15 eV para o níquel, justificando, portanto, a maior taxa de deposição para o cobre, pois é mais difícil arrancar átomos do grid de níquel, justificando assim, uma menor pulverização.

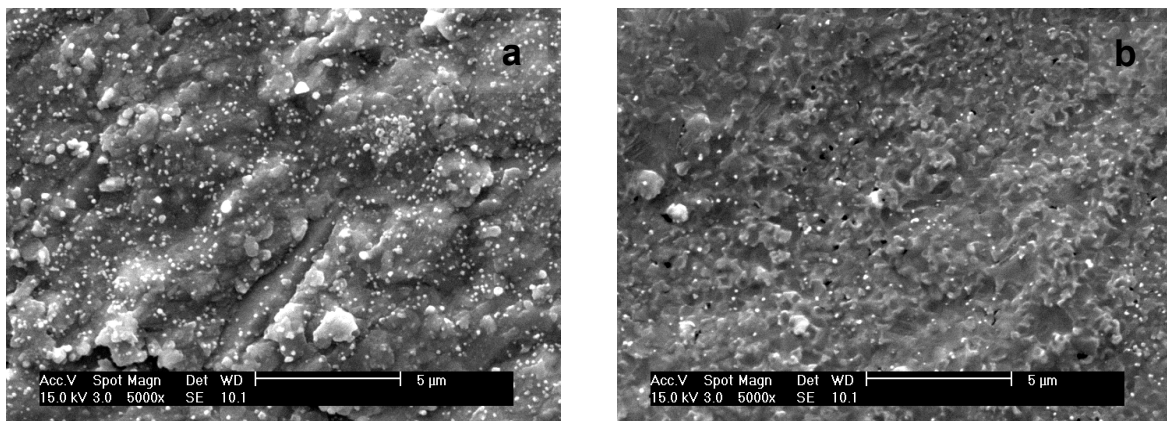


Figura 4.11 - Amostra nitretada em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>. (a) Região protegida pelo *grid* de níquel, com a presença de aglomerados em menor quantidade; (b) Região onde ocorreu a nitretação, sem a presença de aglomerados. Imagem de MEV em ES com aumento de 5000x.

Análises nos *grids* que foram submetidos à nitretação ratificam a ocorrência de pulverização e retrodeposição, tendo em vista que os mesmos, após sofrer o tratamento de nitretação durante 2 h, apresentaram uma superfície modificada, como observado na Figura 4.12. Análises químicas realizadas mostraram que os *grids* que apresentaram sua superfície modificada, apresentavam também a presença do elemento Fe. Estas análises são apresentadas na Figura 4.13.

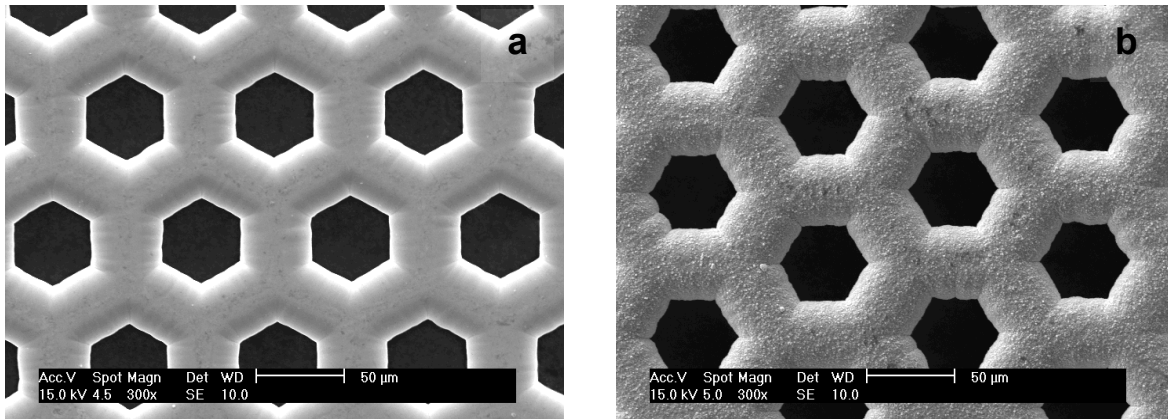


Figura 4.12 - Imagem de MEV em ES de *grids* de níquel, (a) antes e (b) depois da nitretação indicando a modificação superficial proveniente do processo de arrancamento de átomos (sputtering).

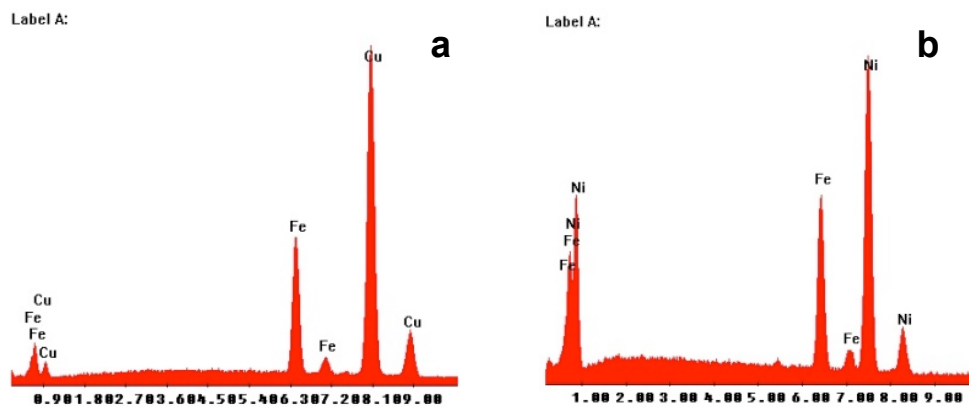


Figura 4.13 - Análise química em (a) *grid* de cobre e (b) *grid* de níquel

Aparentemente, a deposição destes elementos sobre a superfície do aço não impediu a formação da camada nitretada, como será visto na próxima seção.

## 4.2 Avaliação da Rugosidade Superficial das amostras nitretadas

Para verificar a modificação na superfície do aço, foram realizados ensaios de rugosidade média. A seguir, são apresentados alguns resultados para as superfícies nitretadas utilizando *grids* de cobre, tendo em vista que análises de rugosidade da superfície nitretada com *grids* de níquel não apresentaram bons resultados para a

análise topográfica devido a sua geometria e pouca diferença entre seus furos e espaçamentos. Para caráter comparativo, foram também realizadas medidas de rugosidade na superfície polida do aço e também nas amostras nitretadas sem a presença da máscara. O resultado é apresentado nas Figuras 4.14

Comparando as Figuras 4.14(a) e 4.14(b) nota-se que o aço, ao ser nitretado, tem a sua superfície modificada, adquirindo uma rugosidade, mas sem a formação de padrão algum. Essa rugosidade está relacionada ao arrancamento de átomos sofridos durante o processo e a formação de precipitados.

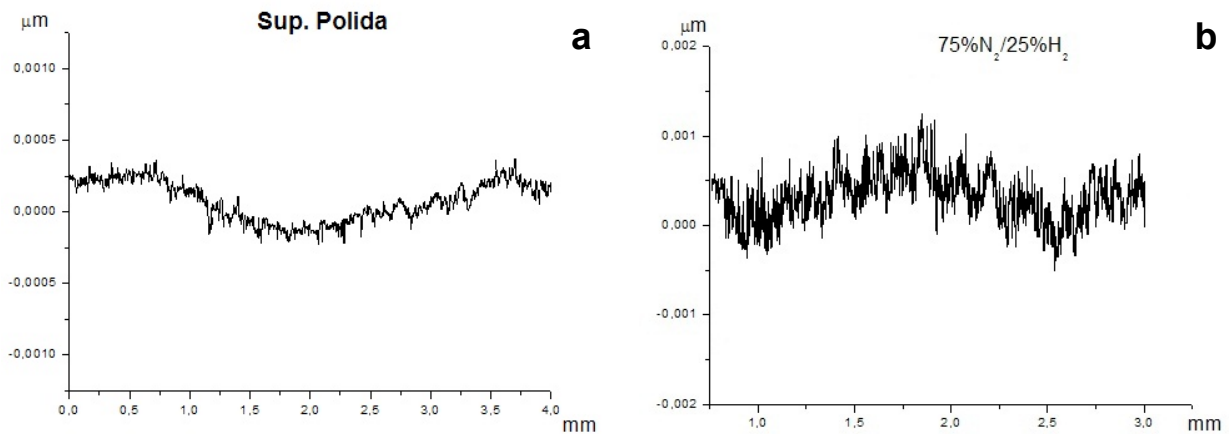
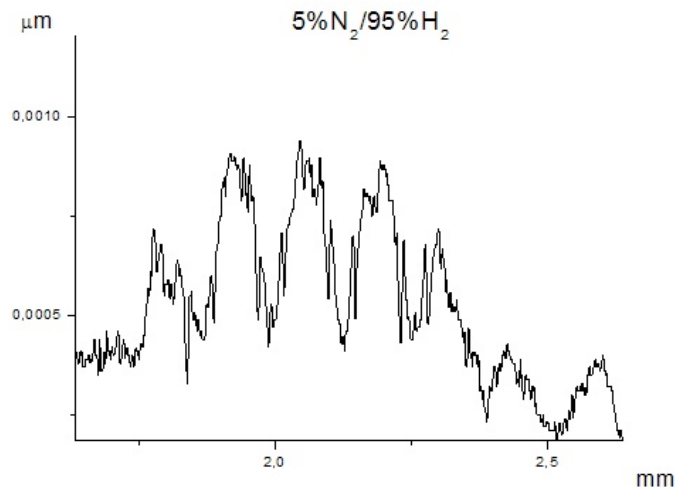


Figura 4.14 - Rugosidade média de (a) superfície polida e (b) superfície nitretada a 540°C, em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>, por 2 horas.

Já para amostras nitretadas com a presença da máscara, para todas as condições de mistura gasosa, a utilização do *grid* propiciou uma texturização superficial como se pode observar nas Figuras que seguem.

Na Figura 4.15, é apresentado o gráfico de rugosidade média da amostra nitretada em atmosfera pobre em nitrogênio e este nos fornece o padrão formado após a nitretação. Analisando os dados por meio de software OriginPro®, percebe-se uma expansão média de 850 nm na região que ocorreu a nitretação, sendo que esta expansão possui um padrão bem característico dos *grids* utilizados: arranjos com média de 82 μm e espaçamento médio entre cada arranjo de 46 μm.





. Figura 4.15 - Rugosidade média em amostra nitretada a 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>

Essa característica também esteve presente em atmosferas com maior quantidade de nitrogênio, Figura 4.16 e 4.17. Para amostras nitretadas em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>, a expansão média da superfície foi de aproximadamente 1,44 μm, com arranjos de aproximadamente 66 μm e espaçamento entre os arranjos de 29 μm. Valores muito próximos foram encontrados para amostras nitretadas em atmosfera rica em nitrogênio (95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>), com expansão média de 1,47 μm, arranjos de 69 μm e espaçamentos de 32 μm.

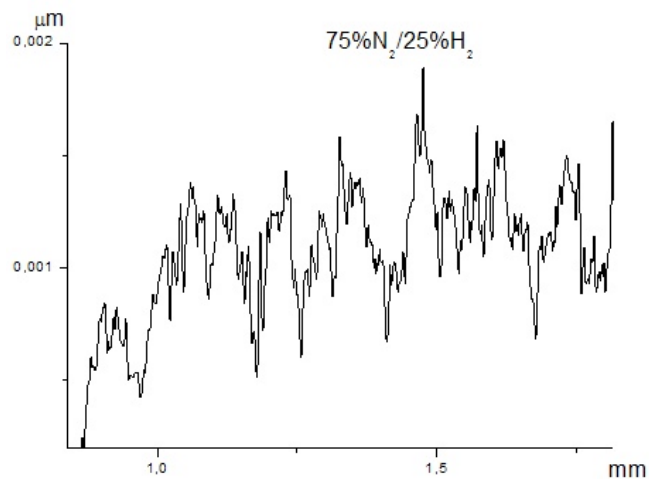
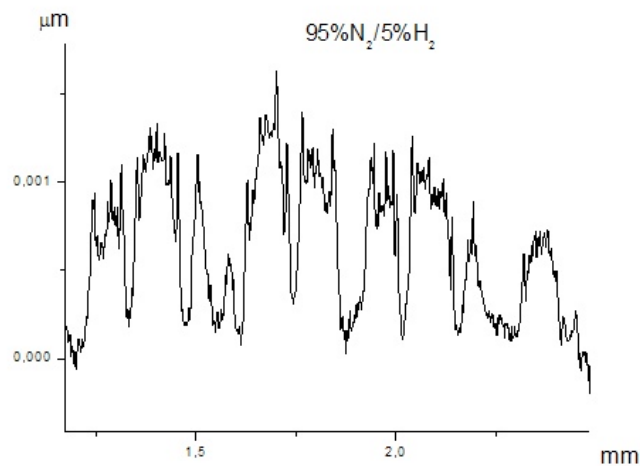


Figura 4.16 - Rugosidade média em amostra nitretada a 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>

Nota-se que para atmosferas extremas, pobre e rica em nitrogênio, Figura 4.16 e 4.17 respectivamente, o processo de texturização é mais eficiente, apresentando arranjos e espaçamentos bem definidos. Esta característica é encontrada com melhor nitidez, quando avaliadas as regiões próximas às bordas da superfície nitretada, fato este que nos dá mais indício de que realmente, a melhor adesão do *grid* na superfície do aço, acontece nas regiões periféricas.



Outra informação relevante é o fato de que maiores concentrações de nitrogênio na atmosfera resultam na maior expansão da superfície. Uma hipótese para este acontecimento seria o fato de que a camada nitretada, enriquecida com nitrogênio e com partículas de nitretos homoganeamente distribuídos pela matriz faz com que ocorra a formação de tensões internas, que por sua vez promovem o endurecimento do metal [6]. As fases de nitretos formadas possuem volume específico maior que a matriz do aço onde os mesmos se formam, dando origem a um campo de tensões compressivas as quais promovem uma expansão da camada na direção perpendicular à superfície. Esta expansão da camada é utilizada para promover a texturização. [3] Como o crescimento da camada de compostos em atmosferas com baixo teor de nitrogênio é menor, a expansão perpendicular à superfície também é reduzida, como foi observado.

### 4.3 Microdureza

Para validar a texturização superficial e estruturação da microestrutura do aço nitretado, medições de microdureza da superfície foram realizadas. Foram feitas medidas das regiões protegidas pelo *grid* e regiões onde ocorreu a nitretação da região central e da região periférica da superfície nitretada. Os resultados são apresentados abaixo.

Tabela 3 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>).

	Grids de Cobre (5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> )		Grids de Níquel (5%N <sub>2</sub> /95%H <sub>2</sub> )	
	Microdureza (HV <sub>0,01</sub> )			
	*RP	**RN	RP	RN
Borda	188,87 ± 8,79	183,34 ± 6,45	172,05 ± 27,17	170,09 ± 5,75
Centro	180 ± 2,86	179,16 ± 18,34	345,84 ± 68,74	165,95 ± 20,63

\*RP – Região protegida pela máscara;

\*\*RN – Região nitretada.

Tabela 4 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>).

	Grids de Cobre (75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> )		Grids de Níquel (75%N <sub>2</sub> /25%H <sub>2</sub> )	
	Microdureza (HV <sub>0,01</sub> )			
	*RP	**RN	RP	RN
Borda	165,02 ± 37,63	921,55 ± 62,47	173,42 ± 11,62	546,35 ± 87,83
Centro	603,64 ± 130	602,99 ± 41,67	449,92 ± 26,62	468,44 ± 44,51

\*RP – Região protegida pela máscara;

\*\*RN – Região nitretada.

Tabela 5 – Valores de microdureza para amostras nitretadas em atmosfera de (95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>)

	Grids de Cobre (95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> )		Grids de Níquel (95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> )	
	Microdureza (HV <sub>0,01</sub> )			
	*RP	**RN	RP	RN
Borda	159,65 ± 9,87	640,83 ± 29,93	159,92 ± 1,74	761,05 ± 78,71
Centro	627,18 ± 47,39	638,86 ± 37,31	614,43 ± 94,29	734,77 ± 101,42

\*RP – Região protegida pela máscara;

\*\*RN – Região nitretada.

Analisando os resultados, nota-se claramente que para a região central da superfície nitretada, houve o aumento da microdureza, mas a presença da máscara, mesmo formando um padrão visível nas figuras 4.2 e 4.3, não apresentou diferenças de microdureza para as duas regiões, obtendo-se praticamente os mesmo valores tanto para a região protegida pelo *grid*, quanto na região onde ocorreu a nitretação. Esta análise, confirma a evidência de que na região central, a máscara não teve uma perfeita adesão, o que acarretou na nitretação de toda extensão.

O mesmo não ocorre para as análises feitas na região periférica da superfície nitretada. Em amostras nitretadas em atmosfera pobre em nitrogênio, os valores de microdureza se mantêm os mesmos para as duas regiões, nitretada e protegida, e este fica em torno de 160-170 HV<sub>0,01kgf</sub>. O fato de não ocorrer mudança significativa nesse valor deve-se ao fato de que para essa condição, de acordo com Edenhofer [17], ocorre a formação de uma camada de compostos muito fina, ou até mesmo nenhuma.

Com o aumento da porcentagem de nitrogênio na mistura gasosa, nota-se uma diferença significativa nos valores de microdureza, onde estes apresentam 150-170 HV<sub>0,01</sub> para regiões que estavam protegidas pelo *grid* e 500-700 HV<sub>0,01</sub> para regiões onde ocorreu a nitretação. Comparando os valores obtidos com valores típicos de microdureza para amostras de ferro nitretadas nessas condições, as quais podem alcançar 500 a 700 HV para camada de compostos e da ordem de 200 a 300 HV para a zona de difusão [28-31], pode-se dizer que o tratamento promoveu a estruturação da superfície, com regiões onde a camada de composto está presente, ou seja regiões onde a microdureza é maior; e regiões onde não ocorreu a formação da camada de compostos, ou ainda, esta está muito fina, característica das parte que foram protegidas pelo *grid*.

#### **4.4 Análise microestrutural da camada nitretada**

A morfologia da microestrutura corrobora com a formação dos precipitados observados na superfície, com os resultados da microdureza e rugosidade. Para todas as condições de nitretação (grids de cobre e níquel e variações da composição da mistura gasosa), observa-se nas micrografias da seção transversal que a camada de

compostos apresenta uma descontinuidade, onde a presença da máscara faz com que não haja a formação da camada de compostos, ou a formação de uma camada muito fina nas regiões que estavam protegidas pelo *grid*. Essa ausência de camada, ou a pouca espessura, aparentemente deixa evidentes os precipitados em formas de placas ou agulhas na superfície, como foi discutido anteriormente e visualizado na figura 4.5, e produz valores de microdureza compatíveis aos encontrados na camada de difusão.

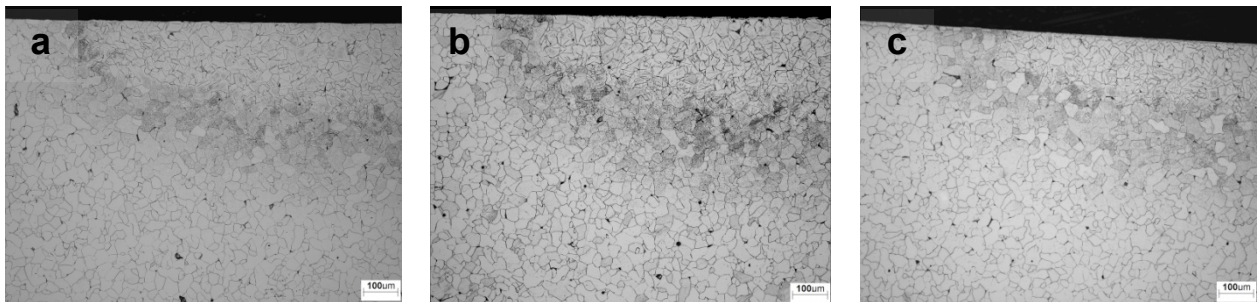


Figura 4.17 - Micrografia de MO em aumento de 100x das amostras nitretadas com *grid* de cobre, em atmosfera de (a) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>, (b) 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e (c) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub> apresentando a camada nitretada.

A camada de difusão não é muito profunda e apresenta a forma de um semi-círculo, como visto nas Figuras 4.17 e 4.19, sendo menos espessas nas regiões periféricas e atingindo valores de espessura em sua região central, atingindo valores da ordem de 450  $\mu\text{m}$ , sugerindo assim, que o crescimento da camada de difusão não é susceptível ao aumento do teor de nitrogênio na mistura gasosa, como mostrado em trabalhos anteriores [6,8]. Duas regiões são evidentes, uma primeira região formada principalmente de agulhas de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N seguida de uma região onde ocorre a predominância de nitretos mais finos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, como sugerido por Metin e Inal. [32]

Para amostras nitretadas utilizando *grids* de níquel, a camada nitretada não apresenta grandes diferenças quando comparadas em relação à mistura gasosa do tratamento, como é mostrado na Figura 4.17. Esse fato é um grande indício de que a geometria do *grid*, hexagonal e com as mesmas dimensões de furos e espaçamentos, é um fator que exerce grande influência na formação da camada nitretada, evitando a difusão do nitrogênio pela matriz, mesmo quando este se encontra em grande quantidade na mistura gasosa.

Esta afirmação pode ser apoiada em outro fato: houve pouca diferença na espessura da camada de compostos, e esta se manteve contínua no centro da região nitretada e descontínua nas bordas, devido uma melhor aderência nesta região periférica, o que já foi notado anteriormente, na análise superficial das amostras, Figura 4.4. O comportamento da camada de compostos, para amostras nitretadas com *grids* de níquel, é mostrado na Figura abaixo:

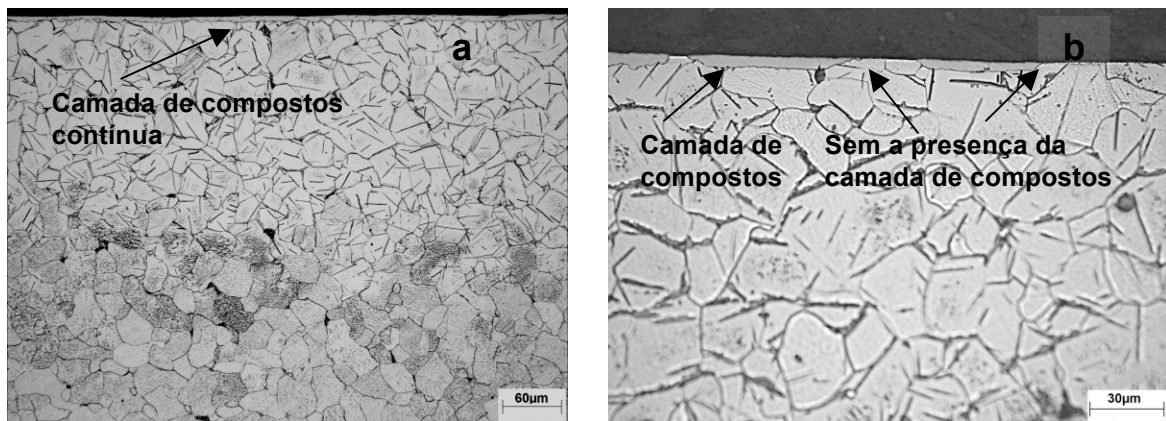


Figura 4.18 - Micrografia de MO das amostras nitretadas em atmosfera de 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> em (a) em aumento de 200x – camada de compostos contínua no centro da região nitretada; (b) aumento de 500x – descontinuidade da camada de compostos nas regiões periférica

Em contrapartida, para amostras nitretadas utilizando *grids* de cobre, percebe-se uma diferença na camada nitretada para os diferentes teores de nitrogênio na mistura gasosa da atmosfera, onde para uma atmosfera pobre em nitrogênio encontra-se uma camada com espessura da ordem de 450 µm enquanto para uma amostra nitretada em atmosfera rica em nitrogênio a espessura atinge valores de 350 µm. Ocorre também uma variação da região predominante em agulhas de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, a qual aparentemente diminui com o aumento da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa, como pode ser observado na Figura 4.19.

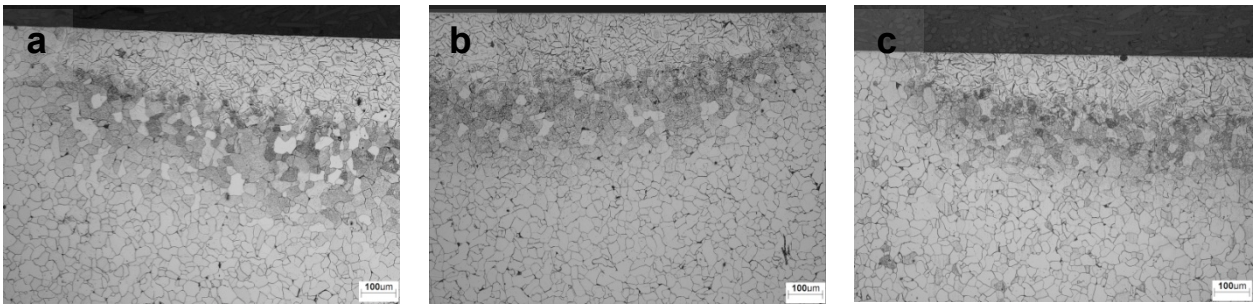


Figura 4.19 - Micrografia de MO em aumento de 100x das camada nitretadas com *grid* de cobre, em atmosfera de (a) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>, (b) 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e (c) 5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub>..

Nas amostras nitretadas em atmosfera pobre em nitrogênio, nota-se uma divisão clara entre essas duas regiões, a primeira com intensa precipitação de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, Figura 4.20(a), seguida de uma região onde os nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> estão presentes em maior quantidade, Figura 4.20(b).

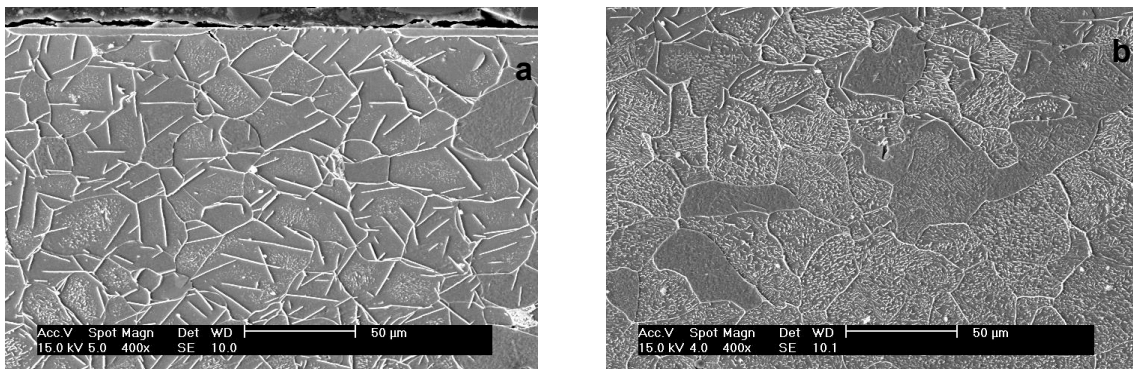


Figura 4.20 - (a) Descontinuidade da camada de compostos e precipitação de nitretos  $\gamma'$  e b) nitretos  $\alpha''$  em amostra nitretada em atmosfera pobre em N<sub>2</sub>.

O mesmo não ocorre em atmosferas ricas em nitrogênio, as quais apresentam também nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, distribuídos pela zona mais externa da camada de difusão aparentes na Figura 4.21.

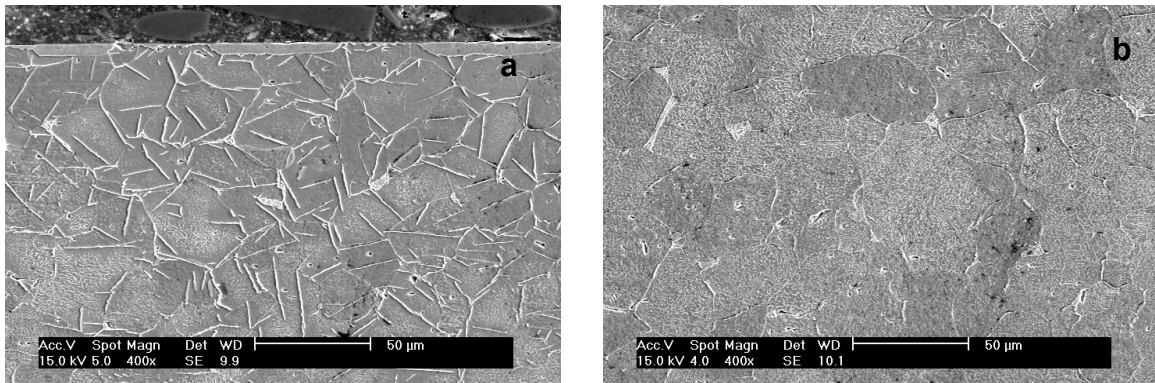


Figura 4.21 - a) Descontinuidade da camada de compostos, precipitados de nitretos  $\gamma'$  e  $\alpha''$  na zona mais externa na camada de difusão e b) região somente de nitretos  $\alpha''$  em amostra nitretada em atmosfera rica em  $N_2$ .

Uma melhor avaliação da camada de compostos auxilia no entendimento do comportamento da formação da camada de difusão. Amostras nitretadas em atmosfera pobre em nitrogênio apresentaram uma camada fina, mais extensa e com maiores espaçamentos, propiciando uma melhor difusão de nitrogênio na matriz.

Em contrapartida, como sugerido por Edenhofer [17] com a presença de uma maior quantidade de nitrogênio na atmosfera do tratamento, uma fase rica em nitrogênio ( $FeN$ ) é condensada na superfície do aço e sua imediata desintegração libera nitrogênio e converte-se para nitretos  $\gamma'$ - $Fe_4N$  e  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ . Dessa forma, o rico fornecimento de nitrogênio resulta em uma camada de compostos mais espessa, com aproximadamente  $7 \mu m$ , como observado na Figura 4.22(b), e o crescimento dessa camada dificulta a precipitação das agulhas de nitretos  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , explicando assim a presença dos nitretos mais finos por toda a extensão da camada de difusão, os  $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$ , que são precursores do nitreto  $\gamma'$  [32].



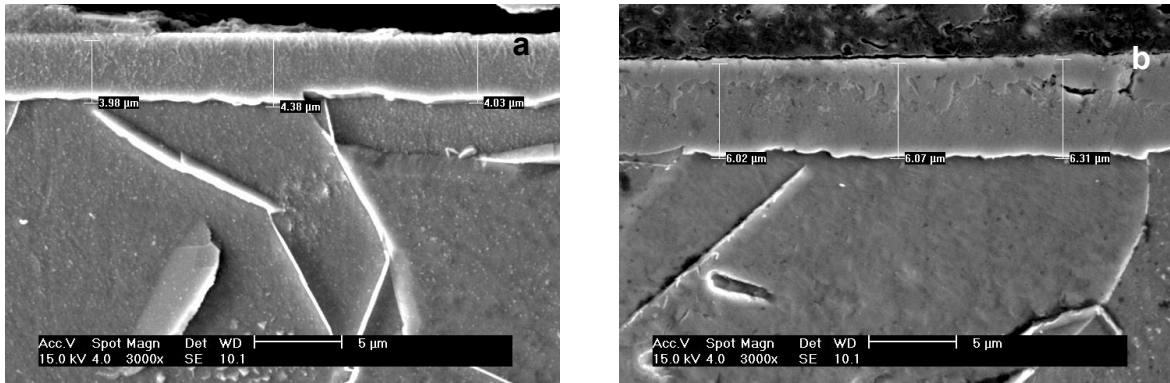


Figura 4.22 - Diferença na espessura da camada de compostos encontrada nas amostras nitretadas em atmosfera a) pobre em  $N_2$  e b) rica em  $N_2$ .

Em aumentos maiores, Figura. 4.22(b), observa-se que a camada de compostos da amostra nitretada em atmosfera rica em  $N_2$  é formada por duas regiões distintas. Medidas de EDX mostraram que estas regiões apresentam teores diferentes de nitrogênio, sendo que a região externa apresenta um teor maior, predominando nitretos  $\epsilon$ , seguido de uma região com menor teor de nitrogênio com nitretos  $\gamma'$ , o que fortalece a explicação do comportamento da camada da difusão.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos sobre a influência da utilização de máscara na superfície de aços submetidos ao tratamento de nitretação por plasma e sobre a variação da atmosfera no tratamento, conclui-se que:

Da texturização superficial:

- É possível obter uma superfície texturizada utilizando o tratamento termoquímico de nitretação via plasma DC com a presença de *grids* para todas as condições de mistura gasosa utilizadas;
- *Grids* de cobre apresentaram uma texturização mais homogênea quando comparados a texturização realizada com os *grids* de níquel;
- As micrografias obtidas em MEV indicaram que o *grid* teve uma melhor aderência em regiões periféricas e isto propiciou uma texturização da superfície e uma estruturação da microestrutura mais eficiente nestas regiões;
- A presença de aglomerados esféricos nas regiões protegidas pelos *grids* corroborou a hipótese de que em regiões centrais, o *grid* não teve uma perfeita adesão.

Da rugosidade superficial:

- Análises de rugosidade superficial não se mostraram eficientes em amostras nitretadas utilizando como máscara para a texturização os *grids* de níquel pois sua geometria não facilitou a realização deste ensaio. Em contrapartida, para amostras nitretadas com *grids* de cobre, esta análise evidenciou uma texturização e uma expansão da superfície na região nitretada;
- Em amostras nitretadas em atmosferas extremas (5%N<sub>2</sub>/95%H<sub>2</sub> e 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>), esta expansão foi mais homogênea, apresentando arranjos regulares, com espaçamentos bem definidos.

- A expansão superficial foi maior em amostras nitretadas em atmosferas ricas em nitrogênio (75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub> e 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>), atingindo valores de 1,47 μm.

Da microdureza superficial:

- Amostras nitretadas em atmosfera com baixa concentração de nitrogênio, não apresentaram diferenças na microdureza entre a região nitretada e região protegida pelo grid, tendo como valor de aproximadamente 180 HV, para ambas as regiões e em toda a extensão da região onde ocorreu o tratamento;
- Em amostras com maior porcentagem de nitrogênio, os valores de microdureza tiveram diferença significativa. A região nitretada apresentou valores em média de 700 HV e a região protegida pelo grid de 160 HV. Esta diferença de valores foram encontradas somente nas regiões periféricas, sendo que no centro os valores ficaram em média 700 HV tanto para a região nitretada, quanto para a protegida;
- Esta análise confirma a evidência de que o resultado da texturização superficial e estruturação da microestrutura foi melhor nas regiões onde ocorreu melhor adesão do grid.

Da análise da camada nitretada

- A camada de compostos apresentou uma descontinuidade em todas as condições de tratamento, caracterizando assim uma estruturação da microestrutura. Esta estruturação, foi melhor encontrada nas regiões periféricas, indo de encontro com os outros resultados citados.
- Para amostras nitretadas com a presença do *grid* de níquel, a camada nitretada não sofreu alteração com o aumento da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa. A espessura da camada de compostos e a espessura da camada de difusão mantiveram-se semelhantes para todos as condições de mistura gasosa;
- Obteve-se uma camada de difusão da ordem de 450 μm de espessura, apresentando duas regiões bem distintas para as amostras nitretadas em

atmosfera pobre em nitrogênio, uma com uma maior concentração de nitretos  $\gamma'$  e outra com  $\alpha''$ ;

- Em amostras nitretadas em atmosfera rica em nitrogênio, o mesmo não foi evidenciado sendo que a camada nitretada, com espessura de aproximadamente 350  $\mu\text{m}$ , também apresentou a presença de nitretos  $\alpha''$  na zona mais externa da camada de difusão;
- Houve uma variação na espessura, na extensão e na morfologia da camada de compostos em amostras nitretadas com grids de cobre. Amostras nitretadas em atmosfera pobre em nitrogênio apresentaram uma camada menos espessa e mais extensa. Em contrapartida, amostras nitretadas em atmosfera rica em nitrogênio apresentaram uma camada mais espessa, menos extensa e com uma subdivisão de camadas.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar ensaios tribológicos para avaliar o efeito da texturização superficial via plasma DC;
- Promover outras formas de texturização, como por exemplo, utilizar o processo de enriquecimento superficial;
- Promover o enriquecimento superficial, e após este processo realizar a texturização via plasma DC;
- Por meio de outras técnicas, como por exemplo utilização de máscaras litografadas, ampliar a superfície texturizada.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[ 1 ] EVANS C.J., BRIAN B.B. “Structured”, “Textured” or “Engineered Surfaces”. **Annals of the CIRP** n.48, p. 541-556, 1999.

[ 2 ] BRUZZONE A.A.G., COSTA H.L., LEONARDO P.M., LUCCA D.A. Advances in engineered surfaces for functional performance. **CIRP Annals. Manufacturing Technology** n.57, p. 750-769, 2008.

[ 3 ] ETSION I., SHER E. Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings. **Tribology International** n.42, p. 542-547, 2009.

[ 4 ] KOVALCENKO A., AJAYA O., ERDEMIR A., FENSKE G., ETSION I. The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact. **Tribology International** n. 38, p. 219-225, 2005.

[ 5 ] CZERWIEC T., MARCOS G., THIRIET T., GUO Y., BELMONTE T. Austenitic stainless steel patterning by plasma assisted diffusion treatments. **Materials science Engineered** n.5, p. 012012, 2009.

[ 6 ] MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N. ; SOUZA, A. R. . Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si. **Surface and Coatings Technology** n.70, p. 175-179, 1995.

[ 7 ] MALISKA, A. M. ; EGERT, P. ; SOUZA, A. R. ; SPELLER, C. V. ; KLEIN, A. N. . Influence of Oxygen in Plasma Nitriding Process. **Journal of Materials Science** n.32, p. 6375—6382, 1997.

- [ 8 ] BENDO, T. ; MALISKA, A. M. ; PAVANATI, H. C. ; HAMMES, G. ; KLEIN, A. N. . Nitretação de ferro puro sinterizado e enriquecido superficialmente com molibdênio em plasma DC. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Eng. e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. **XIIX CBECiMat** - 2008.
- [ 9 ] KLEINJOHANN, K. C. ; RAMOS,B.B. ; CASTRO, M. A. ; BENDO, T. ; BERNADELLI, E.A. ; MALISKA, A. M. ; PAVANATI, H.C. . Aço carbono texturizado via plasma dc. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. **XIX CBECiMat**, 2010.
- [ 10 ] KLEINJOHANN, K. C. ; MARTINS, M.B. ; SILVA, W.D. ; RAMOS,B.B. ; MALISKA, A. M. . Nitretação por plasma de liga Ni-Cr-Mo - Inconel 625. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. **XIX CBECiMat**, 2010.
- [ 11 ] BORGHI A., GUALTEIERI E., ARCHETTO D., MORETTI L., VALERI S. Tribological effects of surface texturing on nitriding steel for high-performance engine applications. **Wear** n.265, p. 1046-1051, 2008.
- [ 12 ] STOUT K.J. "Engineered surfaces – a philosophy of manufacture". **Three Dimensional Surface Topography**, n.14 p, 72-83, 2000.
- [ 13 ] BLATTER, A.; MAILLAT, M.; PIMENOV, S.M.; SHAFEEV, G.A.; SIMAKIN, A.V.; LOUBNIN, E.N. Lubricated sliding performance of laser patterned sapphire. **Wear** n. 232, p. 226-230, 1999.
- [ 14 ] BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in Biological Surfaces. **Planta** n. 202(1), p.1-8, 1997.
- [ 15 ] LIPOWSKY, R.; LENS, P.; SWAIN, P.S. Wetting and Dewetting of structured and imprinted surfaces. **Colloids and Surfaces** n. A161, p. 3-22, 2000.

- [ 16 ] YANG C.; TARTAGLINO V.; PERSSON B.N.J. Influence of Surfaces Roughness on Superhydrophobicity. **PRL** n. 97, p. 116103, 2006.
- [ 17 ] EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part. II, **Heat Treatment of Metals** n.1, p. 59-67, 1974.
- [ 18 ] THELNING, K.E. **Steels and its Heat Treatment**. 2<sup>nd</sup> ed. Butterworths, 450 p., 1984.
- [ 19 ] GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: J. Wiley & Sons, 550 p., 1996.
- [ 20 ] SKONIESKI A.F.O. **Nitreção e Nitrocarbonetação a Plasma do aço AISI 4140**. Porto Alegre 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, porto Alegre.
- [ 21 ] CALLISTER, Jr. W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [ 22 ] HOLLAND, L. Some Characteristics and Uses of Low Pressure Plasma in Materials Science, **Journal of Vacuum Science Technology**, v. 14, n. 1 p. 5-15, 1977.
- [ 23 ] BELKIND, A.; LI, H; CLOW, H.; JANSEN, F. Oil Removal from Metals by Linear Multi-orifice Hollow Cathode, **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 738-743, 1995.
- [ 24 ] SANTOS, M. A.; SILVA, H. R. T., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R. Oil Removal and Nitriding of Sintered Parts Using a DC Discharge, **Surface and Coatings Technology**, in press, 2005.



[ 25 ]BERNARDELLI, E.A.; BELMONTE, T.; DUDAY, D.; FRACHE, G.; Poncin-Epaillard, F.; Noël, C.; CHOQUET, P.; Migeon, H.-N.; Maliska, A.. Interaction Mechanisms between Ar O<sub>2</sub> Post-Discharge and Stearic Acid I: Behaviour of Thin Films. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 31, n. 1, p. 205-215, 2010.

[ 26 ]Bernardelli, E.A.; BELMONTE, T.; DUDAY, D.; FRACHE, G. Poncin-Epaillard, F.; Noël, C.; CHOQUET, P.; Migeon, H.-N.; Maliska, A. Interaction Mechanisms between Ar O<sub>2</sub> Post-Discharge and Stearic Acid II: Behaviour of Thick Films. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.1, n.1, p. 189-203, 2010.

[ 27 ] [www.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_expansion](http://www.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion), acessado em 23/12/2010.

[ 28 ]PAVANATI, H.C. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

[ 29 ]MALISKA, A.M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.

[ 30 ]MIOLA, E.J., SOUZA, S.D., OLZON, M.D., Systematic study on influence of the nitriding parameters on pure iron superficial layer properties. **Surface and Coating Technology**, n. 167, p. 33-40, 2003.

[ 31 ]GAO, Y.,GAO, Q., XU, J.Y., LIAO, H.Y., XU, Z., Morphology and composition of plasma alloying of Cr-Mo layer, **Surface and Coatings Technology**, n.201, p. 5526-5528, 2007.

[ 32 ]METIN, E.; INAL, T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding, **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 8, p. 2783-2788, 1987.