



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

*CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Nitretação em plasma com gaiola catódica:  
Caracterização e avaliação do desempenho da  
camada nitretada em facas de corte.**

KLEBER JOSÉ BARROS RIBEIRO

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

**Co-orientador:** Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo.

Dissertação N° 012 / PPgCEM

Março de 2007  
Natal-RN

*UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE*  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS**

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Nitreção em plasma com gaiola catódica: Caracterização e  
avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte.**

**KLEBER JOSÉ BARROS RIBEIRO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Março de 2007  
Natal-RN

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila  
Mamede

Ribeiro, Kleber José Barros.

Nitretação em plasma com gaiola catódica: caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte / Kleber José Barros Ribeiro. – Natal [RN], 2007.

90 f.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Co-orientador: Francisco Odolberto de Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

1. Nitretação a plasma - Dissertação. 2. Gaiola catódica - Dissertação. 3. Anéis de restrição - Dissertação. 4. Facas de corte - Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Araújo, Francisco Odolberto de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.785.53(043.3)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS-PPGCEM

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **KLEBER JOSÉ BARROS RIBEIRO**, defendeu sua Dissertação de Mestrado intitulada "Nitretação em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte", em 22 de março de 2007, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido...Aprovado..., com conceito...A...

Natal, 22 de março de 2007.

**Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior**  
Orientador e Presidente – UFRN

**Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo**  
Membro Externo – UFERSA

**Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa**  
Membro Externo – UNICAMP

**Prof. Dr. Roberto Silva de Sousa**  
Membro Externo – CEFET-RN

VISTO

**Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo**  
Vice-Coordenadora do PPGCEM

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus por conduzir-me na realização deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, incentivo, dedicação e orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Francisco Odolberto pela orientação e ajuda na discussão dos resultados e na elaboração da parte escrita dessa dissertação.
- Ao doutorando Rômulo (Labplasma), pela amizade e valiosa contribuição ocorridas durante a etapa de montagem, testes do aparato experimental assim como na aquisição e discussão dos resultados experimentais.
- Em especial a Roseane pelo incentivo, compreensão e companhia durante a realização do mestrado.
- Aos amigos Benni, Edalmy, Marcio Williams, Thercio, Antonio Carlos, Júlio, Bernadino, Marcus Vinicius, Michele, Nierlly, Juliana, Bruno, Ana Maria e todos os colegas do LabPlasma pelo apoio.
- A SACOPLAST, especialmente a Francisco (Zé) e Osmar (Veinho).
- A todos os professores do PPGCEM pelos ensinamentos transmitidos.
- A todos aqueles que contribuíram com idéias e não foram nominalmente citados, meu agradecimento e reconhecimento.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

“Todos nós ainda estamos longe da sabedoria,  
pois temos muito que aprender e quanto  
mais aprendemos mais achamos que  
temos que aprender”.

(Eduardo Lambert)

## RESUMO

Atualmente, na indústria de plásticos são utilizados moinhos que realizam a reciclagem dos resíduos gerados na produção de seus componentes. Esses moinhos contêm lâminas de corte que sofrem desgaste acelerado, uma vez que são constantemente submetidas a esforços tribológicos, diminuindo sua vida útil. Para amenizar este problema, são utilizados aços nobres ou realizam-se tratamentos superficiais nos aços convencionais. O processo de nitretação iônica apresenta uma série de limitações relacionadas com a uniformidade da camada em peças de geometria complexa, comprometendo sua aplicação em peças como facas, matrizes, engrenagens, etc. Uma nova técnica de nitretação a plasma, denominada nitretação iônica em gaiola catódica elimina alguns problemas, como os anéis de restrições, inerentes a nitretação iônica convencional. No presente trabalho foi estudado a viabilização do uso de aços menos nobres como SAE 1020, SAE 4320 e SAE 4340, nitretados por ambas técnicas de nitretação, em substituição aos aços AISI 01, normalmente usados na fabricação de facas de corte, com o objetivo de reduzir os custos e ao mesmo tempo proporcionar o aumento da vida útil dessas facas de corte. O aço que apresentou os melhores resultados foi o SAE 4340 nitretado em gaiola catódica, pois apresentou uniformidade na espessura e na dureza da camada nitretada, promovendo um aumento médio de 58% de sua vida útil.

Palavras-chaves: Nitretação a plasma, gaiola catódica, anéis de restrição, facas de corte.

## **ABSTRACT**

Nowadays, in the plastic industry are used mills that accomplish the recycling of residues generated in the production of its components. These mills contain cut sheets that suffer accelerated wear, once they are submitted constantly to the tribologic efforts, decreasing its useful life. To reduce this problem, it's used noble steels or takes place superficial treatments. The ionic nitriding process presents some limitations related to the uniformity of the layer in pieces with complex geometry, committing its application in pieces as knives, head offices, engagements, etc. However, the new technique of nitriding in cathodic cage eliminates some problems, as the restrictions rings, inherent to the conventional ionic nitriding. In present work, was studied the use viabilization of steels less noble, as SAE 1020, SAE 4320 and SAE 4340, nitreded by two different techniques, to substitute the AISI 01 steels, usually used in the cut knives fabrication, seeking to reduce the costs and at the sane time to increase the useful life of these knives. The steel most viable was the SAE 4340, nitrided in cathodic cage, because it presented uniformity in thickness and in the hardness of the layer, besides of increased 58% in the average its useful life.

Keywords: plasma nitriding, cathodic cage, restriction ring, cut knives.



# SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO .....	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1 – Descrição do plasma .....	18
2.1.1 – Bainha Catódica .....	21
2.1.1.1 – Influência da forma e dimensões da peça na estrutura da bainha .....	22
2.2 – Interação íon - superfície .....	28
2.2.1 – Sputtering da superfície .....	29
2.3 – Mecanismo de nitretação convencional por plasma .....	31
2.4 – Mecanismo de nitretação por plasma em gaiola catódica .....	33
2.4.1 – Gaiola Catódica .....	35
2.4.2 – Mecanismo de produção de átomos de nitrogênio e transferência da atmosfera para a superfície dos componentes .....	38
2.4.3 – Transferência de nitrogênio da superfície da amostra para o Substrato .....	41
2.5 – Tribologia .....	44
2.5.1 – Atrito a seco para contato metal-polímero .....	45
2.5.2 – Rugosidade .....	46
3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
3.1 – Equipamentos de nitretação por plasma .....	49
3.2 – Preparação das amostras .....	52
3.3 – Tratamento das amostras .....	54
3.4 – Análise metalográfica .....	56
3.4.1 – Análise óptica .....	57
3.5 – Análise de microdureza .....	57
3.6 – Difratometria de raios-x .....	58
3.7 – Análise de rugosidade .....	58
3.8 – Análise de desempenho .....	59
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
4.1 – Análise em escala laboratorial .....	61
4.1.1 – Análise da camada nitretada .....	61
4.1.2 – Análise de microdureza .....	65
4.1.3 – Análise da rugosidade .....	67
4.1.4 – Análise de difração de raios-X .....	70
4.1.5 – Análise de custo .....	73
4.2 – Análise em escala industrial .....	75
4.2.1 – Análise de desempenho .....	75
5 – CONCLUSÕES .....	82
6 – SUGESTÕES .....	84
REFERÊNCIAS .....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva característica de voltagem X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).	18
Figura 2.2 - (a) Perfil visual do plasma durante a descarga luminescente anômala; (b) intensidade luminosa; (c) Perfil potencial; (d) Perfil do campo elétrico longitudinal; (e) Perfil da densidade de carga espacial; (f) Densidade de corrente de íons $I_i$ e elétrons $I_e$ .	20
Figura 2.3 - Espectro de energia de íons incidentes, gás $N_2$ em 37 Pa e 500V.	22
Figura 2.4 - Configuração esquemática do fluxo de íons sobre uma superfície irregular.	23
Figura 2.5 - Anéis de restrições em peças com geometria complexa em (A) e microestrutura na camada nitretada na região desse anel em (B).	26
Figura 2.6 - Desenho esquemático (corte transversal) mostrando a formação de anéis de restrição, não nitretados, em uma borda reta.	26
Figura 2.7 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas.	28
Figura 2.8 - Modelo para Mecanismo da nitretação de aços por plasma.	33
Figura 2.9 - Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) NI e (b) ASPN.	34
Figura 2.10 - Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola ionizante e a distribuição espacial das amostras no seu interior.	36
Figura 2.11 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola apresentando o efeito catodo oco nos furos.	37
Figura 2.12 - Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica.	38
Figura 2.13 - Morfologias de (a) NI e (b) ASPN da superfície das amostras nitretadas.	41
Figura 2.14 - Difractogramas comparativos dos processos NI e em gaiola catódica de aços (A) SAE 1020 e (B) SAE 316.	43
Figura 2.15 – Vista superficial das amostras na parte superior e gráfico de microdureza ao longo da superfície na mesma escala de amostras de SAE 1020 nitretados (A) NI e (B) gaiola catódica.	44
Figura 3.1 - Desenho esquemático do equipamento de nitretação por plasma.	50

Figura 3.2 - Fotografia do equipamento de nitretação.	50
Figura 3.3 - Peças com fio de corte ( unidade mm).	53
Figura 3.4 - Desenho da faca de corte utilizada no moinho de corte de plástico (mm).	53
Figura 3.5 - Vista em corte parcial do reator de nitretação em (A), detalhe do porta amostra utilizado na nitretração convencional em (B) e a configuração da gaiola catódica em (C).	55
Figura 3.6 - Disposição da amostra industrial e de referência a ser nitretada.	56
Figura 3.7 - Forma de embutimento usado na metalografia.	57
Figura 3.8 - Aspecto visual da obtenção da medida de rugosidade na amostra executada pelo rugosímetro.	58
Figura 3.9 - (A) Esquema do moinho de corte e em (B) Fotografia do moinho de corte utilizado na análise de desempenho.	59
Figura 4.1 - Aspecto visual das amostras de aços SAE 4320 nitretadas pelos dois processos, convencionalmente e em gaiola catódica.	61
Figura 4.2 - Micrografia do aço SAE 4340 nitretado nas mesmas condições de plasma em (A) gaiola catódica e em (B) convencionalmente, destacando uma região de ausência da camada.	62
Figura 4.3 - Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica em 400 °C, (A) do aço SAE 4340 e (B) 4320, ambas vistas por microscópio óptico.	63
Figura 4.4 - Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica a 450 °C, (A) do aço SAE 4340 e (B) 4320, ambas vistas por MEV.	64
Figura 4.5 - Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica do aço SAE 1020, (A) 400 °C e (B) 450 °C.	64
Figura 4.6 - Dureza superficial das amostras de aço SAE 4340, 4320 e 1020 nitretadas a 450 °C e durante três horas em (A) convencionalmente (NI) e em (B) gaiola catódica.	66
Figura 4.7 - Medidas de rugosidade superficial nas amostras nitretadas em gaiola e pelo método convencional.	68
Figura 4.8 - Micrografia do MEV das diversas regiões da superfície do aço SAE 4320 nitretado, (A) na borda – convencionalmente (NI), (B) no centro – convencionalmente (NI) e (C) em toda superfície – gaiola catódica.	69

Figura 4.9 - Difractogramas do aço SAE 4320 nitretados a 450 °C em gaiola catódica e convencionalmente.	70
Figura 4.10 - Difractogramas do aço SAE 4340 nitretados a 450 °C em gaiola catódica e convencionalmente.	71
Figura 4.11 - Difractogramas do aço SAE 4320	72
Figura 4.12 - Nitretação em Gaiola Catódica, evidenciando o efeito catodo oco formado nos furos da gaiola.	73
Figura 4.13 - Facas de corte (SAE 4340) nitretada e não nitretada.	76
Figura 4.14 - Amostra de sacrifício (SAE 4340) utilizada durante a nitretação das lâminas.	76
Figura 4.15 - Microdureza ao longo da superfície da lâmina nitretada em gaiola catódica.	77
Figura 4.16 - Gráfico de aumento de corrente pelo tempo de operacionalidade das lâminas em “ <i>ráfia</i> ” 0,5 mm de espessura e 4 mm de largura.	78
Figura 4.17 – Representação da amostra nitretada em (A) e nitretada e reafiada em (B).	79
Figura 4.18 - Gráfico de aumento de corrente pelo tempo de operacionalidade das lâminas em “ <i>ráfia</i> ” 0,2 mm de espessura e 3 mm de largura.	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química dos aços utilizados	52
Tabela 4.1 - Espessuras de camadas de aços nitretados em gaiola catódica.	65
Tabela 4.2 - Custo e propriedades dos aços SAE 1020, 4320, 4340 e AISI 01.	74

## Lista de abreviaturas e símbolos

$e^-$	-	Elétron livre
$G^0$	-	Gás no estado padrão
$G^+$	-	Gás iônico
$V_b$	-	Tensão de Ruptura
$p$	-	Pressão
$L$	-	Largura da bainha
$j_d$	-	Densidade de corrente
$e$	-	Carga eletrônica
$\sigma$	-	Constante de Boltzmann
$\alpha$	-	Ângulo interno da borda
$E_s$	-	Campo elétrico na superfície
$r$	-	Distância da ponta da peça
$d_r$	-	Distância de recuperação
$m_1$	-	Massa do íon
$m_2$	-	Massa do material do substrato
$\varepsilon_s$	-	Emissividade da superfície
$c_p$	-	Calor específico do material do substrato
$\Delta T/\Delta t$	-	Razão de aquecimento do substrato.
$S_y$	-	Taxa de "sputtering"
$\varphi$	-	Constante de proporcionalidade
$E_b$	-	Energia do bombardeamento
$U_o$	-	Energia de ligação dos átomos da superfície
$a$	-	Espessura da zona de compostos
$P_i$	-	Potência por unidade de área
$V_d$	-	Potencial de Descarga.
$A / V$	-	Razão área superficial para volume
$T_p$	-	Temperatura superficial local
$Y$	-	Sputtering produzido
$R$	-	Razão de restrição
$Ma$	-	Peso atômico do substrato

$\rho$	-	Densidade do substrato
$K$	-	Constante que depende da posição da fonte.
$D$	-	Coefficiente de difusão
$NI$	-	Nitreção a plasma corrente contínua
$ASPN$	-	Nitreção a plasma em tela ativa
$DRX$	-	Difração de Raios-X
$rf$	-	Rádio Freqüência
$MEV$	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
$Ra$	-	Parâmetro de Rugosidade Média

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

---



## 1 – INTRODUÇÃO

A nitretação iônica (NI) é um processo bem aceito industrialmente, sendo utilizado na melhoria de várias propriedades físicas de superfícies metálicas, como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, o que resulta em um aumento da vida útil das peças tratadas. Ele possui várias vantagens em relação aos processos de nitretação convencionais como nitretação gasosa ou em banho de sais, a saber: não emissão de poluentes, maior rendimento elétrico (toda potência térmica é utilizada para aquecer as peças e não a parede do reator, como acontece em um forno elétrico convencional), temperaturas menores e tempos mais curtos de tratamento. Além disso, devido aos inúmeros parâmetros do processo, como voltagem, corrente, gás nitretante, pressão e temperatura, possui grande versatilidade com respeito às propriedades e espessuras da camada nitretada.

No entanto, o processo de nitretação NI apresenta alguns problemas, especialmente quando são tratadas peças de geometria complexa. Neste processo, os componentes a serem tratados estão sujeitos a um alto potencial catódico para que o plasma se forme diretamente na sua superfície. Devido a distorções do campo elétrico em torno de cantos vivos ou bordas, conhecido como efeito de borda, as amostras apresentam anéis de restrição caracterizados por uma redução de dureza e espessura de camada nessas regiões. Estes defeitos são mais pronunciados em aços que contém elementos formadores de nitretos, como o cromo, molibidênio (ALVES JR. et al, 2001) inviabilizando a aplicação da nitretação NI em peças como facas, molas, matrizes, engrenagens, etc, onde é necessário um alto grau de uniformidade superficial das propriedades mecânicas. Já para aços doces como o SAE 1020, estes defeitos são menos pronunciados (ATAÍDE et al, 2003).

Neste trabalho tem como finalidade a utilização do processo inovador de nitretação em plasma em gaiola catódica, desenvolvido no LabPlasma (Depósito de Patente Nº PI0603213-3), para eliminação do efeito de bordas e avaliar seu desempenho em peças utilizadas na indústria. Nesta nova técnica, as amostras a serem nitretadas são envolvidas por uma tela com furos de diâmetros uniformes, na qual é aplicado o potencial catódico (SOUSA, 2006). Ele foi dividido em duas etapas, primeiramente estudou a melhor condição de nitretação e as melhores propriedades mecânicas obtidas em amostras de escala laboratorial, utilizando as duas técnicas de nitretação. Para tal investigação, utilizaram-se aços SAE 1020, SAE 4320 e SAE 4340. Após encontrar a melhor condição de nitretação, ou seja, uma relação direta e otimizada da temperatura e tempo de tratamento com a espessura e dureza superficial para cada aço distinto, aplicou-se tal condição de tratamento em peças reais de trabalho (lâminas de corte), que foram usinadas e implantadas na indústria (SACOPLAST – Sacos Plásticos do Nordeste S.A.) para avaliação do seu desempenho.

---

## **Capítulo 2**

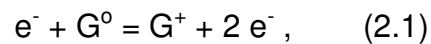
# **Revisão Bibliográfica**

---

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - DESCRIÇÃO DO PLASMA

O plasma pode ser produzido quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos num recipiente hermeticamente fechado com gás a uma pressão suficientemente baixa. O fenômeno é possível porque em qualquer massa de gás existem íons e elétrons livres que podem ser acelerados por um campo elétrico aplicado. As colisões entre elétrons energizados e átomos do gás resulta na produção de mais íons e elétrons através da seguinte combinação:



Onde  $G^{\circ}$  é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e  $G^{+}$  representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos, dada pela curva da figura 2.1.

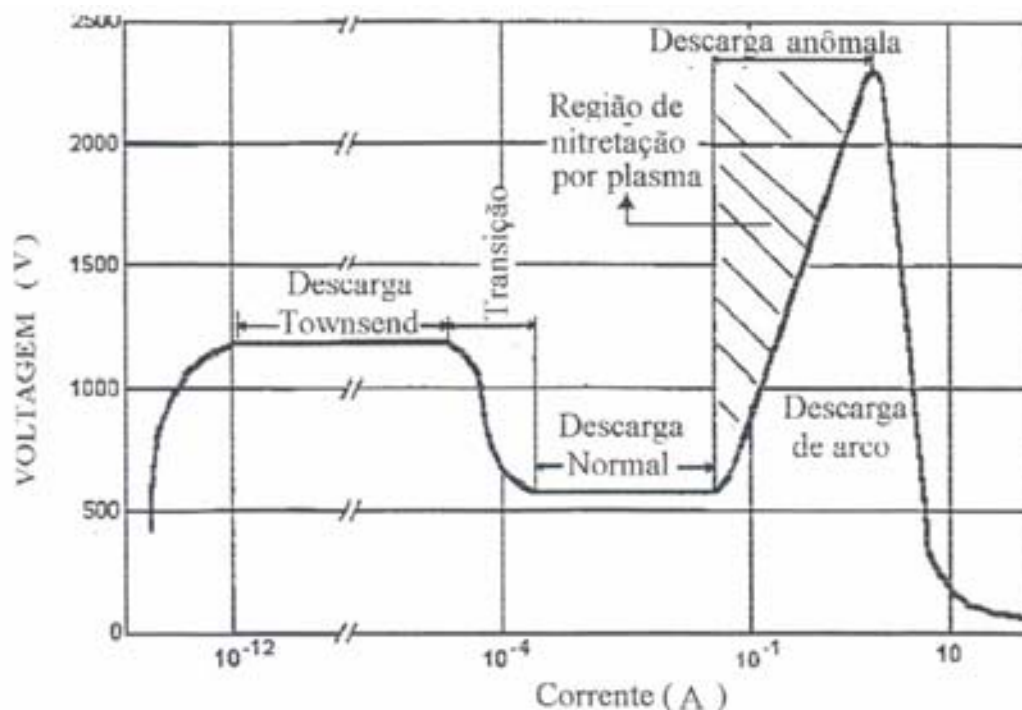


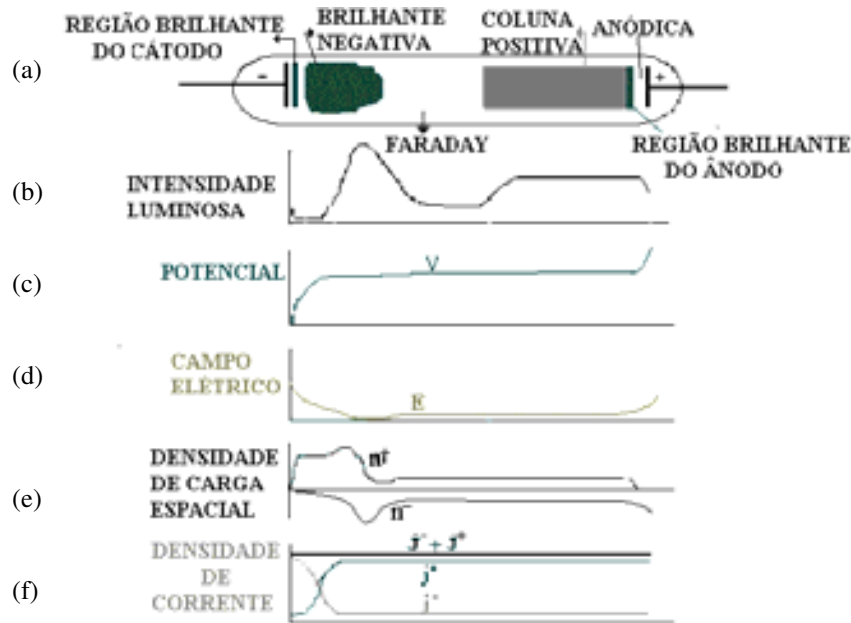
Figura 2.1 – Curva característica de tensão X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira a corrente é baixa porque é proporcional a velocidade com que os íons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições o gás comporta-se como mal condutor. À medida que a voltagem aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, decresce a taxa de aumento da corrente com a voltagem. Se o ritmo de produção de íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a voltagem, chega-se a corrente de saturação. Continuando-se a aumentar a voltagem entre os eletrodos, a corrente aumentará porque elétrons adicionais são produzidos. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura  $V_b$  surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de “Townsend” (ALVES JR., C. 2001).

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto-sustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem mais elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. O gás se tornará brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é denominada de descarga normal.

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante. Esta região usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto maior eficiência, além de

proporcionar um tratamento superficial uniforme, é denominada de região “anômala” (ALVES JR, 2001). Na descarga anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente, conforme mostrado na figura 2.2.



**Figura 2.2** - (a) Perfil visual do plasma durante a descarga luminescente anômala; (b) intensidade luminosa; (c) Perfil potencial; (d) Perfil do campo elétrico longitudinal; (e) Perfil da densidade de carga espacial; (f) densidade de corrente de íons  $I_i$  e elétrons  $I_e$ .

A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do cátodo e do gás. Ela surge devida à excitação dos átomos dos elementos presentes. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a

região catódica é onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários (GRILL, 1994).

### 2.1.1 - BAINHA CATÓDICA

Na região da bainha concentra-se praticamente todo gradiente de potencial elétrico da descarga anômala. Os íons ao chegarem na interface plasma/bainha são acelerados pelo forte campo elétrico em direção à superfície, podendo sofrer colisões com as moléculas do gás neutro, durante o percurso bainha/cátodo. Os íons podem colidir trocando carga, resultando em íons térmicos lentos e espécies neutras energéticas. A distribuição de energia dos íons, nesta região, depende da pressão do gás. Para pressões muito baixas, o livre caminho médio das partículas é muito grande, permitindo que a maior parte dos íons colida com a superfície sem sofrer colisões durante o percurso bainha/cátodo (KERSTEN et al., 2001). Para a nitretação a plasma, em que a pressão de trabalho varia entre 50 e 1000 Pa, poucos íons escapam dos choques com outras partículas vizinhas e atingem o cátodo com mínima energia. (BERG et al., 2000) obtiveram o espectro dos íons incidentes em um plasma de  $N_2$  (500 V e 37 Pa), como mostrado na figura 2.3.

O espectro reflete o efeito de uma grande secção de choques para colisões com troca de carga e também que a intensidade dos íons  $N^{+2}$  diminui para maiores energias enquanto a intensidade dos íons  $N^+$  se mantém praticamente constante. Para energias próximas ao máximo valor da voltagem aplicada, um pico bem definido é observado, característico de íons que entram na bainha sem experimentar colisões. Adicionalmente, pode ser dito que os processos de colisões na bainha resultam em um alargamento da função de distribuição de energia na parte

correspondente à menor energia, devido à diminuição da energia média dos íons (SOUSA, 2005).

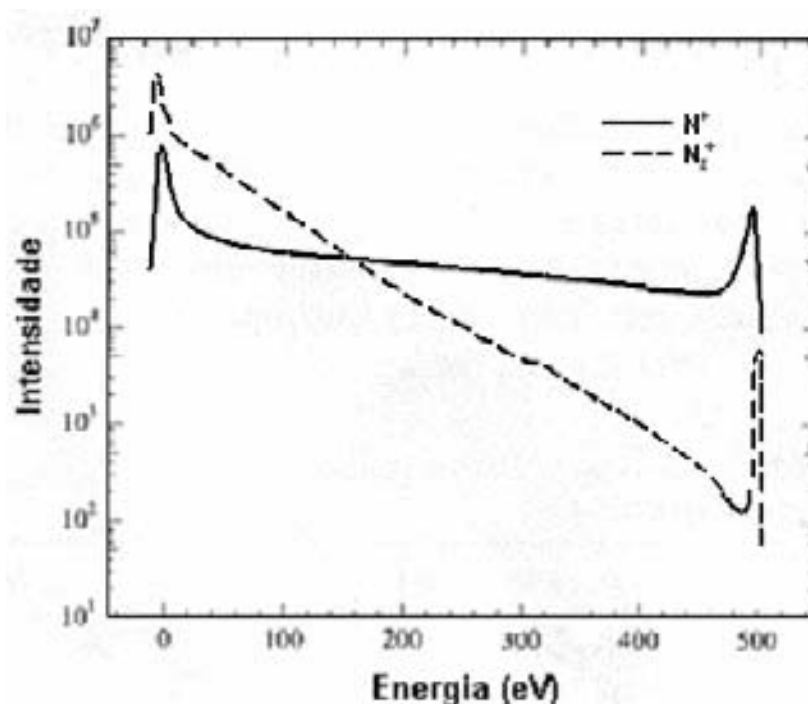


Figura 2.3. Espectro de energia de íons incidentes, gás N<sub>2</sub> em 37 Pa e 500 V. (Fonte: BERG et al., 2000).

#### 2.1.1.1 – INFLUÊNCIA DA FORMA E DIMENSÕES DA PEÇA NA ESTRUTURA DA BAINHA CATÓDICA.

A bainha conforma e envolve o cátodo uniformemente, dirigindo íons em uma direção normal à sua superfície. Esta afirmação torna-se questionável no caso de superfícies contendo partes irregulares e complexas, pois é bem conhecido que o campo elétrico sobre superfícies condutoras em vácuo apresenta singularidades nas proximidades de contornos como bordas, pontos e cantos (DEMOKAN, 2002), como mostra a figura 2.4.



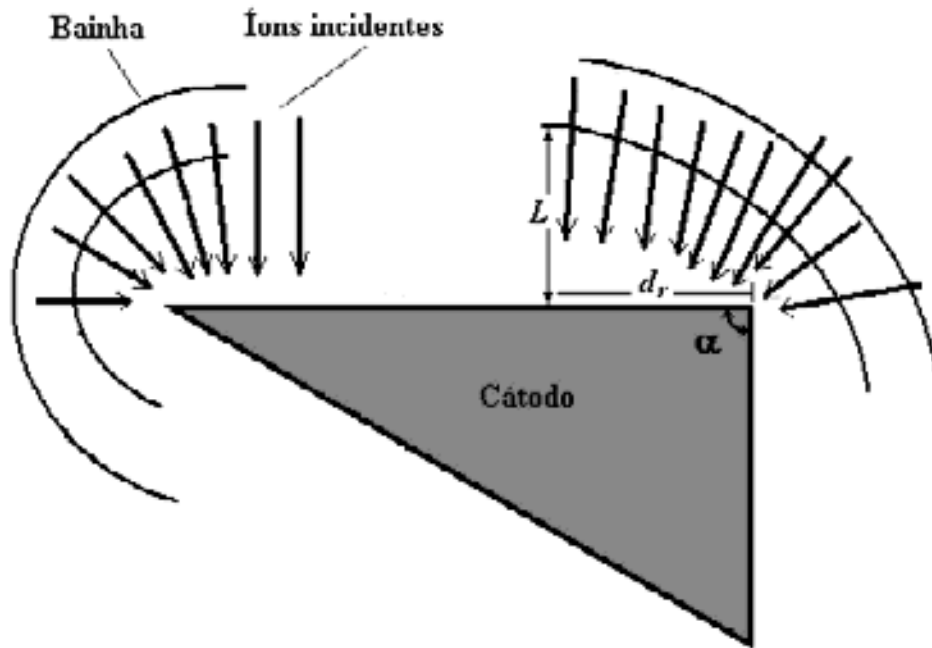


Figura 2.4. Configuração esquemática do fluxo de íons sobre uma superfície irregular.(MALIK et al., 1995).

Além disso, a geometria de uma peça pode afetar o mecanismo de nitratação, porque a temperatura local pode variar e, a taxa de bombardeamento pode não ser uniforme ao longo da superfície. Neste sentido, a geometria, pode afetar a distribuição de temperatura e, conseqüentemente a cinética de formação da camada ao longo da peça de trabalho. Tem sido admitido que a peça de trabalho comporta-se uniformemente com relação à entrada térmica (RUSET, 1994). A potência por unidade de área,  $P_i$ , é a produzida entre o potencial de descarga,  $V_d$ , e a densidade de corrente na amostra,  $J_d$ . Parte desta potência aquece a amostra enquanto o restante é dissipado por condução, convecção e, principalmente, na forma de radiação (RUSET, 1994). Em estado padrão, este balanço térmico pode ser expresso como a soma dos três termos independentes, tal como:

$$P_i = V_d \cdot J_d = \rho C_p (\Delta T / \Delta t) / A/V + \sigma \varepsilon (T_p^4 - T_w^4) \quad (2.2)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do substrato,  $C_p$  é o calor específico do substrato,  $\Delta T / \Delta t$  é a razão de aquecimento do substrato,  $A/V$  é a razão área superficial para volume,  $\sigma$  é a constante de Stefan- Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8} \text{ w/m}^2 \text{ k}^4$ ),  $\varepsilon$  é o coeficiente de emissividade superficial,  $T_p$  é a temperatura superficial local e  $T_w$  é a temperatura da parede da câmara.

A equação 2.2 mostra que sobre condições de operação estáveis, há uma relação entre aquecimento da amostra e razão  $A/V$ , a qual determina a temperatura em cada elemento de área da superfície da amostra. Torna-se claro que embora idealmente, a temperatura mostra-se ser uniforme ao longo da superfície da amostra, a geometria pode originar significativo gradiente térmico. Superfície com formas características dissipa calor com razões diferentes (GRUN et al., 1991), o que implica que componentes com diferentes geometrias estão sujeitos a diferentes cinéticas se nitretados simultaneamente.

O sputtering superficial também afeta a cinética de formação de nitretos, desde que a deposição e a razão de erosão estão simultaneamente relacionadas. Este último pode ser expresso como (AHMED, 1987):

$$R = 62,3 J_d Y M_a / \rho \quad (2.3)$$

Onde  $J_d$  é a densidade de corrente,  $Y$  é o sputtering produzido e,  $M_a$  e  $\rho$  são peso atômico e a densidade do material sob bombardeamento, respectivamente. Durante o tratamento de nitretação, a densidade de corrente e a razão de sputtering influenciam na distribuição de íons e no campo elétrico na vizinhança da superfície (ALVES JR et al., 2001).

Sabe-se que a energia dos íons ao entrar na bainha é influenciada pela voltagem e modificada pela pressão do gás em um plasma CC. Agora se pode também acrescentar o efeito da geometria do cátodo. Muitos modelos analíticos e numéricos que tratam dos efeitos geométricos do cátodo na estrutura do potencial e na dinâmica dos íons em bainhas não-colisionais foram publicadas a partir do início dos anos 90 (WATTERSON, 1989). A compreensão desses modelos pode ser usada, qualitativamente, para entender o comportamento da bainha catódica, no caso da nitretação, ao redor de superfícies curvadas.

Baseado na solução da equação de Poisson em 2-D (WATTERSON, 1989) foi quem primeiro construiu um modelo numérico da bainha de Child-Langmuir em cátodos contendo bordas quadradas e pontas agudas. Ele encontrou que o ângulo de incidência é oblíquo e o fluxo de íons sobre a superfície tem um valor máximo próximo, mas não exatamente, igual ao da borda. Para a parte plana do cátodo, longe da borda, o fluxo é uniforme e o ângulo de impacto é perpendicular à superfície.

Os resultados obtidos e as modelagens matemáticas existentes, particularmente a publicada por Watterson (1989), tornam possível apontar uma causa (hipótese) para a formação dos anéis de restrições conforme mostra a figura 2.5.

Assim, a presença dessas estruturas deve-se principalmente a influência da mudança no ângulo efetivo de incidência dos íons nas proximidades da borda, provocando “sputtering” preferencial. Como esses íons entram na bainha a ângulos não-perpendiculares, colidem com a superfície a uma pequena distância da borda. Segundo o modelo de Watterson (1989) o pico máximo de incidência dos íons ocorre a uma distância média da borda de  $L/10$ .

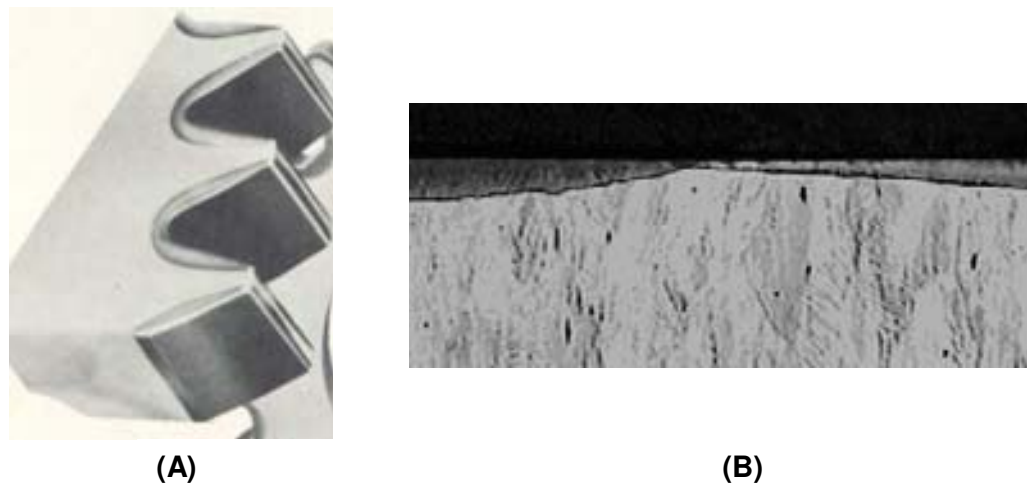


Figura 2.5 – Anéis de restrições em peças com geometria complexa em (A) e microestrutura na camada nitretada na região desse anel em (B).

O resultado da colisão é a ejeção oblíqua de partículas, principalmente na forma de átomos. Posteriormente, haverá interação entre as partículas atômicas refletidas (isto é, ejetadas) e íons do plasma que entram na bacia com incidência normal, conforme é mostrado na figura 2.6. Como consequência, esses íons deixarão de atingir a superfície da peça e assim, não havendo um “sputtering”, local, efetivo, o que é indispensável para a nitretação convencional (NI)

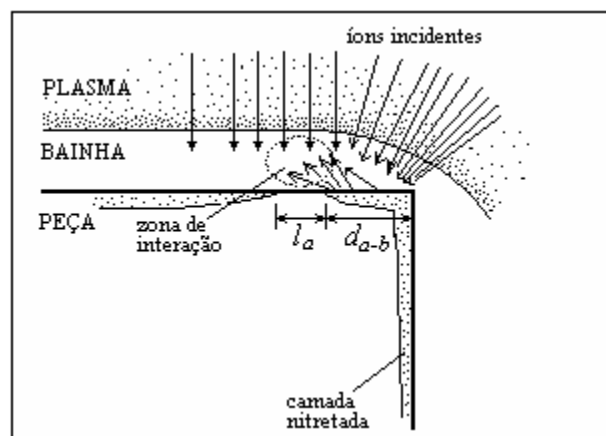


Figura 2.6 - Desenho esquemático (corte transversal) mostrando a formação de anéis de restrição, não nitretados, em uma borda reta.

Ainda baseado na simulação feita por (WATTERSON, 1989) conclui-se que a bainha é contraída próxima a uma borda quadrada a uma razão de 67% relativo a sua forma plana (longe da borda). Se a borda é muito fina, por exemplo, em geometrias contendo pontas e bicos, essa razão é 52%. Então, a bainha terá a forma de uma elipsóide estendida sobre o cátodo, onde sua forma plana será recuperada a partir de uma distância fixa da borda, conhecida como “healing distance” (ou distância de recuperação,  $d_r$ ), como mostrado na figura 2.4. Para bordas quadradas e pontas finas a distância de recuperação vale, respectivamente,  $0,81.L$  e  $0,91.L$  (WATTERSON, 1989).

O tamanho da peça (cátodo) influencia o fluxo, a energia e a trajetória dos íons que incidem na superfície. No trabalho publicado por (SHERIDAN, 1997) é dito que quanto maior o cátodo menor será a densidade do plasma sobre a sua superfície, aumentando a largura da bainha para essa situação. Para bainhas significativamente maiores que o cátodo é mostrado que o fluxo de íons incidentes é maior no centro do cátodo e, diminui em direção a borda. Quando a bainha é menor, o fluxo de íons é máximo próximo à região da borda da peça (SHERIDAN, 1997).

Então, pelo que foi dito, em peças com formas irregulares (multifaces) a bainha afasta-se do lado correspondente à face com maior área relativa. Conseqüentemente, a outra face estará sujeita a uma maior taxa de ionização devido a uma maior convergência das linhas de campo elétrico provocada pela contração da bainha (MALIK et al., 1995). Essa afirmação é importante, pois a forma da bainha provoca mudanças significativas no ângulo efetivo de incidência das partículas energéticas na superfície. (NAYAL et al., 1999) nitretaram brocas de aço rápido e verificaram diferenças significativas na profundidade da camada e perfil de N em diferentes partes da broca. Esses resultados sugerem que maiores

densidades de corrente, localmente, levam a maiores temperaturas em partes agudas de peças, permitindo uma maior incorporação de nitrogênio pela superfície.

## 2.2 – INTERAÇÃO ÍON-SUPERFÍCIE

Os eventos que ocorrem durante a interação do íon com as superfícies catódicas, expostas ao plasma, têm um efeito significativo nos resultados do tratamento. A importância de cada tipo de evento, na propriedade final da peça tratada, depende dos parâmetros utilizados no plasma. Na figura 2.7 são mostrados esquematicamente os diversos fenômenos que podem ocorrer durante a interação íon-superfície.

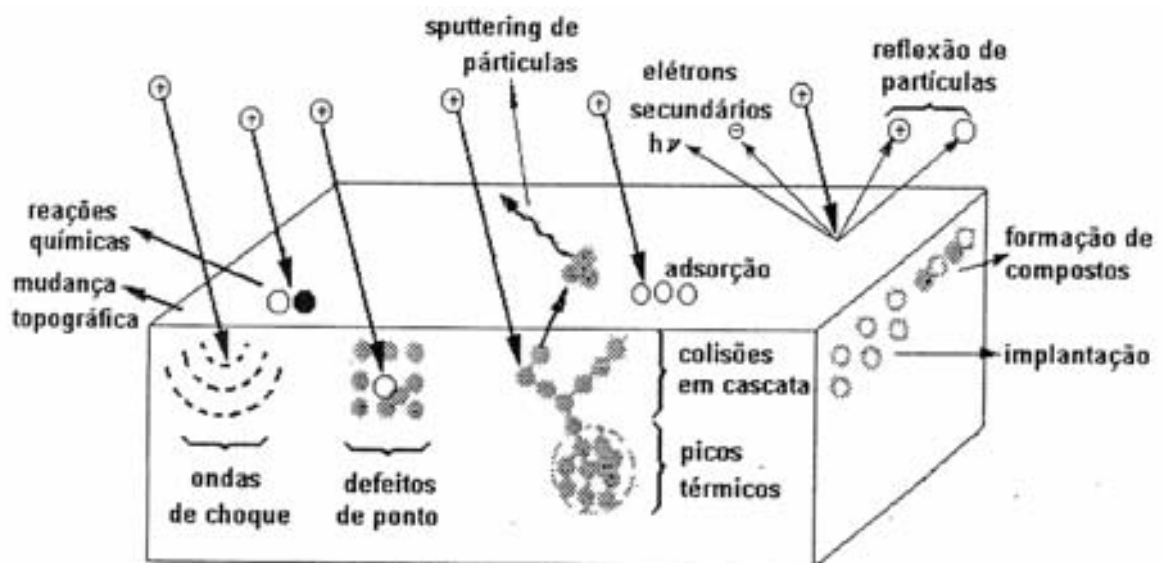


Figura 2.7 – Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas (RICKERBY e MATTHEWS, 1991).

Na superfície pode ocorrer ejeção de elétrons secundários; reflexão de espécies energéticas, tais como: íons e partículas neutras; desprendimento de

espécies adsorvidas à superfície; sputtering de átomos da superfície; redeposição de espécies que sofreram sputtering pela recombinação com espécies gasosas no plasma e conseqüente aceleração de volta à superfície; aumento da reatividade química das espécies adsorvidas na superfície; picos térmicos. Abaixo da superfície podem ocorrer: implantação das partículas que se chocam com a superfície; colisões em cascata que causam deslocamentos dos átomos na rede e criação de defeitos. No processo de nitretação iônica, todos esses eventos são responsáveis, sendo uns mais importantes que outros, pela modificação das propriedades da superfície. Todos eles podem ocorrer simultaneamente.

### 2.2.1 – SPUTTERING DA SUPERFÍCIE

O sputtering, ou seja, a remoção de átomos de um sólido devido ao bombardeamento de íons e átomos energéticos, foi nos últimos quarenta anos alvo de intenso estudo experimental e teórico (SMENTKOWSKI, 2000). A taxa de sputtering,  $S_y$ , definida como o número médio de átomos removidos da superfície por íon incidente, depende fundamentalmente da energia do bombardeamento, das massas e do tipo das espécies incidentes e do alvo, e do ângulo de incidência. No caso de energias inferiores a 1 kV, a taxa de sputtering é dada por (CHAPMAN, 1980) pela expressão:

$$S_y = \frac{3\phi}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E_b}{U_o} \quad (2.5)$$

Onde  $\phi$  é uma constante de proporcionalidade que aumenta com  $m_1/m_2$  ( $m_1$  e  $m_2$  são as massas das partículas alvo e incidente).  $E_b$  é a energia de bombardeamento

e  $U_0$  é a energia de ligação dos átomos da superfície. Observa-se que a taxa de sputtering aumenta linearmente com a energia do íon incidente. Depende também das massas do íon e do átomo alvo e da energia de ligação entre os átomos do alvo.

Como na nitretação a plasma a energia de bombardeamento é baixa, menor do que 1 kV, a taxa do sputtering máxima é obtida quando a massa atômica das partículas do alvo é aproximadamente igual a das partículas que a bombardeiam. As colisões primárias tornam-se mais importantes com a diminuição da energia, pois a profundidade média desta interação diminui, e uma fração média maior de energia primária é transferida para o átomo alvo (OECHSNER, 1975).

Em processos a plasma em alta pressão (acima de 133 Pa), o fluxo de espécies que bombardeiam o cátodo é composto principalmente por espécies energéticas criadas por mecanismos de transferência de carga na bainha. A essas pressões, os átomos arrancados do cátodo são termalizados por colisões com espécies do gás, podendo sofrer retrodifusão e se redeporem sobre a superfície do cátodo ou serem perdidos na descarga (MASON e PICHILINGI, 1994). De um modo geral, estima-se que 60 a 70% do material que deixa o cátodo por sputtering, volta ao cátodo e é redepositado (BORGAERTS, 1998).

Como na nitretação por plasma, a difusão e o sputtering ocorrem concomitantemente, o crescimento da camada é sempre acompanhado por uma taxa linear de remoção de átomos da superfície. (ROLINSKI e SHARP, 2001) propuseram que a espessura da camada de compostos,  $y$ , em nitretação por plasma, pode ser escrita por uma equação polinomial dada por:

$$Y = a + S_y t + c t^{1/2} \quad (2.6)$$



Onde  $a$  é a espessura da zona de compostos formada durante o tempo de aquecimento,  $S_y$  é a taxa de sputtering,  $c$  é um coeficiente devido à difusão e  $t$  é o tempo de tratamento. Essa equação usada para simular a nitretação por plasma de alguns aços comerciais em diferentes condições, apresenta boa concordância, por exemplo, para o aço AISI 4140 nitretado a 330 Pa, 25%  $N_2$  + 75%  $H_2$ , em diferentes temperaturas (450, 530 e 570° C). Foi observado por difração de raios-X que a composição da superfície muda com o tempo de tratamento. A taxa de sputtering depende não somente da pressão, da temperatura, da composição do gás, e da densidade do plasma, mas principalmente, da composição da superfície exposta ao plasma (ROLINSKI e SHARP, 2001).

### 2.3 – MECANISMO DA NITRETAÇÃO CONVENCIONAL POR PLASMA

Entender o que realmente acontece na superfície durante a nitretação por plasma não é fácil. Entre as possibilidades de interação, identificam-se quatro processos como sendo relevantes para a nitretação (CZERWIEC et al., 1998).

#### a) Implantação iônica

O mecanismo físico de interação entre espécies ativas e o substrato é determinado, principalmente, pela energia cinética dessas espécies e pela sua reatividade com o substrato. No caso da nitretação a implantação de íons é desprezível, visto que para um íon ser implantado no sólido seria necessário possuir energia superior a 1 keV, valor bem acima do usado em nitretação por plasma. O limite de energia para a criação de defeitos tipo Frenkel em um substrato de ferro é 23,59 e V para o íon  $N_2^+$  e 32,8 e V para o  $N^+$ , o que torna a nitretação um processo muito efetivo para a geração do par Frenkel na sub-superfície (WALKOWWICK,

2003). Nesse nível de energia, íons  $N_2^+$  e  $N^+$  só podem penetrar até 0,9 nm e 1,8 nm em um substrato de ferro, respectivamente. Desse modo, podendo gerar danos superficiais e sub-superficiais.

#### b) Adsorção de espécies de nitrogênio

Um grande número de caminhos de reações de adsorção de nitrogênio têm sido propostas para explicar os processos de nitretação por plasma. A adsorção física e química de moléculas e átomos de nitrogênio sobre a superfície metálica assistida pelo bombardeio de íons de baixa energia é tida como muito eficiente quando se trata de metais de transição (WALKOWWICK, 2003). A adsorção física difere da química pelo nível de energia envolvido. A energia para adsorção física é tipicamente 0,1 e V, enquanto na adsorção química este valor fica em torno e 1 e V.

#### c) Sputtering e desorção de partículas induzidas por íons

Duas reações são importantes para o processo de nitretação por plasma: bombardeamento iônico induzindo desorção de camadas adsorvidas, que acontece para íons com energia entre 0,1 e 10 e V; e o sputtering, que se torna importante quando a energia do íon excede a energia de ligação dos átomos da superfície (em torno de 50 eV para a maioria dos metais e ligas). A importância do sputtering para a nitretação já foi discutida na secção 2.2.1 desse trabalho.

#### d) Difusão de átomos de nitrogênio para o interior do substrato

O gradiente de concentração de N criado entre a superfície e o interior do substrato é o mecanismo que propicia a difusão intersticial de átomos de N. As estruturas das fases criadas na superfície na nitretação por plasma, similarmente à nitretação gasosa, está condicionada a velocidade de difusão, ou seja, é independente do mecanismo envolvido, seja ele vacância, interstício ou outro, e portanto, é somente ativado pela temperatura do substrato (Walkowwick, 2003).

Na figura 2.8 mostra-se esquematicamente o mecanismo da nitretação com os processos discutidos anteriormente.

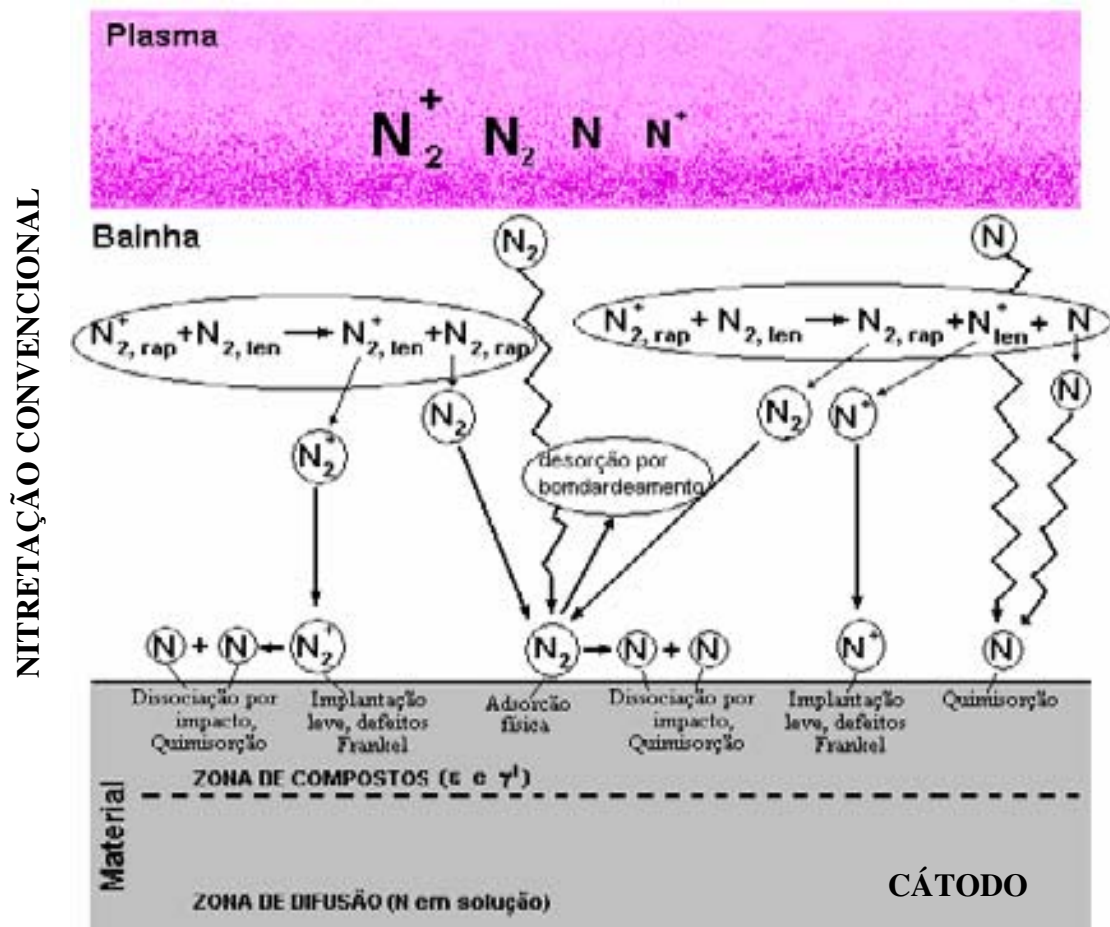


Figura 2.8 - Modelo para Mecanismo da nitretação de aços por plasma (WALKOWWICK, 2003).

#### 2.4 - MECANISMO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

A tecnologia de nitretação por plasma convencional (NI) tenha grandes aplicações na indústria e apresente várias vantagens em relação aos outros processos (gasoso e banho de sais). Neste processo os componentes a serem tratados estão sujeitos a um alto potencial catódico, para que o plasma se forme em torno da superfície dos componentes. Esse processo é eficiente no tratamento de

peças com formas simples ou pequena quantidade de peças, mas devida à dificuldade de manter uma temperatura uniforme na câmara de parede fria, particularmente com grande quantidade de amostras ou componentes de dimensões variadas, podem ocorrer danos como abertura de arco, o efeito de bordas e o efeito cátodo oco (LI e BELL, 2002).

Vários esforços foram feitos no sentido de evitar estes problemas. Um grande avanço dado neste sentido foi à invenção da tecnologia de nitretação por plasma em tela ativa (Active Screen Plasma Nitriding). Neste novo processo as amostras são envolvidas por uma tela trançada, na qual um alto potencial catódico é aplicado. Desta forma o plasma atua na tela e não na superfície das amostras (LI et al., 2002), ver a figura 2.9.

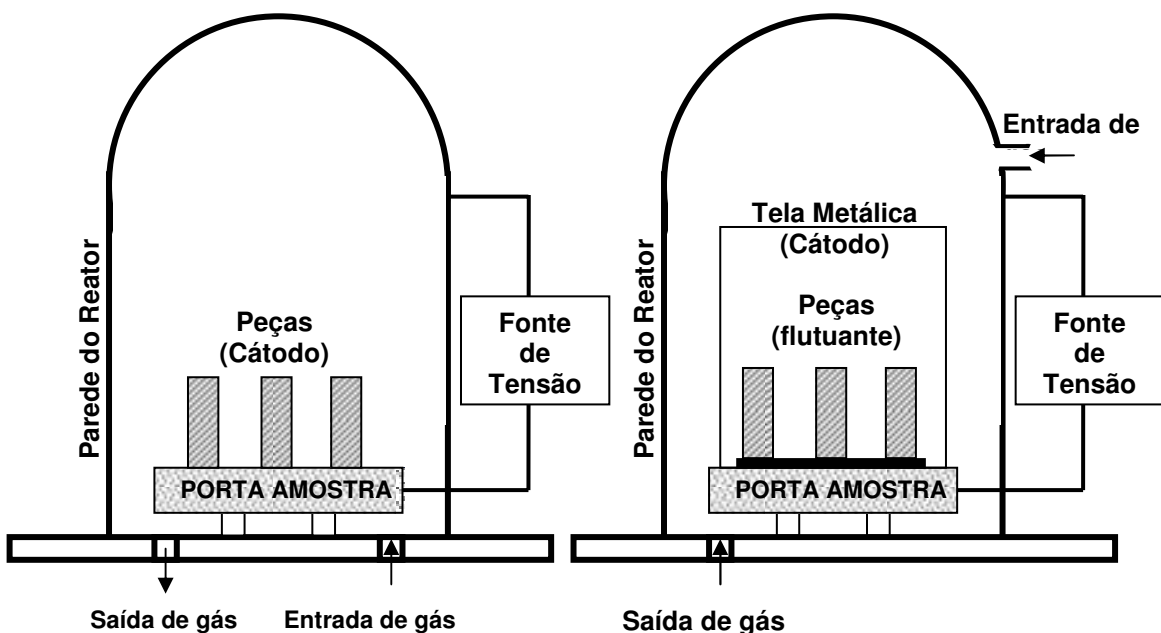


Figura 2.9 – Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) NI e (b) ASPN (LI, C. X. et al., 2002).

A análise dos mecanismos propostos de nitretação e a análise da técnica de nitretação em tela ativa levaram-nos ao desenvolvimento de um novo dispositivo, denominado Gaiola Catódica (Depósito de Patente número PI0603213-3), afim de

obter tratamentos superficiais sem defeitos e que possibilitam uma ampla série de aplicações industriais, que não podem ser satisfeitas com utilização da nitretação a plasma (NI).

A técnica proposta por LI, C. X. et al., 2002, utiliza-se uma tela metálica sem geometria definida, assemelhando-se a malha trançada utilizada nas cestas do basketball. Já na nossa técnica, utilizamos uma tela metálica de geometria bem definida, ou seja, é formada por chapas furadas com diâmetro e distância entre furos bem definidos. Esta configuração permitiu-nos investigar a possibilidade do uso simultâneo de múltiplos cátodos ocos, onde obteve-se uma intensificação na produção de íons na região dos furos (ARAÚJO, 2006). Essa importante modificação foi responsável pela otimização desse novo processo comparativamente a outros, visto que, LI, C. X. et al., 2002, conseguiu para nitretações de 20 horas em aço inoxidável SAE 316, camadas de 7  $\mu\text{m}$  de espessura enquanto que nós, tratando o mesmo aço a mesma temperatura (450  $^{\circ}\text{C}$ ), conseguimos camadas de 18  $\mu\text{m}$  em apenas 5 horas de nitretação (C. ALVES JR. et al, 2006).

#### 2.4.1 - Gaiola Catódica

O dispositivo, que consiste de uma tela de aço inoxidável austenítico 316 de 0,8 mm de espessura, com diâmetro de 112 mm por 25 mm de altura, foi montado sobre o porta amostra de um reator de nitretação dc convencional, conforme ilustrado na figura 2.10. O diâmetro dos furos é de 8 mm e a distância entre centros de furos adjacentes de 9,2 mm. A distância mínima lateral utilizada das amostras para a tela é de 28 mm

As amostras permanecerem eletricamente isoladas sobre um disco isolante de alumina de 57 mm de diâmetro e 3 mm de espessura e foram dispostas radialmente, com espaçamento uniforme, conforme disposição apresentada na figura 2.10.

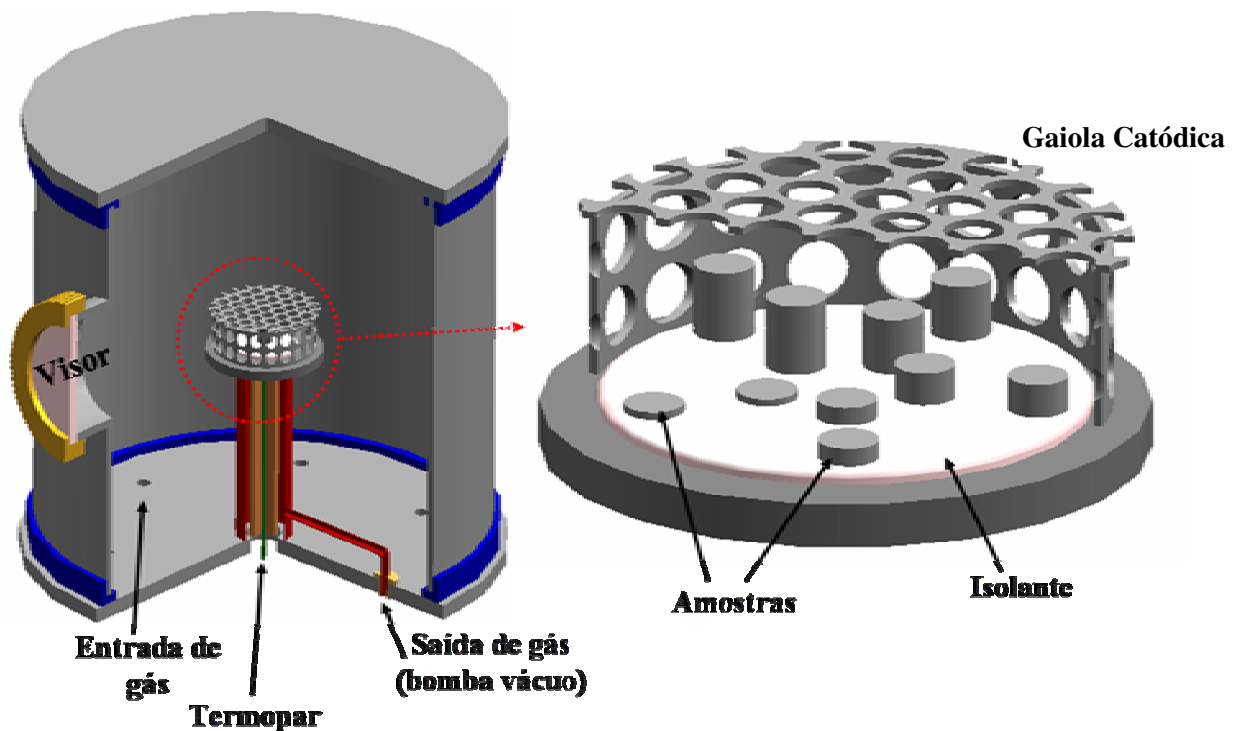


Figura 2.10 – Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola ionizante e a distribuição espacial das amostras no seu interior (SOUSA, 2006).

Para determinação do regime de cátodo oco em cada furo da gaiola e sua eficiência na nitretação da superfície das amostras, foram investigados o regime de pressão de trabalho que produz a máxima intensidade luminosa, típica do efeito cátodo oco, e sua relação com a espessura e uniformidade da camada formada na superfície das amostras nestes processos. A figura 2.11 mostra o aspecto visual do

plasma formado sobre o dispositivo, onde se pode observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola, quando a pressão de trabalho atinge um patamar de 2,5 mbar (SOUSA, 2006). Este efeito, típico do cátodo oco, apresenta, no entanto, um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, uma vez que esta funciona como uma gaiola de Faraday, impedindo a presença de campo elétrico no seu interior (ARAÚJO, 2006). Este fato indica que as colisões e o conseqüente sputtering dos átomos se dá sobre a gaiola, o que evita que a superfície das amostras sofra danos.



Figura 2.11 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola apresentando o efeito catodo oco nos furos.

Os átomos arrancados podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma e este composto se condensar na superfície da amostra. Deve-se considerar também que as espécies ativas que chegam à superfície da amostra, não tenham energia suficiente para realizar sputtering, conforme mostra a figura 2.12.

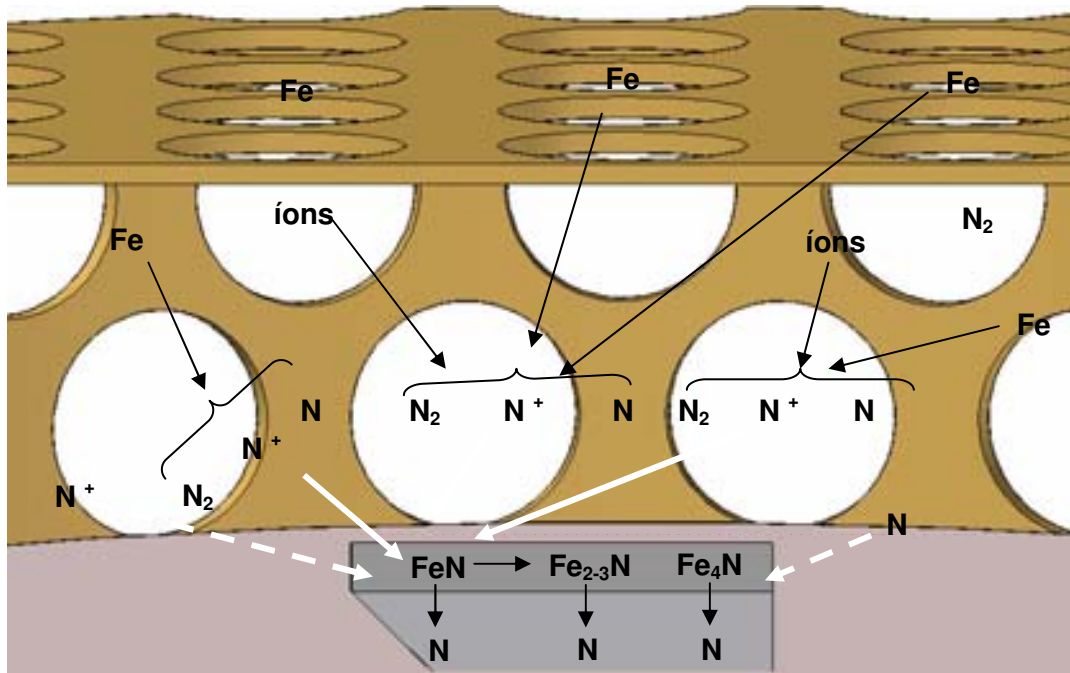


Figura 2.12 – Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica.

#### 2.4.2 – MECANISMO DE PRODUÇÃO DE ÁTOMOS DE NITROGÊNIO E TRANSFERÊNCIA DA ATMOSFERA PARA A SUPERFÍCIE DOS COMPONENTES.

Como nos outros tipos de nitretação, a técnica em gaiola também é um processo multiestágio, o qual envolve a transferência do nitrogênio da atmosfera do plasma para a superfície da amostra, e então da superfície da amostra para dentro do substrato.

Vários modelos têm sido propostos para explicar o mecanismo de transferência de massa em NI. Estes incluem o modelo de sputtering e recondensação (EDENHOFER,1974), implantação de íons de nitrogênio (XU e



ZHANG, 1987), bombardeamento com íons  $N_mH_n^+$  de baixa energia (HUDIS, 1973), adsorção de nitrogênio (TIBBETTS, 1974) e adsorção de íons, átomos ou espécies neutras (SZABO, 1984).

A teoria do bombardeamento íons  $N_2-H_2$  sugere que íons moleculares nitrogênio-hidrogênio, por exemplo,  $NH^+$  e  $NH_2^+$ , têm papel decisivo na transferência de massa em nitretação a plasma. Os íons moleculares de nitrogênio-hidrogênio se dissociarão chocando-se sobre o cátodo, fornecendo o nitrogênio ativo, o qual penetra a barreira superficial. Entretanto o fato de que a nitretação pode ser realizada com uma mistura de gases  $N_2 + Ar$ , tanto no processo NI como na gaiola, indica que o hidrogênio, e por sua vez  $NH^+$  e  $NH_2^+$ , não são fundamentais para a nitretação a plasma.

A teoria de implantação propõe que a nitretação é obtida pela penetração dos átomos de nitrogênio de alta energia, ou pela implantação de íons de nitrogênio ( $N^+$ ). Entretanto é conhecido que com íon implantação, a energia de íons pode ser alta como 100 keV, já a profundidade de penetração de íons, por exemplo,  $N^+$  é limitada apenas ao topo da camada mais superficial dentro da faixa de 0,1 - 0,2  $\mu m$ . Em nitretação a plasma NI, a energia dos íons de nitrogênio é normalmente menor do que 0,5 keV com um potencial de aproximadamente 500V entre o cátodo e o ânodo. Enquanto na nitretação em gaiola, as amostras estão em um potencial flutuante, e os átomos ou íons de nitrogênio fora da tela ativa catódica poderão ter menor energia do que esses, em íon implantação ou NI. Por isso, penetração de átomos de alta energia ou implantação de íons não poderá ter um maior papel em transporte de nitrogênio na técnica da gaiola.

ARAÚJO, 2006 considerou que o sputtering e o modelo de recondensação, como estabelecido em NI, também poderá ser o mecanismo mais provável para

transferência de massa de nitrogênio na técnica da gaiola. O modelo original requer sputtering de átomos de Fe dos componentes do cátodo na região de queda do potencial catódico onde FeN é formado, o qual é retroespalhado e depositado no cátodo, e por sua vez decompõe-se para levar nitrogênio na rede do Fe- $\alpha$  para formar a camada. Foi estabelecido que o sputtering e a deposição em gaiola, não são apenas significantes, mas também intimamente relacionado com o efeito nitretante. A prova mais visível de sputtering e de deposição foi quando uma placa de aço inox foi usada para confeccionar a tampa da tela, e analisada a deposição em superfícies de vidro (ARAÚJO, 2006). Nestes casos, uma camada de titânio foi formada na superfície das amostras de vidro, que pode ser visualmente observada e detectada por análise de DRX e MEV (aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ). Infelizmente a deposição do titânio não traz muito nitrogênio para a superfície das amostras e não há perceptível endurecimento da camada (ARAÚJO, 2006).

O fenômeno da deposição também foi analisado por LI, C.X. et al., 2003, quando a malha de aço foi usada como tela. Entretanto sobre alta resolução MEV, a morfologia da deposição pode realmente ser revelada na figura 2.13. Pode ser visto que as amostras nitretadas por NI consistem de distribuição e tamanho irregular, provavelmente, por sputtering contínuo da superfície das amostras durante a nitretação. Em contraste a superfície nitretada por ASPN, consiste de partículas com contornos bem definidos (LI, C.X. et al., 2003). O tamanho das partículas está em escala submicrométricas, e a maioria possui forma hexagonal. As medições realizadas em DRX nas superfícies das amostras verificaram que elas são nitretos de ferro consistindo principalmente da fase  $\epsilon$ .

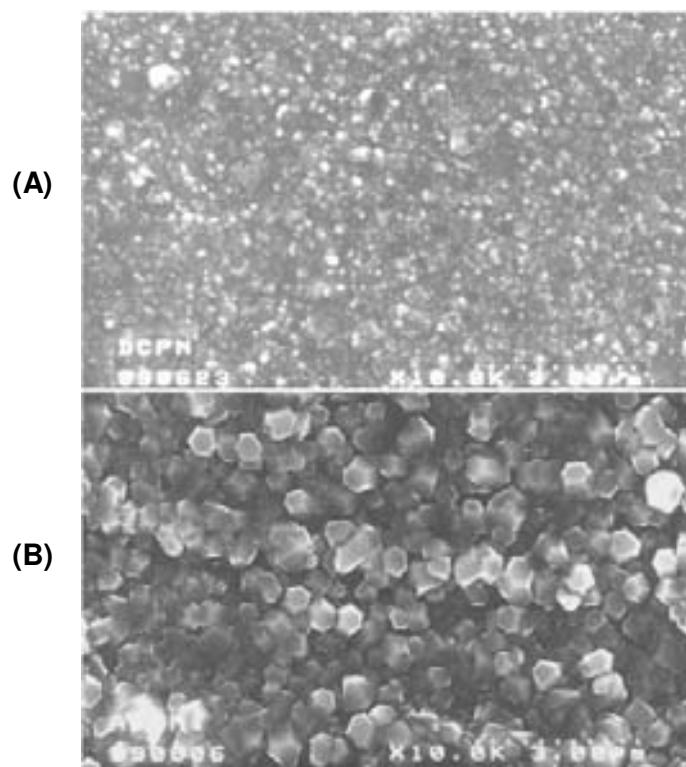


Figura 2.13 - Morfologias de (a) NI e (b) ASPN da superfície das amostras nitretadas (LI, C.X. et al., 2003).

#### 2.4.3 - TRANSFERÊNCIA DE NITROGÊNIO DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA PARA O SUBSTRATO.

Como resultado de transferência de nitrogênio da atmosfera do plasma para a superfície da amostra, por exemplo, por redeposição de nitreto de ferro, uma camada de compostos será formada e um gradiente de nitrogênio é estabelecido na superfície. Nitrogênio então será liberado do nitreto de ferro na zona de compostos e transferido para dentro do substrato por processo controlado de difusão semelhante ao que ocorre em NI. A profundidade da zona de difusão de nitrogênio final é determinada pelo gradiente de nitrogênio, temperatura e tempo de nitretação. Com uma temperatura e tempo fixado, a profundidade da camada será determinada somente pelo gradiente de nitrogênio.

Entretanto, a profundidade da camada não é proporcionalmente aumentada com o conteúdo de nitrogênio e espessura da zona de compostos na superfície. Em NI, uma vez que o potencial de nitrogênio é mais alto do que o limite para a formação da camada de compostos, a profundidade da camada de nitrogênio não será influenciada pelo aumento do potencial de nitrogênio. A formação de uma zona de compostos estabelece uma constante concentração de nitrogênio na interface matriz/compostos, então criando semelhante gradiente de nitrogênio, e desse modo produzindo um idêntico perfil de dureza entre os dois processos. Por outro lado, se não existe camada de compostos formada na superfície e a concentração de nitrogênio na superfície das amostras é baixa, a profundidade da camada de difusão de nitrogênio será desfavoravelmente afetada.

O plasma aquece a tela e principalmente por meio de radiação fornece o calor necessário para aquecer as amostras até a temperatura de tratamento. O plasma que atua na tela também contém uma mistura de íons, elétrons e outras espécies nitretantes ativas (ARAÚJO, 2006) que são encorajadas a fluir através da tela e conseqüentemente sobre as amostras, por meio de um fluxo de gás. Assim as espécies ativas podem atingir todos os pontos das amostras, inclusive entrar em furos, produzindo uma camada modificada uniforme em diferentes tipos de formas geométricas e dimensões. Desde que o plasma não atua na superfície dos componentes, a abertura de arco e o efeito de borda são eliminados. A nitretação em gaiola produz a mesma coloração cinza fosco em toda a superfície das amostras, independentemente da temperatura de nitretação, evitando, portanto o efeito de borda, nos quais ocorre uma redução na dureza (SOUSA, 2006).

Embora a espessura e a morfologia da camada nitretada sejam bastante influenciada pela temperatura, o método de nitretação em gaiola ou NI, não têm

influência. Os processos de nitretação a plasma NI e em gaiola produzem microestrutura praticamente idênticas, conforme análise de raios-X. A figura 2.14 mostra a comparação dos difratogramas de raios-X mostrando que no processo NI predomina o nitreto  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ , devido à descarbonetação superficial, enquanto que no processo na gaiola, como não ocorre sputtering nas amostras e, conseqüentemente não há descarbonetação superficial, predomina a formação do nitreto  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (ALVES JR., et al., 2006).

A microdureza das amostras nitretadas pelas duas técnicas varia ao longo de sua superfície conforme é mostrado na figura 2.15. Nota-se uma redução gradual de dureza em NI, essa redução coincide com a região do anel de restrição. Já na nitretação em gaiola catódica, há uma uniformidade superficial (ALVES et al, 2006).

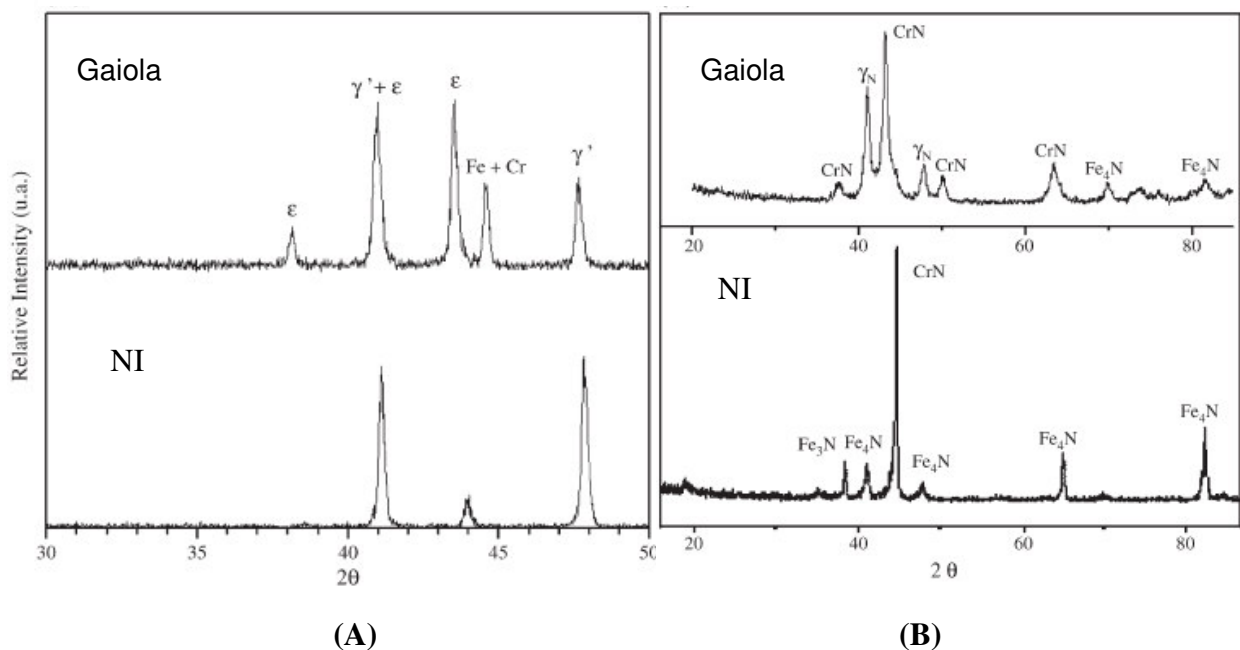


Figura 2.14 – Difratogramas comparativos dos processos NI e em gaiola catódica de aços (A) SAE 1020 e (B) SAE 316 (ALVES JR. et al, 2006).

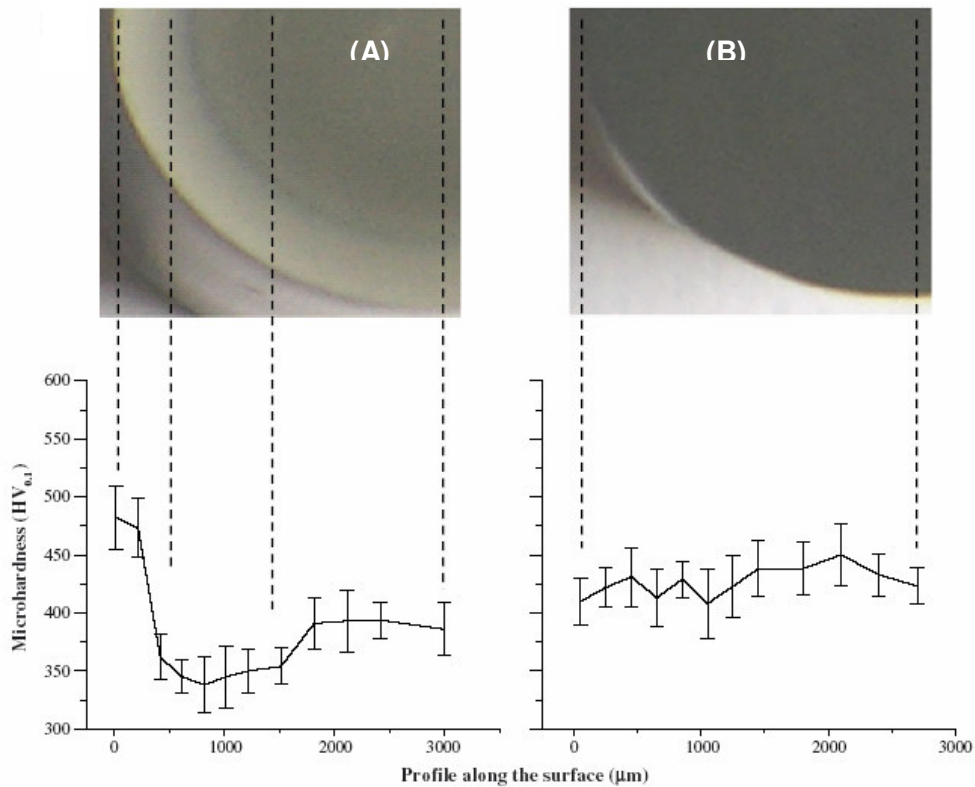


Figura 2.15 – Vista superficial das amostras na parte superior e gráfico de microdureza ao longo da superfície na mesma escala de amostras de SAE 1020 nitretados (A) NI e (B) gaiola catódica.

## 2.5 – TRIBOLOGIA

A vida está diretamente associada aos fenômenos tribológicos desde o simples ato de caminhar, o qual depende da existência do atrito apropriado até a ação cotidiana de limpar os dentes no qual se realiza um processo de desgaste controlado.

A palavra tribologia é derivada das palavras gregas *tribos* que significa atrito e *logos* que significa estudo, ou seja, *estudo do atrito*. Tribologia é a ciência e tecnologia de superfícies que interagem, abrangendo o estudo do atrito, do desgaste, da lubrificação e das irreversibilidades (HUTCHINGS, 1992a).

Os avanços na tribologia contribuem para a evolução da sociedade tecnológica através do desenvolvimento de trens de alta velocidade, aeronaves, estações espaciais, disco rígido de computadores, implantes artificiais e muitos outros sistemas de engenharia e bioengenharia (STACHOWIAK, 2004).

### 2.5.1 – ATRITO A SECO PARA CONTATO METAL-POLÍMERO

UNAL et al (2004), estudaram o deslizamento a seco de diferentes polímeros (polietileno e polipropileno) contra contracorpo de aço AISI D2 dureza 60 HRC e observaram que um aumento na velocidade de deslizamento, da ordem de 2m/s, acarreta em aumento na temperatura de contato, gerando aumentos consideráveis no coeficiente de atrito. Ainda ressaltam que o aumento na temperatura o ponto de amolecimento dos polímeros aumentando assim a componente adesiva, a qual leva a maiores coeficientes de atrito.

SCHALLMACH (1971) também observou que quando uma aspereza rígida se move sobre uma superfície elastomérica, há um atrito adesivo devido a um alongamento de seções de macromoléculas de polímeros as quais são presas ao contracorpo por forças de Van der Waals.

Durante o deslizamento metal-polímero, o atrito do polímero é influenciado por dois mecanismos a citar, deformação e aderência. Segundo BEKHET (1999), um aumento na temperatura leva a uma redução gradual no módulo de elasticidade e na resistência ao cisalhamento. Isto leva a uma redução gradual na área de contato (mecanismo de aderência), que leva à força de atrito. A contribuição do mecanismo de deformação é similar, com a redução no módulo de elasticidade, maior é a

penetração das asperezas do aço na superfície do termoplástico, conseqüentemente, mais deformação do polímero é necessária para a continuação do deslizamento entre as superfícies.

BEKHET (1999) observou através do estudo do comportamento tribológico do polipropileno que após 2 km de deslizamento contra uma superfície de aço, com velocidade de deslizamento 2,33 m/s e carga de 10 N, a força de atrito diminui, conseqüência de uma aumento na orientação molecular do termoplástico na direção do deslizamento. Notou também que, na parte inicial do ensaio, a temperatura e a força de atrito eram maiores.

#### 2.5.2 – RUGOSIDADE

Superfície trabalhadas por processos idênticos e em condições semelhantes, embora num primeiro momento possam parecer homogêneas, lisas e sem variações aparentes de uma para outra revelarão, ao microscópio, uma infinidade de picos e vales (depressões) distribuídos de forma aleatória, componentes principais de uma textura primária ou rugosidade, que diferenciam e caracterizam aquelas superfícies (PURQUÉRIO et al., 1978).

A rugosidade refere-se, então, ao grau de aspereza de determinada superfície, sendo resultante do processo de fabricação empregado, mais diretamente relacionadas às etapas de acabamento. A avaliação da rugosidade é fundamental sempre que se tenham situações como atrito, desgaste, corrosão, aderência de revestimento, aparência, resistência à fadiga, transmissão de calor, propriedades óticas, escoamento de fluidos (paredes de dutos e tubos) e superfícies de mediação (bloco-padrão, micrômetros) (AGOSTINHO et al., 1981).



A rugosidade é mais bem definida como sendo a soma das diferenças de forma de 3ª a 5ª ordem e só pode ser avaliada através de aparelhos específicos como rugosímetros, perfilômetros ou perfiloscópios (PURQUÉRIO et al. 1978).

O Ra é um parâmetro versátil, de aplicação geral e de simples obtenção. Devido a essa versatilidade, tem sido aplicável a praticamente todos os processos de fabricação. Pode ser utilizado para comparação de peças produzidas por processos idênticos e encontra-se com facilidade, na literatura, dados e informações úteis para comparação e validação de resultado. É adequado para avaliar tanto superfícies que apresentam riscos de usinagem bem orientados (torneamento, fresagem e retificação), como superfícies com riscos não orientados (brunimento e lapidação), inclusive superfícies de menor responsabilidade, como aquelas com acabamentos para fins estéticos. Ra é encontrado em praticamente todos os equipamentos de medição de rugosidade. Como para a maioria das superfícies a distribuição de amplitudes segue a curva normal, é em geral observado que Ra se traduz num bom parâmetro estatístico para caracterização destas distribuições.

---

# **Capítulo 3**

## **Materiais e Métodos**

---

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Esse trabalho é dividido em duas etapas: Primeiramente estudou a melhor condição de nitretação e as melhores propriedades mecânicas obtidas em amostras de escala laboratorial, utilizando as duas técnicas de nitretação, a nitretação NI e em gaiola catódica, esta última desenvolvida no âmbito do Labplasma (Depósito de Patente número PI0603213-3). Para tal investigação, utilizaram-se aços SAE 1020, SAE 4320 e SAE 4340. Após chegar a melhor condição de nitretação, ou seja, uma relação direta e otimizada da temperatura e tempo de tratamento com a espessura e dureza superficial para cada aço utilizado, aplicou-se tal condição de tratamento que apresentou melhores propriedades, agora em peças reais de trabalho (lâminas de corte), que foram usinadas, e implantadas na indústria SACOPLAST, Sacos Plásticos do Nordeste S.A., para ser avaliado seu desempenho.

#### 3.1 - EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

O equipamento de nitretação usado para realizar este trabalho consiste de um reator desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma - Labplasma. O sistema do reator é mostrado esquematicamente na figura 3.1. Já na figura 3.2, apresenta o aspecto visual dos equipamentos necessários para nitretar a plasma.

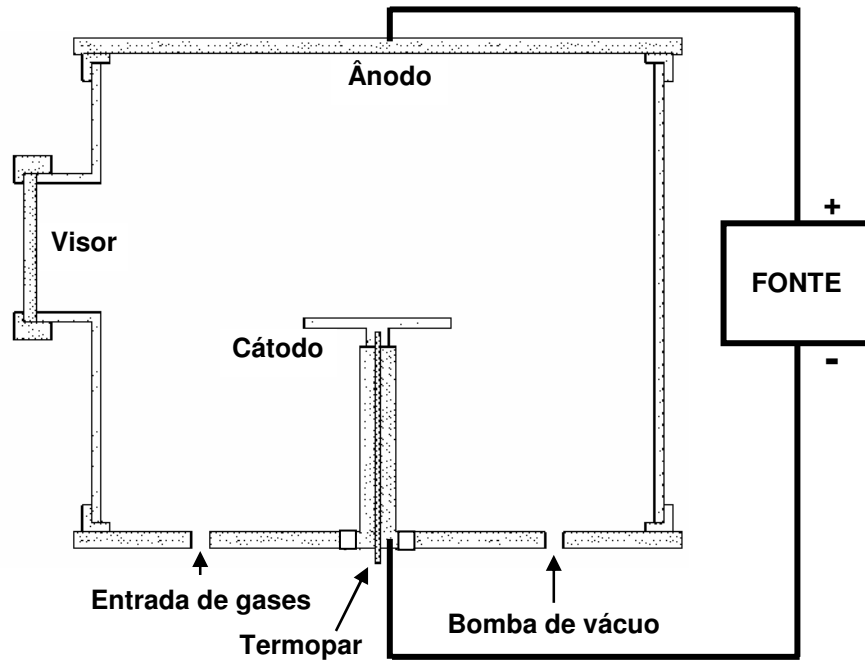


Figura 3.1 - Desenho esquemático do equipamento de nitretação por plasma.



Figura 3.2 - Fotografia do equipamento de nitretação.

O sistema básico é composto pelas seguintes partes:

- a) Reator de nitretação: recipiente cilíndrico fabricado em aço inoxidável com 400 mm de diâmetro e 320 mm de altura e fechado por flanges de aço inoxidável. A vedação é feita com gaxetas de “viton” em perfil L. No flange superior é conectado o terminal positivo da fonte de potência, que constitui o ânodo. O flange inferior possui 7 orifícios, dos quais um é central no qual é fixada a haste de suporte do porta-amostra, que por sua vez, é ligado ao terminal negativo da fonte (cátodo). Os seis orifícios, periféricos, servem para conexões necessárias ao sistema de vácuo, entrada de gases e sensor de pressão.
- b) Sistema de vácuo: a pressão é reduzida no interior do reator por uma bomba mecânica rotativa Edwards (modelo E2M40), com capacidade de vácuo até 1 Pa (0,01 mbar). O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de pressão de membrana capacitiva Edwards, modelo barocel W600 21811, com escala de fundo de 1000 Pa.
- c) fonte de tensão: foi utilizado um sistema de retificação que recebe tensão da rede elétrica convencional (corrente alternada, 220 V) e converte em corrente contínua (0 – 1200 V).
- d) sistema de alimentação de gases: foi utilizado um mistura composta por N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Os gases são inseridos na câmara individualmente por meio de fluxímetros MKS 1179A. Os gases são misturados na linha de fluxo. O fluxo total foi fixado em 20 sccm (centímetro cúbico por minuto)

### 3.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de substituir o aço usado comercialmente na indústria (AISI 01) por aços de baixo custo, utilizou-se amostras de aço SAE 1020 que possui estrutura ferrítica e baixa concentração de carbono e elementos de liga, SAE 4320 que possui baixo teor de carbono e elevado teor de elementos de liga e o SAE 4340, com mesmo percentual de elementos de ligas do SAE 4320, porém com maior teor e carbono. A composição química nominal das amostras é mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química dos aços utilizados

<b>Aço</b>	<b>Composição química (% atômica)</b>					
SAE 1020	0,20% C	0,30% Mn	0,04% P	0,05% S	Fe	
SAE 4320	0,20% C	0,65% Mn	0,35% Si	0,60% Cr	1,65% Si	0,30% Mo
SAE 4340	0,40% C	0,65% Mn	0,35% Si	0,60% Cr	1,65% Si	0,30% Mo
AISI 01	0,92% C	1,20% Mn	0,30% Si	0,50% Cr	0,16% V	0,5% W

Na primeira etapa, as amostras foram usinadas em forma de “facas de corte” de 20 x 20 x 10 mm (figura 3.3), com a finalidade de reproduzir o aspecto geométrico das peças utilizadas na indústria. Elas foram lixadas com lixas de 150, 320, 400, 600 e 1200 e polidas em disco de feltro com solução de alumina 1 µm. Após toda essa preparação metalográfica, as amostras foram nitretadas a plasma utilizando-se duas técnicas.

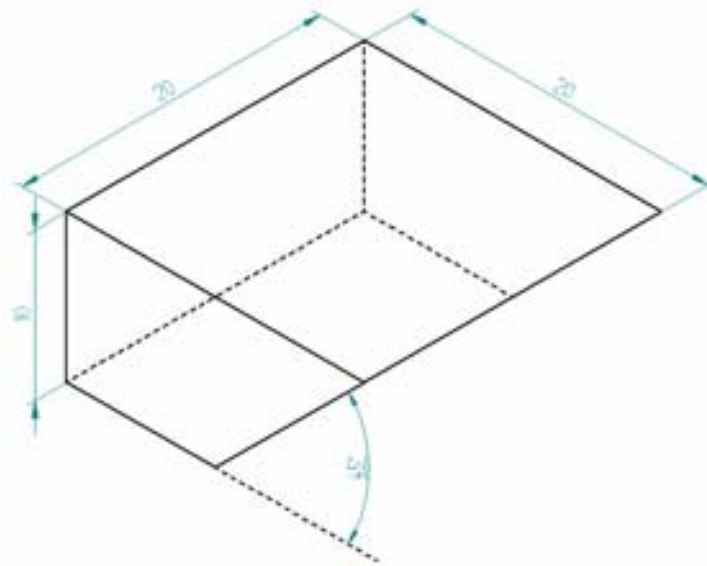


Figura 3.3 - Peças com fio de corte ( unidade mm).

Uma vez obtida as melhores condições de nitretação e avaliar qual seria o melhor aço, ou seja, aquele que apresentou melhores propriedades mecânicas como dureza, passou-se à segunda fase do trabalho, para a qual precisou-se usar amostras em escala real ou industrial em forma de lâmina de corte, do aço escolhido para realizar a nitretação, que apresenta a configuração mostrada na figura 3.4.

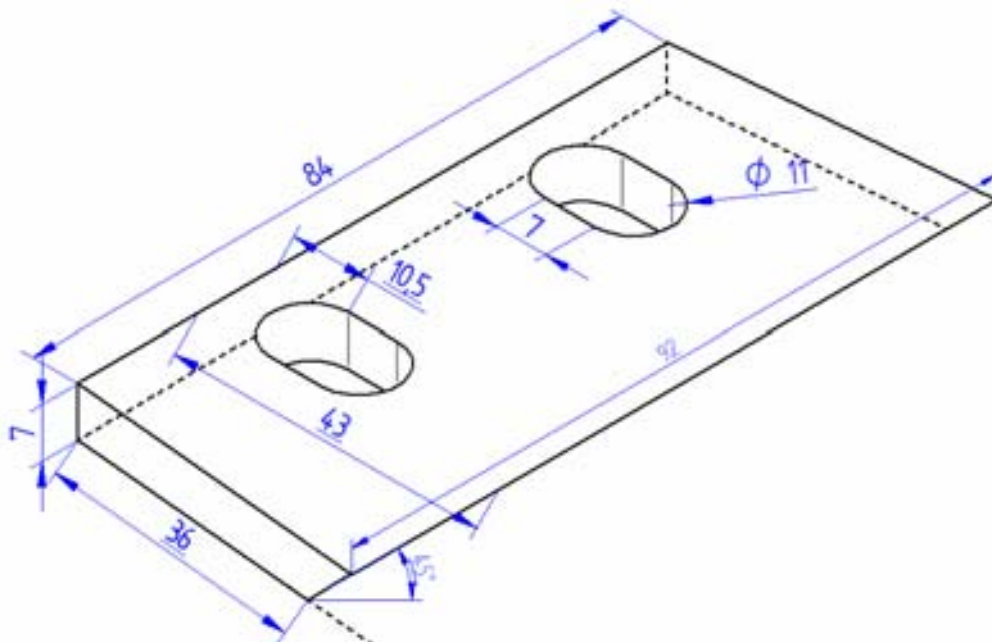


Figura 3.4 - Desenho da faca de corte utilizada no moinho de corte de plástico (mm).

Essas amostras passaram pelos mesmos procedimentos de preparação metalográfica e foram nitretadas nas condições utilizadas na fase inicial.

### 3.3 – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Os dois processos, em gaiola catódica e NI, foram realizados utilizando a mesma configuração da câmara, porém com a adição de uma tela de aço inoxidável austenítico 316 de 1 mm de espessura, montada sobre o porta amostras, para o primeiro caso, conforme indicado na figura 3.5. A tela possui 100 mm de diâmetro e 25 mm de altura. O diâmetro dos furos é de 8 mm e a distância entre centros de furos adjacentes de 9,2 mm.

A amostra é colocada no centro sobre um disco de alumina de 60 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, permanecendo eletricamente isoladas. Nesta nova configuração a tela funciona como cátodo, na qual é aplicada a diferença de potencial. Dessa forma o plasma forma-se sobre a tela envolvendo toda a carga de trabalho.

O percentual de nitrogênio na mistura gasosa utilizada pelo processo convencional foi de 20%N<sub>2</sub> + 80%H<sub>2</sub>. Já no processo da gaiola catódica, foi utilizado 20%H<sub>2</sub> + 80%N<sub>2</sub> (SOUSA, et al 2006). As condições de tratamento foram as seguintes: duração de 3 horas, temperaturas de 400 e 450 °C e pressão de 2,5 mbar.



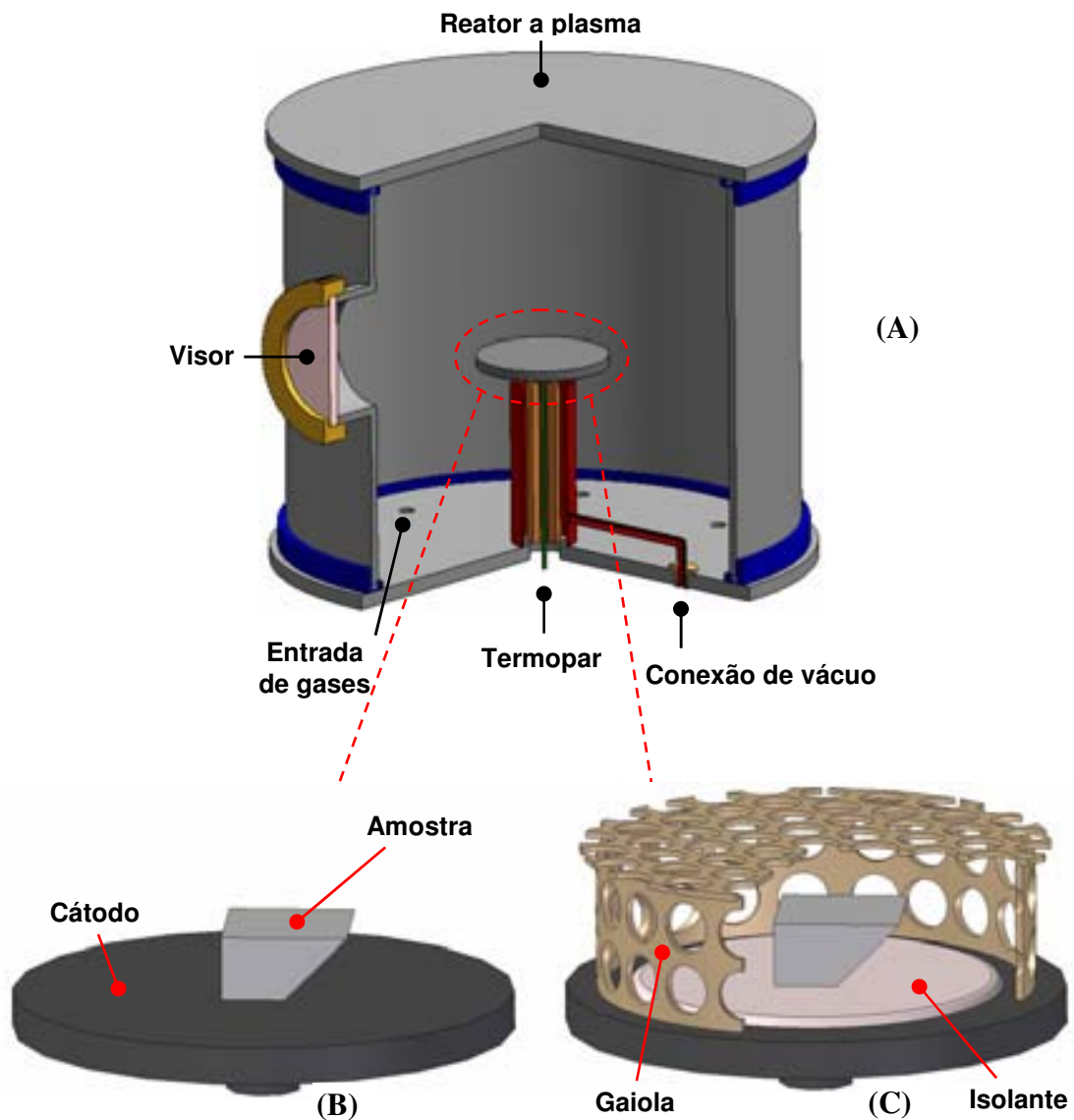


Figura 3.5 – Vista em corte parcial do reator de nitretação em (A), detalhe do porta amostra utilizado na nitretação convencional (NI) em (B) e a configuração da gaiola catódica em (C).

Otimizada as condições e em virtude das vantagens da nitretação em gaiola catódica (SOUSA, 2006), quando nitretadas as lâminas que seriam implantadas na indústria, fez-se uso apenas do processo em gaiola catódica, conforme mostra a

figura 3.6, pois a mesma elimina os efeitos de borda sem perder propriedades mecânicas da nitretação iônica convencional (C. ALVES JR. et al, 2006).

A gaiola utilizada nesta fase apresenta a mesma configuração descrita anteriormente, entretanto com um diâmetro de 120 mm, em virtude das dimensões das peças em escala industrial. Durante esses tratamentos foi colocada simultaneamente uma amostra do mesmo material para que ela pudesse servir de referência na qual foram feitas as análises das propriedades da camada de nitretos, sem comprometer a integridade da peça da indústria, ou seja, espera-se que a camada formada na peça da indústria seja a mesma camada formada na peça menor (referência).

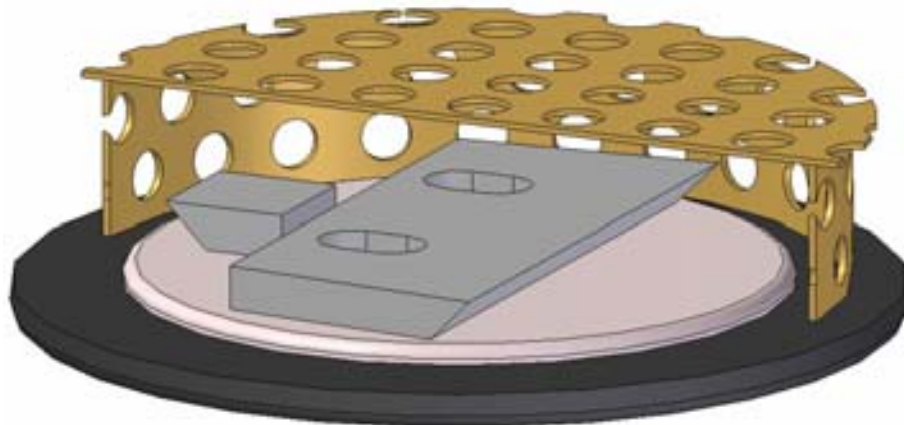


Figura 3.6 – Disposição da amostra industrial e de referência a ser nitretada.

#### 3.4 – ANÁLISE METALOGRÁFICA

As amostras foram cortadas e embutidas a frio em resina poliéster, conforme mostrado na figura 3.7. Para evitar abaulamento das bordas das amostras foram utilizados anéis metálicos para a retenção de bordas. Foram lixadas com lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200. O polimento foi realizado utilizando pasta de diamante de

3 e 1  $\mu\text{m}$ , numa máquina politriz, marca Arotec APL-4. Após o polimento, fez-se o ataque químico em nital a 4%.

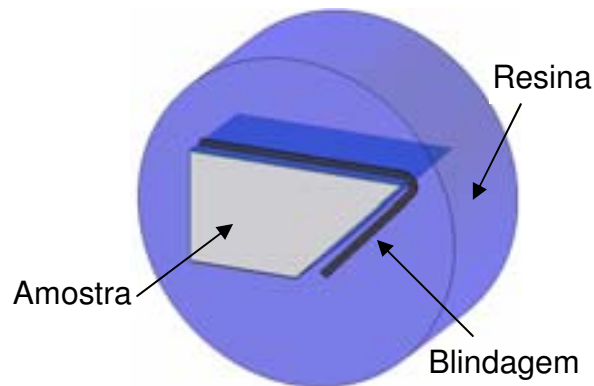


Figura 3.7 – Forma de embutimento usado na metalografia.

#### 3.4.1 – ANÁLISE ÓPTICA

Um microscópio óptico marca Olympus modelo U-LDB-2, acoplado a um sistema digital de aquisição de imagens, vinculado ao software Image-Pro Plus, foi utilizado para obtenção de imagens, caracterização superficial das amostras e medição de espessura da camada nitretada. A espessura da camada foi obtida pela média de cinco medidas em pontos diferentes de cada amostra.

#### 3.5 – ANÁLISE DE MICRODUREZA

Os ensaios de dureza foram realizados em um microdurômetro fabricado pela PANAMBRA marca PANTEC modelo HVS-1000, com carga de 25 g. Os valores obtidos são uma média de 3 medidas tomadas em cada região das camadas analisadas.

### 3.6 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X foi realizada com a geometria Bragg-Brentano e ângulo rasante no difratômetro (SIEMENS D500) sob as seguintes condições:

- radiação; Cu- $\alpha$
- ângulo de varredura ( $2\theta$ ): de 20 a 80°
- ângulo de avanço: 0,02°
- Intervalo de tempo por avanço: 1,5 s.

A identificação das fases foi realizada com auxílio do programa PMGR do pacote de programas da *Shimadzu*,

### 3.7 – ANÁLISE DE RUGOSIDADE.

Para análise da rugosidade neste trabalho mediu-se o parâmetro Ra, utilizando um rugosímetro modelo SURTRATONIC 3, Robson Taylor com cut-off igual a 0.25, como mostra a figura 3.8, antes e após a nitretação da amostra. As medidas foram tomadas em três locais diferentes, para cada região. A dispersão nestas três medidas foi inferior a 10%.



Figura 3.8 – Aspecto visual da obtenção da medida de rugosidade na amostra executada pelo rugosímetro.

### 3.8 – ANÁLISE DE DESEMPENHO.

Após tratadas, as amostras foram então levadas para a SACOPLAST – Sacos Plásticos do Nordeste S.A., localizada no município de Parnamirim (RN), onde foram colocadas no eixo do moinho de corte, ver figura 3.9, e o seu desempenho foi acompanhado pelo inversor de frequência Weg CFW 05 acoplado ao motor Weg 1,5 KW. À medida que a faca ficava “cega” a rotação do eixo do motor tende a diminuir e era o inversor frequência que fornecia o aumento de corrente necessário para compensar a perda do fio de corte da faca. Então, após o aumento de 30% da corrente inicial, era decretado a falência da lâmina.

Nos ensaios, um jogo de 3 facas eram ajustadas conforme figura 3.9-A. O material a ser triturado passava pela entrada da máquina, era triturado e recolhido na parte inferior. Para efeito comparativo do desempenho, tomou-se o cuidado de colocar as facas, nitretadas e não nitretadas (comerciais), para trabalhar com o mesmo material, ou seja, a mesma matéria prima, espessura e largura.

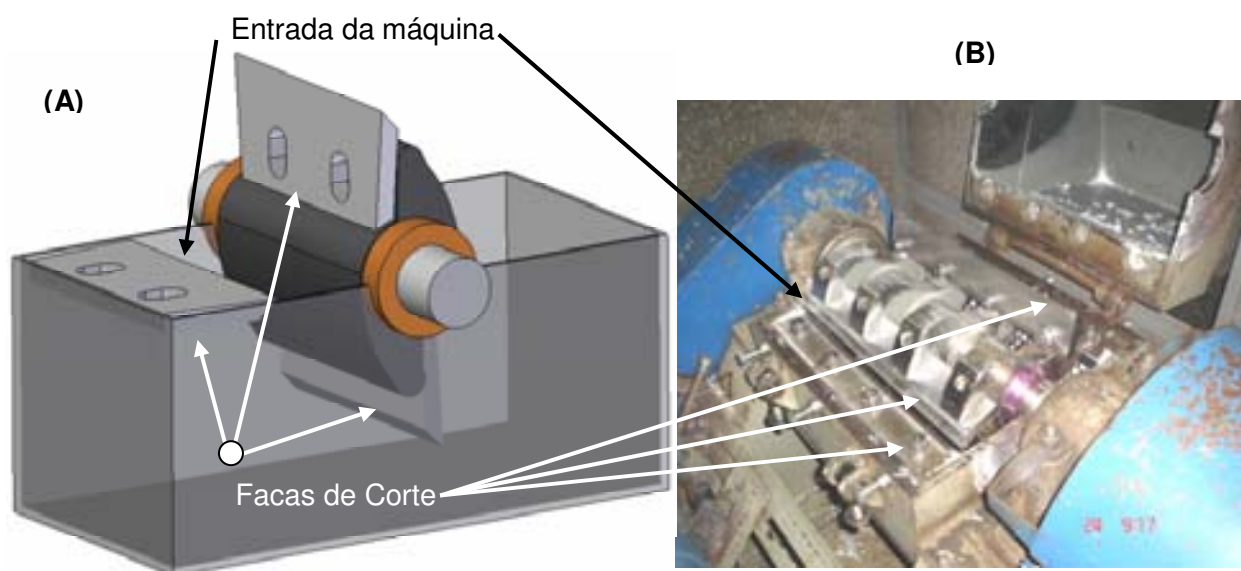


Figura 3.9 – (A) Esquema do moinho de corte e em (B) Fotografia do moinho de corte utilizado na análise de desempenho.

---

## **Capítulo 4**

# **Resultados e Discussão**

---

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – ANÁLISE EM ESCALA LABORATORIAL

#### 4.1.1 – ANÁLISE DA CAMADA NITRETADA

Comparando macroscopicamente as superfícies das amostras nitretadas (NI), ver figura 4.1., pode-se observar que para todos os aços nitretados convencionalmente surgiu uma região próximas às bordas, em que ocorre uma alteração na espessura ou mesmo a ausência da camada de nitretos, identificada pela alteração na cor, também denominada por anéis de restrição (SOUSA, 2005).

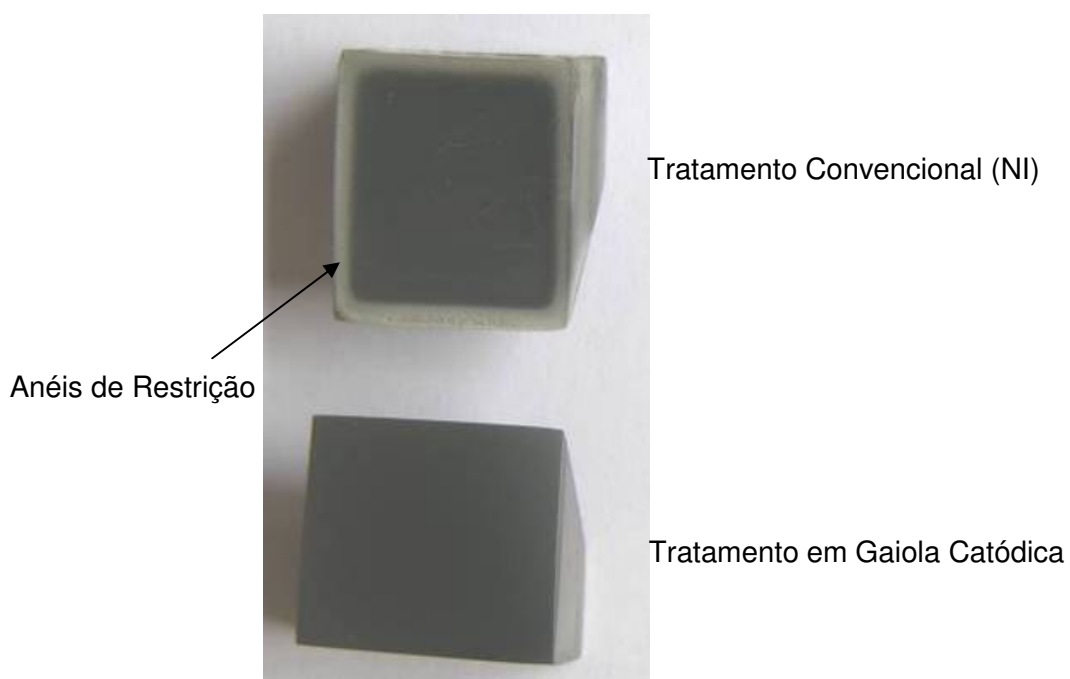


Figura 4.1 – Aspecto visual das amostras de aços SAE 4320 nitretadas pelos dois processos, convencionalmente e em gaiola catódica.



Essa característica deve-se ao efeito de bordas que ocorre devido ao sputtering não-uniforme. É conhecido que em bordas imersas em plasma a curvatura das linhas de campo elétrico define uma incidência oblíqua de partículas do plasma em uma região ao longo da borda. Como o sputtering oblíquo é mais efetivo que o sputtering com incidência normal, há nessa região um predomínio da taxa de sputtering comparada à taxa de deposição superficial (SOUSA, 2005). Contrariamente, as amostras tratadas em gaiola catódica mostram uma completa uniformidade ao longo da superfície da amostra, uma vez que o sputtering ativo se dá na tela e não na amostra (Alves Jr., 2006).

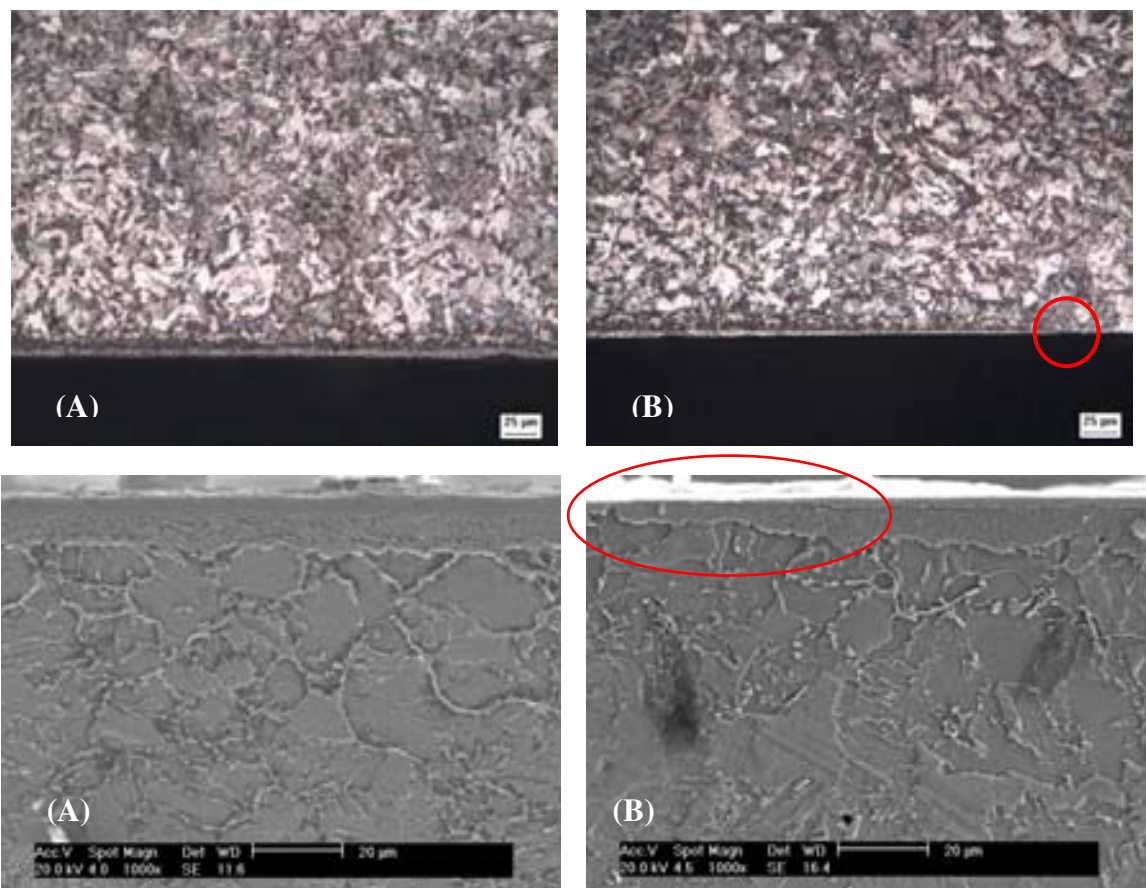


Figura 4.2 – Micrografia do aço SAE 4340 nitretado nas mesmas condições de plasma em (A) gaiola catódica e em (B) convencionalmente, destacando uma região de ausência da camada.



Observando as micrografias apresentadas na figura 4.2, é possível avaliar o grau de uniformidade superficial da camada formada nos dois processos, onde pode-se constatar que para o método convencional (NI) há uma descontinuidade ao longo da camada na região próxima as bordas, problema este que não ocorre para a amostra nitretada na gaiola catódica.

A comparação entre os diferentes aços propostos como alternativa ao AISI 01 pode ser observada na figura 4.3, onde as espessuras de camada dos aços SAE 4340 e 4320, tratadas a 400 °C, pouco variaram, indicando que o maior percentual de carbono do aço SAE 4340 não interferiu significativamente na taxa de difusão do nitrogênio para seu interior.

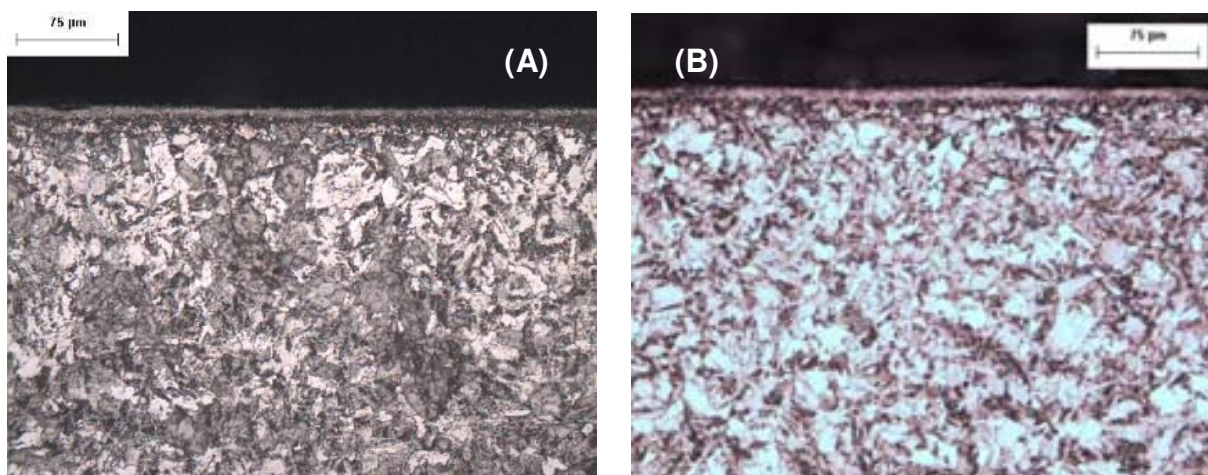


Figura 4.3 – Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica a 400 °C, (A) do aço SAE 4340 e (B) 4320, ambas vistas por microscópio óptico.

Já para tratamentos em 450 °C, encontrou-se uma espessura maior para os aços SAE 4320, aproximadamente 25 µm contra 15 µm do SAE 4340, conforme mostra a figura 4.4.

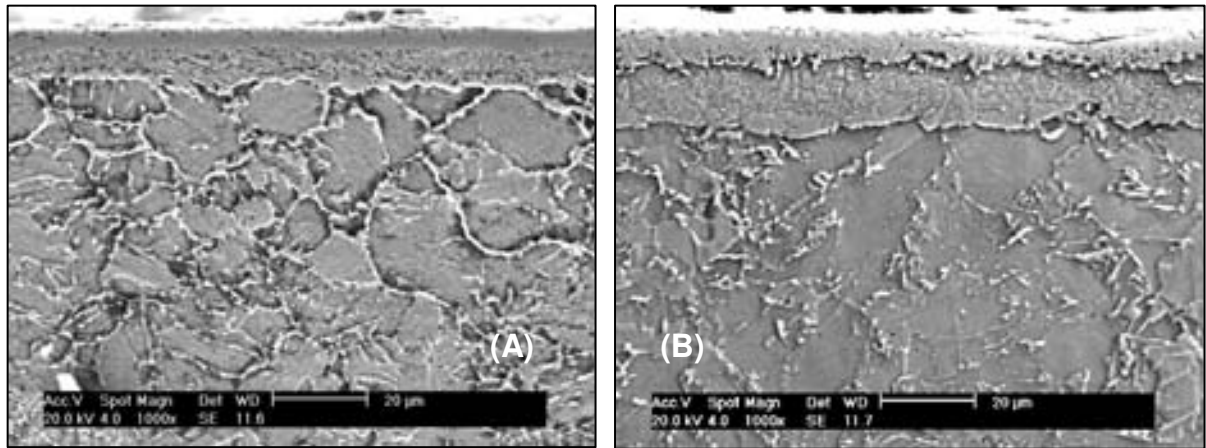


Figura 4.4 – Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica a 450 °C, (A) do aço SAE 4340 e (B) 4320, ambas vistas por MEV.

Essa diferença deve estar associada ao maior percentual de carbono do SAE 4340 que dificulta a difusão do nitrogênio formador da camada.

Aconteceu o mesmo para o aço SAE 1020 onde as camadas de compostos, basicamente formada por  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , não variaram com a temperatura, porém a camada de difusão aumentou de 120  $\mu\text{m}$  para 155  $\mu\text{m}$ , tratada a 400 °C e 450 °C respectivamente, conforme mostra a figura 4.5.

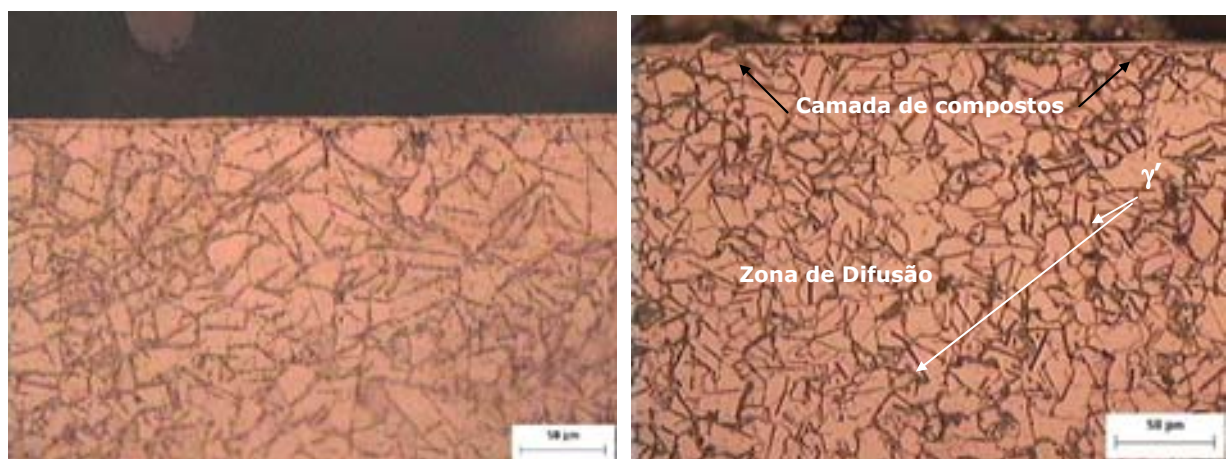


Figura 4.5 – Microestrutura e camada nitretada pela técnica da gaiola catódica do aço SAE 1020, (A) 400 °C e (B) 450 °C.

A tabela 4.1 mostra um resumo das espessuras de camada das amostra nitretadas com gaiola catódica em função dos parâmetros do tratamento.

Tabela 4.1 – Espessuras de camadas de aços nitretados em gaiola catódica.

Material e Temperatura	SAE 1020		SAE 4320		SAE4340	
	400 °C	450 °C	400 °C	450 °C	400 °C	450 °C
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	120	155	10	25	9	15

#### 4.1.2 – ANÁLISE DE MICRODUREZA

A microdureza medida ao longo da superfície dos aços nitretados pelas duas técnicas são mostradas na figura 4.6.

Nas amostras tratadas na técnica convencional (NI), na região próxima à borda, em conformidade com o observado no aspecto visual, a dureza superficial da camada nitretada cai sistematicamente.

A nitretação iônica convencional (NI) não oferece uniformidade superficial, comprometendo nossa aplicação final, que é o endurecimento dessa face superior da lâmina de corte para atender solicitações mecânicas durante operação.

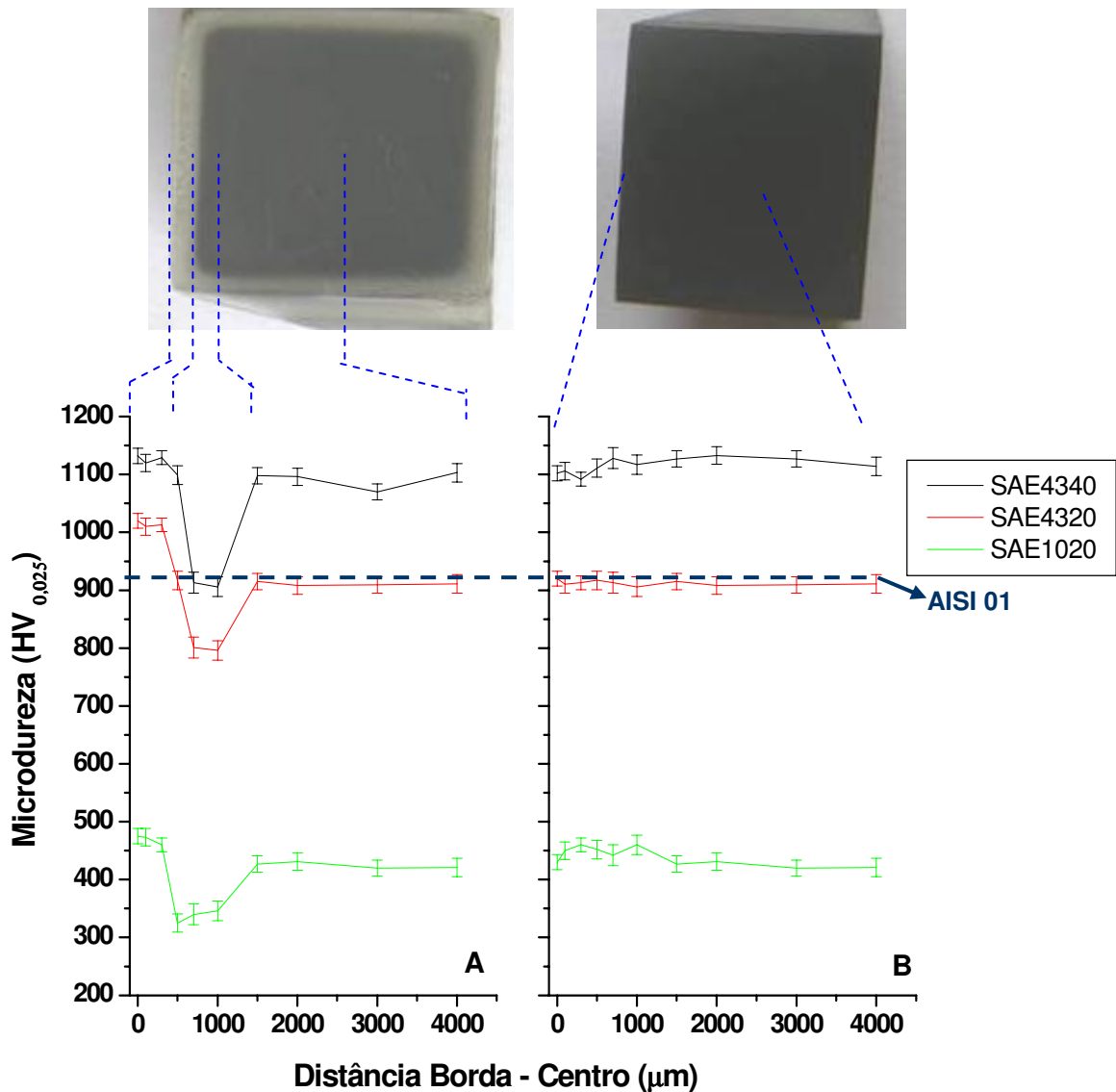


Figura 4.6 – Dureza superficial das amostras de aço SAE 4340, 4320 e 1020 nitretadas a 450 °C e durante três horas em (A) convencionalmente (NI) e em (B) gaiola catódica.

A utilização do aço 4340 nitretado convencionalmente, que apresentou maior dureza superficial, caso fosse colocado em operação, seria possível na primeira vez, pois a dureza é uniforme até, mais ou menos, 500 μm. No entanto, a medida que a faca perde o fio de corte e passa por processo de reafiação, essa região de dureza uniforme diminui até chegar na região de baixa dureza, que coincide com o anel de restrição, comprometendo o desempenho, rendimento e a operacionalidade dessas

facas. Os valores de microdurezas, ligeiramente maiores que aparecem na borda de cada amostra tratada convencionalmente estão relacionados aos efeitos térmicos (maior aquecimento) inerentes à técnica (SOUSA, 2005).

Em linhas gerais, tal técnica não oferece uniformidade superficial, comprometendo nossa aplicação final, que exige endurecimento uniforme, da face superior dessa faca de corte, para poder atender solicitações mecânicas durante toda sua vida.

Por sua vez, as amostras tratadas em gaiola catódica mostram uma completa uniformidade da dureza ao longo da superfície da amostra, tornando o tratamento viável e confiável, o que permite que a lâmina trabalhe durante toda sua vida útil com o mesmo desempenho devido à uniformidade de dureza.

Além disso os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza que o AISI 01 no caso do SAE 4320 e bem superior para o SAE 4340.

#### 4.1.3 – ANÁLISE DA RUGOSIDADE

Uma grandeza importante a ser analisada numa superfície nitretada para fins de avaliar o atrito, é a sua rugosidade. Verificou-se que o processo a plasma produz grandes modificações na superfície. Por exemplo, em amostras de SAE 4320, nitretadas numa mesma temperatura e pressão, 450 °C e 2,5 mbar respectivamente, porém em métodos diferentes, a rugosidade teve um valor em torno de 0,2 µm para amostra tratada em gaiola catódica, que é aproximadamente a mesma encontrada nas superfícies polidas, antes do tratamento, contra 0,62 µm para as nitretadas convencionalmente como é mostrado no gráfico da figura 4.7. Tal rugosidade superficial pode ser comprovado pelas imagens realizadas em MEV como é

mostrado na figura 4.8. Os valores citados acima se repetiram para os aços SAE 1020 e SAE 4340.

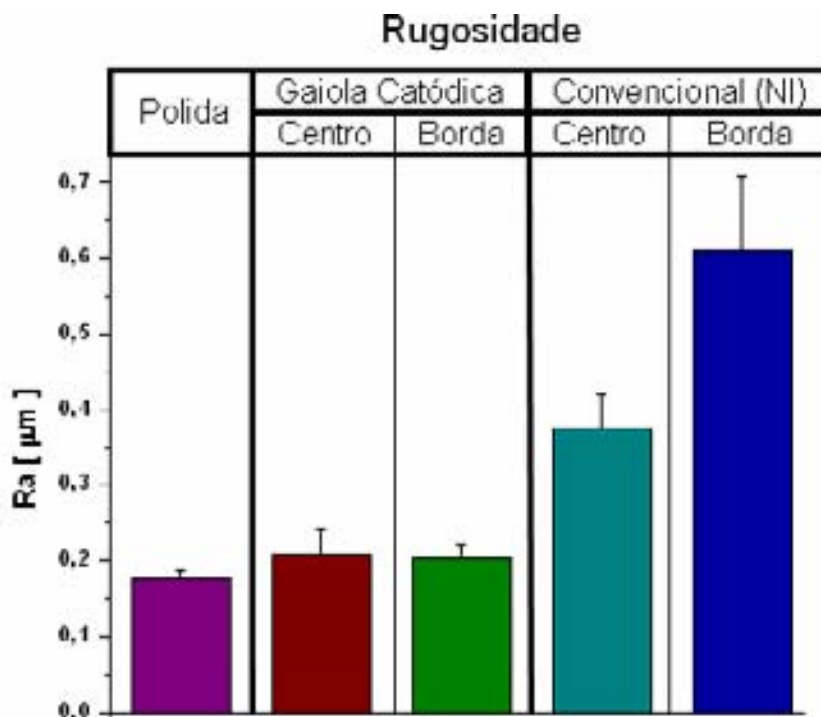


Figura 4.7 – Medidas de rugosidade superficial nas amostras nitretadas em gaiola e pelo método convencional.

Isso ocorre devido à interação dos íons com a superfície, principalmente pelo sputtering superficial. Para tratamentos convencionais, percebe-se que a rugosidade da borda é aproximadamente 32% maior que o centro evidenciando a ocorrência do sputtering oblíquo, que é mais eficiente, nessa região. Já as amostras tratadas em gaiola catódica, a rugosidade se aproxima do substrato que se deseja nitretar, levando a crer que a nitretação em gaiola catódica ocorre pelo sputtering de átomos da gaiola e posterior condensação dos compostos formados na atmosfera do plasma e/ou que as espécies nitretantes que chegam a superfície da amostra, não tenham energia suficiente para realizar sputtering, visto que a sua rugosidade quase não varia.



Nota-se também, um desvio padrão superior para valores obtidos em nitretação convencional, caracterizando que possui baixa reprodutibilidade quando comparado com a nitretação em gaiola catódica.

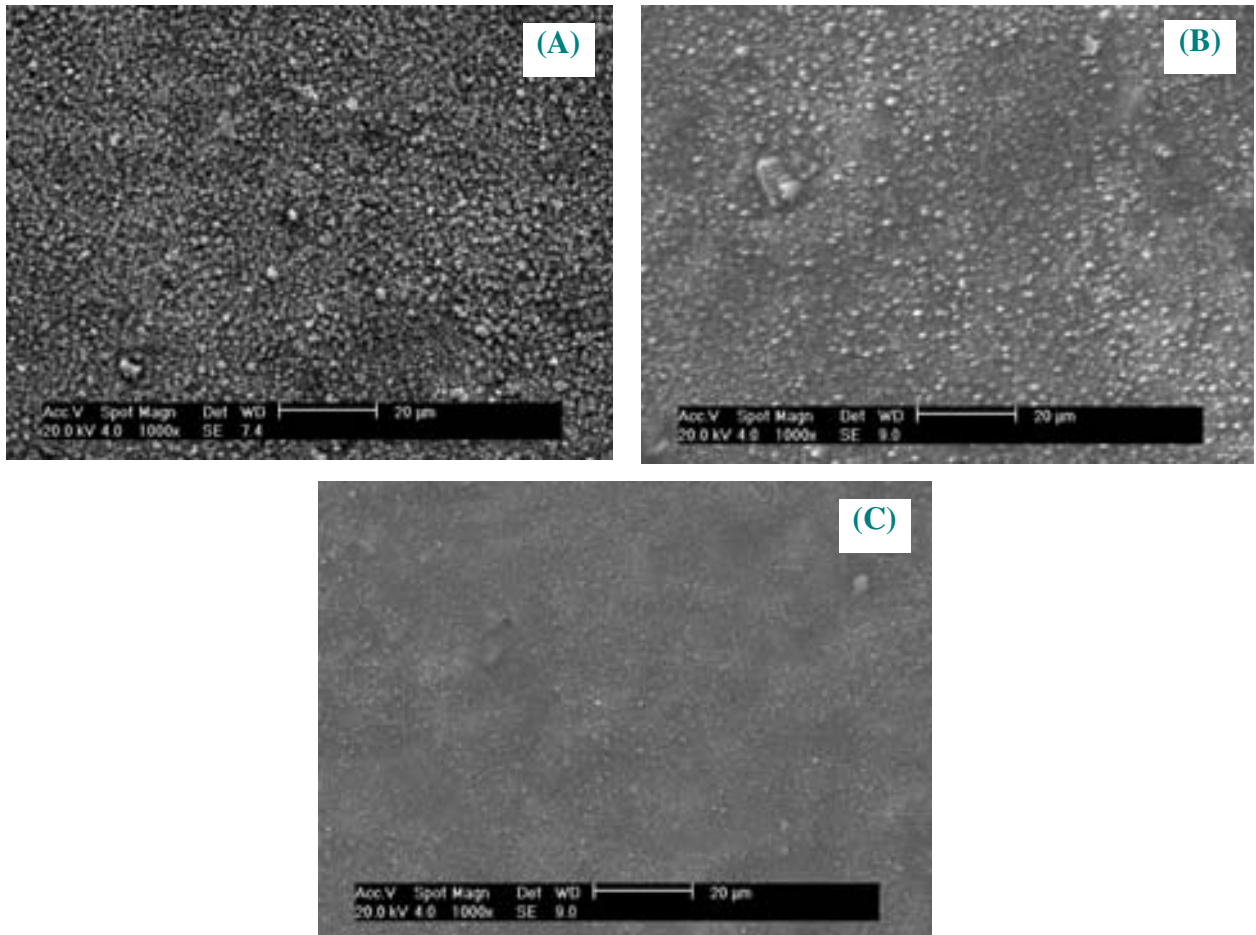


Figura 4.8 – Micrografia do MEV das diversas regiões da superfície do aço SAE 4320 nitretado, (A) na borda – convencionalmente (NI), (B) no centro – convencionalmente (NI) e (C) em toda superfície – gaiola catódica.

Nas amostras nitretadas em NI, vê-se uma estrutura texturizada que pode ser uma indicação da existência de bombardeamento iônico. Já as nitretadas em gaiola mostra um aspecto “liso”, ou seja, praticamente não foi atacada por “sputtering”.

## 4.1.4 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os processos de nitretação por plasma convencional e em gaiola catódica produzem microestruturas semelhantes para todos os aços estudados, conforme a análise de raios-X mostrados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

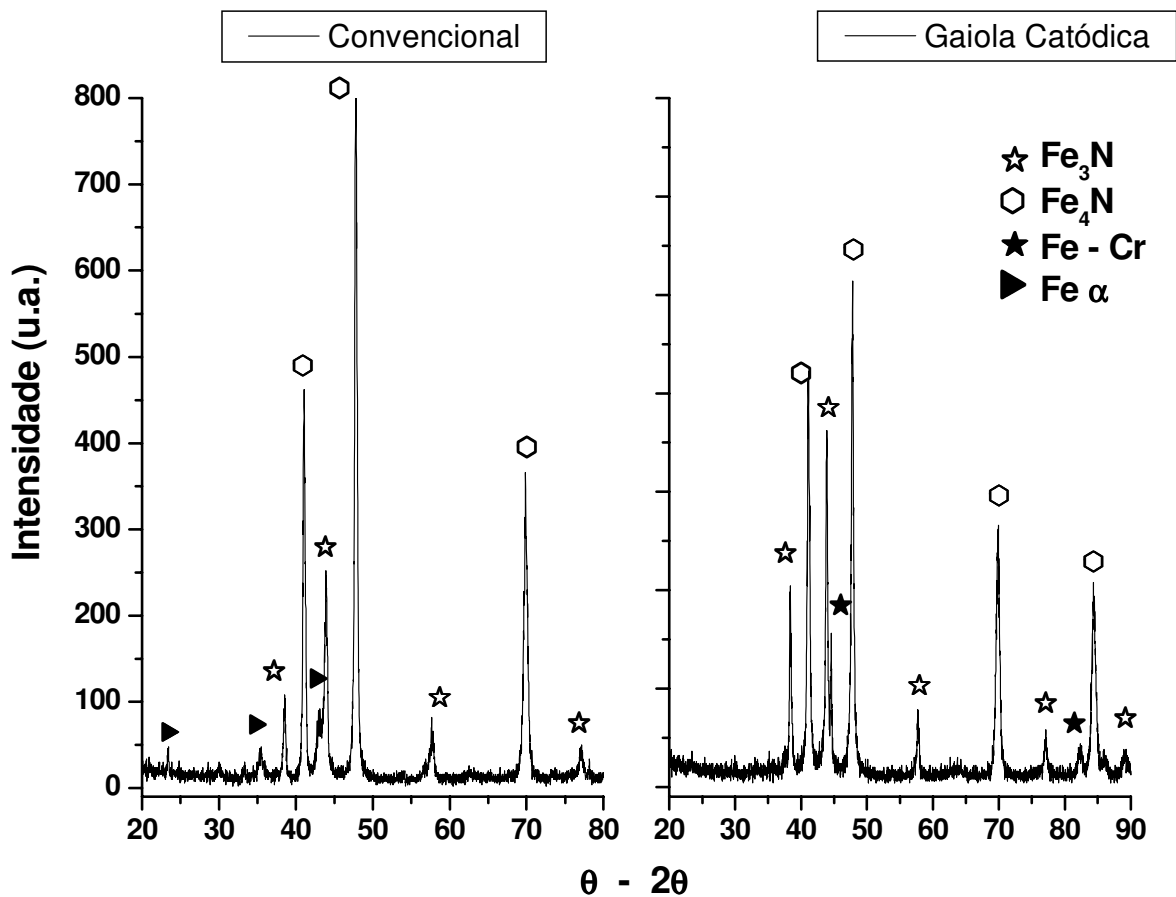


Figura 4.9 – Difratomogramas do aço SAE 4320 nitretados a 450 °C em gaiola catódica e convencionalmente.

Uma análise mais detalhada dos espectros de raios-X mostra que nitreto  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  está presente em maior quantidade (intensidade) em todas as amostras tratadas convencionalmente (NI) quando comparadas ao processo em gaiola catódica. Esse efeito deve-se ao sputtering que ocorre na amostra (cátodo), efeito



inerente ao processo convencional. Segundo (RUSET, 2003) o sputtering provoca descarbonetação superficial em aços nitretados, favorecendo a estabilização do nitreto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

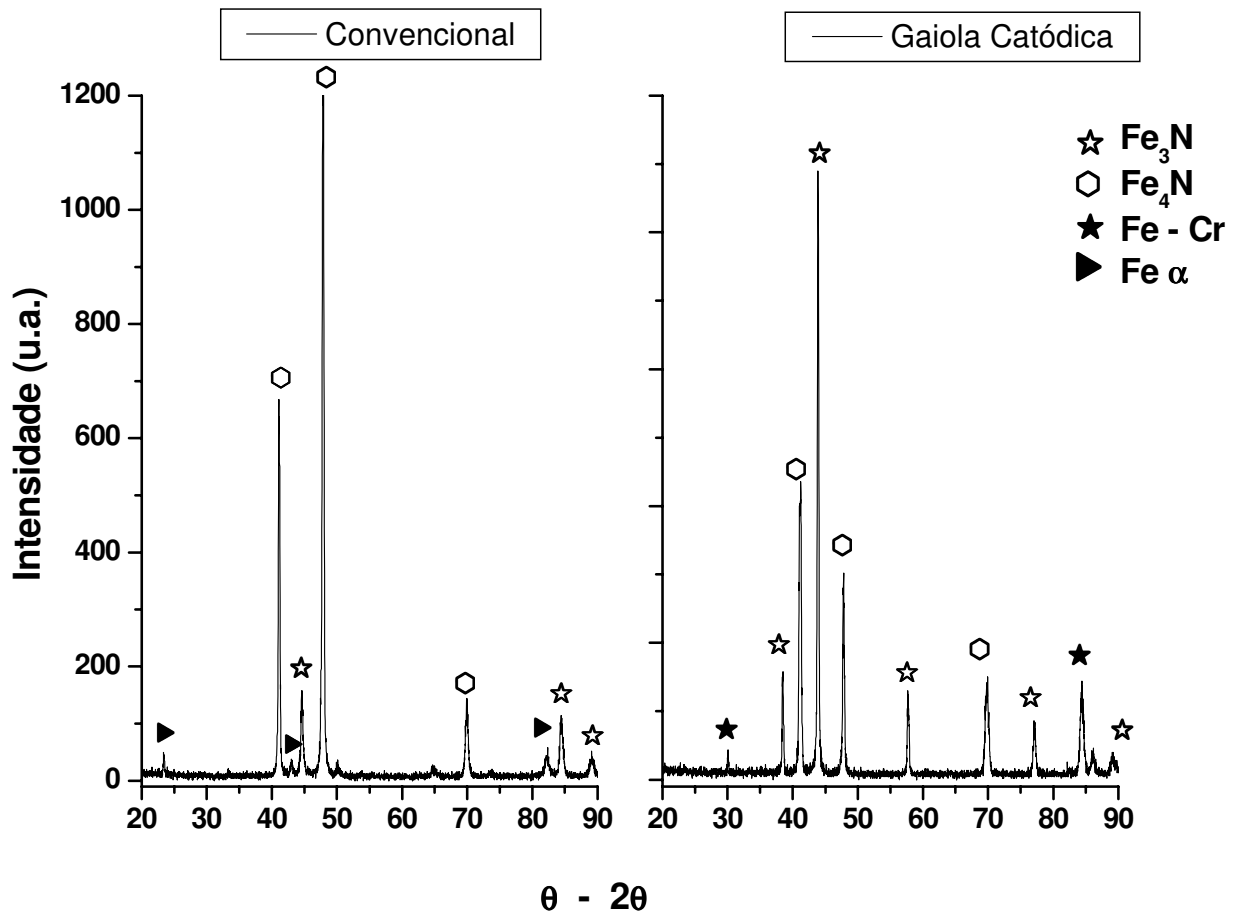


Figura 4.10 - Difrátogramas do aço SAE 4340 nitretados a 450 °C em gaiola catódica e convencionalmente.

Os espectros de raios-X das amostras tratadas em gaiola catódica apresentam a fase  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N) em maior intensidade quando comparadas ao processo convencional, gerando uma maior camada de compostos. Isso ocorre porque não há sputtering nas amostras e conseqüentemente não há descarbonetação superficial (SOUSA, 2006).

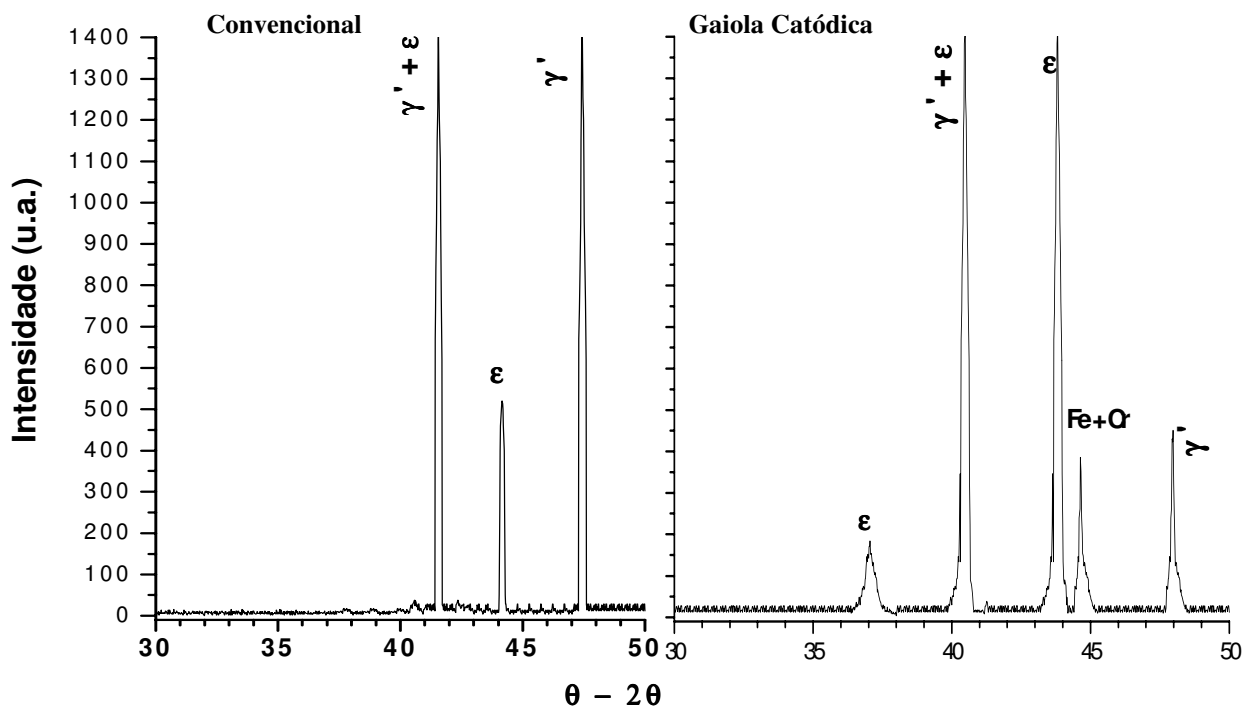


Figura 4.11 - Difrátogramas do aço SAE 1020 nitretados a 450 °C em gaiola catódica e convencionalmente.

A presença de picos de Fe associado ao Cr deve-se ao fato de que a gaiola ter sido confeccionada em aço inoxidável e também devido a nitretação em gaiola ser considerado um processo híbrido, ou seja, ocorre sputtering do material da gaiola e posterior deposição sobre as peças (SOUSA, 2006).

Os difratogramas das figuras 4.9 e 4.10, dos aços SAE 4320 e SAE 4340 respectivamente, também mostra uma variação de espessura de camada nitretada, onde para amostras nitretadas convencionalmente (NI), apareceram picos de Fe -  $\alpha$ , ou seja, foram identificadas como sendo fases do substrato da peça. Como nas amostras nitretadas em gaiola catódica, não apareceram tais fases, isso se torna um indicativo de que as espessuras das amostras nitretadas em gaiola são maiores do que as nitretadas convencionalmente para o mesmo tempo de nitretação. Isso pode

estar associado ao efeito catodo oco formado na gaiola durante a nitretação, intensificando o plasma nas regiões dos furos conforme mostra a figura 4.12.

Percebe-se também que as intensidades dos picos de  $\text{Fe}_3\text{N}$ , presente no aço SAE 4340 são mais intensos que as observadas no aço SAE 4320, ambos nitretados na gaiola. Tal resultado justifica a maior dureza superficial dos aços SAE 4340, visto que o maior percentual de carbono, pode ter dificultado a decomposição do  $\text{Fe}_3\text{N}$  em  $\text{Fe}_4\text{N}$ , como também a sua difusão.



Figura 4.12 – Nitretação em Gaiola Catódica, evidenciando o efeito catodo oco formado nos furos da gaiola.

#### 4.1.5 – ANÁLISE DE CUSTO

Como este trabalho tem o objetivo de implantar um novo material para aplicar em facas para corte de plástico, foi realizado uma análise de custo para justificar a viabilidade economia desse novo material. A tabela 4.1 mostra o custo de cada material utilizado nesse trabalho, como também a usinabilidade e temperabilidade.

Tabela 4.2 – Custo e propriedades dos aços SAE 1020, 4320, 4340 e AISI 01.

<b>Aço</b>	<b>* PREÇO (R\$ / kg)</b>	<b>Usinabilidade</b>	<b>Temperabilidade</b>
SAE 1020	4,80	Alta	Baixa
SAE 4320	10,50	Razoável	Alta
SAE 4340	13,79	Razoável	Alta
AISI 01	19,60	Razoável	Alta

\* Valores fornecidos pela *Gerdau* em 13/11/2006.

Embora os aços propostos para substituição sejam mais baratos que o aço utilizado comercialmente (aço AISI 01), precisa-se levar em consideração os custos de fabricação da peça, os quais estão associados à usinabilidade e temperabilidade. Pode-se observar na Tabela 4.1, que apenas o SAE 1020 apresenta uma alta usinabilidade comparado com os demais, tornando-o o material mais barato e mais fácil de usar. Já os aços SAE 4320 e 4340 apresentam equivalência na usinabilidade com o AISI 01.

Sabe-se que o material da lâmina comercial passa por um processo de têmpera, tratamento térmico de endurecimento, após sua fabricação. No presente trabalho, utilizou-se a nitretação iônica em substituição à têmpera, a qual oferece inúmeras vantagens. A baixa temperatura de nitretação,  $\cong 400$  °C, se torna mais vantajosa que na têmpera, onde se precisa atingir a temperatura de austenitização do aço, que varia acima de  $\cong 850$  °C, o que pode provocar distorção no formato final das peças. Outro ponto a ser considerado é que na nitretação a plasma se trabalha a uma baixa pressão (1 - 5 mbar) e um fluxo muito baixo, menor que 25 sccm (centímetro cúbico por minuto), diminuindo o consumo do gás. Dessa forma, quanto

ao consumo da energia, na nitretação, o aquecimento é realizado diretamente sobre a peça, não necessitando aquecer nenhuma parede refratária, como ocorre nos fornos resistivos, utilizados nas têmperas.

Levando em consideração que as amostras comercialmente utilizadas (facas de aço AISI 01) pela empresa tem dureza em torno de 940 Hv ( Dureza Vickers) após têmpera e revenido, fez-se análises com todos os aços afim de entender essa nova técnica de nitretação. Porém como a aplicação exige resistência mecânica superficial uniforme, implantou-se na indústria, apenas lâminas de aço 4340 nitretadas em gaiola catódica que apresentou maior dureza.

## 4.2 – ANÁLISE EM ESCALA INDUSTRIAL

### 4.2.1 – ANÁLISE DE DESEMPENHO

Apesar do aço SAE 4340 ter apresentado menor espessura de camada do que os demais aços, foi ele que proporcionou maior dureza, propriedade primordial para a solicitação durante o trabalho. Foram confeccionadas três lâminas de aço SAE 4340 e nitretadas (ver figura 4.13), separadamente, utilizando a técnica da gaiola catódica conforme a figura 3.6, à 450 °C e 2,5 mbar, durante 3 horas em atmosfera de 20%H<sub>2</sub> + 80%N<sub>2</sub>.

O aspecto visual das peças nitretadas a plasma em gaiola catódica difere das peças comerciais (não nitretada) em virtude da formação da camada de nitretos na superfície que é responsável pelas suas propriedades.

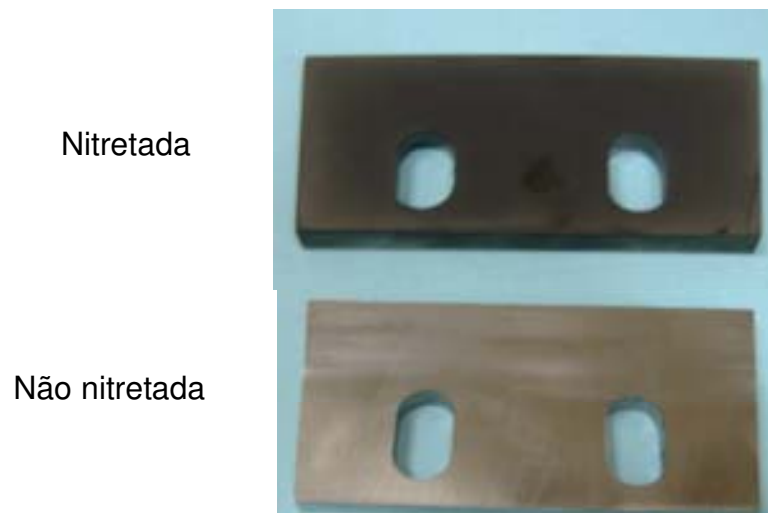


Figura 4.13 – Facas de corte (SAE 4340) nitretada e não nitretada.

A figura 4.14 mostra uma micrografia de MEV da amostra de referência do aço SAE 4340 nitretado em gaiola catódica.

Pode-se observar uma perfeita uniformidade de camada em toda extensão da amostra, principalmente na região do fio de corte (quina). Tal uniformidade pode ser comprovada pelo ensaio de microdureza realizado diretamente na lâmina (ver figura 4.15), próximo ao fio de corte, após nitretada, e antes de ser implantada na indústria.

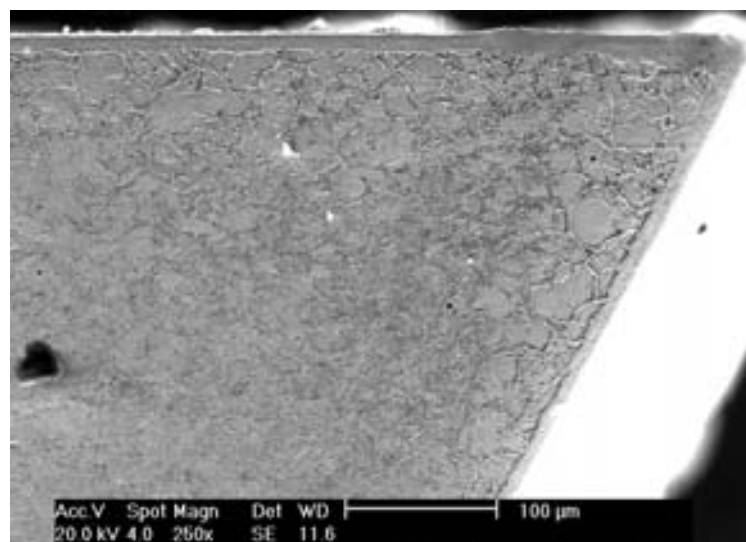


Figura 4.14 – Amostra de referência (SAE 4340) utilizada durante a nitretação da lâmina.

Pode-se observar uma perfeita uniformidade de camada em toda extensão da amostra, principalmente na região do fio de corte (quina).

A uniformidade de microdureza mostrada na figura 4.15 é também uma medida indireta que há uma uniformidade de temperatura ao longo de toda a peça, ou seja, as extremidades laterais da faca de corte, que estão mais próximas da gaiola durante a nitretação estão à mesma faixa de temperatura que o centro da peça, que coincide com o centro da gaiola.

Comparando os gráficos das figuras 4.6 com a 4.15, podemos afirmar que as amostras de SAE 4340 apresentaram as mesmas durezas superficiais e que a nitretação na gaiola catódica, em escala laboratorial, se reproduziu quando utilizada em escala real.

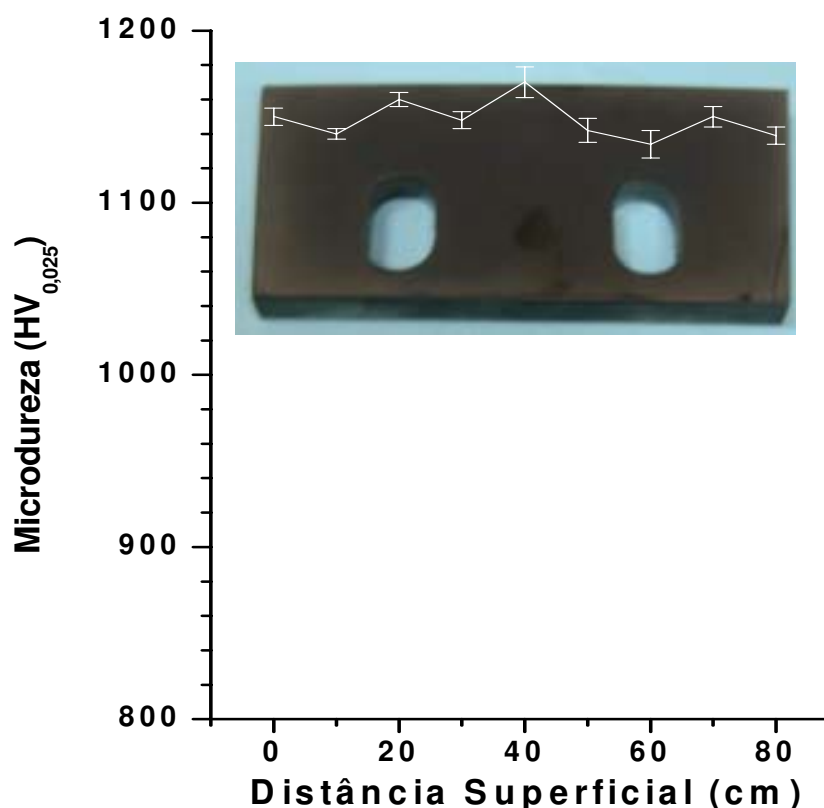


Figura 4.15 – Microdureza ao longo da superfície da lâmina nitretada em gaiola catódica.

A avaliação de desempenho dessas peças realizadas na indústria em condições operacionais foi o grande indicativo da melhoria da vida útil desse componente (faca de corte). O gráfico da figura 4.16 mostra o acompanhamento do aumento de corrente fornecido pelo inversor de frequência ao eixo do moinho, à medida que a lâmina perdia o fio de corte, ou seja, a medida que se desgastava. Foi decretado falência da lâmina, quando a corrente ultrapassou 30% do valor inicial.

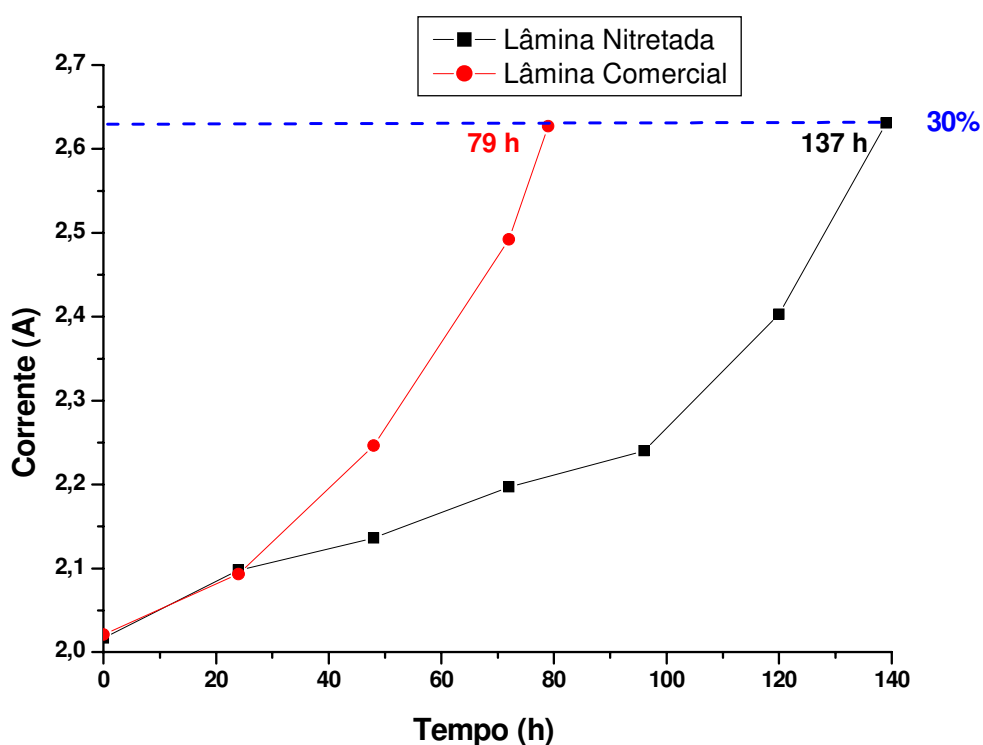


Figura 4.16 – Gráfico de aumento de corrente pelo tempo de operacionalidade das lâminas em “ráfia” 0,5 mm de espessura e 4 mm de largura.

Quando se trabalhou, triturando tiras de plásticos (ráfia) de 0,5 mm de espessura e 4 mm de largura, condição de espessura e largura maior (extremo superior), a lâmina nitretada teve um aumento de 74% em relação à comercial, cuja vida útil média durou em serviço, apenas 79 horas até atingir o estado de falência,



enquanto que a nitretada trabalhou 137 horas. A lâmina nitretada apresentou uma região de desgaste linear até 95 horas de trabalho.

Após essa análise de desempenho, as lâminas nitretadas perderam o fio de corte devido ao arredondamento da quina provocado pelo desgaste e passaram por processo de reafiação, onde a face localizada no ângulo de cunha ( $\beta$ ) é desbastado até formar o fio de corte conforme mostrado na figura 4.17

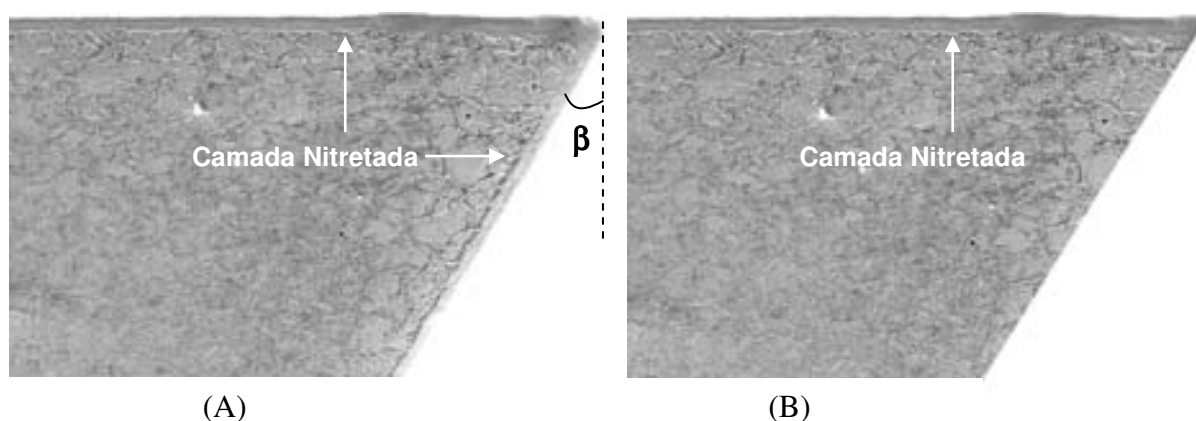


Figura 4.17 – Representação da amostra nitretada em (A) e nitretada e reafiada em (B).

O gráfico da figura 4.18 apresenta um comportamento semelhante ao da figura 4.16, apesar de diferir nos parâmetros do material a ser triturado e da utilização da lâmina nitretada e reafiada. O material que foi triturado nesse gráfico (figura 4.18), apresenta condições menos severas, ou seja, são as menores dimensões utilizadas, que são 0,2 mm de espessura e 3 mm de largura. Nestas condições, a faca nitretada teve um aumento de 42% em relação à comercial, que durou em serviço, apenas 94 horas até atingir o estado de falência, enquanto que a nitretada trabalhou 133 horas (figura 4.18).

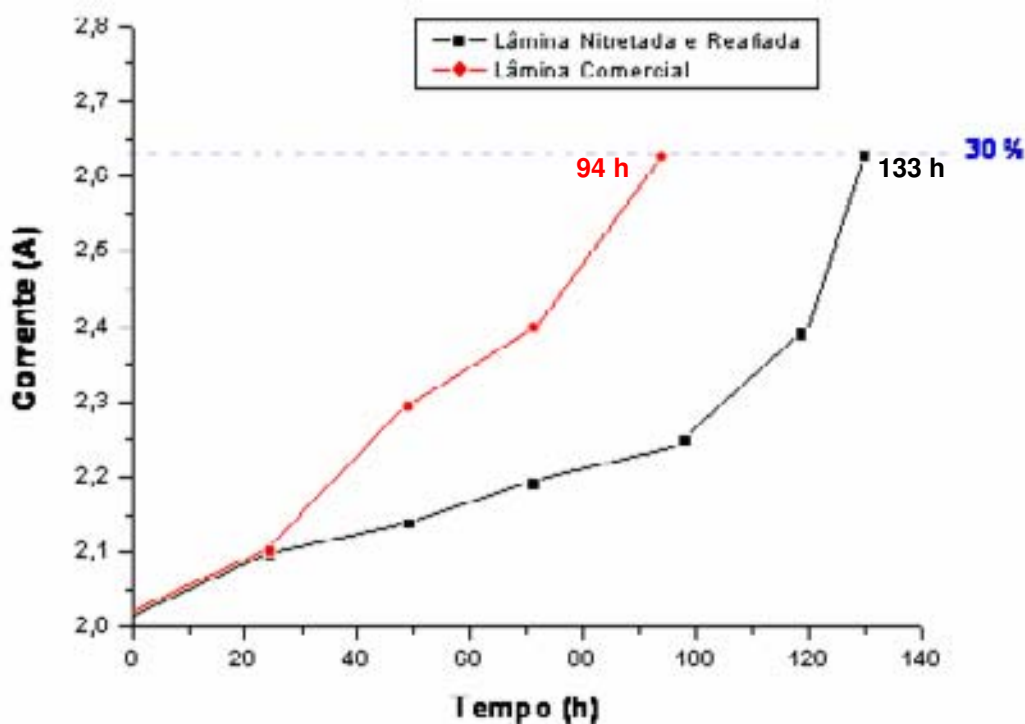


Figura 4.18 – Gráfico de aumento de corrente pelo tempo de operacionalidade das lâminas em “ráfia” 0,2 mm de espessura e 3 mm de largura.

Comparando as curvas dos gráficos do aumento de corrente, percebe-se que as lâminas nitretadas se comportaram praticamente iguais e mantiveram o mesmo tempo de vida, mesmo quando foi trocado o material a ser triturado. Já as lâminas comerciais, tiveram uma variação de 15 horas na vida útil para os extremos de materiais, ou seja, quando o material triturado era o mais espesso (figura 4.16) a lâmina comercial durou um tempo menor do que quando o material utilizado era o menos espesso (figura 4.18).

---

# **Capítulo 5**

## **Conclusões**

---

## 5 - CONCLUSÕES

1. Análises visuais e de microdureza mostram que a nitretação convencional (NI) não oferece uniformidade superficial, comprometendo a aplicação final. Por sua vez, as amostras tratadas em gaiola catódica mostram uma completa uniformidade da dureza ao longo da superfície da amostra, tornando o tratamento viável e confiável;
2. Nas amostras nitretadas em NI, vê-se uma estrutura texturizada que pode ser uma indicação da existência de bombardeamento iônico. Já as nitretadas em gaiola mostra um aspecto “liso”, ou seja, praticamente não foi atacada por “sputtering”.
3. Análises de raios-x comprovam que a nitretação a plasma em gaiola catódica produzem as mesmas fases superficiais e conseqüentemente as mesmas propriedades em relação a nitretação a plasma convencional (NI).
4. A nitretação na gaiola catódica, em escala laboratorial, se reproduziu quando utilizada em escala real;
5. Comparando as duas facas de corte (SAE 4340) implantadas na indústria, ou seja, a nitretada em gaiola catódica e não nitretada (comercial), podemos afirmar que a nitretada aumentou em 58% (em média) sua vida útil, tornando-se viável sua aplicação, ainda por que, quando somado com a diminuição de paradas para reposição e levando em consideração que o material é mais barato do que o usado comercialmente, torna ainda mais viável e lucrativo.

---

**Capítulo 6**

**Sugestões**

---

## 6- SUGESTÕES

1. Analisar o efeito da variação dos parâmetros do plasma na técnica da gaiola catódica, especialmente a pressão, sobre a espessura da camada formada;
2. Avaliar o uso de uma fonte de tensão auxiliar na polarização das amostras tratadas na técnica da gaiola catódica;
3. Avaliar e utilizar a técnica da gaiola catódica em diversas aplicações industriais, especialmente em revestimento internos de tubos.
4. Construir um novo dispositivo de nitretação em gaiola catódica que possibilite a movimentação e nitretação de peças de pequeno porte, onde esse movimento aleatório irá favorecer a nitretação em todas as faces das peças.

---

# **Referências**

---

## REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, O.L., RODRIGUES, A. C. LIRANI, J. Tolerâncias, Ajustes, Desvios e Análise de Dimensões. Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 95p. Cap. 3, 1981.
- AHMED, N. A. G. **Ion plating technology**, New York, Wiley, 1987. 171 p.
- ALVES JR., C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN, 2001.
- ALVES JR., C.; SILVA, E. F.; MARTINELLI, A. E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers, **Surf. Technol.** 139 (1) (2001) 1 – 5.
- ALVES JR.; MARTINELLI, A. E.; RODRIGUES, J. A. The effect of pulse on microstructure of d.c. plasma nitrided layers, **Surf. Technol.**, 174-175 (2003) 1191 – 1195.
- C. Alves Jr., F.O. de Araújo, K.J.B. Ribeiro, J.A.P. da Costa, R.R.M. Sousa, R.S. de Sousa. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technolog.** 201 (2006) 2450–2454.
- ARAÚJO, F.O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. Natal, 2006. 96f. Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
- ATAÍDE, A. R. P. **Efeitos da nitreção iônica em peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta/superfície**. Campina Grande, 2002. 77f. Tese (Mestrado). Centro



de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

BEKHET, N.E. Tribological behaviour of drawn polypropylene, *Wear* 236 (1999) 55-61.

BELL, T.; SUN, Y. Plasma surface engineering of low alloy steel, **Materials Science and Engineering**, Netherlands, 1991, p. 419 – 434.

BELL, T.; SUN, Y. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising, **Vacuum**, 59 (2003) 14 – 23.

BERG, M., et al. On plasma nitriding of steels, **Surface and Coatings Technology**, 124 920000 25 – 31.

BORGAERTS, A.; GIJBELS R. **Spectrochemical ACTA part B** 53, (1998) 437 – 462.

CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: John & Sons, 1980.

CLEUGH, D. **Surface Engineering** 18 (2) (2002) 133 – 139.

DEMOKMAN, A.; TULER, F. R. **Journal Applied Physics**, 52 (2002).

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding, **Heat Treatment of Metals**, v.1, part. 1, p. 23-8, 1974

GEORGES, J. TC plasma nitriding, **Heat treatment of metals** 28 (2) (2001) 33 – 37.

GRILL, A. Cold plasma in materials fabrication. New York: **IEEE Press**, 1994.

GRUN, R. RGUNTER, R. G. **Mater.Sci. Eng.** A1 140 (1991) 435 – 441.

HUDIS, M. **Journal Applied Physics**, 1973,44,(4), 1489 – 1496.

HUTCHINGS, I.M. **tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**.  
Cambridge: British Library Cataloguing in Publication Data, 1992-a 273p [19, 21, 27,  
28, 32, 44, 45, 51, 52, 55].

HUTCHINGS, I.M. Ductile –brittle Transitions and Wear Maps for the Erosion and  
Abrasion of Brittle Materials. **Journal of Physics D: Applied Physics.**, v.25, p. A  
212-A 221, 1992-b.

JACKSON, J.Z. **Materials Science and Enginnering.** 11 (1975) 1-27.

KERSTEN, H., et al. **Vacuum** 63 (2001) 385 – 431.

LI, C.X.; BELL,T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316  
austenitic stainless steel, **Wear** 256 (2004) 1114 – 1152;

LI, C.X.; BELL,T.; DONG, H. A study of active screen plasmanitriding, **Surf. Eng.** 18  
(3) (2002) 174 – 181;

LI, C.X.; BELL,T. Principles, mechanisms and aplications of active screen plasma  
nitriding, **Heat treatments of metals**, 1 (2003) 1 – 7;

LIMA, J.A. **Influência do gradiente térmico e da taxa de resfriamento na  
formação da camada nitretada a plasma**, Natal, 2003.113f. Tese (Doutorado).  
Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e  
Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MALIK S. M. et al. **Journal Applied Physics**, 77, 3 (1995) 1015 – 1019.

MASON, R.; PICHILINGI, M. **Journal Physical D: Applied Physics** 27 (1994) 2363 – 2371.

NAYAL, G. et al. **Surface and Coatings Technology** 111 (1999) 148 – 157.

OECHSNER, H. **Applied Physics**, 8 (1975) 185 – 198.

PURQUÉRIO, B. M.; GAMBARINI, J. R. **Elementos de Tribologia**. Ed. SEMEESC-USP, São Paulo. v. I. 144p, 1978.

REMBGE, W.; BUSTER R.G. **Metalurgia**, 58, 177 – 180.

RICKERBY, D.S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**. New YORK: Blackie & Son Ltd, 1991.

ROLINSKI, E.; SHARP, G. **Journal of Materials Engineering and performance**, 10 (2001) 444 – 448.

R.R.M. de Sousa, F.O. de Araújo, K.J.B. Ribeiro, R.S. de Sousa, J.A.P. da Costa, C. Alves Jr. Cathodic cage of samples with different dimensions, **Materials Science and Engineering: A**, submitted in 2006.

RUSET, C. **Surface and Coatings Technology** 174-175, (2003) 1201 – 1205.

SHERIDAN, T.E. **Journal Applied Physics**, 81 (1997) 7153 – 7157.

SMENTKOWSKI, V.S. **Progress in Surface Science** 64 (2000), 1 – 58.

SOUSA, R.S. DE. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma.** Natal, 2005. 105f. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUSA, R.R.M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica.** Natal, 2006. 80f. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SCHALLAMARCH, A. How does rubber slide? *Wear* 17 (1971) 301-312.

STACHOWIAK, G. W. Guest editorial. AUSTRIB'02: Frontiers in Tribology, Perth, December 2002, *Wear* 256 (2004) 577.

SZABO, A.; WILHELMI, H.: **Hart-Tech.Mitt.**, 1984, 39, 940, 148 – 154.

TIBBETTS, G. G. **J. Appl. Phys.**, 1974, 45, (11), 5072 – 5073.

UNAL, H. SEN; U. MIMAROGLU, A. Dry sliding contacts between non-conformal rough surface protected by “smart” films; *Tribology Letters*, 2004, Vol.17, Nº 4.

WALCOWICK, J. **Surface and Coatings Technology**, 174 - 175 (2003), 1211 - 1219.

WATTERSON, P.A. **Journal Physical D: Applied Physics**, 52 (1981).

XU, B., ZHANG, Y. **Surface Engineering**, 3 (1987) 226.