

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA TEMPERATURA
NO PROCESSO DE NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA DO
AÇO DIN 100Cr6**

Marcos Alves Fontes

São Carlos
2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA TEMPERATURA
NO PROCESSO DE NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA DO
AÇO DIN 100Cr6**

Marcos Alves Fontes

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos
2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Roberta e as minhas filhas Maria Eduarda e Rafaela, pelo carinho, compreensão, paciência, apoio e incentivo para a conclusão desta importante etapa de minha vida acadêmica.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UFSCar – Universidade Federal de São Carlos (2012).

Graduado em Engenharia Mecânica pela UNESP – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2002).

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Marcos Alves Fontes, realizada em 10/08/2018:

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente
UFSCar

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar

Prof. Dr. Frederico Augusto Pires Fernandes
UFABC

Prof. Dr. Vladimir Henrique Baggio Scheid
CTA/IEAv

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, por permitir e conduzir-me na realização deste trabalho;

Ao Professor Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, pela confiança, incentivo, dedicação e orientação na elaboração desta tese;

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Casteletti, por contribuir com informações preciosas e disponibilizar equipamentos de seu departamento na USP para a realização dos ensaios;

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais que dedicaram seu tempo e compartilharam suas experiências;

Aos colegas Fábio e Ricardo da USP, por me auxiliar e ajudar com a execução dos testes práticos;

Ao colega David Machado, Engenheiro de Materiais da Tecumseh do Brasil, por contribuir com todo o seu conhecimento sobre o assunto;

Agradeço à minha esposa e as minhas filhas pelo carinho, incentivo e compreensão do tempo tomado para os estudos; este trabalho realmente pertence a vocês também;

A todos aqueles que contribuíram com ideias, sugestões e críticas, e não foram nominalmente citados, meu agradecimento e reconhecimento.

RESUMO

Os tratamentos superficiais de ligas metálicas têm como objetivo melhorar as qualidades das superfícies por meio da deposição de outro material ou por meio da modificação superficial, formando revestimentos. A nitrocarbonetação, considerada um dos tratamentos termoquímicos existentes mais importantes, envolve a difusão simultânea dos elementos nitrogênio e carbono na superfície do componente. O entendimento e o controle da formação da camada nitrocarbonetada apresentam considerável interesse industrial devido às melhorias alcançadas nas resistências ao desgaste, à fadiga e à corrosão dos metais e suas ligas.

Neste trabalho, empregou-se o processo de modificação superficial por nitrocarbonetação a plasma, no aço DIN 100Cr6, variando-se a temperatura de tratamento (550 e 600°C) e a concentração de CH₄ na mistura gasosa (0, 1, 1,5 e 2%), com tempo de tratamento fixo em 2h. As amostras foram caracterizadas por meios das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS), e quantificadas quanto aos níveis de desgaste e análise de microdureza.

Os resultados mostram que as modificações promovidas na superfície do material melhoram consideravelmente as propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste, com a formação de nitretos. A morfologia e a constituição da camada composta são bastante sensíveis à temperatura e a composição química da atmosfera de tratamento. O aumento na concentração de CH₄ contribui para a formação da fase ϵ -Fe₂₋₃(C,N), aumentando a resistência ao desgaste e a microdureza, e a utilização de altas concentrações de N₂ favorece a formação de uma camada de microporosidade.

A nitrocarbonetação ferrítica produz uma camada composta menos espessa, com predominância de fase ϵ , com uma dureza superficial maior, além de uma camada de microporosidade estreita. A nitrocarbonetação austenítica produz, além de uma maior camada de microporosidade, uma camada composta mais espessa constituída pelas fases ϵ e γ' (Fe₄N).

Palavras chaves: nitrocarbonetação; microdesgaste; microdureza.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE GAS MIXTURE AND TEMPERATURE ON THE PLASMA NITROCARBURIZING PROCESS OF THE DIN 100Cr6 STEEL

The surface treatments of metal alloys allow improving the surface qualities by the deposition of another material or by surface modification, producing coatings. The nitrocarburizing, considered one of the most important thermochemical treatments, involves the simultaneous diffusion of N and C into the surface. Understanding and controlling the formation of the nitrocarburized layer have considerable industrial interest due to the improvements regarding wear, fatigue, and corrosion resistances on the metals and their alloys.

In the present work, surface modification by plasma nitrocarburizing was performed in a DIN 100Cr6 steel. The studied process parameters were the treatment temperature (550 and 600°C) and methane concentration in the gas mixture (0, 1.0, 1.5, and 2.0%), whereas the treatment time was fixed in 2h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses, as well as wear resistance and microhardness tests were used to characterize the samples.

The results show that the modifications on the material surface considerably improve the mechanical properties such as hardness and wear resistance, by the formation of nitrides. The compound layer composition and morphology are quite sensitive to the temperature and chemical composition of the treatment atmosphere. Increasing the CH₄ concentration on the gas mixture contributes to the formation of the ϵ -Fe₂₋₃(C,N) phase, considerably enhancing the wear resistance and microhardness, and the use of high N₂ concentration induces the production of a micro-porosity layer.

Ferritic nitrocarburizing promotes thinner micro-porosity and compound layers, with predominant ϵ phase, and higher superficial microhardness, and the austenitic nitrocarburizing produces a thicker micro-porosity and compound layers, with predominant ϵ and γ' -Fe₄N phases on the compound layer.

Keywords: nitrocarburizing; micro-wear; microhardness.

PUBLICAÇÕES

- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Effect of temperature and gas mixture composition on superficial layer morphology of plasma nitrocarburized DIN 100Cr6 steel. **In: XX Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais 2018.** São Carlos, SP. Agosto, 2018.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Effect of methane addition and process temperature on the hardened case properties by plasma nitrocarburizing on DIN 100Cr6 steel **In: 15th European Vacuum Conference.** Genebra, Suíça. Junho, 2018.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. The effects of temperature and gas mixture composition on the microstructure and tribological properties of the plasma nitrocarburized DIN 100Cr6 steel. **In: International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.** San Diego, Califórnia, Estados Unidos. Abril, 2018.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Influência da temperatura e da mistura gasosa nas propriedades tribológicas e mecânicas do aço DIN 100Cr6 nitrocarbonetado a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.36, n.3, p.139-145, Setembro – Dezembro 2017.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Morfologia da camada nitrocarbonetada a plasma do aço DIN 100Cr6. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.36, n.3, p.146-151, Setembro – Dezembro 2017.

- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Morfologia da camada nitrocarbonetada a plasma do aço DIN 100Cr6. In: **2º Congresso de pós-graduação, promovido pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo**. Cubatão, SP. Novembro, 2017.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Morphology of the plasma nitrocarburized layer on DIN 100Cr6 steel. In: **XXXVIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**. São José dos Campos, SP. Agosto, 2017.
- FONTES, M. A.; MACHADO, D. S.; SCHEID, V. H. B.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Nitrocarbonetação a plasma do aço DIN 100Cr6. In: **XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**. Bauru, SP. Outubro, 2016.
- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Avaliação dos níveis de desgaste e de microdureza em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação e nitretado a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.35, n.2, p.100-104, 2016.
- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.34, n.2, p.54-59, 2015.
- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Characterization of plasma nitrided layers produced on sintered iron. **Journal of Materials Research and Technology**, v.3, n.3, p.210-216, 2014.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. ENDURECIMENTO SUPERFICIAL.....	5
2.2. DIFUSÃO.....	7
2.2.1. DEFINIÇÃO.....	7
2.2.2. MECANISMOS DE DIFUSÃO.....	8
2.2.3. LEIS DE FICK DA DIFUSÃO.....	11
2.3. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS.....	16
2.4. NITROCARBONETAÇÃO.....	17
2.4.1. DEFINIÇÃO.....	17
2.4.2. TIPOS DE NITROCARBONETAÇÃO.....	23
2.4.3. MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO FERRÍTICA ..	31
2.4.4. DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO FERRÍTICA.....	33
2.4.5. MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO AUSTENÍTICA	39
2.4.6. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PRINCIPAIS FASES.....	44
2.4.7. INTERAÇÃO ENTRE A ATMOSFERA E O AÇO.....	47
2.4.8. O EFEITO DO CARBONO NO SUBSTRATO, NO DESENVOLVIMENTO DA CAMADA COMPOSTA.....	58

2.4.9. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	60
2.4.10. INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA	77
2.4.11. CAMADA DE MICROPOROSIDADE	90
2.5. O PLASMA.....	96
2.5.1. DEFINIÇÃO	96
2.5.2. INTERAÇÕES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE	99
2.5.3. PARÂMETROS DA DESCARGA LUMINESCENTE	101
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	105
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	106
3.2. TRATAMENTO DE NITROCARBONETAÇÃO	107
3.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	108
3.4. ANÁLISE DE DESGASTE	111
3.5. ANÁLISE DE MICRODUREZA	117
3.6. MICROSCOPIA ÓTICA.....	118
3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).....	119
3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	120
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	121
4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	121
4.1.1. ESPESSURA DA CAMADA COMPOSTA.....	121
4.1.2. ESPESSURA DA ZONA DE DIFUSÃO.....	133
4.1.3. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES.....	142
4.1.4. CAMADA DE MICROPOROSIDADE	145
4.2. CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	148
4.2.1. ANÁLISE DE DESGASTE	148
4.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	157
4.3.1. ANÁLISE DE MICRODUREZA.....	157
5. CONCLUSÕES	161
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Características dos processos termoquímicos envolvendo nitrogênio e/ou carbono [16].....	17
Tabela 2.2. Consumo de energia comparativo para dois diferentes processos de endurecimento, sendo um deles a nitrocarbonetação [23].....	22
Tabela 2.3. Características e nomes dos processos de nitrocarbonetação [16].	23
Tabela 2.4. Equilíbrio para as reações sólido-gás relativo a nitretação, nitrocarbonetação, cementação e carbonitretação [36].	50
Tabela 2.5. Composições de algumas atmosferas de nitrocarbonetação a 580°C com as respectivas atividades [16].	54
Tabela 2.6. Efeito da temperatura de nitrocarbonetação a plasma, na espessura da camada composta e na rugosidade superficial [38].....	61
Tabela 2.7. Efeito da temperatura de nitrocarbonetação a plasma na dureza superficial e volume de desgaste [38].	62
Tabela 2.8. Resultados experimentais após a nitrocarbonetação a plasma [66].	65
Tabela 2.9. Composição química do aço AISI 204Cu (% fração em massa) [68].	66
Tabela 2.10. Composição das misturas gasosas [74].....	80
Tabela 2.11. Composição das camadas após nitretação e nitrocarbonetação a plasma [74].....	80
Tabela 2.12. Composições nominais das atmosferas utilizadas na nitrocarbonetação [76].	82
Tabela 2.13. Temperaturas nominais de nitrocarbonetação e tempos de tratamento [76].....	82
Tabela 2.14. Medições de microdureza das seções transversais das camadas compostas, nas condições A, B e C [76].....	84
Tabela 2.15. Espessura da camada composta e das fases ε e γ' , de amostras nitrocarbonetadas em 550°C, 400Pa e diferentes quantidades de CH ₄ [79]....	88

Tabela 3.1. Composição química (nominal e real) do aço DIN 100Cr6. Balanço de Fe.	106
Tabela 3.2. Parâmetros utilizados na nitrocarbonetação do aço DIN 100Cr6.	108
Tabela 3.3. Detalhes experimentais do teste de desgaste.	116
Tabela 4.1. Profundidade da cratera de desgaste para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.	153
Tabela 4.2. Profundidade da cratera de desgaste para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.	153
Tabela 4.3. Comparativo da profundidade da cratera de desgaste e a profundidade da camada composta, para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.	154
Tabela 4.4. Comparativo da profundidade da cratera de desgaste e a profundidade da camada composta, para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.	154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes mecânicos utilizados na fabricação de um compressor hermético, com destaque para a última imagem, o pino do pistão.	3
Figura 2.1. Dureza em função da quantidade de carbono no aço endurecido [10].	6
Figura 2.2. Alterações na energia livre durante a difusão em um gradiente de concentração [11].	8
Figura 2.3. Difusão Intersticial [9].	9
Figura 2.4. Difusão Substitucional [9].	11
Figura 2.5. Fluxo de átomos que cruzam a interface [12].	12
Figura 2.6. Difusões de estado estacionário e não estacionário [9].	13
Figura 2.7. 2ª lei de Fick para uma concentração constante na superfície [9].	14
Figura 2.8. Dados de difusividade oriundos da equação de <i>Arrhenius</i> para diversos sistemas metálicos [13].	15
Figura 2.9. Processos de tratamentos de superfície mais aplicados industrialmente em metais [15].	16
Figura 2.10. Custos relativos aproximados de vários tratamentos térmicos [22].	21
Figura 2.11. Diversos nomes comerciais para tratamentos de nitrocarbonetação em banhos de sais [18].	24
Figura 2.12. Influência do cromo na dureza e na espessura da zona de difusão em aços com 0,4 a 0,45 %C [24].	25
Figura 2.13. Espessura da camada composta em relação ao tempo de tratamento (escala logarítmica) para vários materiais [25].	26
Figura 2.14. Diversos nomes comerciais para tratamentos de nitrocarbonetação gasosa [18].	28
Figura 2.15. Camada superficial produzida pela nitrocarbonetação ferrítica a 570°C [28].	32
Figura 2.16. Micrografias mostrando a camada composta e a zona de difusão no nitrocarbonetado: a) Aço de baixo carbono; b) Aço ferramenta 5% Cr [16].	32

Figura 2.17. Caminhos de difusão para uma seção isotérmica do diagrama de fase Fe-C-N a 580°C, para vários estágios de desenvolvimento da camada composta proveniente da nitrocarbonetação [29].	34
Figura 2.18. Diagrama esquemático da liga Fe-C-N a 570°C [31].	34
Figura 2.19. Ilustração esquemática dos estágios 1, 2a e 2b da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 1: camada monofásica de cementita (θ); Estágio 2a: camada dupla de fases θ / ε ; Estágio 2b: camada dupla das fases $\theta / (\theta + \varepsilon)$ [29].	36
Figura 2.20. Ilustração esquemática dos estágios 3 e 4 da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 3: camadas $(\theta + \varepsilon) / \theta / (\theta + \varepsilon)$; Estágio 4: camadas $\varepsilon / (\theta + \varepsilon) / \varepsilon$ [29].	37
Figura 2.21. Ilustração esquemática do estágio 5 da microestrutura do material nitrocarbonetado: camada monofásica de fase ε [29].	37
Figura 2.22. Ilustração esquemática dos estágios 6a, 6b e 7 da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 6a: fase ε com algumas regiões γ' desenvolvidas em regiões próximas da interface com o substrato; Estágio 6b: camadas $\varepsilon / (\varepsilon + \gamma')$; Estágio 7: camada dupla de ε / γ' [29].	38
Figura 2.23. Ilustração esquemática do estágio 8 da microestrutura do material nitrocarbonetado: camada monofásica de fase γ' [29].	39
Figura 2.24. Seção isotérmica a 700°C do diagrama Fe-C-N [31].	40
Figura 2.25. Estrutura da camada após nitretação austenítica de um aço baixo carbono e resfriamento rápido [36].	41
Figura 2.26. Estrutura da camada após nitretação austenítica de um aço baixo carbono e resfriamento lento [36].	42
Figura 2.27. Micrografia MEV da amostra nitrocarbonetada na temperatura de 630°C [38].	43
Figura 2.28. MEV das seções transversais do aço nitretado por (a) 30 minutos; (b) 60 minutos e (c) 90 minutos [39].	43
Figura 2.29. Estrutura da fase austenita expandida [48].	45
Figura 2.30. Arranjo estrutural da fase γ' -Fe ₄ N [54].	46
Figura 2.31. (a) arranjo estrutural da fase ε -Fe ₃ N; (b) camadas de planos de interstícios octaédricos para os nitretos ε -Fe ₃ N e ε -Fe ₂ N [55].	47

Figura 2.32. Estrutura cristalina da fase cementita, θ -Fe ₃ C [56].	47
Figura 2.33. Ilustração esquemática do processo de transferência de nitrogênio para a superfície das amostras [16].	48
Figura 2.34 Atividade do nitrogênio, para uma pressão de 1 atm, em função da temperatura [36].	50
Figura 2.35. Seção isotérmica calculada do sistema Fe-C-N a 570°C. Atividades nos eixos [16].	54
Figura 2.36. Morfologia da camada composta após 120 minutos de nitrocarbonetação para combinações indicadas de a_N e a_C [58].	57
Figura 2.37. Micrografia de uma amostra nitrocarbonetada a 575°C com $a_N = 1228$ e $a_C = 2,23$. [58].	57
Figura 2.38. Micrografia das amostras nitretadas: (a) Fe; (b) Fe - 0,4C a T = 460°C e $r_N = 6,6 \text{ atm}^{-1/2}$ para t = 65h [59].	59
Figura 2.39. Perfis de composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal dos dois tipos de amostras, Fe e Fe-0,4C. Simbologia branca representa o elemento nitrogênio, e a simbologia preta o elemento carbono. [59].	59
Figura 2.40. Perfis de profundidade da concentração de nitrogênio e carbono após nitrocarbonetação [60].	60
Figura 2.41. Variação da espessura da camada com a temperatura de nitreção [61].	61
Figura 2.42. Difractogramas de raios X para amostras nitrocarbonetadas em: a) 530°C, b) 570°C e c) 630°C [38].	63
Figura 2.43. Taxa de desgaste e dureza superficial de amostra não tratada e amostras nitrocarbonetadas a plasma [38].	63
Figura 2.44. Micrografia da seção transversal das amostras nitrocarbonetadas a) 300°C – espessura de 3,7 μm ; b) 350°C – espessura de 7,5 μm ; c) 400°C – espessura de 12,0 μm ; d) 450°C – espessura de 22,7 μm [65].	64
Figura 2.45. Dureza das amostras não tratada e tratadas a 300°C, 350°C, 400°C e 450°C durante 4 horas [65].	65
Figura 2.46. Difractogramas de raios X das amostras nitrocarbonetadas em diferentes temperaturas [66].	66

Figura 2.47. Espessura e dureza superficial das camadas nitrocarbonetadas formadas no aço inoxidável AISI 204Cu para várias temperaturas de processo [68].	67
Figura 2.48. Micrografias da seção transversal das camadas nitrocarbonetadas formadas no aço inoxidável AISI 204Cu para várias temperaturas de processamento: (a) 300°C; (b) 350°C; (c) 380°C; (d) 400°C; (e) 430°C; (f) 460°C [68].....	67
Figura 2.49. Imagens MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma em (a) 520°C, (b) 545°C, (c) 570°C, e (d) 620°C [46].	69
Figura 2.50. Micrografia ótica da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma em 620°C [46].	70
Figura 2.51. Resultados da análise de raio-X do aço AISI4140 nitrocarbonetado a 620°C, para diferentes profundidades da camada composta [46].	70
Figura 2.52. Variações na profundidade da camada superficial com as temperaturas de nitrocarbonetação [71].	71
Figura 2.53. Perfis de microdureza da camada do aço M50NiL nitrocarbonetado a plasma [71].	72
Figura 2.54. Microdureza HV e rugosidade superficial Ra da liga Co-Cr-Mo no estado inicial (sem tratamento) e na condição após nitrocarbonetação em 400, 500 e 600°C [72].....	73
Figura 2.55. Perfis de microdureza da liga Co-Cr-Mo após nitrocarbonetação em 400°C, 500°C e 600°C [72].....	73
Figura 2.56. Taxa de desgaste e coeficiente de fricção de amostras na condição não tratada e após nitrocarboentação a 400°C, 500°C e 600°C [72].	74
Figura 2.57. Espessuras das camadas nitrocarbonetadas a plasma das espécies tratadas em diferentes temperaturas, em 4 e 8 horas [73].	75
Figura 2.58. Valores de microdureza para amostras nitrocarbonetadas a plasma em várias temperaturas, em 4 e 8 horas [73].....	75
Figura 2.59. Dureza superficial do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma sob diferentes temperaturas [46].	76

Figura 2.60. a) Microestrutura da amostra de ferro puro nitrocarbonetado a plasma a 570°C por 3 horas com uma pressão de gás de 3,5 mbar. Mistura gasosa 90 vol% N ₂ , 1 vol% CO ₂ , 9 vol% H ₂ ; b) difratograma de raios X da camada composta da amostra [17].	78
Figura 2.61. a) Microestrutura do aço carbono nitrocarbonetado a plasma; b) difratograma de raios X [17].	79
Figura 2.62. a) Microestrutura do aço liga nitrocarbonetado a plasma; b) difratograma de raios X [17].	79
Figura 2.63. Camada composta nitrocarbonetada na condição A; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe ₂₋₃ (C,N); C: γ' -Fe ₄ N [76].	82
Figura 2.64. Camada composta nitrocarbonetada na condição B; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe ₂₋₃ (C,N); C: γ' -Fe ₄ N [76].	83
Figura 2.65. Camada composta nitrocarbonetada na condição C; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe ₂₋₃ (C,N) [76].	83
Figura 2.66. Perfil representativo de microdureza (dados da condição C) [76].	85
Figura 2.67. Padrões de difração de raios-X de amostras AISI 1045 tratadas a plasma com e sem adição de propano [77].	86
Figura 2.68. Padrões de difração de raios-X das amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e com tratamento duplo (nitretadas e nitrocarbonetadas) a 783K por 4h. [78].	87
Figura 2.69. Taxa de desgaste e dureza superficial das amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e com tratamento duplo (nitretadas e nitrocarbonetadas) a 783K por 4h. [78].	87
Figura 2.70. Resultados de DRX das amostras nitrocarbonetadas a plasma, com diferentes quantidades de CH ₄ (T = 550°C; P = 400Pa; t = 2h) [79].	89
Figura 2.71. Desenvolvimento esquemático da camada composta durante a nitretação gasosa [85].	91
Figura 2.72. Representação esquemática do desenvolvimento da camada composta durante a nitrocarbonetação gasosa [85].	92
Figura 2.73. Camada superficial com a presença da fase dupla ϵ / γ' com detalhe para a presença de porosidade nos contornos de grãos [36].	93

Figura 2.74. Porosidade na parte superior da camada ε , com destaque para a expansão volumétrica (linha tracejada) [87].	94
Figura 2.75. Seção transversal da amostra nitretada a plasma, identificando a presença dos poros formados [86].	95
Figura 2.76. Seção transversal da amostra nitretada a plasma, identificando a presença dos poros e da trinca formada [86].	95
Figura 2.77. Os estados da matéria [94].	97
Figura 2.78. Ilustração esquemática das interações que ocorrem na superfície do sólido exposto ao plasma [97].	100
Figura 2.79. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (cátodo) [93].	100
Figura 2.80. Curva característica corrente-tensão de uma descarga luminescente [101].	102
Figura 2.81. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente [97].	103
Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo, processamento e caracterização das amostras.	105
Figura 3.2. Dimensões da amostra recebida.	106
Figura 3.3. Detalhe do processo de nitrocarbonetação a plasma das amostras no interior do reator.	107
Figura 3.4. Cortadeira utilizada para preparação da amostra.	109
Figura 3.5. Detalhe do embutimento das amostras para avaliação da secção transversal.	109
Figura 3.6. Amostras embutidas em baquelite.	110
Figura 3.7. Detalhe da máquina utilizada no embutimento das amostras.	110
Figura 3.8. Direção de lixamento com lixas com granulometria progressiva.	111
Figura 3.9. Diagrama esquemático do aparato experimental [106].	112
Figura 3.10. Diagrama esquemático da seção transversal de uma cratera de desgaste gerada em uma camada superficial, pela rotação de uma esfera [105].	113
Figura 3.11. Áreas de desgaste do substrato e da camada superficial [107].	113
Figura 3.12. Geometria e denotações das crateras de desgaste [107].	115

Figura 3.13. Equipamento de teste de desgaste de esfera presa.	115
Figura 3.14. Detalhe da carga utilizada no teste de desgaste.	116
Figura 3.15. Posições de teste de desgaste da esfera de aço-cromo.....	117
Figura 3.16. Equipamento de medição de microdureza, com detalhe para o contato do penetrador na amostra.	117
Figura 3.17. Imagem produzida no microscópio ótico, destacando a camada superficial formada em ambas as faces após a nitrocarbonetação.....	118
Figura 3.18. Programa <i>ImageJ 1.50i</i> utilizado para medição das espessuras das camadas compostas.	119
Figura 3.19. Programa utilizado para identificação das fases; e imagem dos elementos selecionados para a caracterização.	120
Figura 4.1. Amostra nitretada (0% CH ₄) em 550°C.....	122
Figura 4.2. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 1% CH ₄	122
Figura 4.3. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 1,5% CH ₄	123
Figura 4.4. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 2% CH ₄	123
Figura 4.5. Amostra nitretadas (0% CH ₄) em 600°C.....	124
Figura 4.6. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 1% CH ₄	124
Figura 4.7. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 1,5% CH ₄	125
Figura 4.8. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 2% CH ₄	125
Figura 4.9. Camadas de austenita transformada para 600°C e concentrações de metano de 0% e 1%.	126
Figura 4.10. Camadas de austenita transformada para 600°C e concentrações de metano de 1,5% e 2%.	126
Figura 4.11. Comparativo da espessura da camada composta, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH ₄ na mistura gasosa.	127
Figura 4.12. Comparativo da espessura da camada de austenita transformada, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH ₄ na mistura gasosa.....	127
Figura 4.13. Comparativo da espessura da camada composta mais a camada de austenita transformada, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH ₄ na mistura gasosa.	128

Figura 4.14. Comparativo das fases presentes na camada composta. Esquerda: estudo MITTEMEIJER [29]; Direita: micrografia de uma amostra nitrocarbonetada.....	130
Figura 4.15. Detalhe da camada composta identificando as duas sub-camadas.	131
Figura 4.16. Espessuras das fases presentes na camada superficial para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.	131
Figura 4.17. Espessuras das fases presentes na camada superficial para amostras nitrocarbonetadas a 600°C.	132
Figura 4.18. Linha de composição química na análise por MEV/EDS através da seção transversal das amostras.	133
Figura 4.19. Comprimento médio da camada composta e da zona de difusão, para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.	134
Figura 4.20. Comprimento médio da camada composta e da zona de difusão, para amostras nitrocarbonetadas a 600°C.	135
Figura 4.21. Linha de composição química de uma amostra analisada no EDS.	137
Figura 4.22. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 0% CH ₄	138
Figura 4.23. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 1% CH ₄	138
Figura 4.24. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 1,5% CH ₄	139
Figura 4.25. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 2% CH ₄	139
Figura 4.26. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 0% CH ₄	140
Figura 4.27. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 1% CH ₄	140
Figura 4.28. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 1,5% CH ₄	141

Figura 4.29. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 2% CH ₄	141
Figura 4.30. Difração de raio-X para as amostras nitrocarbonetadas a 550°C.	142
Figura 4.31. Difração de raio-X para as amostras nitrocarbonetadas a 600°C.	143
Figura 4.32. Imagem MEV da amostras nitrocarbonetada a 600°C com 1% de CH ₄ na mistura gasosa.	145
Figura 4.33. Detalhe dos poros presente na amostra nitrocarbonetada a 600°C com 1% de CH ₄ na mistura gasosa.	146
Figura 4.34. Espessura da camada de microporosidade, em função da temperatura e da concentração de metano presente na mistura gasosa.	146
Figura 4.35. Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.	148
Figura 4.36. Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 600°C.	149
Figura 4.37. Volume de desgaste, em função da concentração de metano na mistura gasosa e do tempo de teste, para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.....	150
Figura 4.38. Volume de desgaste, em função da concentração de metano na mistura gasosa e do tempo de teste, para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.....	150
Figura 4.39. Volume de desgaste das amostras nitrocarbonetadas com mistura gasosa contendo 1,5%CH ₄ e 2%CH ₄ , em ambas temperaturas.....	152
Figura 4.40. Ilustração esquemática da profundidade da cratera de desgaste (temperatura de 550°C; 4 misturas gasosas; 20 minutos de teste).....	155
Figura 4.41. Ilustração esquemática da profundidade da cratera de desgaste (temperatura de 600°C; 4 misturas gasosas; 20 minutos de teste).....	156
Figura 4.42. Resultados da microdureza das amostras nitrocarbonetadas. ...	158
Figura 4.43. Perfil de microdureza das amostras tratadas a 550°C e 600°C.	159

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

AISI:	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CCC:	Cúbica de Corpo Centrado
CFC:	Cúbica de Face Centrada
dc:	<i>Direct Current</i>
ddp:	Diferença de Potencial
DEMa:	Departamento de Engenharia de Materiais
DIN:	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX:	Difração de raios-X
EDS:	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EESC:	Escola de Engenharia de São Carlos
HC:	Hexagonal Compacta
HV:	Dureza Vickers
LCE:	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
SBN:	<i>Salt Bath Nitrocarburizing</i>
UFSCar:	Universidade Federal de São Carlos
USP:	Universidade Estadual de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

O tratamento termoquímico de nitrocarbonetação é o nome dado ao processo que introduz nitrogênio e carbono na superfície do material, com o objetivo de alterar as propriedades da mesma, dentre elas a resistência ao desgaste, resistência à fadiga, resistência à corrosão e dureza superficial.

Essas propriedades são modificadas devido à formação de fases cristalinas na superfície das peças, chamadas de nitretos e/ou carbonitretos de ferro [1], compostas por átomos de carbono, nitrogênio e ferro, em que há a ocorrência da difusão desses elementos na forma atômica ou combinada para o interior do material.

As estruturas formadas durante esse processo têm apresentado propriedades bastantes atraentes do ponto de vista científico e tecnológico. A obtenção de propriedades como ótima resistência mecânica, grande estabilidade química e boas propriedades magnéticas motivou nos últimos anos intensas pesquisas nesta área dos tratamentos termoquímicos.

Já existem atualmente várias aplicações para estes materiais, principalmente ligadas às indústrias do setor metal-mecânico [2], tais como a fabricação de motores automotivos mais leves e duráveis [3-6] e a utilização de ferramentas mecânicas com maior resistência e durabilidade.

Especificamente para os motores veiculares, os tratamentos superficiais a plasma contribuem para a melhora da resistência ao desgaste dos componentes, permitindo a redução do peso dos motores, e por consequência a redução do impacto ambiental, como o efeito estufa, devido à diminuição do consumo de combustível de motores mais leves [3].

Sendo assim, a utilização em larga escala e o controle das propriedades microestruturais dos nitretos e dos carbonitretos constituem atualmente grandes desafios para se tornar viável a utilização deste processo, trazendo como benefício grande valor estratégico do ponto de vista econômico e científico.

O banho de sais fundidos ou a imersão em gás de amônia, considerados como os primeiros métodos de obtenção de nitrogênio para modificação das

propriedades dos materiais, e utilizados até os dias atuais, possuem limitações que os tornam menos eficazes do que tratamentos que utilizam o plasma. As altas faixas de temperaturas, acima de 500°C, além de questões ambientais e de segurança os tornam impraticáveis. A nitreção com banho de sais utiliza como material o cianeto, considerado altamente tóxico, e a nitreção a gás, apesar de ser considerada menos agressiva ao meio ambiente, libera gases explosivos que podem causar acidentes.

Já a nitrocarbonetação a plasma não polui o meio ambiente, não traz riscos de explosão e consome menos energia que os processos convencionais, porém sua aplicação nos processos industriais tem sido limitada devido à dificuldade de se obter, após o tratamento termoquímico, uma camada superficial composta predominantemente formada por carbonitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃ (C,N).

Trabalhos publicados na literatura têm mostrado a possibilidade de se obter esse tipo de estrutura, a qual apresenta melhores propriedades mecânicas, através do controle apurado de alguns parâmetros do processo a plasma [7].

1.1. OBJETIVOS

Baseado no que foi apresentado, este trabalho tem como principal objetivo o entendimento de quais variáveis de entrada, se controladas, sejam capazes de formar uma camada endurecida formada predominantemente pela fase de carbonitretos ϵ -Fe₂₋₃ (C,N), na superfície da liga metálica DIN 100Cr6, fazendo o uso da nitrocarbonetação com plasma pulsado e temperaturas relativamente baixas.

Foi realizado, portanto, um estudo das fases cristalográficas formadas na superfície da liga metálica quando incorporados carbono e nitrogênio às suas estruturas, através do tratamento a plasma em diferentes condições. Desta forma foi possível garantir o entendimento da relação entre alguns parâmetros de processo, como temperatura e atmosfera de tratamento, na formação dessas fases na superfície das amostras.

Também, procurou-se relacionar a composição química da superfície e a microestrutura obtida, com as propriedades mecânicas como resistência mecânica e dureza superficial adquiridas para cada condição.

Ao final do trabalho, verificou-se as principais vantagens em se utilizar a técnica de nitrocarbonetação a plasma como substituição de processos industriais utilizados na atualidade.

Como objetivo secundário, e não menos importante, a aplicação prática deste estudo pôde definir os melhores parâmetros envolvidos no processo, capazes de promover melhor resistência ao desgaste e maior dureza superficial no aço DIN 100Cr6, utilizado como matéria-prima na fabricação de um componente mecânico aplicado em compressores herméticos para refrigeração, denominado de pino do pistão, mostrado na figura 1.1.

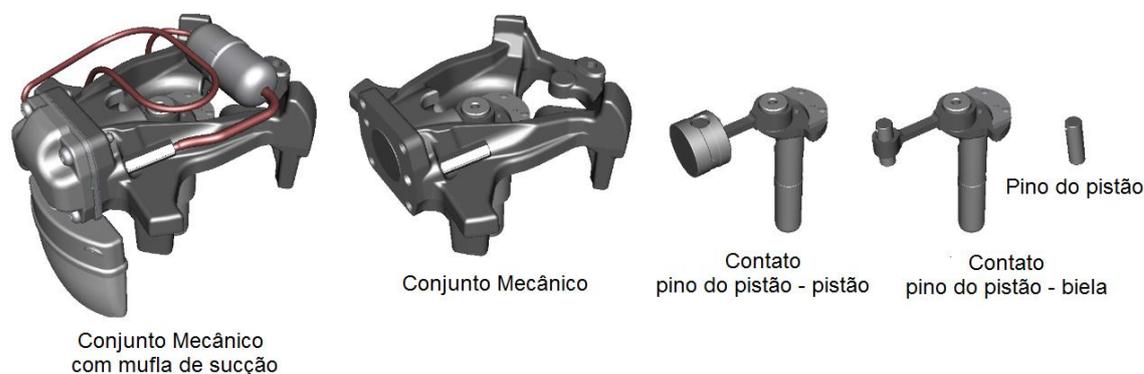


Figura 1.1. Componentes mecânicos utilizados na fabricação de um compressor hermético, com destaque para a última imagem, o pino do pistão.

Este componente tem como principal função promover o acoplamento do componente biela ao componente pistão, para que seja possível a transformação do movimento rotativo, oriundo do motor elétrico transmitido ao eixo, em movimento alternativo do pistão. O pistão, por sua vez, localizado dentro de uma câmara de compressão, movimenta-se em deslocamento linear e comprime o gás proveniente do sistema, variando pressão e temperatura do mesmo, devolvendo-o à linha de refrigeração nas condições ideais.

Atualmente, o pino do pistão utilizado no compressor já passa por um tratamento termoquímico de nitretação, o que confere boa resistência mecânica ao produto. Porém, para determinados produtos que são aplicados em sistemas de refrigeração que exigem maiores capacidades frigoríficas, há a necessidade de se aumentar a robustez do componente, para que possam suportar as altas cargas de trabalho e não falharem durante o funcionamento.

Também, devido à necessidade de se fabricar produtos cada vez mais eficientes energeticamente, utilizam-se mancais cada vez menores, promovendo um menor atrito entre os pares tribológicos e conseqüentemente diminuindo o consumo energético. Para que isso aconteça, sem comprometer a vida útil dos componentes, deve ser utilizado algum tratamento superficial que melhore a resistência ao desgaste da superfície. A ausência de uma superfície que suporte tais aplicações pode promover desgaste excessivo localizado na área de carga do pino do pistão, trazendo como consequência o travamento do conjunto mecânico e a inutilização do compressor.

Dentre as situações propostas por este trabalho, a escolha correta das variáveis de tratamento de nitrocarbonetação foi considerada como sendo de fundamental importância para a obtenção da melhor configuração do processo, possibilitando assim uma maior robustez ao produto avaliado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ENDURECIMENTO SUPERFICIAL

Os processos de endurecimento superficial visam melhorar as propriedades mecânicas dos materiais, através do aumento da dureza superficial de regiões específicas de um componente, nas quais sofrerão algum tipo de solicitação localizada, como por exemplo o desgaste abrasivo. Desta forma, torna-se importante o aumento de resistência ao desgaste da referida região, por meio de um endurecimento localizado, conservando as características originais do núcleo do componente.

Existem diversos processos de endurecimento superficial, podendo ser citados como processos mais comuns, o processo de encruamento por conformação mecânica a frio (*shot peening*), tratamentos de eletrodeposição ou aspersão térmica (aplicação de cromo duro, revestimentos cerâmicos, etc), têmpera superficial e tratamentos termoquímicos como cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocarbonetação, etc.

Segundo KRAUSS [8], o endurecimento superficial é um procedimento bastante utilizado para garantir a certos aços a grande versatilidade na sua aplicação, devido à combinação de propriedades mecânicas adquiridas, não facilmente obtidas de outras maneiras.

Para muitas aplicações, o desgaste e as maiores tensões agem somente na superfície da peça. Portanto, a peça poderia ser fabricada de um aço de baixo ou médio teor de carbono, e sua superfície endurecida por um tratamento térmico final até que todo processamento tenha sido realizado.

Uma maneira de promover o endurecimento e não alterar a composição do material consiste no endurecimento da superfície por aquecimento através de chama ou indução. Outras formas incluem aplicações de técnicas tais como cementação, nitretação, carbonitretação e nitrocarbonetação, porém causam alterações na composição química da superfície [8].

Para CAMPBELL [9] há outras diversas aplicações como, por exemplo, cames, engrenagens e eixos, nas quais se necessita que a superfície

apresente elevada dureza e resistência mecânica, porém o núcleo apresente boa tenacidade e conseqüentemente boa resistência ao choque.

Enquanto um aço de baixo carbono que contém 0,1 %C tem um núcleo tenaz, sua dureza superficial será baixa após a realização de um tratamento térmico na superfície. Por outro lado, um aço de alto teor de carbono contendo 0,8 %C terá uma dureza superficial elevada após o tratamento superficial, porém seu núcleo não terá boa tenacidade e boa resistência ao choque.

Há, portanto, duas soluções para este problema. A primeira é utilizar um aço de médio teor de carbono e somente endurecer a superfície através de um tratamento térmico, e a segunda é difundir carbono na camada superficial de um aço de baixo teor de carbono. Quando tratada termicamente, esta superfície de alto teor de carbono atinge uma dureza muito maior que o núcleo do aço [9].

De acordo com HOLM [10], a maior dureza de um aço é obtida quando sua quantidade de carbono é alta, por volta de 0,8 %C (figura 2.1). Aços com tal quantidade de carbono são duros, mas também são frágeis, e, portanto, não podem ser utilizados na usinagem de peças tais como engrenagens, buchas e eixos que são expostos à flexão dinâmica e tensões de tração durante a operação.

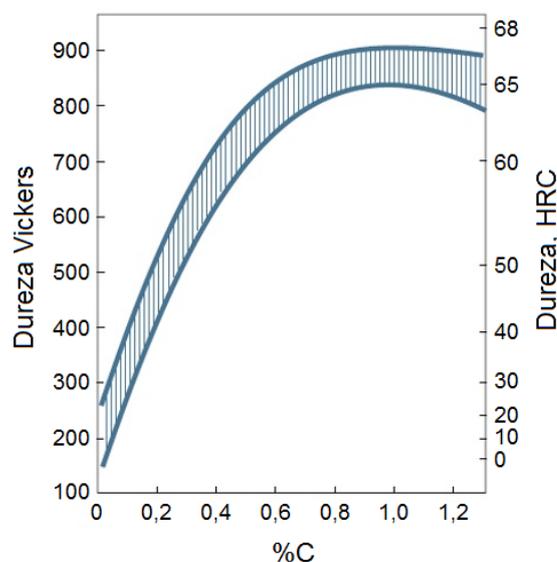


Figura 2.1. Dureza em função da quantidade de carbono no aço endurecido [10].

Uma quantidade de carbono maior que 1% torna o aço difícil para usinagem, como operações de torneamento ou furação. Estas deficiências podem ser eliminadas pelo uso de um aço de baixo teor de carbono, onde a usinagem é executada até obter formas e dimensões finais, e quando tudo estiver concluído, realizar o processo de endurecimento da superfície [10].

A baixa quantidade de carbono presente nos aços garante boa usinabilidade, e após o endurecimento superficial, como a cementação ou carbonitreção, a peça apresentará uma dureza elevada mantendo o núcleo tenaz, assegurando boa resistência à fadiga e ao desgaste.

2.2. DIFUSÃO

2.2.1. DEFINIÇÃO

Segundo CAMPBELL [9], a difusão é definida como sendo o movimento de átomos através da rede cristalina. Para todas as temperaturas acima do zero absoluto, os átomos presentes nos gases, líquidos, e sólidos estão em um estado de constante movimentação, sendo que nos gases esta movimentação é muito rápida. Embora a movimentação dos átomos no estado líquido ainda é muito grande, pode ser considerada muito menor que a movimentação nos gases. No caso dos sólidos, esta movimentação é menor ainda devido à restrição provocada pela rede cristalina.

Para que ocorra a difusão atômica nos sólidos é necessário que ocorram vibrações térmicas originadas do aumento de temperatura no material, sendo que quanto maior for a temperatura aplicada, maior será a vibração atômica dos átomos em relação às posições de equilíbrio na rede cristalina, e, conseqüentemente, maior será a taxa de difusão no material.

Se dois blocos de mesma composição de liga A-B são soldados e então aquecidos por um determinado tempo e temperatura elevada, a energia livre de cada peça da liga será inicialmente G_1 e G_2 , e a energia livre do bloco soldado será G_3 . Como a difusão ocorre para reduzir o gradiente de concentração, as energias livres diminuirão em direção a G_4 (energia livre do composto

homogêneo AB). Portanto, uma diminuição da energia livre é produzida por átomos A e B difundidos de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração. Sendo assim, a difusão ocorre quando há um gradiente de concentração, pois a energia livre do sistema é reduzida, conforme ilustra a figura 2.2 a seguir.

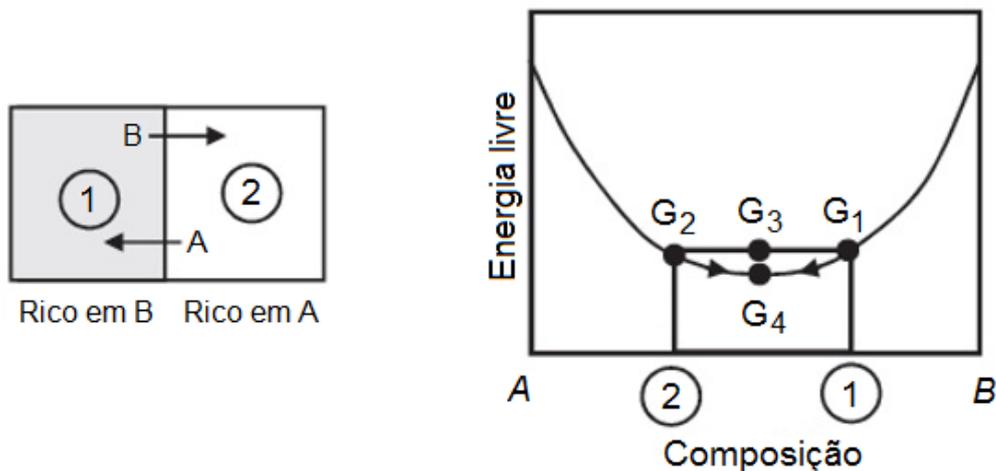


Figura 2.2. Alterações na energia livre durante a difusão em um gradiente de concentração [11].

A definição de difusão é bastante importante para explicar muitos processos metalúrgicos, tais como transformações de fases, recozimento, endurecimento por precipitação, sinterização e cementação dos aços [9].

2.2.2. MECANISMOS DE DIFUSÃO

Há dois principais mecanismos de difusão que ocorrem em sólidos: difusão intersticial e difusão substitucional (figuras 2.3 e 2.4). O tamanho relativo entre os átomos do soluto e do solvente definem o tipo mais favorável da difusão ocorrer. Por exemplo, átomos pequenos do carbono se difundem intersticialmente no ferro, enquanto que átomos de cobre, que possuem aproximadamente o mesmo tamanho de átomos de níquel, se difundem de forma substitucional no níquel.

a. Difusão Intersticial

Se o átomo do soluto é suficientemente pequeno, ele se localizará em um interstício entre os átomos maiores do solvente, formando uma solução sólida intersticial. Difusão de átomos intersticiais ocorre através de átomos saltando de uma posição intersticial para outra, sem deslocar quaisquer outros átomos posicionados na rede cristalina [9].

Para que a difusão intersticial ocorra, o tamanho dos átomos que se difundem deve ser muito menor que os átomos presentes na matriz. Portanto, somente um átomo pequeno, tal como o carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio ou boro, pode difundir intersticialmente. Por exemplo, carbono difunde intersticialmente tanto no ferro γ (CFC) como no ferro α (CCC).

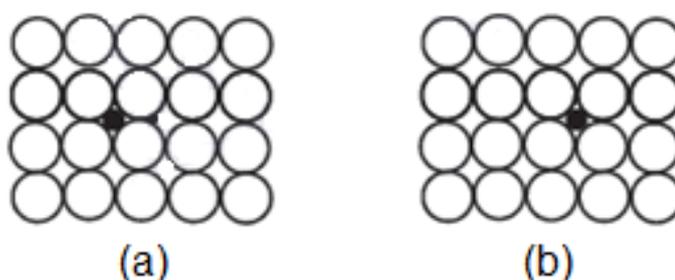


Figura 2.3. Difusão Intersticial [9].

Quanto maior o tamanho do átomo de soluto intersticial, maior a energia de ativação necessária para mover o átomo entre os átomos de solvente, de uma posição para outra vizinha. Para que um átomo possa se mover de uma posição intersticial para outra, ele deve passar por uma posição onde a energia potencial é máxima. A diferença da energia potencial entre esta posição de máxima energia e a posição inicial do átomo é chamada de energia de ativação para a difusão, a qual é fornecida através de variações térmicas [9].

A estrutura cristalina do metal solvente é importante. Por exemplo, átomos de carbono se difundem mais rapidamente no ferro com estrutura CCC do que no ferro com estrutura CFC sob o mesmo gradiente de concentração de carbono, porque o empacotamento atômico não é tão denso na estrutura CCC.

O menor fator de empacotamento atômico na estrutura CCC (0,68), quando comparado com a estrutura CFC (0,74), permite que a difusão ocorra mais facilmente [9].

b. Difusão Substitucional

Ainda segundo CAMPBELL [9], vários mecanismos têm sido propostos para explicar a difusão substitucional. A difusão por troca direta envolve dois átomos adjacentes apenas trocando de lugares. A difusão de anel Zener é similar, mas envolve a rotação simultânea de quatro átomos. A difusão por vacâncias envolve a migração de um átomo de uma posição da rede para uma vacância adjacente.

O mecanismo de difusão por vacância necessita de menor energia que os mecanismos de troca direta e anel Zener, e, portanto, considera-se que a difusão de vacância predomina sobre os outros métodos como o mecanismo de difusão substitucional.

Conforme a temperatura aumenta, tanto a vibração térmica da rede como o número de vacâncias aumentam, facilitando muito a difusão. Portanto, a difusão ocorre mais rapidamente em altas temperaturas [9].

A figura 2.4 a seguir apresenta o processo de auto-difusão em que, se um átomo próximo a uma vacância tem energia de ativação suficiente, ele poderá se mover até o local vazio.

A energia de ativação para auto-difusão é igual à soma da energia de ativação para formar um vazio mais a energia de ativação para mover para outro vazio. Conforme a temperatura do ponto de fusão de um elemento aumenta, a energia de ativação para auto-difusão também aumenta.

Esta relação existe porque os metais com maiores temperaturas de fusão tendem a ter maiores forças de ligações entre seus átomos.

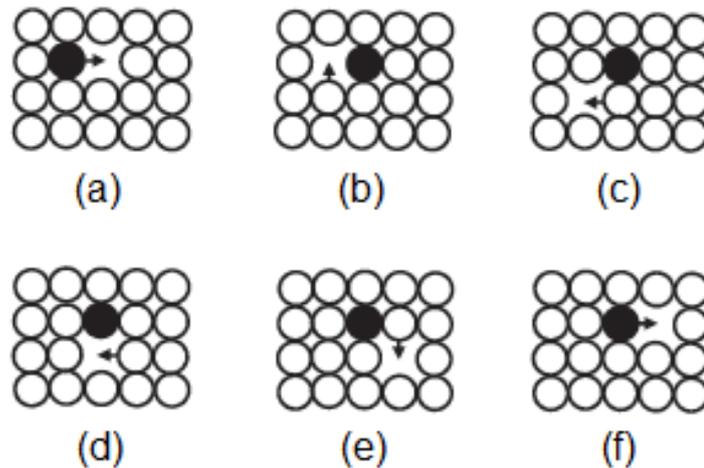


Figura 2.4. Difusão Substitucional [9].

2.2.3. LEIS DE FICK DA DIFUSÃO

Adolf Fick, um fisiologista alemão, desenvolveu sua lei da difusão em 1855. Ela descreve o comportamento de difusão dos metais através das equações.

a. Primeira Lei de Fick da Difusão

A primeira lei de Fick diz que em uma solução com um gradiente de concentração, haverá um fluxo de átomos de regiões de alta concentração de soluto para regiões de baixa concentração de soluto, e, além disso, o fluxo de soluto é proporcional ao gradiente de concentração.

O fluxo J é definido com o número de átomos (n) da espécie em difusão que passa através de um plano por unidade de área A , normal à direção da difusão, por unidade de tempo t . Portanto o fluxo J é dado por:

$$J = \frac{dn}{A dt}$$

Equação 1

O fluxo de átomos que cruzam o plano $x = x'$ na figura 2.5 é o número de átomos cruzando a área plana por unidade de tempo, e é proporcional ao

gradiente dc/dx na localização $x = x'$. Este tipo de difusão é governado pela primeira lei de Fick da difusão.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação 2}$$

onde J é o fluxo dos átomos de soluto, D é o coeficiente de difusão ou difusividade, c é a concentração de soluto, e x é a distância.

$$\frac{dc}{dx} = \text{gradiente de concentração.} \quad \text{Equação 3}$$

A constante de proporcionalidade D , é a difusividade ou coeficiente de difusão. O sinal negativo é utilizado devido a difusão ocorrer da maior concentração para a menor concentração.

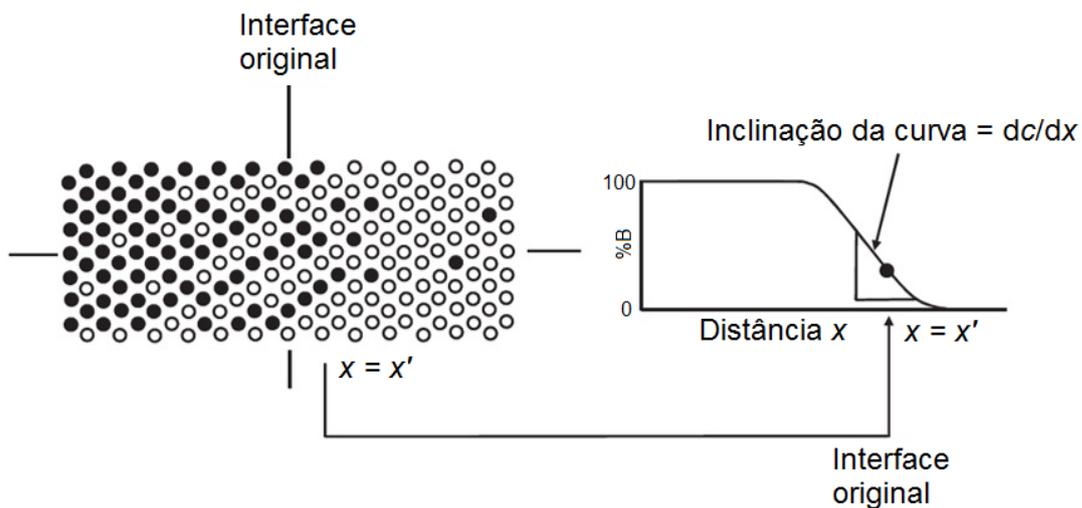


Figura 2.5. Fluxo de átomos que cruzam a interface [12].

b. Segunda Lei de Fick da Difusão

A difusão em estado estacionário como definido pela primeira lei de Fick, onde as condições não se alteram com o passar do tempo, não é comumente encontrada. Na maioria dos casos a difusão ocorre em estado não

estacionário, onde a concentração de átomos de soluto em qualquer ponto do material varia com o tempo.

A diferença entre as difusões em condições de estado estacionário e não estacionário podem rapidamente ser visualizadas pela avaliação da figura 2.6. No primeiro caso, gás difunde de um volume infinito ($P_1 = \text{cte}$) através de uma membrana até um volume infinito ($P_2 = \text{cte}$). O gradiente de pressão que cruza a membrana permanece constante, assim com o fluxo difusivo.

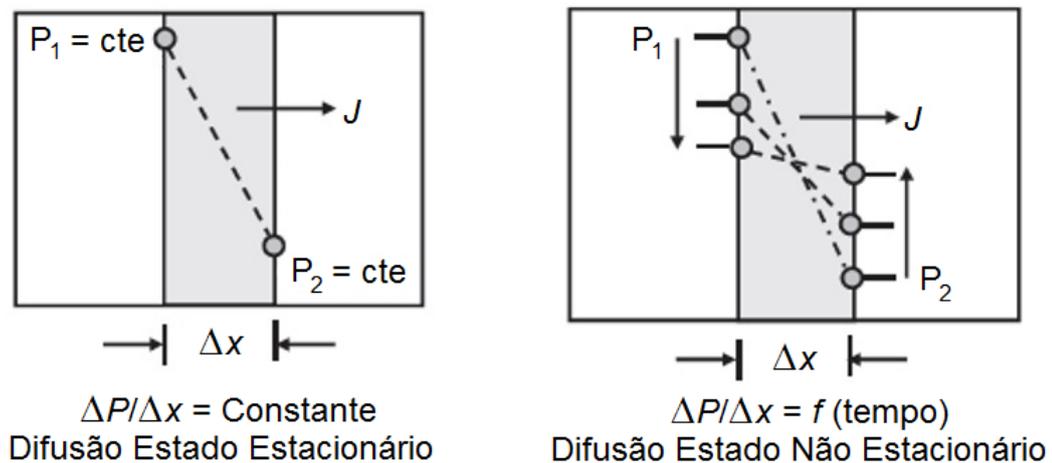


Figura 2.6. Difusões de estado estacionário e não estacionário [9].

No segundo caso, gás difunde de um volume finito através de uma membrana até um outro volume finito. As pressões nos reservatórios mudam com o tempo, criando um gradiente de pressão na membrana.

Por exemplo, para aços cementados onde carbono é difundido na camada superficial para endurecer a superfície, a concentração de carbono na peça para qualquer distância da superfície será alterada com o passar do tempo durante o processo de difusão.

A segunda lei de Fick (equação 4) tem como fundamento determinar como a concentração em um determinado ponto varia com o tempo.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$$

Equação 4

Esta lei estabelece que a taxa de mudança na composição é igual a difusividade vezes a taxa de alteração no gradiente de concentração. Entretanto, às vezes, é apropriado tratar a difusividade como independente da concentração. Neste caso a segunda lei de Fick pode ser escrita como:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad \text{Equação 5}$$

Uma aplicação da segunda lei de Fick é o cálculo da profundidade de carbono obtida durante o processo de cementação de um aço. Se a quantidade de carbono na superfície é subitamente aumentada de uma concentração inicial, c_o , para uma concentração maior, c_s , como mostrado na figura 2.7, então a solução da equação 5 fica:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_o} = \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Equação 6}$$

onde c_s é a concentração do gás difundido na superfície, c_o é a concentração inicial do elemento no sólido, x é a distância da superfície, D é a difusividade do elemento soluto na matriz do solvente, e t é o tempo. A função erro (*erf*) é uma função matemática que pode ser encontrada em tabelas matemáticas padrão.

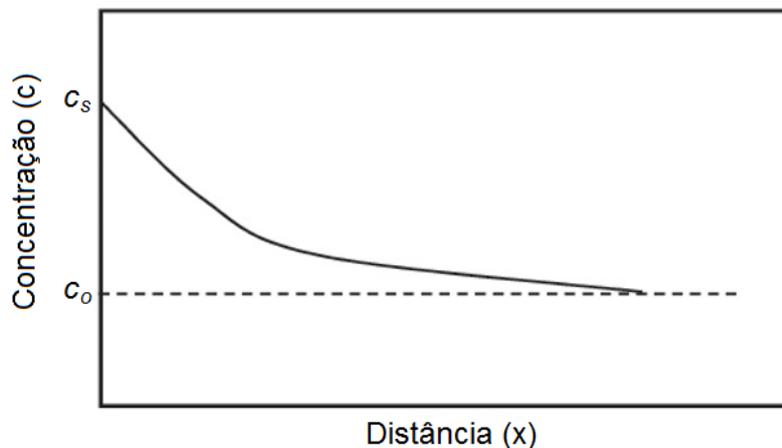


Figura 2.7. 2ª lei de Fick para uma concentração constante na superfície [9].

c. Dependência da temperatura de difusão

A temperatura na qual a difusão ocorre afeta consideravelmente o valor do coeficiente de difusão. Conforme a temperatura aumenta, o coeficiente de difusão aumenta exponencialmente. O coeficiente de difusão, D , é expresso pela equação de *Arrhenius*:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad \text{Equação 7}$$

onde D_0 é constante para um dado sistema de difusão (m^2/s), Q é a energia de ativação para o processo de difusão (kJ/mol), R é a constante ideal dos gases ($8,31 \text{ J/mol.K}$), e T é a temperatura absoluta (K).

A figura 2.8 apresenta, para diversos tipos de materiais, a variação dos valores de D_0 de acordo com a temperatura utilizada.

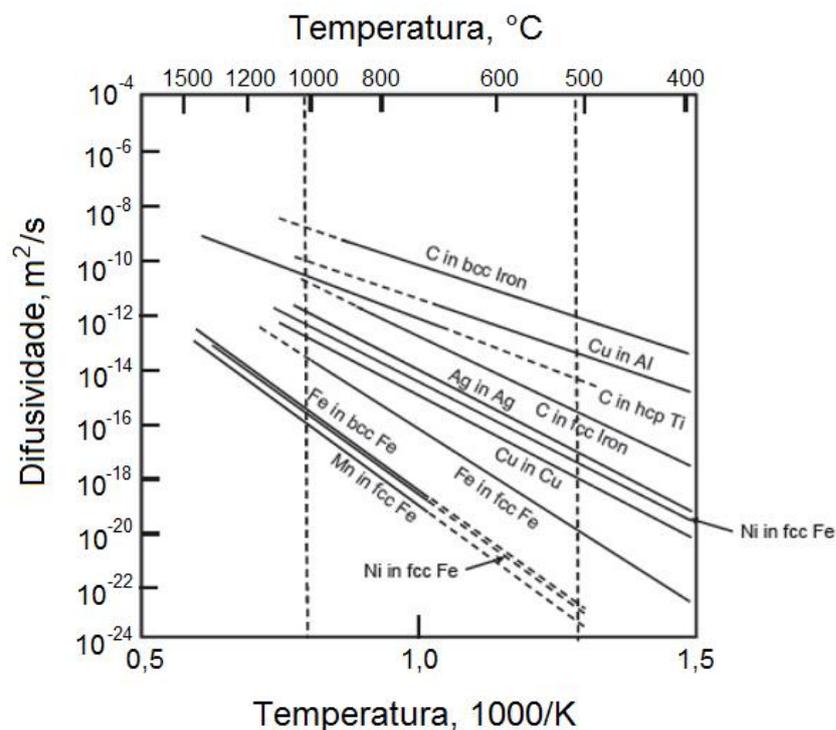


Figura 2.8. Dados de difusividade oriundos da equação de *Arrhenius* para diversos sistemas metálicos [13].

2.3. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Os processos de tratamento superficial visam aumentar a dureza superficial de componentes metálicos e, assim, melhorar as propriedades mecânicas superficiais destes componentes [14]. Dois procedimentos simples para melhorar a superfície são: (1) soldar sobre o metal que se queira modificar um outro material mais duro; (2) aplicar um revestimento resistente à abrasão ao metal.

Comercialmente falando, as modificações superficiais são feitas, em geral, através de tratamentos térmicos da superfície, podendo ser realizado de duas formas: (1) a região superficial pode receber um tratamento térmico diferente daquele dado ao material abaixo da superfície ou (2) a composição da região superficial pode ser alterada.

A figura 2.9 a seguir, identifica de forma esquemática os tratamentos citados anteriormente, localizando-os dentro de grupos presentes na chamada Engenharia de Superfície [15].

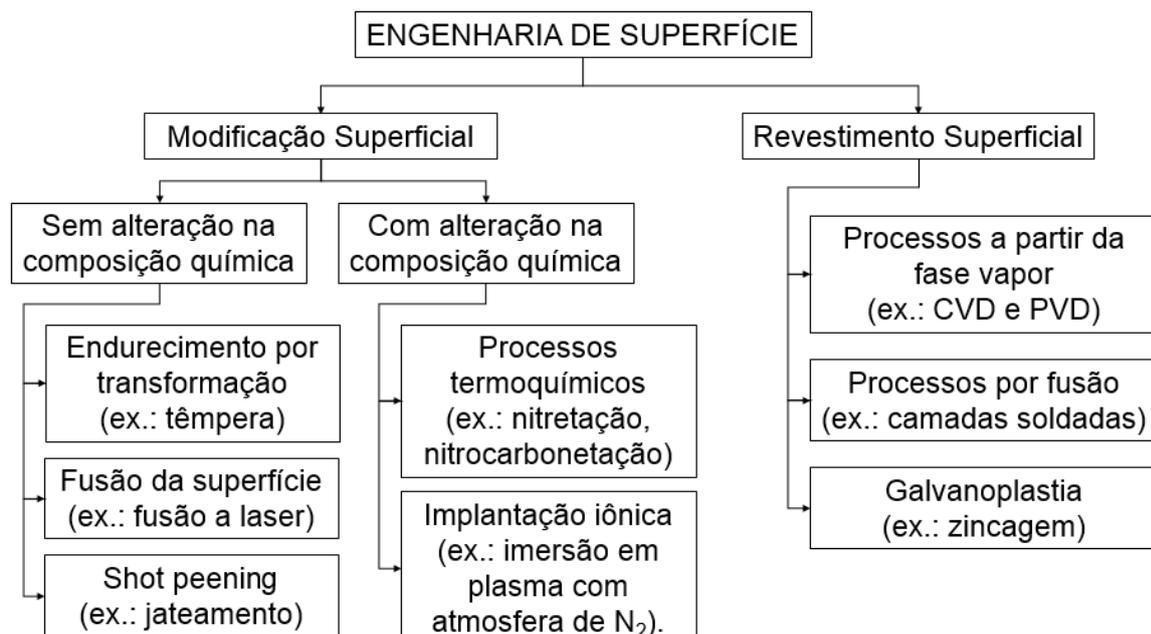


Figura 2.9. Processos de tratamentos de superfície mais aplicados industrialmente em metais [15].

Assim como apresentado na figura 2.9, existem atualmente inúmeros processos com a finalidade de endurecimento através da modificação da composição da região superficial, como, por exemplo, os processos de cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocarbonetação, cianetação e boretação.

A tabela 2.1 a seguir, ilustra algumas características dos processos de tratamentos de modificação superficial chamados de tratamentos termoquímicos, envolvendo a deposição dos elementos nitrogênio e/ou carbono.

Tabela 2.1. Características dos processos termoquímicos envolvendo nitrogênio e/ou carbono [16].

Processo	Temperatura (°C)	Tempo típico de processo	Elemento adicionado	Profundidade da camada (mm)	Dureza superficial (HV)
Cementação	850 - 950	4 - 10h	C	0,2 - 1,5	750 - 850
Carbonitretação	750 - 900	2 - 5h	C + N	0,1 - 0,8	750 - 850
Nitrocarbonetação Austenítica	600 - 700	2 - 4h	N + C	0,1 - 0,5	750 - 850
Nitrocarbonetação Ferrítica	560 - 580	2 - 4h	N + C	0,05 - 0,2	450 - 1200
Nitretação	500 - 510	5 - 100h	N	0,05 - 0,8	450 - 1200

2.4. NITROCARBONETAÇÃO

2.4.1. DEFINIÇÃO

De acordo com HOLM et al. [16], a nitrocarbonetação é considerada um processo termoquímico, assim como os processos de cementação e carbonitretação, em que o nitrogênio e o carbono são transferidos de um meio, geralmente o gás, para a superfície do aço tratado. A velocidade de transferência dos elementos para a superfície do aço, e conseqüentemente a taxa de difusão, são maiores, quanto maior for a temperatura de processo.

Segundo DAVIS [17], a nitrocarbonetação, também denominada de nitrocarbonetação ferrítica, pode ser considerada uma forma modificada da nitretação, e não uma forma modificada da cementação. No processo,

nitrogênio e o carbono são simultaneamente introduzidos no aço enquanto ele está na condição ferrítica, isto é, quando o aço está abaixo da temperatura de formação da austenita durante o aquecimento.

Para DAVID [18], a nitrocarbonetação ferrítica compreende o tratamento superficial de uma peça na região ferrítica do diagrama de equilíbrio ferro-carbono. Como o processo ocorre na região ferrítica, ambos os elementos nitrogênio e carbono se difundem na superfície do aço.

Para HOLM et al. [16], uma importante característica do processo de nitrocarbonetação ferrítica é que ela ocorre em baixas temperaturas, abaixo da linha de transformação de fase para início da formação da austenita, enquanto que os processos de cementação, carbonitreção, e ainda, a nitrocarbonetação austenítica, são realizados em altas temperaturas, acima da temperatura de transformação.

O processo é definido como um tratamento termoquímico, geralmente realizado em temperaturas de 525°C a 650°C, sendo 565°C uma temperatura típica de processo. O objetivo do processo é difundir átomos de nitrogênio e carbono na solução sólida do ferro, aprisionando assim átomos difundidos nos espaços intersticiais da estrutura do aço [19].

Segundo SALAK et al. [20], o processo é geralmente referido como sendo uma carbonitreção realizada em baixas temperaturas (compreendidas entre 500 a 620°C) por um período de 1 a 4 horas, utilizando uma mistura gasosa de amônia e um gás contendo carbono (CO, propano, metano), seguido de têmpera em óleo ou resfriamento acelerado em uma atmosfera protetiva.

A nitrocarbonetação melhora as características das superfícies dos aços carbono comuns, aços de baixa liga, ferros fundidos, e ligas de ferros sinterizados [18]. A introdução de nitrogênio e carbono melhora a resistência ao desgaste, fadiga [21] e corrosão dos materiais. O tratamento de nitrocarbonetação tem sido aplicado com sucesso na maioria dos materiais ferrosos, incluindo aços carbono forjados, aços carbono da metalurgia do pó, aços microligados, aços liga, aços ferramentas, aços inoxidáveis e ferros fundidos [17].

Componentes de engenharia tais como balancins, engrenagens e blocos de cilindros têm sido tratados para melhorar a resistência ao desgaste, assim como eixos e barras de transmissão têm sido tratados para melhorar as propriedades de fadiga.

Também, peças fabricadas em aços que passaram pelo processo de nitrocarbonetação, poderão resistir muitas horas em um ambiente de maresia sem sofrer corrosão, enquanto que aços carbono comuns, não tratados, irão falhar no teste de corrosão muito rapidamente. Pode-se afirmar que a nitrocarbonetação melhora a propriedade de corrosão dos materiais [18].

A vantagem da nitrocarbonetação ferrítica sobre a nitrocarbonetação austenítica, sendo esta última realizada em temperaturas acima da temperatura de transformação da austenita, é que a primeira é realizada em baixas temperaturas, não ocorrendo desta forma a transformação de fases de ferrita para austenita, portanto reduzindo os riscos de distorção da peça. A distorção é resultado da liberação de tensão induzida, do choque térmico da têmpera e da transformação incompleta da martensita [18].

Inúmeras peças sujeitas ao desgaste e fadiga estão sendo atualmente nitrocarbonetadas, ao invés de serem cementadas ou carbonitretadas, devido aos diversos benefícios encontrados como baixa distorção das peças, boa aparência estética, sem necessidade de utilização de processos posteriores de acabamentos como a retífica, além da rapidez no processo de produção [16]. A nitrocarbonetação tem benefícios de custos significativos que incluem [16]:

- 1. Tempos de ciclos:** tempos de ciclos curtos levam a redução de energia consumida além da redução de custos com a atmosfera de nitrocarbonetação. Em adição, a capacidade produtiva bem como a vida útil do forno também aumenta.
- 2. Materiais:** muitos componentes de engenharia são produzidos a partir de aços de liga altamente caros, não porque precisam de excelentes propriedades em todo o material, mas porque precisam de boas propriedades em sua superfície. O uso de materiais de baixo custo,

combinados com processos de nitrocarbonetação, pode reduzir os custos destes componentes.

3. **Custos de energia:** há inúmeras maneiras de obter redução nos custos de energia, em que se destacam a diminuição do tempo de ciclo e a diminuição da temperatura de processo. O processo de nitrocarbonetação opera em temperaturas menores que outros métodos mais convencionais, resultando, portanto, em economia de energia.
4. **Refugos dimensionais:** a baixa temperatura do processo de nitrocarbonetação reduz as distorções das peças, quando comparado com processos realizados em altas temperaturas, diminuindo como consequência os refugos de processos.
5. **Eliminação de pós usinagem:** é possível em certas situações já conhecer qual a mudança dimensional após o tratamento. As distorções limitadas garantem a eliminação de usinagens posteriores, como, por exemplo, a retificação para ajustes nas tolerâncias dimensionais.

Desta forma, pode-se afirmar que a nitrocarbonetação ferrítica é considerada um processo mais econômico, quando comparada com outros métodos que promovem os mesmos benefícios alcançados [18]. A figura 2.10 apresenta uma comparação aproximada de custo para diversos tratamentos superficiais [22].

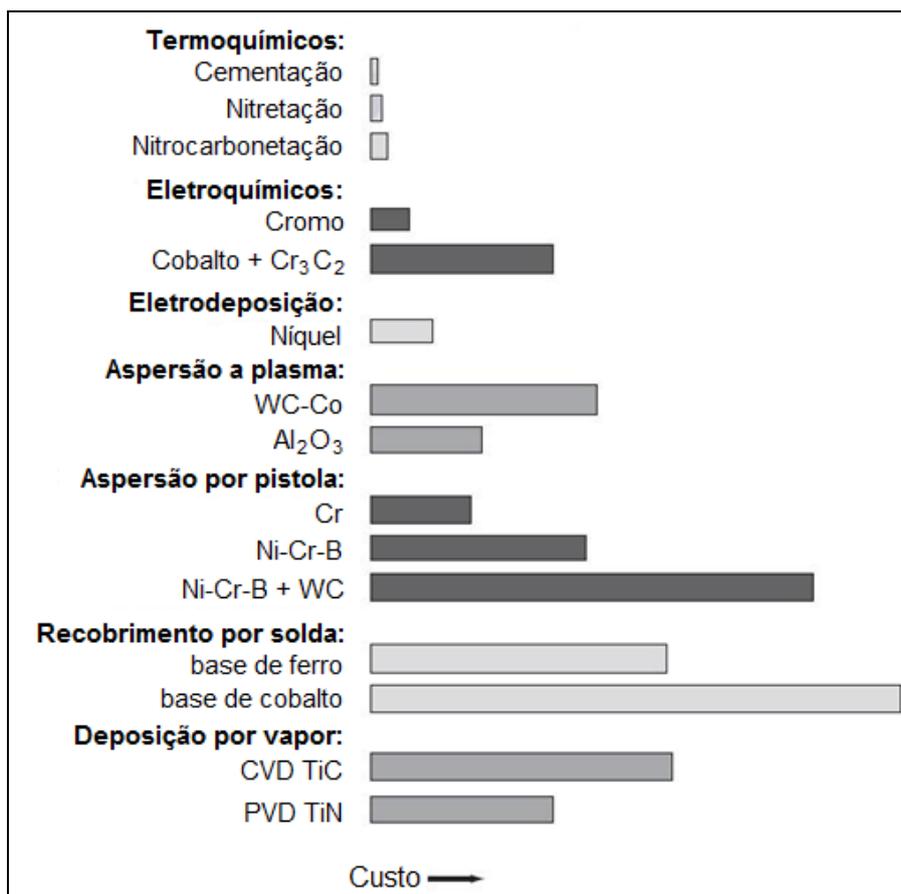


Figura 2.10. Custos relativos aproximados de vários tratamentos térmicos [22].

Como resultado da baixa temperatura de processo utilizada, dos curtos tempos de ajustes de processos e da eliminação de processos de usinagem posteriores, está o baixo consumo de energia, conforme mostrado na tabela 2.2. Nota-se que existe uma economia de energia considerável, em torno de 50%, quando compara-se, por exemplo, o processo de nitrocarbonetação com um processo de endurecimento por têmpera [16].

Tabela 2.2. Consumo de energia comparativo para dois diferentes processos de endurecimento, sendo um deles a nitrocarbonetação [23].

Etapa do processo	Energia necessária, KWh	
	Placa de níquel temperada e endurecida	Nitrocarbonetada
Aquecer até a temperatura de processo	265	163
Manter na temperatura de processo	27	66
Temperar	5	
Aquecer até a temperatura de têmpera	94	
Manter na temperatura de têmpera	44	
Galvanoplastia	20	
TOTAL	455	229

O tratamento pode ser realizado em banho de sal líquido, atmosfera gasosa ou ainda a plasma, sendo que este último está se tornando cada vez mais popular devido sua facilidade de controle do processo e por ser considerado um processo mais ambientalmente correto.

De acordo com HOLM et al. [16], há inúmeros nomes comerciais para descrever os processos de nitrocarbonetação, onde alguns deles estão mostrados na tabela 2.3.

Ainda segundo o mesmo autor, os processos em banho de sais estão perdendo mercado para os processos por pressão de gás atmosférico devido aos problemas ambientais com os sais, que contém cianeto. O uso de processos a plasma tem aumentado nas últimas décadas, embora o número de instalações ainda é limitado em comparação com processos de pressão atmosférica.

Tabela 2.3. Características e nomes dos processos de nitrocarbonetação [16].

	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Nome ou nome comercial	Elementos
Nitrocarbonetação	560 - 580	0,5 - 5	Nitroflex	NH ₃ / N ₂ / CO ₂ (H ₂ / CO / C ₃ H ₈)
			Nitemper	NH ₃ / Endogas
			Nitrotec	NH ₃ / Endogas / ar
			Nitroc	NH ₃ / Exogas
			Tenifer / Tuffride	Sal
			Plasma nitrocarburizing	N ₂ / H ₂ / CH ₄
			Ppst oxidation	Ar / H ₂ O / N ₂ O

2.4.2. TIPOS DE NITROCARBONETAÇÃO

a. NITROCARBONETAÇÃO EM BANHOS DE SAIS

A nitrocarbonetação em banhos de sais foi o primeiro tratamento termoquímico de nitrocarbonetação estabelecido antes de 1940, quando os banhos de alto cianeto foram introduzidos. Considerações ambientais e o elevado custo de tratamento de efluentes devido ao descarte do produto, levaram ao desenvolvimento do tratamento de nitrocarbonetação em banhos de sais de baixo cianeto [18].

Tipicamente, a sequência do processo de nitrocarbonetação em banhos de sais consiste de [17]:

- Pré-aquecimento das peças ao ar, na temperatura de 350°C;
- Nitrocarbonetação em banhos de sais na temperatura entre 570°C e 580°C, por aproximadamente 1 a 2 horas;
- Resfriamento intermediário para a temperatura de 400°C;
- Resfriamento para a temperatura ambiente;
- Limpeza em água.

A figura 2.11 apresenta os diversos nomes comerciais da vasta variedade de processos de nitrocarbonetação em banhos de sais, sendo que dois desses processos, *Melonite* e *Nutride*, serão mais bem detalhados como forma de exemplificar os processos de nitrocarbonetação líquida.

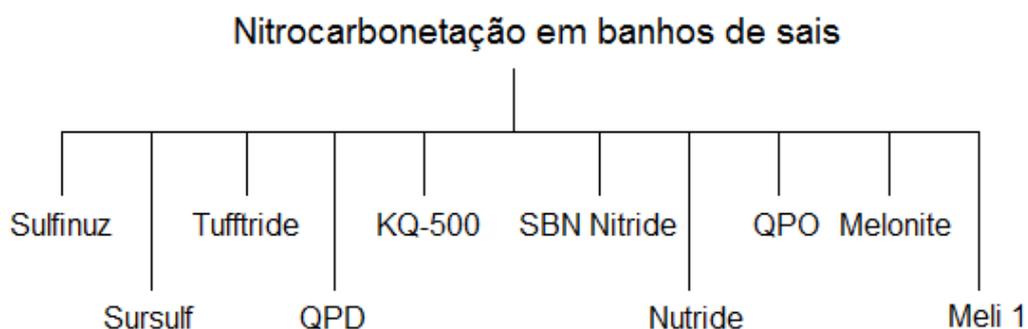


Figura 2.11. Diversos nomes comerciais para tratamentos de nitrocarbonetação em banhos de sais [18].

a.1. Processo *Melonite*

O processo denominado de *Melonite*, que utiliza banhos de sais fundidos com uma composição especial (cianeto alcalino e carbonato alcalino), é responsável pela produção de uma superfície resistente ao desgaste e à corrosão em materiais tais como os aços, ferros sinterizados, ferros fundidos e similares [18].

Uma camada superficial é formada pela presença da camada composta e da zona de difusão. A zona de difusão consiste na presença de nitretos e carbonitretos dos elementos de liga presentes, e a camada composta constituída de quantidades diferentes de ferro, nitrogênio e oxigênio, com elevada resistência à abrasão e corrosão, e alta estabilidade em elevadas temperaturas de operação. A dureza superficial depende do tipo de aço tratado, porém se encontra em uma faixa de 800 a 1500 HV [18].

A profundidade da camada superficial também é influenciada pelo tipo de aço, sendo que quanto menor a quantidade de elementos de liga no aço, maior a sua espessura, apesar da menor dureza superficial encontrada (figura 2.12).

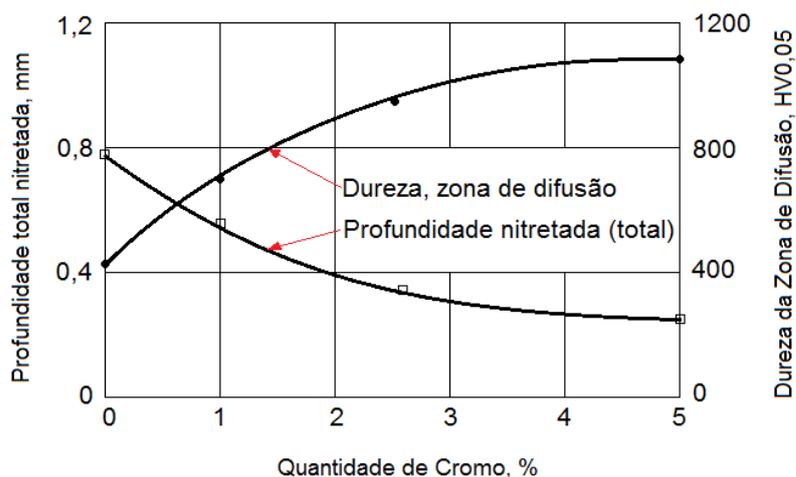


Figura 2.12. Influência do cromo na dureza e na espessura da zona de difusão em aços com 0,4 a 0,45 %C [24].

➤ Camada composta

A camada composta é formada devido a constante difusão de átomos de nitrogênio na superfície da amostra, onde o limite de solubilidade nesta região é excedido, levando a precipitação de nitretos e consequente formação da camada, formada pela fase ϵ .

Comparada com a nitrocarbonetação gasosa ou a plasma, o processo *Melonite* promove uma camada composta com maiores quantidades de nitrogênio, o que devido a este fato, promove uma melhor proteção contra desgaste e principalmente contra corrosão [18].

Além dos níveis de carbono e dos elementos de liga presentes no substrato, os parâmetros de processo como temperatura, composição química do banho e tempo de tratamento, influenciam diretamente a espessura da camada composta formada. A figura 2.13 a seguir, mostra relação da espessura da camada composta obtida para vários tipos de materiais e em diferentes tempos de tratamento.

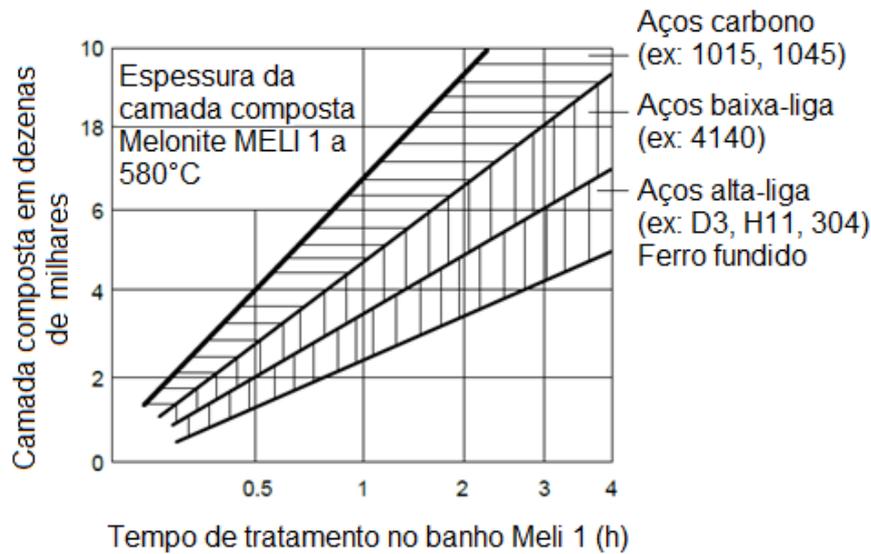


Figura 2.13. Espessura da camada composta em relação ao tempo de tratamento (escala logarítmica) para vários materiais [25].

➤ Zona de difusão

Da mesma forma que a camada composta, o material base a ser tratado determina amplamente os níveis de profundidade e dureza obtidas na zona de difusão.

Para o mesmo tempo de tratamento, quanto maior a quantidade de elementos de liga no aço, menor a profundidade de penetração de nitrogênio, e maior a dureza obtida [18].

a.2. Processo *Nutride*

O processo denominado de *Nutride* refere-se genericamente como uma nitrocarbonetação em banhos de sais (SBN), com a utilização de sais fundidos de cianatos e carbonatos como fonte de produção de nitrogênio e carbono. A reação típica do processo é:



Reação 1

Como o componente ferroso é imerso em um sal fundido, uma reação catalítica na superfície ocorre, fazendo com que o cianeto se decomponha e libere o nitrogênio e o carbono para o processo [18].

O processo se inicia com um ciclo de pré-lavagem e pré-aquecimento a 400°C para garantir que as peças estejam limpas e secas, além de minimizar a ocorrência do choque térmico para um recobrimento das peças mais eficiente.

A carga é então transferida para o banho de sais, e mantida a 580°C em um tempo predeterminado, dependendo da profundidade da camada composta requerida.

Após a nitrocarbonetação, as peças são mergulhadas em um banho de sais oxidante, em uma temperatura de 400°C, e mantidas por um tempo de 5 a 20 minutos. Este ciclo intermediário é necessário para minimizar as distorções provocadas pela alta diferença de temperatura e alta taxa de resfriamento, e para destruição dos cianatos e cianetos gerados no banho.

Na sequência, as peças são resfriadas à temperatura ambiente, secas e, se necessário, passadas por operações de pós tratamento, tal como o polimento mecânico para melhoria do acabamento superficial.

Um importante fator para permitir a produção de uma desejada camada composta predominantemente formada pelo nitreto de ferro do tipo ϵ , é controlar as atividades de nitrogênio e carbono no ambiente de processamento. Para uma nitrocarbonetação em banhos de sais, este controle é realizado através do acompanhamento e monitoramento da concentração de cianato (CNO^-) dentro do banho de sais para a faixa de 34% a 38% [18].

b. NITROCARBONETAÇÃO GASOSA

Assim como a nitrocarbonetação em banho de sais, a nitrocarbonetação gasosa tem como objetivo introduzir simultaneamente carbono e nitrogênio na superfície do aço, para a produção de uma camada fina de nitretos e carbonitretos, constituindo a camada composta, ou também chamada “camada branca”, e a zona de difusão que contém nitrogênio dissolvido e nitretos de ferro e suas ligas [18].

A camada branca melhora a resistência superficial ao desgaste, enquanto que a zona de difusão é responsável pelo aumento significativo do limite de resistência à fadiga, especialmente nos aços carbono e aços de baixa-liga.

A camada composta e a zona de difusão podem conter quantidades variadas das fases ε e γ' , cementita, e vários nitretos e carbonetos de ligas. A exata composição química depende da presença de elementos formadores de nitretos no aço, e, principalmente, da composição da atmosfera gasosa do tratamento [18].

Após passar por um processo de limpeza completa, as peças são então nitrocarbonetadas por volta de 570°C (temperatura localizada logo abaixo da formação da austenita no sistema Fe-N). Tempos de tratamento geralmente estão entre 1 e 4 horas, e mesmo que haja inúmeros tipos de misturas gasosas, a maioria dos processos utilizam a amônia (NH_3) como fonte de nitrogênio, e um gás endotérmico.

O processo de nitrocarbonetação gasosa, desenvolvido em 1960, teve o primeiro tratamento realizado em uma amostra de aço mole, onde os resultados mostraram a existência da boa propriedade de anti-fricção. A patente publicada revelou que a atmosfera gasosa consistia dos gases amônia e hidrocarboneto, com temperatura de processo variando de 450 a 590°C [18].

Pesquisas de novos tratamentos, levaram ao desenvolvimento de uma grande variedade de processos de nitrocarbonetação gasosa em todo o mundo. Alguns destes processos, são ilustrados na figura 2.14 a seguir, identificando os nomes comerciais encontrados:

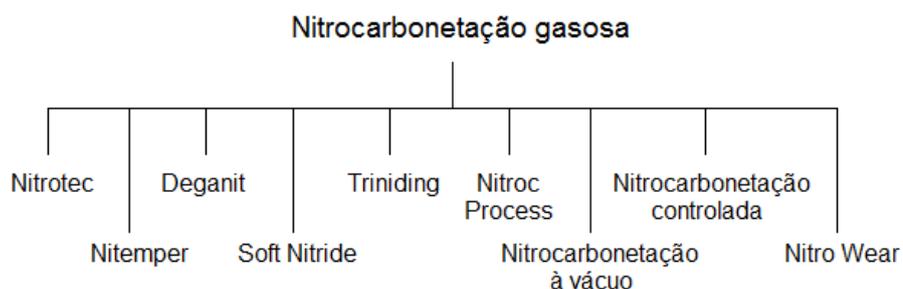


Figura 2.14. Diversos nomes comerciais para tratamentos de nitrocarbonetação gasosa [18].

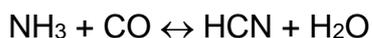
O processo de nitrocarbonetação a gás é baseado na geração de uma atmosfera de constante fornecimento de 3 elementos: Nitrogênio, a partir da amônia (fonte mais facilmente disponível); Carbono, a partir de uma fonte gasosa apropriada como os hidrocarbonetos; e do Oxigênio.

A amônia dissociará na superfície do aço e reagirá com o gás hidrocarboneto, formando nitrogênio nascente e carbono livre. Os gases permitirão que o dióxido de carbono seja gerado, assim como ocorre na reação clássica da água.



Reação 2

Com a amônia sendo fornecida em pressão constante para o processo, haverá uma queda na pressão parcial de hidrogênio, acarretando o aumento do potencial de nitreção do processo [26]. Como consequência tem-se:



Reação 3

Isto significa que o gás cianeto de hidrogênio (HCN) será formado como produto do processo.

Os resultados metalúrgicos do processo são muito similares ao processo de nitreção, com exceção de que agora há a presença do carbono na camada superficial. Desta forma, a espessura da camada composta é determinada pelas seguintes variáveis [18]:

- Tempo;
- Temperatura;
- Gases do processo;
- Pré-tratamento do aço.

O objetivo principal do processo de nitrocarbonetação é a formação de nitretos, sendo que o carbono superficial tem papel fundamental para possibilitar a formação de uma camada constituída predominantemente pelo nitreto ϵ na superfície do aço [18].

As propriedades obtidas como resultado do processo de nitrocarbonetação gasosa, são tão variadas como aquelas obtidas com outras técnicas de processo. Estas propriedades são modificadas dependendo dos parâmetros utilizados no processo, onde destaca-se um aumento significativo em [18]:

- Resistência ao desgaste;
- Resistência à torção;
- Resistência à corrosão (exceto nos aços inoxidáveis);
- Dureza superficial;
- Resistência à fadiga.

c. NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA

Nitrocarbonetação a plasma é, na essência, uma variação do método de nitretação a plasma (ou iônica), com vantagens associadas devido a utilização da tecnologia de tratamento térmico a plasma [17].

O processo é realizado tipicamente na temperatura de 570°C, produzindo uma camada composta com espessura superior a 5 μm e uma dureza superficial superior a 350 HV. A atmosfera do plasma consiste de uma mistura de hidrogênio, nitrogênio e um gás contendo carbono, tais como metano ou dióxido de carbono.

Com relação as microestruturas obtidas nas camadas superficiais formadas, que estão diretamente relacionadas com as propriedades tribológicas dos aços nitrocarbonetados, pesquisas mostram que os processos de nitrocarbonetação gasosa e em banhos de sais, produzem com mais facilidade uma camada composta formada predominantemente pela fase ϵ do que o processo realizado a plasma.

Para a nitrocarbonetação a plasma, utilizando uma atmosfera com baixa quantidade de carbono, a camada composta geralmente consiste de uma mistura de fases ϵ e γ' [27]. Com o aumento da quantidade de carbono, há a possibilidade de formação da camada formada predominantemente pela fase ϵ ,

porém com o aumento excessivo de carbono, acima de um certo limite, há o aparecimento da fase θ , denominada de cementita.

As evoluções das microestruturas oriundas dos processos de nitrocarbonetação ferrítica e da nitrocarbonetação austenítica, serão melhores estudados nos tópicos 2.4.4 e 2.4.5 deste capítulo, respectivamente.

2.4.3. MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO FERRÍTICA

A microestrutura de uma camada superficial formada através da nitrocarbonetação ferrítica, com temperaturas de processo variando de 450°C a 590°C, é composta por uma camada muito fina da fase ferro-carbonitretada ε -Fe₂₋₃(N,C) [17], ou ainda formada pelas fases ε e γ' , onde a fase ε é predominante. Adjacente a camada composta, encontra-se a zona de difusão composta por nitretos de ferro (e suas ligas) e nitrogênio adsorvido.

Embora a espessura da camada composta, ou também denominada de camada branca, seja dependente da temperatura de aplicação do processo, da composição do gás, e do volume de gás utilizado, ela possui valores que geralmente estão entre 10 e 40 μm para a maioria das aplicações (figura 2.15). Desta forma, a profundidade total da camada superficial, formada pela camada composta e pela zona de difusão, pode alcançar até 1mm.

A dureza da camada composta (60 a 72 HRC), produzida com uma mínima distorção, leva a obtenção de uma excelente resistência ao desgaste [18]. A zona de difusão, desde que seja produzida em quantidade suficiente, melhora a propriedade de fadiga e contribui para o aumento da dureza da camada nitrocarbonetada, especialmente nos aços liga e aços de baixo teor de carbono, além de possibilitar o aumento de carga em mancais.

A camada composta superficial também é responsável pela melhora na resistência à fadiga dos materiais, sugerindo que os aços tratados possuem maiores resistência à falha por fadiga do que os aços não tratados [19].

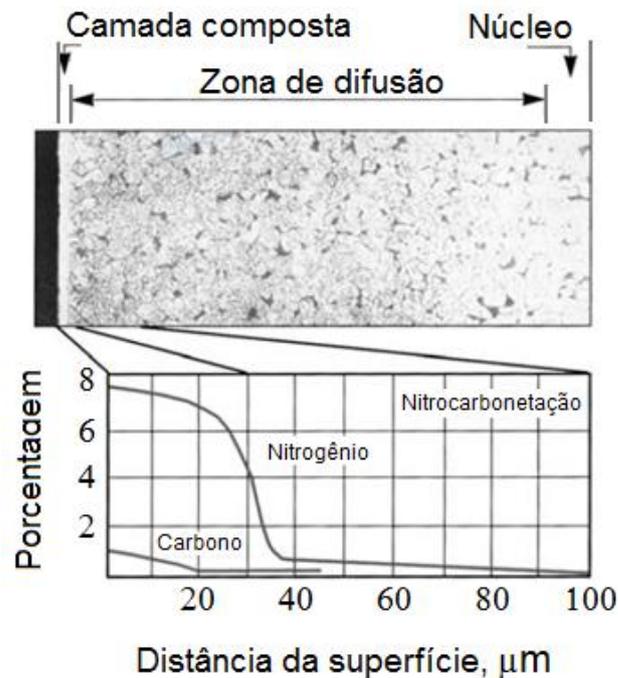


Figura 2.15. Camada superficial produzida pela nitrocarbonetação ferrítica a 570°C [28].

A nitretação e a nitrocarbonetação de materiais produzidos com aço promovem melhorias exclusivas nas resistências ao desgaste e à corrosão que não podem ser obtidas pela cementação ou carbonitretação [16]. Estas melhorias são compreendidas quando a microestrutura superficial e a dureza do material são examinadas conforme ilustração da figura 2.16 a seguir, onde é possível observar a presença da camada composta e da zona de difusão.

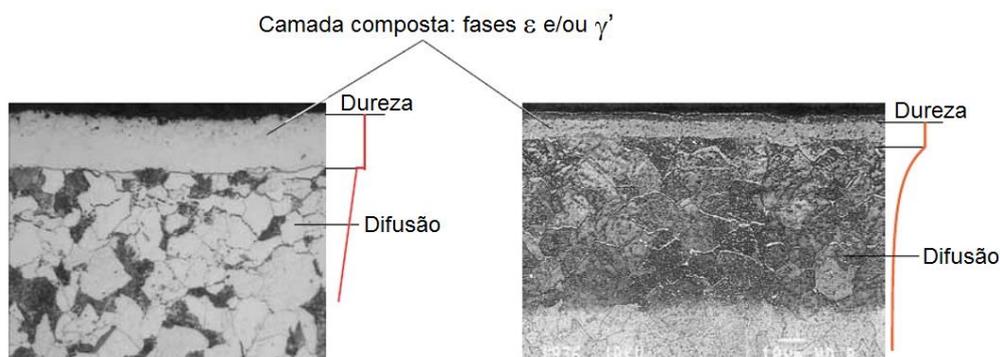


Figura 2.16. Micrografias mostrando a camada composta e a zona de difusão no nitrocarbonetado: a) Aço de baixo carbono; b) Aço ferramenta 5% Cr [16].

2.4.4. DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO FERRÍTICA

Segundo MITTEMEIJER [29], a evolução da microestrutura da camada composta produzida pela nitrocarbonetação ferrítica em uma amostra de aço é muito mais complexa do que a evolução da microestrutura formada em uma camada de uma amostra nitretada. Além do processo de nitrocarbonetação envolver a difusão de dois componentes, carbono e nitrogênio, simultaneamente para o interior da amostra, há a ocorrência de um equilíbrio mais complexo de fases metaestáveis proveniente de um sistema ternário Fe-C-N

Os potenciais químicos de nitrogênio, carbono e ferro variam de maneira contínua através da camada nitrocarbonetada, da superfície até o núcleo ou substrato não afetado. Esta variação no potencial químico está associada com a formação de fases e com as composições distintas como descrita no denominado “caminho de difusão”, para uma dada temperatura constante no diagrama de fase [30].

Para determinação da sequência e das composições das fases de carbonitretos da camada composta desenvolvida na nitrocarbonetação, o caminho de difusão pode ser desenhado para uma seção isotérmica do diagrama de fase Fe-C-N para a temperatura na qual a nitrocarbonetação ocorreu.

O caminho de difusão é definido como o curso da composição média na direção perpendicular à superfície da amostra, onde a governabilidade do processo é dada pela termodinâmica e pela cinética do processo.

A figura 2.17 identifica vários caminhos de difusão para composições variadas de carbono e nitrogênio presentes na composição química da mistura gasosa da nitrocarbonetação.

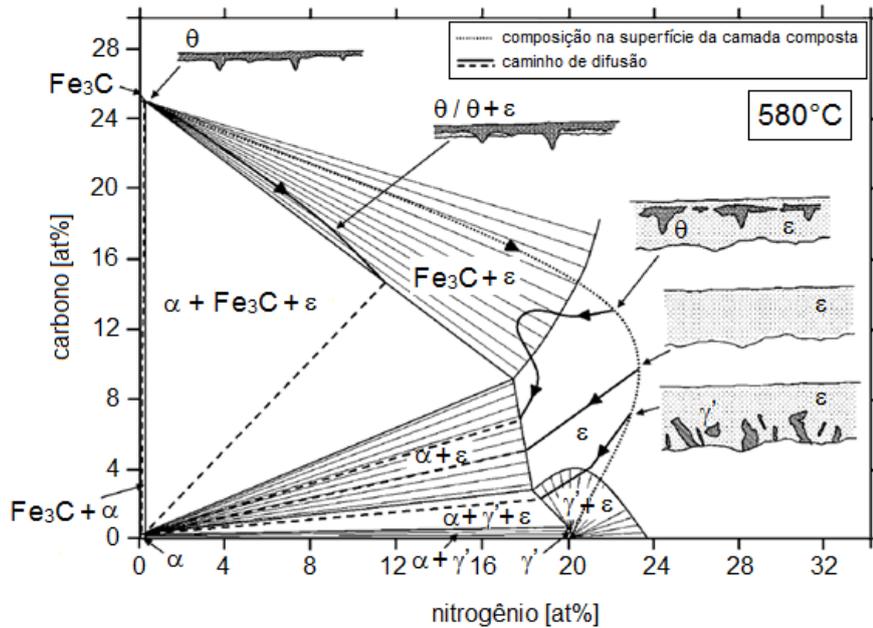


Figura 2.17. Caminhos de difusão para uma seção isotérmica do diagrama de fase Fe-C-N a 580°C, para vários estágios de desenvolvimento da camada composta proveniente da nitrocarbonetação [29].

Da mesma forma, a figura 2.18 também apresenta a composição das fases presentes na microestrutura formada durante o processo de nitrocarbonetação em 570°C, de acordo com a porcentagem de carbono e nitrogênio presentes na mistura gasosa.

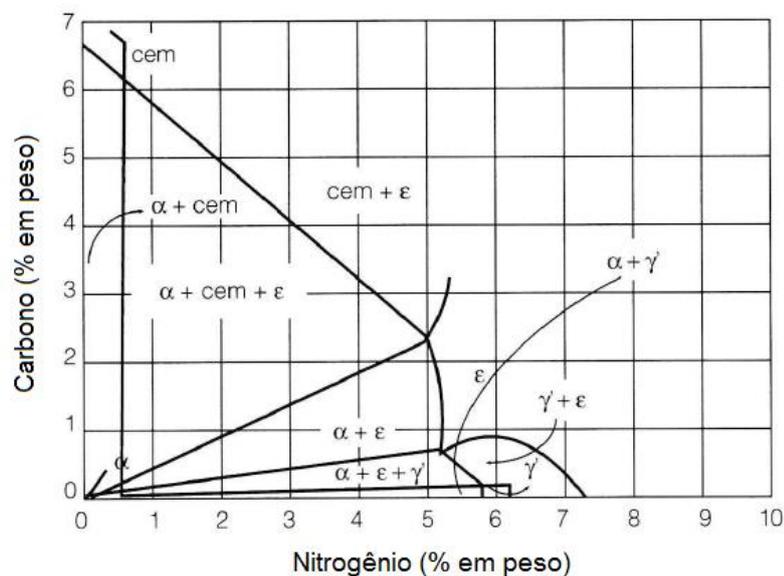


Figura 2.18. Diagrama esquemático da liga Fe-C-N a 570°C [31].

Observando ainda a figura 2.18, nota-se que para uma camada com 5,5% em peso de nitrogênio e 0,7% em peso de carbono, as fases formadas estariam no campo de formação de $\varepsilon + \gamma'$. Mantendo o mesmo teor de nitrogênio e aumentando o teor de carbono, o novo campo passaria a ser o campo monofásico ε e depois o campo $\varepsilon +$ cementita [32].

Em aços de alto teor de carbono, a cementita pré-existente toma parte nas reações na camada branca, da seguinte forma:



Desde que haja fornecimento suficiente de nitrogênio, a fase ε cresce consumindo a ferrita até a formação de uma camada contínua de fase ε [32].

Nas figuras 2.19, 2.20, 2.21, 2.22 e 2.23 são apresentadas de forma esquemática, o desenvolvimento microestrutural das fases da camada composta obtidas na nitrocarbonetação do Fe- α [33].

Utilizou-se como parâmetros, uma mistura gasosa de 15,44 vol% NH₃, 57,59 vol% H₂, 20 vol% CO, e 6,61 vol% N₂, e temperatura de 580°C.

É possível analisar através da figura 2.19, que no início da nitrocarbonetação há a formação de uma camada monofásica de cementita (θ) na superfície (estágio 1). A taxa de transferência de carbono em uma nitrocarbonetação com CO é muito maior que a taxa de transferência de nitrogênio a partir do NH₃ [34], além do que, a solubilidade de carbono no substrato (ferrita) é muito pequena, e bem menor que a solubilidade do nitrogênio na mesma ferrita.

Então, sabendo que os coeficientes de difusão do carbono e nitrogênio na ferrita não se diferem notavelmente [35], e que o substrato de ferrita na superfície é saturada com carbono muito mais rapidamente que o nitrogênio, há inicialmente a formação da fase cementita (θ) na superfície do substrato e não a formação inicial de carbonitretos ricos em nitrogênio.

Com a continuidade do tratamento, o substrato de ferrita na interface substrato/camada composta torna-se gradualmente enriquecido de nitrogênio,

pela difusão de nitrogênio através dos contornos de grãos da cementita [36], e então a fase ε pode nuclear lá, conforme visualizado na própria figura 2.19.

A fase de carbonitreto ε se desenvolve subsequentemente na interface camada/substrato, resultando em uma camada dupla de fases θ / ε (estágio 2a) ou uma camada dupla das fases $\theta / (\theta + \varepsilon)$ (estágio 2b).

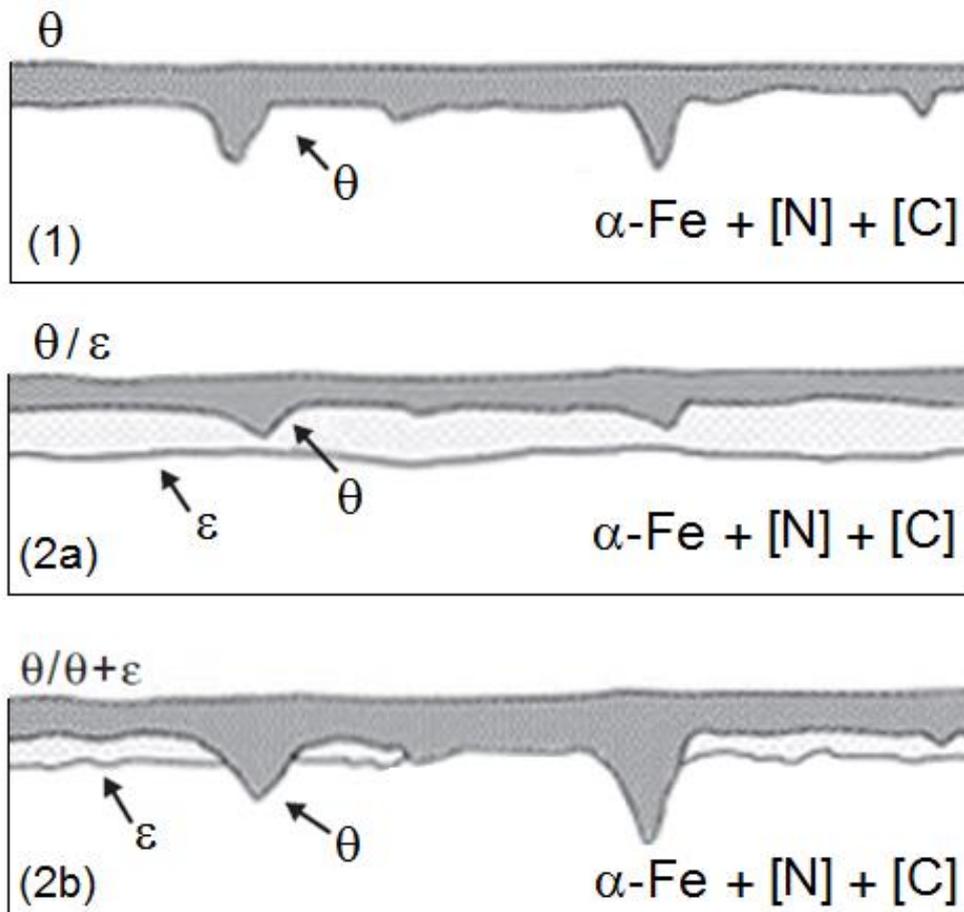


Figura 2.19. Ilustração esquemática dos estágios 1, 2a e 2b da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 1: camada monofásica de cementita (θ); Estágio 2a: camada dupla de fases θ / ε ; Estágio 2b: camada dupla das fases $\theta / (\theta + \varepsilon)$ [29].

A quantidade de fase ε na camada composta então aumenta fortemente pelo crescimento de ε no substrato e na superfície, pela conversão da fase θ em fase ε (estágios 3 e 4), conforme ilustrado na figura 2.20 a seguir.

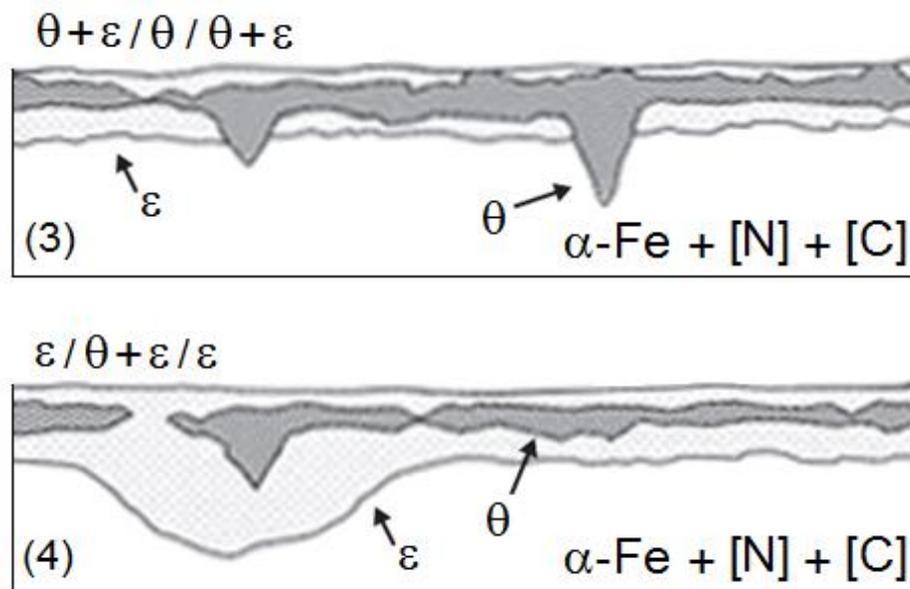


Figura 2.20. Ilustração esquemática dos estágios 3 e 4 da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 3: camadas $(\theta + \varepsilon) / \theta / (\theta + \varepsilon)$; Estágio 4: camadas $\varepsilon / (\theta + \varepsilon) / \varepsilon$ [29].

O crescimento da fase ε termina após a produção de uma camada monofásica ε formada na camada composta (estágio 5), com a eliminação completa da fase θ , conforme apresentado na figura 2.21.

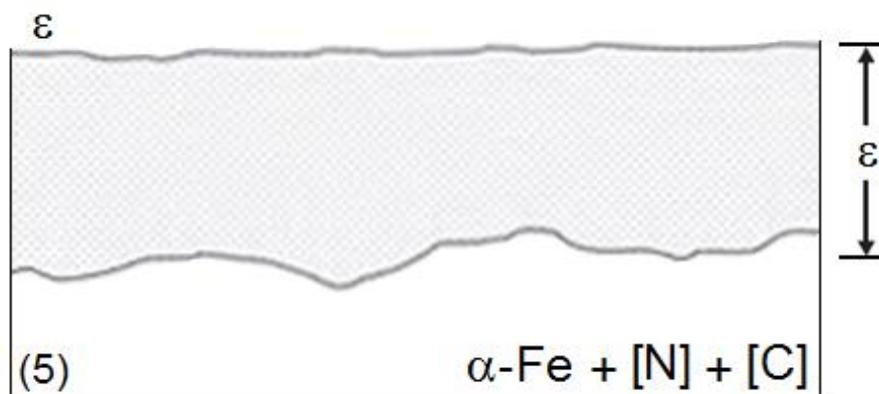


Figura 2.21. Ilustração esquemática do estágio 5 da microestrutura do material nitrocarbonetado: camada monofásica de fase ε [29].

A nitrocarbonetação continua até o surgimento da fase γ' perto da interface com o substrato, e então, uma camada dupla de $\varepsilon / (\varepsilon + \gamma')$ é formada

(estágios 6a e 6b). Esta última é sucedida por uma camada dupla de ε / γ' (estágio 7), como detalhado na figura 2.22.

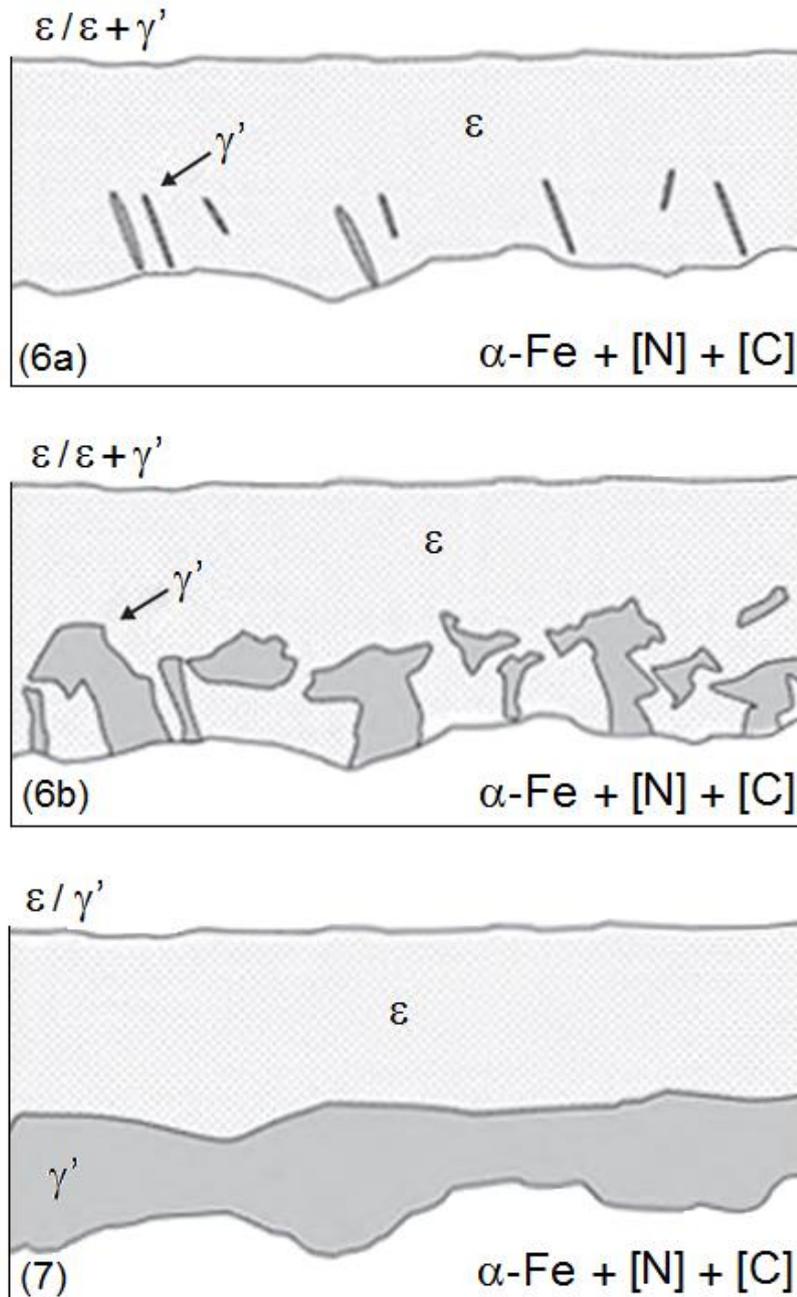


Figura 2.22. Ilustração esquemática dos estágios 6a, 6b e 7 da microestrutura do material nitrocarbonetado. Estágio 6a: fase ε com algumas regiões γ' desenvolvidas em regiões próximas da interface com o substrato; Estágio 6b: camadas $\varepsilon / (\varepsilon + \gamma')$; Estágio 7: camada dupla de ε / γ' [29].

As microestruturas apresentadas nos estágios 5 e 6, são as microestruturas encontradas após um tempo de tratamento de 2 a 4 horas na temperatura de 580°C.

Prolongando o processo de nitrocarbonetação por um tempo de tratamento de 24 horas, a quantidade de fase γ' na camada composta aumenta consideravelmente, até a formação de uma camada monofásica (estágio 8), como apresentado na figura 2.23.

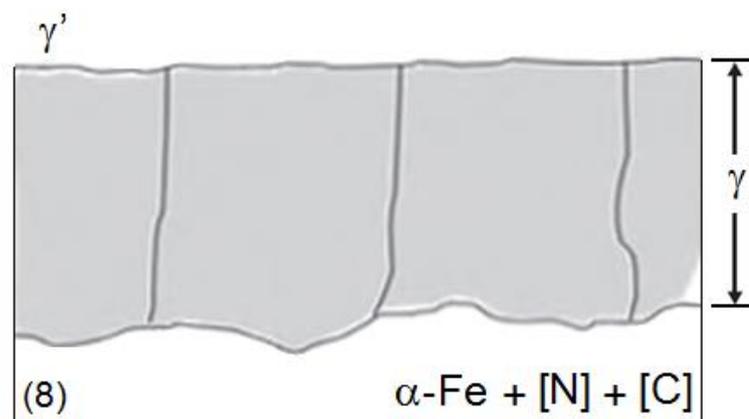


Figura 2.23. Ilustração esquemática do estágio 8 da microestrutura do material nitrocarbonetado: camada monofásica de fase γ' [29].

De uma forma geral, pode-se concluir que evolução microestrutural da camada composta é iniciada pela produção de uma camada formada por uma fase rica em carbono (cementita, θ), indo na direção da formação de fases pobres em carbono porém ricas em nitrogênio (fases ε e γ') [29].

2.4.5. MICROESTRUTURA DA NITROCARBONETAÇÃO AUSTENÍTICA

Quando a temperatura de tratamento é tal que provoca a transformação parcial da matriz ferrítica em austenítica, o tratamento é denominado nitrocarbonetação austenítica [32].

O principal objetivo deste tratamento é de resolver um problema de aplicação da nitrocarbonetação ferrítica em aços carbono: a falta de dureza na região subsuperficial (abaixo da região branca superficial) [32].

A vantagem deste processo sobre o plenamente ferrítico é que ocorre a formação de austenita na região subsuperficial, que, após têmpera e revenimento, produz martensita revenida e bainita, elevando a dureza para 750 a 900 Vickers [32].

Em um aço com 1% de carbono e 4% de nitrogênio, teríamos a 570°C **ferrita + ϵ** (figura 2.18) e a 700 °C **austenita + ϵ** (figura 2.24).

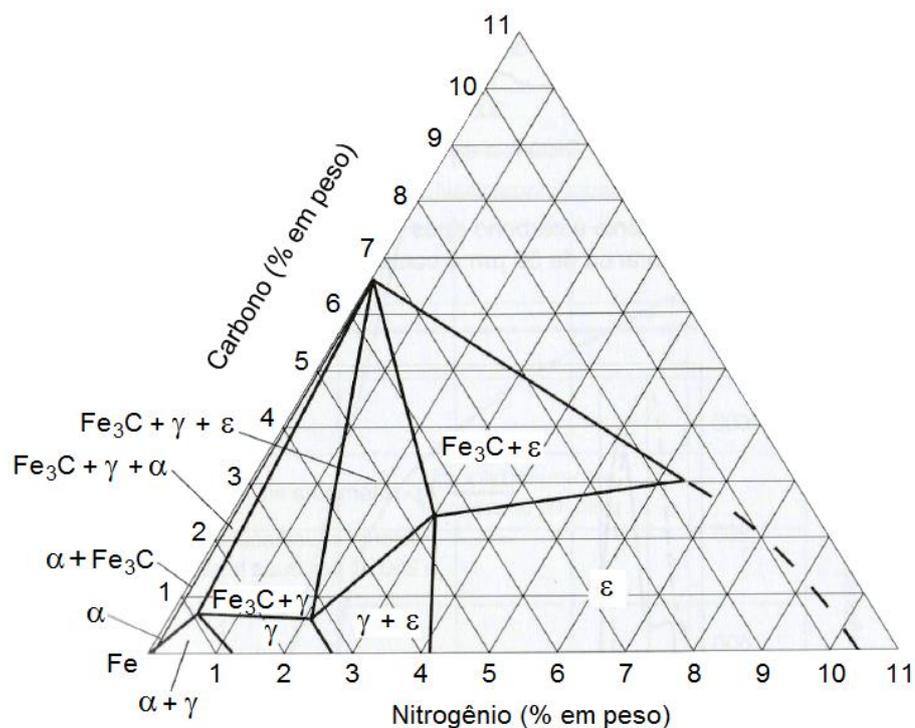


Figura 2.24. Seção isotérmica a 700°C do diagrama Fe-C-N [31].

Como na nitrocarbonetação ferrítica, a nitrocarbonetação austenítica forma na superfície uma região branca de carbonitreto ϵ , que garante as propriedades tribológicas da peça.

Quando comparada com a nitretação ou nitrocarbonetação ferrítica, uma camada adicional de austenita é formada entre a camada composta e a zona de difusão durante o processo, a qual pode ser transformada em martensita (ou austenita retida) ou bainita, dependendo da taxa de resfriamento aplicado [36].

Segundo COCKE et al. [37], a estrutura da camada de um material nitretado, ou nitrocarbonetado na região austenítica, pode incluir uma camada de óxido, uma camada composta, uma zona de austenita transformada (fase γ -

austenita enriquecida de nitrogênio que pode ser transformada nas fases α , γ' ou martensita, dependendo da taxa de resfriamento), e uma zona de difusão.

Para MITTEMEIJER et al. [36], as aparências típicas da estrutura de uma camada após nitretação ou nitrocarbonetação austenítica, em diferentes taxas de resfriamento, podem ser tomadas a partir das figuras 2.25 e 2.26.

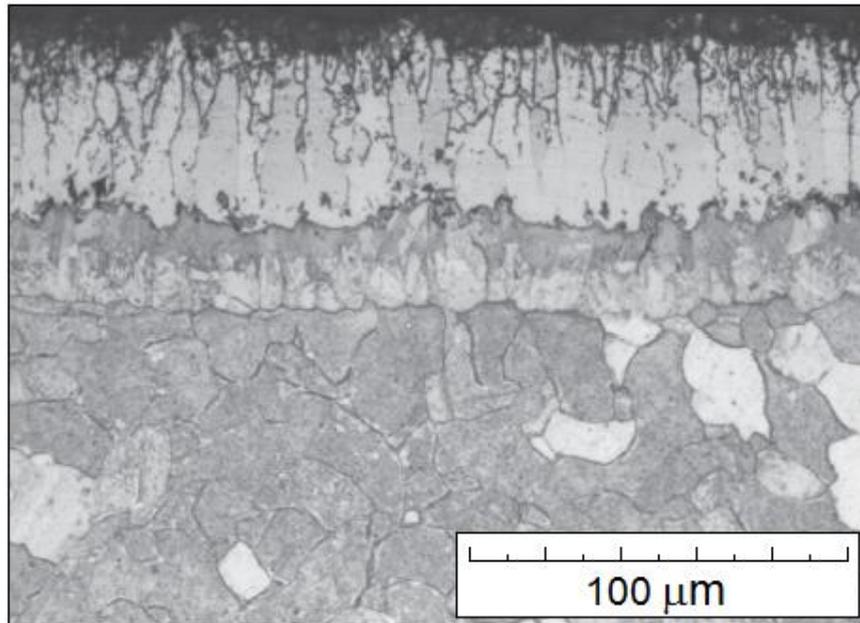


Figura 2.25. Estrutura da camada após nitretação austenítica de um aço baixo carbono e resfriamento rápido [36].

A figura 2.25 mostra a micrografia de um aço baixo teor de carbono após o processo de nitretação, com subsequente resfriamento rápido. É possível observar a presença da camada composta, da camada de austenita transformada e da zona de difusão adjacente.

A camada composta consiste inteiramente de nitretos do tipo ϵ , na forma colunar, com vazios próximos da superfície e canais porosos nos contornos de grãos. A segunda camada, abaixo da camada composta, é a camada de martensita, oriunda do resfriamento rápido da camada de austenita transformada, e a terceira camada formada é a zona de difusão com a presença de grãos ferríticos grossos.

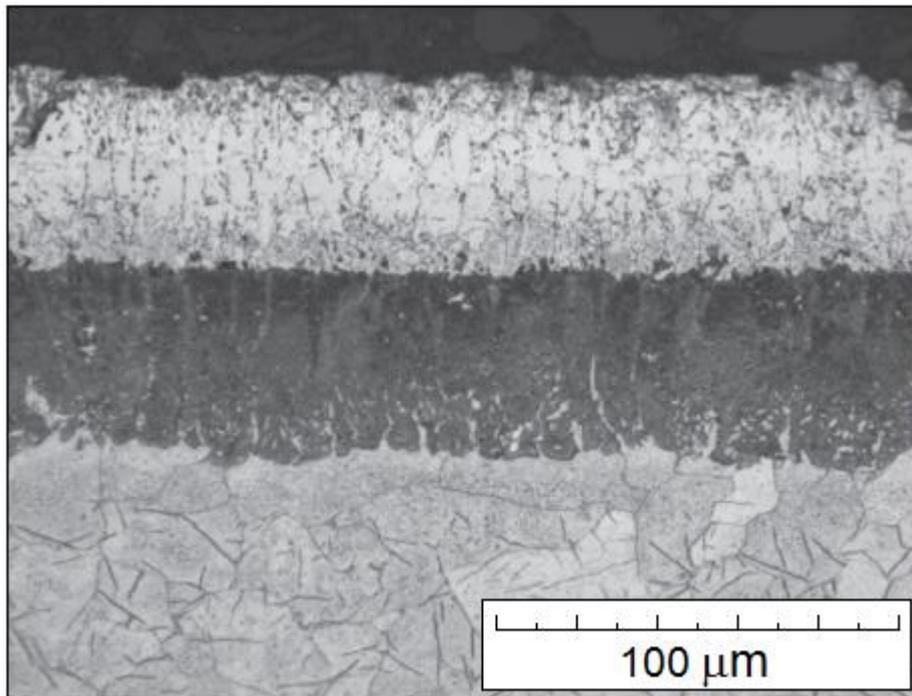


Figura 2.26. Estrutura da camada após nitretação austenítica de um aço baixo carbono e resfriamento lento [36].

A camada composta da figura 2.26 apresenta uma estrutura porosa como da figura 2.25. Devido à menor taxa de resfriamento, os nitretos ϵ anteriormente puros, são transformados em duas fases distintas, sendo na metade exterior da camada composta pela fase ϵ e na metade inferior da camada composta pelo nitreto γ' .

Adjacente a camada composta está a camada de austenita transformada, composta por uma microestrutura bainítica, e abaixo a zona de difusão com a fase γ' -Fe₄N desenvolvida durante o resfriamento lento da ferrita supersaturada.

HEYDARZADEH SOHI et al. [38] também apresenta através da figura 2.27, a micrografia de uma amostra nitrocarbonetada a 630°C identificando a presença de uma terceira camada entre a camada composta e a zona de difusão, chamada de camada de austenita transformada.

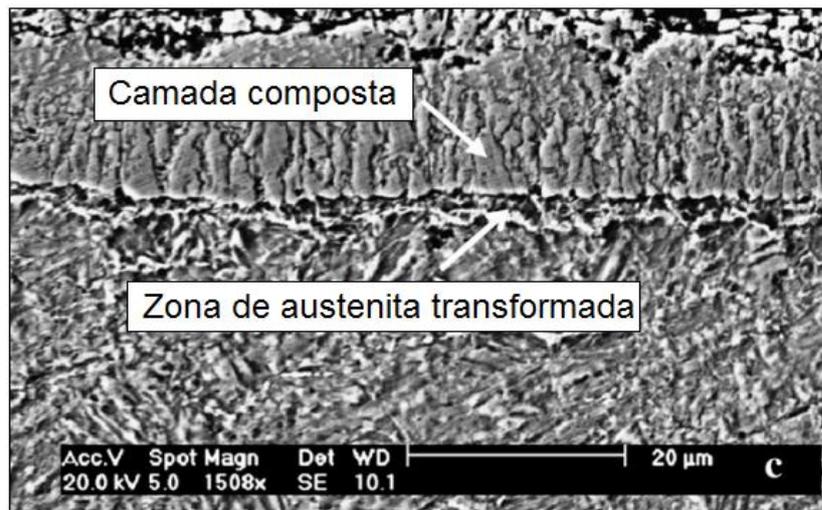


Figura 2.27. Micrografia MEV da amostra nitrocarbonetada na temperatura de 630°C [38].

A presença da camada de austenita transformada, entre a camada composta e a zona de difusão, ainda pode ser verificada através da figura 2.28 apresentada a seguir.

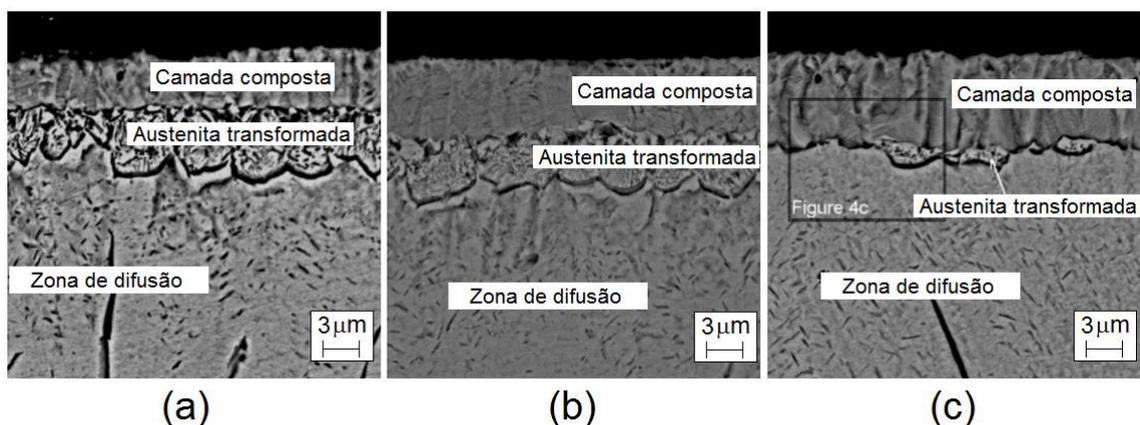


Figura 2.28. MEV das seções transversais do aço nitretado por (a) 30 minutos; (b) 60 minutos e (c) 90 minutos [39].

Esta camada é formada quando a nitrocarbonetação é realizada acima de 590°C (temperatura eutetóide no diagrama Fe-N), devido ao carbono e nitrogênio estabilizarem a fase austenita e reduzirem a temperatura de transformação da austenita (727°C no diagrama de fase Fe-C).

NEUMANN e LANGENSCHIED [40] comentam que o carbono influencia consideravelmente as fases do diagrama Fe-N, onde a presença do mesmo altera a reação eutetóide do ternário Fe-C-N para uma temperatura levemente inferior a 565°C na concentração de 0,35% em peso [C] e 1,8% em peso [N].

Outros elementos de liga típicos de ligas ferrosas, tais como o Cr, Mo, V ou Al são relatados em aumentar significativamente a temperatura de formação da austenita [41, 42]. Este efeito pode estar relacionado como a principal razão de porque alguns aços contendo carbono geralmente não mostram a formação da austenita em temperaturas de nitrocarbonetação acima de 600°C [36].

METIN e INAL [43] comentaram que nitrogênio intersticial estabiliza a fase γ em temperaturas acima de 590°C e que sob um resfriamento lento a partir desta temperatura, a fase austenita se transforma nas fases ferro- α e ferro- γ' [44, 45].

Segundo FATTAH e MAHBOUBI [46], na nitrocarbonetação austenítica, com um resfriamento lento da amostra até a temperatura ambiente, a região austenítica, a qual é formada próxima da camada composta, se transforma para as fases ferrita e Fe₄N, produzindo uma estrutura chamada de braunita.

De acordo com KURNY et al. [47], a fase γ pode ocorrer como uma fase metaestável a temperatura ambiente devido ao rápido resfriamento a partir da temperatura de reação.

2.4.6. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PRINCIPAIS FASES

a. A fase γ_N

A fase γ_N , chamada de austenita expandida ou fase S, é apresentada esquematicamente na figura 2.29, e é descrita por diversos autores como sendo uma solução sólida supersaturada de nitrogênio [48-50].

De acordo com o diagrama de fase do sistema Fe-N, a solubilidade máxima do nitrogênio na estrutura CFC é de 8,7% atômico. A fase austenita apresenta-se como uma fase supersaturada com teor atômico de nitrogênio

acima de 22%, o que provoca uma expansão nos parâmetros de rede da estrutura, denominando-a de austenita expandida.

Propriedades como boa resistência à fadiga e boa resistência ao desgaste, apontam como uma das principais características dessa fase [51].

LI [52] e JIRÁSKOVÁ [53] estudaram a natureza e a estabilidade térmica da fase S, definindo-a como uma fase termodinamicamente metaestável, com supersaturação de nitrogênio em solução sólida, provocando distorções na estrutura *CFC*.

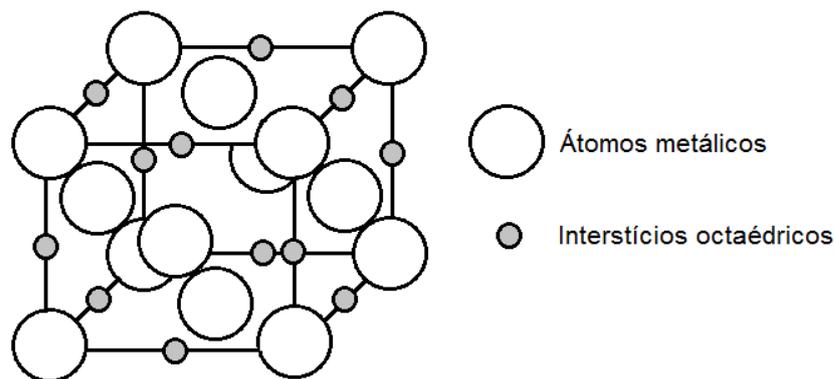


Figura 2.29. Estrutura da fase austenita expandida [48].

b. A fase γ' -Fe₄N

Uma principal fase encontrada após a nitrocarbonetação, considerada a fase mais estável do diagrama Fe-N, é a fase γ' -Fe₄N, a qual apresenta uma faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1% em peso de nitrogênio (19,4 a 20% atômico) [29].

A figura 2.30 a seguir, identifica esquematicamente a estrutura cristalina *CFC* desse nitreto, que possui uma variação das dimensões dos parâmetros de rede de acordo com a concentração de nitrogênio.

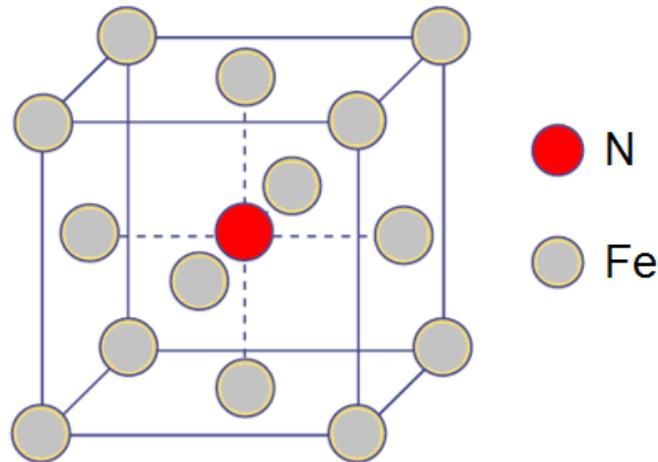


Figura 2.30. Arranjo estrutural da fase γ' -Fe₄N [54].

c. A fase ϵ -Fe₂₋₃N

A estrutura cristalina da fase ϵ -Fe₂₋₃N, apresentada na figura 2.31a, é uma estrutura hexagonal compacta, onde os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c , com uma distância interplanar de $c/2$.

Os interstícios da camada superior estão diretamente acima dos interstícios da camada inferior, formando uma rede hexagonal simples com parâmetro de rede de uma estrutura hexagonal compacta.

Para a fase Fe₃N, um terço dos interstícios em cada camada são ocupados, de maneira que cada átomo de nitrogênio é cercado por seis interstícios vizinhos, no seu próprio plano e nos planos diretamente acima e abaixo, como mostra a figura 2.31b [55].

Para concentrações maiores de nitrogênio, são formados outros arranjos ordenados, como por exemplo, a fase ϵ -Fe₂N, que é formada pela adição de um átomo de nitrogênio na fase ϵ -Fe₃N, ocupando somente os planos alternados, conforme também mostra a figura 2.31b.

Os parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina variam com a concentração de nitrogênio.

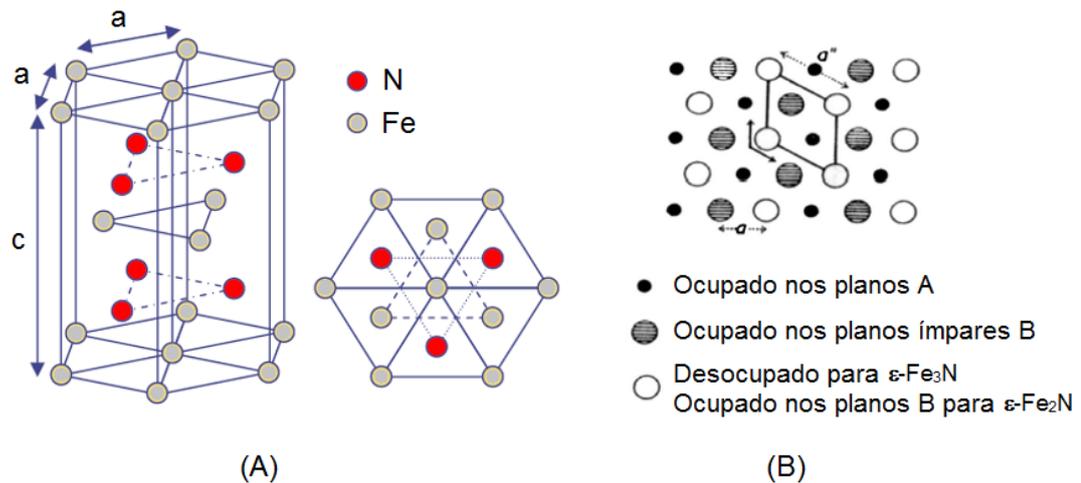


Figura 2.31. (a) arranjo estrutural da fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$; (b) camadas de planos de interstícios octaédricos para os nitretos $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ [55].

d. A fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$

A figura 2.32 apresenta a estrutura ortorrômbica da cementita, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, onde cada célula unitária contém vinte átomos de ferro e quatro átomos de carbono.

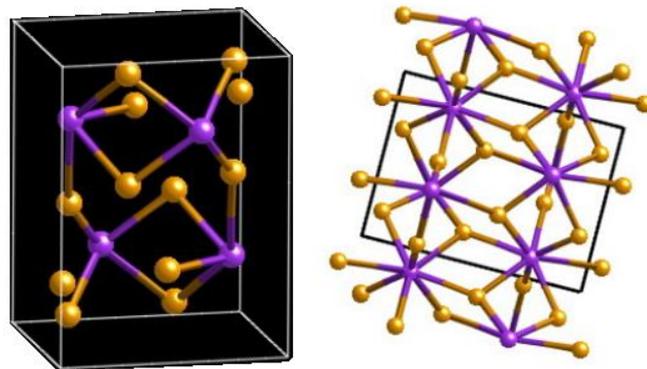


Figura 2.32. Estrutura cristalina da fase cementita, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ [56].

2.4.7. INTERAÇÃO ENTRE A ATMOSFERA E O AÇO

A principal função da atmosfera gasosa no tratamento a plasma de nitrocarbonetação, é de transferir os elementos nitrogênio e carbono para a

superfície do aço com uma composição tal que forneça corretamente as concentrações destes dois elementos para a superfície.

A capacidade que um meio tem em promover o tratamento termoquímico de nitrocarbonetação é caracterizada termodinamicamente pelos seus potenciais químicos de nitrogênio e carbono, sendo que o controle destes potenciais, que estão diretamente relacionados com as atividades dos elementos, é pré-requisito para promover com êxito o processo de nitrocarbonetação [36].

a. Transferência de Nitrogênio

a.1. Nitrogênio transferido pelo gás Amônia (NH₃)

Amônia, NH₃, é um importante componente presente na atmosfera de processos termoquímicos tais como nitretação, nitrocarbonetação e carbonitretação [36].

No processo de nitrocarbonetação, a transferência de nitrogênio para a superfície das amostras é realizada através da decomposição do gás amônia (NH₃), a qual possibilita que os átomos de nitrogênio sejam absorvidos e dissolvidos na superfície do aço (figura 2.33).

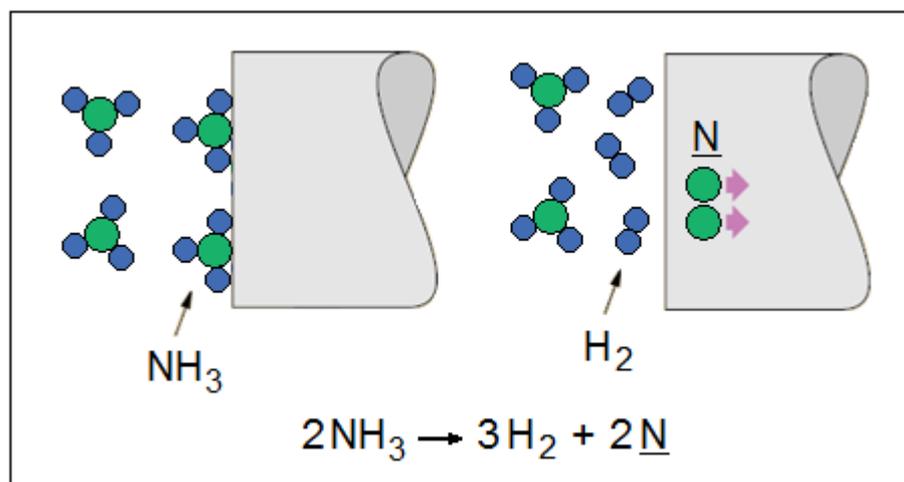
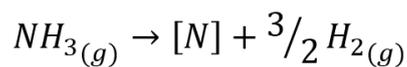


Figura 2.33. Ilustração esquemática do processo de transferência de nitrogênio para a superfície das amostras [16].

Diferentemente de atmosferas que estão em temperaturas elevadas, como por exemplo o tratamento de cementação, a atmosfera da nitretação se apresenta em um estado de “não equilíbrio” [16].

A amônia é considerada uma molécula instável em temperaturas superiores a 0°C, e por conta disto, devido às temperaturas típicas dos processos termoquímicos, a amônia se decompõe em constituintes gasosos elementares, de acordo com a seguinte reação:



Reação 4

A atividade do nitrogênio (a_N) pode ser calculada com a seguinte expressão:

$$a_N = k_N \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \cdot (p^0)^{1/2}$$

Equação 8

onde p^0 é a pressão do estado de referência (normalmente a pressão do estado de referência é adotada como 1 atm, portanto $p^0 = 1$ atm), p_{H_2} e p_{NH_3} são as pressões parciais de hidrogênio e de amônia respectivamente, as quais na pressão atmosférica do forno podem ser expressadas pelos valores de % em volume divididos por 100.

A constante de equilíbrio do nitrogênio K_N é calculada em função da temperatura através da seguinte equação:

$$\ln K_N = \alpha_n + \frac{\beta_n}{T}$$

Equação 9

onde T é a temperatura dada em Kelvin, $\alpha_n = 13,955$ e $\beta_n = - 6498$ (conforme mostra tabela 2.4 a seguir, para o NH_3).

Tabela 2.4. Equilíbrio para as reações sólido-gás relativo a nitretação, nitrocarbonetação, cementação e carbonitretação [36].

Nome do Equilíbrio	Reação de Equilíbrio	K_N	α_n	β_n	Estado de referência
$N_2(s)$	$\frac{1}{2} N_2 \leftrightarrow [N]$	$\frac{a_{N,s}}{p_{N_2}^{1/2}} \cdot (p^0)^{1/2}$	0	0	Gás N_2 a 1 atm
$NH_3(s)$	$NH_3 \leftrightarrow [N] + \frac{3}{2} H_2$	$\frac{a_{N,s} \cdot p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}} \cdot (p^0)^{-1/2}$	13,955	-6498	Gás N_2 a 1 atm
$C_{Gr}(s)$	$C_{Gr} \leftrightarrow [C]$	$\frac{a_{C,s}}{a_{C,Gr}}$	0	0	Grafite a 1 atm
$CH_4(s)$	$CH_4 \leftrightarrow [C] + 2H_2$	$\frac{a_{C,s} \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \cdot (p^0)^{-1}$	12,856	-10492	Grafite a 1 atm

Para uma temperatura típica de um processo termoquímico ($>500^\circ C$) e pressão do gás de 1 atm, a reação 4 é fortemente deslocada para o lado direito, onde a quantidade de amônia em equilíbrio então se aproxima de zero, e a atividade do nitrogênio na mistura gasosa resultante será, no máximo, por volta de $a_N = 0,5$, como mostrado na figura 2.34.

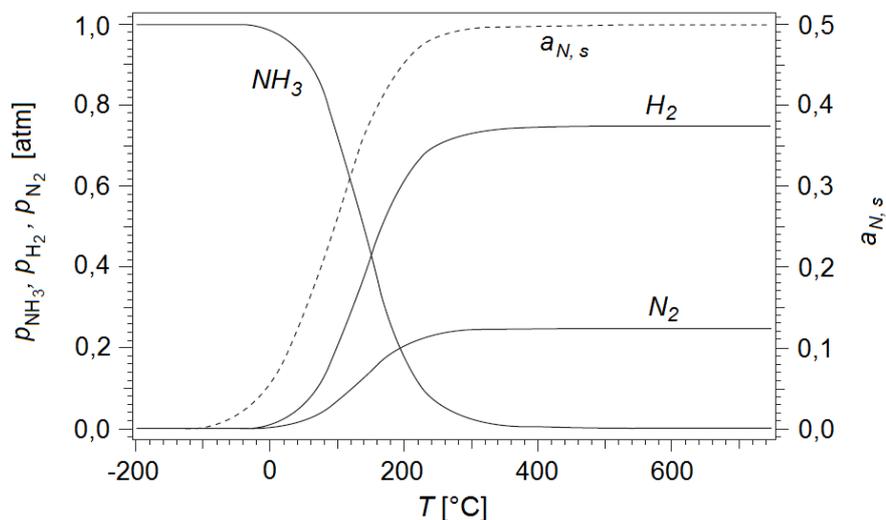


Figura 2.34 Atividade do nitrogênio, para uma pressão de 1 atm, em função da temperatura [36].

O efeito da nitretação sobre uma amostra pode ser determinado por meio do potencial de nitretação, calculado pela equação apresentada a seguir [16]:

$$r_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$$

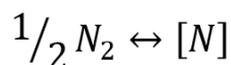
Equação 10

Este potencial de nitretação (r_N) é geralmente utilizado para descrever qual a capacidade de realização da nitretação de uma certa atmosfera gasosa que contém amônia.

Valores elevados de r_N , promovem maiores concentrações de nitrogênio na superfície, enquanto que baixos valores favorecem o desenvolvimento de uma camada superficial sem a presença da camada composta, principalmente nos aços de alta-liga [16].

a.2. Nitrogênio transferido pelo gás Nitrogênio (N₂)

A molécula do gás nitrogênio pode interagir com a fase sólida M (por exemplo Fe) e assim transferir nitrogênio atômico a partir da fase gasosa para a superfície do sólido, e vice-versa [36]:



Reação 5

A constante de equilíbrio para a reação 5, em equilíbrio, é:

$$k_N = \frac{a_N}{p_{N_2}^{1/2}} \cdot (p^0)^{1/2}$$

Equação 11

onde a_N é a atividade de nitrogênio, sob as condições determinadas de pressão e temperatura, p_{N_2} é a pressão parcial de nitrogênio, e p^0 a pressão do estado de referência (normalmente a pressão do estado de referência é adotada como 1 atm, portanto $p^0 = 1 \text{ atm}$).

Sendo assim:

$$a_N = k_N \cdot p_{N_2}^{1/2}$$

Equação 12

A constante de equilíbrio k_N para o gás N_2 é independente da temperatura, portanto o seu valor é igual a 1 (conforme mostra tabela 2.4 com α_N e β_N iguais a 0). Ou seja:

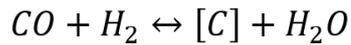
$$k_N = 1$$

Nas atmosferas de nitretação, nitrocarbonetação e carbonitretação, existe uma diferença na atividade do nitrogênio para cada gás utilizado. Os gases amônia e cianeto de hidrogênio promovem maiores valores da atividade do nitrogênio, enquanto que o uso do gás nitrogênio promoverá menor valor da atividade do nitrogênio sobre a superfície da amostra [36].

b. Transferência de Carbono

b.1. Carbono transferido pelo Monóxido de Carbono (CO)

No processo de nitrocarbonetação, carbono é transferido à superfície da amostra simultaneamente com nitrogênio, sendo que uma das reações possíveis para formação do carbono é a reação entre o monóxido de carbono e o hidrogênio [16].



Reação 6

A atividade do carbono é obtida da mesma maneira que a atividade do nitrogênio, conforme mostra a equação a seguir:

$$a_C = k_C \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}} \cdot (p^0)^{-1}$$

Equação 13

onde a_C é a atividade de carbono imposta pela reação do CO; p_{CO} , p_{H_2} e p_{H_2O} são as pressões parciais do monóxido de carbono, hidrogênio e da água respectivamente e $p^0 = 1\text{atm}$. O valor de k_C também é função da temperatura, e dada através da seguinte equação:

$$\log K_C = -1,613 + \frac{1731}{T}$$

Equação 14

onde T é a temperatura dada em Kelvin.

A presença de carbono durante a nitrocarbonetação estabiliza a fase épsilon (ϵ), conforme afirma BELL [57]. Desta forma, a sua formação ocorre em uma atividade de nitrogênio mais baixa do que seria se houvesse a ausência de carbono.

O gráfico da figura 2.35 apresenta uma relação entre as atividades de nitrogênio e carbono na atmosfera de nitrocarbonetação composta por $NH_3 / N_2 / CO_2 / H_2$, com a estrutura formada da camada composta, para uma temperatura de 570°C . É possível verificar, por exemplo, que é impossível a formação de uma camada composta monofásica de fase ϵ , nos aços de baixo carbono, se a atmosfera não conter carbono [16].

Pode-se observar também, na tabela 2.5, que se preciso, a atividade do carbono pode ser abaixada simplesmente misturando ar na atmosfera do plasma.

Portanto, a presença do oxigênio é indesejada quando se busca a formação de uma camada nitrocarbonetada formada especialmente pela fase ε .

b.2. Carbono transferido por gases hidrocarbonetos (CH₄)

A maioria das atmosferas de nitrocarbonetação, cementação e carbonitretação contém maior ou menor quantidade de metano (CH₄). Ele pode ser considerado um resíduo oriundo de um outro processo utilizado, ou o resultado da adição de gases para o controle da atividade do carbono.

O gás metano pode transferir carbono para um sólido, através da seguinte reação:



Reação 7

A constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_C = \frac{a_C \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \cdot (p^0)^{-1}$$

Equação 15

onde a_C é a atividade de carbono imposta pela reação do CH₄; p_{H_2} e p_{CH_4} são as pressões parciais do hidrogênio e metano respectivamente; e p^0 a pressão do estado de referência (igual a 1 atm).

Portanto, isolando a atividade do carbono para a reação do CH₄, e considerando $p^0 = 1$ atm, tem-se:

$$a_C = K_C \cdot \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$

Equação 16

A dependência da temperatura para a constante de equilíbrio K_C , da reação 7 é dada por:

$$\ln K_C = \alpha_n + \frac{\beta_n}{T}$$

Equação 17

sendo os valores de $\alpha_n = 12,856$ e $\beta_n = - 10492$ fornecidos pela tabela 2.4.

E o potencial de cementação, com a unidade de [pressão⁻¹], para a reação sólido-gás é dada por:

$$r_C = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$

Equação 18

Além disso, o fluxo de nitrogênio e carbono do gás para a superfície do aço é proporcional as diferenças de concentração entre a própria superfície da amostra e o gás, e são dadas pelas equações 19 e 20 a seguir [16]:

$$\frac{dm_N}{dt} = K_1 [c_{N(gas)} - c_{N(sup)}]$$

Equação 19

$$\frac{dm_C}{dt} = K_2 [c_{C(gas)} - c_{C(sup)}]$$

Equação 20

onde “ m ” é a massa; “ t ” significa tempo; “ c ” é concentração por unidade de volume; k_1 e k_2 são os coeficientes da taxa de reação (por conveniência são utilizadas as concentrações c_N e c_C ao invés das atividades a_N e a_C).

Uma série de experimentos de nitrocarbonetação a 575°C, com variação sistemática das atividades de nitrogênio (a_N) e do carbono (a_C), mostraram que após o desenvolvimento inicial de cementita na superfície, os valores das

respectivas atividades influenciam diretamente na evolução da microestrutura da camada composta [58].

Para uma atividade de carbono abaixo da atividade crítica deste elemento para estabilização da cementita na ferrita ($a_C < 2,16$ para 575°C), pode-se afirmar que quanto maior o valor da atividade de nitrogênio (a_N), mais cedo as fases ε e γ' se desenvolvem, e menor é a quantidade do nitreto de fase γ' na camada composta após uma nitrocarbonetação prolongada (figura 2.36).

Além disso, mesmo para uma atividade de carbono (a_C) relativamente elevada (mas ainda menor que 2,16), uma alta atividade de nitrogênio (a_N) conduz ao desenvolvimento de uma estrutura formada por duas camadas, sendo uma camada de fase ε sobre uma camada de fase γ' (figura 2.37) [58].

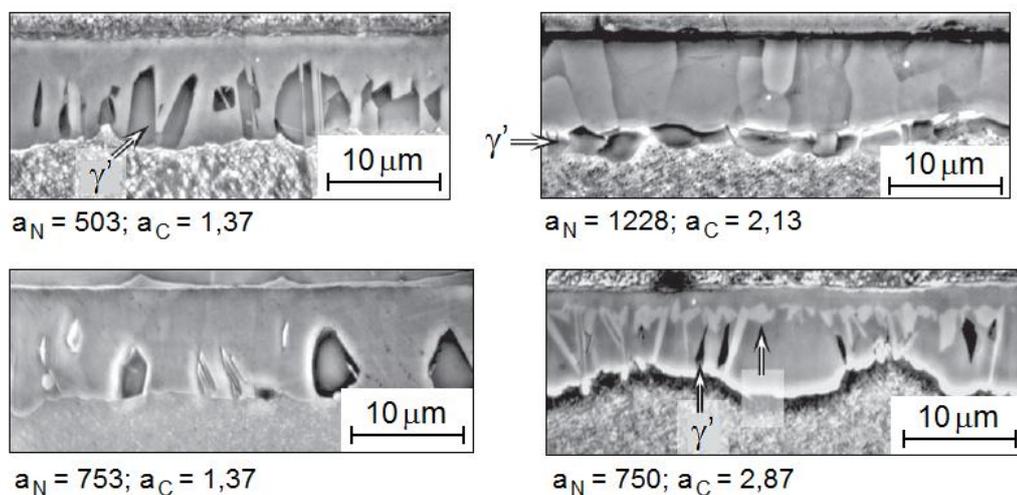


Figura 2.36. Morfologia da camada composta após 120 minutos de nitrocarbonetação para combinações indicadas de a_N e a_C [58].

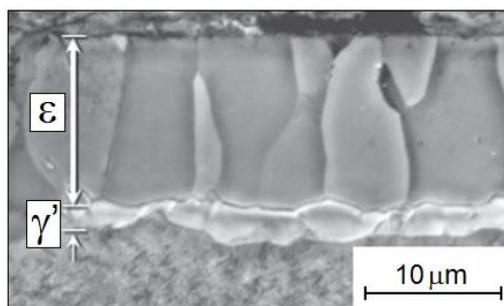


Figura 2.37. Micrografia de uma amostra nitrocarbonetada a 575°C com $a_N = 1228$ e $a_C = 2,23$. [58].

c. A importância da presença do gás H₂

A presença do gás H₂ dentro da mistura gasosa de nitrocarbonetação, tem como principal objetivo funcionar como um efeito tampão para as espécies que provocam a oxidação.

Efetivamente a presença do gás H₂ previne a oxidação ou a descarbonetação da amostra, uma vez que dentro dos fornos de tratamentos térmicos sempre haverá a presença, ou traços, de O₂, H₂O e CO₂, os quais funcionam como elementos oxidantes [36].

2.4.8. O EFEITO DO CARBONO NO SUBSTRATO, NO DESENVOLVIMENTO DA CAMADA COMPOSTA

MITTEMEIJER et al. [29] estudaram o efeito da presença de carbono em uma liga Fe-C, no desenvolvimento da camada composta durante o processo de nitretação gasosa.

A figura 2.38 apresentada a seguir mostra as micrografias de duas amostras nitretadas, sendo uma de ferro puro e outra de Fe-C. As amostras foram nitretadas sob condições idênticas, ou seja, mesmo tempo, temperatura e composição da mistura gasosa [59].

É possível notar que a presença do carbono no substrato da amostra, leva a formação de uma interface mais regular entre as camadas ϵ e γ' , e ao desenvolvimento de porosidade ao longo dos contornos de grãos da camada de fase ϵ [29]. A presença do carbono aumenta a força motriz para a formação de N₂, facilitando a nucleação de poros, e a interface uniforme é causada devido ao fluxo interno de átomos de N (internamente) e C (externamente em desenvolvimento do metano).

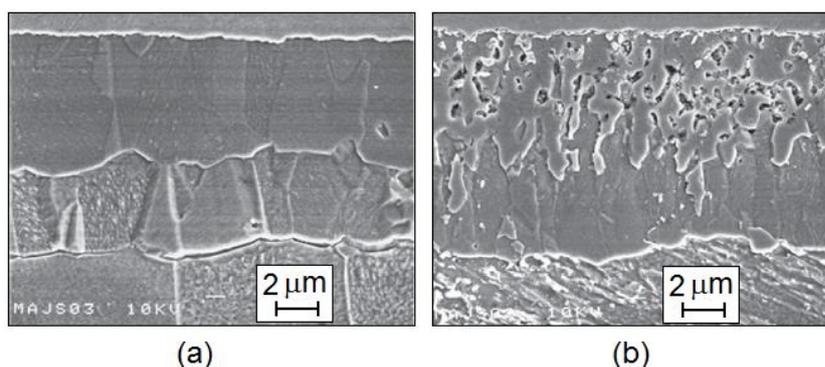


Figura 2.38. Micrografia das amostras nitretadas: (a) Fe; (b) Fe - 0,4C a $T = 460^{\circ}\text{C}$ e $r_N = 6,6 \text{ atm}^{-1/2}$ para $t = 65\text{h}$ [59].

Os perfis de composição das amostras (figura 2.39), indicam que o elemento carbono desapareceu completamente na camada composta. A maior estabilidade termodinâmica dos nitretos em relação aos carbonetos explicam a alta concentração de nitrogênio na região, com o total desaparecimento do elemento carbono [29].

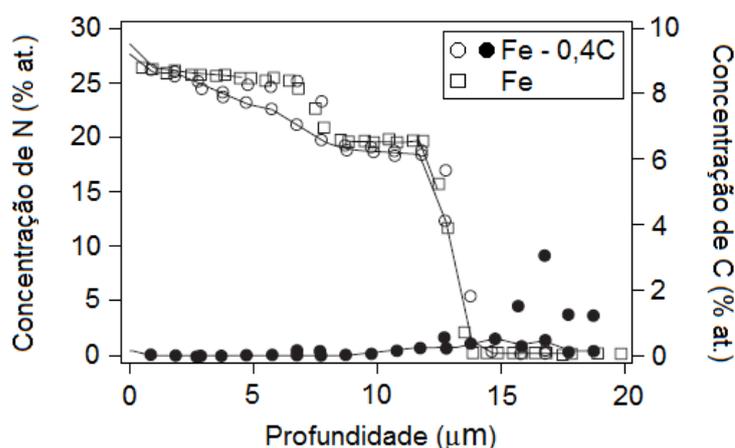


Figura 2.39. Perfis de composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal dos dois tipos de amostras, Fe e Fe-0,4C. Simbologia branca representa o elemento nitrogênio, e a simbologia preta o elemento carbono. [59].

WU et al. [60] investigaram, dentre outras análises, o perfil da concentração de carbono e nitrogênio em amostras de aço inoxidável AISI 316L nitrocarbonetadas a 440°C .

O gráfico da figura 2.40 apresenta este perfil, onde é possível verificar que próximo à superfície da camada endurecida, há a presença de grande concentração de nitrogênio, com baixa concentração de carbono. Ao longo da seção transversal a concentração de nitrogênio diminui e a de carbono aumenta, com posterior queda. Ao atingir o substrato da amostra, ambas as concentrações ficam próximas de zero.

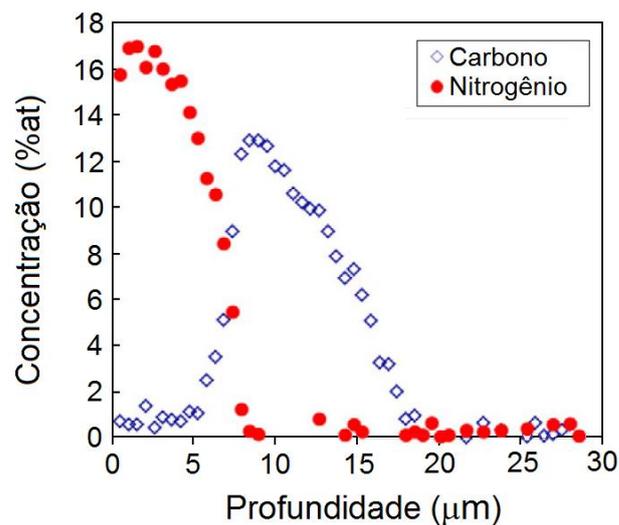


Figura 2.40. Perfis de profundidade da concentração de nitrogênio e carbono após nitrocarbonetação [60].

2.4.9. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O fator temperatura, no processo de nitrocarbonetação, é uma variável decisiva quanto à definição da profundidade da camada, sendo que sua espessura aumenta com o aumento da temperatura, chegando a um máximo em 580°C [61].

De acordo com LEPPANEN e JONSSON [61], em temperaturas baixas a camada é fina, devido à baixa taxa de difusão do nitrogênio. Em temperaturas mais elevadas, a espessura também é pequena devida ao decréscimo do potencial de nitretação, r_N , com consequência redução da dureza da camada.

A figura 2.41 a seguir, apresenta o comportamento da variação da espessura da camada branca em função da temperatura de tratamento.

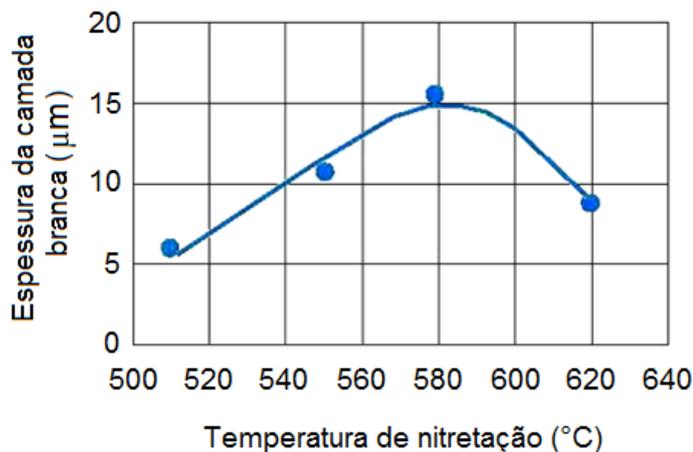


Figura 2.41. Variação da espessura da camada com a temperatura de nitretação [61].

HEYDARZADEH SOHI et al. [38] estudaram o comportamento de desgaste do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma em diferentes temperaturas de tratamentos, 530°C, 570°C e 630°C por 5 horas em uma atmosfera de 80 vol%N₂, 17 vol%H₂ e 3 vol%CO₂. Foram utilizadas, para caracterizar as camadas formadas, a análise de desgaste, as técnicas de DRX e MEV, e medições de microdureza.

Os autores identificaram que a espessura da camada aumenta com o aumento da temperatura de nitrocarbonetação, devido a temperatura estar diretamente relacionada com o processo de difusão dos elementos. Os resultados podem ser avaliados através da tabela 2.6.

Tabela 2.6. Efeito da temperatura de nitrocarbonetação a plasma, na espessura da camada composta e na rugosidade superficial [38].

Temperatura de nitrocarbonetação (°C)	Voltagem aplicada (V)	Espessura da camada composta (µm)	Rugosidade da superfície (µm)
Não tratada	-	-	0,050
530°C	720	10,39	0,184
570°C	800	14,95	0,260
630°C	850	18,50	0,321

Os valores de dureza superficial das amostras nitrocarbonetadas em diferentes temperaturas são listadas na tabela 2.7. Os resultados indicam que a maior dureza superficial foi alcançada para a amostra que foi nitrocarbonetada a 570°C, devido a maior quantidade de fase ϵ formada para esta temperatura. A fase ϵ apresenta estrutura cristalina HC e sua dureza é maior que a dureza da fase γ' (CFC).

Tabela 2.7. Efeito da temperatura de nitrocarbonetação a plasma na dureza superficial e volume de desgaste [38].

Temperatura de nitrocarbonetação (°C)	Dureza superficial (HV 0,025)	Volume de desgaste (mm ³)
Não tratada	410	0,85165
530°C	669	0,19226
570°C	801	0,15962
630°C	724	0,44530

Com relação às análises de raios X, os autores mostraram que as camadas compostas formadas a 530, 570 e 630°C, consistem das fases ϵ e γ' (figura 2.42) [38]. Em particular para a temperatura de 570°C, a camada composta é constituída principalmente de fase ϵ com somente traços da fase γ' , enquanto que a temperatura de 630°C, esta camada é constituída principalmente pela fase γ' .

De acordo com o diagrama de fase ternário Fe-C-N, a nitrocarbonetação a 630°C produz uma camada composta monofásica ϵ , mas durante um resfriamento lento a fase ϵ se transforma em γ' e portanto, em temperatura ambiente, a camada composta consiste de ambas as fases ϵ e γ' .

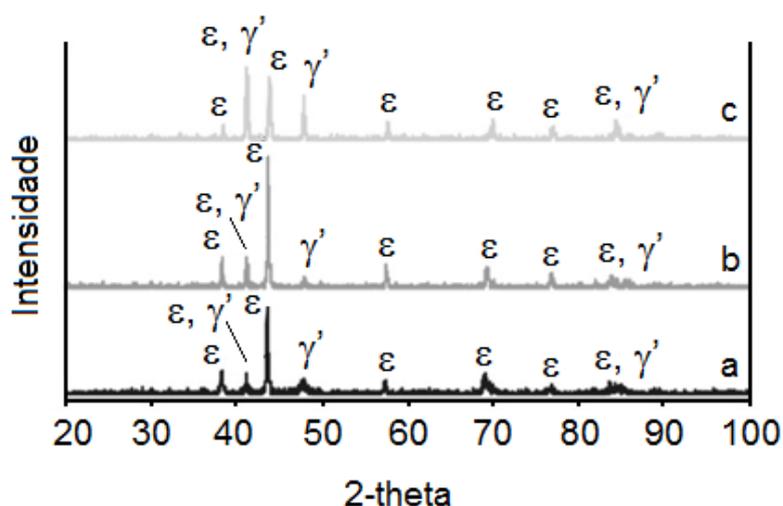


Figura 2.42. Difractogramas de raios X para amostras nitrocarbonetadas em: a) 530°C, b) 570°C e c) 630°C [38].

Empregando-se o teste de desgaste, HEYDARZADEH SOHI et al. [38] concluíram que a amostra nitrocarbonetada a 570°C apresentou o melhor resultado (figura 2.43), justamente por apresentar uma camada composta com grande quantidade da fase ϵ e somente traços da fase γ' .

A presença de ambas as fases ϵ e γ' , com estruturas cristalinas diferentes, leva ao enfraquecimento dos contornos de interface, e a presença de tensões internas resultantes da incompatibilidade das características de crescimento das fases [62-64].

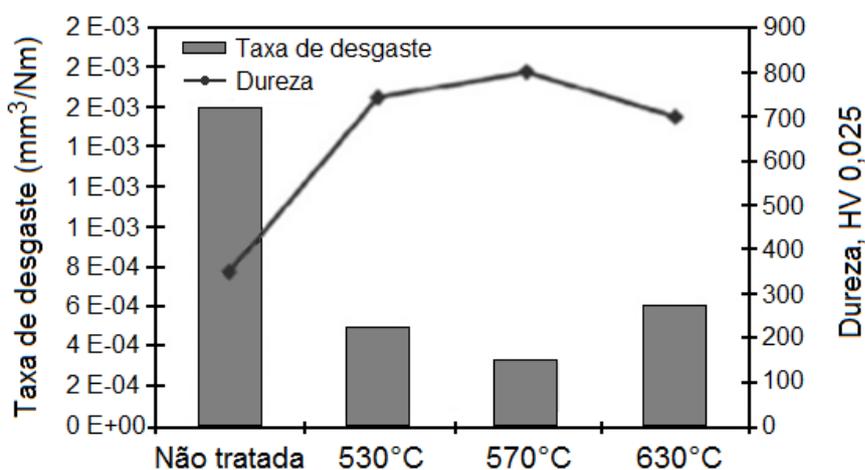


Figura 2.43. Taxa de desgaste e dureza superficial de amostra não tratada e amostras nitrocarbonetadas a plasma [38].

ANJOS et al. [65] também estudaram o efeito da temperatura e do tempo de nitrocarbonetação a plasma na definição da microestrutura e propriedades mecânicas das camadas formadas, em amostras de aço inoxidável martensítico AISI 420 (sistema ternário de Fe-Cr-C). Utilizaram para tanto uma mistura gasosa de 71%N₂ + 18%H₂ + 10%Ar + 1%CH₄, temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, e tempos de 2, 4, 6 e 12 horas. Concluíram que as espessuras das camadas compostas foram maiores para maiores temperaturas, como pode ser visualizada nas micrografias das amostras na figura 2.44 a seguir.

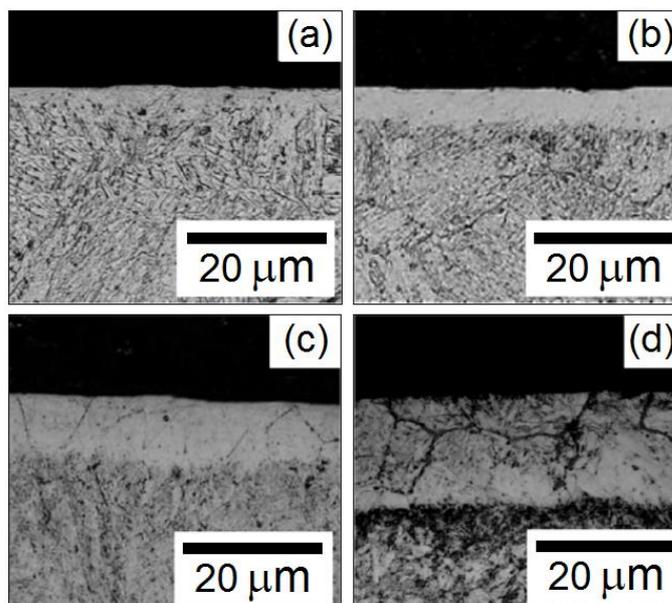


Figura 2.44. Micrografia da seção transversal das amostras nitrocarbonetadas a) 300°C – espessura de 3,7μm; b) 350°C – espessura de 7,5μm; c) 400°C – espessura de 12,0μm; d) 450°C – espessura de 22,7μm [65].

Com relação à dureza superficial, os autores concluíram, através da figura 2.45, que a amostra tratada a 300°C apresentou a menor dureza devido a pequena espessura de camada formada, como consequência da baixa difusividade de carbono e nitrogênio nesta temperatura [65]. Também concluíram que a amostra tratada a 400°C apresentou a maior dureza devido principalmente a presença das fases ϵ -Fe₂₋₃(N,C) e Fe₃C na camada composta.

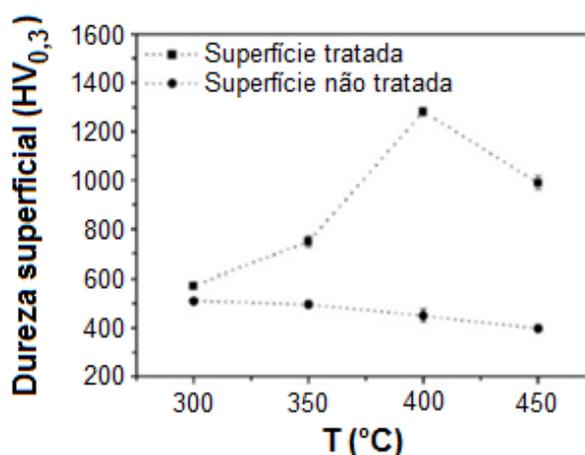


Figura 2.45. Dureza das amostras não tratada e tratadas a 300°C, 350°C, 400°C e 450°C durante 4 horas [65].

ÇELIK et al. [66] estudaram a nitrocarbonetação a plasma no aço AISI 1020 sob diferentes temperaturas, para avaliação das propriedades mecânica e tribológicas do material. Os resultados de microdureza superficial e espessura das camadas compostas e de difusão são apresentados na tabela 2.8 a seguir.

Tabela 2.8. Resultados experimentais após a nitrocarbonetação a plasma [66].

Parâmetros de processo		Resultados experimentais		
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Dureza superficial (HV _{0,05})	Camada composta (µm)	Zona de difusão (µm)
500	4	250 - 290	12 - 14	120 - 140
570	4	370 - 410	17 - 20	130 - 150
640	4	360 - 400	18 - 20	190 - 210

Os autores concluíram que para uma mesma composição gasosa e mesmo tempo de nitrocarbonetação, a espessura da camada aumentou com o aumento da temperatura [66], assim como relatou KUSMANOV et al. [67]. A dureza superficial também foi maior para maiores temperaturas, justamente pela maior intensidade da fase ϵ -Fe₂₋₃(N,C) e menor intensidade da fase γ' , conforme identificado na análise de raios X (figura 2.46).

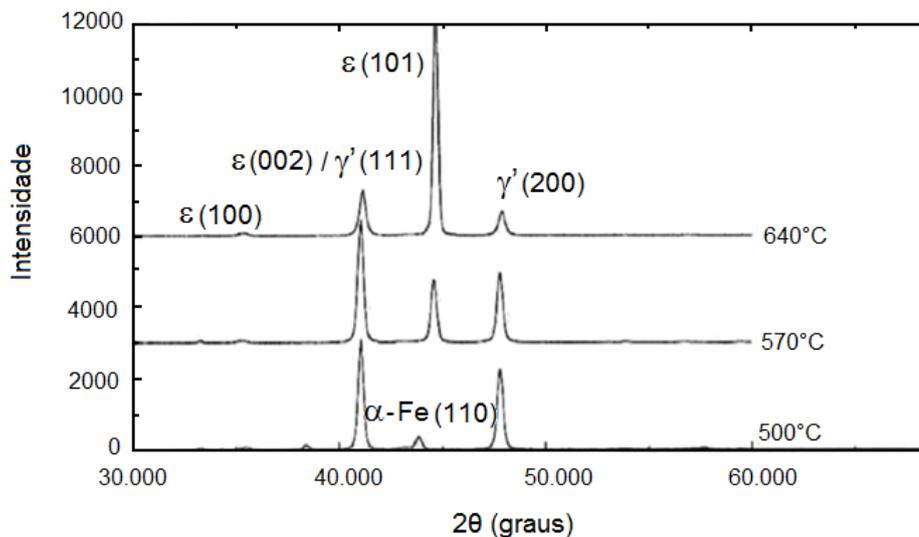


Figura 2.46. Difratoformas de raios X das amostras nitrocarbonetadas em diferentes temperaturas [66].

LEE [68] estudou o efeito das baixas temperaturas de processamento, nas características da camada superficial formada na nitrocarbonetação a plasma do aço inoxidável AISI 204Cu.

Para tanto, amostras com a composição indicada na tabela 2.9, foram introduzidas no reator a plasma, tratadas durante o tempo de 15 horas, variando-se a temperatura de 300°C a 460°C, com a presença de uma mistura gasosa de 25% vol. N₂, 75% vol. H₂ e 5% vol. CH₄.

Tabela 2.9. Composição química do aço AISI 204Cu (% fração em massa) [68].

Fe	C	Mn	Cr	Ni	Mo
Bal.	0,034	8,3	16,03	1,78	0,12
Si	Cu	N	P	S	
0,34	2,01	0,15	0,031	0,0022	

A figura 2.47 ilustra a espessura e a dureza superficial da camada nitrocarbonetada formada em função da temperatura de tratamento e para o tempo fixo de 15 horas.

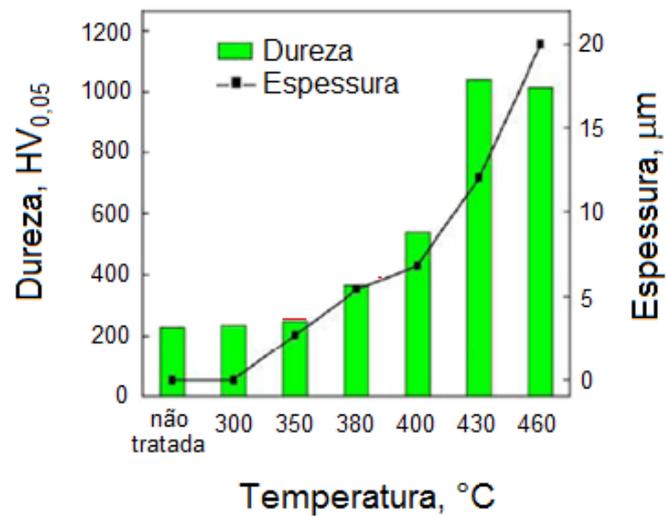


Figura 2.47. Espessura e dureza superficial das camadas nitrocarbonetadas formadas no aço inoxidável AISI 204Cu para várias temperaturas de processo [68].

LEE [68] concluiu que a espessura da camada endurecida aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, a qual também pode ser avaliada através das micrografias apresentadas na figura 2.48.

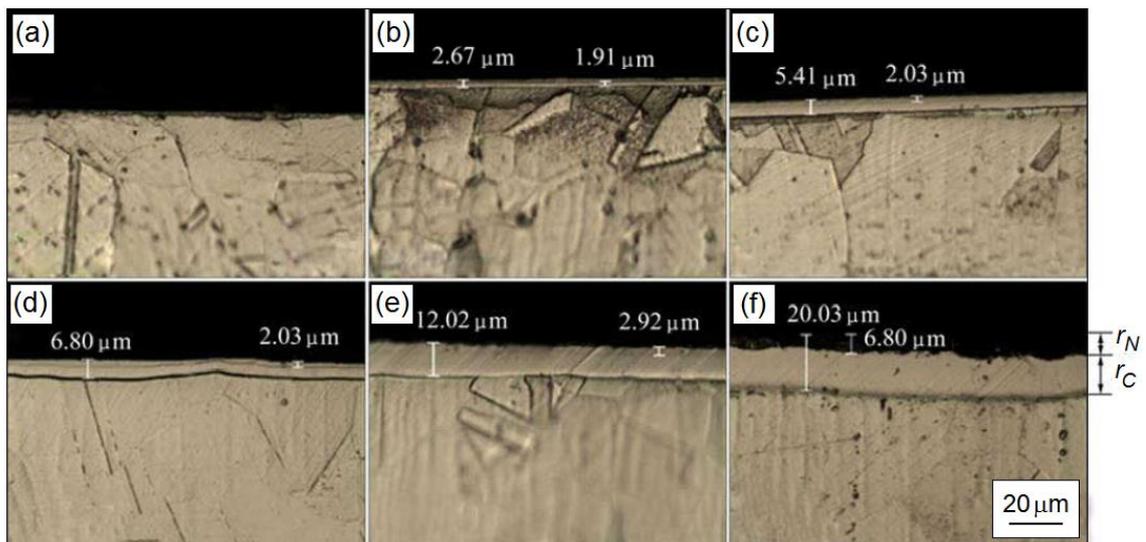


Figura 2.48. Micrografias da seção transversal das camadas nitrocarbonetadas formadas no aço inoxidável AISI 204Cu para várias temperaturas de processamento: (a) 300°C; (b) 350°C; (c) 380°C; (d) 400°C; (e) 430°C; (f) 460°C [68].

A dureza superficial da camada aumenta na mesma proporção em que se aumenta a espessura da camada formada, uma vez que quanto mais espessa a camada nitrocarbonetada, maior a supersaturação com nitrogênio e carbono e menos significativa a influência do material do substrato nos resultados de dureza, devido à alta carga aplicada durante as medições de dureza [68].

A incorporação de átomos intersticiais, tais como os átomos de nitrogênio e de carbono, no aço de estrutura cúbica de face centrada, causa expansão e distorção de rede, levando ao aparecimento de tensões internas com restrição de movimento de discordâncias. O resultado disto é o aumento da dureza superficial, chegando a um valor máximo de $HV_{0,05}$ 1000, considerada aproximadamente 4 vezes maior que o material não tratado ($HV_{0,05}$ 230) [68].

FATTAH e MAHBOUBI [46] estudaram o aço de baixa liga AISI4140 nitrocarbonetado a plasma, utilizando uma mistura gasosa de 85%N₂, 12%H₂ e 3%CO₂, com um tempo fixo de 5 horas, e variando a temperatura de tratamento de 520°C a 620°C, para avaliação do efeito da temperatura de tratamento nas propriedades de dureza, corrosão e microestrutura do aço nitrocarbonetado.

Com relação a microestrutura, a figura 2.49 a seguir apresenta a micrografia da seção transversal das espécies nitrocarbonetadas, onde os resultados revelam que a espessura da camada composta é afetada pela temperatura de tratamento.

O aumento da espessura da camada composta, com o aumento da temperatura de tratamento de 520°C para 620°C, é atribuído a maior quantidade de interação entre átomos do aço e os átomos de nitrogênio e carbono altamente reativos no plasma próximo da superfície, bem como pela maior difusão de átomos de nitrogênio e carbono através da camada composta para temperaturas maiores de tratamento [69, 70].

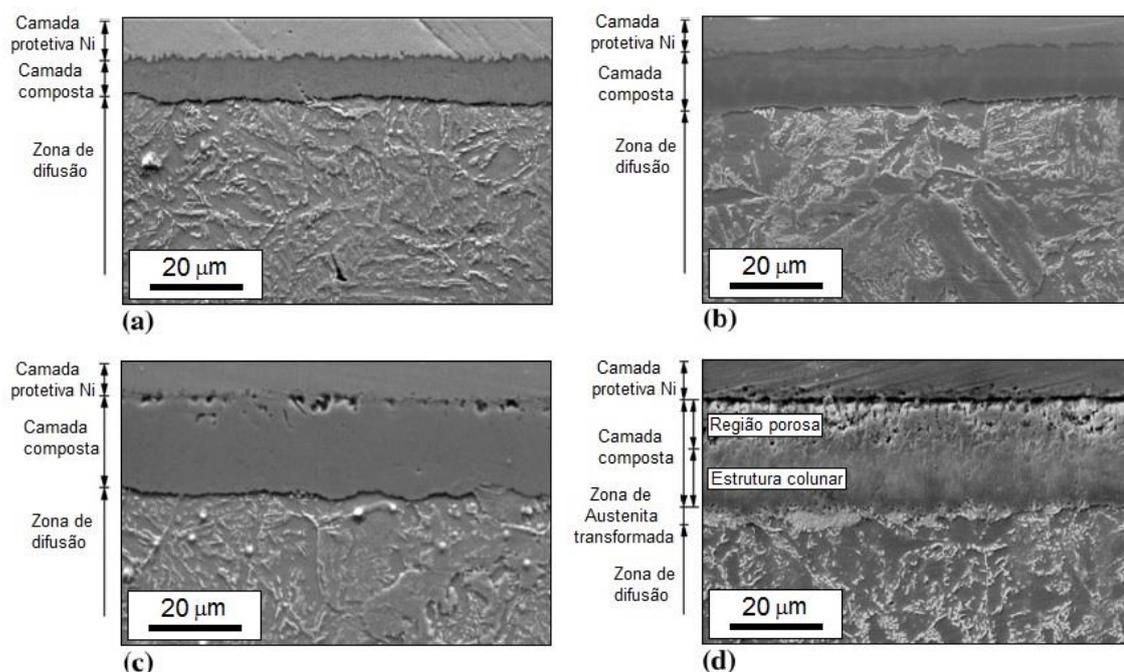


Figura 2.49. Imagens MEV da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma em (a) 520°C, (b) 545°C, (c) 570°C, e (d) 620°C [46].

Pode ser visto ainda na figura 2.49 (2.49a, 2.49b e 2.49c) que a microestrutura das amostras nitrocarbonetadas em temperaturas abaixo de 570°C é composta de uma camada composta e uma zona de difusão. Contudo para a nitrocarbonetação realizada em 620°C, há a presença de 3 zonas diferentes: uma camada composta, uma zona de difusão, e uma fina e não contínua zona de austenita transformada entre a camada composta e a zona de difusão (figura 2.49d).

Para a espécie tratada a 620°C, é possível visualizar que a camada composta consiste de duas sub-camadas, sendo uma camada porosa no topo da camada composta, devido ao acúmulo e recombinação de átomos de nitrogênio nos contornos de grãos [63], e uma camada de estrutura de padrão colunar na parte interna desta, conforme ilustra a figura 2.50.

Uma vez que as amostras foram resfriadas lentamente na câmara, a área branca na figura 2.49d e a área escura na figura 2.50, entre a camada composta e a zona de difusão, é a região de austenita transformada em braunita.

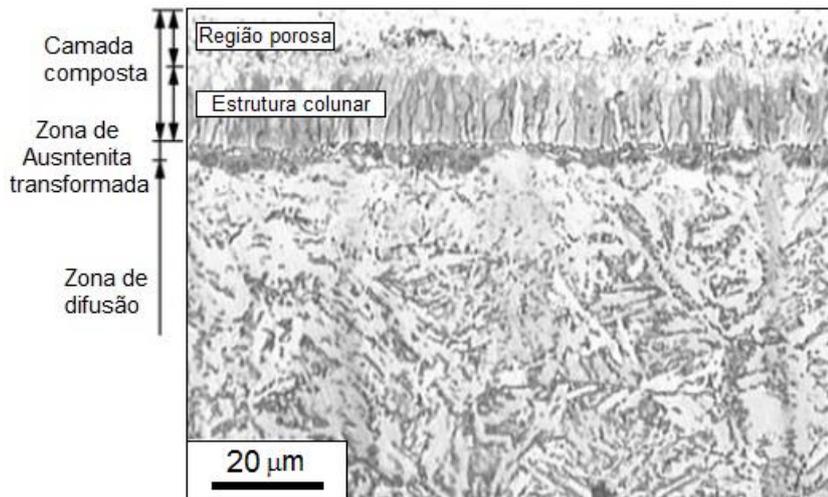


Figura 2.50. Micrografia ótica da seção transversal do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma em 620°C [46].

FATTAH e MAHBOUBI [46] mostram ainda, através da figura 2.51, os padrões de raio-X para diferentes profundidades da camada formada a 620°C. Os resultados revelam que a parte superior da camada composta (parte porosa) é composta principalmente pela fase ϵ , e a parte inferior da camada composta, que apresenta uma estrutura padrão colunar (profundidade de 15 μm a partir da superfície) é uma mistura de fases ϵ e γ' .

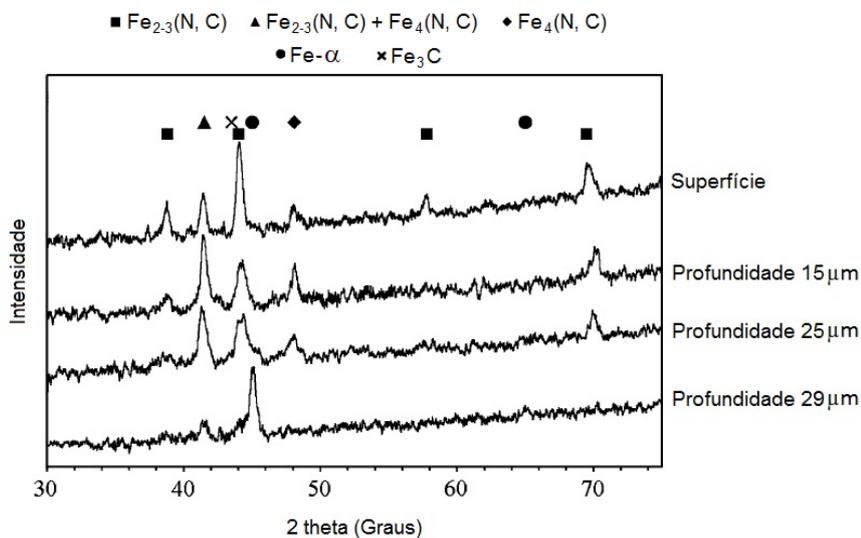


Figura 2.51. Resultados da análise de raio-X do aço AISI4140 nitrocarbonetado a 620°C, para diferentes profundidades da camada composta [46].

A estrutura padrão colunar e a redução da fase ϵ na camada de padrão colunar, em comparação com a parte superior da camada composta, estão relacionados com a formação de uma fase ϵ de baixo teor de nitrogênio durante a nitrocarbonetação em alta temperatura, que tende a se decompor nas fases γ' e ϵ durante o resfriamento lento das amostras [62].

ZHANG et al. [71] estudaram a variação de temperatura (460°C a 540°C) na nitrocarbonetação a plasma do aço M50NiL, com o intuito de obter as melhores propriedades tribológicas e mecânicas no material.

Concluíram, através das figuras 2.52 e 2.53, que a espessura da camada superficial endurecida aumenta com o aumento da temperatura de processo. A figura 2.52 ainda mostra que a profundidade da camada endurecida foi obtida através de dois métodos distintos. O primeiro através do método metalográfico, e o segundo através da medição da microdureza ao longo da seção transversal da camada. A diferença nos valores encontrados através dos dois métodos mostra a existência de uma zona de difusão espessa abaixo da camada composta formada, que foi observada somente no método de medição da microdureza.

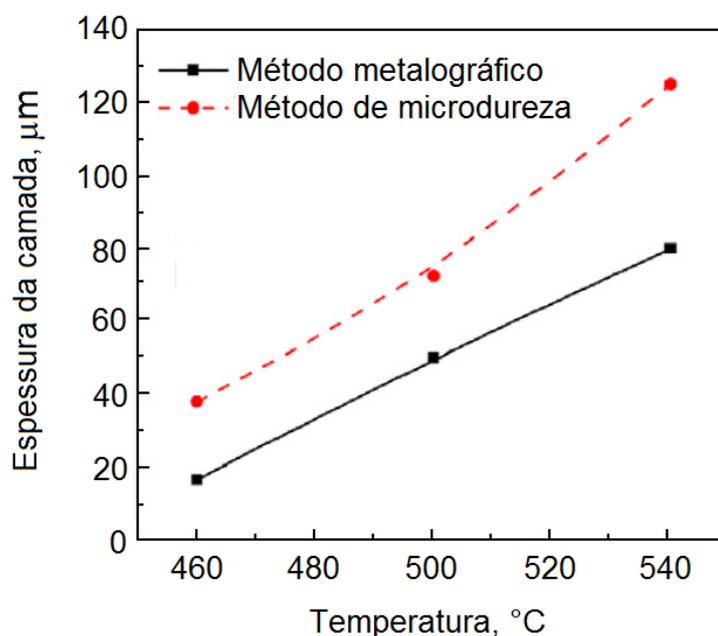


Figura 2.52. Variações na profundidade da camada superficial com as temperaturas de nitrocarbonetação [71].

A figura 2.53 ainda mostra os perfis de microdureza das amostras tratadas a 460°C, 500°C e 540°C. É possível observar uma melhoria integral da dureza na camada nitrocarbonetada ao longo do perfil, com o aumento da temperatura de nitrocarbonetação. O aumento da dureza, com o aumento da temperatura, está relacionado com a presença de uma maior proporção de carbonitreto nas maiores temperaturas [71].

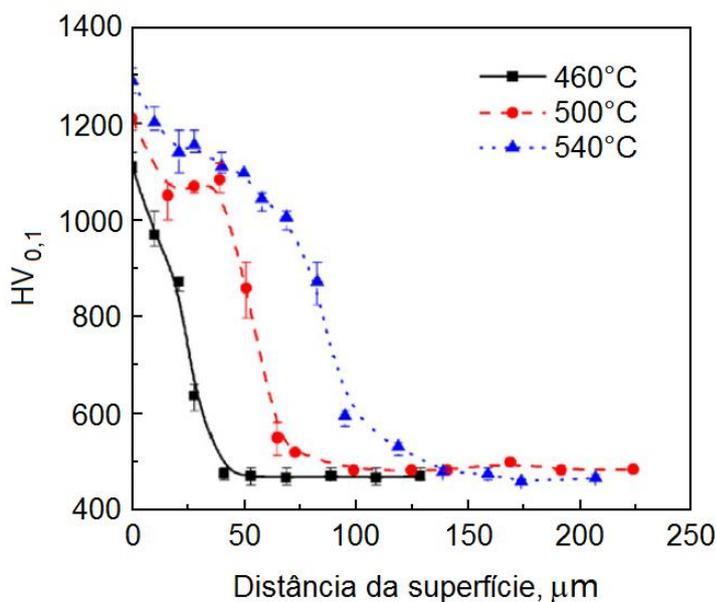


Figura 2.53. Perfis de microdureza da camada do aço M50NiL nitrocarbonetado a plasma [71].

Para BAYRAK et al. [72] que estudaram a liga de aço carbono forjado nitrocarbonetado a plasma, em uma mistura gasosa de 10% CO₂ + 20% N₂ + 70% H₂, com uma pressão de 500Pa, e nas temperaturas de 400, 500 e 600°C por 2h, concluíram que a microdureza da camada endurecida aumenta com o aumento da temperatura de processo, e é considerado o dobro da dureza se comparada com a amostra não tratada, como ilustra a figura 2.54.

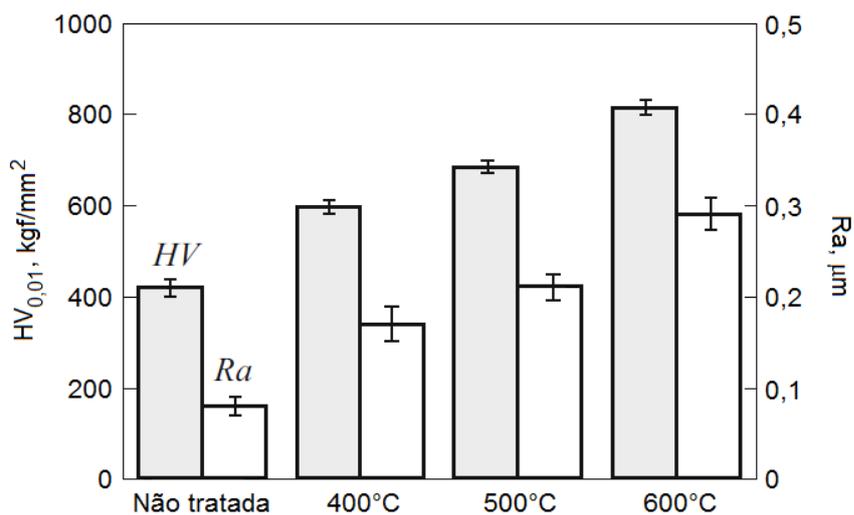


Figura 2.54. Microdureza HV e rugosidade superficial Ra da liga Co-Cr-Mo no estado inicial (sem tratamento) e na condição após nitrocarbonetação em 400, 500 e 600°C [72].

BAYRAK et al. [72] também apresentam os perfis de microdureza na figura 2.55 a seguir, onde é possível verificar que o aumento da temperatura de nitrocarbonetação aumentou a espessura da camada endurecida.

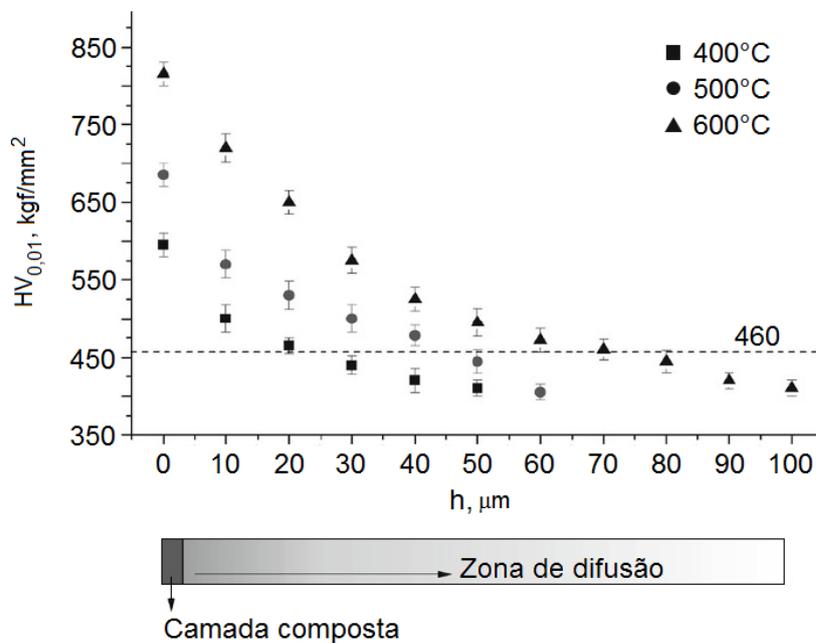


Figura 2.55. Perfis de microdureza da liga Co-Cr-Mo após nitrocarbonetação em 400°C, 500°C e 600°C [72].

Para BAYRAK et al. [72] ainda, o aumento da temperatura de nitrocarbonetação é responsável pelo aumento nos valores do coeficiente de fricção e na resistência ao desgaste das amostras, como pode ser visto na figura 2.56 a seguir.

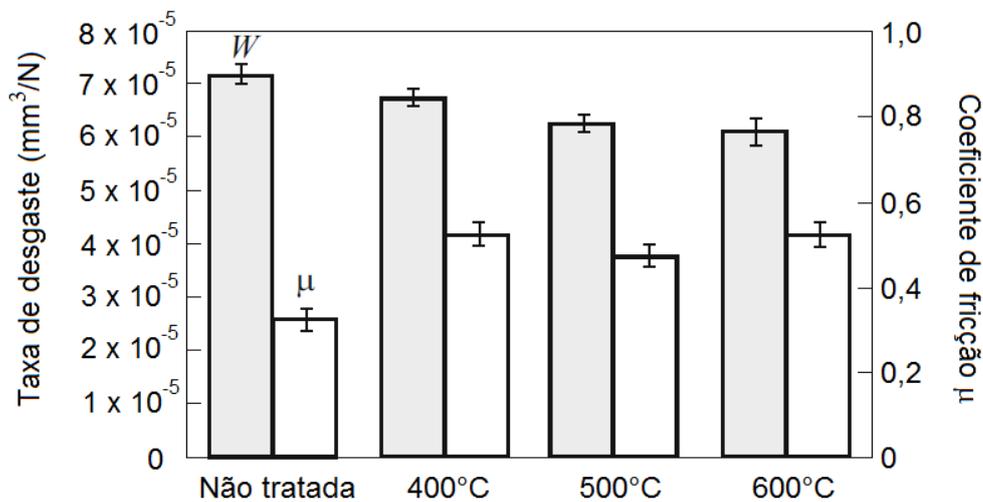


Figura 2.56. Taxa de desgaste e coeficiente de fricção de amostras na condição não tratada e após nitrocarbonetação a 400°C, 500°C e 600°C [72].

De acordo com ALPHONSA et al. [73], que avaliaram o processo de nitrocarbonetação a plasma no aço inox A286 (AISI 660), em dois tempos distintos de processamento (4 e 8 horas) e quatro temperaturas diferentes (350, 400, 450 e 500°C), relataram que a temperatura escolhida para o processo influencia diretamente nos resultados de microdureza e espessura de camada superficial obtida. Os gráficos apresentados nas figuras 2.57 e 2.58 mostram que a espessura da camada endurecida e a microdureza superficial, aumentam com o aumento da temperatura de nitrocarbonetação.

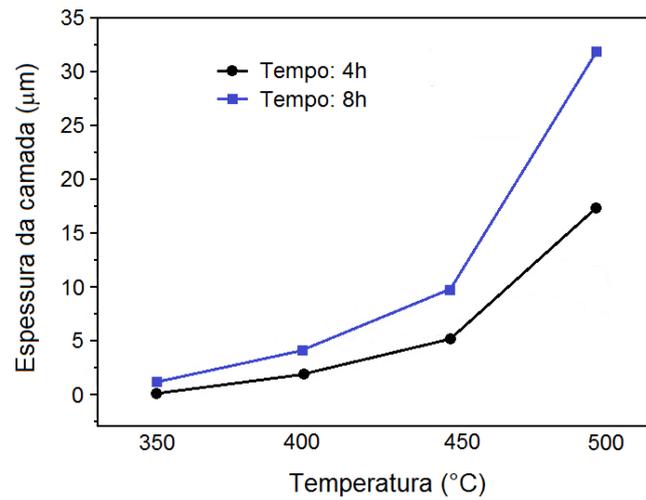


Figura 2.57. Espessuras das camadas nitrocarbonetadas a plasma das espécies tratadas em diferentes temperaturas, em 4 e 8 horas [73].

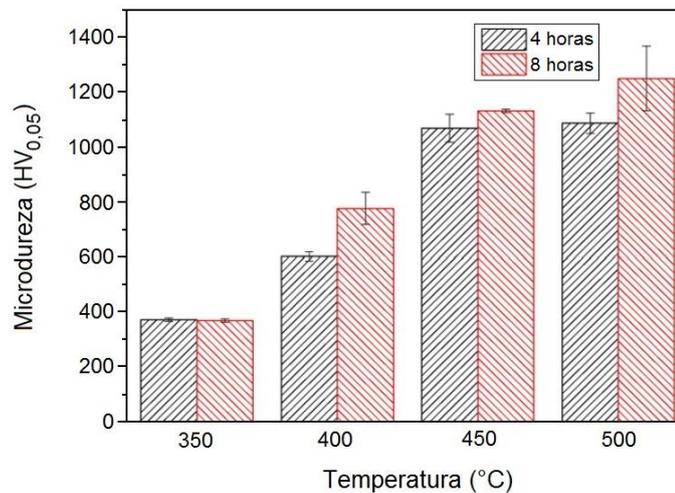


Figura 2.58. Valores de microdureza para amostras nitrocarbonetadas a plasma em várias temperaturas, em 4 e 8 horas [73].

Já para FATTAH e MAHBOUBI [46], a dureza superficial diminui com o aumento da temperatura de nitrocarbonetação, conforme pode ser observado na figura 2.59 a seguir.

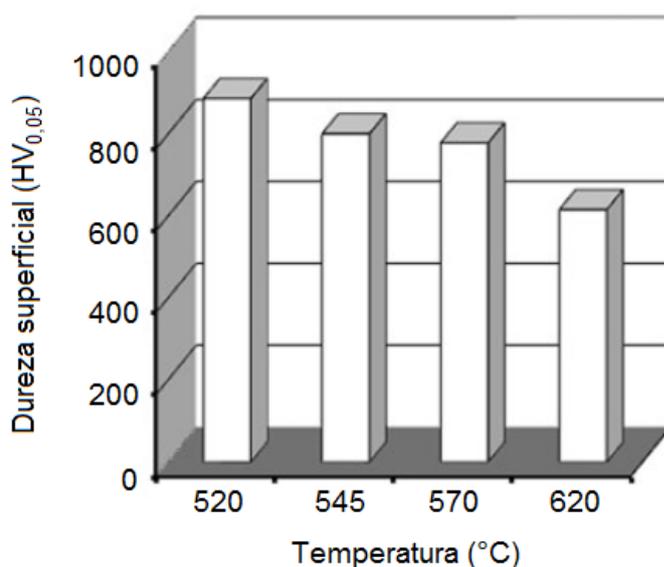


Figura 2.59. Dureza superficial do aço AISI 4140 nitrocarbonetado a plasma sob diferentes temperaturas [46].

A quantidade de poros presentes na camada composta afeta diretamente os valores de microdureza superficial. Amostras tratadas a 570°C e 620°C apresentaram uma camada porosa muito mais espessa que as amostras tratadas a 520°C e 545°C, conforme apresentado e visto na figura 2.49 [46].

Baseado no que foi apresentado sobre a influência da temperatura de nitrocarbonetação na morfologia da camada superficial formada, pode-se afirmar que de acordo com vários autores, o aumento da temperatura de processo promove o aumento da espessura da camada formada. Esta afirmação é explicada através do aumento do coeficiente de difusão dos elementos envolvidos no processo, interferindo no processo de difusão no substrato das amostras, formando, conseqüentemente, camadas maiores para temperaturas maiores.

Ainda sobre a temperatura, a utilização de menores temperaturas de processo, além de promoverem menores espessuras de camadas superficiais formadas, também são responsáveis em promoverem as menores durezas superficiais das amostras. Isto se deve ao fato de que para pequenas

espessuras de camadas superficiais formadas, o substrato da amostra interfere nos resultados de microdureza obtidos.

Amostras tratadas em temperaturas maiores que a temperatura de transformação eutetóide, do diagrama Fe-N, produzem além da camada composta e da zona de difusão, uma terceira camada entre as duas citadas, denominada de camada de austenita transformada. Resultados também mostram que a dureza superficial para amostras tratadas em qualquer temperatura é superior às amostras não tratadas, mesmo com a formação de uma camada superficial de microporosidade formada na maioria das amostras.

Desta forma, a escolha de duas temperaturas distintas, sendo uma abaixo da temperatura de transformação eutetóide e outra acima da temperatura de transformação eutetóide, além de investigarem a formação da terceira camada ou não, serão fundamentais para avaliação da influência na espessura da camada nitrocarbonetada do aço DIN 100Cr6, como também para avaliação dos resultados de microdureza superficial das amostras.

2.4.10. INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA

Durante o tratamento de difusão a plasma, a constituição das fases da camada composta além de ser dependente da composição química do material, também pode ser influenciada pela variação da composição da mistura gasosa na atmosfera de nitrocarbonetação [15].

De acordo com DAVIS [17], para atmosferas com baixo nível de carbono, a camada composta é constituída pelas fases ϵ e γ' . Considerando um equilíbrio termodinâmico, o aumento no nível de carbono na atmosfera de tratamento, produziria uma estrutura monofásica ϵ , porém sob condições não equilibradas termodinamicamente, um aumento na quantidade de carbono não produz uma estrutura 100% de fase ϵ .

Estudos em laboratório, utilizando o metano como fonte de carbono, mostram que alguma estabilização da fase ϵ é possível, mas acima de um certo limite (dependendo do material do substrato), a cementita sempre aparece.

Experimentos utilizando atmosfera de 90% N₂, balanço de H₂ com adições de dióxido de carbono controlados (acima de 2,5%) por 2 horas foram realizados em três tipos de materiais distintos. Para uma amostra de ferro puro, o aumento na quantidade de dióxido de carbono estabilizou a fase ϵ .

A estrutura monofásica ϵ foi formada ao nível de 1% de CO₂, e com um acréscimo para 2% de CO₂, levou a formação de óxidos na superfície. A figura 2.60 a seguir mostra a microestrutura e o difratograma de raios X para a amostra nitrocarbonetada a 570°C, por 3 horas, com uma mistura gasosa de 90 vol% N₂, 1 vol% CO₂, 9 vol% H₂.

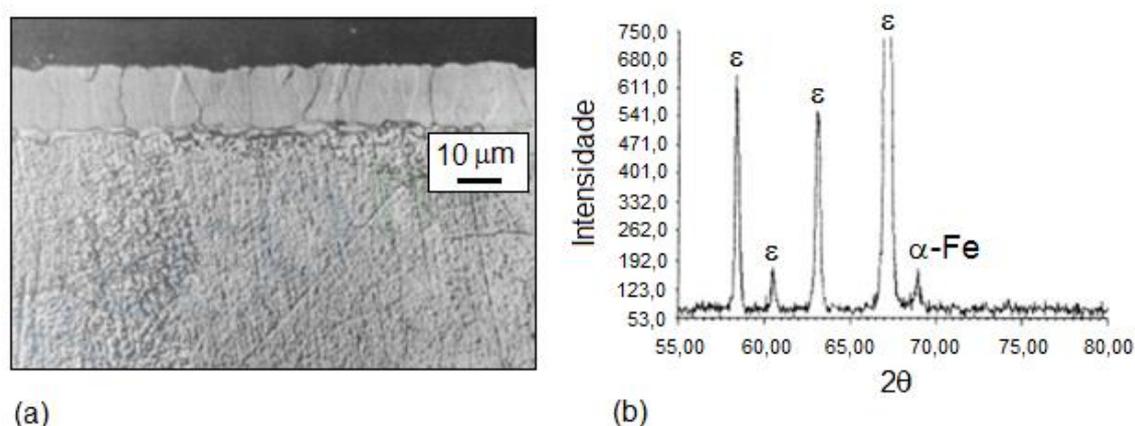


Figura 2.60. a) Microestrutura da amostra de ferro puro nitrocarbonetado a plasma a 570°C por 3 horas com uma pressão de gás de 3,5 mbar. Mistura gasosa 90 vol% N₂, 1 vol% CO₂, 9 vol% H₂; b) difratograma de raios X da camada composta da amostra [17].

Para uma amostra de aço carbono, o aumento na quantidade de dióxido de carbono também estabilizou a fase ϵ , porém a mistura das fases ϵ e γ' estava invariavelmente presente (figura 2.61).

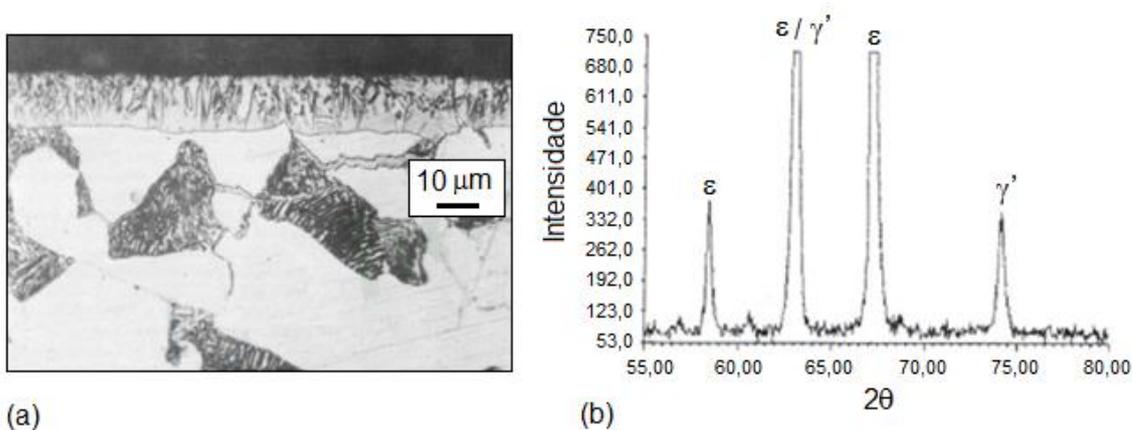


Figura 2.61. a) Microestrutura do aço carbono nitrocarbonetado a plasma; b) difratograma de raios X [17].

Para uma amostra de baixa liga de aço-cromo, cuja composição química é de 0,20 a 0,28 %C, 0,10 a 0,35 %Si, 0,45 a 0,70 %Mn, 3,0 a 3,5 %Cr e 0,45 a 0,65 %Mo, a fase γ' foi suprimida para 0,5% CO_2 e a cementita foi invariavelmente formada (figura 2.62).

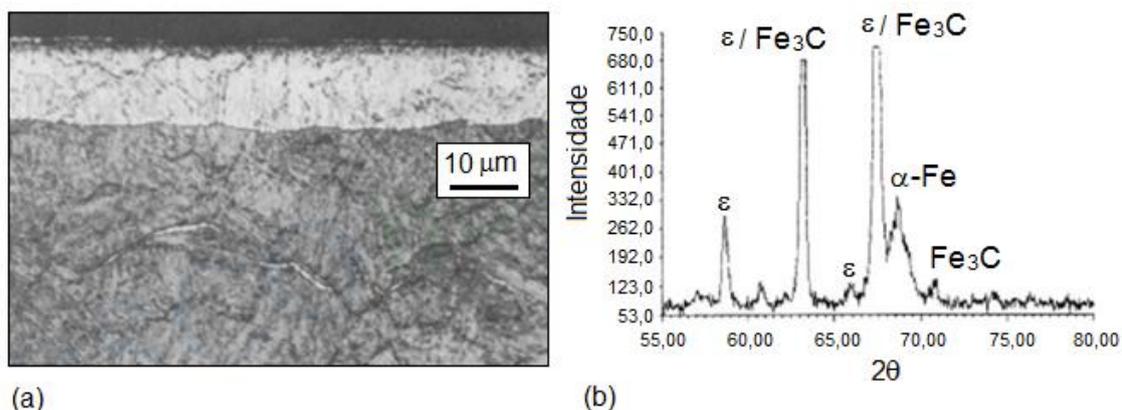


Figura 2.62. a) Microestrutura do aço liga nitrocarbonetado a plasma; b) difratograma de raios X [17].

RIE et al. [74], também investigaram a influência da composição da mistura gasosa na microestrutura formada das camadas compostas da nitrocarbonetação a plasma.

As amostras foram nitrocarbonetadas utilizando os seguintes parâmetros: temperaturas de 540 e 570°C; tempos de 0,5, 1, 2, 5 e 10h; e composição das misturas gasosas conforme mostrado na tabela 2.10.

Tabela 2.10. Composição das misturas gasosas [74].

Composto	Quantidade (% vol)	
	Gás 1	Gás 2
N₂	80	79,94
H₂	20	17,96
CH₄	-	2,06

Como resultado da composição das fases das camadas nitretadas e nitrocarbonetadas, a tabela 2.11 apresenta um resumo para cada condição de tratamento.

Tabela 2.11. Composição das camadas após nitretação e nitrocarbonetação a plasma [74].

Material	Quant. CH ₄ (%vol)	T (°C)	Fases presentes após vários tempos				
			0,5h	1h	2h	5h	10h
Material 1	0	540	γ'	γ'	γ'	γ'	γ' , (ϵ)
		570	γ'	γ'	γ'	γ'	γ' , (ϵ)
	2,06	540	γ'	γ' , (ϵ)	γ' , ϵ	γ' , ϵ , Fe ₃ C	γ' , ϵ , Fe ₃ C
		570	γ'	γ' , ϵ	γ' , ϵ	ϵ , Fe ₃ C	ϵ , Fe ₃ C
Material 2	0	540	γ'	γ'	γ'	γ'	γ'
		570	γ'	γ'	γ'	γ'	γ'
	2,06	540	γ'	γ'	γ'	γ' , (ϵ)	γ' , ϵ , (Fe ₃ C)
		570	γ'	γ'	γ' , (ϵ)	γ' , ϵ , (Fe ₃ C)	γ' , ϵ , Fe ₃ C

() pequena quantidade

RIE et al. [74] concluíram, através da tabela 2.11, que as amostras que foram nitrocarbonetadas com a presença do gás CH₄ na mistura gasosa, apresentaram em suas microestruturas da camada superficial ambas as fases ϵ

e γ' . Para amostras somente nitretadas, ou com 0% de CH_4 na atmosfera do plasma, as microestruturas apresentaram ausência da fase ε ou em pequena quantidade.

Segundo BASSO [75], a constituição da camada composta é muito sensível à quantidade de carbono da atmosfera de tratamento, onde a presença do carbono contribui para a formação da fase ε , de acordo com o diagrama de fases do sistema Fe-C-N.

Conforme proposto por SLYCKE et al. [7], uma monofase ε compacta e homogênea pode ser formada a temperaturas relativamente baixas ($\sim 500^\circ\text{C}$) em um meio contendo quantidades controladas de carbono e nitrogênio, sem ocorrer a precipitação do nitreto γ' . Evitar a formação do nitreto γ' é primordial, pois a formação dessa fase em conjunto com a fase ε torna a camada superficial frágil devido à diferença entre os parâmetros de rede das mesmas. Essas diferenças causam tensão na microestrutura da superfície, contribuindo para a fragilização da camada.

As espessuras da camada composta e da zona de difusão aumentam com o aumento no teor de CH_4 no plasma, entretanto, a adição excessiva de metano favorece a formação da cementita na superfície devido ao excesso de carbono (atmosfera com teores igual ou maior a 4% de CH_4 no plasma). Como consequência, a formação da cementita impede a incorporação subsequente de nitrogênio e reduz a taxa de crescimento da camada composta e consequentemente da zona de difusão [75].

WELLS et al. [76] estudaram o processo de nitrocarbonetação ferrítica gasosa em um aço de baixo teor de carbono, variando a composição da mistura gasosa e as temperaturas de tratamento, para verificação da microestrutura obtida e avaliação da microdureza das amostras.

A tabela 2.12 a seguir apresenta as composições nominais das misturas gasosas utilizadas nas atmosferas da nitrocarbonetação, e a tabela 2.13 os tempos e temperaturas de processamento utilizadas.

Tabela 2.12. Composições nominais das atmosferas utilizadas na nitrocarbonetação [76].

Condição do Tratamento	Composição nominal dos seguintes constituintes (%)			
	NH ₃	CO	N ₂	O ₂
A	30	12	58	< 1
B	3	13	84	< 1
C	3	31	65	< 1

Tabela 2.13. Temperaturas nominais de nitrocarbonetação e tempos de tratamento [76].

Condição do Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo de Tratamento (h)
A	570	5
B	580	5
C	580	5

Como resultados da avaliação da microestrutura, WELLS et al. [76] concluíram que as amostras nitrocarbonetadas na condição A (figura 2.63), apresentaram uma camada composta formada por duas fases, sendo uma predominantemente formada pela fase ϵ -Fe₂₋₃(C,N), e uma segunda fase, γ' -Fe₄N, formada na região adjacente à interface com a matriz.

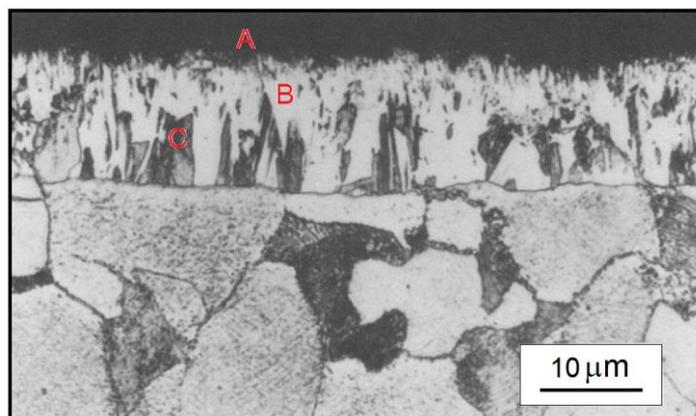


Figura 2.63. Camada composta nitrocarbonetada na condição A; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe₂₋₃(C,N); C: γ' -Fe₄N [76].

Para amostras nitrocarbonetadas na condição B (figura 2.64), a microestrutura também apresentou a presença de uma camada formada por duas fases, porém com a fase γ' -Fe₄N mais uniformemente dispersa por toda a fase ϵ -Fe₂₋₃(C,N), se comparada com a camada formada através da condição A [76].

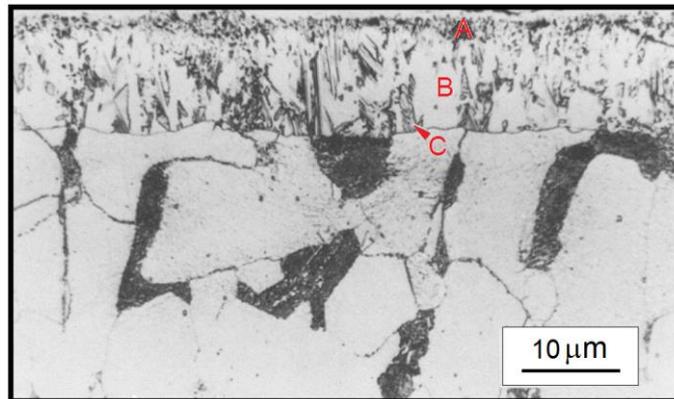


Figura 2.64. Camada composta nitrocarbonetada na condição B; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe₂₋₃(C,N); C: γ' -Fe₄N [76].

Já no caso das amostras tratadas na condição C, é possível verificar, através da figura 2.65, a existência de uma camada monofásica composta pela fase ϵ -Fe₂₋₃(C,N), diferentemente das camadas formadas nas outras duas condições. Para esta condição, foi utilizado uma atmosfera de tratamento contendo a maior quantidade de CO, levando a conclusão de que o aumento de carbono na mistura gasosa favorece a formação da camada monofásica ϵ .

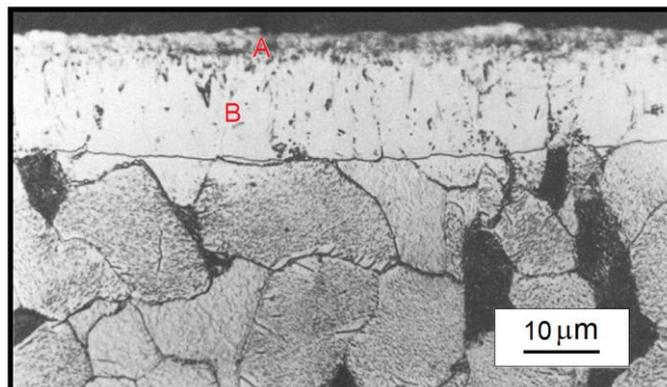


Figura 2.65. Camada composta nitrocarbonetada na condição C; A: região de micro porosidade; B: ϵ -Fe₂₋₃(C,N) [76].

Em todas as três camadas, provenientes das três condições distintas de nitrocarbonetação, há a presença de uma região de microporosidade (também mostrada nas figuras 2.63, 2.64 e 2.65) [76].

A microporosidade formada na condição A é mais extensiva do que nas outras condições (B e C), justamente porque a condição A é a condição onde a nitrocarbonetação apresentou o maior teor de amônia na mistura gasosa, e, portanto, o maior potencial de nitreção [76].

As medições de microdureza obtidas na seção transversal das camadas compostas são apresentadas na tabela 2.14. É possível notar que o maior valor obtido, medido na parte não porosa da superfície, foi para a amostra nitrocarbonetada na condição A.

Tabela 2.14. Medições de microdureza das seções transversais das camadas compostas, nas condições A, B e C [76].

Tipo de condição	Dureza
A (parte porosa)	325 HV 10
A (parte não porosa)	1000 HV 10
B	860 HV 50
C	925 HV 50

Os perfis de microdureza foram realizadas nas zonas de difusão das seções transversais das amostras. Todas as três condições apresentaram perfis essencialmente idênticos. Um perfil representativo, proveniente da condição C, é mostrada na figura 2.66.

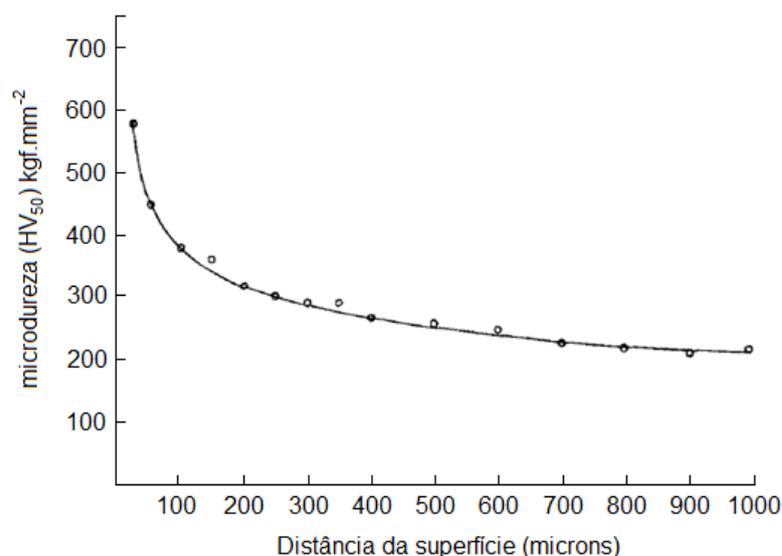


Figura 2.66. Perfil representativo de microdureza (dados da condição C) [76].

Ainda sobre a influência da mistura gasosa na definição das fases presentes na camada superficial formada, YE et al. [77] avaliaram a variação da concentração de propano (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5%) nas propriedades e morfologia da camada superficial formada no aço AISI 1045 nitrocarbonetado a plasma.

A figura 2.67 apresenta os padrões de difração de raios-X para amostras tratadas com e sem adição de propano. Pode ser verificado que a fase γ' -Fe₄N é dominante quando a concentração de propano é menor do que 1,0%, e para concentrações de 1,5 e 2,0%, a fase dominante é a fase ϵ -Fe₂₋₃N. Quando a adição de propano é maior que 1,5%, a intensidade da fase cementita aumenta e se torna dominante quando atinge o valor de 2,5%, resultante do excesso de carbono presente na mistura gasosa.

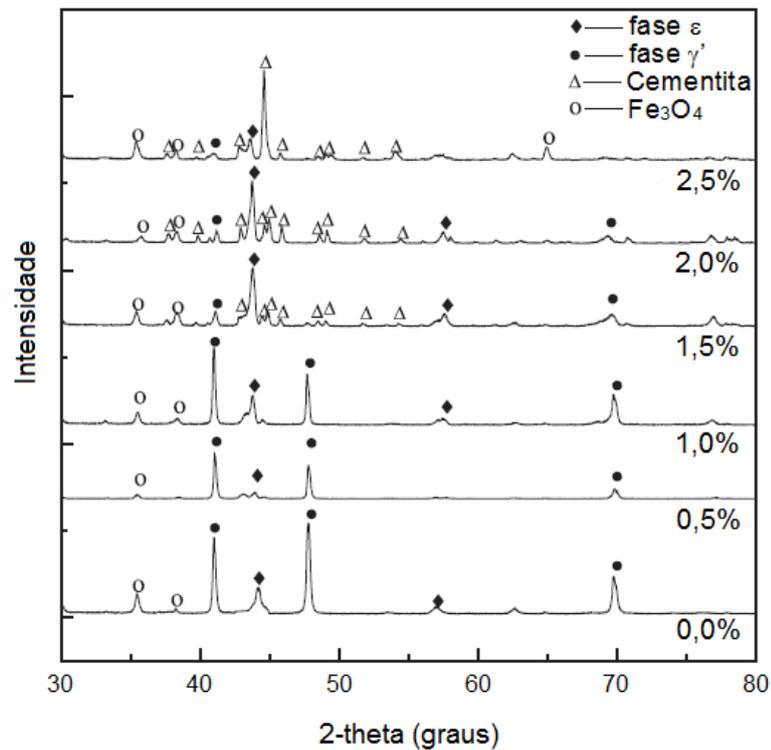


Figura 2.67. Padrões de difração de raios-X de amostras AISI 1045 tratadas a plasma com e sem adição de propano [77].

LU et al. [78] compararam, dentre outras coisas, a resistência ao desgaste, a composição das fases e a dureza de amostras de aço AISI 1045 nitretados (taxa de fluxo de hidrogênio de 600mL/min e taxa de fluxo de nitrogênio de 200mL/min) e nitrocarbonetados (taxa de fluxo de nitrogênio de 591mL/min, taxa de fluxo de propano de 9mL/min e sem hidrogênio).

Através do gráfico da figura 2.68, concluíram que a fase predominante da camada nitretada é a fase γ' , enquanto que as amostras nitrocarbonetadas apresentaram dominância nas fases ϵ e cementita.

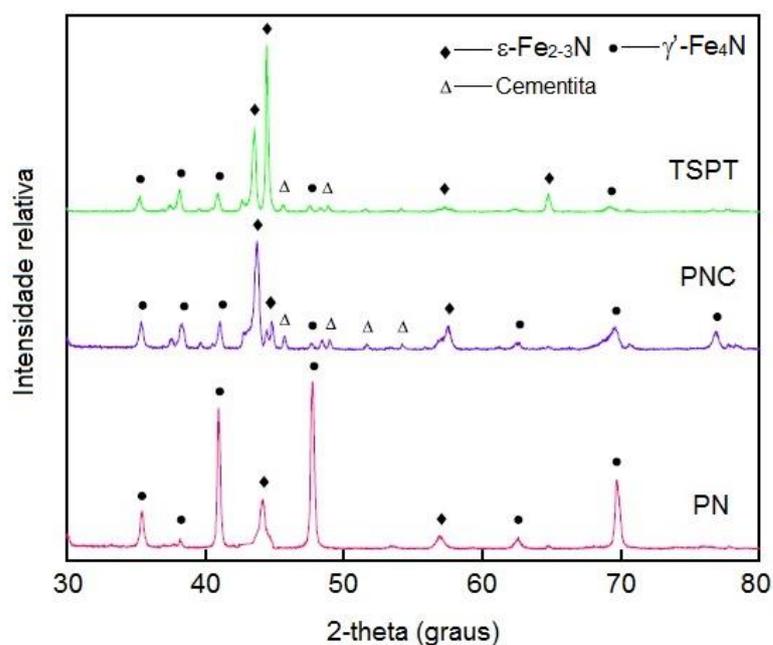


Figura 2.68. Padrões de difração de raios-X das amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e com tratamento duplo (nitretadas e nitrocarbonetadas) a 783K por 4h. [78].

Também, amostras nitrocarbonetadas apresentaram melhores resistência ao desgaste e dureza superficial, como pode ser observado através da figura 2.69.

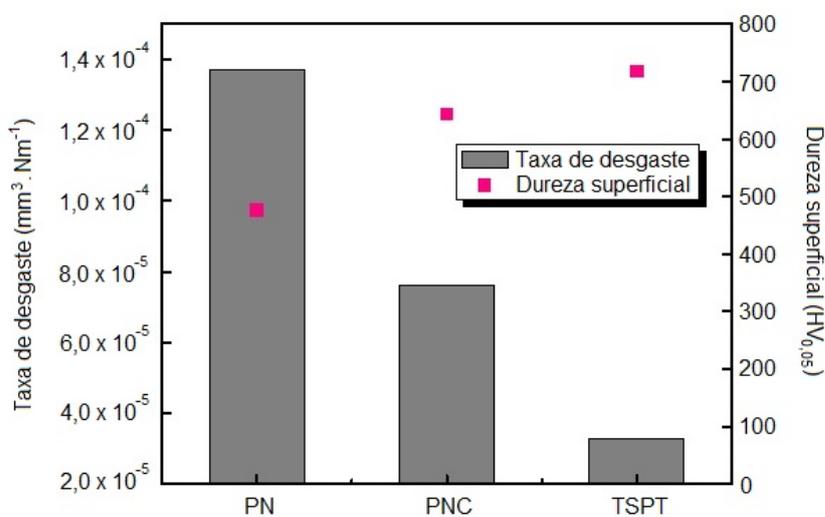


Figura 2.69. Taxa de desgaste e dureza superficial das amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e com tratamento duplo (nitretadas e nitrocarbonetadas) a 783K por 4h. [78].

Segundo estudos realizados por SILVA et al. [79] em amostras de aço nitrocarbonetados a plasma, com variação da CH₄ na mistura gasosa de 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%, relatam que a espessura da camada composta permanece inalterada mesmo com o aumento do metano na atmosfera de tratamento, conforme mostra a tabela 2.15.

Tabela 2.15. Espessura da camada composta e das fases ϵ e γ' , de amostras nitrocarbonetadas em 550°C, 400Pa e diferentes quantidades de CH₄ [79].

CH ₄ (% vol.)	Espessura camada composta (μm)	Espessura fase ϵ (μm)	Espessura fase γ' (μm)
0	6 \pm 0,3	---	---
0,5	5 \pm 0,3	3 \pm 0,3	2 \pm 0,3
1,0	6 \pm 0,3	4 \pm 0,3	2 \pm 0,3
1,5	5 \pm 0,4	3 \pm 0,4	2 \pm 0,3
2,0	6 \pm 0,3	5 \pm 0,3	1 \pm 0,3
2,5	6 \pm 0,3	5 \pm 0,3	1 \pm 0,3

Concluíram que a adição de CH₄ promoveu o crescimento da fase ϵ e suprimiu a presença da fase γ' . O efeito foi mais relevante quando a porcentagem de metano foi de 1,5%, onde o excesso de carbono estabilizou a fase ϵ . Estes resultados podem ser visualizados através da análise de raio-X, apresentado na figura 2.70 a seguir.

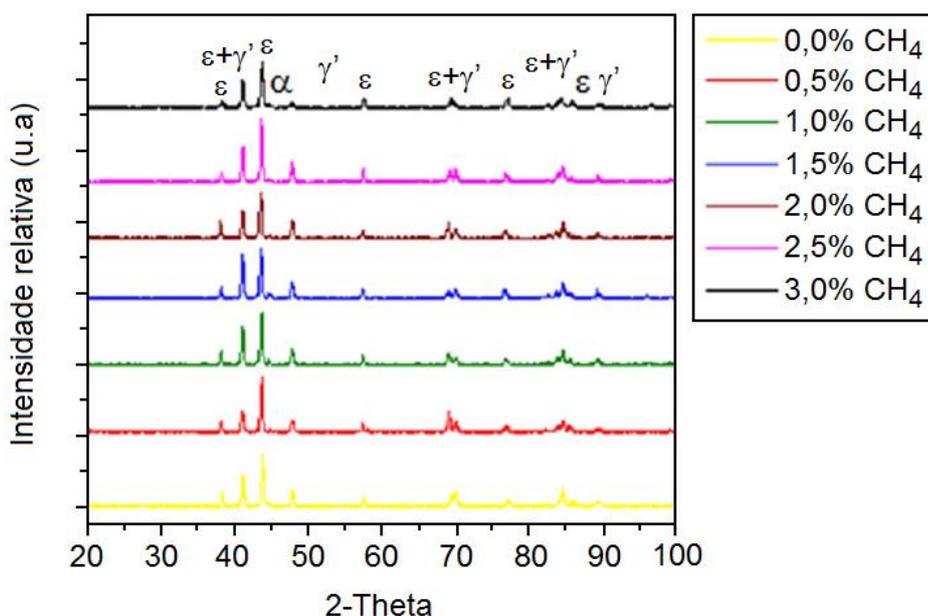


Figura 2.70. Resultados de DRX das amostras nitrocarbonetadas a plasma, com diferentes quantidades de CH₄ (T = 550°C; P = 400Pa; t = 2h) [79].

Os autores também apontam, que mesmo utilizando altas concentrações de CH₄ a fase cementita não foi formada devido a temperatura utilizada (550°C) não ter sido suficientemente alta.

Diversos trabalhos apresentados mostram que atmosferas de nitrocarbonetação que contém carbono em sua mistura gasosa, favorecem a formação da fase ϵ -Fe₂₋₃N. Atmosferas com ausência de carbono, como a nitreção, levam a formação de uma camada endurecida constituída substancialmente pela fase γ' -Fe₄N.

Ainda, a composição química dos substratos também interfere na formação das fases presentes na camada composta. Dependendo dos elementos químicos presentes na amostra, para uma mesma composição de mistura gasosa, há a formação de fases diferentes, como por exemplo somente pela formação da fase ϵ , ou pela formação de uma mistura de fases ϵ e γ' , ou ainda a formação da fase θ , a cementita.

Dois trabalhos em específico variaram a porcentagem dos gases propano e metano nas seguintes composições da mistura gasosa: 0,0%, 0,5%,

1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0%. Relataram que a espessura da camada endurecida não apresentou nenhuma relação com a composição da mistura gasosa. Ainda, amostras tratadas em uma atmosfera contendo de 1,5% a 2,0% de propano, apresentaram formação predominante da fase ϵ . Baixa quantidade ou elevada quantidade de carbono na atmosfera de nitrocarbonetação, leva a formação predominante da fase γ' e θ , respectivamente.

2.4.11. CAMADA DE MICROPOROSIDADE

A presença de porosidade na camada composta é um fenômeno comum, onde várias explicações e mecanismos já foram fornecidos para o entendimento do desenvolvimento dos poros [36].

É bem aceito e suportado por diversos autores [80-83] que a presença da porosidade proposta inicialmente explicada por PRENOSIL [84] é uma consequência do desenvolvimento de N_2 dentro do sólido.

A ocorrência da porosidade não está limitada na presença somente na camada composta formada por nitretos de ferro do tipo ϵ , mas também tem sido observada sua presença em outras fases tais como no nitreto γ' , na austenita e até mesmo na ferrita.

Do ponto de vista da termodinâmica, a razão para a formação de N_2 é que as fases de nitretos de ferro são formadas sob altas pressões parciais de nitrogênio, independentemente do tipo de processo utilizado, sendo gasoso, banhos de sais ou a plasma.

Na superfície das amostras as pressões parciais e a atividade de nitrogênio são mantidas em equilíbrio, porém longe da superfície o sólido está longe do equilíbrio e, portanto, há a existência de uma força motriz direcional para o desenvolvimento de N_2 [36].

As figuras 2.71 e 2.72 esquematizam o desenvolvimento da camada composta durante os processos de nitretação e nitrocarbonetação (ambos gasosos) respectivamente, com destaque para a formação das microporosidades (itens “d” e “e” para a figura 2.71 e item “c” para a figura 2.72).

De acordo com MITTEMEIJER et al. [85], o desenvolvimento da camada composta durante uma nitretação gasosa segue a seguinte sequência (passo a passo da ilustração na figura 2.71):

- Nucleação do nitreto γ' ;
- Desenvolvimento do nitreto ε no topo do nitreto γ' ;
- Crescimento controlado da difusão da camada composta de fase dupla, fases $\varepsilon + \gamma'$;
- Desenvolvimento da porosidade (precipitados N_2) ao longo dos contornos de grãos;
- Formação de canais de poros pela coalescência de poros ao longo dos contornos de grãos e nucleação dos precipitados de N_2 no interior do grão.

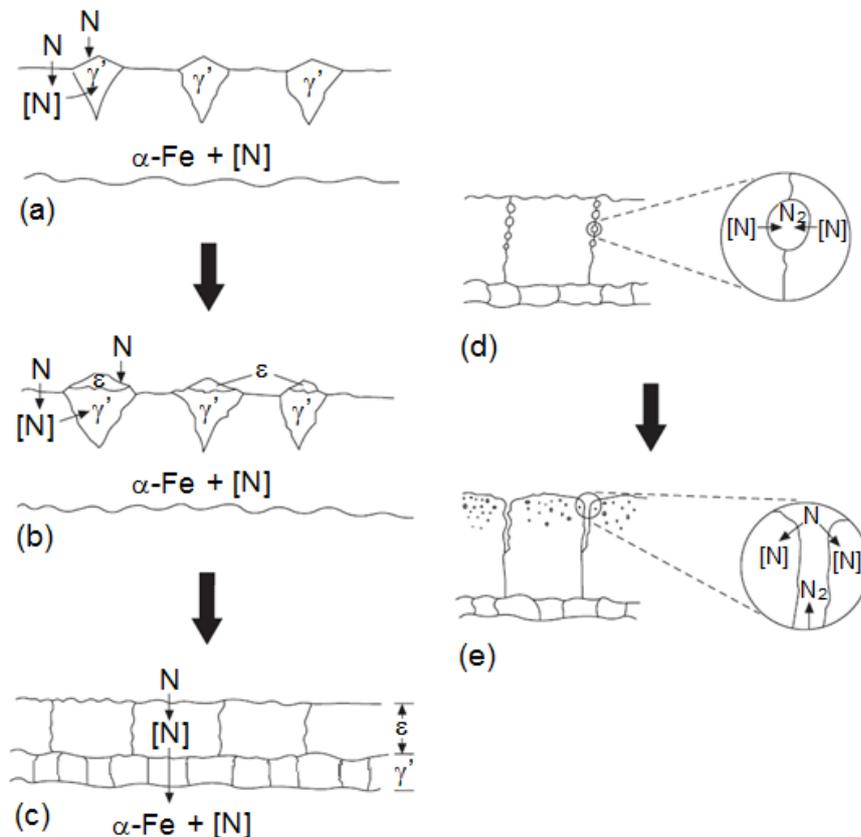


Figura 2.71. Desenvolvimento esquemático da camada composta durante a nitretação gasosa [85].

Para o processo de nitrocarbonetação (meio gasoso), o desenvolvimento da camada composta, também segundo MITTEMEIJER et al. [85], apresenta a seguinte seqüência (passo a passo na ilustração da figura 2.72):

- Nucleação da cementita, do carbonitreto ε e do nitreto γ' ;
- Desenvolvimento do nitreto ε ;
- Desenvolvimento da porosidade no nitreto ε .

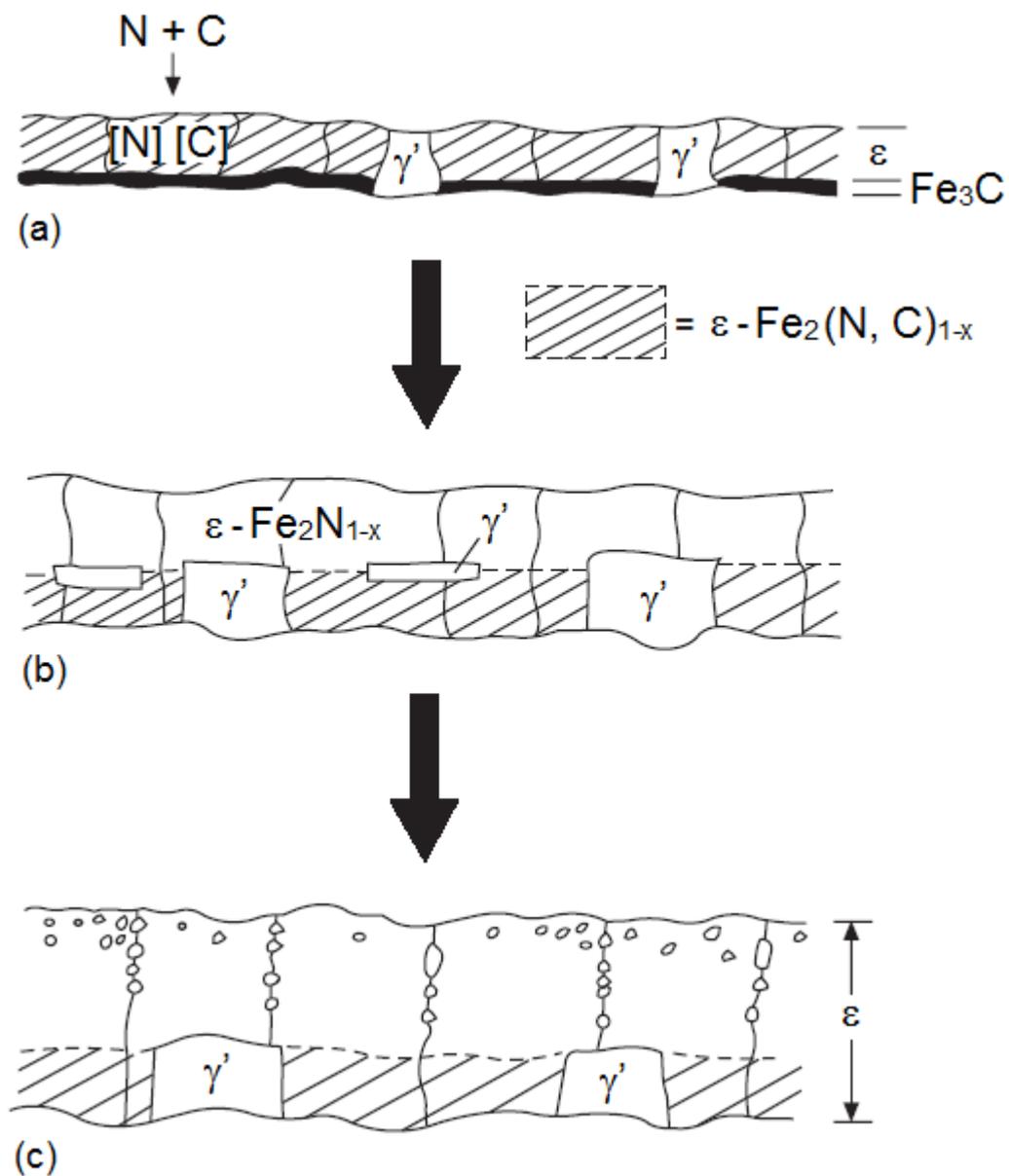


Figura 2.72. Representação esquemática do desenvolvimento da camada composta durante a nitrocarbonetação gasosa [85].

Segundo LI et al. [63], durante a nitrocarbonetação, átomos de nitrogênio são liberados e recombinados uns com os outros dentro do aço, formando então a molécula de nitrogênio, sendo esta a responsável pela formação da porosidade.

Para que um poro seja desenvolvido na superfície da camada, é necessário que haja a absorção de moléculas de nitrogênio pela mesma, sendo que em baixas temperaturas, menores que 460°C, esta absorção não ocorre.

A atmosfera de tratamento também influencia significativamente na quantidade de poros formados. Uma alta concentração de nitrogênio na atmosfera resulta em maior quantidade de poros na camada composta, enquanto que uma menor concentração de nitrogênio resultará em menor quantidade de poros na mesma camada composta [86].

LI et al. [86] afirmam que os poros formados na superfície da camada composta podem tomar diferentes formas dependendo do tipo de material tratado e da atmosfera de tratamento, mas estes efeitos não têm sido estudados sistematicamente.

O desenvolvimento de N_2 é observado primeiramente próximo da superfície, na região com maior teor de nitrogênio e, portanto, com maior força motriz de N_2 . Os poros nucleiam preferencialmente nos sítios energeticamente favoráveis como os contornos de grãos da camada de nitretos (figuras 2.71d, 2.72c e 2.73).

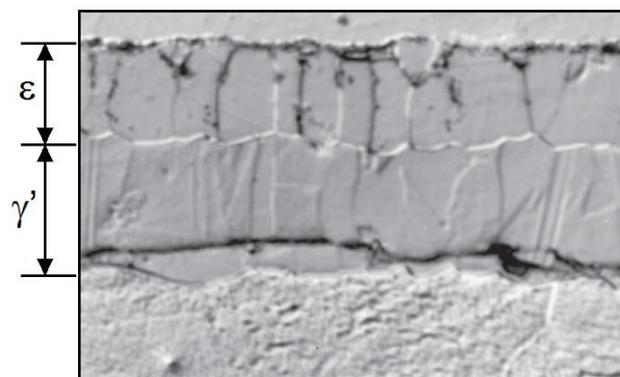


Figura 2.73. Camada superficial com a presença da fase dupla ϵ / γ' com detalhe para a presença de porosidade nos contornos de grãos [36].

Com o andamento do processo de nitretação, os poros inicialmente isolados crescem e coalescem, formando então canais de poros que permitem a mistura gasosa alcançar profundidade ainda maiores (figura 2.71e).

Como consequência da formação dos poros na camada composta, a rugosidade superficial aumenta devido aos grãos serem parcialmente empurrados para fora da superfície, por uma pressão interna muito alta nos poros, levando ao destacamento do grão e a expansão volumétrica da amostra (figura 2.74 [87]).

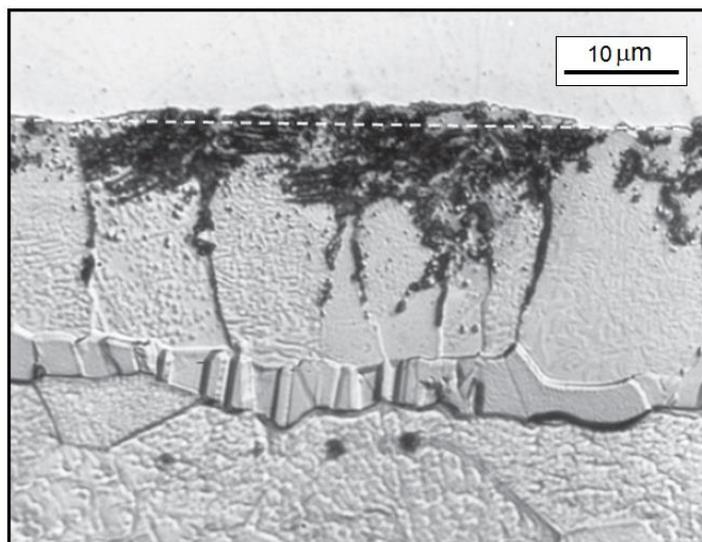


Figura 2.74. Porosidade na parte superior da camada ϵ , com destaque para a expansão volumétrica (linha tracejada) [87].

LI et al. [86] também investigaram a presença da porosidade formada na camada composta durante os tratamentos de nitretação e nitrocarbonetação nas amostras de aço AISI 101 (composição química em % peso: C 0,11; Mn 0,73; Si 0,10; Ni 0,01; e Cr, Mo, Ti < 0,01).

A nitretação foi realizada com uma atmosfera de 40% vol N_2 e balanço de H_2 , e a nitrocarbonetação em uma atmosfera de 40% vol N_2 , 58,25% vol H_2 e 1,75 % vol CH_4 . Ambos os processos foram realizados em uma temperatura de 600°C e duração de 6 horas.

Resultados provenientes da técnica MEV da seção transversal da amostra, indicaram que as amostras nitretadas apresentaram uma camada

composta superficial com estrutura homogênea e com poucos poros presentes (figura 2.75).

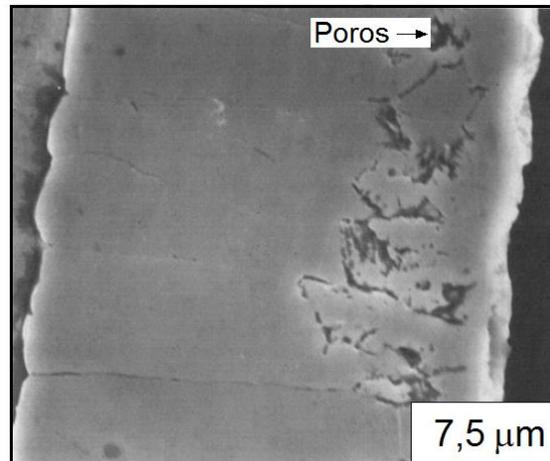


Figura 2.75. Seção transversal da amostra nitretada a plasma, identificando a presença dos poros formados [86].

A figura 2.76, além de apresentar poros mais alongados, chegando até a superfície da amostra, também mostra a presença de uma trinca irregular na parte inferior da camada composta. Aparentemente, a trinca surgiu devido ao estresse ocasionado pela incompatibilidade entre a fase de nitreto de ferro ϵ (nitreto cerâmico) e a fase de ferro γ (ferro metálico), devido diferenças na densidade e no coeficiente de expansão térmica [86].

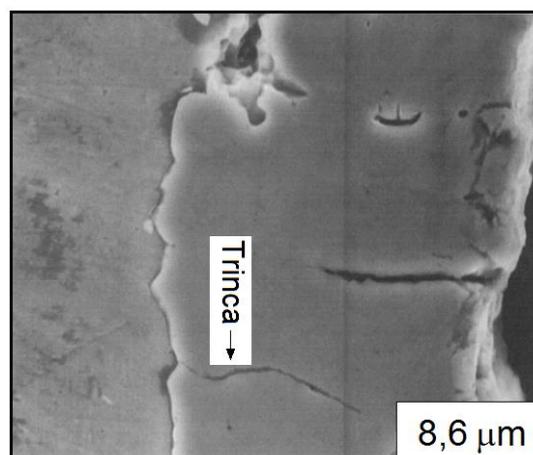


Figura 2.76. Seção transversal da amostra nitretada a plasma, identificando a presença dos poros e da trinca formada [86].

A presença da porosidade, além de funcionar como reservatórios de contenção de óleo, melhorando desta forma as condições de lubrificação da superfície, também podem absorver a energia proveniente de uma trinca em crescimento, aumentando efetivamente a tenacidade à fratura, tanto para estágios iniciais como estágios evoluídos de propagação [36].

HOFFMAN et al. [88] relatam que a presença de uma zona porosa na camada superficial, pode acelerar o desgaste inicial devido à baixa densidade presente e menor resistência à fadiga. KARAMIS [89] descreve que sob condições lubrificadas, a presença de alguma porosidade na camada composta pode ser uma característica desejável para melhoria na resistência ao desgaste, desde que esta porosidade não seja excessiva.

2.5. O PLASMA

2.5.1. DEFINIÇÃO

O plasma, definido como sendo o quarto estado da matéria (figura 2.77), é um gás parcialmente ionizado, constituído por espécies neutras e eletricamente carregadas, como elétrons, íons, átomos e moléculas, em uma proporção em que permaneça eletricamente neutro [90, 91].

BOGAERTS et al. [92] definem o plasma com um gás ionizado, constituído por íons positivos, íons negativos, elétrons e partículas neutras. O grau de ionização de um plasma pode variar de 1, para um gás altamente ionizado, até valores na faixa entre 10^{-4} a 10^{-6} , para um gás parcialmente ionizado.

CHAPMAN [93] afirma que para a realização de tratamentos termoquímicos, geralmente são utilizados plasmas pouco ionizados, com grau de ionização da ordem de 10^{-5} .

Os plasmas são classificados em diferentes tipos, dependendo da pressão, densidade de partículas carregadas e da temperatura [91].



Figura 2.77. Os estados da matéria [94].

Com relação à densidade de partículas carregadas, classifica-se como densos os plasmas que contém de 10^{12} a 10^{25} elétrons/cm³, e plasmas pouco densos os que apresentam uma densidade de 10^7 elétrons/cm³.

Quanto à temperatura, classifica-se como plasma quente aqueles que operam entre as temperaturas de 10^7 a 10^8 K (10^4 a 10^5 eV); plasma morno para temperatura de 10^6 K (10^3 eV); e plasma frio para temperaturas variando de 10^3 a 10^4 K (10^{-1} eV). Os plasmas frios podem ser utilizados para modificações de superfície em materiais, as quais vão desde uma simples alteração morfológica até a formação de revestimentos com estrutura e propriedades totalmente diferentes em relação ao substrato [95].

Com relação às tecnologias de geração de plasmas, existem aquelas responsáveis somente pela geração do plasma, no caso dos equipamentos de radiofrequência, de descarga luminescente e micro-ondas, e os equipamentos que além da geração, aceleram os íons até a superfície do material, como os equipamentos de plasma pulsado, plasma contínuo e canhões de íons.

No processo de nitrocarbonetação, o plasma é gerado quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos num sistema fechado, com a presença de um gás a uma determinada pressão.

BRUNATTO [96] afirma que as descargas luminescentes de corrente contínua (*direct current – dc*) são obtidas de maneira simples, através da

aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso mantido a baixa pressão.

As moléculas do gás serão ionizadas após a colisão com os elétrons que estão viajando do catodo até o anodo, onde os íons e elétrons gerados são acelerados pelo campo elétrico presente, e, devido esta aceleração, estes íons e elétrons colidem com novas partículas produzindo mais íons e mais elétrons no sistema.

Num plasma formado pela ionização de uma mistura de $N_2-H_2-CH_4$, as reações mais frequentes são aquelas determinadas pelas partículas individuais que interagem através de colisões entre si, e com outras partículas presentes na mistura.

A seguir alguns processos encontrados durante o tratamento a plasma:

- **Ionização:** no processo de ionização, ocorrem as colisões entre os elétrons e as moléculas presentes na mistura gasosa, levando a remoção de um elétron do átomo, produzindo como consequência um íon positivo e dois elétrons. Os dois elétrons produzidos pela colisão ionizante são então acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para provocar novas ionizações. A energia mínima necessária para que o processo de ionização ocorra é igual a energia para se remover um elétron fracamente ligado ao átomo. Esta energia mínima é conhecida como Potencial de Ionização.
- **Excitação:** se a energia de colisão do elétron com a molécula ou com o átomo for menor do que a energia necessária para ocorrer a ionização, o elétron do átomo é somente transferido para um nível de energia mais elevado, tornando-o excitado.
- **Relaxação ou Emissão:** devido aos estados excitados estarem em condições instáveis, a tendência é que as moléculas retornem aos seus estados fundamentais, com a transição dos elétrons para estados menos energéticos. Cada transição é acompanhada pela emissão de

fótons de energia específica, com a mesma diferença de energia entre os níveis, produzindo uma luminescência característica.

- **Recombinação:** assim como o processo de relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é considerada o processo inverso da ionização, onde as espécies ionizadas após a colisão com a superfície, liberam elétrons, retornando ao estado neutralizado.
- **Dissociação:** neste processo, há a ocorrência da ruptura de uma molécula, pela colisão com os elétrons no plasma. Dependendo da energia do elétron, haverá a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas.

2.5.2. INTERAÇÕES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE

A maioria dos eventos responsáveis pelos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido durante a nitrocarbonetação ocorre na região catódica, onde destacam-se: emissão de elétrons secundários; “*sputtering*” de átomos da superfície; dissipação de calor pelo bombardeamento das partículas; geração de defeitos na rede cristalina do catodo; deposição de nitretos; e adsorção de nitrogênio [97, 98].

Segundo CHAPMAN [93], uma partícula ao atingir um substrato pode: sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada na rede cristalina do substrato; causar a pulverização (*sputtering*) de átomos da superfície em tratamento; causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos cristalinos; proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, C e N, etc.

Todos os eventos são ilustrados nas figuras 2.78 e 2.79, e alguns deles descritos na sequência.

- **Difusão superficial:** a difusão superficial é melhorada devido ao bombardeamento de partículas na superfície do sólido, causando um aquecimento e aumento de volume de defeitos [98].
- **Implantação:** as partículas energéticas podem penetrar na superfície e permanecerem implantadas no substrato da amostra.

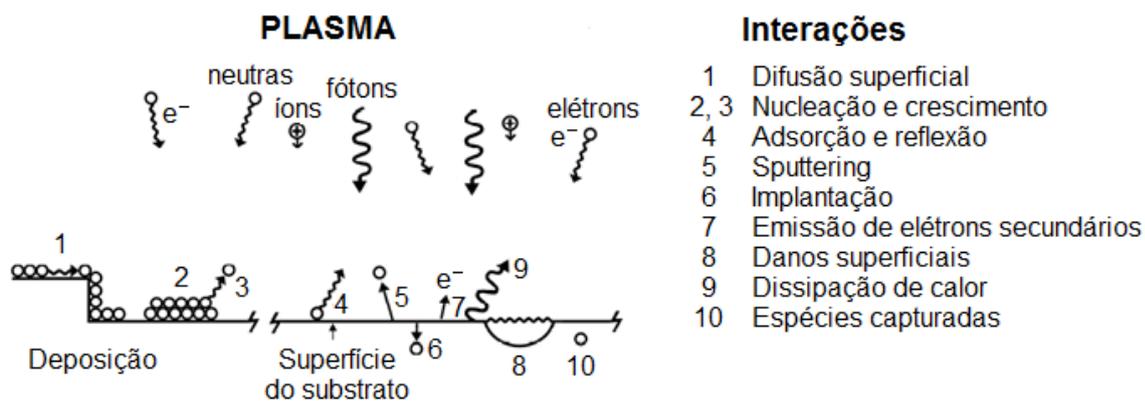


Figura 2.78. Ilustração esquemática das interações que ocorrem na superfície do sólido exposto ao plasma [97].

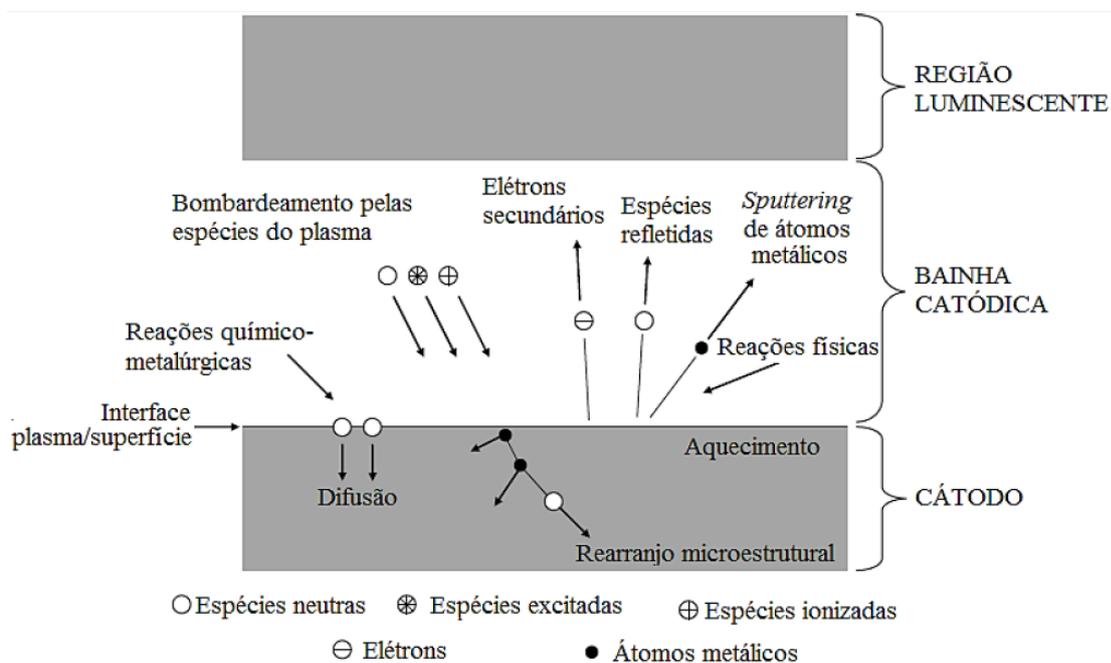


Figura 2.79. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (cátodo) [93].

- **Emissão de elétrons secundários:** a colisão de partículas energéticas sobre a superfície, proveniente do bombardeamento por íons, elétrons, fótons e espécies neutras no plasma, podem produzir ejeções de elétrons originalmente ligados aos átomos da superfície. Estes elétrons ejetados são denominados de elétrons secundários [93].
- **Sputtering:** é um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido, devido as colisões associadas com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas [99]. Para que o “*sputtering*” ocorra na superfície de um material, a partícula incidente precisa ter uma energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície.
- **Dissipação de calor:** durante o processo de bombardeamento da superfície por íons ou partículas neutras, parte dessas partículas são transferidas ao catodo em forma de calor, onde uma parcela garante a manutenção da temperatura de tratamento, e a outra parcela é dissipada por condução, convecção e radiação para as paredes da câmara [100].

Tendo em vista, as interações plasma/superfície, BONIZZONI e VASSALLO [95] concluem que as tecnologias assistidas por plasma podem ser aplicadas no processamento de materiais, objetivando principalmente a modificação superficial de materiais existentes e a criação de novos materiais.

2.5.3. PARÂMETROS DA DESCARGA LUMINESCENTE

Na figura 2.80 é possível verificar a existência de quatro diferentes regimes possíveis para uma descarga elétrica luminescente, quando aplicada uma corrente contínua entre dois eletrodos: *Townsend*, descarga em regime normal, descarga em regime anormal e arco.

Regime anormal e o arco constituem os dois regimes que são empregados na realização dos tratamentos termoquímicos assistidos por

plasma. Os outros dois, regime normal e *Townsend*, são apenas indicados para estudos fundamentais de física do plasma [95].

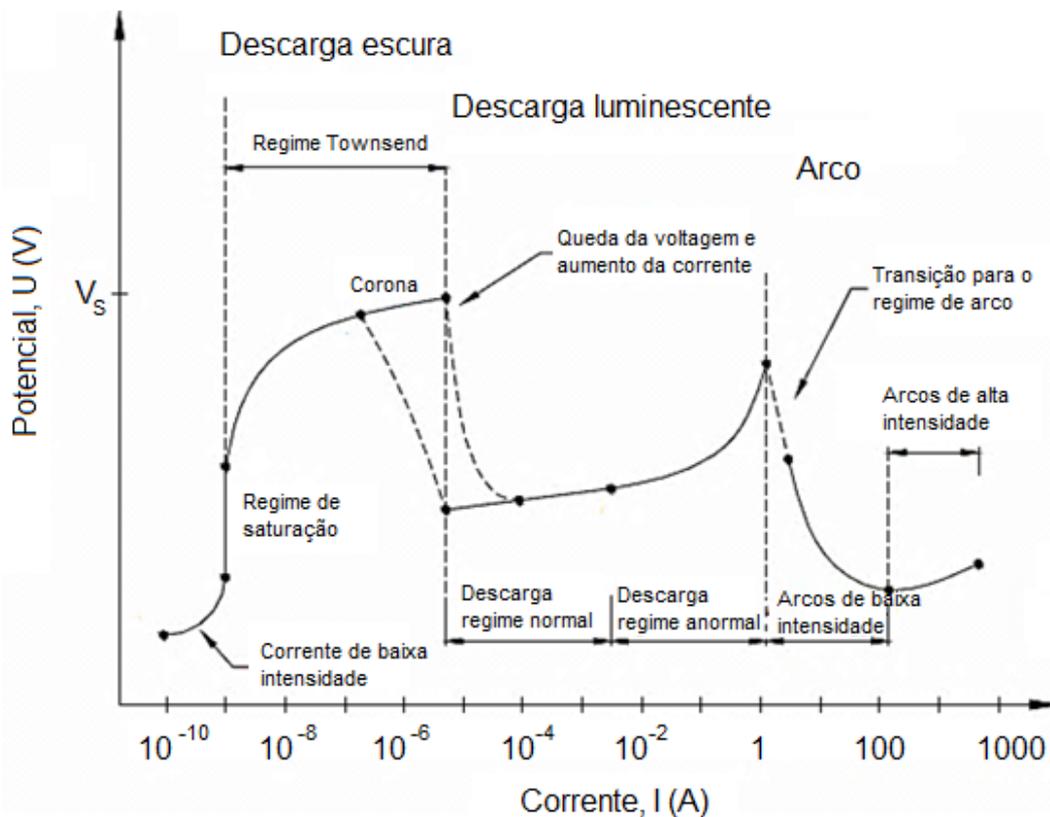


Figura 2.80. Curva característica corrente-tensão de uma descarga luminescente [101].

Segundo BENISHCH et al. [102] e WEIKART et al. [103], a descarga luminescente em regime anormal constitui-se em uma tecnologia bastante conveniente para modificar as propriedades de superfície dos mais variados tipos de materiais, e por esta razão, o seu uso tem aumentado nos últimos anos, vindo a promover o desenvolvimento de novas técnicas e processos [104].

O regime anormal, devido ser aplicado em tensões elevadas, permitindo um controle maior da corrente, é o único regime em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, garantindo desta forma uma uniformidade do tratamento da amostra.

Conforme detalhado pela figura 2.81, a descarga elétrica em regime anormal apresenta três regiões espaciais distintas: uma região luminescente central (região equipotencial), e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo, denominadas de bainhas catódica e anódica respectivamente.

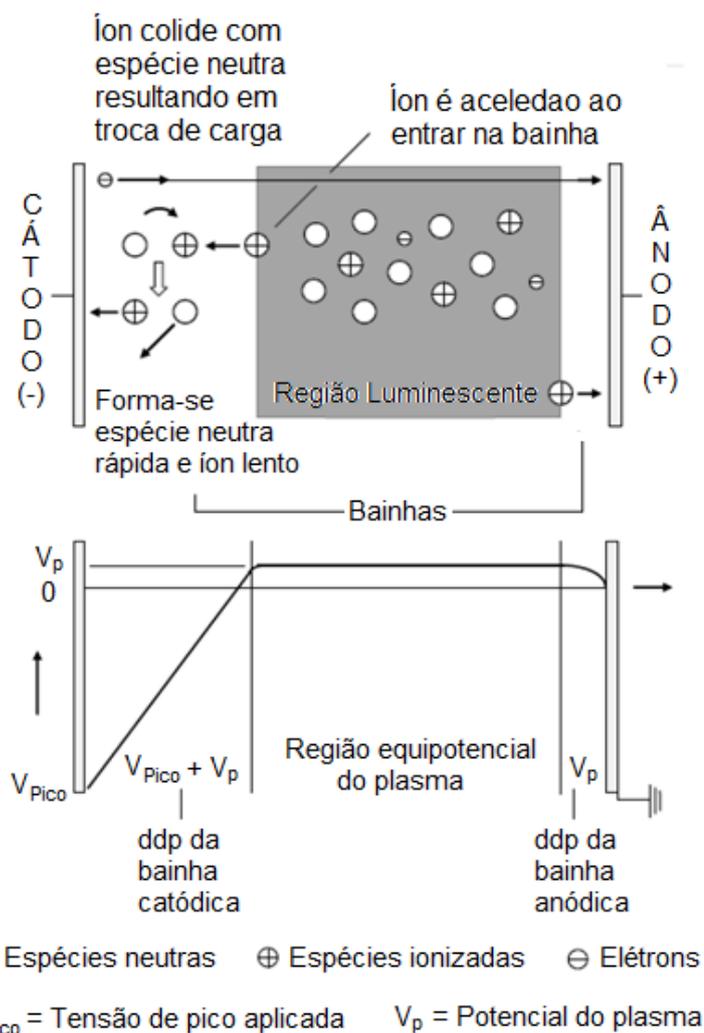


Figura 2.81. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente [97].

A região luminescente central é caracterizada por apresentar potencial constante e ligeiramente positivo. As regiões escuras, que caracterizam as bainhas, apresentam campo elétrico com intensidade regida pela ddp entre o potencial do plasma e àquele aplicado ao cátodo (para a bainha catódica), e

pela ddp entre o potencial do plasma e do ânodo, normalmente aterrado (para o caso da bainha anódica).

A região equipotencial é o local em que ocorre a maioria das reações do plasma, como consequência da colisão entre as espécies, principalmente de elétrons energéticos com as demais partículas presentes no meio.

As colisões mais importantes, chamadas de colisões inelásticas, são responsáveis pela produção da ionização, dissociação e excitação de átomos/moléculas. Parte dos átomos excitados sofrerão posteriormente a relaxação, levando a luminescência do plasma, e os átomos ionizados poderão se recombinar voltando ao seu estado neutro [97].

Na região da bainha catódica, devido ao forte campo elétrico presente, ocorre a aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as espécies negativas aceleradas em direção a região equipotencial, e as espécies positivas aceleradas na direção do cátodo.

Já na bainha anódica o campo elétrico apresenta baixa intensidade, e como consequência disto, somente os elétrons com elevada energia (maior que a barreira energética relativa ao campo elétrico) conseguem alcançar o ânodo. Também, nesta região, o bombardeamento iônico apresenta uma intensidade relativamente baixa em comparação ao bombardeamento iônico do cátodo, o que praticamente não produz interação relevante na superfície do ânodo [97].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são apresentados os materiais e métodos que serão utilizados neste projeto, bem como os equipamentos e dispositivos empregados para a execução dos testes e para as análises das amostras.

Serão descritas as metodologias utilizadas para a preparação, limpeza, e análise das amostras, bem como os equipamentos utilizados para o ensaio de desgaste, para medição da microdureza e para caracterização da camada nitrocarbonetada, identificando as fases presentes e a sua espessura.

Dentre os equipamentos de caracterização das amostras, destacam-se o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) e o difratômetro de raio X (DRX).

Também neste tópico, serão abordados e apresentados os parâmetros escolhidos e utilizados para o tratamento superficial das amostras.

É apresentado na figura 3.1 um fluxograma do procedimento experimental utilizado neste trabalho, para uma melhor e mais ampla visualização das etapas realizadas.

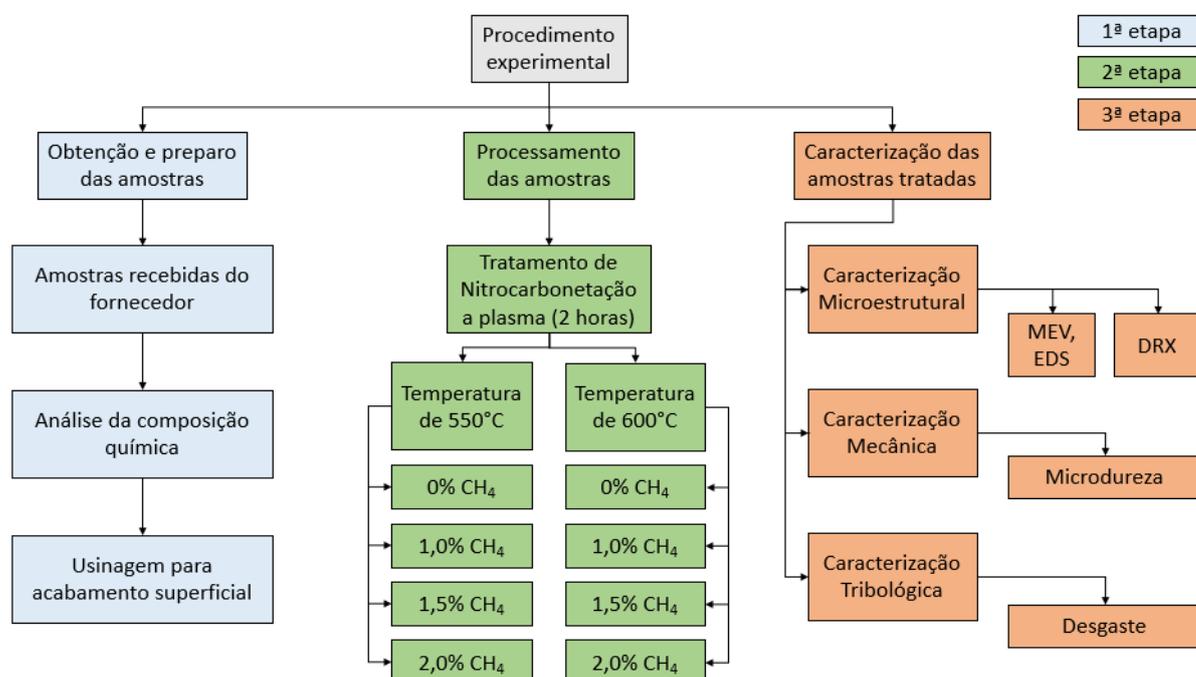


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo, processamento e caracterização das amostras.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O material utilizado neste trabalho foi o aço carbono DIN 100Cr6, procedente de lote industrial, recebido na forma de barra de seção transversal retangular, com dimensões de 10mm x 12mm x 30mm (figura 3.2).

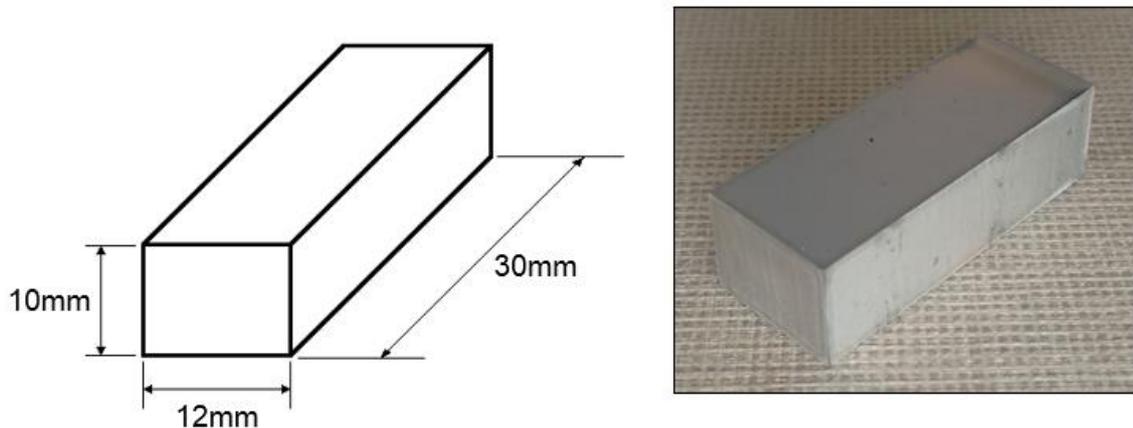


Figura 3.2. Dimensões da amostra recebida.

Na tabela 3.1 é apresentada a composição química do aço, indicada pela norma AISI, e a composição química obtida através da análise de espectrômetro de emissão ótica, realizada em uma amostra do lote empregado nos experimentos que compõe a tese.

Tabela 3.1. Composição química (nominal e real) do aço DIN 100Cr6. Balanço de Fe.

<i>DIN 100Cr6</i>	Composição Química (% em peso)			
	C	Cr	Mn	Si
Valor nominal	0,98 – 1,10	1,30 – 1,60	0,25 – 0,45	0,15 – 0,35
Valor determinado	0,90	1,53	0,33	0,25

3.2. TRATAMENTO DE NITROCARBONETAÇÃO

Antes das amostras serem levadas ao reator de nitrocarbonetação a plasma, as mesmas foram previamente retificadas (nas dimensões informadas na figura 3.2), para promover um melhor acabamento superficial.

O processo de tratamento foi realizado com uma descarga luminescente d.c. pulsada, com uma pressão de trabalho de 3mbar, em um equipamento industrial MP-250, na empresa Metal Plasma Ltda. localizada na cidade de São José dos Campos, SP.

A tensão aplicada (na faixa de 300 a 500V) bem como a corrente utilizada, foram ajustadas de tal forma a atingir e garantir as temperaturas desejadas. Existem outras variáveis envolvidas, como por exemplo a temperatura da amostra e a área total das peças expostas ao plasma, que influenciam nos ajustes dos parâmetros de tensão e corrente, e, portanto, estes foram monitorados para garantir as temperaturas desejadas.

A figura 3.3 a seguir ilustra as amostras inseridas no reator de nitrocarbonetação a plasma.

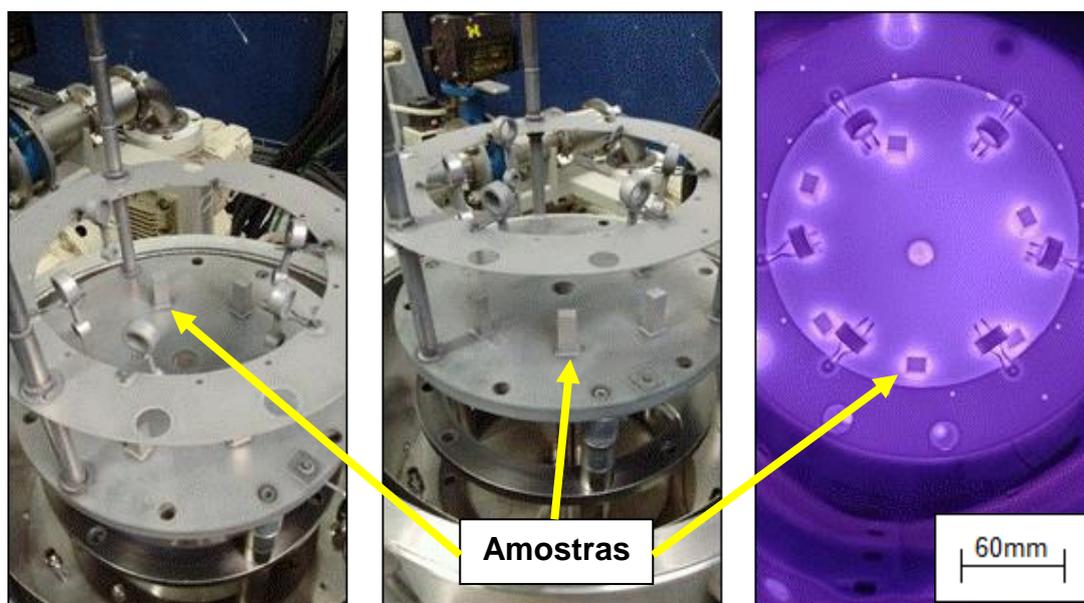


Figura 3.3. Detalhe do processo de nitrocarbonetação a plasma das amostras no interior do reator.

Os parâmetros utilizados na nitrocarbonetação das amostras estão indicados na tabela 3.2 a seguir. Neste trabalho, variou-se a temperatura em 550°C e 600°C, a concentração de metano na mistura gasosa de 0% CH₄, 1% CH₄, 1,5% CH₄ e 2% CH₄, mantendo-se um tempo de nitrocarbonetação constante igual a 2 horas.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados na nitrocarbonetação do aço DIN 100Cr6.

Condição	Parâmetros				
	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Mistura Gasosa (Concentração em cm ³ /min)		
			CH ₄	N ₂	H ₂
1	2	550	0%	75%	25%
2			1%	74%	Balanço
3			1,5%	74%	
4			2%	74%	
5		600	0%	75%	25%
6			1%	74%	Balanço
7			1,5%	74%	
8			2%	74%	

As temperaturas foram medidas por meio de dois termopares fixos nas bandejas de apoio das peças, e para tanto, considera-se um erro de $\pm 5^\circ\text{C}$ em relação à temperatura nominal.

As concentrações de metano utilizadas estão relacionadas com o fluxo total de gás inserido na câmara, dado em cm³/min.

Após o tratamento de nitrocarbonetação, as amostras foram resfriadas de forma lenta, dentro da câmara, com o uso de uma atmosfera de gás inerte.

3.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para avaliação das espessuras das camadas nitrocarbonetadas, e da composição química dos elementos carbono e nitrogênio presentes na camada

composta e zona de difusão, as amostras precisaram ser previamente preparadas para possibilitar a execução das análises.

A seguir é apresentado a sequência de etapas de preparação da amostra, desde o processo de corte até o processo de lixamento da superfície e ataque químico da mesma.

- **Corte**

Para permitir o embutimento e possibilitar a avaliação da seção transversal das amostras, as mesmas precisaram ser cortadas utilizando a cortadeira ilustrada na figura 3.4.



Figura 3.4. Cortadeira utilizada para preparação da amostra.

- **Embutimento**

Para que seja possível a análise da seção transversal das amostras, e consequente avaliação da espessura da camada superficial, é necessário executar o procedimento de embutimento das amostras em baquelite, conforme ilustrado nas figuras 3.5 e 3.6 a seguir.

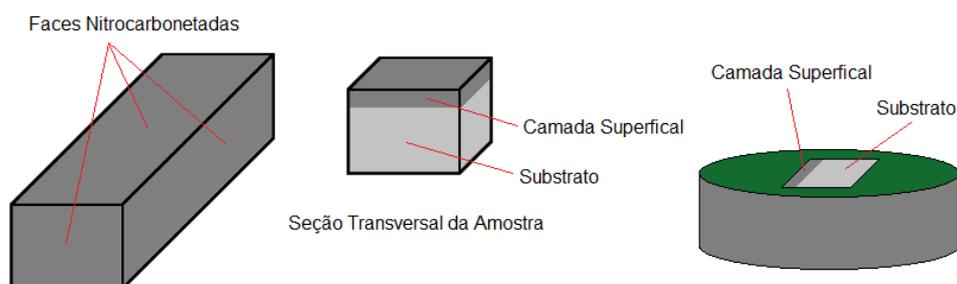


Figura 3.5. Detalhe do embutimento das amostras para avaliação da seção transversal.



Figura 3.6. Amostras embutidas em baquelite.

Como a camada nitrocarbonetada é da ordem de alguns microns, qualquer abaulamento no processo de embutimento pode acarretar problemas de focalização, induzindo medidas errôneas nas medições de microdureza por exemplo. Para que isto não ocorra, junto ao baquelite é introduzido pó de carbeto de silício (SiC) com o intuito de aumentar a robustez do embutimento, uma vez que se trata de um material bastante duro.

A figura 3.7 a seguir identifica o equipamento utilizado para realização do embutimento das amostras.



Figura 3.7. Detalhe da máquina utilizada no embutimento das amostras.

- **Lixamento**

Após o embutimento, inicia-se o processo de lixamento das amostras para promover o acabamento superficial adequado e desta forma possibilitar a sua análise.

Para este procedimento, foram utilizadas uma sequência progressiva de lixas com granulometria 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, respeitando a direção de lixamento conforme mostrado na figura 3.8.

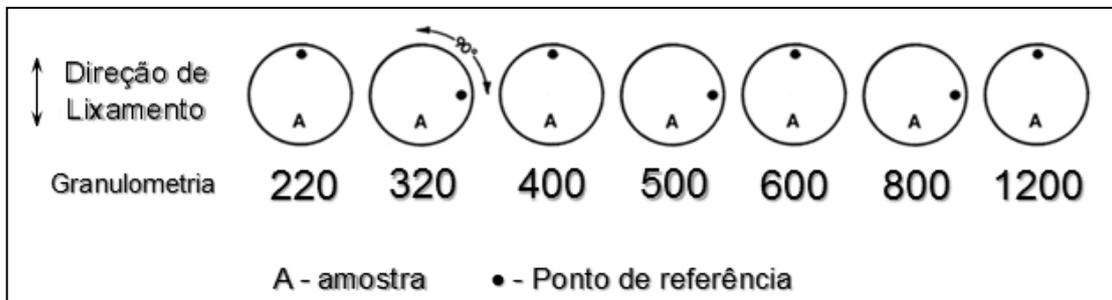


Figura 3.8. Direção de lixamento com lixas com granulometria progressiva.

- **Polimento**

Após a sequência progressiva de lixamento, realizou-se o polimento superficial das amostras, utilizando a Alumina (Al_2O_3) em suspensão de granulometria média de $0,1 \mu m$.

- **Ataque Químico**

Para o ataque químico, que tem como objetivo permitir a visualização da camada superficial formada na microscopia ótica e no MEV, utilizou-se como reagente químico o Nital 4%.

3.4. ANÁLISE DE DESGASTE

O teste de desgaste de esfera presa foi realizado para avaliar quais condições e parâmetros do tratamento de nitrocarbonetação são essenciais para a obtenção de uma camada nitrocarbonetada dura e mais resistente ao desgaste.

De acordo com RUTHERFORD et al. [105], a avaliação do comportamento de desgastes de vários materiais, e de suas respectivas camadas formadas, podem ser investigadas através do ensaio de microdesgaste.

A figura 3.9 apresenta o diagrama esquemático do aparato de teste de desgaste de esfera presa, cuja finalidade é promover cargas elevadas e altas tensões no ensaio, diferentemente do teste de desgaste chamado de desgaste de esfera livre.

Uma esfera é localizada entre dois eixos coaxiais, onde cada eixo é suportado por mancais. Um dos eixos é acionado por um motor de corrente contínua e velocidade variável, onde um medidor de rotação controla o número de revoluções do mesmo.

A amostra é posicionada em um dispositivo de fixação, e este é fixo em um braço da estrutura do equipamento. O braço pode ser rotacionado pelo seu pivô, até que haja o contato entre a amostra e a esfera.

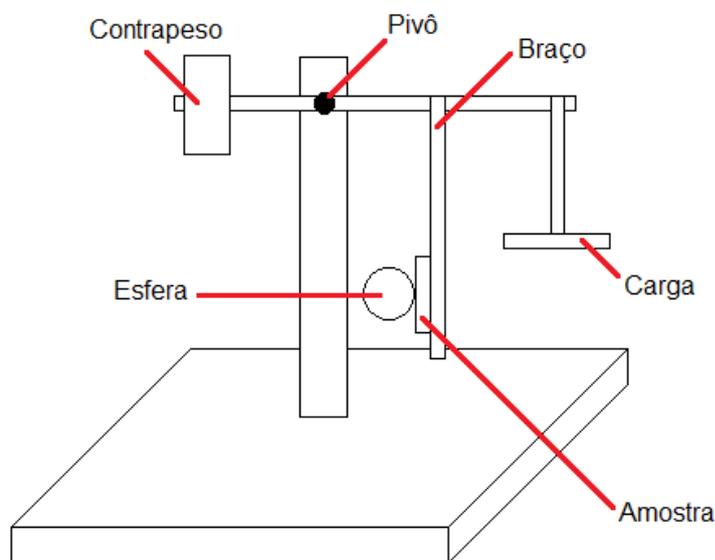


Figura 3.9. Diagrama esquemático do aparato experimental [106].

Toda a estrutura móvel do equipamento é então balanceada com a utilização de um contrapeso, como identificado na figura 3.9, para promover somente um leve contato entre a esfera e a amostra. Pesos então são adicionados na outra extremidade da estrutura móvel (na região chamada de “carga”), para que seja possível a aplicação da carga pré-determinada.

O ensaio consiste em promover um contato entre uma amostra plana fixa e uma esfera em movimento rotativo, utilizando ou não a presença de abrasivos e/ou fluidos refrigerantes.

O contato proveniente entre a esfera e a amostra, promoverá a formação de uma calota de desgaste, a qual apresenta uma dimensão proporcional a quantidade de material removido e, conseqüentemente, proporcional ao desgaste ocorrido na superfície.

As figuras 3.10 e 3.11 mostradas a seguir, apresentam de forma esquemática a cratera gerada pelo teste de microdesgaste.

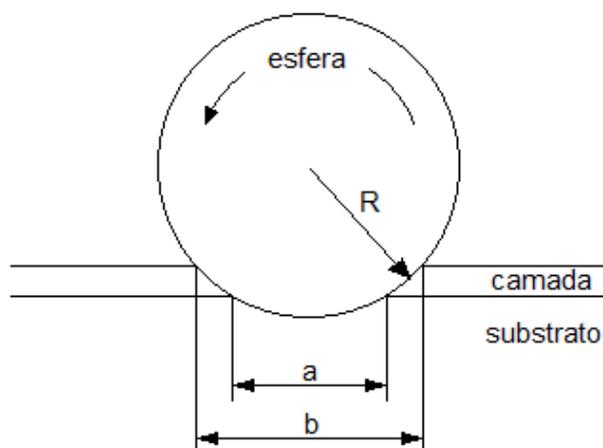


Figura 3.10. Diagrama esquemático da seção transversal de uma cratera de desgaste gerada em uma camada superficial, pela rotação de uma esfera [105].

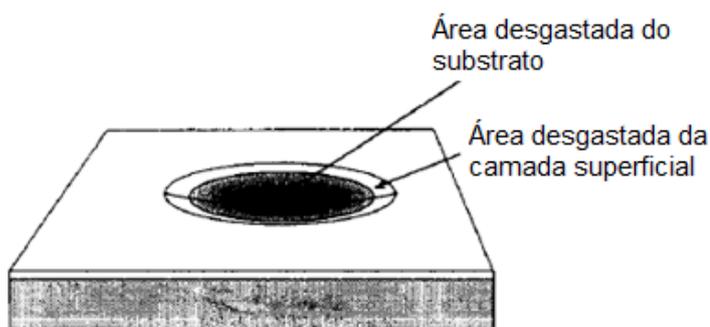


Figura 3.11. Áreas de desgaste do substrato e da camada superficial [107].

O volume de desgaste pode ser calculado utilizando a equação apresentada a seguir:

$$V = \pi \cdot \frac{b^4}{64 \cdot R^2} \cdot \left(R - \frac{b^2}{8 \cdot R} \right) \quad \text{Equação 21}$$

Para diâmetros de calotas de desgastes bem menores que o raio da esfera utilizada no ensaio de desgaste, a expressão do volume de desgaste se reduz à:

$$V = \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

R = raio da esfera [mm];

b = diâmetro médio da calota de desgaste [mm];

V = volume de desgaste [mm³].

A determinação da profundidade da cratera de desgaste, pode ser calculada utilizando a seguinte equação [107]:

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3 \cdot R - h) \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

R = raio da esfera [mm];

h = profundidade da cratera [mm];

V = volume de desgaste [mm³].

A seguir, na figura 3.12, é ilustrada esquematicamente as profundidades de desgaste total (profundidade da cratera h), da camada superficial (t) e do substrato (h_s).

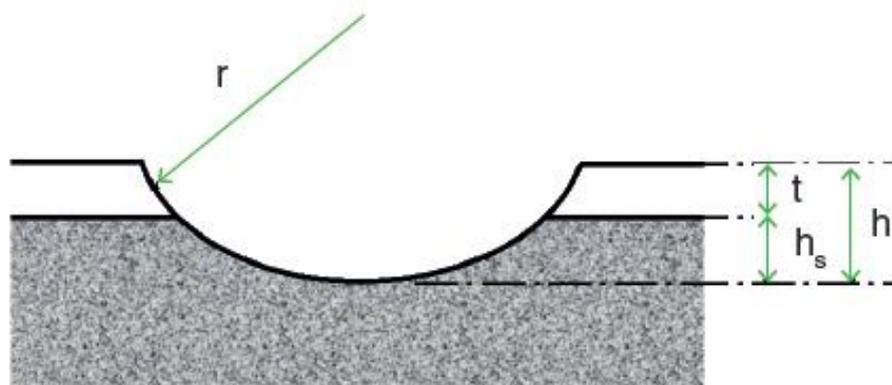


Figura 3.12. Geometria e denotações das crateras de desgaste [107].

A seguir, na figura 3.13, tem-se uma foto do dispositivo de desgaste com esfera presa, utilizado para promover o desgaste nas amostras, bem como uma aproximação mais detalhada do contato entre a esfera, em movimento rotativo, e a amostra de área plana. O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP.



Figura 3.13. Equipamento de teste de desgaste de esfera presa.

Utilizou-se como parâmetros de testes, uma carga de 1,21N (figura 3.14), esfera de material aço-cromo temperada com diâmetro de 1 polegada, rotação de 400 rpm, sem a utilização de lubrificantes ou abrasivos, com tempos de testes de 5, 10, 15 e 20 minutos (dados na tabela 3.3).

Tabela 3.3. Detalhes experimentais do teste de desgaste.

Material da Amostra	Aço DIN 100Cr6
Material da esfera	Aço-cromo (dureza 720 HV), diâmetro 1"
Rotação (rpm)	400
Carga (N)	1,21
Distância de deslizamento (m)	160, 320, 480 e 640
Abrasivo	Não
Lubrificante	Não

As distâncias de deslizamentos foram obtidas transformando-se a rotação das esferas em velocidades lineares, e depois multiplicando os valores encontrados pelos respectivos tempos de testes de 5, 10, 15 e 20 minutos.

Os diâmetros das calotas foram medidos utilizando-se um microscópio óptico de luz refletida Carl Zeiss, modelo Axio Lab.A1, com câmera integrada do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP, sendo que os valores apresentados correspondem ao valor médio de 8 medições distintas em posições escolhidas aleatoriamente.

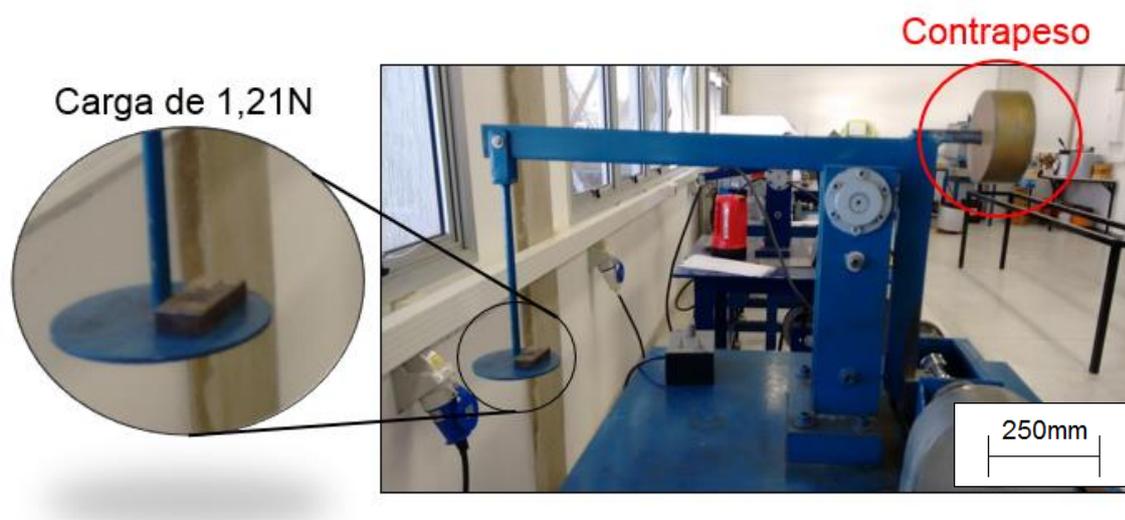


Figura 3.14. Detalhe da carga utilizada no teste de desgaste.

Para cada uma das oito amostras, nitrocarbonetadas nas oito condições diferentes, foi utilizada uma única esfera para os quatro tempos de testes distintos (5, 10, 15 e 20 minutos).

Para o teste de 5 minutos, a esfera de aço-cromo utilizada sempre estava na condição nova, desta forma definindo a posição 1 da figura 3.15. Para o tempo de 10 minutos a esfera foi limpa com álcool, seca e posicionada no fuso girante do equipamento com giro de 90° em relação à posição 1 (posição 2). Para 15 minutos, nova limpeza e giro de 45° em relação à posição 2 (posição 3), e para 20 minutos de teste, nova limpeza e novo giro de 90° em relação à posição 3 (posição 4).

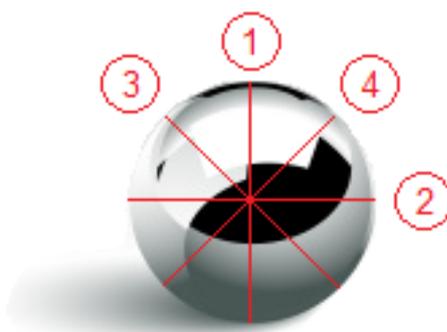


Figura 3.15. Posições de teste de desgaste da esfera de aço-cromo.

3.5. ANÁLISE DE MICRODUREZA

Para a análise de microdureza superficial, utilizou-se o microdurômetro Buehler modelo 1600-6300, do departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP. A figura 3.16 apresenta o equipamento assim como o detalhe da medição junto à amostra.



Figura 3.16. Equipamento de medição de microdureza, com detalhe para o contato do penetrador na amostra.

A escala utilizada para a medição, foi a microdureza Vickers, com aplicação da carga de 100 gf e um tempo de carregamento de 10s, fazendo a leitura em 12 posições superficiais diferentes, selecionadas aleatoriamente.

A seleção de uma carga de endentação bem pequena de 100 gf, foi escolhida justamente para minimizar a influência do material do substrato subjacente à camada formada, devido à pequena espessura da mesma.

No caso da medição do perfil da microdureza da zona de difusão, ao longo da seção transversal das amostras, utilizou-se o microdurômetro Leco, modelo LM-100AT, com aplicação da carga HV0,5.

3.6. MICROSCOPIA ÓTICA

Para a visualização da camada composta formada, e medição da calota de desgaste, do teste de desgaste, utilizou-se o microscópio óptico do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP.

A figura 3.17 a seguir, apresenta a micrografia de uma amostra nitrocarbonetada, observada através do microscópio óptico.



Figura 3.17. Imagem produzida no microscópio óptico, destacando a camada superficial formada em ambas as faces após a nitrocarbonetação.

3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

Para a análise por MEV, utilizou-se o equipamento FEG XL-30 Philips instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, com canhão de emissão por campo, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), basicamente para visualização e medição das camadas superficiais formadas após o processo de nitrocarbonetação a plasma.

As amostras embutidas foram previamente preparadas e recobertas com ouro e prata para permitir contato elétrico entre a amostra e o suporte da câmara de vácuo. As imagens foram adquiridas empregando-se elétrons retroespalhados (BSE), que permitem a visualização de diferenças na composição química das amostras.

As medições das espessuras das camadas compostas foram realizadas com o auxílio do programa *ImageJ 1.50i*, como identificado na figura 3.18, medindo-se 5 regiões distintas em cada micrografia.

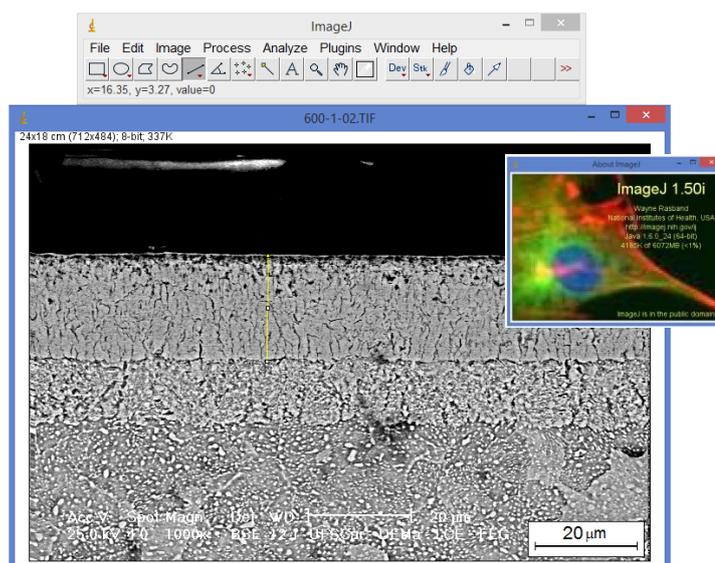


Figura 3.18. Programa *ImageJ 1.50i* utilizado para medição das espessuras das camadas compostas.

No caso da determinação da espessura da zona de difusão, esta foi verificada na análise de EDS, com o mapeamento dos elementos químicos carbono e principalmente nitrogênio, ao longo da seção transversal da amostra.

3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX das amostras nitrocarbonetadas foram realizadas no equipamento de raio-X Rigaku modelo Geiger-Flex, do Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, sob as seguintes condições:

- **Radiação:** Cu - $K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, inerente ao tubo de cobre;
- **Ângulo de varredura ($\theta - 2\theta$):** de 5° a 90° ;
- **Ângulo de avanço:** $0,032^\circ / \text{segundo}$.

A incidência dos raios foi direcionada somente na superfície das amostras, identificando, portanto, as fases presentes na parte superior da camada composta, na profundidade alcançada pela penetração dos raios.

A identificação das fases e caracterização dos picos de difração foi feita com o auxílio do programa *Diffraç EVA Release 2001* (figura 3.19).

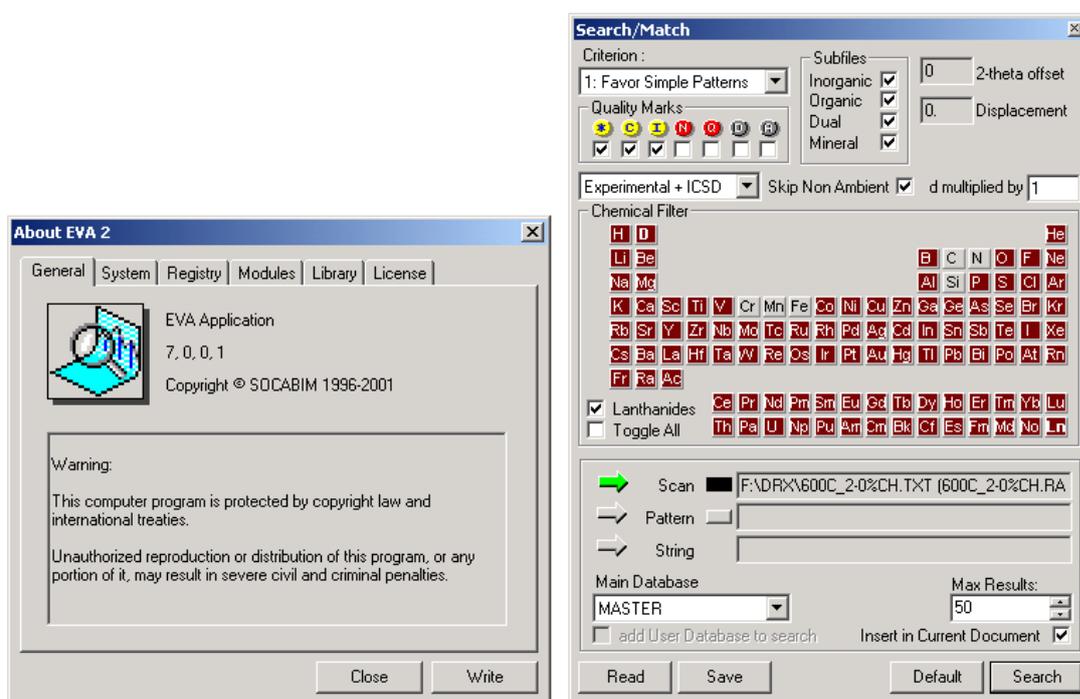


Figura 3.19. Programa utilizado para identificação das fases; e imagem dos elementos selecionados para a caracterização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas no material em análise.

Inicialmente são mostrados os resultados da caracterização microestrutural, seguido pelos resultados da caracterização tribológica, e na sequência os resultados obtidos por meio da caracterização mecânica.

4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1. ESPESSURA DA CAMADA COMPOSTA

Para determinação das espessuras da camada composta e da zona de difusão, utilizou-se as técnicas de MEV e MEV com EDS.

O MEV foi utilizado para verificação da espessura da camada composta, e o MEV/EDS para avaliação dos elementos químicos presentes, carbono e nitrogênio, ao longo da seção transversal da amostra, objetivando determinar a profundidade da zona de difusão.

Durante a análise da espessura da camada composta, foi observado que algumas amostras apresentavam uma terceira camada entre a camada composta e a zona de difusão, chamada de camada de austenita transformada (ou também denominada de “zona de transição” [108] ou ainda de zona de transformação [49]).

A seguir, nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, são apresentadas as imagens das análises por MEV para amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 550°C, com destaque para a informação das espessuras das camadas compostas obtidas com o auxílio do programa *ImageJ 1.50i*.

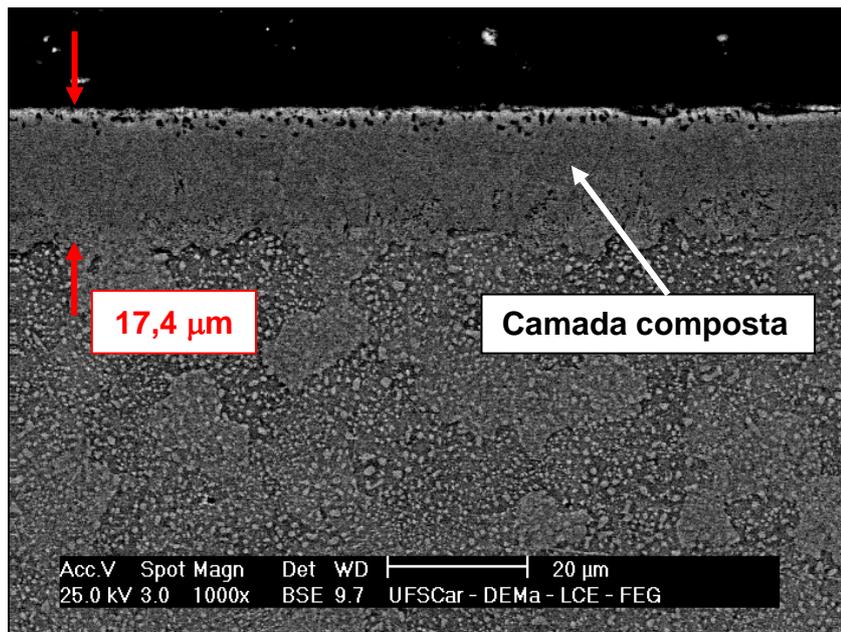


Figura 4.1. Amostra nitretada (0% CH_4) em 550°C.

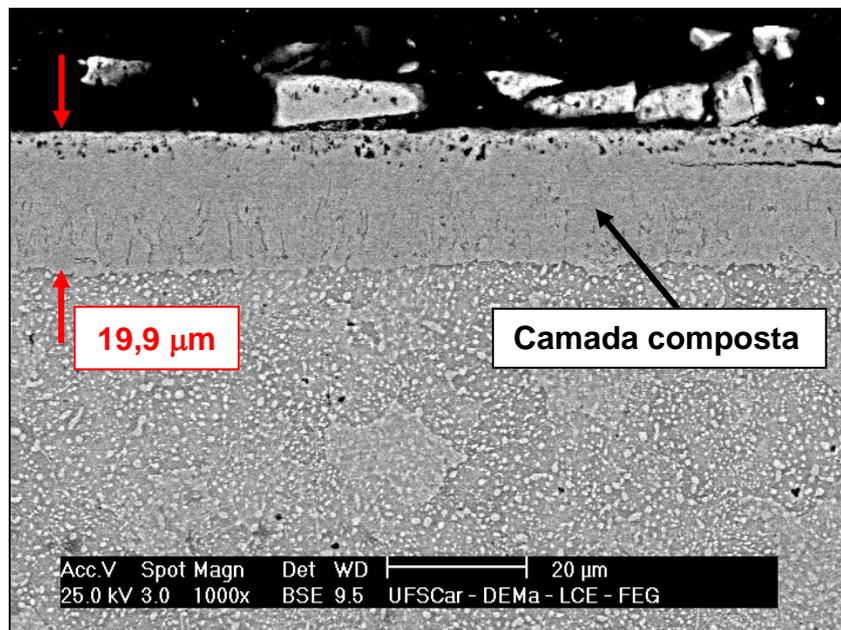


Figura 4.2. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 1% CH_4 .

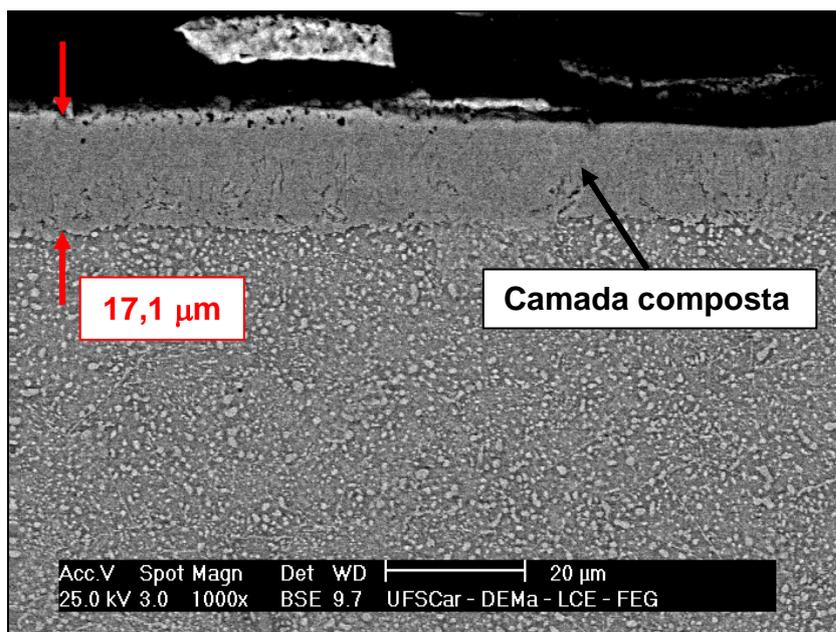


Figura 4.3. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 1,5% CH₄.

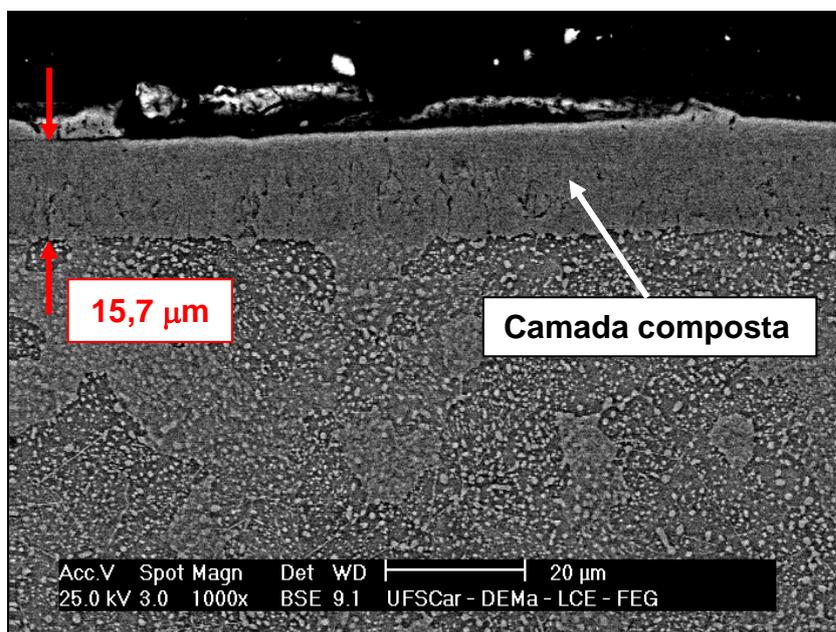


Figura 4.4. Amostra nitrocarbonetada em 550°C com 2% CH₄.

As figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as imagens das análises por MEV das amostras nitrocarbonetadas em 600°C para 0, 1, 1,5 e 2,0% de CH₄, respectivamente, destacando mais uma vez as informações das espessuras das camadas compostas e agora as espessuras das camadas de austenita transformada.

Em vermelho é informada a espessura da camada composta e em azul, a espessura da camada composta mais a espessura da camada de austenita transformada.

Visualmente é possível verificar que o aumento na quantidade de CH_4 na mistura gasosa da atmosfera de nitrocarbonetação, diminui a espessura da camada de austenita transformada.

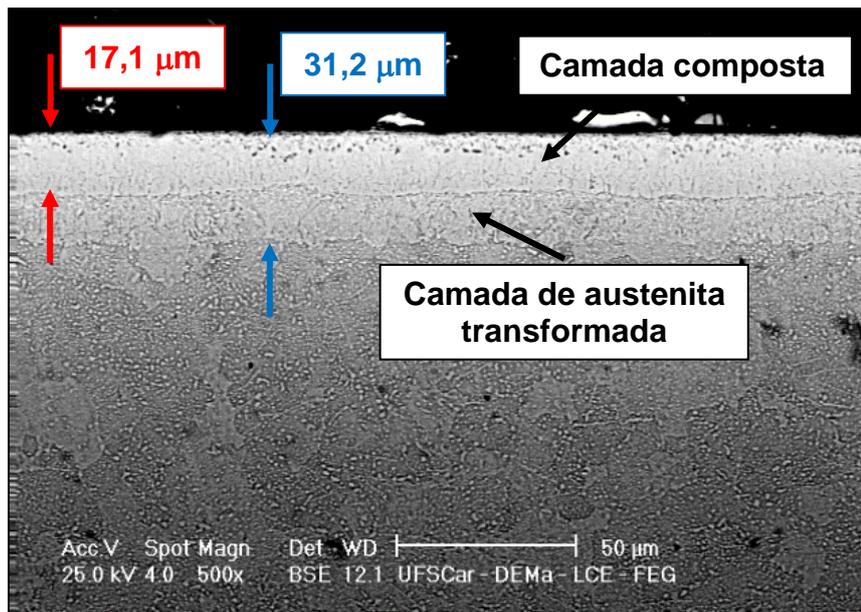


Figura 4.5. Amostra nitretadas (0% CH_4) em 600°C.

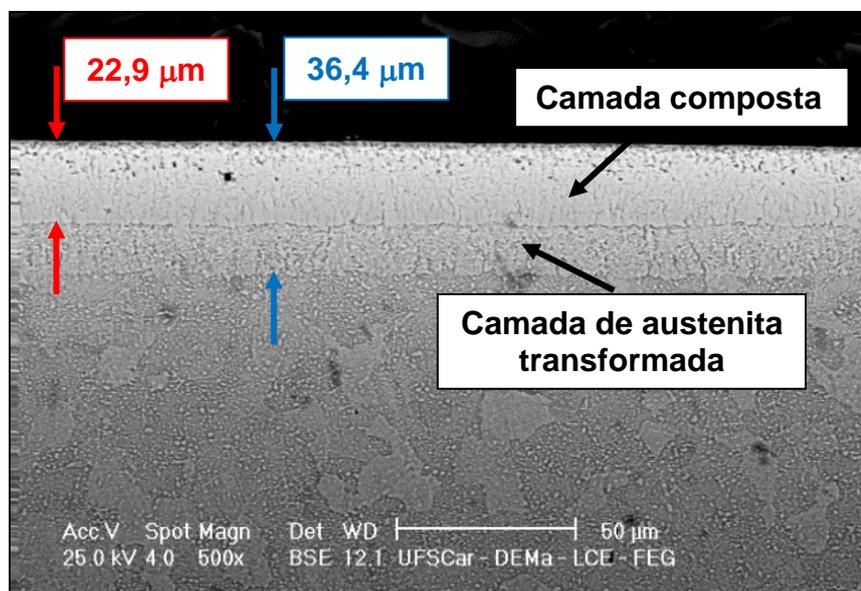


Figura 4.6. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 1% CH_4 .

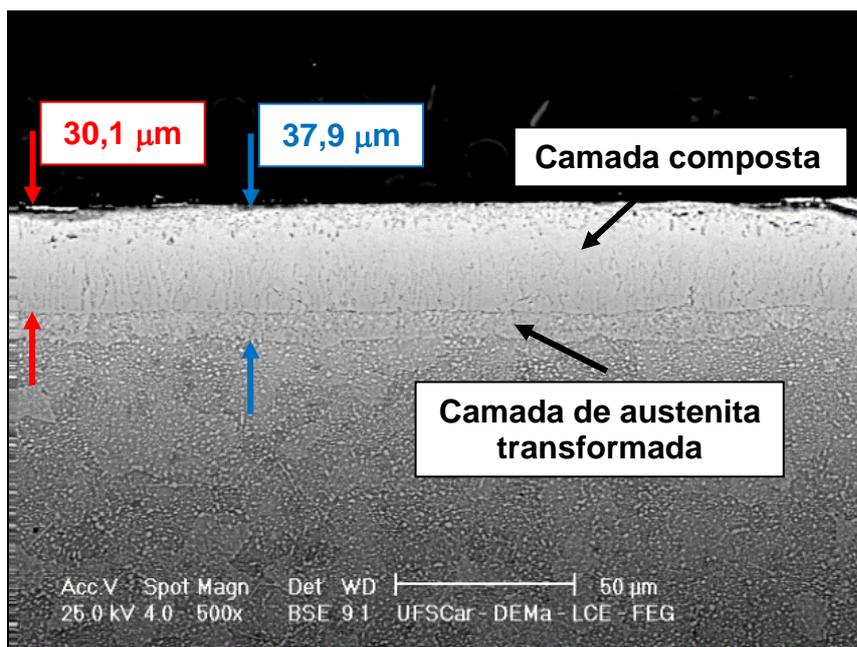


Figura 4.7. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 1,5% CH₄.

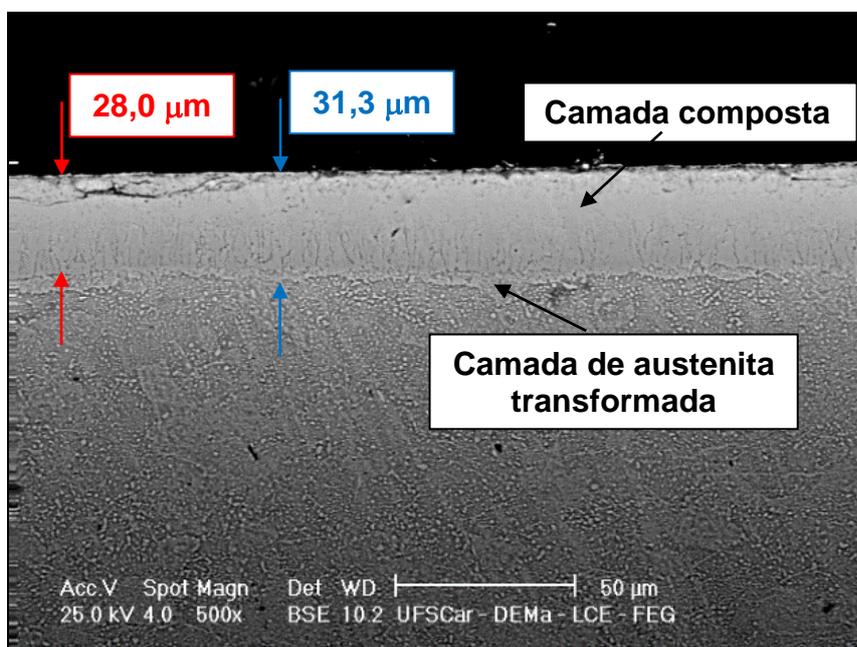


Figura 4.8. Amostra nitrocarbonetada em 600°C com 2% CH₄.

As figuras 4.9 e 4.10 apresentam de forma detalhada as imagens da análise por MEV das espessuras da camada de austenita transformada, para as amostras nitrocarbonetadas em 600°C para todas as concentrações de CH₄ na mistura gasosa.

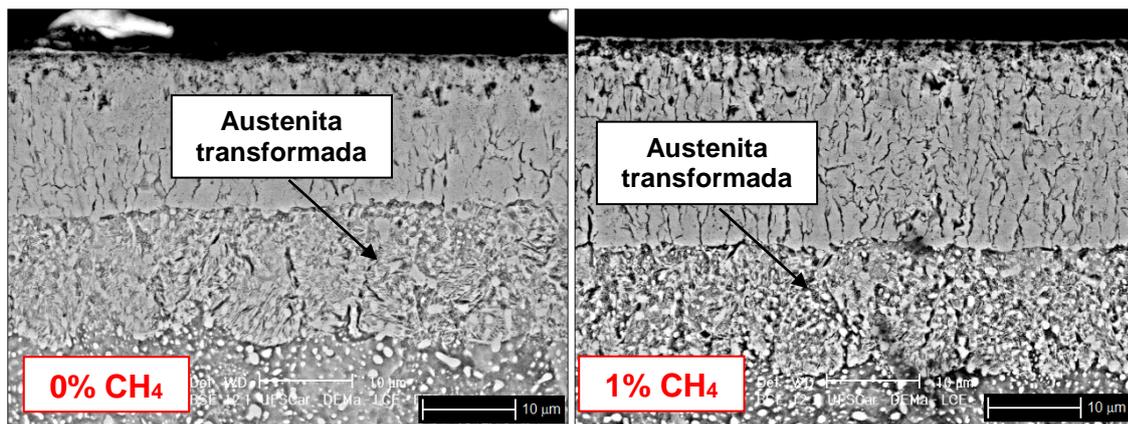


Figura 4.9. Camadas de austenita transformada para 600°C e concentrações de metano de 0% e 1%.

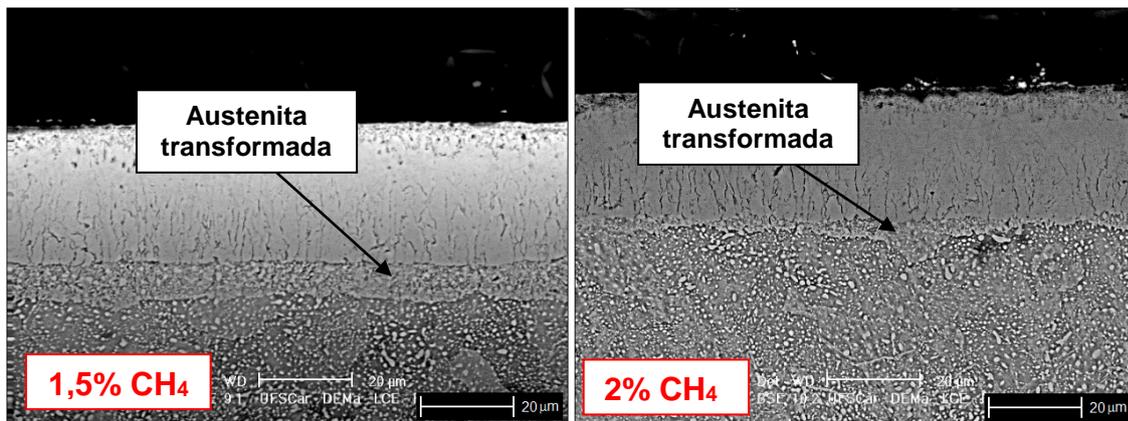


Figura 4.10. Camadas de austenita transformada para 600°C e concentrações de metano de 1,5% e 2%.

A presença da camada de austenita transformada, entre a camada composta e a zona de difusão, também foi evidenciada nos trabalhos de GAO et al. [108], GONTIJO et al. [39] e FATTAH E MAHBOUBI [46].

Os valores das espessuras da camada composta, para amostras tratadas a 550°C, e das espessuras da camada composta, da camada de austenita transformada e da soma da espessura da camada composta mais a austenita transformada para amostras tratadas a 600°C foram tabeladas, e estão apresentadas graficamente através das figuras 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

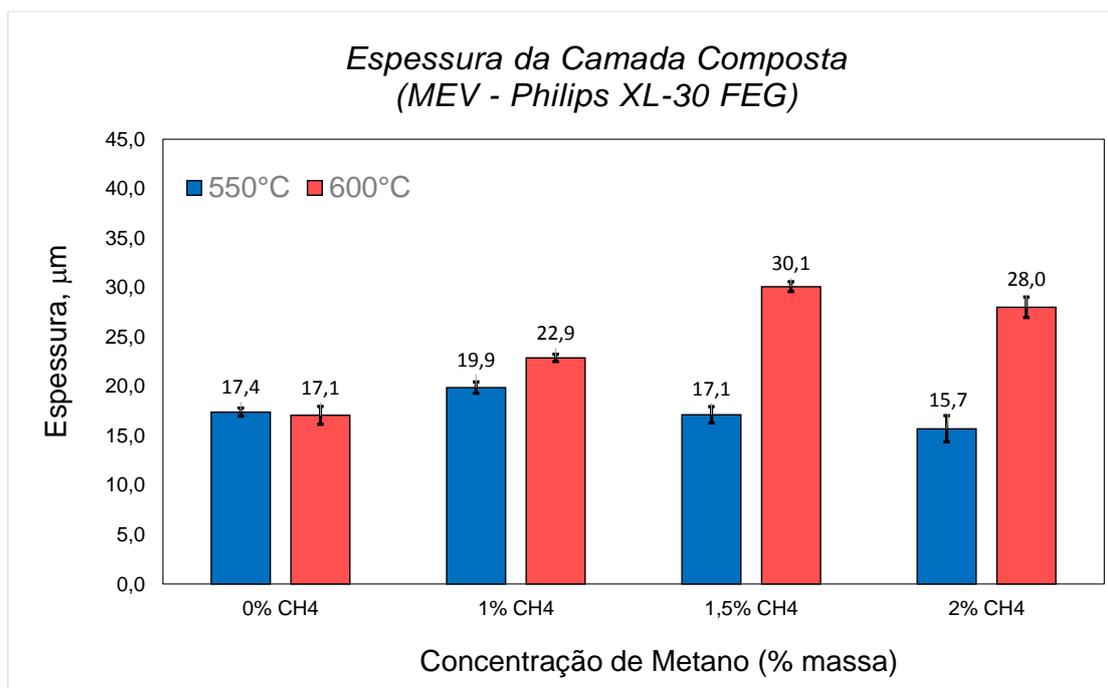


Figura 4.11. Comparativo da espessura da camada composta, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH₄ na mistura gasosa.

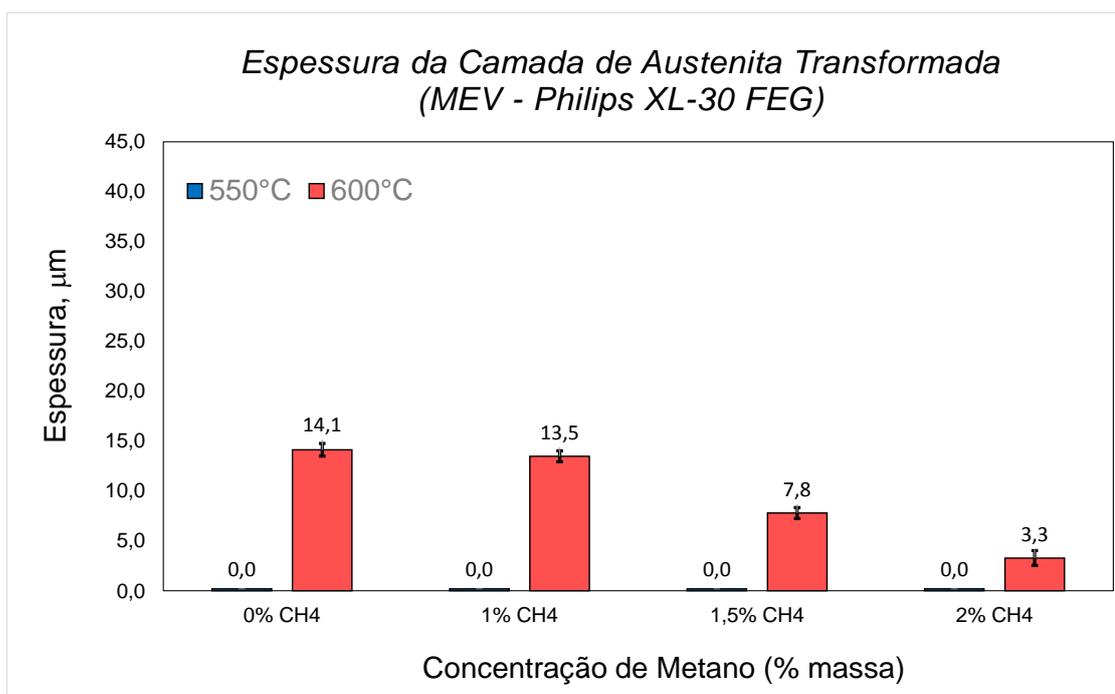


Figura 4.12. Comparativo da espessura da camada de austenita transformada, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH₄ na mistura gasosa.

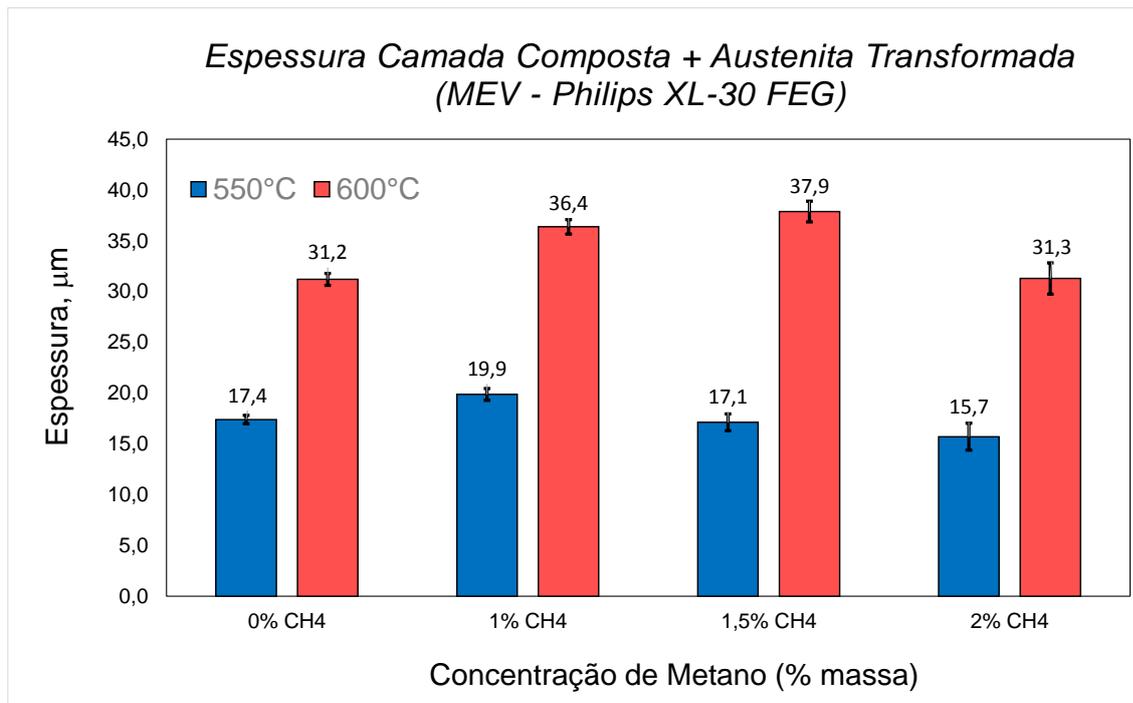


Figura 4.13. Comparativo da espessura da camada composta mais a camada de austenita transformada, em função da temperatura de nitrocarbonetação e da concentração de CH₄ na mistura gasosa.

Com relação a evolução da formação da camada composta, zona de transformação, e zona de difusão das amostras nitrocarbonetadas em 600°C (nitrocarbonetação austenítica), pode-se dizer que inicialmente a difusão de nitrogênio na matriz ferrítica é favorecida pelo alto valor do coeficiente de difusividade, levando a formação da zona de transformação (austenita transformada) e o início da zona de difusão.

Após o início da formação da camada composta, o coeficiente de difusividade diminui progressivamente com o passar do tempo de tratamento, e desta forma, a zona de transformação age com uma fonte de nitrogênio para o crescimento da zona de difusão na matriz.

Para tempos curtos de tratamento, a zona de transformação não consegue se transformar nas diferentes fases estáveis constituintes da camada composta, nem tão pouco na fase γ' presente na zona de difusão, permanecendo como uma fase metaestável denominada de austenita transformada.

Como será visto na análise de DRX (item 4.1.3), não foi possível identificar a presença da fase metaestável γ -FeN, devido a profundidade de penetração dos raios-X ser inferior à espessura da camada composta para amostras tratadas a 600°C, não alcançando, portanto, a camada de austenita transformada.

Pelos resultados da figura 4.12, nota-se que para a temperatura de 600°C, a qual apresenta a formação da camada de austenita transformada, o aumento na concentração de CH₄ promove a diminuição da espessura da referida camada.

A maior presença de carbono na atmosfera de tratamento, devido a maior quantidade de CH₄ na mistura gasosa, é responsável por aumentar a espessura da camada composta, pela formação das fases ϵ e γ' , bem como facilitar o crescimento da zona de difusão, diminuindo como consequência a espessura da camada de austenita transformada.

Já na figura 4.13, que apresenta os resultados da somatória da espessura da camada composta mais a camada de austenita transformada, é possível verificar que o aumento da temperatura de nitrocarbonetação aumenta a espessura da camada superficial formada, porém não varia excessivamente com as modificações nas concentrações de CH₄ na mistura, assim como relatado por SILVA et al. [79].

Como esperado para o crescimento controlado por difusão, e relatado por ALPHONSA et al. [73] e KUSMANOV et al. [67], a espessura da camada composta aumenta com a temperatura de nitrocarbonetação.

Ainda, de acordo com a equação de *Arrhenius* (equação 7), o coeficiente de difusão dos elementos aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, portanto, para maiores temperaturas, maior a espessura da camada formada, justamente pela maior difusão presente.

Para nitrocarbonetação em baixas temperaturas, a mobilidade de átomos de nitrogênio e carbono é baixa, dificultando o processo de difusão. Neste caso, a difusão é facilitada quando se percorre trajetórias menos compactas, como nos contornos de grãos [70].

A mobilidade dos átomos de nitrogênio e carbono aumenta com o aumento da temperatura, facilitando desta forma o processo de difusão através da rede (volume) ao invés dos contornos de grãos. Além de permitir uma espessura maior na camada superficial formada, ainda favorece a formação de uma estrutura mais uniforme.

Ainda sobre a avaliação da espessura da camada superficial, é possível verificar na figura 4.14 a seguir, um comparativo da análise por MEV de uma amostra nitrocarbonetada, que não apresenta a formação da camada de austenita transformada, com o estudo realizado pelo MITTEMEIJER [29] sobre a definição das fases presentes na camada composta.

Para esta amostra em específico, fica claro a visualização das duas fases, ϵ e γ' , presentes na camada composta formada.

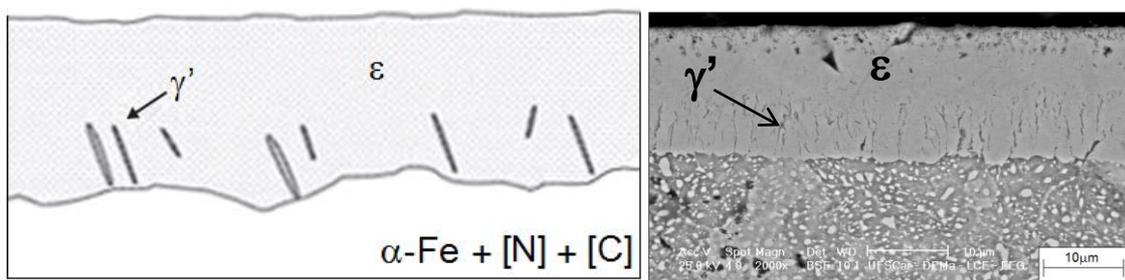


Figura 4.14. Comparativo das fases presentes na camada composta. Esquerda: estudo MITTEMEIJER [29]; Direita: micrografia de uma amostra nitrocarbonetada.

Para todas as amostras nitrocarbonetadas é possível a identificação da presença de duas sub-camadas no interior da camada composta, assim como colocado por FATTAH e MAHBOUBI [46].

Na parte superior da camada composta, que contém a camada porosa, a fase predominante é a fase ϵ , e na parte inferior da camada composta, cujo aspecto da estrutura é de padrão colunar, as fases predominantes são as fases ϵ e γ' (como pode ser visto em detalhe na figura 4.15, para temperatura de 600°C e 1,5% CH₄).

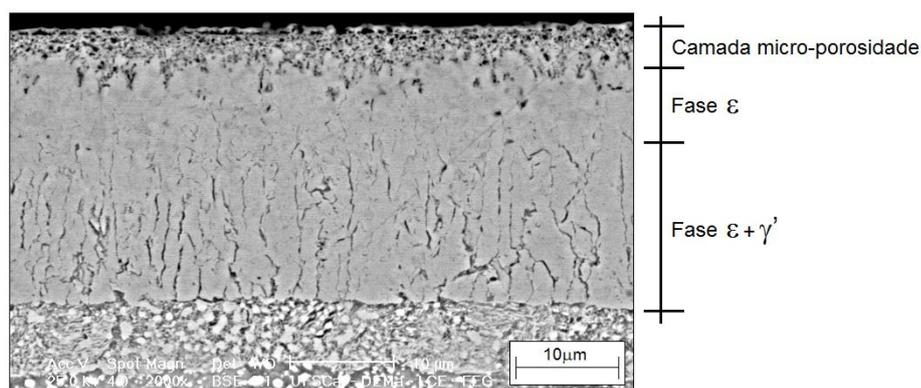


Figura 4.15. Detalhe da camada composta identificando as duas sub-camadas.

Baseado no estudo realizado pelo MITTEMEIJER [29], as figuras 4.16 e 4.17 apresentam comparativamente as espessuras de cada fase presentes na camada composta, para as temperaturas de 550°C e 600°C respectivamente.

Para amostras tratadas na temperatura de 600°C, pode-se verificar a presença da camada de austenita transformada.

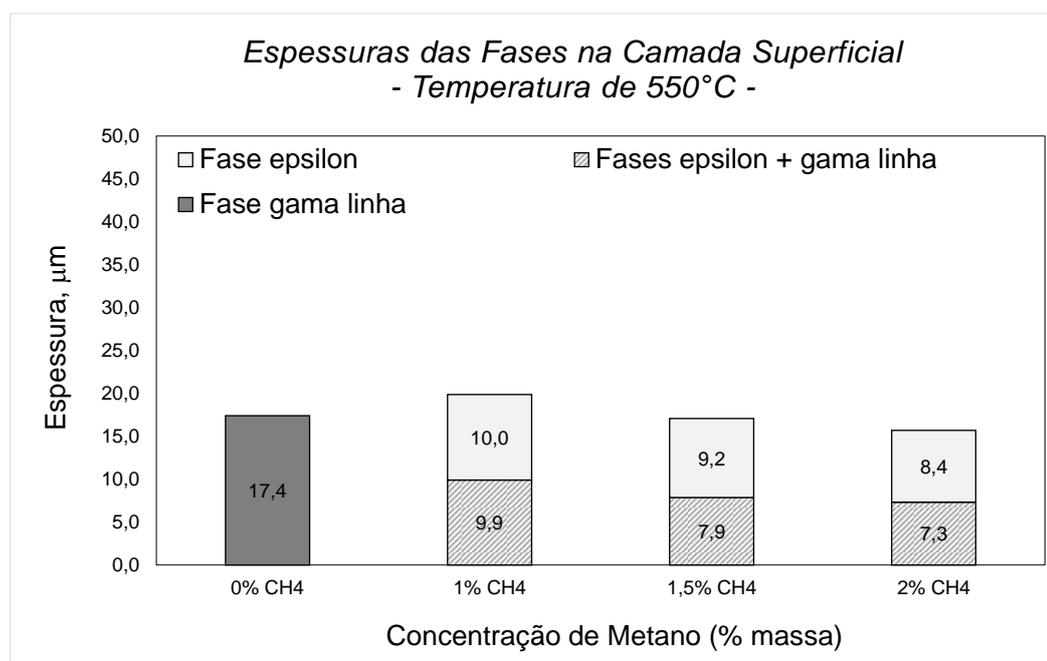


Figura 4.16. Espessuras das fases presentes na camada superficial para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.

É possível verificar que as amostras somente nitretadas (0% CH₄ na mistura gasosa) apresentam em sua camada composta, apenas a fase γ' ,

conforme identificado na análise de raio-X. Para estas amostras somente traços da fase ϵ foi encontrado (como será visto na apresentação dos resultados de DRX).

Amostras tratadas com 1,5% e 2% de CH_4 , apresentam duas camadas distintas na camada composta, sendo uma mais externa, na superfície da peça, formada pela fase ϵ , e uma outra em direção ao substrato formada pelas fases $\epsilon + \gamma'$. Para a amostra tratada com 1% de CH_4 , somente a presença da mistura de fases $\epsilon + \gamma'$.

Amostras tratadas na temperatura de 600°C (nitrocarbonetação austenítica) apresentam uma sub-camada $\epsilon + \gamma'$ bem maior que amostras tratadas a 550°C (nitrocarbonetação ferrítica).

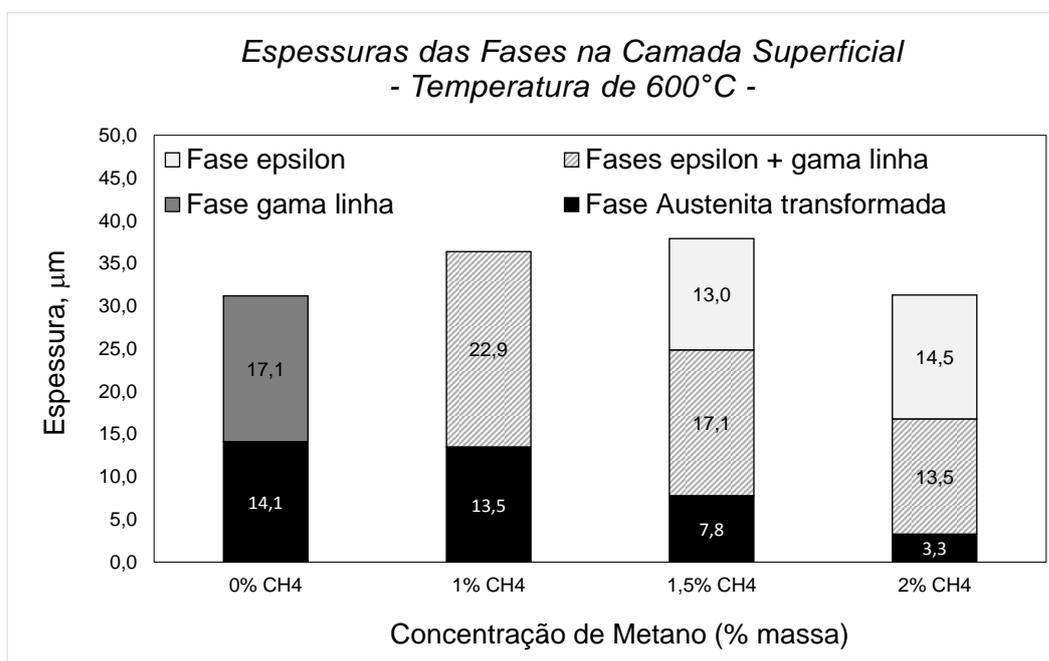


Figura 4.17. Espessuras das fases presentes na camada superficial para amostras nitrocarbonetadas a 600°C .

A avaliação das espessuras das camadas compostas, bem como as espessuras de cada fase dentro da camada composta é muito importante, pois serão comparadas com a profundidade da cratera de desgaste proveniente do teste de desgaste, informando se as camadas superficiais foram ou não rompidas após a execução do teste.

4.1.2. ESPESSURA DA ZONA DE DIFUSÃO

Para avaliação da espessura da zona de difusão, foi utilizada a técnica MEV/EDS para mapeamento dos elementos químicos carbono e nitrogênio ao longo da seção transversal das amostras, conforme mostrado esquematicamente na figura 4.18 a seguir.

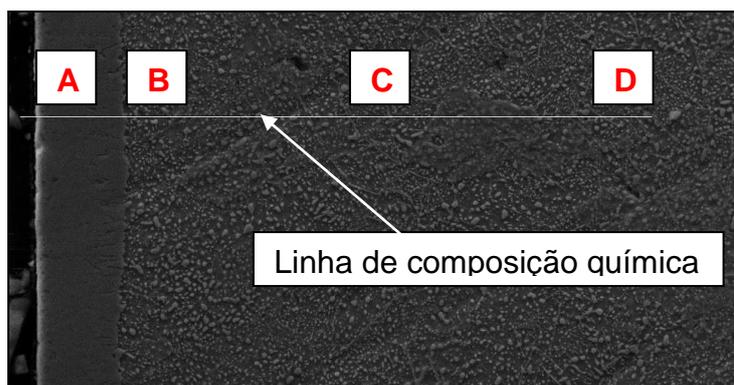


Figura 4.18. Linha de composição química na análise por MEV/EDS através da seção transversal das amostras.

Para todas as amostras foi traçado uma linha de composição química, tomando-se os valores de porcentagem de carbono e nitrogênio para as distâncias em relação à superfície de, $0\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$ (posições A, B, C e D, respectivamente, como apresentado na figura 4.18).

Para determinação da porcentagem destes elementos na amostra através da técnica EDS, foi especificado durante a análise a presença de todos os elementos constituintes na amostra, tais como Fe, C, N, Cr, Mn e Si, conforme especificado na tabela de composição química (tabela 3.1).

Sendo assim, as figuras 4.19 e 4.20 apresentam graficamente, a porcentagem em peso dos elementos químicos carbono e nitrogênio presentes nas amostras nitrocarbonetadas em 550°C e 600°C respectivamente, ao longo da seção transversal.

Os valores encontrados para as distâncias de 0, 30, 100 e $150\mu\text{m}$, em relação à superfície, foram medidas no EDS, e o restante foi extrapolado para possibilitar a geração de um perfil de composição química.

Para cada temperatura analisada, a porcentagem de carbono e nitrogênio apresentada é um valor médio das 4 diferentes misturas gasosas de 0, 1, 1,5 e 2% de CH₄. A ideia, neste caso, é verificar comparativamente qual temperatura de processo apresenta a maior espessura média da zona de difusão, independentemente da concentração de metano.

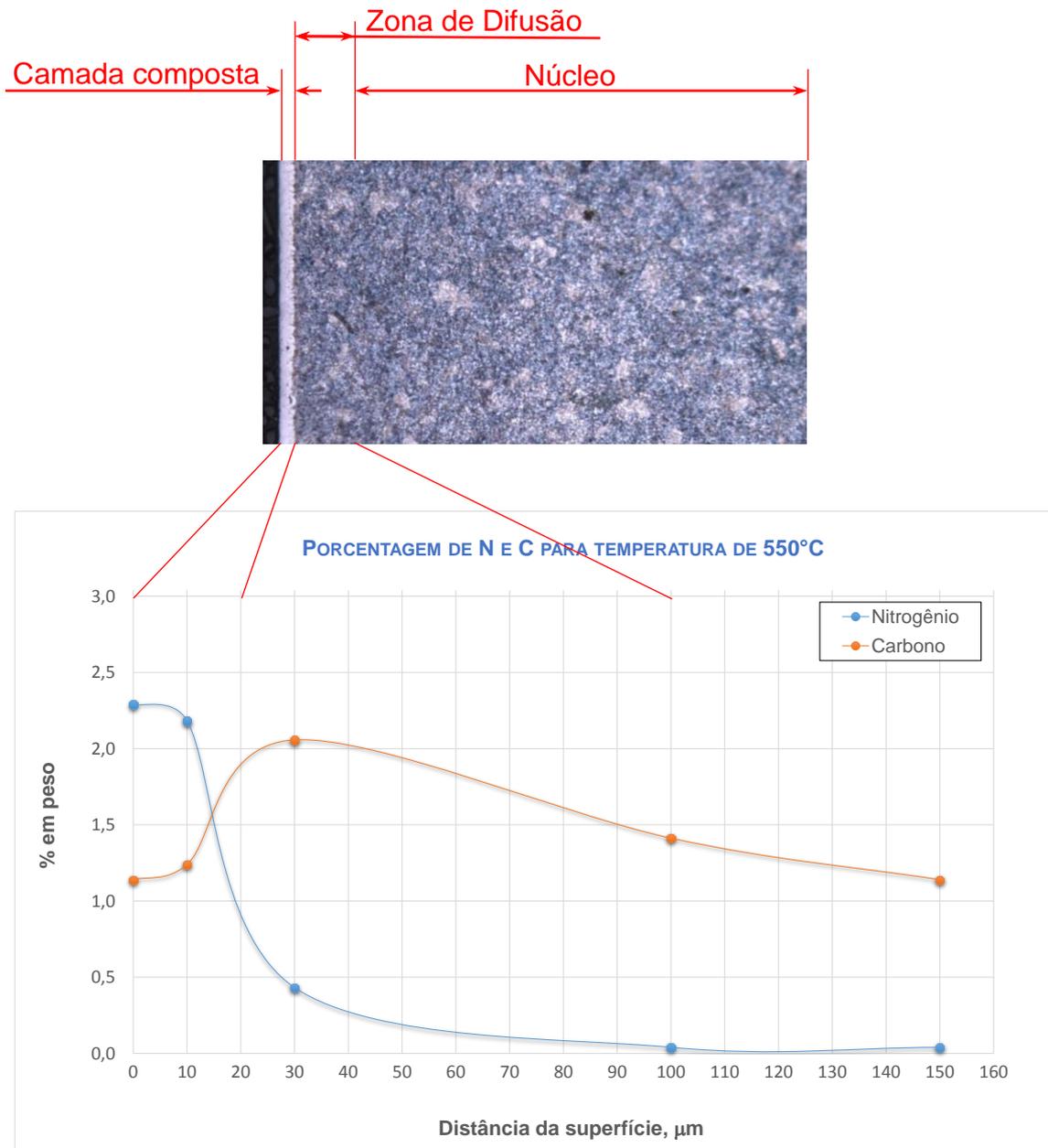


Figura 4.19. Comprimento médio da camada composta e da zona de difusão, para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.

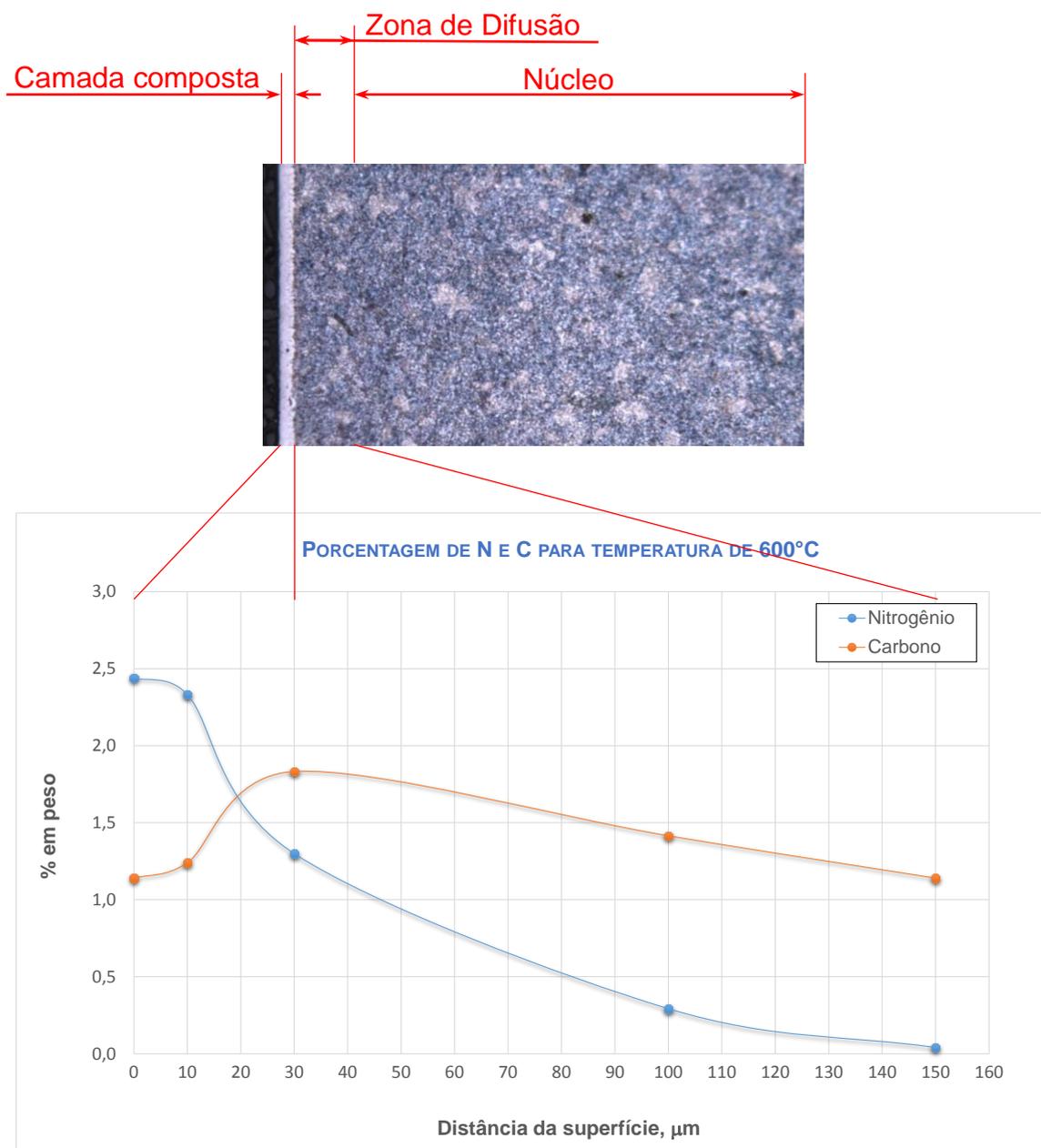


Figura 4.20. Comprimento médio da camada composta e da zona de difusão, para amostras nitrocarbonetadas a 600°C.

Para a temperatura de 550°C, a espessura média da zona de difusão foi de 80 μm , enquanto que para a temperatura de 600°C, a espessura média foi de 120 μm .

Para ambos os gráficos, foi considerado que o núcleo das amostras é alcançado com valores de porcentagem de nitrogênio igual a 0,0% em peso, e

com a quantidade de carbono próximo a 1,1% em peso (quantidade de carbono especificado para a composição química do material base).

Analisando ainda as figuras 4.19 e 4.20, nota-se a presença de pequena quantidade do elemento carbono e grande quantidade do elemento nitrogênio na camada composta, o que se explica pela presença dos nitretos de ferro, fases ε e γ' , conforme será visto no item 4.1.3 (Identificação das fases).

Assim como colocado por MITTEMEIJER [29], a baixa quantidade de carbono é consequência da existência de uma alta concentração de nitrogênio, oriunda da maior estabilidade termodinâmica dos nitretos em relação aos carbonetos.

Para WU et al. [60], os intersticiais de nitrogênio sempre permanecem mais próximos da superfície se comparados com os intersticiais do carbono, devido ao último possuir uma difusividade significativamente menor (em concentração equivalente).

De acordo com LEE [68], a alta solubilidade do nitrogênio no aço favorece a elevada concentração de nitrogênio na superfície da amostra, contribuindo fortemente para a penetração de átomos de carbono em direção ao interior, como se os átomos de carbono fossem empurrados para a parte inferior da camada endurecida por átomos de nitrogênio, resultando por consequência no baixo teor de carbono na camada enriquecida em nitrogênio.

Portanto, a partir da zona de difusão observa-se uma maior quantidade de carbono e uma menor quantidade de nitrogênio, porém ambos os elementos diminuindo ao longo da linha de composição química, até encontrar a composição química do núcleo da amostra (figura 4.21).

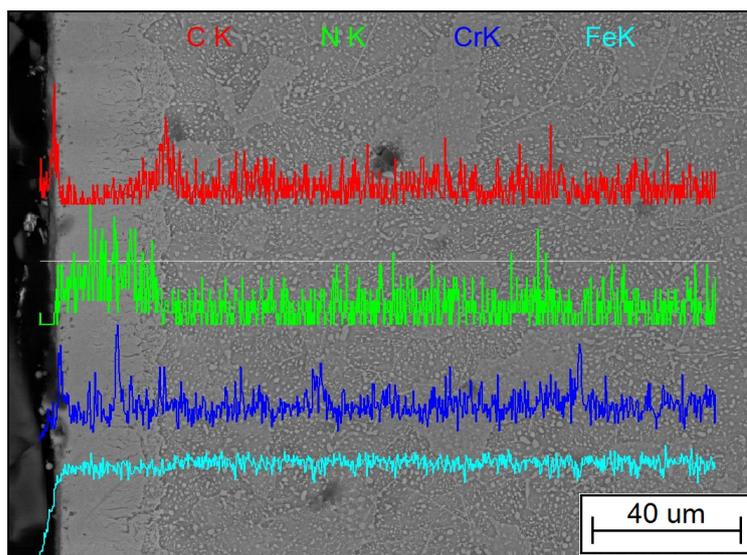


Figura 4.21. Linha de composição química de uma amostra analisada no EDS.

Analisando ainda a figura 4.21, nota-se que comparativamente a quantidade de nitrogênio detectada pelo EDS na camada composta e na camada de austenita transformada (no caso do tratamento a 600°C) é muito maior que a quantidade de nitrogênio presente na zona de difusão.

Isto se deve ao fato da presença dos nitretos de fases ε e γ' na camada composta e do nitreto de fase γ' presente na camada de austenita transformada para a temperatura de 600°C.

A análise da espessura da zona de difusão, ou ainda da espessura da camada superficial formada como um todo, será também verificada no estudo do perfil de microdureza da seção transversal da amostra na seção 4.3.1.

Os gráficos das figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 apresentam agora o mapeamento de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal da amostra, para cada condição de temperatura e de concentração de CH₄ na mistura gasosa.

O comportamento dos perfis de nitrogênio e carbono para cada condição de teste é muito similar ao comportamento médio, como apresentado nas figuras 4.19 e 4.20 para as temperaturas de 550°C e 600°C respectivamente.

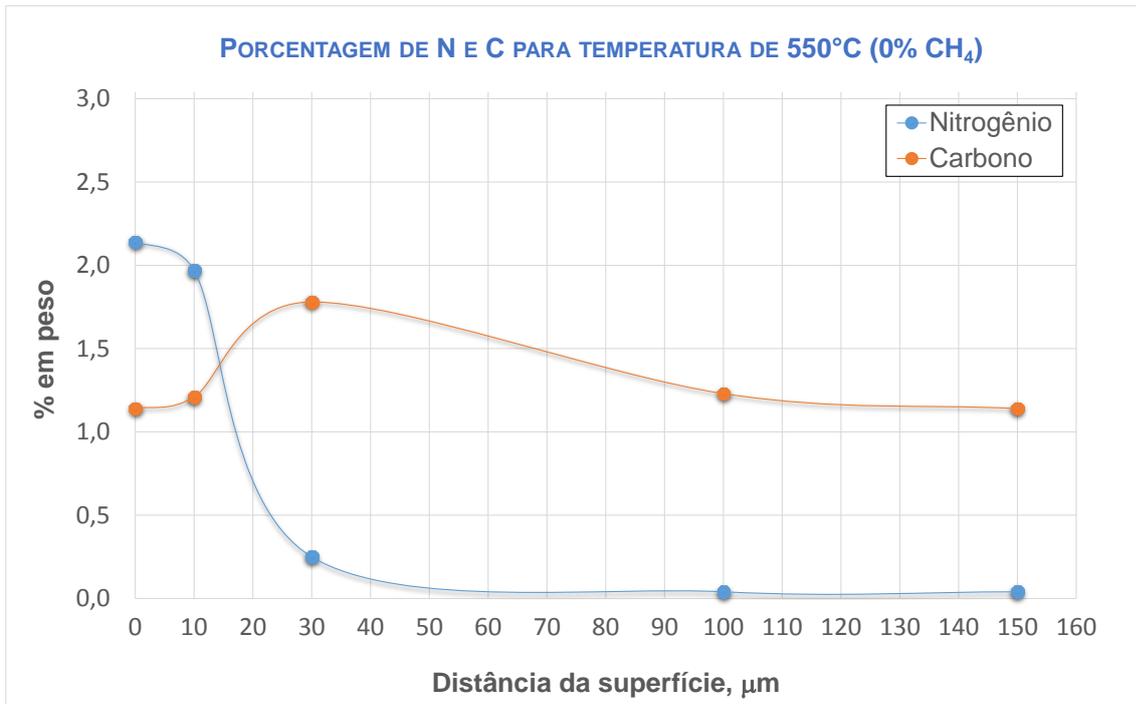


Figura 4.22. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 0% CH₄.

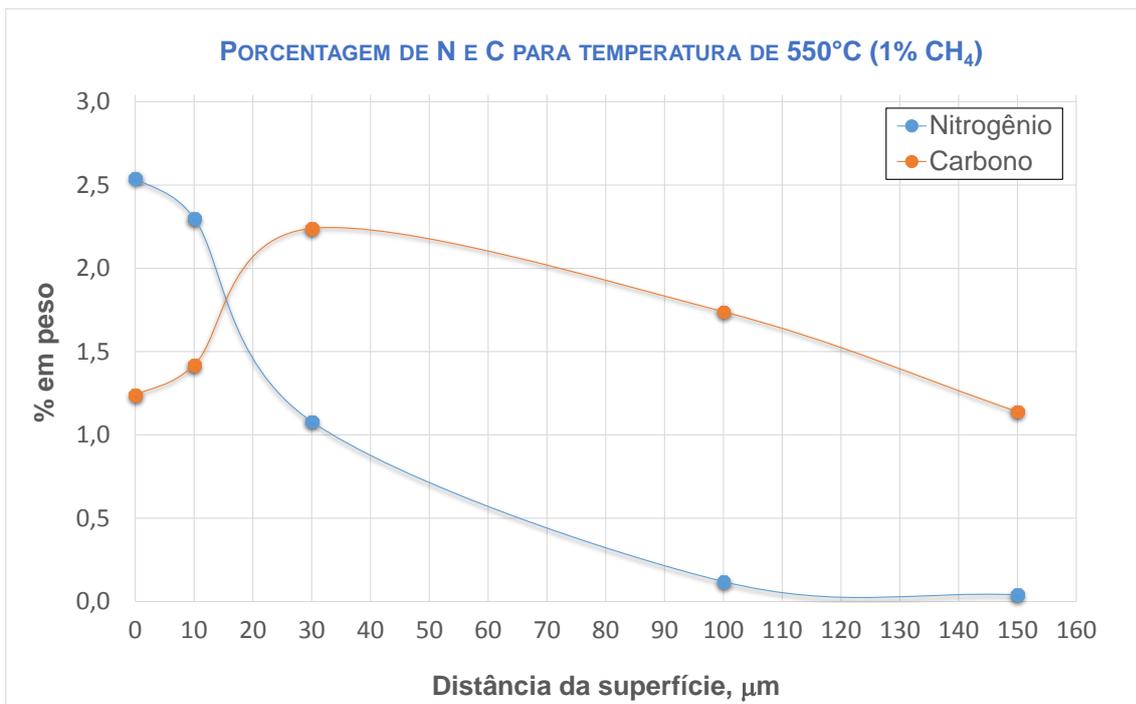


Figura 4.23. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 1% CH₄.

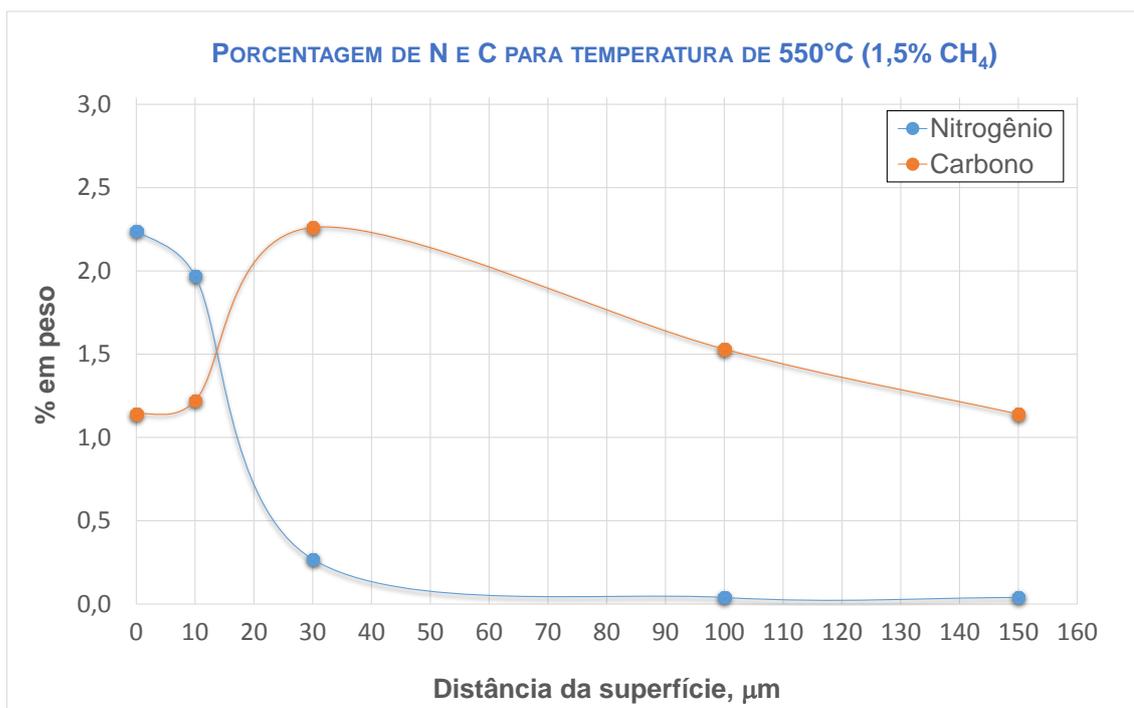


Figura 4.24. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 1,5% CH₄.

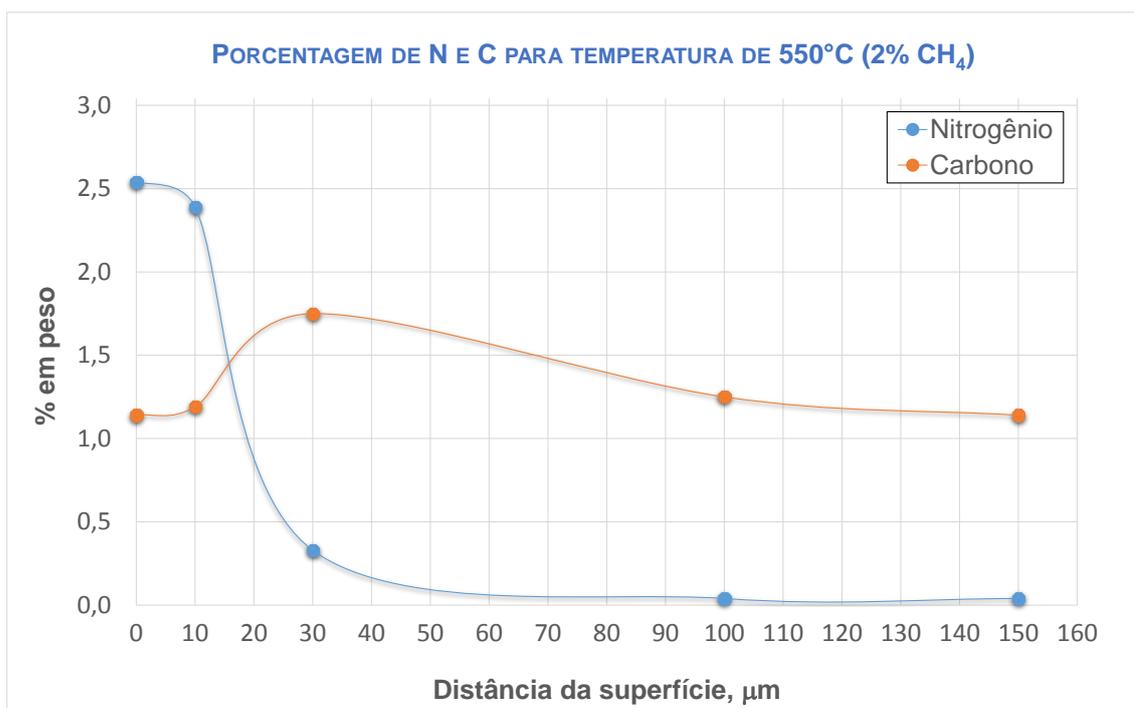


Figura 4.25. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 550°C e 2% CH₄.

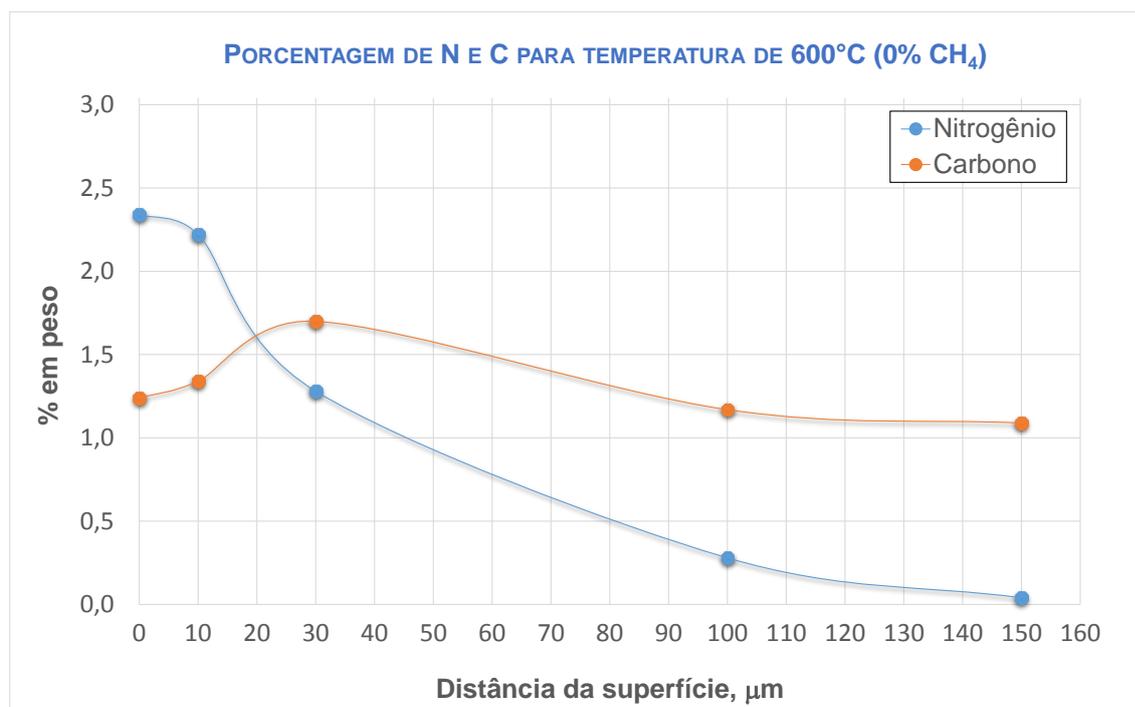


Figura 4.26. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 0% CH₄.

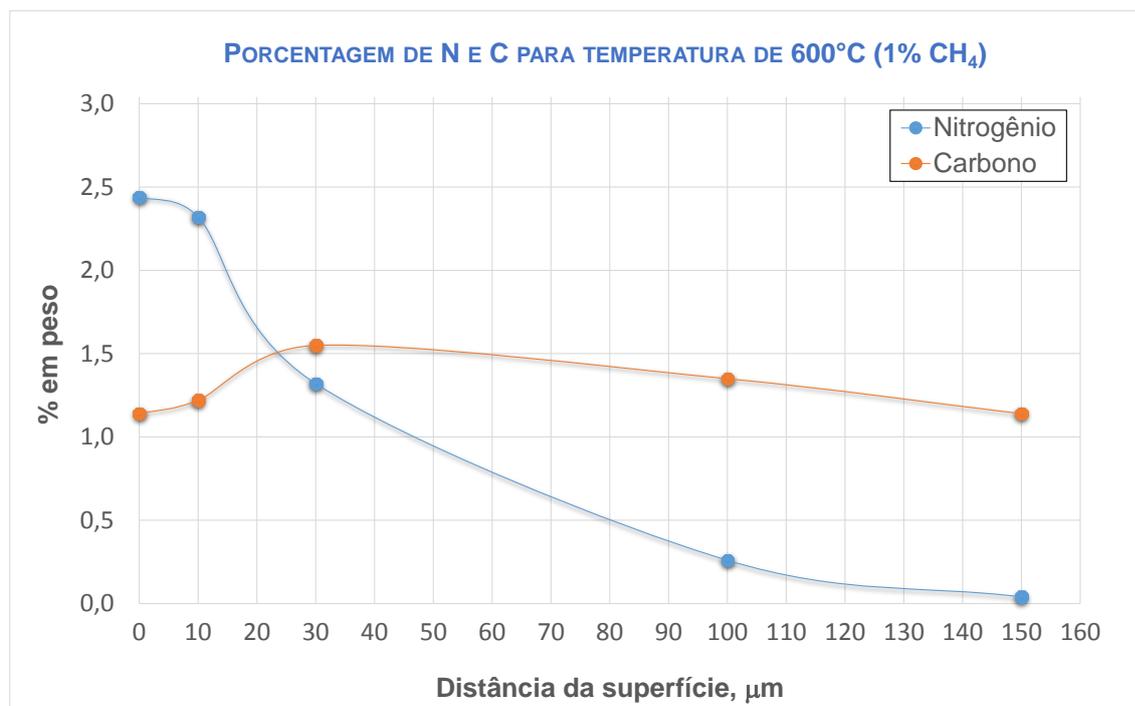


Figura 4.27. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 1% CH₄.

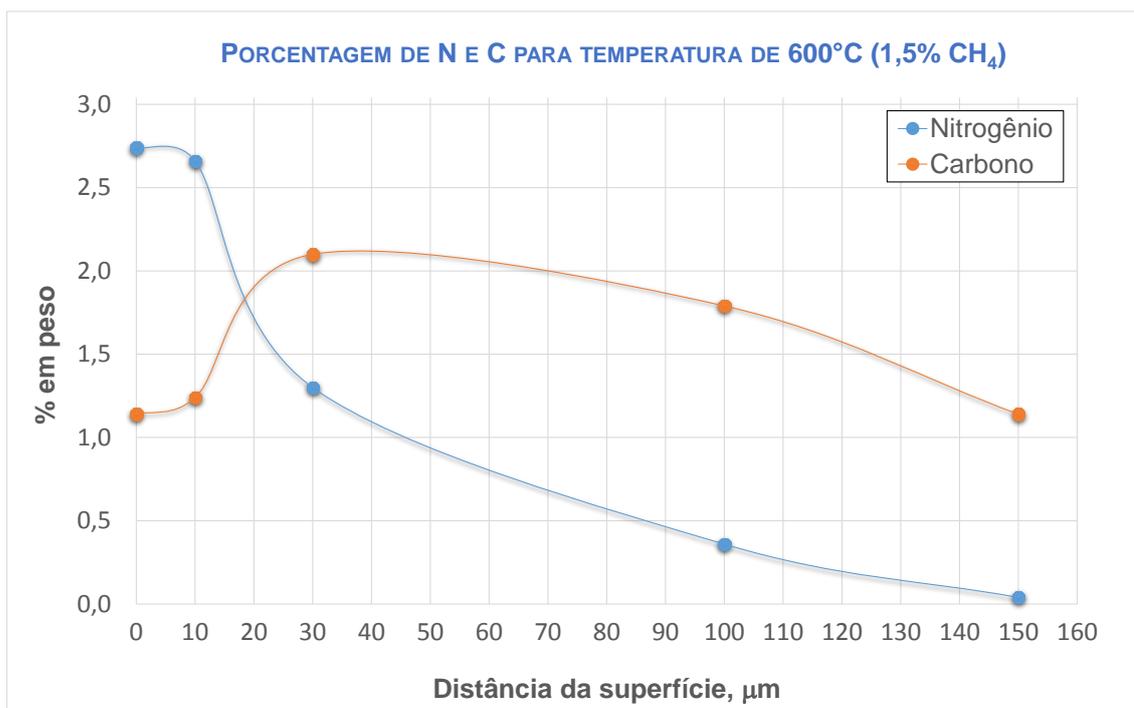


Figura 4.28. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 1,5% CH₄.

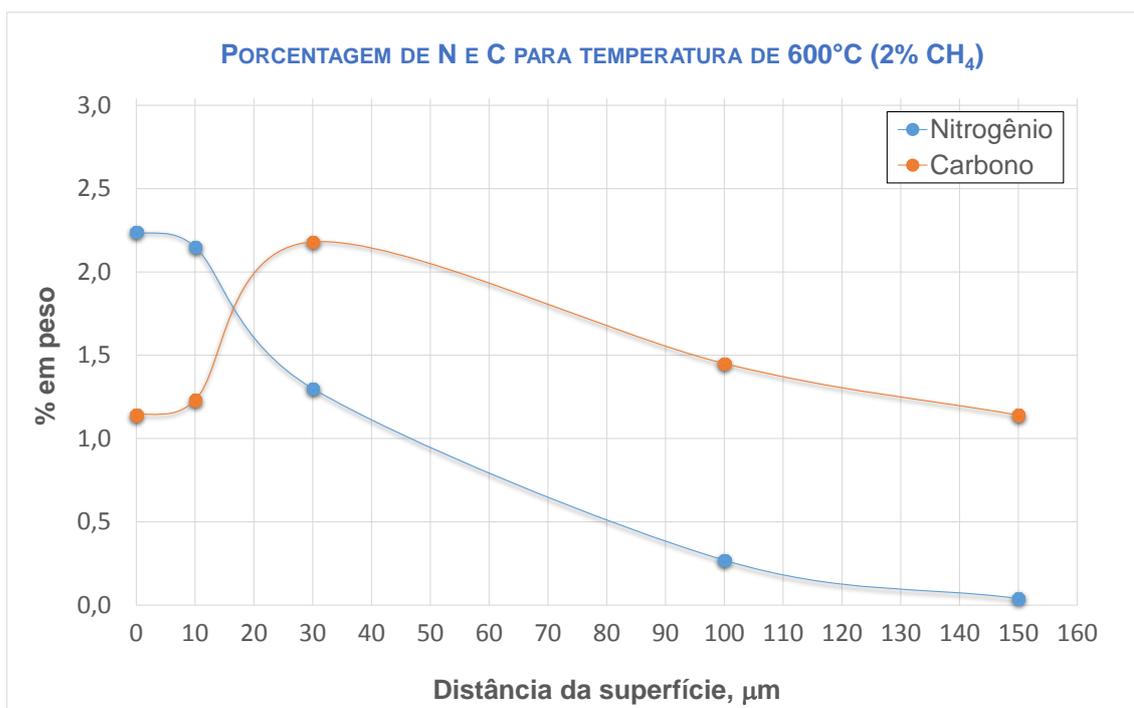


Figura 4.29. Composição de nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal, para amostra tratada a 600°C e 2% CH₄.

4.1.3. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

A figura 4.30 apresenta a análise de DRX para as amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 550°C, para as quatro diferentes concentrações de CH₄ na mistura gasosa.

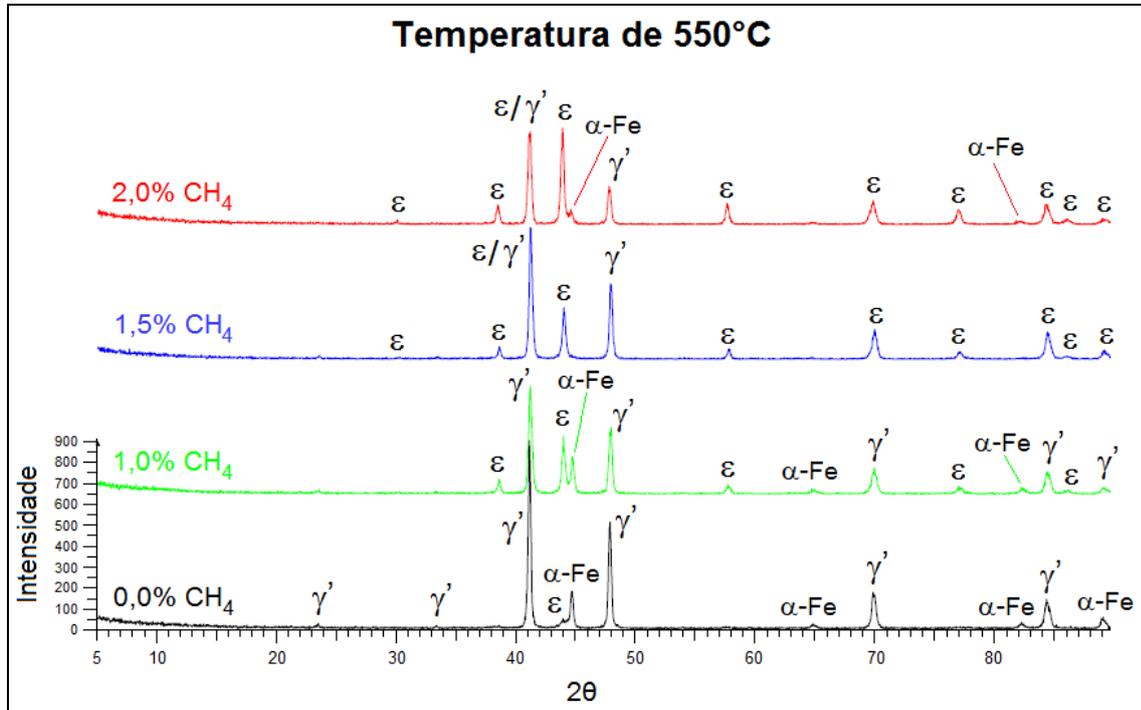


Figura 4.30. Difração de raio-X para as amostras nitrocarbonetadas a 550°C.

Fica evidente, ao analisar a figura 4.30, que a amostra nitrocarbonetada com 0% de CH₄, apresentou em sua análise de DRX grande intensidade da fase γ' e somente traços da fase ε.

O aumento da concentração de metano na mistura gasosa, com conseqüente aumento na quantidade de carbono na atmosfera de nitrocarbonetação, promoveu o aumento na quantidade da fase ε e uma diminuição da fase γ', assim como relatado por SILVA et al. [79], YE et al. [77] and LU et al. [78]. Segundo MITTMEIJER et al. [36], a distinção entre as camadas compostas de aços nitretados e nitrocarbonetados é que o último apresenta uma quantidade maior de fase ε do que fase γ'.

Ainda conforme estudado por MITTMEIJER [29], existem diferentes caminhos de difusão quando se observa uma seção isotérmica do diagrama de fase Fe-C-N em uma determinada temperatura. Quanto maior a quantidade de carbono presente na atmosfera da mistura gasosa, menor a possibilidade de formação da fase γ' , e conseqüentemente maior a possibilidade de formação de uma camada constituída apenas da fase ϵ .

Da mesma forma para amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 600°C, a figura 4.31 também apresenta a análise de difração de raio-X para as quatro diferentes concentrações de CH₄ na mistura gasosa.

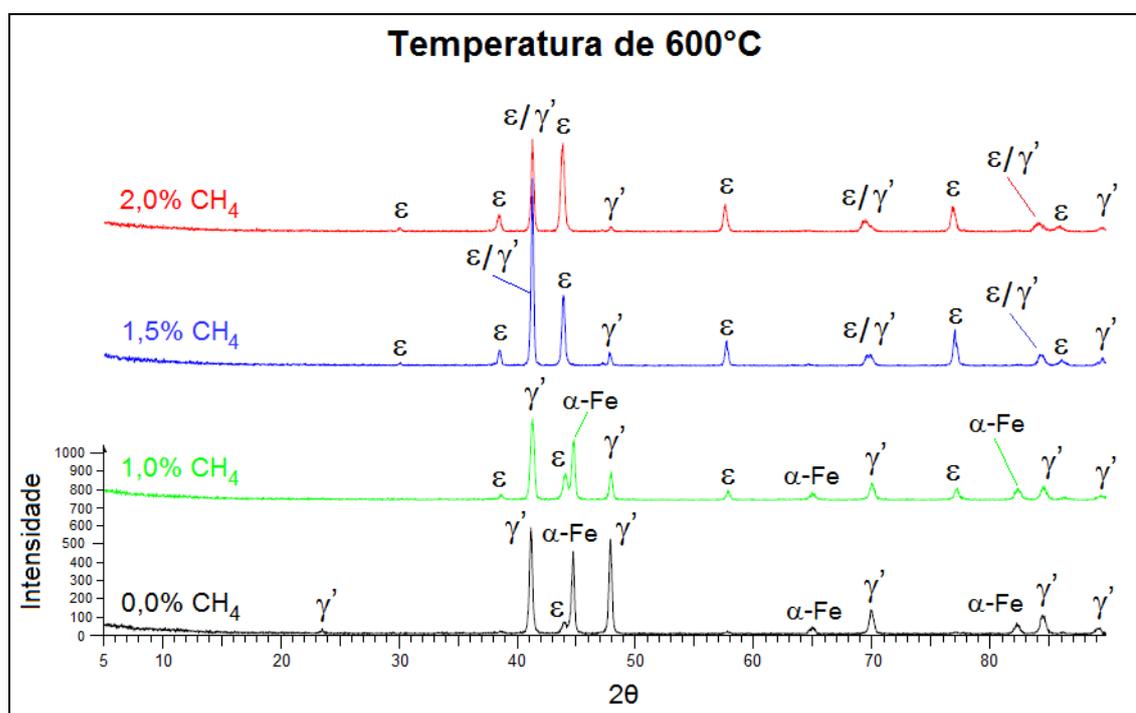


Figura 4.31. Difração de raio-X para as amostras nitrocarbonetadas a 600°C.

Assim como na análise das amostras nitrocarbonetadas a 550°C, as amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 600°C também apresentam uma maior formação de fase ϵ para atmosferas com maiores concentrações de CH₄. Baixa concentração de metano na mistura gasosa favorece a formação de grande quantidade de fase γ' em suas microestruturas, como pode ser observado na figura 4.31.

Comparando-se os raios-X das amostras nitrocarbonetadas em 550°C e 600°C, nota-se uma ligeira diminuição na intensidade dos picos de carbonitreto na camada composta com o aumento da temperatura. Isto pode ser atribuído à maior espessura da superfície porosa da camada composta formada a 600°C o que diminui a intensidade dos picos das fases existentes.

Nota-se ainda, que o aumento da temperatura também promove uma maior formação de carbonitreto γ' produzido juntamente com a fase ε . Isto se deve ao fato da maior decomposição da fase ε , de baixo teor de nitrogênio, em γ' , ε e Fe- α durante o resfriamento lento da amostra, para amostras tratadas em 600°C.

Desta forma, comparando-se a nitrocarbonetação ferrítica com a austenítica, pode-se concluir que a nitrocarbonetação ferrítica é capaz de produzir uma camada composta com presença predominante de fase ε .

É possível verificar também, através da figura 4.30, a existência de picos de Fe- α para 2θ igual a 45° e 82° para a amostra nitrocarbonetada em 550°C com 2% de CH₄. A presença destes picos de Fe- α é consequência da pequena espessura de camada nitrocarbonetada formada, como apresentada no gráfico da figura 4.13, onde durante a análise de DRX os raios ultrapassaram a camada superficial formada, atingindo o substrato da amostra.

Também, observando ambas as figuras 4.30 e 4.31, nota-se a ausência da fase θ (cementita) para as amostras nitrocarbonetadas com alta concentração do gás metano (2% de CH₄).

Para a nitrocarbonetação a plasma utilizando uma atmosfera com baixo nível de carbono, a camada composta geralmente consiste das fases ε e γ' . Com o aumento da quantidade de carbono, há a possibilidade de formação de uma camada constituída apenas pela fase ε , porém com o aumento de carbono acima de um certo limite, há o aparecimento da fase θ (cementita) [17].

Ainda, o aumento excessivo de teor de CH₄ no plasma, levando a formação da cementita na superfície devido ao excesso de carbono, impede a incorporação de mais nitrogênio no substrato da amostra, e reduz como consequência a taxa de crescimento da camada superficial [75].

Neste trabalho, a utilização da atmosfera gasosa com 2% de CH_4 não levou a formação da fase θ , para ambas as temperaturas de 550°C e 660°C.

4.1.4. CAMADA DE MICROPOROSIDADE

A análise por MEV também possibilitou verificar a formação de uma camada de microporosidade na superfície das amostras após o tratamento de nitrocarbonetação.

Todas as amostras apresentaram esta camada de microporosidade, assim como observado por MIAO et al. [109], onde a espessura da mesma variou com os parâmetros utilizados.

As figuras 4.32 e 4.33 apresentam com maior detalhe as imagens da análise por MEV da amostra nitrocarbonetada a 600°C com 1% de CH_4 , onde é possível verificar claramente a presença de poros na camada superficial.

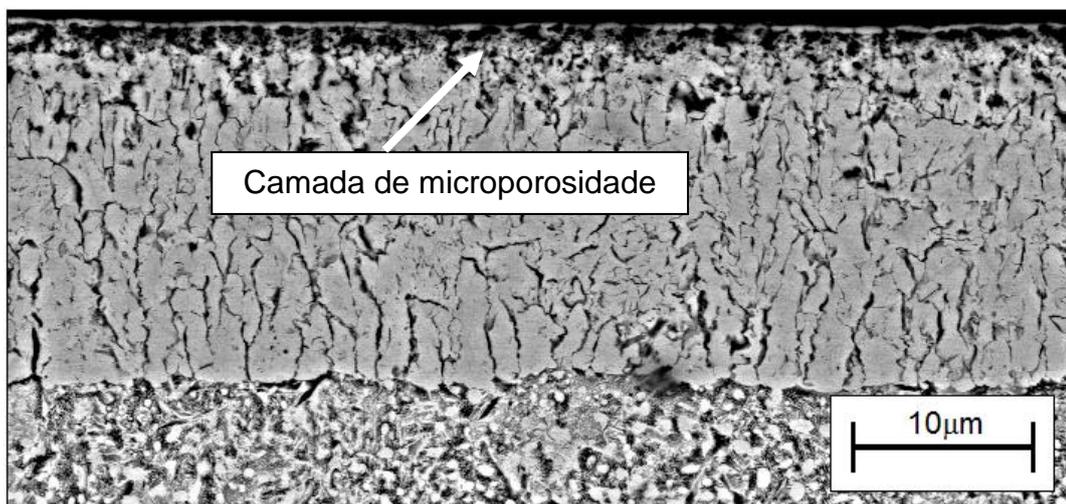


Figura 4.32. Imagem MEV da amostras nitrocarbonetada a 600°C com 1% de CH_4 na mistura gasosa.

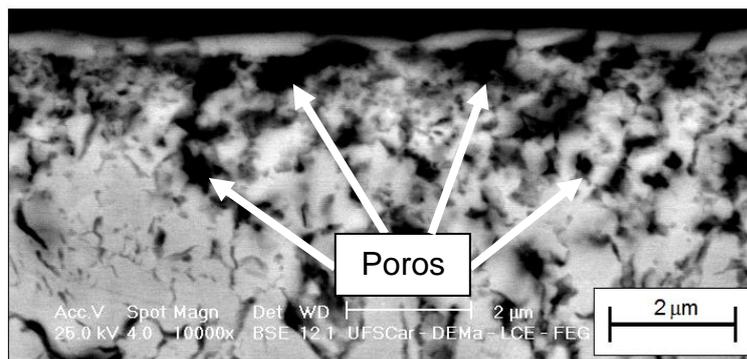


Figura 4.33. Detalhe dos poros presente na amostra nitrocarbonetada a 600°C com 1% de CH₄ na mistura gasosa.

Conforme colocado por MITTEMEIJER et al. [36], na superfície das amostras as pressões parciais e atividade de nitrogênio são mantidas em equilíbrio, porém longe da superfície o sólido está longe do equilíbrio e, portanto, há a existência de uma força motriz direcional para o desenvolvimento de N₂, levando a formação dos poros.

A figura 4.34 expõe de forma comparativa para todas as condições de tratamento, as espessuras das camadas de microporosidades formadas.

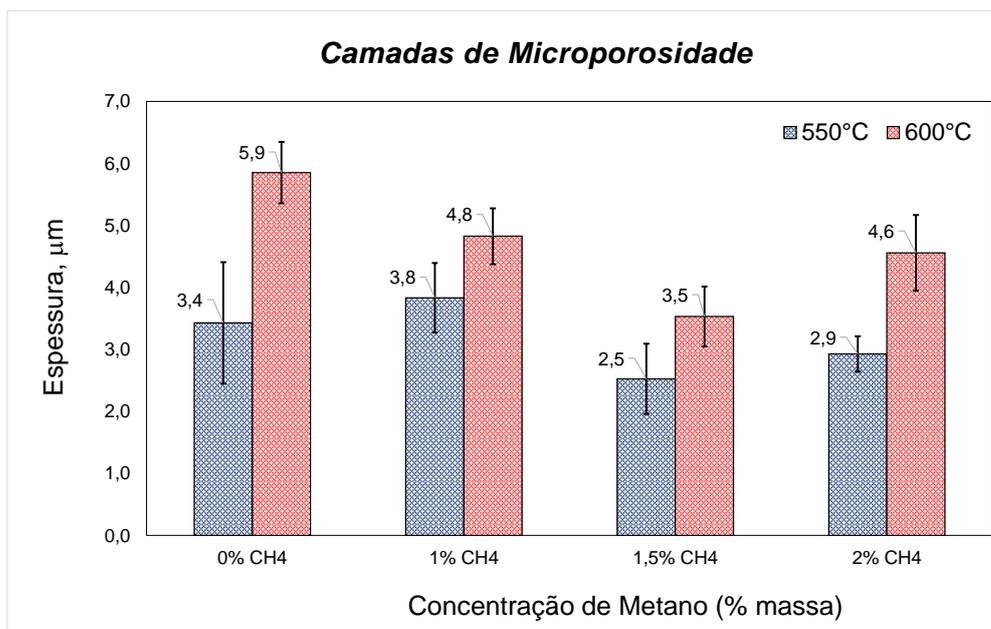


Figura 4.34. Espessura da camada de microporosidade, em função da temperatura e da concentração de metano presente na mistura gasosa.

Como colocado por LI et. al. [86], a composição da atmosfera apresenta uma forte influência na quantidade e formação dos poros da camada nitrocarbonetada. Uma atmosfera com alta concentração de nitrogênio resulta em maior quantidade de poros na camada composta, enquanto que uma menor concentração resultará em menor quantidade de poros.

Também, amostras nitrocarbonetadas na condição de maior temperatura, apresentaram uma camada de microporosidade maior que as amostras nitrocarbonetadas na condição de menor temperatura, para uma mesma concentração de CH_4 . Para que um poro seja desenvolvido na superfície da camada, é necessário que haja a absorção de moléculas de nitrogênio pela mesma, sendo que em baixas temperaturas a absorção é menor.

De acordo com VÁZQUEZ et al. [110], outra variável responsável pelo aumento na espessura da camada de microporosidade é a variável tempo. Porém este foi mantido fixo para todas as amostras.

A presença da microporosidade não pode ser considerada um fenômeno necessariamente ruim. Como colocado por HOFFMAN et al. [88], a presença de uma zona porosa na camada superficial pode acelerar o desgaste inicial devido à baixa densidade presente e menor resistência à fadiga, porém segundo KARAMIS [89] e MITTEMEIJER et al. [36], a presença da porosidade funciona como reservatórios de contenção de óleo, melhorando as condições de lubrificação.

Em aplicações onde mancais estão sob condições lubrificadas, a presença de alguma microporosidade na camada composta pode ser uma característica desejável para melhoria na resistência ao desgaste.

Para MITTEMEIJER et al. [36] ainda, a porosidade presente na camada superficial endurecida ainda pode absorver a energia de trincas crescentes, aumentando efetivamente a resistência à fratura, tanto para estágios iniciais como para estágios de trinca em propagação.

Comparando-se os resultados das espessuras das camadas de microporosidade, com os resultados da profundidade da cratera de desgaste (tabelas 4.1 e 4.2), nota-se que a cratera produzida no teste de 5 minutos já foi

suficiente para romper as camadas de microporosidade de todas as amostras. Vale reforçar que todas as amostras foram ensaiadas no teste de desgaste em uma condição de não lubrificada.

4.2. CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

4.2.1. ANÁLISE DE DESGASTE

Como resultado da análise de desgaste, são apresentadas nas figuras 4.35 e 4.36 as imagens das calotas de desgastes obtidas com a execução do teste de desgaste de esfera presa, para as oito amostras nitrocarbonetadas nas oito condições de tratamentos distintos, para as temperaturas de 550°C e 600°C respectivamente. Todas as imagens foram registradas utilizando a mesma escala de visualização.

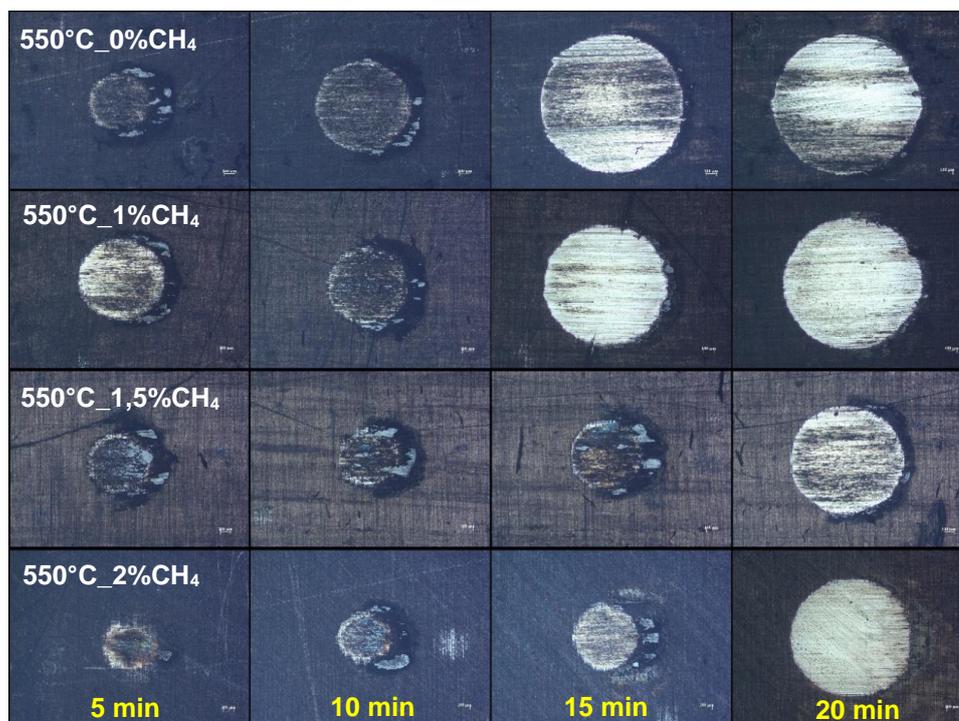


Figura 4.35. Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 550°C.

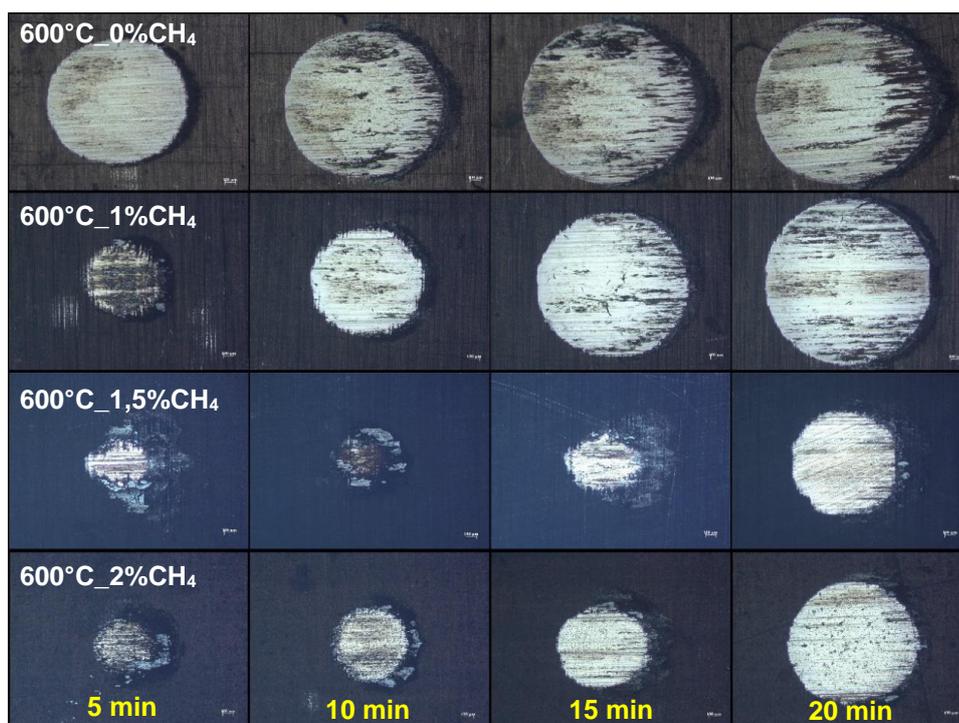


Figura 4.36. Calotas de desgaste para amostras nitrocarbonetadas a 600°C.

Cada linha das figuras 4.35 e 4.36 corresponde aos resultados das calotas de desgaste das amostras nitrocarbonetadas nas diversas composições de mistura gasosa, sendo a primeira linha com composição de 0% de CH₄, a segunda com 1% de CH₄, na terceira 1,5 %CH₄ e na quarta linha 2% de CH₄.

As colunas representam os resultados das calotas de desgaste para os quatro diferentes tempos de testes, ou as quatro distâncias de deslizamento diferentes. Primeira coluna com tempo de teste de 5 minutos (distância de deslizamento de 160m), segunda coluna de 10 minutos (distância de deslizamento de 320m), terceira de 15 minutos (distância de deslizamento de 480m) e quarta de 20 minutos distância de deslizamento de 640m).

Para cada calota de desgaste, realizou-se oito medições de diâmetro da calota, em 8 posições diferentes, para então calcular o diâmetro médio da calota de desgaste para cada condição de tratamento.

Em posse dos diâmetros médios calculados, utilizou-se da equação 22 para determinação do volume de desgaste em milímetros cúbicos (mm³). Os resultados estão apresentados nos gráficos das figuras 4.37 e 4.38, para as

amostras nitrocarbonetadas nas temperaturas de 550 e 600°C respectivamente.

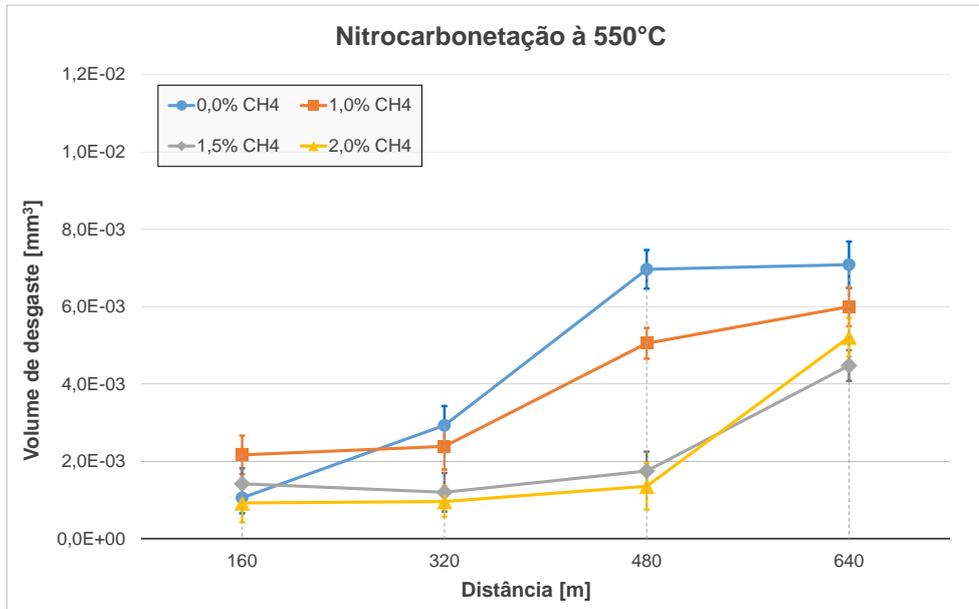


Figura 4.37. Volume de desgaste, em função da concentração de metano na mistura gasosa e do tempo de teste, para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.

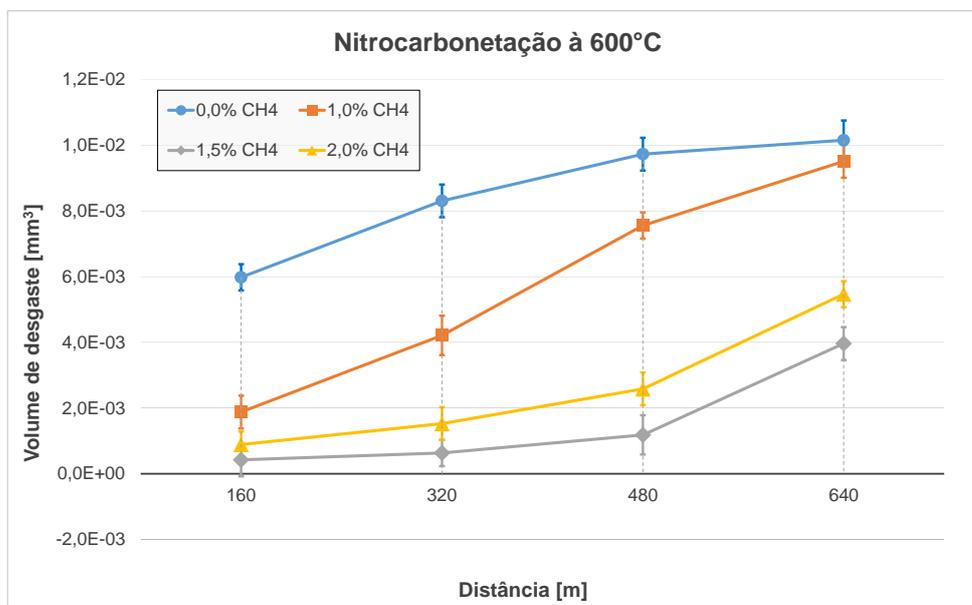


Figura 4.38. Volume de desgaste, em função da concentração de metano na mistura gasosa e do tempo de teste, para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.

Resultados apresentados nas figuras 4.37 e 4.38 mostram que as amostras nitrocarbonetadas com misturas mais ricas em CH₄, independente da temperatura de processo, apresentaram os melhores resultados, ou seja, apresentaram os menores valores de volumes de desgaste e conseqüentemente as melhores resistências ao desgaste do que amostras nitrocarbonetadas em uma mistura gasosa isenta ou com baixa quantidade de metano.

Amostras somente nitretadas, ou com mistura gasosa de 0% de CH₄, apresentaram os maiores volumes de desgastes e, portanto, as menores resistências ao desgaste de todas as condições.

A explicação para estes eventos, onde para uma atmosfera de nitrocarbonetação a plasma com uma composição rica em CH₄ apresenta melhores resultados de resistência ao desgaste, e uma atmosfera com baixa quantidade de CH₄ apresenta piores resultados de resistência ao desgaste, pode ser atribuída aos tipos de fases presentes na camada composta.

Conforme apresentado nas figuras 4.30 e 4.31, altas concentrações de metano na mistura gasosa favorece a formação da fase ϵ , a qual apresenta maior dureza e maior resistência ao desgaste do que a fase γ' .

Segundo VÁSQUEZ [110] e KUSMIC [111], as camadas superficiais modificadas que apresentam predominantemente a fase ϵ em sua composição, são consideradas camadas com melhor desempenho tribológico que camadas endurecidas que contenham ausência ou pequeno volume de fase ϵ , com grande intensidade de fase γ' .

Os melhores resultados do teste de desgaste são atribuídos as amostras nitrocarbonetadas com concentrações de metano de 1,5 e 2%, para ambas as temperaturas de 550 e 600°C, justamente por apresentarem em suas microestruturas grande quantidade da fase ϵ e somente traços da fase γ' .

Segundo LU et al. [78] a evolução dos constituintes de fase γ' para a fase ϵ , resulta em um aumento na dureza superficial e na resistência ao desgaste dos materiais tratados.

Com relação à variável temperatura, a resistência ao desgaste obtida pelas amostras pouco foi influenciada por esta variável. A figura 4.39 apresenta

os resultados do teste de desgaste para as amostras nitrocarbonetadas com altas concentrações de CH_4 na mistura gasosa, e em ambas as temperaturas de 550 e 600°C.

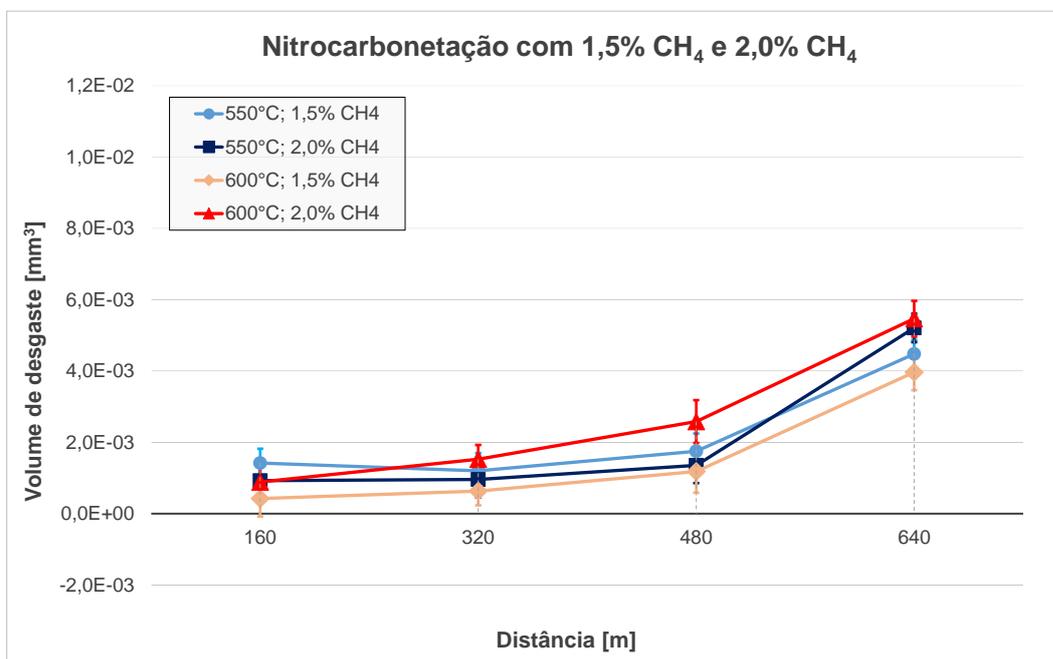


Figura 4.39. Volume de desgaste das amostras nitrocarbonetadas com mistura gasosa contendo 1,5%CH₄ e 2%CH₄, em ambas temperaturas.

Além do volume de desgaste já apresentado, também foi calculado a profundidade da cratera de desgaste para todas as amostras, através da utilização da equação 23. Os resultados foram tabelados e estão apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Assim como os resultados do volume de desgaste, os resultados da profundidade das crateras também não foram consideravelmente diferentes entre as duas temperaturas. Apesar das amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 600°C apresentarem uma espessura de camada composta bem superior as amostras tratadas em 550°C, a utilização de alta concentração de metano foi responsável pela produção de uma camada endurecida formada predominantemente pela fase ϵ para ambas as temperaturas.

Tabela 4.1. Profundidade da cratera de desgaste para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.

Profundidade da cratera de desgaste (μm)				
% CH₄	5 min	10 min	15 min	20 min
0	5,2	8,6	13,2	13,3
1	7,4	7,7	11,3	12,3
1,5	6,0	5,5	6,6	10,6
2	4,8	4,9	5,8	11,4

Tabela 4.2. Profundidade da cratera de desgaste para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.

Profundidade da cratera de desgaste (μm)				
% CH₄	5 min	10 min	15 min	20 min
0	12,2	14,4	15,6	16,0
1	6,9	10,3	13,8	15,4
1,5	3,3	4,0	5,5	10,0
2	4,7	6,2	8,0	11,7

Estes resultados, da profundidade da cratera de desgaste, foram comparados com a profundidade da camada composta, para verificação da existência ou não do rompimento da camada superficial formada.

Os valores comparativos estão apresentados na tabela 4.3, para amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 550°C, e na tabela 4.4 para amostras nitrocarbonetadas na temperatura de 600°C.

Tabela 4.3. Comparativo da profundidade da cratera de desgaste e a profundidade da camada composta, para amostras nitrocarbonetadas em 550°C.

%CH ₄	Profundidade da camada (μm)				Profundidade da cratera de desgaste (μm)							
	Fase ϵ	Fase $\epsilon+\gamma$	Fase γ	Austenita transformada	5 min.	Rompimento?	10 min.	Rompimento?	15 min.	Rompimento?	20 min.	Rompimento?
0	0,0	0,0	17,4	0,0	5,2	Não	8,6	Não	13,2	Não	13,3	Não
1	10,0	9,9	0,0	0,0	7,4	Não	7,7	Não	11,3	Fase ϵ	12,3	Fase ϵ
1,5	9,2	7,9	0,0	0,0	6,0	Não	5,5	Não	6,6	Não	10,6	Fase ϵ
2	8,4	7,3	0,0	0,0	4,8	Não	4,9	Não	5,8	Não	11,4	Fase ϵ

Tabela 4.4. Comparativo da profundidade da cratera de desgaste e a profundidade da camada composta, para amostras nitrocarbonetadas em 600°C.

%CH ₄	Profundidade da camada (μm)				Profundidade da cratera de desgaste (μm)							
	Fase ϵ	Fase $\epsilon+\gamma$	Fase γ	Austenita transformada	5 min.	Rompimento?	10 min.	Rompimento?	15 min.	Rompimento?	20 min.	Rompimento?
0	0,0	0,0	17,1	14,1	12,2	Não	14,4	Não	15,6	Não	16,0	Não
1	0,0	22,9	0,0	13,5	6,9	Não	10,3	Não	13,8	Não	15,4	Não
1,5	13,0	17,1	0,0	7,8	3,3	Não	4,0	Não	5,5	Não	10,0	Não
2	14,5	13,5	0,0	3,3	4,7	Não	6,2	Não	8,0	Não	11,7	Não

Através da análise da tabela 4.3, é possível notar que houve o rompimento da camada de fase ϵ para a amostra nitrocarbonetada em 550°C e mistura gasosa de 1% CH_4 , após 15 minutos de teste de desgaste.

Para amostras nitrocarbonetadas com concentrações de 1,5 e 2% de metano, o rompimento da fase ϵ ocorreu para o teste de desgaste de 20min, porém para todas as três amostras, 1, 1,5 e 2% de CH_4 presentes na atmosfera gasosa do plasma, não houve o rompimento total da camada das fases $\epsilon + \gamma'$ (figura 4.40).

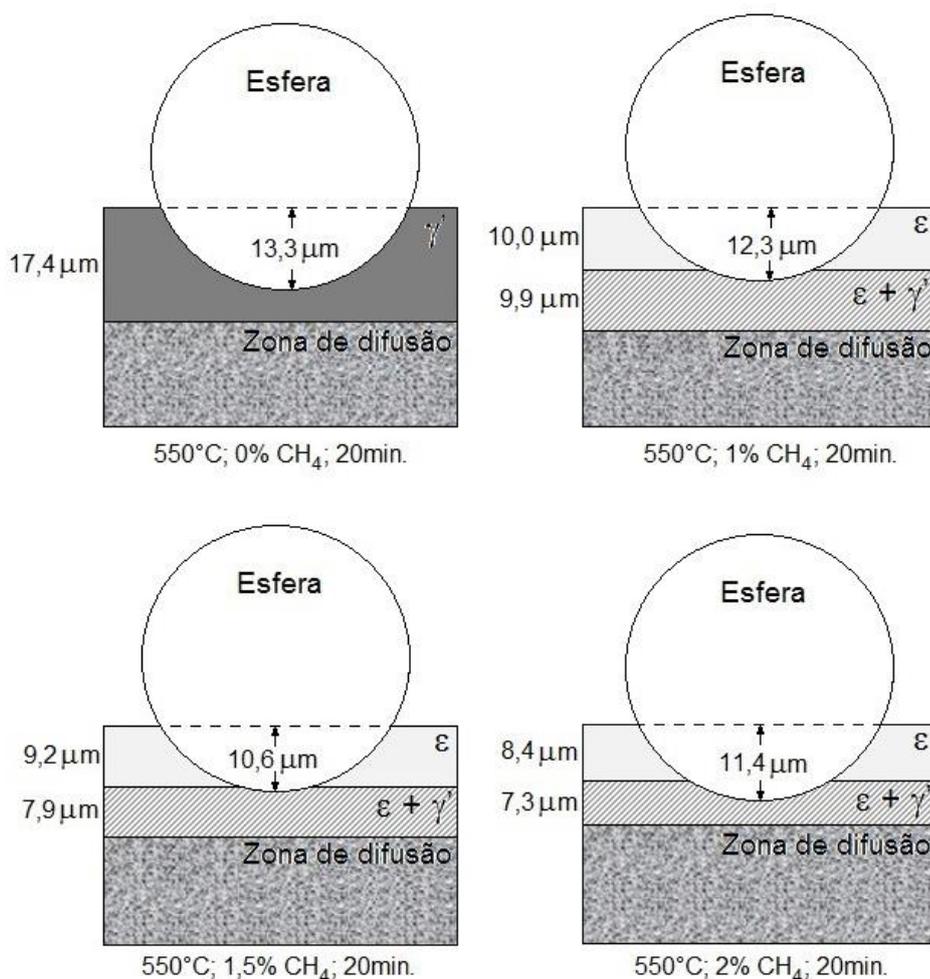


Figura 4.40. Ilustração esquemática da profundidade da cratera de desgaste (temperatura de 550°C; 4 misturas gasosas; 20 minutos de teste).

A amostra somente nitretada (com 0% de CH_4), apesar do alto volume de remoção de material apresentado no teste de desgaste, e

consequentemente maior profundidade de cratera de desgaste dentre todas as amostras nitrocarbonetadas em 550°C, também não apresentou ruptura da camada de fase γ' formada.

Para a tabela 4.4, que mostra os resultados comparativos da profundidade das camadas formadas na temperatura de processo de 600°C com os resultados das profundidades das crateras formadas, é possível verificar que não houve nenhum rompimento das camadas superficiais formadas para todas as amostras (figura 4.41).

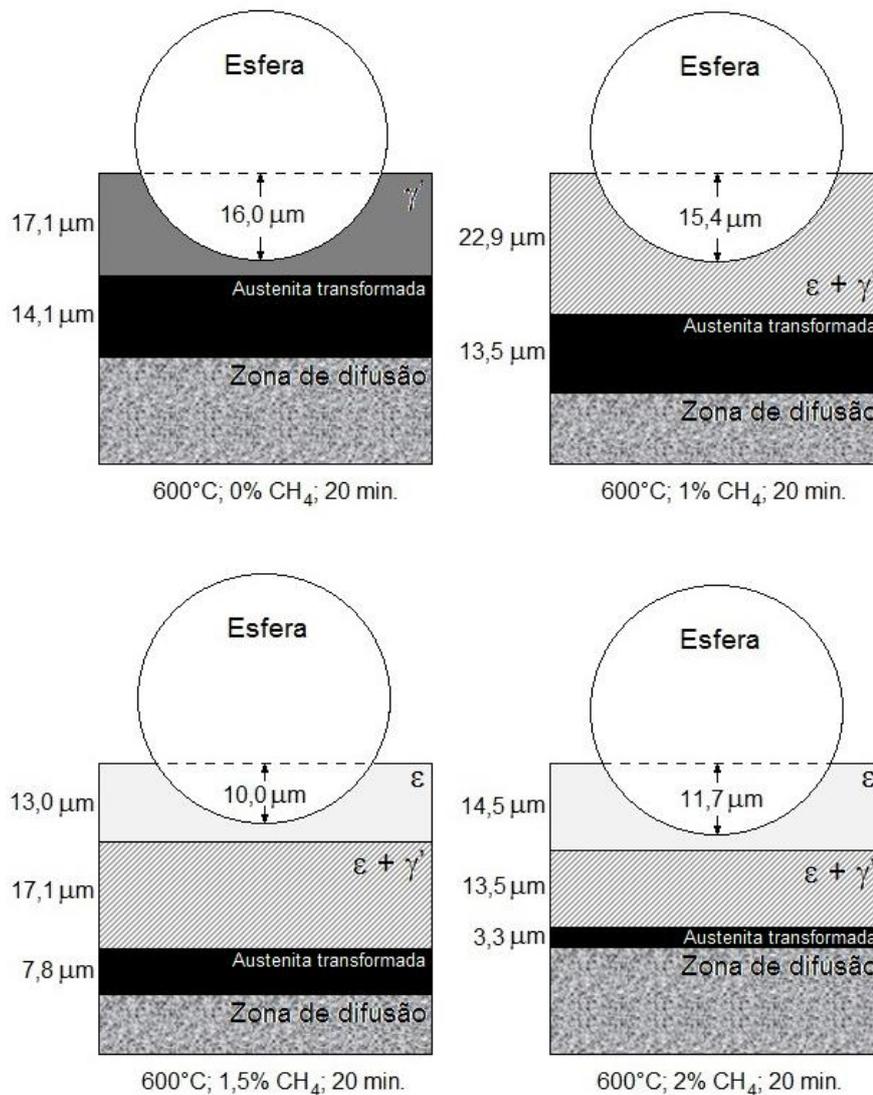


Figura 4.41. Ilustração esquemática da profundidade da cratera de desgaste (temperatura de 600°C; 4 misturas gasosas; 20 minutos de teste).

A amostra com 0% CH₄, apesar de apresentar grande intensidade de fase γ' em sua microestrutura, a qual apresenta menor resistência ao desgaste do que a fase ϵ , sua camada superficial não foi rompida justamente porque a espessura da camada composta formada foi bem grande para a temperatura de 600°C.

Para as outras amostras, em especial para as amostras nitrocarbonetadas com 1,5 e 2% de CH₄, além das grandes espessuras de camadas formadas, a presença da fase ϵ com elevada espessura, foi essencial para garantir uma baixa remoção de material no teste de desgaste e consequente redução na profundidade da cratera de desgaste.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.3.1. ANÁLISE DE MICRODUREZA

O gráfico da figura 4.42 apresenta os resultados da análise de microdureza superficial em todas as amostras nitrocarbonetadas, nas diferentes temperaturas e concentrações de CH₄, bem como o intervalo de confiança de 95% da média dos resultados da microdureza.

Cada ponto do gráfico representa a média de 12 medições distintas, realizadas no topo da superfície das amostras, em regiões selecionadas aleatoriamente.

É possível verificar através do gráfico da figura 4.42, que os melhores resultados de microdureza superficial foram para as amostras nitrocarbonetadas na menor temperatura, de 550°C.

A dureza da camada superficial, quando medida no topo da amostra, depende da formação da fase existente e da profundidade da camada de microporosidade formada. Amostras tratadas na temperatura menor apresentaram uma camada composta formada predominantemente pela fase ϵ , além de menores espessuras de camada de microporosidade. A formação de uma zona porosa mais espessa na camada composta com o aumento da

temperatura pode ser considerada como uma das razões para a redução da dureza após o aumento da temperatura de tratamento [46].

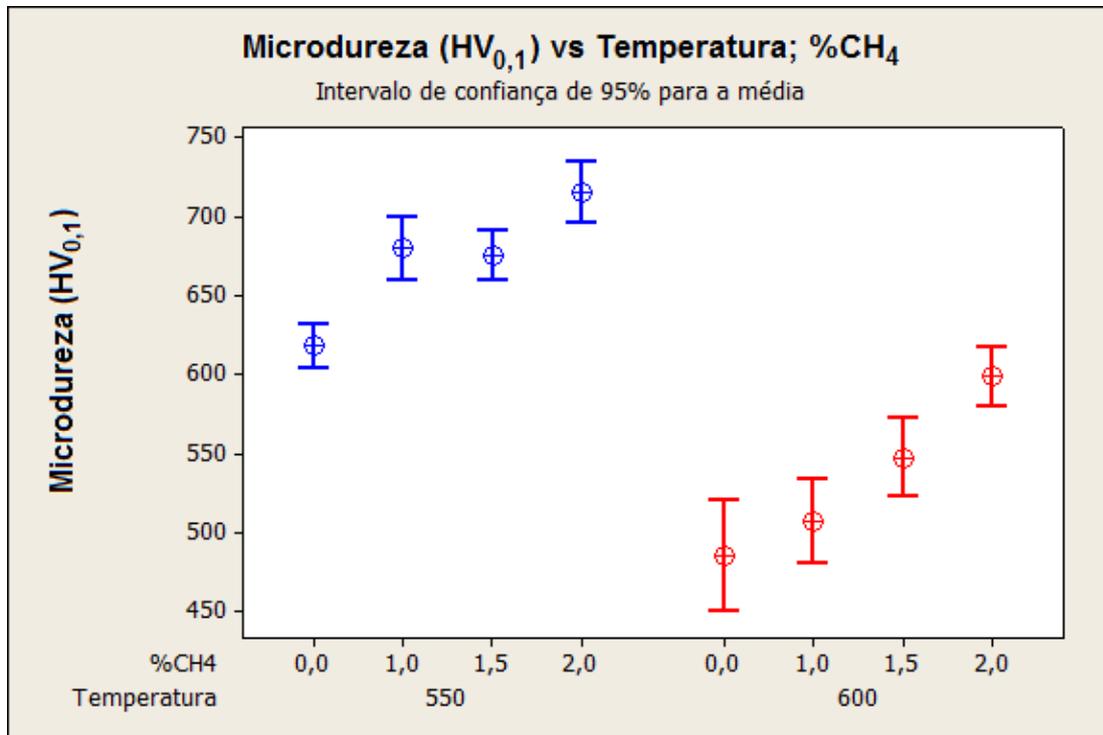


Figura 4.42. Resultados da microdureza das amostras nitrocarbonetadas.

Também, para uma mesma temperatura, conforme há um aumento na quantidade de CH₄ na mistura gasosa, há um aumento da dureza superficial. A explicação para este fato pode ser atribuída à maior quantidade de fase ϵ e menor quantidade de fase γ' na microestrutura para misturas gasosas ricas em CH₄.

A fase ϵ apresenta estrutura cristalina HC e sua dureza é maior que a dureza da fase γ' , a qual apresenta estrutura CFC [48].

Amostras nitretadas (0% de CH₄), para ambas temperaturas, apresentaram grande quantidade de fase γ' em suas microestruturas, com apenas traços da fase ϵ . Devido a isto, a dureza superficial foi a mais baixa dentro da amostragem de suas temperaturas.

A figura 4.43 a seguir apresenta o resultado do perfil de microdureza das amostras tratadas a 550°C e 600°C. As duas curvas apresentadas

representam uma média de valores para amostras nitrocarbonetadas nas referidas temperaturas, para as quatro concentrações de CH₄ na mistura gasosa.

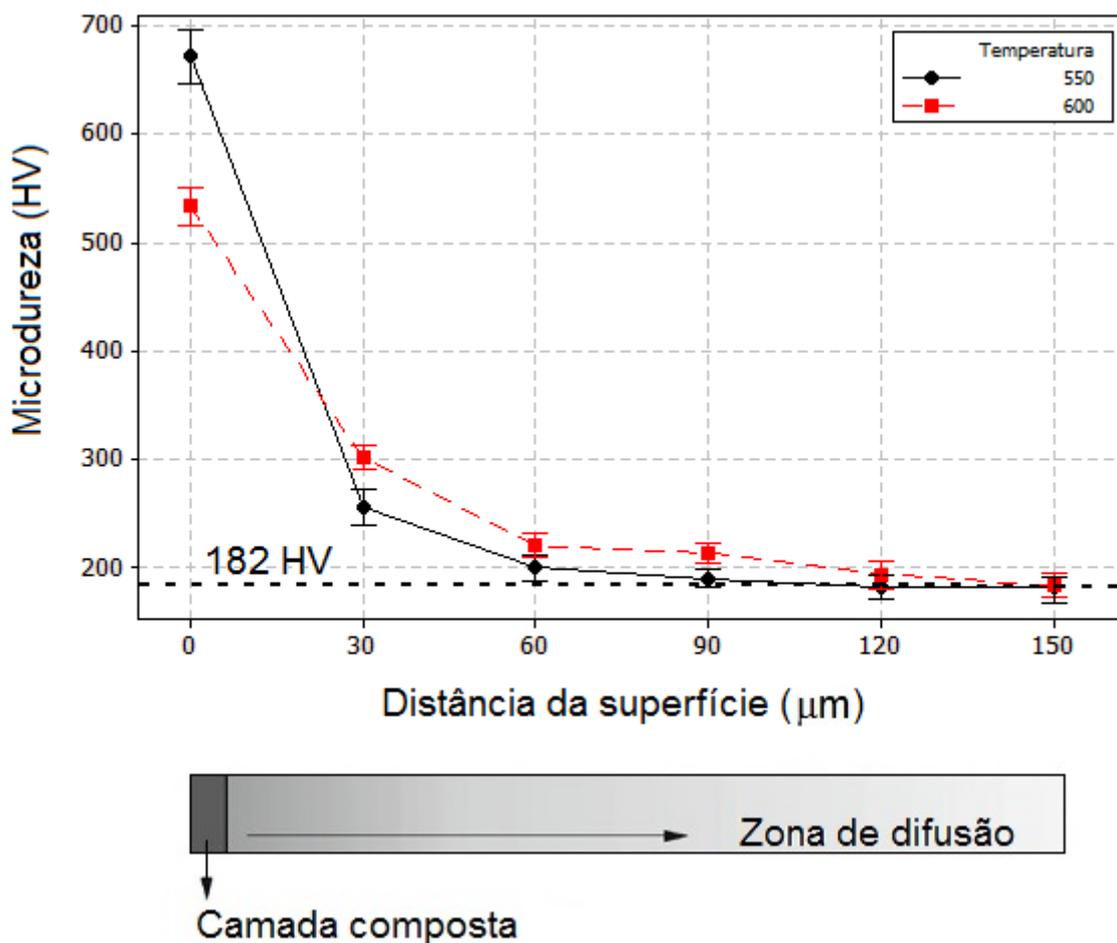


Figura 4.43. Perfil de microdureza das amostras tratadas a 550°C e 600°C.

Através da figura 4.43 é possível identificar as espessuras das camadas superficiais formadas (camada composta mais zona de difusão), através da verificação da microdureza ao longo da seção transversal da amostra.

Estes resultados podem ser comparados com as espessuras obtidas durante a avaliação da concentração dos elementos nitrogênio e carbono ao longo da seção transversal também, vistos na seção 4.1.2.

Analisando a figura 4.43 ainda, nota-se que para a temperatura de 550°C a espessura da camada superficial foi de aproximadamente 100μm, justamente porque nesta distância a dureza superficial encontrada foi a mesma

encontrada no substrato da amostra (dureza do substrato igual a 182HV). Para 600°C a espessura da camada endurecida formada foi de aproximadamente 150µm.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, seguem as conclusões obtidas neste estudo:

1. As propriedades superficiais da camada formada na liga metálica DIN 100Cr6, tais como espessura da camada, fases presentes, resistência ao desgaste e microdureza, podem ser controladas durante o processo de nitrocarbonetação com plasma pulsado;

2. Os parâmetros envolvidos no tratamento de nitrocarbonetação, como temperatura e composição química da mistura gasosa, influenciam diretamente nas propriedades tribológicas, mecânicas e na microestrutura das amostras;

3. O aumento na temperatura de processo para 600°C, além de promover o aumento das espessuras da camada composta e da zona de difusão, é responsável pelo surgimento de uma terceira camada, entre a camada composta e a zona de difusão, denominada de austenita transformada;

4. A utilização da temperatura de 600°C também é responsável por aumentar a espessura da camada de microporosidade e por consequência reduzir a microdureza superficial das amostras;

5. A nitrocarbonetação ferrítica produz uma camada composta constituída predominantemente pela fase ϵ , enquanto na nitrocarbonetação austenítica uma camada composta com misturas de fases ϵ e γ' ;

6. A variável concentração de CH_4 na mistura gasosa tem pouco influência nas espessuras da camada composta e da zona de difusão, porém o aumento de sua concentração promove a diminuição da espessura da camada de austenita transformada;

7. A constituição da camada composta é bastante sensível à quantidade de carbono presente na atmosfera de tratamento. Quanto maior a quantidade de carbono presente na mistura gasosa, maior a possibilidade da formação de uma camada monofásica ε , e menor a probabilidade de formação da fase γ' .

8. Para amostras nitretadas, a camada composta é constituída basicamente pela fase γ' , com apenas traços da fase ε ;

9. Amostras nitrocarbonetadas apresentam uma camada composta formada por uma mistura de fases ε e γ' , sendo uma sub-camada superior formada pela fase ε , e uma outra adjacente à primeira formada por ambas as fases ε e γ' , com uma microestrutura de aspecto tipo colunar;

10. O aumento da concentração de CH_4 na atmosfera de tratamento, independentemente da temperatura de processo utilizado, promove o aumento da resistência ao desgaste e da microdureza superficial das amostras;

11. Nenhuma amostra nitrocarbonetada, mesmo com uma mistura gasosa com concentração de 2% de CH_4 , apresentou a formação da fase θ (cementita) na microestrutura da camada composta;

12. Todas as amostras apresentaram a formação de uma camada de microporosidade na superfície das amostras, com espessuras variando conforme concentração de CH_4 na atmosfera gasosa;

13. O aumento na concentração de CH_4 promove o aumento na espessura da camada de microporosidade.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a morfologia e composição da camada nitrocarbonetada formada através de duas fontes de carbono distintas para a atmosfera gasosa de tratamento: CH₄ e CO₂.

Avaliar o processo de nitrocarbonetação a plasma em tempos de processamentos diferentes, para verificar a possível eliminação da camada de austenita transformada e para avaliar se uma camada constituída apenas da fase γ' pode ser formada.

Verificar qual a concentração de CH₄ na atmosfera gasosa é capaz de iniciar a formação da fase θ (cementita), e estudar qual o impacto desta fase nos valores de microdureza e de resistência ao desgaste.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] JACK, K. H. Results of further X-ray structural investigations of the Iron-Carbon and Iron-Nitrogen system and of related interstitial alloys. **Acta Crystallographica**, v.3, n.5, p.392-394, 1950.

[2] HOPPE, S. Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing. **Surface and Coatings Technology**, v.98, n.1-3, p.1199-1204, 1998.

[3] MERLO, A. M. The contribution of surface engineering to the product performance in the automotive industry. **Surface and Coatings Technology**, v.174-175, p.21-26, 2003.

[4] LAMPE, TH.; EISENBERG, S.; RODRIGUEZ CABEO, E. Plasma surface engineering in the automotive industry – trends and future prospective. **Surface and Coatings Technology**, v.174-175, p.1-7, 2003.

[5] SUNDARARAJAN, G.; JOSHI, S. V.; KRISHNA, L. R. Engineered surfaces for automotive engine and power train components. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.11, p.1-6, 2016.

[6] TAKEYA, G. S. et al. Aging of a Fe-Mn-Al steel using plasma nitrocarburizing. **Materials Performance and Characterization**, v.6, n.4, p.1-7, 2017.

[7] SLYCKE, J.; SPROGE, L.; AGREN, J. Nitrocarburizing and the Fe-C-N phase diagram. **Journal of Metallurgy**, v.17, p.122, 1988.

[8] KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance**. 2a edição, Ohio, ASM International, 2015.

[9] CAMPBELL, F. C. **Elements of metallurgy and engineering alloys**. Ohio, ASM International, 2008.

[10] HOLM, T. **Furnace atmospheres: Gas carburizing and carbonitriding**. Linde Gas, 1989.

[11] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3a edição, New York, Taylor Francis Group, 2009.

[12] BROOKS, C. R. Principles of heat treating of nonferrous alloys. **ASM Handbook**, v.4, p.823, 1991.

[13] VAN VLACK, L. H. **Elements of Materials Science and Engineering**. 6a edição, Addison-Wesley, 1989.

[14] NIKOLOVA, M. et al. Effect of vacuum oxy-nitrocarburizing on the microstructure of tool steels: an experimental and modeling study. In: **MATEC Web of Conferences**, v.94, EDP Sciences, 2017.

[15] RAMOS, F. D. **A influência das tensões sobre a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma**. 96 folhas. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2004.

[16] HOLM, T.; SPROGE L. **Furnace Atmospheres: Gas nitriding and Nitrocarburising**. Linde gas, 1989.

[17] DAVIS, J. R. **Surface hardening of steels: understanding the basics**. Ohio, ASM International, 2002.

- [18] DAVID, P. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. Ohio, ASM International, 2003.
- [19] BELL, T. Ferritic Nitrocarburizing. **Metals Engineering Quarterly**, vol.16, n.2, p.1-13, 1976.
- [20] SALAK, A.; RIECANSKY, V. **Ferrous Powder Metallurgy**. Cambridge, Cambridge International Science Publishers, 1995.
- [21] YUYA, M. et al. Effect of pre-heat treatment on hardening behavior in gas nitrocarburized carbon steel. **ISIJ International**, v.56, n.7, p.1241-1247, 2016.
- [22] DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. Ohio, ASM International, 2001.
- [23] STRATTON, P. F.; MALAS, A.; BENNETT, K. **Energy Efficient Manufacturing Processes**. Ed I. Anderson, T. Marechaux and C. Cockrill, Warrendale, PA, 2003.
- [24] WAHL, G.; ALWART, S. Improvement of tribological Properties through Nitrocarburizing. In: **Proceedings of the AESF annual technical conference**. American Electroplaters and surface finishers society, v.83, p.11-20, 1996.
- [25] WILLING-LEPENIES, R.; FAULKNER, C. **New developments in salt bath nitrocarburizing**. Product literature, Houghton Dufferrit, Valey Forge, PA.
- [26] GROSCH, J. **Heat Treatment with gaseous atmospheres**. Steel heat Treatment: Metallurgy and technologies, CRC Press 2006.

[27] SOLA, R. et al. Effects of surface morphology on the wear and corrosion resistance of post-treated nitrided and nitrocarburized 42CrMo4 steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.45, n.6, p.2827-2833, 2014.

[28] HERRING, D. H. Comparing Carbonitriding and Nitrocarburizing. **Heat Treating Progress**, p.17-19, 2002.

[29] MITTEMEIJER, E. J. Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. **ASM Handbook A**, v.4, 2013.

[30] VAN LOO, F. J. J. Multiphase Diffusion in Binary and Ternary Solid-State Systems. **Progress in Solid State Chemistry**, v.20, n.1, p.47-99, 1990.

[31] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **ASM Handbook**. v.4, p.257-664, 1994.

[32] SILVA, A. L. V. da C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

[33] WOEHRLE, T.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Microstructural and Phase Evolution of Compound Layers Growing on α -Iron during Gaseous Nitrocarburizing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.43, n.7, p.2401-2413, 2012.

[34] GRABKE, H. J. Kinetik und Mechanismen der Oberflaechenreaktionen bei der Auf- und Entkohlung und Auf- und Entstickung von Eisen in Gasen. **Archiv fur das Eisenhüttenwesen**, v.46, n.2, p.75-81, 1975.

[35] WELLEN, M. Point Defect Relaxations. **Material Science Forum**, v.366-368, p.95-140, 2001.

- [36] MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. **Thermochemical surface engineering of steels**. Cambridge, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015.
- [37] COCKE, D. L.; JURCIK-RAJMAN, M.; VEPREK, S. The Surface properties and reactivities of Plasma-Nitrided Iron and their relation to corrosion passivation. **Journal of the Electrochemical Society**, v.136, n.12, p.3655-3662, 1989.
- [38] HEYDARZADEH SOHI, M. et al. Effect of plasma nitrocarburizing temperature on the wear behavior of AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, v.205, n.1, p.S84-S89, 2010.
- [39] GONTIJO, L. C. et al. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. **Surface and Coatings Technology**, v.183, p.10-17, 2004.
- [40] NEUMANN, F. K.; LANGENSCHIED, G. Beitrag zum System Eisen–Stickstoff–Kohlenstoff. **Steel Research International**, v.36, n.9, p.677-682, 1965.
- [41] EDENHOFER, B.; TRENKLER, H. Beitrag zum Einfluss der Stahlzusammensetzung auf die Lage der A_{c1} -Temperatur von Nitrierschichten. **HMT Haerterei-Tech. Mitt.**, v.35, p.175-181, 1980.
- [42] SCHROTER, W. et al. Untersuchungen zum Einfluß von Legierungselementen auf die A_1 -Temperatur des Systems Eisen-Stickstoff. **Tagungsband Nitrieren und Nitrocarburieren**, p.287-302, 1991.
- [43] METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, n.8, p.2783-2788, 1987.

[44] BORGIOLI, F. et al. Glow discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel. **Surface and Coatings Technology**, v.162, n.1, p.61-66, 2003.

[45] SUHADI, A.; DONG, H.; BELL, T. Role of sublayer in determining load bearing capacity of plasma nitrocarburised pure iron. **Surface Engineering**, v.22, p.47-52, 2006.

[46] FATTAH, M.; MAHBOUBI, F. Microstructure characterization and corrosion properties of nitrocarburized AISI 4140 low alloy steel. **Journal of materials engineering and performance**, v.21, n.4, p.548-552, 2012.

[47] KURNY, A. S. W.; MALLYA, R. M.; RAO, M. M. On the formation of austenite during ion nitriding of armco iron. **Journal of the Less Common Metals**, v.144, n.2, p.201-207, 1988.

[48] WEI, R. et al. The effects of low-energy-nitrogen-ion implantation on the tribological and microstructural characteristics of AISI 304 stainless steel. **Journal of Tribology**, v.116, n.4, p.870-876, 1994.

[49] LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v.116-119, p.205-211, 1999.

[50] XU, X. L. et al. Microstructural characterization of plasma nitrided austenite steel. **Surface and Coatings Technology**, v.132, n.2-3, p.270-274, 2000.

[51] WILLIAMSON, D. L.; OZTURK, O. Metastable phase formation and enhanced diffusion in FCC alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v.65, n.1-3, p.15-23, 1994.

[52] LI, X. Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability. **Surface Engineering**, v.17, n.2, p.147-152, 2001.

[53] JIRÁSKOVÁ, Y.; BLAWERT, C.; SCHNEEWEISS, O. Thermal stability of stainless steel surfaces nitrided by plasma immersion ion implantation. **Physica Status Solidi**, v.175, n.2, p.537-548, 1999.

[54] ANDRIAMANDROSO, D. et al. Mossbauer resonance studies on Sn substituted Fe₄N. **Materials Research Bulletin**, v.19, n.9, p.1187-1194, 1984.

[55] JACK, K. H. The iron-nitrogen system: The Crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. **Acta Crystallographica**, v.5, p.404-411, 1952.

[56] BHADRESHIA, H. K. D. H. Theoretical analysis of changes in cementite composition during tempering of bainite. **Materials Science and Technology**, vol. 5, n.2, p.131-137, 1989.

[57] BELL, T. **ASM Handbook**. Warriendale: ASM International; v.4, p.425-436, 1991.

[58] DU, H.; SOMERS, M.; ÅGREN, J. Microstructural and Compositional Evolution of Compound Layers during Nitrocarburizing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.31A, p.195-211, 2000.

[59] SOMERS, M.A.J.; MALDZINSKI, L.; GOMMERS, A.W.J. Growth kinetics of ϵ/γ' – bilayers on pure iron during gaseous nitriding; evaluation of concentration dependent diffusion coefficient of N in ϵ -Fe₂N_{1-z}. **Unpublished work**, 1997.

[60] WU, D. et al. Diffusion profiles after nitrocarburizing austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.279, p.180-185, 2015.

- [61] LEPPANEN, R.; JONSSON, H. Properties of Nitrided Components: a result of the material and the nitriding process. **Ovako Steel Technical Report**, n.1, 1999.
- [62] BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburizing. **Vacuum**, v.59, n.1, p.14-23, 2000.
- [63] LI, S.; MANORY, R. R.; HENSLER, J. H. Compound layer growth and compound layer porosity of austenite plasma nitrocarburized non-alloyed steel. **Surface and Coatings Technology**, v.71, n.2, p.112-120, 1995.
- [64] KRISHNARAJ, N. et al. Optimization of compound layer thickness for wear resistance of nitrocarburized H11 steels. **Wear**, v.215, n.1-2, p.123-130, 1998.
- [65] ANJOS, A. D. et al. Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v.275, p.51-57, 2015.
- [66] ÇELİK, A. et al. The investigation of structural, mechanical and tribological properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.1926-1932, 2005.
- [67] KUSMANOV, S. A. et al. Formation of diffusion layers by anode plasma electrolytic nitrocarburizing of low-carbon steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.24, n.8, p.3187-3193, 2015.
- [68] LEE, I. Effect of processing temperatures on characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized AISI 204Cu austenitic stainless steel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.22, n.3, p.678-682, 2012.

[69] EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat Treatment Metals**, v.2, n.1, p.59-67, 1974.

[70] MAHBOUBI, F.; ABDOLVAHABI, K. The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel. **Vacuum**, v.81, n.3, p.239-243, 2006.

[71] ZHANG, C. S. et al. Optimizing the mechanical properties of M50NiL steel by plasma nitrocarburizing. **Applied Surface Science**, v.315, p.28-35, 2014.

[72] BAYRAK, Ö. et al. Dry sliding wear characteristics of plasma-nitrocarburized Co–Cr–Mo alloy. **Metal Science and Heat Treatment**, v.58, n.11-12, p.742-747, 2017.

[73] ALPHONSA, J.; RAJA, V.S.; MUKHERJEE, S. Development of highly hard and corrosion resistant A286 stainless steel through plasma nitrocarburizing process. **Surface and Coatings Technology**, v.280, p.268-276, 2015.

[74] RIE, K. T.; SCHNATBAUM, F. Influence of pulsed d.c.-glow-discharge on the phase constitution of nitride layers during nitrocarburizing of sintered materials. **Materials Science and Engineering: A**, v.140, p.448-453, 1991.

[75] BASSO, R. L. O. **Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarburização com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13**. 147 folhas. Tese de Doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.

[76] WELLS, A.; SHAW, M. P. An investigation into dry sliding wear behaviour of the ferritic nitrocarburized surface of a plain low carbon steel. **Wear**, v.103, n.1, p.29-42, 1985.

[77] YE, X. et al. A study of the effect of propane addition on plasma nitrocarburizing for AISI 1045 steel. **Vacuum**, v.110, p.74-77, 2014.

[78] LU, S. et al. Enhancement of wear resistance of AISI 1045 steel by a two-step plasma treatment. **Vacuum**, v.145, p.153-157, 2017.

[79] SILVA, H. R. T. et al. Effect of methane addition on formation of plasma nitrocarburized layers. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v.5, n.6, p.486-492, 2016.

[80] MITTEMEIJER, E. J. et al. Tempering of Iron-Nitrogen Martensite. **Z. Metallkd.**, v.74, n.7, p.473-483, 1983.

[81] SOMERS, M. A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: Kinetics and microstructural evolution. **Surface Engineering**, v.3, n.2, p.123-137, 1987.

[82] MALDZINSKI, L.; PRZYLECKI, Z.; KUNZE, J. Equilibrium between ammonia-hydrogen mixtures and the ϵ phase of iron. **Steel research international**, v.57, n.12, p.645-649, 1986.

[83] HOFFMANN, R.; MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. Compound layer formation during nitriding and nitrocarburizing. **Harterei-technische Mitteilungen**, v.51, n.3, p.162-169, 1996.

[84] PRENOSIL, B. Einige neue Erkenntnisse über das Gefüge von um 600 C in der Gasatmosphäre carbonitrierten Schichten. **Harterei-technische Mitteilungen**, v.28, p.157-164, 1973.

[85] MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas-und Salzbadnitrocarburierens. **Harterei-technische Mitteilungen**, v.47, p.5-12, 1992.

[86] LI, S.; MANORY, R. R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27, n.1, p.135-143, 1996.

[87] SOMERS, M. A.J.; MITTEMEIJER, E. J. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.26, n.1, p.57-74, 1995.

[88] HOFFMANN, F. T.; MAYR, P. Nitriding and nitrocarburizing. **ASM Handbook**, v.18, p.878-883, 1992.

[89] KARAMIS, M.B. Wear properties of steel plasma nitrided at high temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v.168, n.1, p.49-53, 1993.

[90] NASSER, E. **Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics**. John Wiley & Sons Inc, 1971.

[91] WESTWOOD, W. D.; ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J. (Ed.). **Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions**. William Andrew, 1990.

[92] BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.57, n.4, p.609-658, 2002.

[93] CHAPMAN, B. **Glow discharge process – sputtering and plasma etching**. Wiley-Interscience, New York, NY, 1980.

[94] BALTICNET PLASMATEC. <http://www.balticnet-plasmatec.org/plasma-technology>. Acesso em 05 junho de 2017.

[95] BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology: industrial applications. **Vacuum**, v.64, p.327-336, 2002.

[96] BRUNATTO, S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco**. 208 folhas. Tese de Doutorado - Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2000.

[97] HESS, D. W. Plasma-material interactions. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v.8, n.3, p.1677-1684, 1990.

[98] WEI, R. Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications. **Surface and Coatings Technology**, v.83, n.1-3, p.218-227, 1996.

[99] HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v.44, p.1489-1496, 1973.

[100] RUSSET, C. The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v.3, p.81-84, 1991.

[101] ROTH, J. R. Industrial plasma engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing. **Institute of Physics Publishing**, v.2, 2000.

[102] BEHNISCH, J. et al. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. **Surface and Coatings Technology**, v.98, n.1-3, p.872-874, 1998.

[103] WEIKART, C. M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane + O₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.211, n.1, p.28-38, 1999.

[104] BRUNATTO, S. F.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. Hollow Cathode Discharge: Application of a Deposition Treatment in the Iron Sintering. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering**, v.30, n.2, p.145-151, 2008.

[105] RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v.79, n.1-3, p.231-239, 1996.

[106] STACK, M. M.; MATHEW, M. Micro-abrasion transitions of metallic materials. **Wear**, v. 255, n.1-6, p.14-22, 2003.

[107] KASSMAN, A. et al. A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.50, n.1, p.75-84, 1991.

[108] GAO, Y.; GUO, X. P.; WEI, R. Rapid nitriding of pure iron by thermal plasma jet irradiation. **Surface and Coatings Technology**, v.201, n.6, p.2829-2834, 2006

[109] MIAO, B. et al. A novel duplex plasma treatment combining plasma nitrocarburizing and plasma nitriding. **Vacuum**, v.133, p.54-57, 2016.

[110] VÁZQUEZ, A.; RAMÍREZ, A. L.; JUÁREZ, J. A. Microstructural evaluation of salt nitrocarburizing H13 steel as a function of time. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2017.

[111] KUSMIC, D.; VAN THANH, D. Tribological and corrosion properties of plasma nitrided and nitrocarburized 42CrMo4 steel. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017.