



Programa de Pós-Graduação em  
Ciência dos Materiais



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)

CAMPUS SOROCABA

DANIEL DA CRUZ

**Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC  
Pulsada para Tratamento de Nitretação Iônica.**

**Sorocaba**

**2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)

CAMPUS SOROCABA

DANIEL DA CRUZ

**Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC  
Pulsada para Tratamento de Nitretação Iônica.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) Campus Sorocaba, para obtenção do título de Mestre

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Luciana Sgarbi Rossino

Co-orientador: Prof. Dr. Jeferson Aparecido Moreto

Sorocaba 2017

da Cruz, Daniel

Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC Pulsada para Tratamento de Nitretação Iônica. / Daniel da Cruz. -- 2017.

112 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Luciana Sgarbi Rossino

Banca examinadora: Rita de Cássia Cipriano Rangel, Rosamel Melita Muñoz Riofano

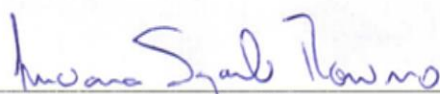
Bibliografia

1. Reator Dc corrente contínua e Dc corrente pulsado. 2. Nitretação. 3. Aço P-20. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO****DANIEL DA CRUZ****“CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTO DE TRATAMENTO DE  
SUPERFÍCIE A PLASMA COM FONTE DC PULSADA PARA  
TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO IÔNICA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 06 de Outubro de 2017.

Orientador(a)



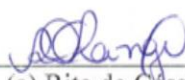
Prof. (a). Dr.(a) Luciana Sgarbi Rossino  
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba.

Examinador(a)



Prof. (a). Dr. (a) Rosamel Melita Munoz Riofano  
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Franca.

Examinador(a)



Prof. (a). Dr. (a) Rita de Cassia Cipriano Rangel  
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



**DEDICATÓRIA**

*Dedico a minha família em especial a minha esposa Dalete, minhas filhas Daiane e Daniele, meu neto Danielzinho e meu genro Tiago que ofereceram todo o suporte e atenção para alcançar mais esta conquista. A eles todos os créditos. Dedico aos meus pais e irmãos que sempre estiveram ao meu lado incentivando e passando confiança para sempre fazer o melhor.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao Deus Altíssimo, pela vida, bênçãos, saúde e proteção. Por me dar forças nos momentos mais difíceis e mostrar a direção certa a seguir, pois assim como disse o salmista Davi eu repousei minha confiança no Senhor;*

*A minha orientadora e amiga, Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino sempre disponível, exemplo de profissional, dedicada, encorajadora no trabalho de orientação, pelo apoio, e por acreditar no meu potencial;*

*A minha esposa Dalete, as minhas filhas Daiane e Daniele, ao meu genro Tiago e ao meu neto Danielzinho, pelo apoio, incentivo e compreensão;*

*Aos meus pais, Joel e Maria do Carmo e toda a minha família pelo apoio, incentivo, estrutura e conhecimento que me deram durante toda a minha vida;*

*Ao meu irmão Ricardo pela grande ajuda e apoio na realização deste trabalho;*

*Ao meu amigo Prof. Dorigão por ser exemplo, e me ajudar, sem medir esforço, em momentos de dificuldade durante o mestrado;*

*Ao Diretor da Fatec Sorocaba Professor Luiz Carlos Rosa por ter-me aberto as portas da Fatec e me apoiado;*

*Aos Professores da UNESP Sorocaba Dr. Nilson e Dra. Elidiane e ao pessoal do Laptec – Laboratório de Plasma Tecnológico – UNESP – Campus Experimental de Sorocaba. Pelo apoio e incentivo dados durante a realização deste trabalho;*

*Aos companheiros da oficina Fatec Sorocaba, pelo companheirismo, amizade e pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho sem o qual não seria possível;*

*Aos professores do Pós Mat. da UFSCar campus Sorocaba pelos exemplos e dedicação a nós alunos de mestrado na tarefa de passagem de conhecimentos;*

*A todos os meus amigos, novos e antigos, de dentro e fora da UFSCar, por tornar esses dois anos muito mais do que apenas um mestrado, mas uma experiência de vida completa e feliz;*

*A Capes pelo suporte financeiro.*

## EPÍGRAFE

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Plasma .....</b>	<b>22</b>
2.1.1 Plasma de Descarga Luminescente.....	26
<b>2.2 Tratamento a Plasma.....</b>	<b>28</b>
2.2.1 Nitretação .....	29
<b>2.3 Parâmetros que Influenciam no Tratamento e Uniformidade do Plasma .....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.1 Potência.....</b>	<b>38</b>
2.3.2 Pressão .....	40
2.3.3 Temperatura .....	42
2.3.4 Vácuo .....	44
2.3.5 Composição e Proporção do Gás de Tratamento .....	45
<b>3. OBJETIVO .....</b>	<b>47</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. Projeto do Sistema .....</b>	<b>48</b>
4.1.1 Projeto da Câmara .....	50
4.1.2 Definições dos Componentes a Serem Utilizados no Sistema.....	50
4.1.3 Recursos para a Construção do Sistema .....	52
<b>4.2 Construção da Câmara .....</b>	<b>52</b>
4.2.1 Corpo .....	53
4.2.2 Janela de Inspeção .....	55
4.2.3 Tampas .....	56
4.2.4 Vedações .....	57
4.2.5 Prato .....	57
<b>4.3. Montagem do Reator. ....</b>	<b>59</b>
4.3.1 Montagem da Câmara.....	60
4.3.2 Montagem do Sistema de Gases e Vácuo .....	62
4.3.3 Montagem do Sistema de Potência.....	64
<b>4.4 Comissionamento do Reator.....</b>	<b>66</b>
<b>4.5 Tratamento de Nitretação .....</b>	<b>68</b>
4.5.1 Preparação do Corpo de Prova para o Tratamento .....	68

4.5.2 Procedimentos de Nitretação das Amostras.....	69
4.5.3 Caracterização das Amostras Nitretadas.....	71
4.5.3.1 Metalografia.....	71
4.5.3.2 Ensaios de Microdureza e Mapa de Dureza .....	72
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1 Comissionamento do Reator.....</b>	<b>75</b>
5.1.1 Estabilidade do Plasma .....	75
5.1.2 Intensidade luminosa .....	76
5.1.3 Influência da Tensão e Pressão na Temperatura .....	78
5.2 Análises das Fonte de Tensão DC Corrente Contínua e DC Corrente Pulsada .....	84
<b>5.3 Tratamento de Nitretação .....</b>	<b>87</b>
5.3.1 Microscopia Ótica.....	87
5.3.2 Análise da Camada Branca .....	91
5.3.3 Difusão Nitrogênio EDS .....	95
5.3.4 Perfil de Dureza.....	98
5.3.5 Mapa de Dureza.....	101
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>105</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>



“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

## RESUMO

CRUZ, Daniel. Título: Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC Pulsada para Tratamento de Nitretação Iônica. 2017. 125 f. Monografia (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2017.

Técnicas de tratamentos de superfície como nitretação a plasma, embora já consolidada na indústria, ainda há muito que se estudar para o seu aprimoramento. Com base nisto e com a finalidade da busca de melhores condições de tratamento, este trabalho apresenta o desenvolvimento, construção e comissionamento de um reator para tratamento a plasma e tratamento de nitretação a plasma de amostras de aço P-20. O reator foi construído buscando uma melhor condição para tratamento termoquímico. Para tanto, construiu-se uma câmara de material inox AISI 316L devido ao fato de tratamentos termoquímicos alcançarem temperaturas superiores a 500°C. Outros equipamentos foram agregados ao sistema como: sistema de vácuo, fonte de tensão (DC corrente contínua e DC corrente pulsado), termopar, manômetro, válvulas e medidor de fluxo de gás. O equipamento, após sua fabricação, foi comissionado quanto a sua estabilidade. Parâmetros como pressão e tensão foram analisados inclusive as suas influências na temperatura. Foram realizados cinco tratamentos de nitretação nas seguintes condições: um durante o comissionamento e quatros tratamentos para a avaliação do regime de tratamento por fonte de tensão DC corrente contínua (02 tratamentos) e DC corrente pulsado (02 tratamentos). As amostras tratadas foram caracterizadas por testes de micro dureza Vickers, metalografia, MEV e EDS. Observou-se que a tensão e pressão de tratamento influenciam no tempo de estabilização da temperatura e no valor da temperatura alcançada no tratamento. A amostra tratada durante o comissionamento apresentou efeitos de bordas. As amostras tratadas com a fonte de tensão DC corrente contínua apresentaram formação de camadas tratadas não uniformes. As amostras tratadas com fonte de tensão DC corrente pulsada apresentaram camadas nitretadas com grande uniformidade na microestrutura e espessura. Conclui-se, portanto, que o equipamento construído mostrou eficácia para os fins a que foi designado e seu melhor desempenho no tratamento de nitretação a plasma se deu com o uso da fonte de tensão DC corrente pulsada.

Palavras Chaves: Reator. DC Corrente Contínua. DC Corrente Pulsado. Nitretação. Aço P-20

## ABSTRACT

CRUZ, Daniel. Title: Construction of the Equipment for Plasma Surface Treatment with Pulsed DC Power Source for Ionic Nitriding. 2017. 125 f. Course Conclusion Thesis (Post-Graduation in Material Science) – Federal University of Sao Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2017.

Surface treatment techniques such as plasma aided nitriding, although very well consolidated in the industry, must still be studied well and improved. Based on this idea and with the objective of looking for better treatment conditions, this work presents the development, construction and commissioning of a reactor for plasma treatment and treatment of plasma nitriding of P-20 steel samples. The reactor was constructed in order to improve conditions for thermochemical treatment and for this purpose a chamber of stainless steel AISI 316L was built as thermochemical treatments are carried out at a very high temperature (above 500°C). Other equipments such as Vacuum System, Power Source (Direct Current and Pulsed Direct Current), Thermocouple, Manometer, Valves and a meter for gas flux were also attached to the system. After making the equipment, it was commissioned to verify its stability. Parameters such as pressure and tension were analysed together with their influences on temperature. Five nitriding treatments were executed on this equipment in the following way: One treatment was executed during the commissioning, two of them evaluated the treatments by DC tensions and finally 2 more tested Pulsed DC treatments. Treated samples were characterized by Micro Hardness Vickers, Metallography, SEM and EDS. It was observed that treatment tension and pressure affect the temperature stabilization time and the highest temperature it can reach. Treated samples during the commissioning phase have shown edge effect. Samples treated with DC tension show non uniform treated layers. Samples treated with Pulsed DC present highly uniform layers of nitrites both in microstructure and thickness. It can be concluded, however, that the equipment shows high efficiency and serves very well for what it was built for and that, for plasma nitriding treatment, it presents much better performance with Pulsed Direct Current.

Key Words: Reactor. Direct Current. Pulsed Direct Current. Nitriding. P-20 Steel

**LISTA DE FIGURAS**

**Figura 2.1** Esquema simples de um sistema de nitretação a plasma (Alves Jr., 2001)  
 .....Erro! Indicador não definido.8

**Figura 2.2** Esquema de fenômeno que podem ocorrer em superfícies sob ação de um plasma, com a pulverização catódica (sputtering) em destaque (Cordeiro, 2010)....31

**Figura 2.3** Representação da camada nitretada (Pye, 2003) ..... 34

**Figura 2.4** Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma (Costa e Silva, 2010)..... 35

**Figura 2.5** Amostra de P-20 tratada por nitretação (Lopes, 2015 ).....36

**Figura 2.6** Estrutura da camada nitretada (Costa e Silva, 2010).....36

**Figura 2.7** Efeito da nitretação na resistência á fadiga de um aço 15B21H (Leitão, 2010).  
 ..... 37

**Figura 2.8** Anéis de restrições (Alves Jr., 2012) ..... 38

**Figura 2.9** Variação da uniformidade do plasma com a potência. (Besseler,2008).....39

**Figura 2.10** Perfis de dureza obtidos de 42CrMo4 após nitretação a plasma, com diferentes fontes e densidades de potência (REMBGES, 1994).....40

**Figura 2.11** Variação da uniformidade do plasma com a pressão da câmara. (Besseler,2008).....41

**Figura 2.12** Relação voltagem-corrente vs. tempo, com uma fonte DC, (Dressler, 1989).  
 .....43

<b>Figura 4.1 Esquema simples de um reator usado no processo de tratamento a plasma. (Dambroz, 2016).</b> .....	<b>49</b>
<b>Figura 4.2 Corpo, flange e juntas. (Própria)</b> .....	<b>53</b>
<b>Figura 4.3 Máquina de corte a plasma e calandra WG. (Própria)</b> .....	<b>54</b>
<b>Figura 4.4 Mandrilhadora horizontal Wotan. (Própria)</b> .....	<b>54</b>
<b>Figura 4.5 Janela de inspeção. (Própria)</b> .....	<b>55</b>
<b>Figura 4.6 Furadeira radial Rocco. (Própria)</b> .....	<b>56</b>
<b>Figura 4.7 Adaptador NW 25. (Própria)</b> .....	<b>57</b>
<b>Figura 4.8 Imagens das máquinas utilizadas na usinagem das peças camara Fatec Sorocaba. (Própria)</b> .....	<b>58</b>
<b>Figura 4.9 Conjunto completo do prato (a) prato (b) conjunto prato. (Própria)</b> .....	<b>59</b>
<b>Figura 4.10 Conjunto do reator.(Própria)</b> .....	<b>59</b>
<b>Figura 4.11 Conjunto da tampa inferior.(Própria)</b> .....	<b>60</b>
<b>Figura 4.12 Conjunto da camara.(Própria)</b> .....	<b>61</b>
<b>Figura 4.13 Corte longitudinal da flange inferior mostrando a inserção do termopar. (Própria)</b> .....	<b>62</b>
<b>Figura 4.14 Mostrador digital da pressão, válvula agulha e medidor de pressão. (Própria)</b> .....	<b>63</b>
<b>Figura 4.15 Conjunto de vácuo. (Própria)</b> .....	<b>64</b>
<b>Figura 4.16 Esquema elétrico. (Própria)</b> .....	<b>65</b>

<b>Figura 4.17 Fonte de potência. (Própria) .....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 4.18 Fixação das tampas. (Própria) .....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 4.19 Plasma no sistema de vedação. (Própria).....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 4.20 Camara. (Própria).....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 4.21 Posicionamento das amostras no eletrodo inferior. (Própria) .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 4.22 Disposição das impressões de microdureza Vickers. (BAUMGARTEN, 2003) .....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 4.23 Método utilizado para determinar a espessura da camada efetiva. (BAUMGARTEN, 2003) .....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 4.24 Microdurometro Emcotest USP. (Própria) .....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 4.25 Fixação das amostras. (Própria) .....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 5.1 Esquema do reator montado. (Própria).....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 5.2 Intensidade da radiação luminosa a 230V, 300Ve 450V. (Própria).....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 5.3 Intensidade do plasma em função da pressão. (Própria) .....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 5.4 Luminescência anômala com ênfase a Bainha catódica a 250V. (Própria) ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 5.5 Gráfico da rampa da temperatura em função da tensão. (Própria) .....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 5.6 Gráfico da temperatura para fontes de tensão DC corrente contínua e fonte de tensão DC pulsada para pressão 1 torr. (Própria) .....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 5.7 Gráfico da temperatura para fonte de tensão DC corrente contínua e fonte de tensão DC corrente pulsada para pressão 2 torr. (Própria).....</b>	<b>82</b>

<b>Figura 5.8</b> Formação de arco em tratamento com fonte DC corrente contínua. (Própria)	85
<b>Figura 5.9</b> Imagem da amostra tratada (a) em regime plasma DC corrente contínua (b) em regime plasma DC corrente pulsada. (Própria)	86
<b>Figura 5.10</b> Imagem da dureza superficial amostra aço P-20 com efeito de borda. (Própria)	87
<b>Figura 5.11</b> Metalografia da camada tratada da amostra 1A. (a) região central (b) extremidade (Própria)	88
<b>Figura 5.12</b> Metalografia da camada tratada da amostra 1B. (a) região central (b) extremidade (Própria)	89
<b>Figura 5.13</b> Metalografia da camada tratada da amostra 2A. (a) região central (b) extremidade (Própria)	89
<b>Figura 5.14</b> Metalografia da camada tratada da amostra 2B. (a) região central (b) extremidade (Própria)	90
<b>Figura 5.15</b> Metalografia da amostra 1A via MEV da camada formada. (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita. (Própria)	91
<b>Figura 5.16</b> Metalografia da amostra 1B via MEV da camada formada. (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita. (Própria)	92
<b>Figura 5.17</b> Metalografia da amostra 2A via MEV da camada formada. (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita. (Própria)	93
<b>Figura 5.18</b> Metalografia da amostra 2B via MEV da camada formada. (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita. (Própria)	94
<b>Figura 5.19</b> Exemplificação do método utilizado para a composição química da camada formada. (Própria)	95

<b>Figura 5.20 Perfil de dureza das amostras (a) 1A, (b) 1B, (c) 2A, (d) 2B. (Própria).....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 5.21 Região delineada da superfície tratada. (Própria).....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 5.22 Mapa de dureza superficial amostra 1A. (Própria).....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 5.23 Mapa de dureza superficial amostra 1B. (Própria).....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 5.24 Mapa de dureza superficial amostra 2A. (Própria).....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 5.25 Mapa de dureza superficial amostra 2B. (Própria).....</b>	<b>104</b>



**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1 Característica do plasma LTE e N LTE (Nascimento Neto 2013).....</b>	<b>23</b>
<b>Tabela 4.1 Organograma (Própria).....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 4.2 Composição química nominal % em peso do aço W.Nr 12311 (AISI P-20)...</b>	<b>69</b>
<b>Tabela 4.3 Condição de tratamento das amostras. (Própria).....</b>	<b>71</b>
<b>Tabela 5.1 Variação da temperatura em função da tensão. (Própria).....</b>	<b>79</b>
<b>Tabela 5.2 Comportamento da temperatura nas tensões 300V e 400V. (Própria).....</b>	<b>84</b>
<b>Tabela 5.3 Espessura da camada branca formada nas amostras tratadas. (Própria).....</b>	<b>93</b>
<b>Tabela 5.4 Composição química das camadas formadas na amostra 1A. (Própria).....</b>	<b>96</b>
<b>Tabela 5.5 Composição química das camadas formadas na amostra 1B. (Própria).....</b>	<b>96</b>
<b>Tabela 5.6 Composição química das camadas formadas na amostra 2A. (Própria).....</b>	<b>97</b>
<b>Tabela 5.7 Composição química das camadas formadas na amostra 2B. (Própria).....</b>	<b>97</b>
<b>Tabela 5.8 Espessura da camada nitretada. (Própria).....</b>	<b>100</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>mbar</b>	<b>milibar</b>
<b>LTE</b>	<b>Equilíbrio termodinâmico</b>
<b>N-LTE</b>	<b>Não equilíbrio termodinâmico</b>
<b>CVD</b>	<b>Deposição química de vapor</b>
<b>PVD</b>	<b>Deposição física de vapor</b>
<b>EDS</b>	<b>Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X</b>
<b>MEV</b>	<b>Microscópio Eletrônico de Varredura</b>
<b>AISI</b>	<b>American Iron and Steel Institute</b>

## LISTA DE SIMBOLOS

$T_e$	Temperatura dos elétrons
$T_h$	Temperatura do gás
eV	Eletron-volt
Hz	Hertz
$N_2$	Molécula de nitrogênio
$N_2^*$	Molécula de nitrogênio excitado
$N^*$	Nitrogênio atômico excitado
N	Nitrogênio atômico
$H_2$	Molécula de hidrogênio
$e^-$	elétron
K	Temperatura Kelvin
°C	Temperatura celsius
$NH_3$	Amônia
$\gamma$	gama linha
$\epsilon$	épsilon
$\mu m$	microns
V	Volts
A	Amperes
$G^0$	Átomo ou molécula no estado padrão
$G^+$	Ion do gás

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem levado a procura por novas tecnologias que despontem como soluções mais viáveis economicamente e ecologicamente, com respostas mais rápidas e que atendam as exigências da sociedade com as relações Homem x Meio Ambiente. São as chamadas “tecnologias limpas” (GRUN, 1991). Como tecnologia limpa, o plasma tem sido empregado como uma alternativa em substituição aos processos tradicionais (mecânicos e químicos).

O plasma, formado através de uma descarga elétrica gerada em um ambiente gasoso, pode ser utilizado para diversas aplicações, principalmente em meio ambiente, metalurgia e materiais avançados (KLEIN, 2003).

Em meio ambiente, aplicações de plasma incluem o tratamento de lixo hospitalar, resíduos tóxicos orgânicos e inorgânicos, recuperação de alumínio e silício de escórias e outras fontes. Esses processos a plasma para tratamento de resíduos não são poluentes, não geram efluentes (gasosos, líquidos ou sólidos) tóxicos ou perigosos, possibilitando ainda a recuperação de insumos valiosos (ASSIS, 2008).

Na metalurgia, o plasma aparece como uma alternativa à substituição de processos industriais hoje utilizados, como os tratamentos de superfície em meio líquido ou gasoso (LI, 2004). Pode substituir, em muitos casos, os tratamentos térmicos de cementação, tratamento de limpeza superficial por jato de areia e processo de desgorduramento alcalinos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio) (GARCIA, 2010).

As vantagens do plasma incluem alta eficiência energética, controle da atmosfera, possibilidade de alcançar desde baixa a altas temperaturas dentro do reator, utilização de gases não poluentes e menor deformação nas peças (empenamento) (ALVES JR, 1999).

Também, deve-se considerar que o desenvolvimento de tratamento a plasma deixou os laboratórios de pesquisa das Universidades e já se encontram em linhas de produção, uma vez que não é mais apenas um procedimento para aplicações especiais, mas há muito já vem sendo utilizada em produções seriadas (VENDRAMIM, 2004).

Dentre as diversas técnicas utilizadas, a de plasma por descarga luminescente é a que mais tem sido empregada. Seu processo se dá em um ambiente de baixa pressão ( $10^{-2}$  mbar), onde um gás de trabalho é introduzido, uma voltagem de ruptura é aplicada e o gás é ionizado. Os materiais modificados superficialmente são aplicados numa variedade de campos,

incluindo dispositivos opto-eletrônicos, isolantes térmicos, revestimentos ou deposição tribológicas e revestimentos decorativos (ALVES JR, 2001).

Para a construção de um reator para tratamento termoquímico a plasma, deve-se principalmente utilizar uma fonte de tensão que permita o controle do processo e garanta reprodução da morfologia da camada formada, sendo esta uma exigência para as aplicações em serviço de peças a serem tratadas, uma vez que na nitretação por plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada é sem dúvida, o aspecto mais importante e vantajoso (PINEDO, 2004).

Com o objetivo de realizar tratamentos superficiais em material metálico como nitretação e carbonitretação, propôs-se com este trabalho a construção de um equipamento para tratamento de superfície a plasma. Parâmetros de funcionamento do plasma, como variáveis de controle (tensão, pressão e composição dos gases) e de processo (temperatura e tempo) foram monitorados. Variáveis estas que determinam uma boa eficiência do tratamento e as propriedades finais da peça tratada. Deve-se salientar que o desenvolvimento e construção de um reator para tratamento termoquímico também permitirá a realização de tratamentos por deposição e ablação a plasma.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Plasma

Segundo Basso (2007, p.5) o plasma é geralmente definido como o quarto estado da matéria. Como exemplos de plasma, podemos citar: as estrelas, Sol, as auroras Austral e Boreal, as lâmpadas fluorescentes e descargas atmosféricas (raios).

Plasma é uma classe particular de gás ionizado. O termo foi utilizado para descrever descargas elétricas em gases gerados na faixa de descargas luminosas. Assim como nos vasos sanguíneos, a circulação de glóbulos vermelhos e glóbulos brancos se dão através do plasma sanguíneo; em tubos de vácuo o transporte de elétrons e íons pode ser facilitado quando o gás rarefeito se encontra parcial ou totalmente ionizado (no estado de plasma). Os estudos iniciaram-se a partir de pesquisas visando prolongar a vida útil de filamentos de tungstênio em lâmpadas a vácuo (GOBBI, 2009).

De acordo com Alves Jr.(2001, p.5) o termo "plasma" também é referido como "descarga elétrica", "descarga gasosa" ou "descarga luminescente" e se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Como tecnologia limpa, o plasma tem sido empregado como uma alternativa em substituição aos processos tradicionais (químicos/ mecânicos) e é muito utilizado no tratamento de superfícies metálicas. Adicionalmente, resulta na eficiente limpeza de metais (sputtering, plasma etching) e na modificação superficial de polímeros (NASCIMENTO NETO, 2006).

Com um impacto direto na economia mundial, atingindo tanto as indústrias de ponta como as mais tradicionais, os materiais fabricados ou modificados pelos processos a plasma têm ganhado cada vez mais espaço na sociedade (SHOHET, 1991). A aplicação do processo a plasma vai desde deposição de filmes finos por sputtering, endurecimento de superfícies, polimerização, fabricação de microcircuito, fusão a arco, aspersão térmica, sinterização por plasma e geração de micro-ondas (ALVES JR, 2001).

O plasma pode ser dividido em:

a) Plasma totalmente ionizado que é chamado plasma quente, plasma de alta temperatura ou LTE (Equilíbrio Termodinâmico), onde suas transições e reações não ocorrem por processos radiativos e sim por colisões pontualmente reversíveis (NASCIMENTO NETO,

2013). Devido sua alta temperatura média, este tipo de plasma é empregado em processos industriais como soldagem, corte e destruição de resíduos (LOVASCIO, 2010).

b) Plasma com baixo grau de ionização que é chamado plasma frio, descarga luminescente ou N-LTE (Não-Equilíbrio Termodinâmico). É uma técnica conveniente para modificar a propriedade da superfície dos mais diversos materiais sem alterar seu volume (WEIKART, 1999; BENISHCH,1998). A produção de espécies excitadas, radicais e íons resultam das eficazes colisões inelásticas de elétrons com elevadas energias. É amplamente empregado na modificação de superfícies em materiais termicamente instáveis, no controle da poluição, na remoção de compostos orgânicos voláteis, na geração de ozônio e lâmpadas (CONRADS, 2000).

As características do plasma LTE e N-LTE podem ser observadas na Tabela 2.1, onde  $T_e$  corresponde a temperatura eletrônica e  $T_h$  é a temperatura do gás. No plasma LTE, a  $T_e$  e  $T_h$  são muito próximas e com alta densidade eletrônica. Já no plasma N-LTE, a  $T_e$  e  $T_h$  são diferentes e com baixa densidade eletrônica.

Tabela 2.1 Características do plasma LTE e N-LTE

<b>PLASMA LTE</b>		<b>PLASMA NÃO - LTE</b>
<b>NOME USUAL</b>	Plasma quente	Plasma frio
<b>PROPRIEDADES</b>	$T_e \approx T_h$ Alta densidade eletrônica $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$	$T_e \gg T_h$ Baixa densidade eletrônica $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$

Adaptada de Nascimento Neto, 2013

Com a geração do plasma, a produção de mais íons e elétrons se dá por suas colisões com outras partículas presente no meio através de sua aceleração ocasionada pelo campo elétrico, permitindo a reação apresentada na equação (2.1) (OLIVEIRA, 2010).



onde  $G^0$  é um átomo ou molécula no estado padrão neutro e  $G^+$  representa um íon do gás.

É devido ao impacto com os elétrons que as moléculas de gás são excitadas, ionizadas ou dissociadas no plasma (ESPINOZA,2003). As moléculas excitadas, átomos,

radicais, íons atômicos ou moléculas são produzidos e alcançam a superfície do substrato, formando filmes, se depositando e/ou ejetando átomos da superfície do substrato. Os processos que ocorrem no plasma são discutidos a seguir.

- **Excitação** – Ocorre quando a energia de colisão do elétron for inferior que a mínima necessária para ionização, portanto um elétron do átomo passa para um nível de energia elevado, tornando-se assim excitado (ALVES JR, 2001). A duração de sua existência é limitada ( $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  segundos) e eles se desintegram num estado de energia menor (BERMUDEZ, 1999). Conforme está apresentado na equação (2.2), (2.3) e (2.4), as moléculas de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $N_xH_y$  apenas absorvem energia e a incorporam, levando a um estado excitado. Neste caso a energia dos elétrons excita transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais deixando as moléculas em um estado excitado, normalmente mais reativo (ESPINOZA, 2003).



onde \* representa estados excitados

- **Ionização** – Ocorre a colisão das moléculas de gás com os elétrons mais energéticos, havendo então a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon positivo e dois elétrons (ALVES JR, 2001). A formação ocorrida pela colisão ionizante dos dois elétrons pode ser acelerada no campo elétrico, proporcionando assim energia suficiente para causarem novas ionizações, que conseqüentemente ajuda na manutenção da descarga. Para tal espécie, tem-se aproximadamente o potencial de ionização entre 10eV. (BASSO, 2007). Quando ocorre a ionização no estado estacionário, o impacto resulta na transferência de uma menor energia de ionização. Sem ionização seria impossível à obtenção do plasma (BERMUDEZ, 1999). Conforme mostrado nas equações (2.5), (2.6) e (2.7), o elétron colide com a molécula de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $N_xH_y$  gerando molécula carregada positivamente, isto é, um íon.







- Recombinação – Este processo é o inverso da ionização, sendo que as espécies ionizadas colidem com uma superfície, que por sua vez libera elétrons e neutraliza as espécies (ALVES JR, 2001). Um elétron coalesce com um íon positivo para formar um átomo neutro ou molécula. O átomo sendo formado livra-se por si mesmo do excesso de energia ou em vez disso desintegra-se rapidamente (BERMUDEZ, 1999). Conforme mostrada nas equações (2.8), (2.9) e (2.10), moléculas ionizadas  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  e  $N_xH_y^+$  colidem com elétron gerando molécula neutra.



- Relaxação ou Emissão – Depois das espécies serem excitadas, ocorrerá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, e essa transição é acompanhada pela emissão de fótons de energia específica. Portanto é possível fazer um diagnostico do plasma, pela análise dessa luz emitida. (ALVES JR, 2001). A desexcitação se dá pelo decaimento dos elétrons para níveis de menor estado energético, onde a transição do processo é acompanhada pela emissão de fótons. Desta forma, a luminosidade da descarga luminescente se deve a esta relaxação (BERMUDEZ, 1999). As equações (2.11), (2.12) e (2.13) ilustram este fenômeno, onde moléculas excitadas de  $N_2^*$ ,  $H_2^*$  e  $N_xH_y^*$  após emissão de fótons de energia se tornam moléculas neutras.



- Dissociação – Nessa etapa acontece a ruptura de uma molécula, pela colisão ocorrida com os elétrons no plasma, podendo assim haver a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas, que irá depender da energia do elétron (BASSO, 2007). O processo de dissociação é a ruptura isolada de uma molécula. No caso específico do nitrogênio, uma molécula pode ser dissociada em dois átomos pelo impacto de um elétron em elevado estado

energético, desta forma se obtém dois átomos neutros e ou um átomo excitado e outro neutro e ou um átomo excitado e outro carregado positivamente (BERMUDEZ, 1999). Conforme mostrado nas equações (2.14), (2.15) e (2.16), a molécula  $N_2$  se separa em fragmentos menores, ionizados ou não e excitados.



A classificação do plasma difere em seus aspectos, como: a) pressão (plasma de baixa pressão ou plasma atmosférico), b) densidade das partículas carregadas (densidade eletrônica alta ou densidade eletrônica baixa) e c) temperatura (baixas 3000 a 70000K ou altas acima de 70000K). Podem ser classificados também em plasmas físico com interesse para fusão termonuclear controlada, plasmas térmicos muito utilizados em processo de solda, corte de peças e plasma frios muito utilizados em tratamentos termoquímicos, tratamento de resíduos, limpeza de superfícies (FELIPINI, 2005).

O plasma de descarga luminescente está descrito em maiores detalhes a seguir, por ser o tipo de plasma que foi gerado e utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1.1 Plasma de Descarga Luminescente

Descarga luminescente é a luminescência emitida por átomos e moléculas de gases a baixas pressões pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Sua principal característica é que os elétrons são criados por ionização, e os elétrons secundários são produzidos pelos impactos dos íons na superfície do catodo. Possui campo elétrico alternado ou contínuo e é gerado em meio gasoso a baixa pressão pela transferência de energia de um campo elétrico e magnético. Elétrons livres dos átomos de gases provocam colisões após adquirirem altas energias cinéticas provocadas pelas energias aceleradas pelo campo elétrico (ALVES JR, 2001).

Os tratamentos realizados por este tipo de plasma recebem nomes diferentes de acordo com as técnicas empregadas na modificação da superfície dos substratos, como deposição a plasma, tratamento a plasma e ablação a plasma (ALVES JR, 2001):

a) A deposição a plasma consiste na técnica de produção de filme que se deposita na superfície sem modificar ou interagir quimicamente com o substrato. Como exemplo, cita-se a técnica de CVD (deposição química a vapor). Neste processo, gases são introduzidos em determinadas quantidades ao interior da câmara de reação. Os gases se difundem até a superfície do substrato e são adsorvidos na superfície. Os átomos adsorvidos reagem entre si formando um filme na superfície do substrato (TATSCH, 2012). Outro exemplo seria a técnica de PVD (deposição física a vapor). Neste processo o material, no estado sólido, a ser depositado (alvo) é transformado em vapor por um processo físico, térmico ou colisões, e é direcionado para um substrato em um ambiente de vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão, onde se condensam formando uma película (filme) do material depositado na superfície do substrato (TATSCH, 2012).

b) O tratamento a plasma pode ser dividido em diversos processos dependendo da sua área de aplicabilidade. O processo de tratamento de resíduos por plasma é um exemplo, onde a destruição dos resíduos se dá de forma térmica, fusão, inertização e vitrificação de resíduos. Evita-se com este processo a geração de compostos orgânicos perigosos provenientes da combustão (LIMA, 2014). Também, citam-se os tratamentos termoquímicos a plasma (cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocemetação e boretação) que consiste na modificação química das superfícies que, através de elevadas temperaturas, aumenta a difusão dos elementos (átomos) na superfície das peças, modificando assim a sua composição química. Resulta-se deste processo uma melhoria das propriedades mecânicas como aumento da dureza, fadiga, corrosão e resistência ao desgaste (LIMA, 2014).

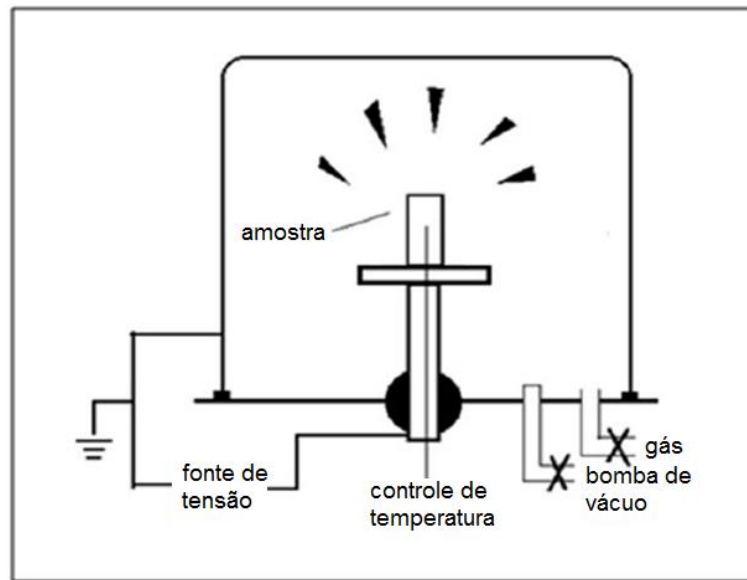
c) Ablação a plasma é o processo de remoção de material da superfície do substrato submetido ao plasma, e pode ocorrer por processo químico ou físico. No processo químico denominado etching, espécies do plasma reagem quimicamente com átomos da superfície formando compostos voláteis que saem do substrato e são transferidos para atmosfera do plasma. No processo físico denominado sputtering, a remoção de material do substrato ocorre por transferência de momento em virtude do impacto de espécies do plasma para átomos da superfície do substrato que são então ejetados para a atmosfera do plasma. Em ambos os processos as espécies retiradas do substrato, pelo fato de estarem imersas no plasma, podem sofrer colisões com elétrons, interagir novamente com a superfície ou serem retiradas da fase do plasma pelo sistema de vácuo. Estes métodos podem ser usados para limpar a superfície do substrato (LIMA, 2014).

## 2.2 Tratamento a Plasma

Uma série de tratamentos podem ser realizados utilizando-se plasma, como CVD, PVD e tratamentos termoquímico (nitretação, carbonitretação, cementação, boretação).

A Figura 2.1 mostra a configuração básica mínima de um equipamento para a realização de tratamento de superfície a plasma.

Figura 2.1 Esquema simples de um sistema de nitretação a plasma



Fonte: Alves Jr (2001).

Dois eletrodos provenientes da fonte de tensão são conectados ao reator onde o catodo é também o porta amostras e o corpo do reator em geral funciona como anodo estando no potencial terra.

Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a introdução dos gases de tratamento, bomba de vácuo e outros acessórios. Os instrumentos mínimos necessários incluem um termopar, voltímetro, amperímetro e medidor de pressão (ALVES JR, 2001).

O processo de nitretação por plasma é gerado e mantido por uma descarga elétrica em gases a baixa pressão. Na interface plasma-metal (cátodo) ocorrem os principais fenômenos que auto-sustentam a descarga e permitem o transporte do nitrogênio e dos nitretos para o interior do substrato.

O cátodo representa a parte mais importante do sistema de tratamento por plasma, pois o substrato é o cátodo da descarga.

O tratamento de nitretação é enfatizado, por ser o principal tratamento a ser realizado com a construção do reator descrito neste trabalho.

### 2.2.1 Nitretação

Nitretação é um nome dado genericamente à técnica de modificação da superfície de metais mediante a difusão de átomos de nitrogênio que combina com os elementos presentes no metal formando nitretos e/ou solução sólida de nitrogênio, proporcionando modificações superficiais que tendem a: a) incrementar a dureza superficial, b) reduzir o coeficiente de atrito, c) incrementar a resistência à fadiga em alto ciclo, d) melhorar a resistência ao desgaste e f) aumentar a resistência a corrosão (PYE, 2003).

Costa e Silva e Mei (2010) mencionam três métodos de tratamento de nitretação: nitretação em meio líquido (banho de sal), em meio gasoso e a plasma.

A nitretação em meio líquido é um processo teoricamente simples, onde as peças são mergulhadas em sais fundidos com temperaturas na faixa 530 a 650°C. É um processo perigoso devido à formação de cianetos ou cianatos, sendo um tratamento tóxico que foi proibido recentemente de continuar em operação (ALVES JR, 2001).

A nitretação gasosa se dá em um ambiente resultante da dissolução da amônia, dissociando o nitrogênio da molécula  $\text{NH}_3$  em uma câmara com pressão atmosférica. Sua temperatura de tratamento se dá na faixa 500 a 565°C (ALVES JR, 2001).

O tratamento a plasma apresenta mais eficiência em relação aos processos convencionais de nitretação por propiciar menor tempo e temperatura de tratamento, menor consumo energético devido ao aquecimento da peça ocorrer pela própria energia do plasma, uso de gases inertes eliminando riscos a saúde e ao meio ambiente, baixo consumo de gases por ser um processo em baixa pressão e repetitividade de resultados devido ao maior controle dos parâmetros de nitretação (ALVES JR, 2001).

A nitretação a plasma é um moderno tratamento termoquímico, menos nocivo a saúde e ao meio ambiente e se dá num ambiente plasmático contendo nitrogênio e hidrogênio. De acordo com Alves Jr. (2001), a nitretação a plasma é mais eficiente que as técnicas convencionais (nitretação em meio líquido e nitretação gasosa).

Com extensa utilização na indústria, o tratamento de nitretação iônica a plasma é aplicada em tratamento de eixos, engrenagens, rolamentos, bicos de injeção de moldes, etc.

O processo de nitretação é na verdade dividido em duas etapas: “pulverização catódica” (*sputtering*) e nitretação propriamente dita.

Para que a nitretação seja bem sucedida, é necessária a realização prévia da etapa de pulverização catódica (*sputtering*). Esta é responsável principalmente por limpar e remover impurezas e os óxidos da superfície da peça, possibilitando um procedimento mais rápido e, como resultado, uma camada de nitretos mais homogênea e contínua.

Sem a remoção desses óxidos, que naturalmente existente nos metais, o nitrogênio tem dificuldade em se difundir para o interior do material sólido da amostra, que é o objetivo do tratamento (QUEIROZ, 2014).

Outra importância da pulverização catódica é para tratamentos cujas peças sejam o catodo. Neste caso a distribuição de campo elétrico é afetada pela geometria da peça, causando o que é chamado de “efeito de borda” (CORDEIRO, 2010). Este efeito se apresenta como uma região de plasma intensificado próximo à quinas/bordas e uma região de plasma enfraquecido (sombra) sobre uma parte da superfície próxima a borda.

Conforme Cordeiro (2010), o efeito de borda durante a etapa de pulverização catódica faz com que uma região da amostra continue com a camada de óxido protetora, impedindo a nitretação.

O processo de pulverização catódica é caracterizado pela incidência de partículas energéticas, provenientes do plasma, que são aceleradas contra um alvo sólido pela imposição de uma diferença de potencial. O alvo configura o catodo (amostra) e as partículas energéticas (gás ionizado), que constituem o plasma, vão de encontro ao catodo carregado negativamente.

Para haver pulverização catódica no material, é preciso que a partícula incidente possua energia maior ou igual à energia de ligação do átomo superficial à amostra (ALVES JR, 2001).

A temperatura do material influencia na taxa de pulverização catódica, de forma que quanto mais alta a temperatura do catodo, maior será a facilidade dos átomos serem ejetados da superfície do material (QUAST, 2001).

De acordo com Queiroz (2014), a pulverização catódica pode ser feita em atmosfera que contém, normalmente, argônio e hidrogênio, pois a influência complementar ao processo de limpeza por pulverização catódica consiste na escolha de átomos não reativos para evitar a reação química com a superfície do material quando seu íon interagir fisicamente ao colidir

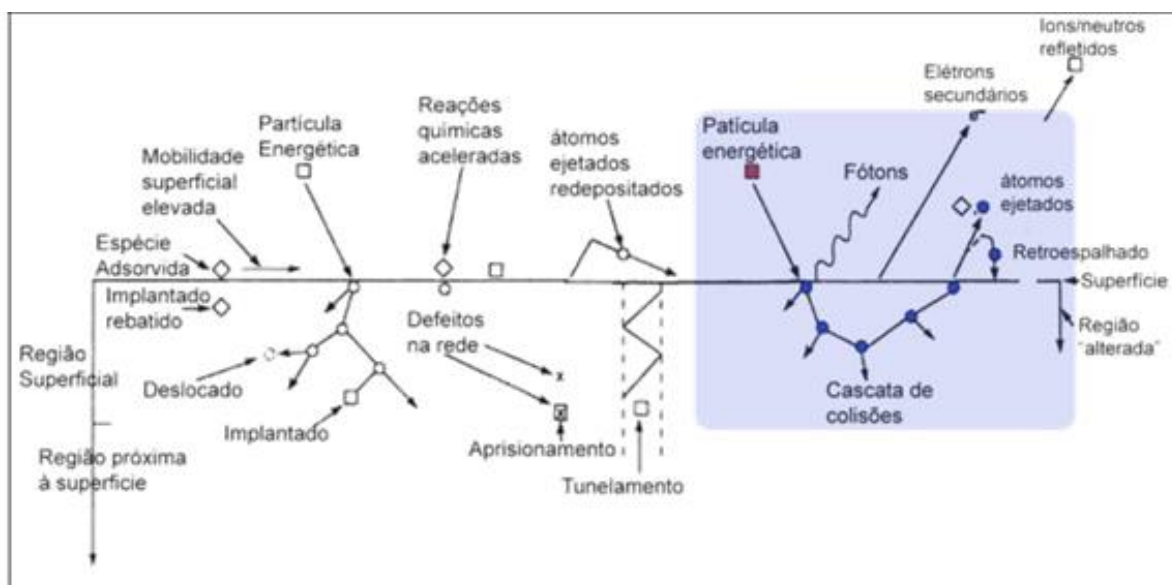
com a amostra. Enquanto o hidrogênio tem o papel de estabilizar o plasma e contribuir com a redução dos óxidos superficiais, o argônio (que dentre os gases nobres, é mais vantajoso por ser um gás inerte, barato e de fácil aquisição), tem um núcleo pesado, é ionizado e acelerado em direção à amostra, colidindo e sendo capaz de ejetar átomos presentes na superfície tratada.

A colisão dos íons leva ao aquecimento do catodo, já que 90% da energia cinética são transformadas em calor no impacto, mas dependendo da corrente do plasma, pode ser necessário aquecimento externo para atingir a temperatura desejada, especialmente quando a relação área/volume é pequena, como em peças grandes e maciças (TORKAR, 1995; ALVES JR, 2001).

A colisão de um íon (partícula energética) pode gerar uma série de efeitos na superfície de um material em uma pulverização catódica, conforme visto na Figura 2.2. Podem ocorrer:

- Cascata de colisões: ocorre pela transferência de momento da partícula incidente em contato com um átomo do alvo. Os átomos “atingidos” transferem energia para outros vizinhos, causando uma cascata de colisões;
- Emissão de fótons e elétrons secundários;
- Arrancamento de átomos neutros.

Figura 2.2 Esquema de fenômenos que podem ocorrer em superfícies sob ação do plasma, com a pulverização catódica (“sputtering”) em destaque.



Fonte: Cordeiro (2010).

Ao colidir, o íon de argônio transmite a sua energia cinética, causando deformações locais na rede cristalina e, através de um efeito de cascata de colisões, o momentum do íon é transmitido entre os átomos até que um deles na superfície eventualmente receba um impulso no sentido de sair da mesma, sendo então ejetado. O átomo ejetado da superfície é em geral neutro e, portanto, não é afetado pela diferença de potencial presente na câmara, a não ser que seja atingido por um elétron ou um íon e seja ionizado dessa forma. A ocorrência dessa colisão depende diretamente da pressão, e em geral ela ocorre nas pressões típicas de tratamento. Essa é até uma forma de acelerar a reação de nitretação, já que átomos ejetados reagem no plasma com o nitrogênio, ao colidir com o mesmo, e depois são re-depositados quando o composto formado está ionizado (CORDEIRO, 2010).

Após a realização da primeira etapa de tratamento (pulverização catódica) então se inicia o processo de nitretação. Nesta segunda etapa, a nitretação é realizada utilizando uma mistura de gases em proporções que variam de acordo com a aplicação (podendo ir de 5% a 95%) contendo basicamente nitrogênio e hidrogênio. Como o objetivo nesta etapa é fazer com que o nitrogênio penetre e se difunda na superfície da amostra, a pressão de trabalho pode alcançar valor de até 5 torr (DUARTE, 2015).

A nitretação a plasme permite a modificação da superfície de acordo com as propriedades desejadas (DUARTE, 2015). Camadas e perfis de dureza feitos sob medida podem ser atendidos ao se personalizar a mistura gasosa: desde uma superfície sem camada composta com baixas quantidades de hidrogênio de até 20  $\mu\text{m}$  de espessura até uma camada composta com altas quantidades de nitrogênio (DUARTE, 2015). A grande faixa de temperatura aplicável possibilita uma grande gama de aplicações. Os resultados são superfícies muito duras, com pouca ou nenhuma camada branca (a camada branca é quebradiça e pouco tenaz, provocando trincas prematuras quando submetidas a altas pressões e cargas dinâmicas.), com acabamento mais fosco. Além disso, as peças apresentam menor empenamento que as nitretadas a gás, devido à baixa temperatura do processo (CHIAVERINI, 2008).

No processo de nitretação, segundo Alves Jr. (2001), a pressão está diretamente relacionada com as colisões elétrons-íons-átomo. Essa é até uma forma de acelerar a reação de nitretação, já que átomos ejetados da superfície reagem no plasma com o nitrogênio, ao colidir com o mesmo, e depois são re-depositados quando o composto formado está ionizado (TONEGAWA, 1986). Também, de acordo com Duarte et al. (2015) áreas diretamente



bombardeadas por íons, formam nitretos ricos em nitrogênios que ao se decomporem liberam nitrogênios ativos na superfície.

A formação da camada produzida pelo processo de nitretação a plasma se inicia através de uma série de sítios de nucleação em sua superfície. Entre a temperatura de 350°C a 600°C os nitretos FeN, formados pela interção da superfície ferrosa com o nitrogênio do plasma, são metaestáveis e dissociam-se formando fases mais estáveis, com isso ocorrendo a liberação do nitrogênio. Segundo Basso (2007) uma parte deste nitrogênio liberado retorna para o plasma e outra se difunde na estrutura cristalina formando a zona de difusão.

Com isto, acontece a formação de duas camadas diferentes: uma delas sendo a camada de compostos de nitretos e a outra sendo a camada de difusão, onde resulta uma dissociação dos átomos intersticiais de nitrogênio proveniente da atmosfera de trabalho (CHIAVERINE, 2008).

Segundo Pye (2003) a zona de compostos é formada por elementos de liga e nitretos, que se associam com o nitrogênio inserido. A nucleação da camada inicia-se através da fase  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N), até que ocorra a formação de  $\epsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N), dependendo da composição atmosférica. É também afirmada por Lopes (2015) que a fase  $\gamma'$  forma-se antes de  $\epsilon$  mesmo em processos de carbonitretação.

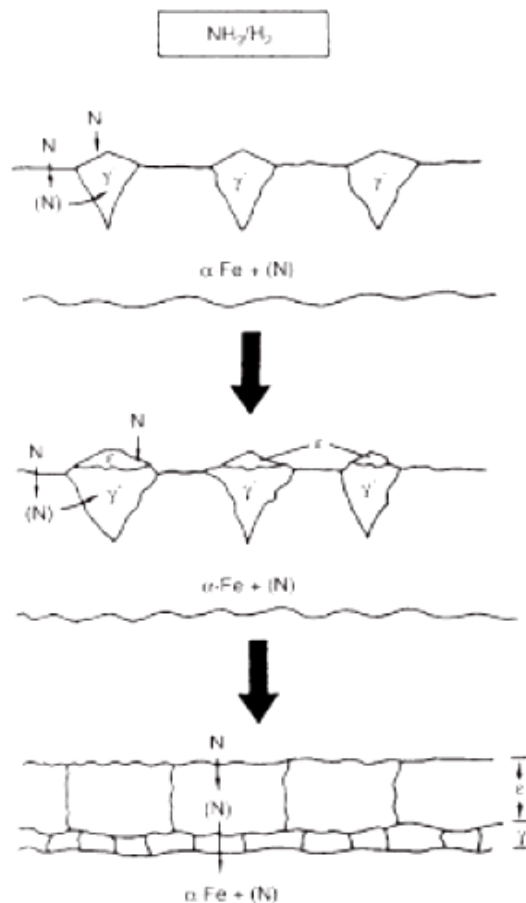
Para Basso (2007) a fase  $\epsilon$  mais externa formada (Fe<sub>2-3</sub>N) proporciona ao material um aumento das propriedades mecânicas, alta dureza como também boa resistência a corrosão enquanto que a camada da fase  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) confere ao material boa tenacidade e faz a ligação intermediária entre a camada dura da superfície com o núcleo mais mole do material. A espessura da fase  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) é normalmente inferior a 25 microns dependendo do tempo, temperatura, composição química do aço e composição gasosa do processo (PYE, 2003). Não possui alta dureza e apresenta boa resistência ao engripamento e à corrosão. Contudo Czerwinski (2012) relata que se houver excesso de concentração de nitrogênio na camada de compostos, a mesma se torna porosa e quebradiça.

Na camada de composto, de acordo com Cordeiro (2010), camadas de austenita expandida também podem ser formadas em processos a plasma em presença de nitrogênio. A camada formada de austenita expandida traz ganhos significativos de propriedades mecânicas e tribológicas sem trazer perda de resistência a corrosão (OLIVEIRA, 2009). Esta camada corresponde a uma solução sólida de nitrogênio no Fe $\gamma$  (cubo de face centrada). Esta solução sólida metaestável é supersaturada em nitrogênio e apresenta estrutura triclinica. O intersticial N introduz grandes tensões residuais de compressão associadas a defeitos de falhas de

empilhamento, o que promove o endurecimento sem que ocorra uma perda de resistência à corrosão e, seu reticulado se encontra expandido em relação à austenita ( $\gamma$ ) que não contém nitrogênio (BÔRTOLI, 2012).

A Figura 2.3 ilustra de forma esquemática a nucleação e crescimento da camada de composto, com as possíveis fases que a compõe.

Figura 2.3 Representação do crescimento da camada nitretada

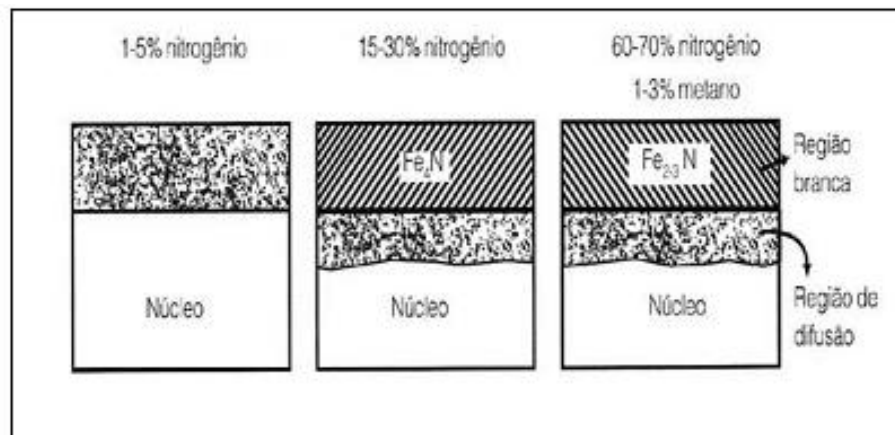


Fonte: Pye (2003).

A camada de composto (ou camada branca) pode ser formada por uma camada monofásica gama linha  $\gamma$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) ou épsilon  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) ou ambas, ou pode-se prevenir sua formação regulando a porcentagem de  $\text{N}_2$  no tratamento.

Conforme Costa e Silva (2010), a composição do gás tem uma forte influencia sobre a estrutura da camada branca. Diferentes camadas brancas monofásicas ou polifásicas podem ser obtidas pela variação da quantidade de hidrogênio e nitrogênio na atmosfera de tratamento, conforme ilustra a Figura 2.4.

Figura 2.4 Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma



Fonte: Costa e Silva (2010).

Também de acordo com Basso (2007), a profundidade e composição da camada de compostos podem ser selecionadas pelas condições de tratamento e composição do material tratado.

A profundidade da camada alcançada é diretamente proporcional à temperatura quando dentro das faixas usualmente utilizadas na nitretação; já o parâmetro tempo, tem influência maior sobre a zona de difusão, em que camadas de difusão mais profundas são obtidas pelos materiais nitretados por longos tempos. A camada branca é mais influenciada pela temperatura (ALVES JR, 2001).

Abaixo da camada de composto é formada uma camada escura, de alta dureza e composta pelos nitretos de ferro, dos elementos de liga presentes no aço e de compostos Fe-C-N, denominada de camada de difusão. Sua dureza vai depender do tipo de aço utilizado e dos elementos de liga presentes. Nessa camada, o nitrogênio está dissolvido intersticialmente na matriz e precipitados de nitretos na microestrutura original (CHIAVERINI, 2008; CZERWINSKI, 2012).

Marinho (2003) relata que a profundidade da zona de difusão depende da temperatura de tratamento, do gradiente de concentração de nitrogênio e da composição química da peça. Em regiões mais próximas à superfície a concentração do nitrogênio é maior e a formação de precipitados coerentes são muito finos. Estes precipitados, nitretos de ferro e de outros metais, podem existir nos contornos e dentro dos grãos, distorcendo o reticulado e aumentando sensivelmente a dureza da peça.

Na Figura 2.5 é possível observar as duas camadas formadas no tratamento de nitretação a plasma. É observada a camada de compostos ou camada branca, mais externa, e a

camada de difusão, região mais escura formada abaixo da camada branca (LOPES, 2015).

Figura 2.5 Amostra de P20 tratada por nitretação.

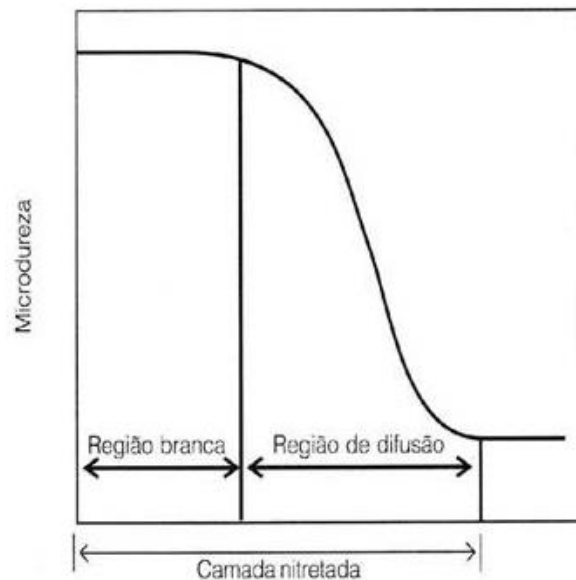


Fonte: Lopes (2015).

Segundo Li (2008), com a nitretação surgem um estado de tensões compressivas na superfície do material, devido à incorporação de átomos de nitrogênio que elevam a resistência ao desgaste do aço, aumentando, por sua vez, a dureza superficial.

A dureza de um material nitretado é mais que 2,5x a dureza da matriz. Ao longo da zona de difusão, o perfil de dureza decai gradativamente, pela redução do teor de átomos de nitrogênio em solução sólida, como demonstrado Figura 2.6.

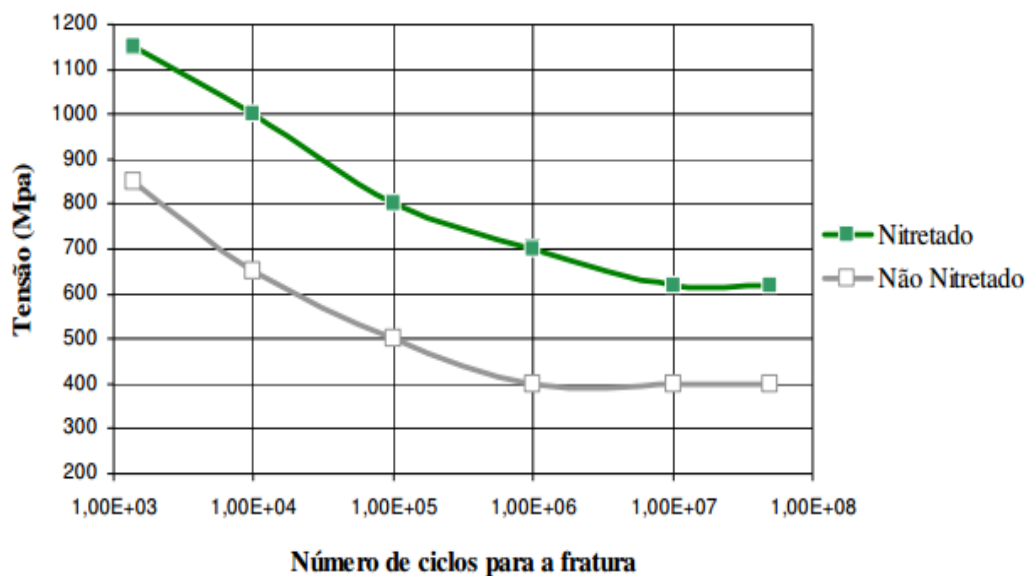
Figura 2.6 Estrutura da camada nitretada.



Fonte: Costa e Silva (2010).

A Figura 2.7 ilustra o efeito da nitretação iônica a plasma na resistência à fadiga do aço 15B21H. Observa-se que o limite de resistência à fadiga do material tratado é superior ao material sem tratamento. Isto se deve principalmente às tensões residuais compressivas geradas na superfície pela formação da camada formada no tratamento (LEITÃO, 2010). Manfrinato (2006) observou resultado semelhante em aço 316 e 316L submetidos a tratamento de nitretação iônica a plasma.

Figura 2.7 Efeito da nitretação na resistência á fadiga de um aço 15B21H

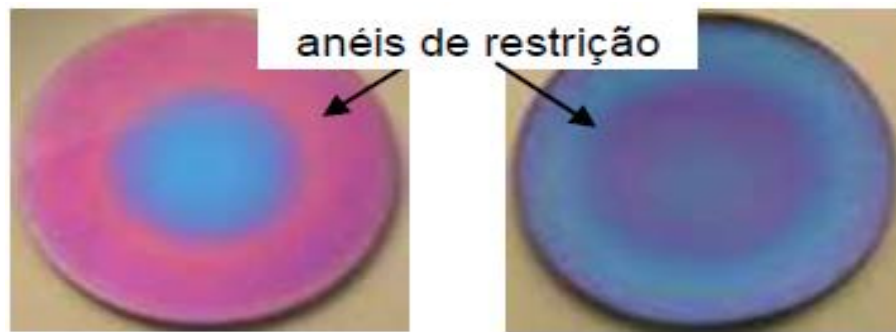


Fonte: Leitão (2010).

Apesar das inúmeras vantagens da técnica do tratamento de nitretação a plasma, esta possui alguns inconvenientes, como efeito de borda e alto custo do equipamento com necessidade de fixar as peças com conectores para passagem de corrente elétrica, sendo o processo mais lento que o do carbonitretação (COSTA E SILVA, 2010).

O efeito de borda, conforme comentado por Alves Jr.(2001) se dá devido a não uniformidade do potencial elétrico. Nas regiões de aresta e cantos vivos os íons colidem na superfície com incidência oblíqua e, ao refletirem bloqueiam a incidência de outros íons. Criam assim os chamados anéis de restrições no qual consistem em regiões de pouca ou nenhuma incidência de íons conforme demonstrada na Figura 2.8. Estas ausências de uniformidade origina camadas irregulares que comprometem o uso das peças nas aplicações em serviço (ALVES JR, 2012).

Figura 2.8 Anéis de restrições



Fonte: Alves Jr. (2012).

### 2.3 Parâmetros que Influenciam no Tratamento e Uniformidade do Plasma

Para a realização dos tratamentos a plasma, uma série de parâmetros devem ser controlados e medidos, uma vez que estes influenciam de forma direta e significativa nas propriedades finais da superfície tratada e do filme produzido.

Estes parâmetros são abordados e discutidos a seguir. Esta abordagem foi realizada uma vez que se buscou, neste trabalho, produzir um reator que pudesse medir controlar e determinar a influência destes parâmetros nos materiais a serem tratados.

#### 2.3.1 Potência

Potência pode ser definida como uma grandeza que mede a rapidez com que a energia elétrica é transformada em outra energia como a térmica e pode ser obtida pela multiplicação da tensão (V) pela corrente (A).

Para produzir reações no plasma numa descarga luminescente, densidade de potência máxima ou mínima é requerida (BERMUDEZ, 1999).

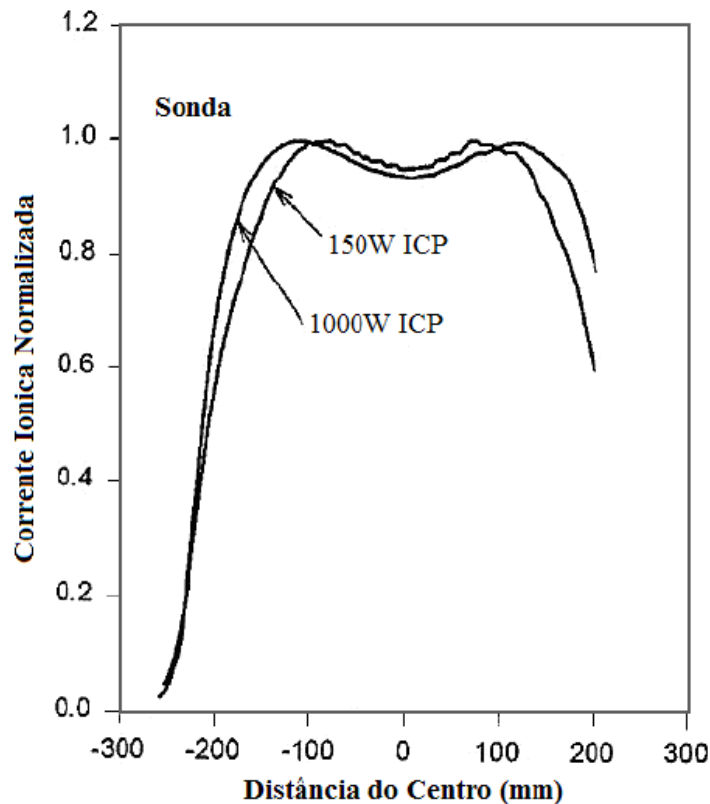
Com o aumento da potência a região anômala (onde ocorre o aumento simultâneo da voltagem e corrente) se forma.

É nesta região onde todos os processos termoquímicos se realizam, incluindo os tratamentos de superfície tais como: deposição de filmes finos, carbonetação, nitretação, etc (BERMUDEZ, 1999).

Quando a potência aumenta, o plasma se estende mais em direção às paredes da amostra, fazendo com que a queda da corrente de íons na borda diminua o que resulta numa

melhor uniformidade média do plasma próximo da superfície da amostra (COLLISON, 1998; BESSELER, 2008). Este efeito pode ser observado na Figura 2.9.

Figura 2.9 Variação da uniformidade do plasma com a potência.

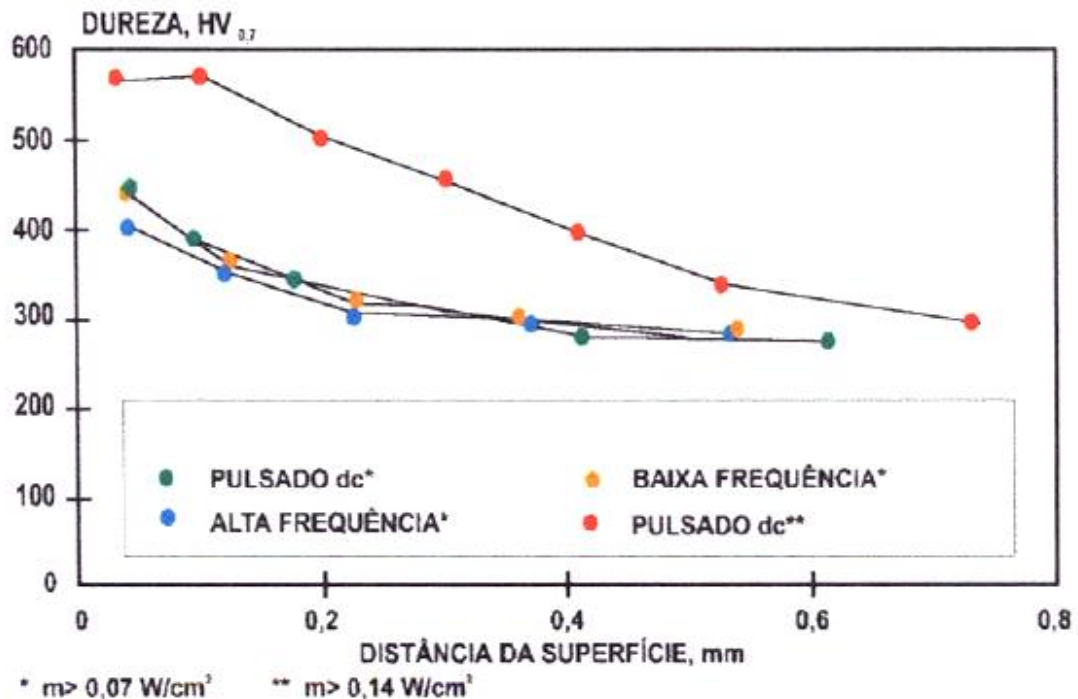


Fonte: Bessler (2008)

Densidade de potência muito baixa produz camadas sem uniformidades, independente da fonte utilizada (dc, dc pulsada, baixa frequência 1-10kHz, ou alta frequência acima de 30kHz, para sistema pulsado).

A Figura 2.10 demonstra os perfis de dureza do aço 42CrMo<sub>4</sub> após nitretação a plasma, com densidade de potência baixa e suficientemente alta na mesma temperatura 500°C por 12 h. É observado, dentre os três casos que, onde a densidade de potência é muito baixa, a nitretação é insuficiente, independente do tipo de fonte de potência (REMBGES, 1993).

Figura 2.10 Perfis de dureza obtidos de  $42\text{CrMo}_4$  após nitretação a plasma, com diferentes fontes e densidades de potência.



Fonte: Rembges (1993).

### 2.3.2 Pressão

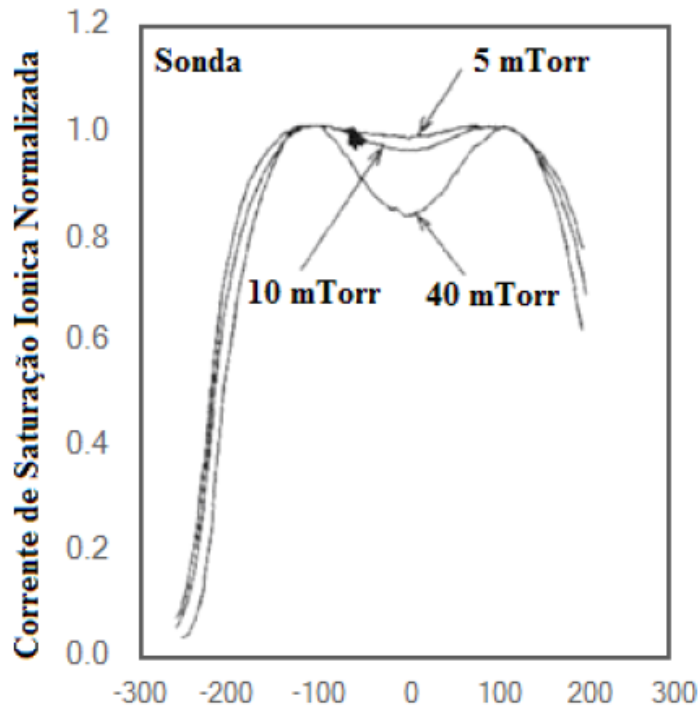
A espessura da camada luminescente (que é a luminescência emitida em baixas pressões pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos) próxima à superfície catódica num processo de nitretação a plasma é determinada pela pressão do gás (BOYER, 1987). Para Delton (1988) a pressão controla a espessura da camada luminescente (glow seam) que encobre o substrato, e a uniformidade da camada durante a nitretação. Quando a camada luminescente se torna bastante espessa, se une a superfície catódica oposta, coalesce e a densidade de corrente aumentam acentuadamente. Esta condição é conhecida como catodo oco (BERMUDEZ, 1999). Quando a pressão do gás é mantida em valores muito baixos a camada luminescente se torna muito espessas, já quando em pressões muito altas a camada luminescente se torna escassa (fina).

Para valores baixos de pressão na câmara, a uniformidade da camada luminescente é boa no centro da lâmina, mas nas extremidades acontece um decaimento um pouco antes do que para mais altas pressões. Ao contrário, para valores altos de pressão a uniformidade da camada luminescente é melhor nas extremidades do que no centro. Então, o ideal é que se



tente buscar sempre um valor de pressão intermediário que resultará numa uniformidade da camada luminescente média total melhor, conforme ilustra a Figura 2.11 (COLLISON, 1998; BESSELER, 2008).

Figura 2.11 Variação da uniformidade do plasma com a pressão da câmara.



Fonte: Bessler (2008).

A pressão  $P$  em um sistema fechado depende diretamente da densidade  $n$  de partículas, de sua massa  $m$  e da média quadrática da velocidade ( $v^2$ ) (CHAPMAN, 1980).

De maneira geral, a pressão em um sistema fechado pode ser determinada pela equação (2.17).

$$P = \frac{n \cdot m \cdot v^2}{3} \quad (2.17)$$

A velocidade das partículas no gás irá depender de dois fatores básicos. O primeiro fator, inerente ao sistema, é a temperatura  $T$ , relacionada pela equação (2.18).

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3k_B \cdot T}{2} \quad (2.18)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

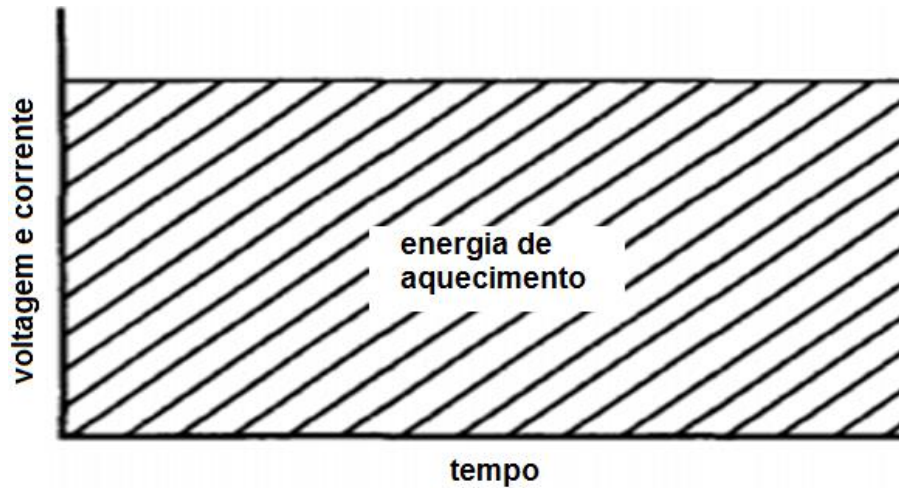
O outro fator (massa) relaciona as variáveis de densidade dos elétrons ( $ne$ ), íons ( $ni$ ) e nêutrons ( $n$ ), do caminho livre médio  $\lambda$  e da seção de choque  $\sigma$  do sistema. De maneira geral, para uma descarga ser iniciada dentro de um sistema fechado, as partículas precisam atingir uma distribuição de energia tal que uma quantidade suficiente de partículas tenha energia suficiente para que, ao sofrer colisões com outras partículas, possam produzir ionização. Dentre essas partículas, são os elétrons os que possuem maior facilidade em serem acelerados devido a sua baixa massa quando comparado aos íons e átomos neutros. Essa energia então pode ser gerada por aumento da temperatura como vista na equação (2.18) ou por uma fonte externa que aplique uma diferença de potencial capaz de acelerar os elétrons do sistema. Porém, para um elétron ganhar velocidade suficiente para gerar ionização, este precisa de espaço livre de colisões para tal (FRIDMAN, 2008).

Tanto as variáveis de caminho livre médio ( $\lambda$ ) como a de seção de choque ( $\sigma$ ) dependem de um fator básico que é a densidade de partículas no gás. Quanto maior a densidade do gás, e maiores as partículas, menor será o  $\lambda$  e maior a  $\sigma$ , significando que as partículas terão um espaço menor para serem aceleradas e sofrerão mais colisões durante seu percurso. Dessa maneira para gerar plasma em condições de maior pressão é necessário aplicar potenciais maiores de forma a promover um fator de aceleração nos elétrons maior, para compensar a redução do livre caminho médio e do aumento da seção de choque (FRIDMAN, 2008).

### 2.3.3 Temperatura

Conforme Dressler (1989), a quantidade de energia térmica ou de aquecimento transferido por meio do plasma é determinada pela densidade de energia na superfície da peça deixando proporcional a temperatura (da peça) com sua área de acordo com a curva voltagem-corrente vs. tempo, mostrada na Figura 2.12.

Figura 2.12 Relação tensão-corrente vs. tempo, com uma fonte DC



Fonte: Dressler (1989).

A temperatura do plasma representa a energia translacional média das moléculas no sistema, além de ser um dos parâmetros físico do plasma e definir o estado de um gás neutro no equilíbrio termodinâmico (BARBIERE, 2001).

Se a temperatura da peça é baixa a faixa de densidade de corrente para a descarga anômala é estreita e levará a um plasma instável e um alto risco de abertura de arco (ALVES JR, 1991).

Se a temperatura da peça é alta, a faixa de densidade de corrente para a descarga anômala será alargada, o plasma será estável sem risco de abertura de arcos. Entretanto, em baixa pressão haverá uma baixa taxa de aquecimento o que torna o processo inviável. Quando se inicia o processo, a situação se encontra na primeira condição, temperatura baixa. Para se aquecer a peça, sem risco de instabilidade do plasma, é preciso elevar a pressão lentamente até que a peça atinja uma temperatura alta ( $\sim 200^{\circ} C$ ), para então elevar a pressão até o valor de trabalho. Este procedimento torna o aquecimento da peça extremamente lento (GRUN, 1991).

Deve-se esclarecer que a temperatura de tratamento influencia a espessura e dureza da camada formada nos tratamentos de nitretação iônica a plasma. Quanto maior a temperatura de nitretação, maior será a saturação de nitrogênio na superfície do material, que promove a formação das fases endurecedoras. Também, a microdureza é aumentada quando a espessura de camada é aumentada. Este aumento de dureza em função da temperatura não é diretamente proporcional, como também a espessura de nitrogênio difundido não é diretamente proporcional à temperatura de tratamento (BORGES, 2006).

A alta temperatura (acima 650°C) a difusão do nitrogênio para o interior da amostra é mais rápida do que a entrada de nitrogênio proveniente da atmosfera do plasma. Duas variáveis envolvidas no processo são modificadas: o aumento da solubilidade de nitrogênio na liga e o aumento do coeficiente de difusão. Estas alterações propiciam que o nitrogênio difunda de uma forma mais rápida para o substrato, tendo como consequência a não formação de uma camada composta compacta e densa de nitretos (BORGES, 2006). Já para as temperaturas usuais de processamento por plasma (350 a 550°C), tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão do nitrogênio são menores e rapidamente uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada. A formação de camadas mais delgadas contribui com a diminuição de nitrogênio incorporada no material. Fato este atribuído a instabilidade dos nitretos formados na região catódica durante a nitretação (REIS, 2006). Esta camada funciona como uma barreira que impede o crescimento contínuo da camada composta. E quanto mais densa for esta camada, maior é a quantidade de nitretos, menor será a difusão e conseqüentemente menor o crescimento da camada.

Em um trabalho realizado por Reis (2006) à medida que se aumentou a temperatura de nitretação em um aço 316L entre as temperaturas de 750°C, 850°C e 1150°C, a espessura da camada difundida foi diminuída de 264,2  $\mu\text{m}$ ; 181,6  $\mu\text{m}$  e 12,8  $\mu\text{m}$ , respectivamente. De acordo com Reis (2006), o processo de nitretação a plasma não obedece aos princípios de difusão para temperaturas acima de 750°C. Também, temperaturas muito altas favorecem o sputtering que removem a camada formada.

#### 2.3.4 Vácuo

Para produzir plasma precisamos de baixa pressão, visto que a diferença de potencial necessária para produzir a descarga elétrica que dá início ao plasma é proporcional à pressão, sendo que, na pressão atmosférica, esta descarga é extremamente difícil de obter (UEDA, 2002 apud HENRIQUE, 2004). Um segundo ponto vem da recombinação das partículas (troca de cargas). Num meio muito denso (alta pressão) os íons facilmente seriam neutralizados não havendo assim tempo suficiente para existir o plasma (UEDA, 2002 apud HENRIQUE, 2004).

Segundo CARPENTER (1983), a realização de vácuo envolve dois processos: a remoção do gás inicialmente contido no volume da câmara de trabalho e uma competição entre a capacidade da bomba e a produção do gás, não inicialmente nas fases gasosas, mas

retendo as perdas reais ou virtuais, sendo que o resto do gás do volume e das paredes é removido.

A classificação do vácuo é feita em relação à pressão medida na câmara de vácuo e pode apresentar algumas variações de um autor para outro, Paiva (2010) e no catálogo dos fabricantes de bombas de vácuo. À medida que a pressão diminui, o vácuo pode ser classificado em primário ou pré-vácuo, alto-vácuo, muito alto-vácuo e ultra-alto-vácuo. As explicações em tecnologia do vácuo exigem faixas de pressão bem definidas. Pré-vácuo (750 torr a  $7,5 \times 10^{-4}$  torr) é normalmente aplicado em processos de secagem, filtração, resfriamento, destilação e remoção de gases de materiais. Alto vácuo ( $7,5 \times 10^{-4}$  a  $7,5 \times 10^{-8}$  torr) é aplicada em processos de evaporação, espectrometria de massa, produção de feixes de elétrons e nos acelerados de partículas. Ultra-alto-vácuo (inferior a  $7,5 \times 10^{-8}$  torr) onde as aplicações envolvem fusão nuclear, estocagem de anéis para aceleradores, pesquisa espaciais e físicas de superfícies.

Para os tratamentos a plasma, o sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica rotativa de dois estágios, denominada de bomba de vácuo primária, na qual o gás é retido, comprimido e removido da baixa pressão da câmara a  $2,2 \times 10^{-4}$  torr para a alta pressão na parte lateral da bomba, de onde é expelido para atmosfera. Após atingir a pressão de pré-vácuo, aciona-se a bomba turbo molecular. Esta bomba faz com que o sistema atinja pressões de alto vácuo. Logo após, é então introduzido o gás de tratamento nas proporções definidas até que a pressão de tratamento seja atingida.

### 2.3.5 Composição e Proporção do Gás de Tratamento

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma pode ser realizado empregando os gases  $N_2$  e  $H_2$  em diversas proporções. O tipo de mistura gasosa é um parâmetro que atribui aos materiais diferentes microestruturas no processo de nitretação a plasma, o que é muito desejável dependendo de sua aplicação.

Variações nas proporções de  $H_2$  e  $N_2$  no interior da câmara, assim como a adição de gases hidrocarbonetos, conduzem grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas, tendo isso implicações diretas nas propriedades mecânicas e características tribológicas dos produtos finais (SKONIESKI, 2008).

Tratamentos de nitretação que utilizam misturas gasosas com maiores proporções de  $N_2$  conduzem maiores espessuras de camada branca, maiores zonas de difusão e maiores

durezas (SKONIESKI, 2008). No entanto, amostra nitretada com alta quantidade de  $N_2$  e com a adição de metano, forma-se uma camada branca de espessura relativamente menor, mas com maior dureza superficial (SKONIESK, 2008).

Já uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de “*sputtering*” for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%, havendo somente a formação da camada de difusão (BASSO, 2007).

Basso (2007) estudou o efeito da quantidade de metano na mistura gasosa de tratamento na resistência à corrosão do aço *H13* nitrocarburizado a plasma. Foi observado que melhores resultados em corrosão de aço ferramenta H13 foi atribuídos à presença de uma mono-fase compacta formada por  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$  na superfície da amostra tratada por nitrocarburização a plasma. Resultados menos significativos foram obtidos quando a superfície continha uma mistura de fases de  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{CrN}$ . A composição do gás de tratamento foi determinante para a formação das fases na camada produzida pelo tratamento. O tratamento de nitrocarburização realizado com 3% de gás metano foi o que apresentou melhor resultado comparado ao tratamento realizado com a quantidade de metano de 1%, 2% e 4%.

### 3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento, construção e avaliação de um equipamento para tratamento termoquímico (nitretação, carbonitretação, boretação, PVD e CVD) a plasma. Foi avaliado todo o funcionamento do equipamento bem como as variáveis de tratamento, como tensão e pressão, e suas influências tanto na estabilidade do sistema como na temperatura.

Também, para o estudo e entendimento fundamental do tratamento de nitretação iônica a plasma, o tratamento foi realizado em aço P-20 utilizando fonte DC corrente contínua e DC corrente pulsada. Foi verificada a influência do tipo de fonte na uniformidade, dureza e metalografia da camada formada.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho se dividiu em 5 etapas, apresentadas na Tabela 4.1, que estão detalhadas sucessivamente a seguir.

Tabela 4.1 Etapas do desenvolvimento deste trabalho

Etapas	Item/Descrição	Item/Descrição
1º	4.1 Projetos do sistema	4.1.1 Projeto da câmara; 4.1.2 Definições dos componentes utilizados no sistema; 4.1.3 Recursos para construção do sistema;
2º	4.2 Construção da câmara	4.2.1 Corpo; 4.2.2 Janela de inspeção; 4.2.3 Tampas; 4.2.4 Vedações; 4.2.5 Pratos;
3º	4.3 Montagem do reator	4.3.1 Montagem da câmara; 4.3.2 Montagem do sistema de gases e vácuos; 4.3.3 Montagem do sistema de potência;
4º	4.4 Comissionamento do reator	-----
5º	4.5 Tratamento de nitretação	4.5.1 Preparação do corpo de prova para o tratamento; 4.5.2 Procedimentos de nitretação das amostras; 4.5.3 Caracterização das amostras nitretadas;

Fonte: Própria

### 4.1. Projeto do Sistema

Conforme relatado por Vendramim (2004), pesquisas em processos e construção de reatores de fonte pulsada têm sido contempladas nos projetos de mestrado e doutorado das universidades brasileiras. Pesquisadores brasileiros como Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), Prof. Dr. Sylvio Dionísio de Souza (aposentado pela Universidade Federal de São Carlos e pesquisador convidado na

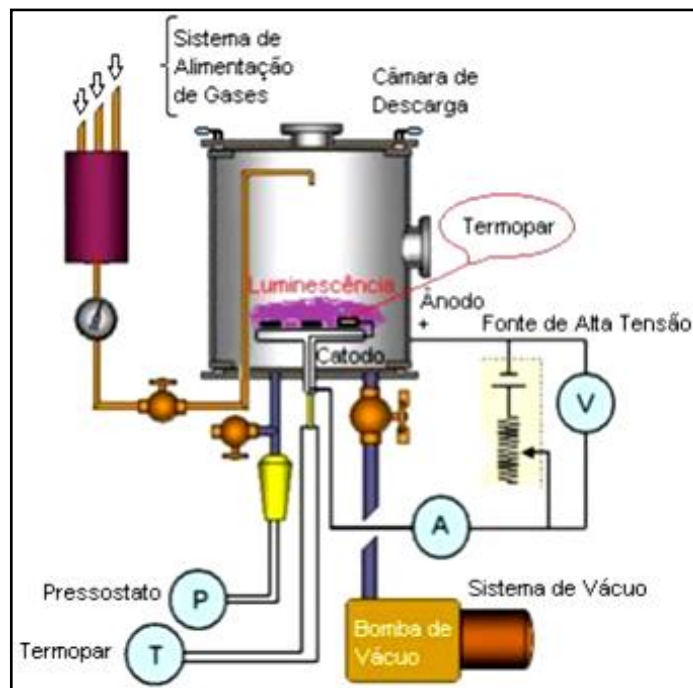


Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri), o Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti (Universidade de São Paulo – EESC – São Carlos/SP) e Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin (Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) foram os pioneiros no desenvolvimento deste tipo de equipamento. Porém, muitos outros centros de pesquisa estão trabalhando no desenvolvimento de equipamentos, como a Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Piauí e ITA – São José dos Campos/SP, os quais possuem equipamentos para a realização de tratamento de nitretação a plasma em escala de pesquisa.

Porém, na cidade de Sorocaba, não existia até então um equipamento que permitisse a realização de tratamento termoquímico de nitretação a plasma. Deve-se citar que no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Campus Sorocaba/SP, é realizado tratamento de superfície de uma série de materiais, com infraestrutura completa para a caracterização das superfícies tratadas. Porém, realizam-se pesquisas de tratamento de superfície por deposição e ablação a plasma, não sendo possível a realização de tratamentos termoquímicos. Esta limitação se deve ao processo do tratamento termoquímico que exige uma fonte de plasma adequado, aquecimento da peça e controle da temperatura de tratamento, que não são contemplados nos equipamentos existentes na referida instituição.

Para o projeto do reator, seguiu-se o esquema apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 Esquema simples de um reator usado no processo de tratamento a plasma.



O sistema de tratamento a plasma deve contar com uma série de equipamentos tais como: reator (câmara de tratamento), sistema de vácuo, fonte de tensão, termopar, pressostato, válvulas, termopar e sistema de alimentação de gases.

O projeto buscou a construção de um equipamento adequado para tratamento termoquímico a plasma (carbonitreção, nitreção, cementação ou boretação, por exemplo) podendo também ser aplicado a outras técnicas de tratamento a plasma como deposição e ablação.

#### 4.1.1 Projeto da Câmara

O projeto mecânico da câmara foi feito utilizando o software AutoCAD seguindo dimensões de furos, paredes de tubulação e conectores com padrões de peças comerciais. Para evitar redução das condutâncias, foram seguidas dimensões padrões da bomba e do medidor que foram usados no sistema. Tomou-se o cuidado também de projetar uma câmara com dimensões que pudessem comportar amostras grandes e em grandes quantidades. Por exemplo, deve-se tratar um mínimo de 20 corpos de prova para a realização de ensaios de fadiga. Estes corpos de prova apresentam, geralmente, um comprimento total de 200 mm, e a câmara deve apresentar uma altura suficiente para tratar estes corpos de prova.

Foram projetadas todas as partes que compõe a câmara, ou seja, foram projetados o corpo, a janela de inspeção, as tampas superior e inferior, o prato (eletrodo inferior) e as vedações. Salienta-se que no desenvolvimento do projeto decidiu-se que a câmara seria desenvolvida (fabricada) em aço Inox AISI 316L por ser um material que não traria contaminação residual aos processos de tratamento e também suportaria as condições impostas ao tratamento termoquímico visto que o mesmo se dá a altas temperaturas (em torno de 550°C).

#### 4.1.2 Definições dos Componentes a Serem Utilizados no Sistema

Para a construção de um reator para tratamento termoquímico a plasma deve-se utilizar uma fonte de tensão que permita o controle do processo e garanta reprodução da morfologia da camada formada, sendo esta uma exigência para as aplicações em serviço de peças a serem tratadas, uma vez que na nitreção por plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada é sem dúvida, o aspecto mais importante e vantajoso (PINEDO, 2004).

A operação da fonte de alimentação variável de alta tensão consiste primeiramente de uma amplificação da tensão da rede. É ela que, em conjunto com densidade e tipos de gases dentro da câmara, são responsáveis pela elevação de temperatura, o que é imprescindível para tratamentos termoquímicos. A fonte de tensão é o componente responsável pela geração do plasma.

O sistema de vácuo foi projetado de modo que o reator (câmara) seja evacuado para a injeção dos gases de tratamento e também renove os gases inseridos durante a realização do tratamento há um tempo relativamente pequeno (de alguns minutos). Como o tratamento é realizado a pressões de 1 a 5 torr (pressão de trabalho), foi utilizada uma bomba mecânica de palheta rotativa para atingir pré-vácuo como pressão de fundo. Salienta-se que a pressão de fundo é aquela obtida na retirada de todos os gases e impurezas presentes no reator antes da introdução dos gases de tratamento.

O controle da vazão mássica dos gases de tratamento é realizado por um sistema que permite introduzir de forma individual e precisa os gases de processo, os quais podem ter sua composição e proporções diferentes de acordo com o tipo de tratamento e tipo de camada que se deseja obter, compondo uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de material e aplicação desejada. A tubulação de cada gás de tratamento foi conectada a válvulas agulha que, por sua vez, foi conectada ao orifício interior da câmara. Os gases que abastecem o sistema são oriundos de cilindros de gases individuais (sendo um para cada tipo de gás) que tem reguladores e manômetros individuais e são conectados por mangueiras específicas. A entrada dos gases no reator é controlada manualmente mediante a pressão que se obtém através do medidor de pressão. Assim, a proporção dos gases no interior da câmara é definida pela pressão obtida no sistema após introdução de cada gás individual ao sistema, até que se atinja a pressão total de tratamento.

Para o controle da temperatura (que é um item essencial em tratamentos termoquímico) um termopar do tipo “K” foi utilizado. O termopar foi colocado em contato direto com o prato, onde as amostras são posicionadas. Ao termopar foi conectado um multímetro que monitora o valor da temperatura durante todo o processo de tratamento.

Para a medição e o controle das pressões de fundo e trabalho, foi utilizado um medidor de pressão mod. TPR 270 (PFEIFFER) acoplado a um display digital PFEIFFER, os quais sinalizam e monitoram a entrada de gases de trabalho durante todo o processo de tratamento.

#### 4.1.3 Recursos para a Construção do Sistema

Assim, buscou-se projetar um sistema contendo todos os componentes descritos utilizando-se a menor quantidade de recursos possíveis. Por exemplo, um reator para tratamento de nitretação completo, adquirido de empresa nacional especialista em montagem deste tipo de sistema, custa em torno de R\$ 300.000,00.

Enviou-se, portanto, um projeto Regular FAPESP (2016/13146-1) solicitando verba para compra do sistema de vácuo, pressostato, sistema de alimentação de gases e fonte de alta tensão para a montagem do equipamento. O valor solicitado foi de R\$ 103.227,00 e US\$ 29.525,10. O projeto foi aprovado e está em vigor desde Dezembro de 2016. A câmara de tratamento foi projetada e fabricada com recursos próprios.

Assim, com o desenvolvimento e fabricação do reator a cidade de Sorocaba passou a ter um equipamento de tratamento termoquímico para realização de tratamento de nitretação a plasma.

Também, deve-se considerar que, para o futuro, o desenvolvimento da nitretação a plasma deixará os laboratórios de pesquisa das Universidades e serão utilizadas em linhas de produção, uma vez que não é mais apenas um procedimento para aplicações especiais, mas há muito já vem sendo utilizada em produções seriadas (VENDRAMIM, 2004).

#### **4.2 Construção da Câmara**

A câmara do reator foi toda construída de aço inox AISI 316L em formato cilíndrico e com espessura das chapas de 6,3 mm para evitar distorções devido à realização do vácuo e variações de temperatura. Toda a carcaça do reator funciona como anodo e foi aterrada por questões de segurança. A câmara tem em suas extremidades duas flanges que são acopladas as duas tampas de fechamento. No corpo da câmara foi construída uma janela com visor de vidro de policarbonato que permiti observações das ocorrências existentes no interior do reator durante o tratamento.

A Figura 4.2 ilustra o corpo da câmara, as tampas superior e inferior do reator e a borracha de vedação. Deve-se observar que as tampas superior e inferior são removíveis, permitindo maior facilidade de acesso ao interior da câmara, caso seja necessário. Todas as partes da câmara estão descritas e detalhadas a seguir.

Figura 4.2 Corpo, Flange e Juntas.



Fonte: Própria

#### 4.2.1 Corpo

O corpo do reator foi fabricado a partir de uma chapa de inox AISI 316L com dimensões 1450 mm comprimento, com 500 mm de largura e 6,35 mm de espessura. A chapa foi calandrada até obter o diâmetro interno de 450 mm (obedecendo a uma ovalização máxima de 1 mm) e altura de 500mm. Após a calandragem o corpo foi emendado utilizando o processo de solda em atmosfera de gás inerte – *TIG (Tungsten Inert Gás)*. O excesso de solda na parte interna do corpo foi removido por lixamento até o faceamento com chapa.

Ao corpo do reator foi soldada duas flanges (contendo 12 furos de 6 mm equidistante), uma superior e outra inferior, onde foram acopladas as tampas superiores e inferiores, respectivamente. Toda a solda dos flanges no corpo da câmara foi feita tanto externamente como internamente. Internamente para se eliminar a formação de lugares de acúmulo de sujeira e gases, que são fontes de vazamentos virtuais. A solda utilizada em todo o reator foi em atmosfera de gás inerte – *TIG (Tungsten Inert Gás)*, que é recomendada para este fim, pois deixa poucos danos por excesso de calor na peça, além de não deixar materiais contaminantes na zona de soldagem. Todo o processo de calandragem e soldagem foi realizado na empresa WG Metalúrgica situada em Iperó/SP. Na Figura 4.3 estão apresentadas as máquinas utilizadas para corte e calandragem.

Figura 4.3 Máquina de corte a plasma e calandra WG



Oxicorte a Plasma Mazak

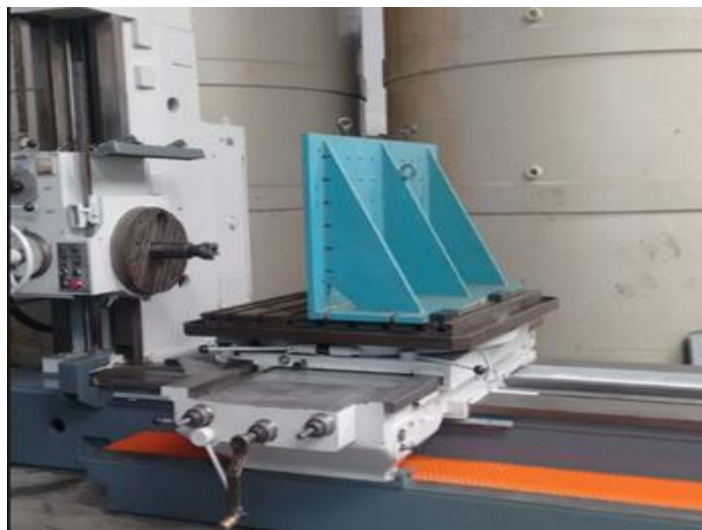


Calandra IMAG

Própria: Própria

Embora o processo de solda foi *TIG*, as flanges apresentaram empenamentos de 3 mm. A princípio acreditava-se que a vedação de borracha seria capaz de absorver este empenamento. Porém durante o teste inicial de comissionamento a pressão de fundo da câmara chegava a um valor máximo de  $1 \times 10^{-1}$  torr. Foi necessária então a correção deste empenamento que foi corrigido através do processo de usinagem utilizando uma mandrilhadora Horizontal, Figura 4.4, na empresa Usitec em Sorocaba/SP. Ambas as extremidades foram mandrilhadas e após a usinagem o empenamento máximo encontrado foi de 0,3mm.

Figura 4.4 Mandrilhadora horizontal Wotan



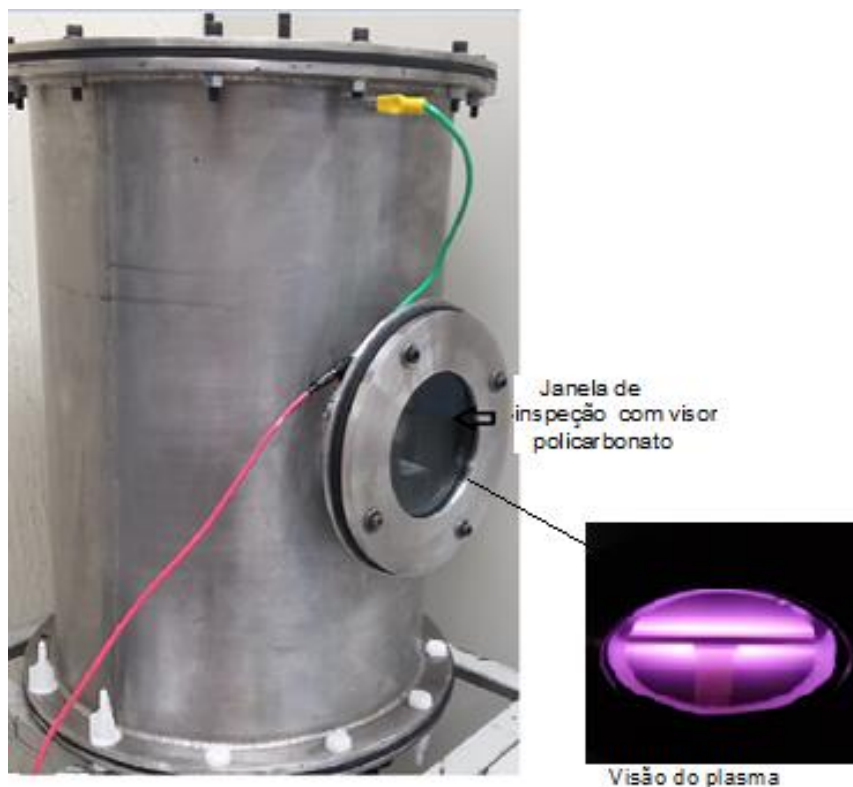
Fonte: Própria

Após a usinagem, a parte interna do corpo do reator foi lixada manualmente para remover as imperfeições, utilizando folhas Scotch-Brite com óxidos de alumínio (folha verde). Após o lixamento, fez-se o polimento do corpo com auxílio de máquina rotativa. Utilizou-se pano de feltro e óxido de cromo para o primeiro polimento. Após o polimento com o óxido de cromo aplicou-se um polidor líquido específico para inox. A limpeza final foi com o auxílio de cetona para a remoção de gordura oriunda do processo de polimento.

#### 4.2.2 Janela de Inspeção

A janela de inspeção foi fabricada utilizando-se um tubo de aço inox AISI 316L, com diâmetro externo 102 mm e 120 mm de comprimento, e um flange de aço inox AISI 316L de diâmetro externo 150 mm com diâmetro interno 102 mm e quatro furos passantes, fabricada na Fatec-Sorocaba e soldada pelo processo TIG. A mesma foi posicionada no centro do corpo, em que fosse possível a completa visualização do ambiente plasmático no prato. Foi utilizado como visor um vidro de policarbonato de diâmetro 110mm e espessura de 8 mm que possui alta resistência ao impacto, alta resistência térmica e alta transparência, conforme Figura 4.5.

Figura 4.5 Janela de Inspeção



### 4.2.3 Tampas

As tampas superior e inferior foram fabricadas de material inox AISI 316L com dimensões de 600mm x 600mm x 6,35mm através do processo de corte a plasma. Após o corte a tampa inferior passou pelo processo de usinagem em uma furadeira radial Rocco, conforme ilustra Figura 4.6, no laboratório de usinagem da Fatec Sorocaba para abertura de 7 furos com dimensões  $\varnothing$  30mm para a montagem e soldagem das conexões modelo NW 25.

Figura 4.6 Furadeira radial Rocco



Fonte: Própria

Após a realização dos furos, foram montadas e soldadas 7 conexões (modelo NW-25) neste furos. Após o processo de solda foi observado que a tampa estava empenada. Como o empenamento compromete a estanqueidade do sistema, foi necessária a realização de uma usinagem para sua correção.



As conexões (modelo NW-25) soldadas na tampa inferior, conforme ilustra a Figura 4.7, permitiram a acoplagem de todos os equipamentos e sistema de controle dos parâmetros de tratamento (sistema de vácuo, medidor de pressão, sistema de alimentação dos gases, eletrodo inferior e termopar).

Figura 4.7 Adaptador NW25



Fonte: Própria

#### 4.2.4 Vedações

As vedações foram confeccionadas de lençol de borracha nitrílica (70 Shore A). Inicialmente as vedações foram confeccionadas com dimensões de 600mm x 600mm x 3,7mm.

Através de um molde (chapelona) feita de papel foi traçada na manta Ø ext. 550mm x Ø int. 450mm e 12 furos equidistante que, após a serem traçados, foram cortadas manualmente utilizando um estilete.

No teste de comissionamento verificou-se que a espessura 3,7mm não permitia um isolamento elétrico adequado e, com isto, produziu-se novas vedações a partir de uma manta com dimensões de 600mm x 600mm x 6,35mm utilizando a mesma chapelona utilizada na fabricação da manta de 3,7 mm.

#### 4.2.5 Prato

O prato foi fabricado de material aço inox AISI 316L com diâmetro externo 180 mm e espessura 12 mm.

A usinagem da peça foi feita no Laboratório de Usinagem da FATEC-Sorocaba. A Figura 4.8 ilustra os equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

Figura 4.8 Imagens das máquinas utilizadas na usinagem das peças câmaras Fatec Sorocaba



Torno Horizontal IMOR  
Mod. Mvn



Torno CNC ROMI  
Mod. Centur 30D



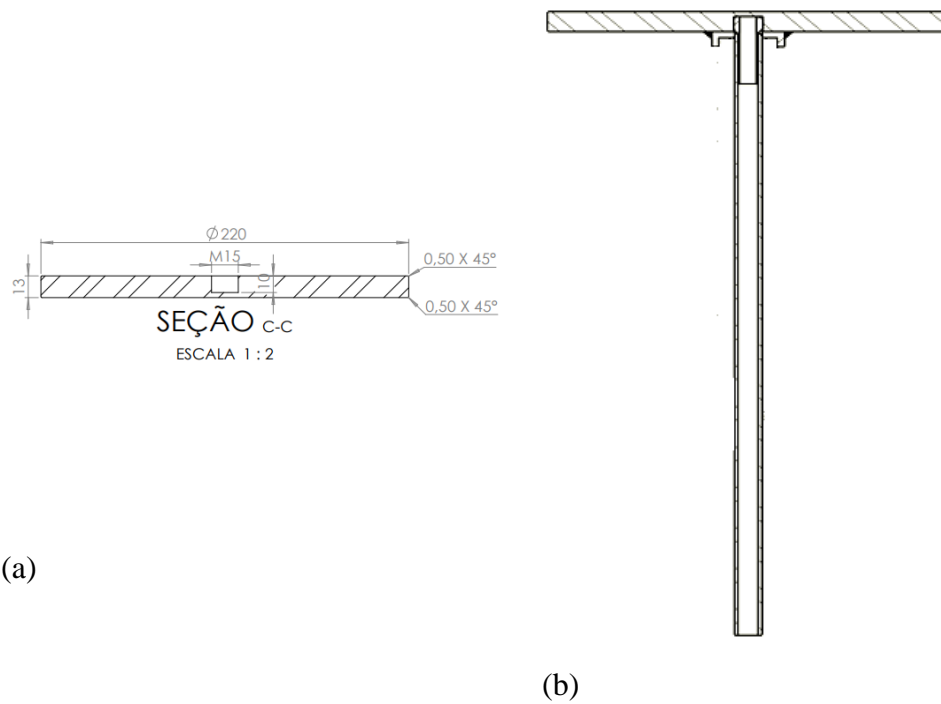
Torno Horizontal ROMI  
Mod. MVI

Fonte: Própria

Após a usinagem, em uma das faces foi soldado bem ao centro e perpendicular ao prato um tubo de aço inox AISI 316L com diâmetro externo de 12 mm, diâmetro interno de 8 mm e altura de 460 mm. Este tubo serviu para a montagem do termostato.

Para o acoplamento do tubo no prato, foi necessária a abertura de um furo no centro do mesmo para o perfeito encaixe das partes, o qual foi selado com solda, garantindo a vedação do sistema, conforme ilustrado na Figura 4.9 (a). Também, o furo feito no prato garantiu uma maior aproximação do termopar na parte superior do prato, o qual fica em contato com as amostras e é aquecido pela interação do prato com o plasma. O posicionamento do termopar no prato permite uma leitura mais precisa da temperatura de tratamento das amostras. O conjunto completo do prato com o tubo está apresentado na Figura 4.9(b).

Figura 4.9 Conjunto completo do Prato (a) prato e (b) conjunto do prato



Fonte: Própria

### 4.3. Montagem do Reator.

O sistema completo, contendo a câmara e os equipamentos, é mostrado na Figura 4.10.

Figura 4.10 Conjunto do reator.



Fonte: Própria

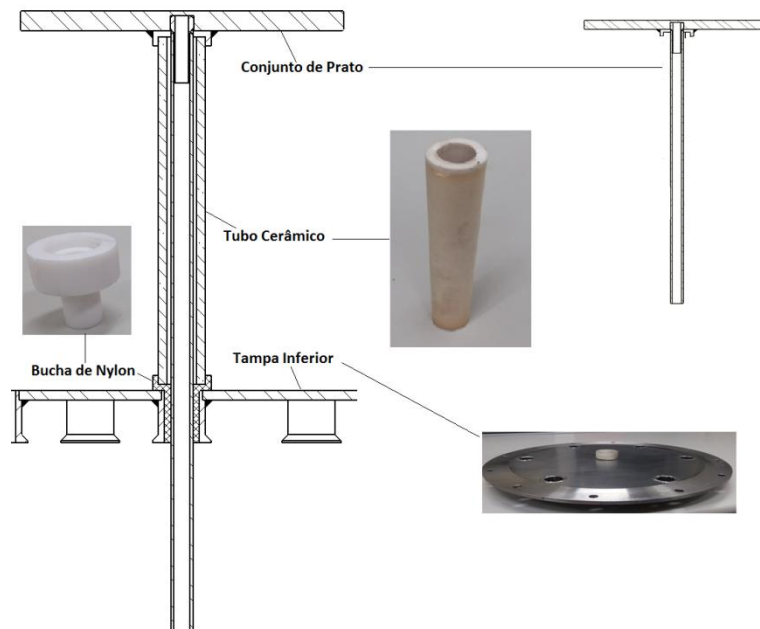
A seguir estão detalhados todos os passos para a montagem do sistema.

#### 4.3.1 Montagem da Câmara

Antes de iniciar a montagem, todas as partes, como o corpo, tampas e prato foram limpas, pois possíveis contaminações acarretam a geração de arco durante os processos de tratamentos. A limpeza se deu com papéis toalha embebidos em álcool etílico e lenços embebidos com cetona. Deve-se destacar que tal procedimento foi realizado utilizando luvas plásticas para evitar contaminação das peças com gordura ou ácido a partir das mãos.

Após a limpeza iniciou-se a montagem da câmara pela tampa inferior, onde primeiramente foi montada uma bucha de nylon no orifício central da tampa, um tubo de cerâmica com dimensões de 32 mm X 15 mm X 230 mm sobre a bucha de nylon e o conjunto de prato (eletrodo ou prato de tratamento) sobre a cerâmica conforme ilustram a Figura 4.11.

Figura 4.11 Conjunto da tampa inferior



Fonte: Própria

A bucha de nylon e a cerâmica são utilizadas como isolante elétrico entre o conjunto do prato e a tampa inferior, e também para garantir que somente o prato (eletrodo inferior) fique em contato com o plasma gerado na parte interna da câmara.

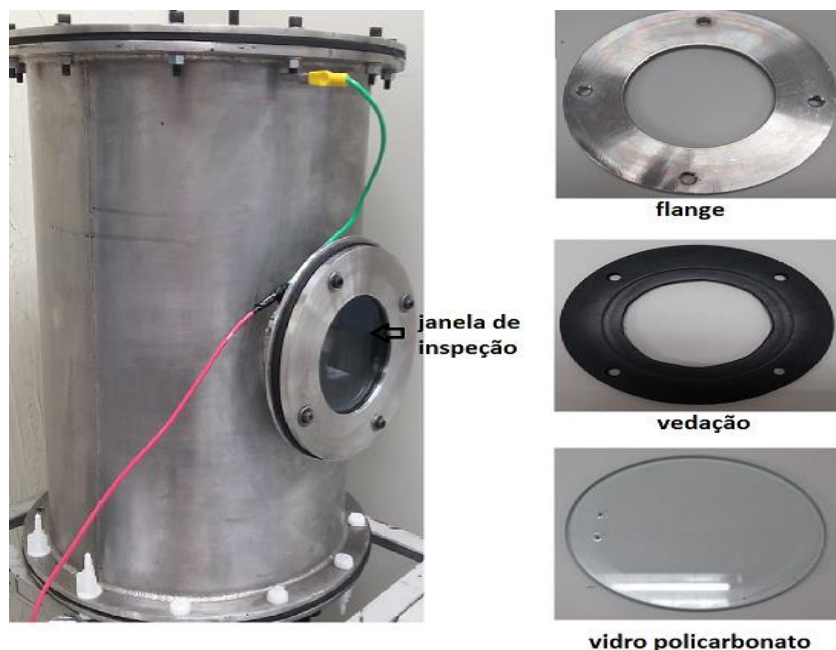
Após a montagem do prato na tampa inferior, as tampas (inferior e superior) foram posicionadas sobre o corpo. Entre os flanges e as tampas, tanto superiores quanto inferior,

foram posicionadas as borrachas de vedação, de espessura 6,35mm. Como já mencionado, sua fixação junto ao cilindro se dá por 12 furos passantes, sendo que na parte superior utilizou parafusos metálicos e na parte inferior parafusos de polímero, utilizado para não permitir contato metálico entre as partes.

As borrachas são utilizadas para duas finalidades: a primeira é para ajudar na estanqueidade do sistema a fim de melhorar a eficiência da bomba de vácuo, e a segunda, no caso da tampa inferior, de não permitir um contato elétrico entre a tampa inferior, onde é conectado o eletrodo negativo, e o corpo do reator que corresponde ao eletrodo positivo. As juntas de borracha foram submetidas a uma compressão provocada pelo aperto dos parafusos. As juntas possuem características deformáveis e elásticas a fim de garantir sua moldagem a possíveis irregularidades existente nos flanges do cilindro e tampas.

Um vidro de policarbonato com diâmetro de 110 mm e espessura de 8 mm separada por uma vedação de borracha (para garantir a estanqueidade do sistema) foi fixada na janela de inspeção por quatro parafusos metálicos, conforme ilustra a Figura 4.12. A janela de policarbonato localizada na parte central da câmara facilita a visualização e controle do plasma.

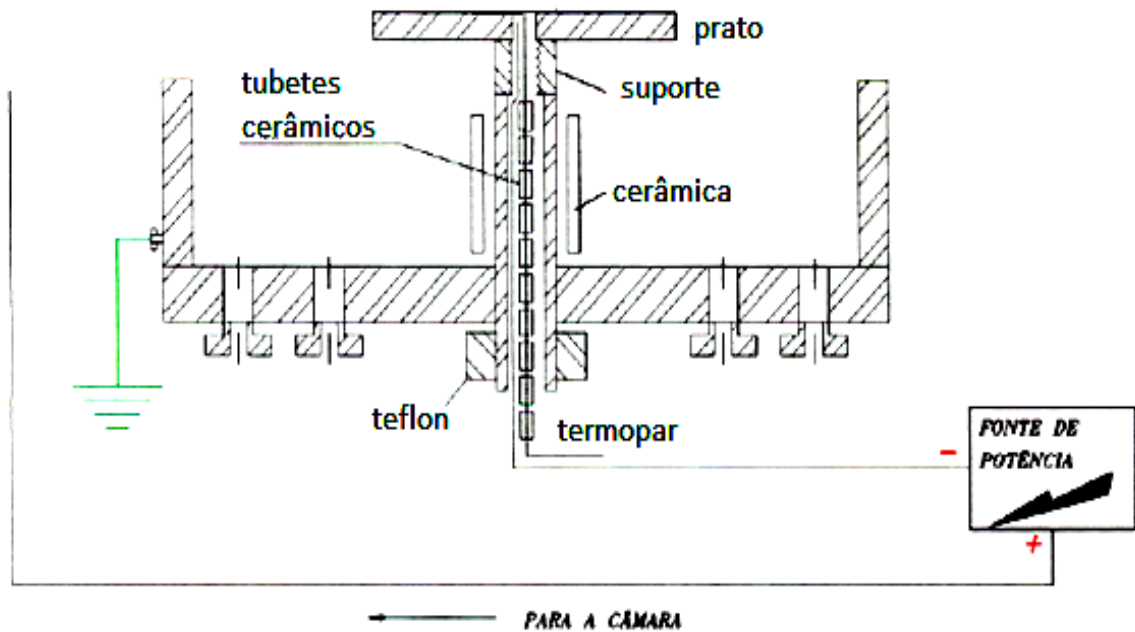
Figura 4.12 Conjunto da camara



Fonte: Própria

Após o fechamento do conjunto da câmara, no tubo do prato foi introduzido o termopar para o controle da temperatura do ambiente plasmático conforme ilustra Figura 4.13.

Figura 4.13 Corte longitudinal do flange inferior mostrando a inserção do termopar.



Fonte: Própria

O termopar foi encostado no prato para uma melhor precisão na medição da temperatura de tratamento. O termopar do tipo K com missangas de cerâmica é isolado do sistema, tendo contato somente com o prato (suporte do corpo de prova). Na saída do termopar foi conectado o multímetro Minipa Digital ET 2231A, que permite a verificação da temperatura do prato. Este multímetro possui um programa de captação de dados que, ao ser conectado a um computador via entrada USB, permite a coleta da temperatura em uma razão de 4 pontos por segundo. Assim, é possível monitorar a temperatura, a qual deve sempre se manter constante durante toda a realização do tratamento.

#### 4.3.2 Montagem do Sistema de Gases e Vácuo

Para a medição da pressão de fundo e pressão de trabalho, foi conectado em uma das conexões NW25 do prato inferior o medidor de pressão. O medidor de pressão utilizado é do tipo Pirani, PFEIFFER Modelo TPR 270, da série ActveLine, com faixa de medição de  $1E^{-4}$  a 750 torr, contendo uma unidade de medida e controle TPG261, com faixa de medida de  $5E^{-11}$  a  $4,12 \times 10^4$  torr.

Já para o controle de inserção dos gases no sistema, utilizou-se válvula agulha EDWARDS – LV-10K, conectada individualmente a cada gás de tratamento, permitindo o ajuste fino de inserção de cada gás no interior do reator.

A Figura 4.14 ilustra o componente mostrador digital da pressão, válvula agulha e medidor de pressão.

Figura 4.14Mostrador digital da pressão, válvula agulha e medidor de pressão.



Fonte: Própria

Tanto o medidor de pressão como a válvula agulha, conectada à mangueira dos gases de tratamento, foram conectados à câmara através dos orifícios periféricos presentes na tampa inferior do reator.

A pressão interna da câmara é sustentada pelo fluxo de inserção de gases regulados pela válvula agulha e pela válvula de abertura do vácuo.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica rotativa Edwards EM-18 (que atinge a uma pressão de vácuo máxima  $1,5 \times 10^{-2}$  torr.), válvula de vácuo que é utilizada para deixar o sistema sob vácuo com o reator sem operação e também para purgar o sistema e uma válvula globo que é utilizada para controlar a vazão de saída do ar (gás) do interior do reator conforme ilustra Figura 4.15. A válvula globo fica totalmente aberta na realização de vácuo antes do tratamento e é parcialmente fechada durante o tratamento, para que o fluxo de retirada dos gases seja diminuído.

Figura 4.15 Conjunto de vácuo



Fonte: Própria

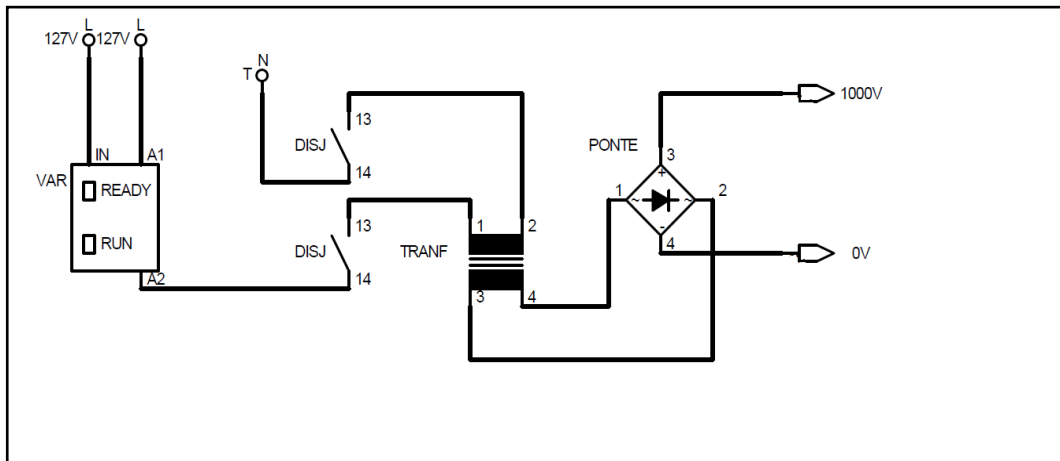
#### 4.3.3 Montagem do Sistema de Potência

A potência necessária para a formação da descarga luminescente característica do plasma foi fornecida por dois tipos de fonte de potência: fonte de potência DC corrente contínua e fonte de potência DC corrente pulsada.

Para a fonte de potência DC corrente contínua, a alimentação catódica foi feita através de uma fonte de potência AC (corrente alternada) acoplado a um varivolt analógico ligado a rede elétrica 220 V(AC) o qual controla a tensão que entra no transformador. A tensão máxima de saída do transformador é da ordem 1000 V-AC e tem um sistema de retificação de onda conforme ilustra Figura 4.16.



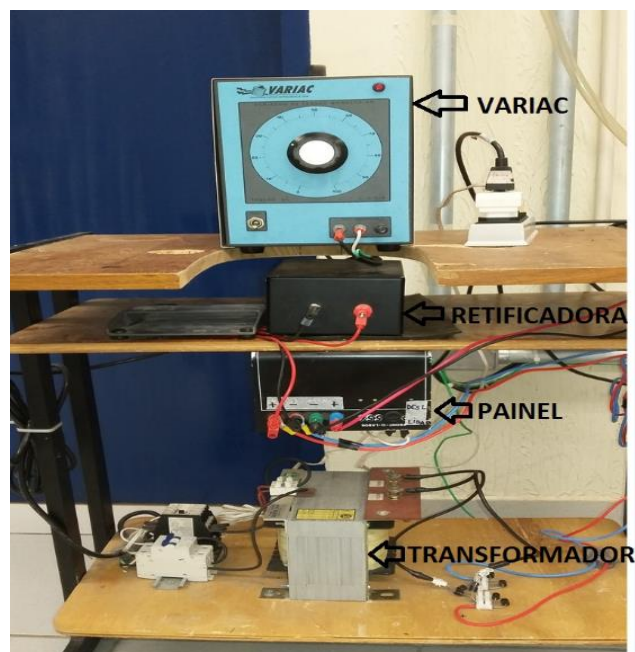
Figura 4.16 Esquema Elétrico.



Fonte: Própria

Variac é um autotransformador com várias intensidades possíveis na saída e tem sua relação entre as tensões de entrada e saída igual à relação entre o número de voltas dos enrolamentos. O retificador, presente no componente é um dispositivo que permite que uma tensão, ou corrente alternada (AC), seja constante ou transformada em contínua (DC). Já o transformador é um dispositivo destinado a transmitir energia elétrica ou potência elétrica de um circuito a outro, induzindo e alterando o valor de saída em relação a entrada tensões, correntes. O sistema completo da fonte de potência é mostrada na Figura 4.17

Figura 4.17 Fonte de potência.



Fonte: Própria

Para a fonte de potencia DC corrente pulsada, a alimentação catódica seguiu-se a mesma para a fonte DC corrente contínua, feita através de uma fonte de potência AC (corrente alternada) acoplado a um varivolt analógico ligado a rede elétrica 220 V (AC), o qual controla a tensão que entra no transformador. Porém introduziu-se no sistema de potencia um gerador de pulso que foi conectado na saída entre o retificador e o eletrodo inferior (prato).

Independente da fonte utilizada, o terminal positivo da fonte de potência (anodo) foi conectado a flange superior da câmara, e o terminal negativo (cátodo) ao tubo do prato (substrato). O prato, sendo negativo, atrai os cátions gerados no plasma enquanto que a carcaça do reator, sendo positiva, atrai os elétrons gerados no plasma. Por questão de segurança, como já comentado, a carcaça é aterrada para o descarregamento dos elétrons.

#### **4.4 Comissionamento do Reator**

O teste de comissionamento do reator iniciou-se pelo teste de estanqueidade da câmara. Para tanto, foi acionada a bomba de vácuo através do botão liga/desliga adaptada na mesa do reator. O sistema foi evacuado continuamente pela bomba rotativa de palhetas, que tem vazão máxima de  $1,5 \times 10^{-2}$  torr e foi alcançada uma pressão de fundo da ordem de  $1 \times 10^{-1}$  torr. Constatou-se que, com este valor, a câmara estava apresentando vazamento. Houve então a necessidade de desmontagem da câmara para a realização de uma usinagem nas tampas e flanges do corpo que foi detalhada nos itens 4.2.1 e 4.2.3. Após a usinagem a câmara passou pela limpeza e montagem conforme detalhada no item 4.3.1. O sistema foi novamente evacuado pela bomba rotativa de palhetas (EDWARDS – E2M18) e foi alcançada a pressão de fundo da ordem de  $2 \times 10^{-2}$  torr o que ficou demonstrado a efetividade da correção.

Ao atingir a pressão de fundo  $2 \times 10^{-2}$  torr, foi inserido gás argônio através do ajuste fino da válvula agulha até atingir a pressão de trabalho de  $7 \times 10^{-1}$  torr. Através do sistema da fonte de potência, foi aplicada uma tensão para a abertura do plasma. Inicialmente foi encontrada muita dificuldade para estabelecer a formação do plasma, pois o sistema elétrico (fonte de potência) resistia a abertura de plasma mesmo em baixa voltagem (200V) e seu sistema preventivo (fusível) queimava todas as vezes que este valor era alcançado. Nenhum relato desta natureza foi encontrada em literatura. Após muita análise optou-se pela troca dos parafusos metálicos da tampa inferior por parafusos polietileno visto que até então a tampa inferior era fixada ao corpo por parafusos metálicos conforme ilustra Figura 4.18.

Figura 4.18 Fixação das tampas.



Fonte: Própria

Ao sanar os problemas de estanqueidade e isolamento entre o corpo do reator e o prato de tratamento, observou-se um novo problema onde o plasma era estabelecido também na bucha de nylon da tampa inferior, conforme ilustra a Figura 4.19.

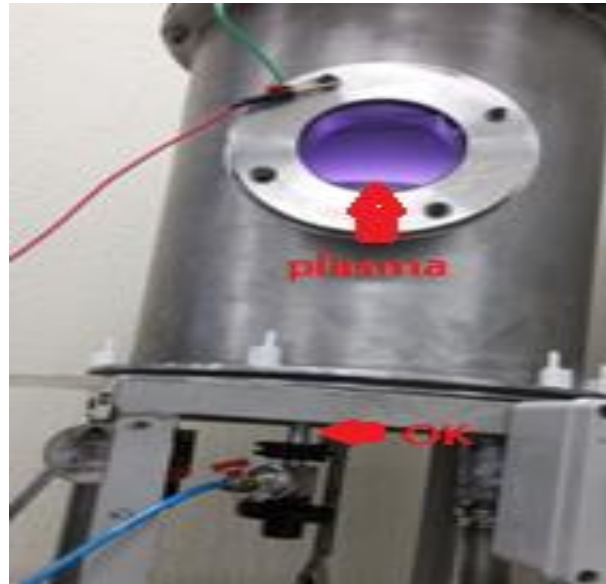
Figura 4.19 Plasma no sistema de vedação.



Fonte: Própria

Como a junta de borracha inicialmente apresentava espessura de 3,7mm foi trocada por espessura 6,35mm o que solucionou o problema conforme ilustra a Figura 4.20 abaixo.

Figura 4.20 Câmara



Fonte: Própria

Após o estabelecimento do plasma com os problemas solucionados em relação ao isolamento elétrico, realizou-se o teste de comissionamento do sistema montado, verificando a estabilidade do plasma, verificação da intensidade luminosa, estabilidade da pressão em relação ao tempo e influência da tensão e pressão na temperatura.

A análise da temperatura foi verificada para o plasma DC corrente contínua e DC corrente pulsado com o gás argônio nas pressões de 1 torr e 2 torr nas tensões 300 V e 400 V. Analisou-se a influencia quanto a fonte de tensão DC corrente contínua e fonte DC pulsada na estabilidade do plasma.

## 4.5 Tratamento de Nitretação

### 4.5.1 Preparação do Corpo de Prova para o Tratamento

O material utilizado para a realização do tratamento de nitretação iônica a plasma foi o aço P20. O material foi adquirido na forma de barra cilíndrica com diâmetro de 22 mm, beneficiado com dureza de 32 HRC (318 HV). Este aço é principalmente utilizado para confecção de moldes de injeção de plásticos dos mais variados tipos, moldes para formação

por sopro e em certas circunstâncias pode ser utilizado em fundições de ligas não ferrosas. Os aços para molde podem ser usados cementados, nitretados ou revestidos quando se deseja obter um material com maior resistência ao desgaste, oxidação e erosão (COSTA E SILVA, 2010; Adaptado de FAVORIT AÇOS ESPECIAIS, 2015).

A análise química do material, apresentada na Tabela 4.2, foi determinada utilizando um espectrômetro Ametek Spectromaxx, modelo LMF05, presente no Laboratório de Análise química da Fatec-Sorocaba.

Tabela 4.2 Composição química nominal, % em peso, do aço W. Nr. 12.311 (AISI P20)

W. Nr. 12.311 (AISI P20)	C	Mn	Si	Cr	Mo
Nominal	0,35-0,45	1,30-1,60	0,20-0,40	1,80-2,10	0,75-0,25
Obtido	0,425	1,42	0,308	1,90	0,21

Fonte: Própria

A partir das barras cilíndricas obtidas, corpos de prova foram cortados pelo processo de corte por disco abrasivo sob refrigeração, nas dimensões  $\varnothing$  22 mm x 10 mm de espessura.

Após o corte, as faces a serem tratadas foram lixadas progressivamente em lixa d'água 120, 220, 320, 400 e 600 seguido de polimento em alumina em suspensão.

Após o polimento, as amostras passaram por um processo de limpeza para remoção de impurezas superficiais através de banho em ultra-som (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) em três etapas de duração de 15 minutos. Primeiramente foi utilizada uma solução de detergente (DET LIMP S32) para remoção de resíduos orgânicos. A seguir foram lavadas individualmente com água corrente e novamente em ultra-som com água deionizada. E por último em ultra-som com álcool isopropílico. Após estas etapas, as amostras foram secas individualmente por meio de um soprador de ar quente (HL 1500 STEINEL).

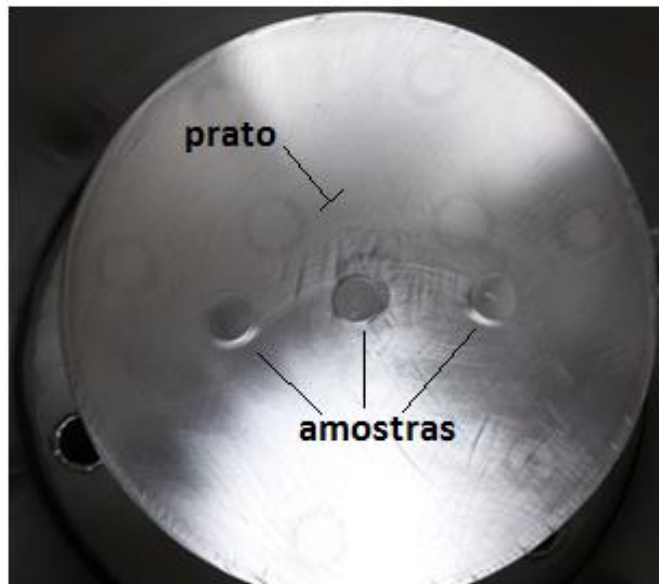
#### 4.5.2 Procedimentos de Nitretação das Amostras

Os tratamentos de nitretação foram conduzidos de maneira a avaliar a influência do tipo de fonte e estágio do sputtering na uniformidade e dureza da camada produzida.

Para tanto, o tratamento de nitretação iônica a plasma foi realizado em temperatura de 450°C para a fonte DC corrente contínua e 500°C a fonte DC corrente pulsado.

As amostras foram posicionadas sobre o prato (eletrodo inferior) sempre nas mesmas posições em todos os tratamentos conforme demonstrado Figura 4.21 a fim de garantir a produtividade dos tratamentos.

Figura 4.21 Posicionamento das amostras no eletrodo inferior.



Fonte: Própria

Para realizar o tratamento de nitretação, submeteu-se a câmara a pressão de  $5 \times 10^{-2}$  torr. Após atingir a pressão de  $5 \times 10^{-2}$  torr, fez-se o expurgo da tubulação de gases abrindo totalmente a válvula agulha e esperando que a pressão voltasse a  $5 \times 10^{-2}$  torr a fim de eliminar qualquer contaminante do sistema.

O tratamento de nitretação iniciou-se primeiro realizando o sputtering das amostras para a limpeza e remoção dos óxidos da superfície destas. O tratamento de sputtering foi realizado em duas maneiras diferentes:

- sputtering de um estágio, com pressão de 1 torr utilizando gás argônio por 60 minutos (amostra 1A e 2A);
- sputtering de dois estágios, com pressão de 0,5 torr por 30 minutos seguido de sputtering com pressão de 1 torr por 30 minutos, utilizando gás argônio nos dois processos (amostra 1B e 2B).

A pulverização catódica (sputtering) foi feita em dois estágios para minimizar o efeito de borda caracterizada pelo surgimento de regiões de sombra próximas às extremidades. Conforme discutido por Queiroz (2014), o plasma é menos intenso nas bordas da amostra, causando ineficiência na pulverização catódica desta região. Dessa forma, realizar esse procedimento em dois estágios reduz a perda, pois ao mudar as condições de pressão, o plasma sofre alteração em sua configuração e a região de sombra é alterada (CORDEIRO, 2010).

Após o sputtering, retirou-se o argônio do reator, atingiu-se a pressão de  $5 \times 10^{-2}$  torr e, então, introduziram-se os gases hidrogênio e nitrogênio, na proporção de 20/80. A pressão de trabalho foi de 3,2 torr, com 4 horas de tratamento a temperatura de 450°C (amostra 1A e 1B) utilizando fonte de tensão DC corrente contínua e temperatura de 500°C (amostra 2A e 2B) utilizando fonte de tensão DC corrente pulsada.

Deve-se salientar que foram realizados tratamento em três amostras por condição. A temperatura e tensão foram medidas e monitoradas durante todo o tempo de tratamento.

Os parâmetros de tratamento estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Condições de tratamentos das amostras

Plasma	Amostra	Sputtering (tempo)	Pressão Ar (sputtering)	Tratamento (tempo)	Pressão (tratamento)	Temperatura (tratamento)
DC corrente contínua	1A	1 hora	1 torr	4 horas	3,2 torr	450°C
DC corrente contínua	1B	1 hora	0,5 torr (30 min.) + 1 torr (30min.)	4 horas	3,2 torr	450°C
DC pulsado	2A	1 hora	1 torr	4 horas	3,2 torr	500°C
DC pulsado	2B	1 hora	0,5 torr (30 min.) + 1 torr (30min.)	4 horas	3,2 torr	500°C

Fonte: Própria.

#### 4.5.3 Caracterização das Amostras Nitretadas

Após o tratamento, a camada produzida em cada tratamento foi caracterizada por metalografia, microdureza Vickers e mapa de dureza.

##### *4.5.3.1 Metalografia*

Para a análise metalográfica, uma amostra de cada tratamento foi cortada transversalmente em cut-off com disco abrasivo refrigerado e embutidas a quente em resina (baquelite). O embutimento é de grande importância, pois facilita o manuseio de peças pequenas, evita que as amostras com canto vivo rasgue as lixas e/ou pano de polimento e evita abaulamento das camadas nitretadas durante o preparo da superfície.

Seguindo a norma ASTM E 395-00, as amostras foram lixadas utilizando lixas de grana 220, 320, 400, 600, 800 e 1000 sendo posteriormente polidas com pasta de diamante 3 $\mu$ m. Após o polimento, os corpos de prova foram atacados com Nital 3% (3% de ácido nítrico e 97% de álcool etílico).

As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico Leica mod. DMi8C com câmera de captura de imagens pertencente ao Laboratório de Metalografia da Fatec-Sorocaba para a identificação e caracterização das camadas obtidas.

Para a medição das camadas branca produzida no tratamento de nitretação, utilizou-se o microscópio óptico Leica mod. DMi8C com câmera de captura de imagens pertencente ao Laboratório de Metalografia da Fatec- Sorocaba.

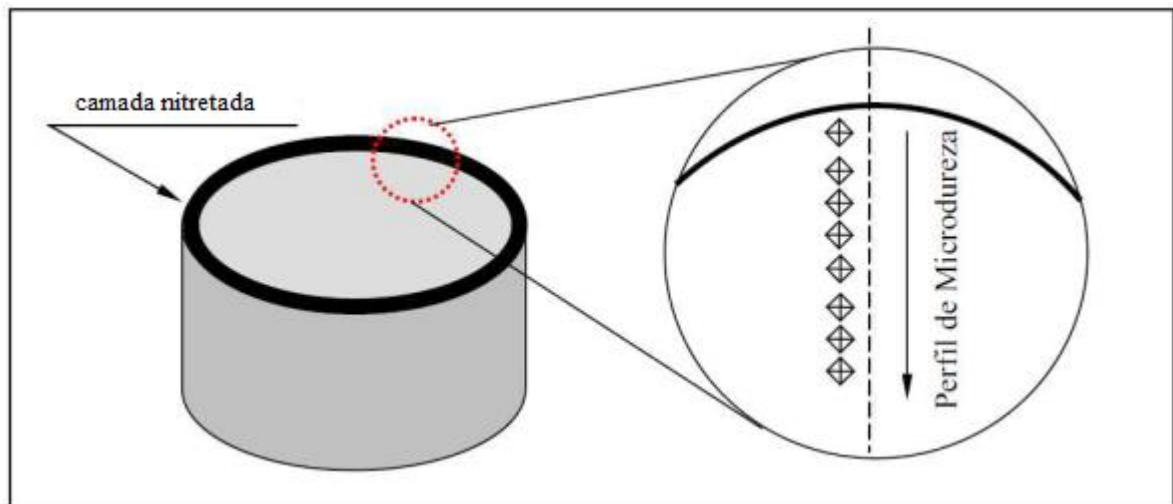
A verificação da difusão do nitrogênio nas camadas formadas foi feita pelo método de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) via MEV, marca Hitachi TM 3000 alocado no LaboratórioBioenergia da UFSCar – Campus Sorocaba.

#### *4.5.3.2 Ensaios de Microdureza e Mapa de Dureza*

As amostras utilizadas para análise metalográfica foram submetidas a ensaio de microdureza Vickers para a determinação do perfil, espessura efetiva da camada formada e uniformidade no tratamento de nitretação. O ensaio de microdureza para a determinação do perfil e espessura efetiva da camada formada foi realizado no Laboratório de Metalografia da Fatec Sorocaba em um equipamento Mitutoyo utilizando-se de uma carga de 0,2kgf e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. As análises foram aplicadas seguindo a norma ABNT NBR 13.178/94 (Figura 4.22).



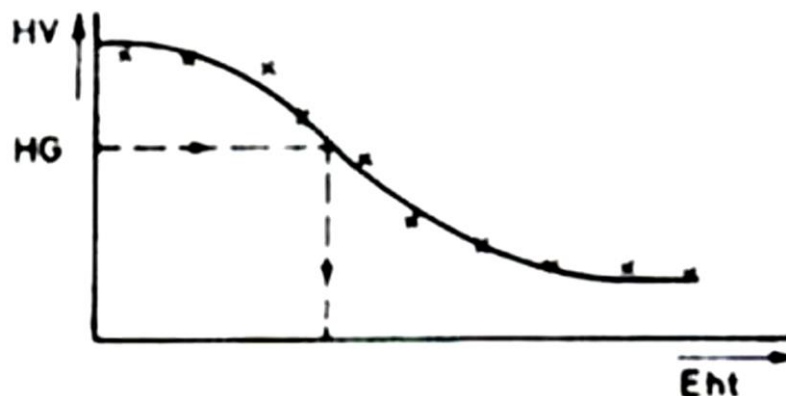
Figura 4.22 Disposição das impressões de Microdureza Vickers



Fonte: Baumgarten (2003).

A espessura da camada efetiva de nitretação foi determinada quando a dureza da mesma atingisse o mesmo valor que a do substrato, previamente medida, conforme exemplifica a Figura 4.23.

Figura 4.23: Método utilizado para determinar a espessura da camada efetiva



Fonte: Baumgarten (2003).

Para verificar a uniformidade de dureza superficial das amostras tratadas, foram realizadas as medidas de microdureza Vickers com carga de 0,025g por um espaçamento entre entadações de duas vezes o tamanho da marca obtida, na região superficial da amostra tratada. Para tanto utilizou um durômetro Emcotest DuraScan do Laboratório de Soldagem e Junção da Poli – USP São Paulo, conforme ilustra a Figura 4.24.

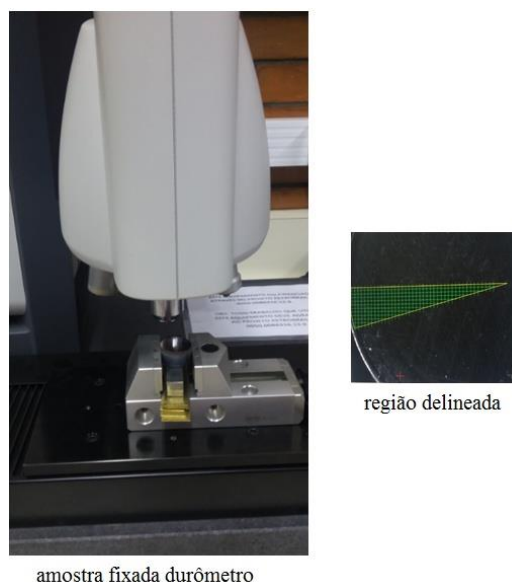
Figura 4.24 Micro-durômetro EMCOTEST USP



Fonte: Própria.

Este método corresponde em medir a dureza em uma região pré-determinada na superfície da amostra. O equipamento realiza um ensaio teste para definir o tamanho da endentação obtida. Levando em conta o tamanho das diagonais e a região pré-determinada, o software determina a malha de ensaio, levando em conta a distância de duas vezes o tamanho da endentação obtida no ensaio teste. Para este trabalho, definiu-se uma região em forma de triângulo, pegando da borda da amostra ao centro da mesma, a fim de verificar a uniformidade da camada produzida através da variação de dureza obtida neste ensaio. A Figura 4.25 ilustra a forma de fixação da amostra e a malha que o equipamento determinou para fazer o ensaio.

Figura 4.25 Fixação da amostra



Fonte: Própria

## 5. RESULTADOS

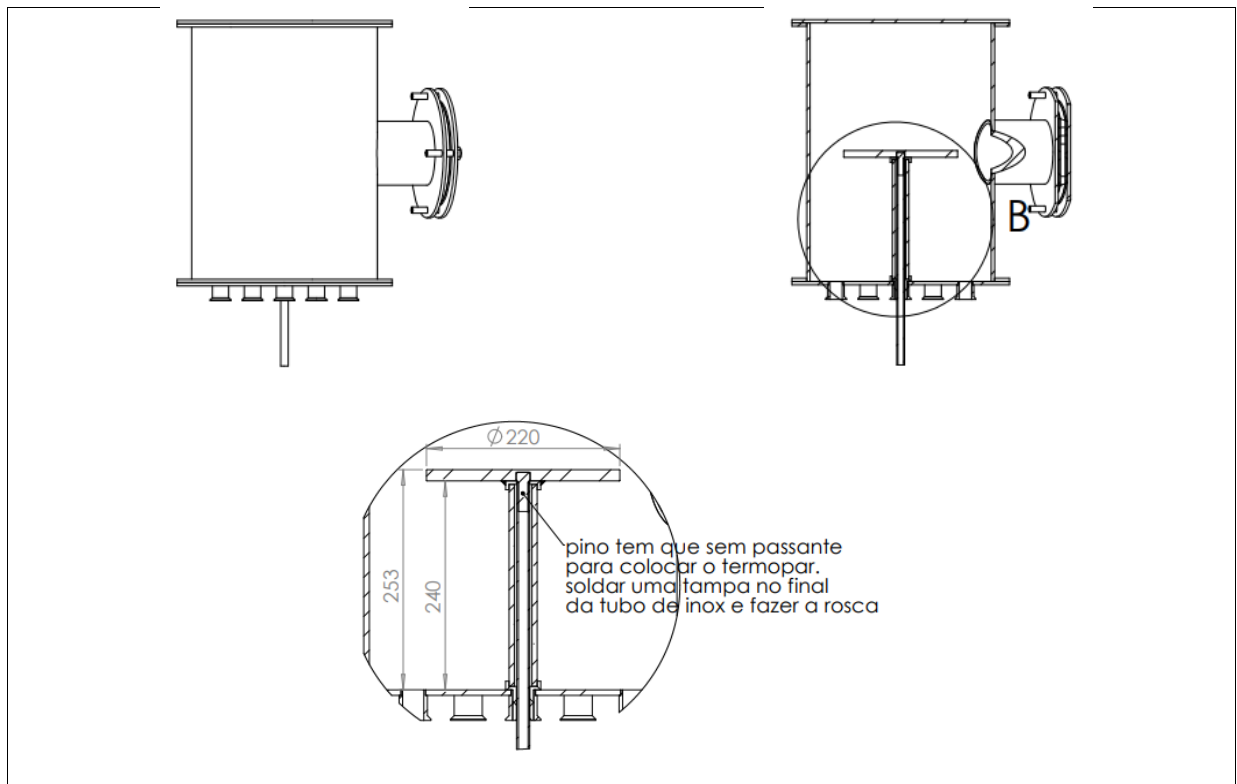
### 5.1 Comissionamento do Reator

Para determinar a estabilidade do plasma, intensidade luminosa, estabilidade da pressão e a influencia da tensão e pressão na temperatura, utilizou-se o gás argônio.

#### 5.1.1 Estabilidade do Plasma

A Figura 5.1 ilustra o esquema da câmara de tratamento montado.

Figura 5.1 Esquema do reator montado



Fonte: Própria.

Foi possível determinar os parâmetros de tratamento como: pressão, temperatura e proporção dos gases, os quais se mantiveram constantes durante a realização do tratamento (4 horas).

O vácuo obtido demonstrou a estanquidade da câmara, podendo atingir pressão de fundo de  $5 \times 10^{-2}$  torr, limitado pela bomba utilizada.

O sistema de termopar e leitor de temperatura não apresentaram inércia durante o ciclo de aquecimento do porta amostras até a temperatura de tratamento, possuindo resposta instantânea com a mudança de tensão e pressão dos gases. Ao atingir a temperatura de patamar do tratamento, observou-se sua constância por todo o tempo de ensaio, pois o sistema de vácuo, entrada de gás e a tensão se mantiveram constantes.

Deve-se salientar que a temperatura de tratamento foi obtida pela interação das partículas do plasma com a amostra e porta amostras, não sendo utilizada nenhuma outra fonte externa de aquecimento. Mesmo assim, conseguiu-se atingir temperaturas de 550°C, ilustrando a versatilidade do equipamento.

O termopar, externo ao sistema de vácuo e em contato direto somente com o prato, não sofreu influência do meio de tratamento, medindo corretamente a temperatura de trabalho. A tampa inferior, isolada do corpo e do eletrodo inferior (prato), permitiu que os sensores conectados nela estivessem isolados do sistema de tensão, evitando curtos, arcos e danos aos equipamentos.

### 5.1.2 Intensidade luminosa

A intensidade luminosa foi observada em relação a pressão e tensão. Assim, mantendo-se uma pressão constante de  $1 \times 10^{-1}$  torr, foi verificada a influência da tensão sobre a intensidade do plasma em três tensões: 230V, 300V e 400V. Na tensão de 230V, a intensidade da radiação luminosa se concentrou muito próxima ao prato. Quando a tensão foi elevada a 300V observou-se um aumento da intensidade da radiação luminosa, enquanto que a intensidade da radiação luminosa foi intenso quando a tensão foi elevada para 450V, como ilustrada na Figura 5.2.

Figura 5.2 Intensidade da radiação luminosa a 230V, 300V e 450V.

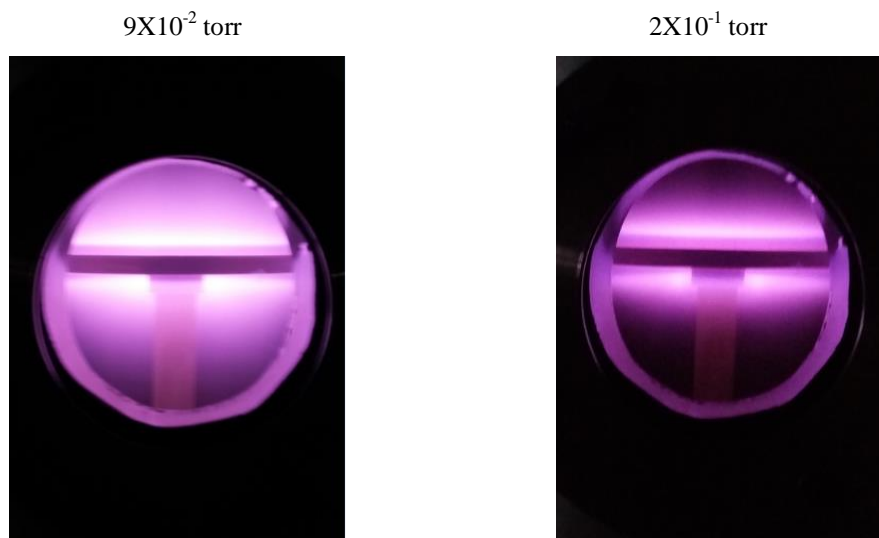


Fonte: Própria

Estes resultados corroboram com as afirmações de Alves Jr. (2001), o qual afirma que quando a voltagem é aumentada, uma maior intensidade luminosa é observada. Com isto, a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante, formando uma região denominada de anômala. Esta região chamada de anômala, onde há maior densidade de corrente e maior eficiência, é usada em processos de deposição por plasma por proporcionar um tratamento superficial uniforme (ALVES JR, 2001).

Mantendo a tensão de 400V, foi verificada a influência da pressão sobre a intensidade do plasma em  $9 \times 10^{-2}$  torr e  $2 \times 10^{-1}$  torr. Para a pressão de  $9 \times 10^{-2}$  torr, a intensidade do plasma é intensa. Quando a pressão foi aumentada para  $2 \times 10^{-1}$  torr, a intensidade da radiação luminosa se concentrou muito próxima ao prato, ou seja, a espessura da camada luminescente diminuiu, o que pode ser verificada na Figura 5.3.

Figura 5.3 Intensidade do plasma em função da pressão.



Fonte: Própria

Analisando a Figura 5.3, pode-se observar que a pressão do gás possui um controle quanto à espessura da camada luminescente em volta do eletrodo (prato). Este fenômeno foi observado por Bermudez (1999) em seu trabalho de dissertação. Quando a pressão do gás aumenta durante o aquecimento da peça, a espessura da camada luminescente diminuiu.

Vale ressaltar também que, conforme mencionado por Alves Jr.(2001), na descarga luminescente anômala existe uma série de espaços escuros e luminosos, conforme indicado a Figura 5.4.

Figura 5.4 Luminescência anômala, com ênfase à bainha catódica a 250 V



Fonte: Própria

A bainha catódica, de acordo com Alves Jr.(2001), é uma região de baixa concentração de cargas devido seu baixo gradiente de potencial. E é nesta região em conjunto com a luminescencia negativa e o catodo onde ocorre os fenômenos como transferencia de carga, ionizações, excitações e produções de elétrons secundários.

Conforme Souza (2006) os parâmetros como a geometria da peça e principalmente a pressão e tensão afetam a forma da bainha catódica.

### 5.1.3 Influência da Tensão e Pressão na Temperatura

A determinação da temperatura em função da tensão e pressão de tratamento foi verificada de duas formas: utilizando a fonte de tensão DC corrente contínua e comparando os resultados obtidos com a fonte de tensão DC corrente contínua com aqueles obtidos com a fonte de tensão DC corrente pulsada.

Para a fonte de tensão DC corrente contínua, fixou-se a pressão em 1 torr a qual foi mantida constante por todo o tempo de análise. A tensão foi elevada em 40V a cada 10 minutos de tratamento até que a temperatura estabilizasse. Assim, a temperatura se estabilizou em 460°C para 400V, o que pode ser verificado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Variação da temperatura em função da tensão

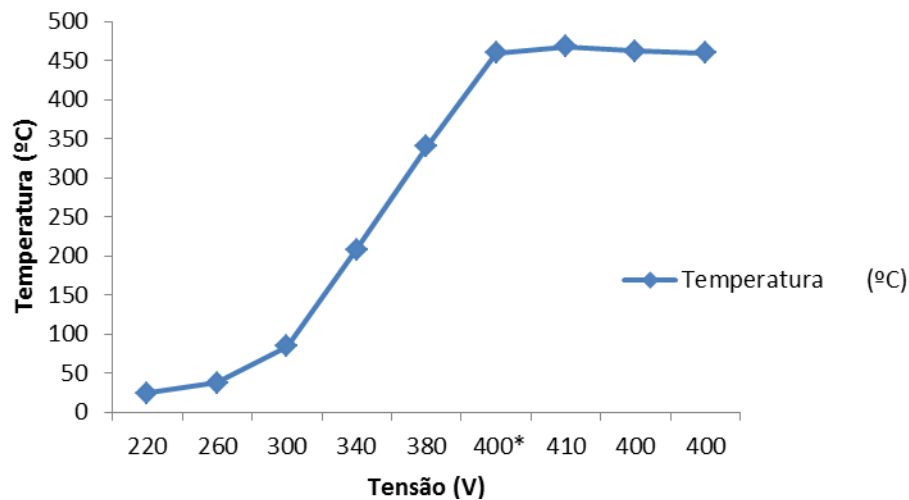
Tempo (min.)	Pressão fundo (torr)	Pressão de trabalho gás Ar (torr)	Tensão (V)	Temperatura (°C)
10	$5 \times 10^{-2}$	1	220	24
20	$5 \times 10^{-2}$	1	260	37
30	$5 \times 10^{-2}$	1	300	84
40	$5 \times 10^{-2}$	1	340	208
50	$5 \times 10^{-2}$	1	380	340
60	$5 \times 10^{-2}$	1	400*	460
70	$5 \times 10^{-2}$	1	410	468
80	$5 \times 10^{-2}$	1	400	462
90	$5 \times 10^{-2}$	1	400	460

Fonte: Própria

Analisando os dados obtidos durante a rampa de aquecimento, pode-se notar que a elevação da temperatura sofreu uma variação notável entre as tensões de 340V e 400V. Isto vem a corroborar com o que já foi mencionado no item 5.1.2, ou seja, com o aumento da tensão há um aumento da intensidade de corrente, fazendo com que os íons ganhem mais energia, e ao serem acelerados em direção ao catodo, produzem novos elétrons secundários que, por sua vez produzem novos íons formando com isto a região anômala. Este efeito causa um aumento na temperatura, a qual se estabiliza quando os valores da densidade de corrente não são superiores aos valores máximos da descarga anômala, e assim o aquecimento do catodo será substancial (ALVES JR, 2001).

Analisando a Figura 5.5 observa-se a estabilização da temperatura em 460°C com uma tensão 400V. Ao aumentar a tensão acima de 400V iniciou-se a formação de arco dentro do plasma, tornando o sistema instável e prejudicial aos equipamentos utilizados, sendo então necessário o regresso da tensão a 400V. A formação de arco verificada com o aumento da tensão acima de 400V se deve ao fato do aumento sensível da corrente a valores acima do valor máximo da descarga anômala (ALVES JR, 2001).

Figura 5.5 Gráfico de rampa da temperatura em função da tensão.



Fonte: Própria

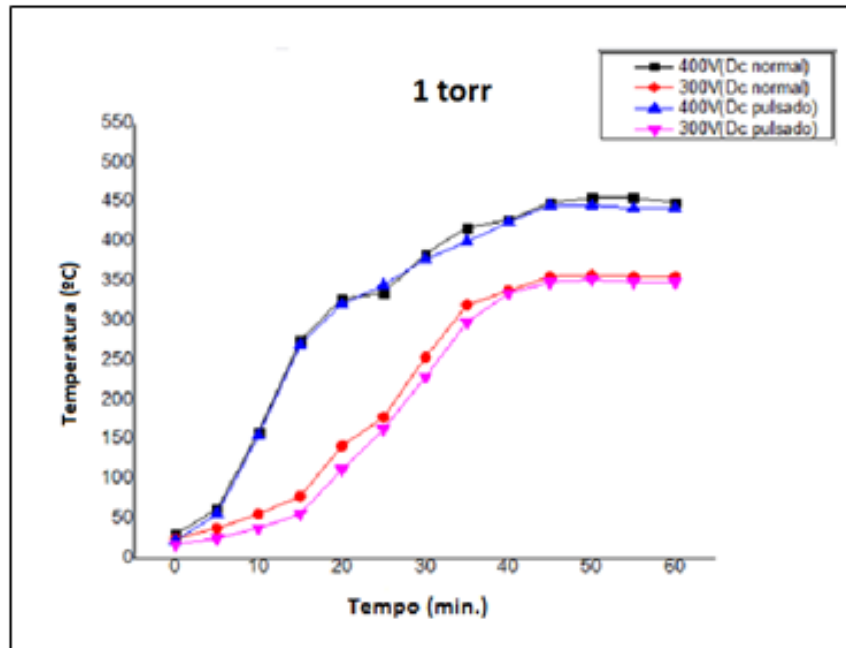
Conforme comentado por Bermudez (1999), a elevação da voltagem faz com que a corrente aumente resultando num aumento da potência que, em valores muito altos, causa um superaquecimento localizado na superfície da peça, gerando uma maior emissão de elétrons com um aumento da densidade de corrente. A descarga luminescente se concentra nesta região superaquecida, desencadeando uma descarga em arco de alta energia térmica.

A formação dos arcos pode gerar manchas visíveis e fusão na superfície da peça (BERMUDEZ, 1999). Pode também danificar toda a parte elétrica do sistema de tratamento, além de interromper o plasma e, por consequência, o tratamento, devido ao desligamento da fonte de tensão. A interrupção abrupta do tratamento diminui a temperatura da amostra e desestabiliza os parâmetros de tratamento, impedindo que este continue de maneira uniforme. Assim, não se consegue determinar o efeito dos parâmetros de tempo e temperatura na camada formada pelo tratamento realizado.

A verificação da temperatura em função da pressão e tensão, comparando a fonte de tensão DC corrente contínua com a fonte de tensão DC corrente pulsada foi realizada a tensão de 300V e 400V nas pressões de 1 e 2 torr para ambas as fontes. A Figura 5.6 ilustra o efeito do tipo de fonte no tempo de estabilização e valor da temperatura alcançada na amostra para a pressão de 1 torr.



Figura 5.6 Gráfico da temperatura para a fonte de tensão DC corrente contínua e fonte de tensão DC corrente pulsada para pressão de 1 torr.



Fonte: Própria

Pode-se observar a elevação da temperatura mantendo a pressão constante de 1 torr para as fontes de tensão DC corrente contínua e DC corrente pulsada tanto na tensão de 300V quanto na tensão de 400V.

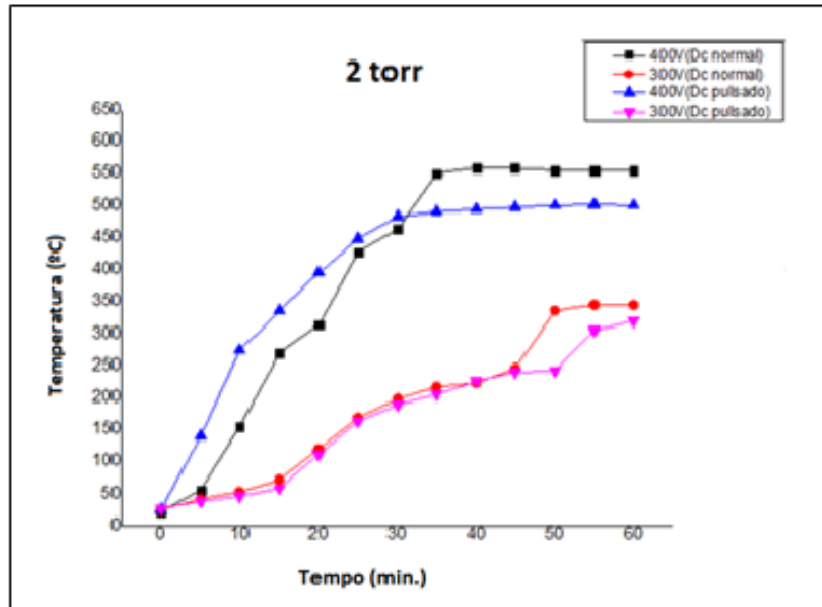
É possível verificar que, na tensão de 300V em 1 torr de pressão, o comportamento da elevação da temperatura para ambas as fontes utilizadas apresentou as mesmas características, em que uma elevação notória da temperatura se deu a partir dos 15 minutos de aquecimento, atingindo uma estabilização após 45 minutos com 360°C.

Para a tensão de 400V em 1 torr de pressão, assim como foi observada na tensão de 300V, a elevação da temperatura manteve as mesmas característica para as fontes DC corrente contínua e DC corrente pulsada. Após 10 minutos de tratamento, a elevação da temperatura foi substancial e gradativa se estabilizando em 460°C após 45 minutos.

Observou-se que, para a pressão de 1 torr, o tempo de estabilização e o valor máximo alcançado da temperatura independeram do tipo de fonte usada, enquanto que com o aumento da tensão de 300V para 400 V aumentou-se a temperatura de tratamento de 360°C para 460°C. Assim, deve-se determinar a tensão de tratamento de acordo com a temperatura que se deseja estudar. Com isto este comportamento vem a corroborar com o item 5.1.2.

Na Figura 5.7 foi observada a elevação da temperatura mantendo a pressão constante de 2 torr para as fontes de tensão DC corrente contínua e fonte de tensão DC corrente pulsada nas tensões de 300V e 400V.

Figura 5.7 Gráfico da temperatura para a fonte de tensão DC corrente contínua e fonte de tensão DC corrente pulsada para pressão de 2 torr.



Fonte: Própria

É possível verificar que, para a tensão de 300V a 2 torr, a temperatura aumentou de forma semelhante para ambas as fontes. Contudo, a estabilização da temperatura para a fonte DC corrente pulsada foi atingida a 55 minutos com temperatura de 340°C enquanto que, para a fonte DC corrente contínua a estabilização da temperatura ocorreu a 50 minutos de tratamento a 350°C.

Já para a tensão de 400V em 2 torr de pressão, diferente do que foi observada na tensão de 300V, a elevação da temperatura foi abrupta até atingir sua estabilização para ambas as fontes. Notou-se que para a fonte DC corrente pulsada a temperatura de estabilização se deu num patamar 500°C em 30 minutos de tratamento enquanto que para DC corrente contínua este patamar alcançou 550°C a 35 minutos de tratamento.

Diferente do que ocorreu para a pressão de 1 torr, tanto o tempo quanto a temperatura de estabilização foram influenciadas pela fonte e tensão aplicada para a pressão de 2 torr. A maior tensão atingiu a temperatura de estabilização a um tempo de tratamento menor, alcançando maiores temperaturas máximo quando comprado com a tensão menor.

Também, a fonte DC corrente contínua atingiu temperaturas maiores de tratamento se comparada à fonte DC pulsada. Credita-se isto ao fato de que, na fonte de tensão DC corrente contínua a densidade de corrente é diretamente proporcional à voltagem, ou seja, elevando a voltagem eleva-se a densidade de corrente e conseqüentemente a potência. Com isto espécies dentro do plasma são geradas com maior energia cinética e ao atingirem as amostras parte desta energia se transforma em energia térmica mais elevada. Já para a fonte de tensão DC corrente pulsada, como já comentada neste trabalho, é um sistema de chaveamento transistorizado com alta voltagem e baixa corrente, gerando faixa de potência menor e conseqüentemente espécies com menor energia cinética. Assim, ao atingirem as amostras, parte da energia das espécies se transforma em energia térmica, menor para a fonte de tensão DC corrente pulsada se comparada DC corrente contínua.

A diferença no comportamento de estabilização dos parâmetros de tempo e temperatura de estabilização da amostra a diferentes pressões podem ser explicadas pela densidade de espécies no plasma. Para pressões maiores, a densidade de espécie no plasma é maior com menor caminho livre das espécies.

Para menores voltagens (300V), a energia das espécies é menor e, portanto, o tempo de estabilização da temperatura é maior para pressões maiores, com temperatura ligeiramente menor para a pressão de 2 torr comparado à pressão de 1 torr. Neste caso, devido à baixa energia das espécies, o menor caminho livre médio das espécies a 2 torr impede que estas atinjam com maior facilidade a amostra, e a transferência de energia de uma espécie a outra é reduzida, fazendo com que se necessite de mais tempo para estabilizar o sistema a uma temperatura ligeiramente inferior.

Já para altas tensões (400V), a energia das espécies é alta o suficiente para fazer com que estas atinjam a amostra mesmo tendo um menor caminho livre médio devido à maior pressão de tratamento, uma vez que a transferência de energia resultante das colisões dos espécies do plasma são suficientes para acelerá-los até a amostra. Assim, para a tensão de 400V, o comportamento observado a 2 torr foi contrário ao observado a 1 torr, ou seja, conseguiu-se atingir temperaturas maiores com menor tempo de estabilização para a maior pressão mesmo tendo um menor caminho livre das espécies no plasma conforme ilustra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Comportamento da temperatura nas tensões 300V e 400V.

Voltagem	DC corrente contínua				DC corrente pulsada			
	1 torr		2 torr		1 torr		2 torr	
	T(°C)	t (min)	T(°C)	t (min)	T(°C)	t (min)	T(°C)	t (min)
300V	356	45	345	55	349	55	320	60
400V	450	48	555	50	446	45	500	50

Fonte: Própria

Isto corrobora com o que foi apresentado na revisão bibliográfica. Queiroz (2014) comenta que, com a elevação da pressão em um meio plasmático, a temperatura aumenta com mais facilidade devido a um número maior de colisões pela redução do livre caminho médio entre as partículas energéticas. Mas conforme observado neste trabalho, este comportamento é muito dependente da voltagem aplicada no sistema.

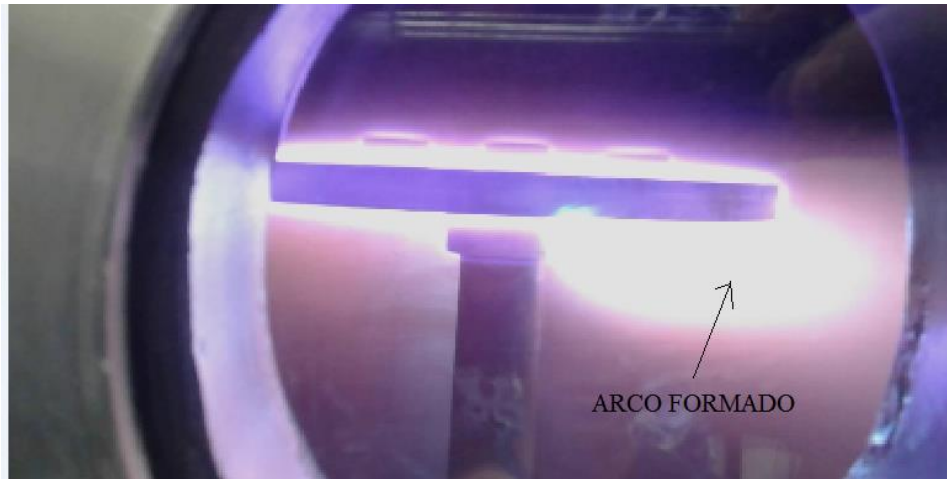
## 5.2 Análises das Fonte de Tensão DC Corrente Contínua e DC Corrente Pulsada

Durante o comissionamento do sistema, foi verificado o efeito do tipo de aplicação da tensão na camada formada do aço P20. As fontes utilizadas foram: fonte de tensão DC corrente contínua e DC corrente pulsada.

No regime de plasma utilizando a fonte DC corrente contínua, a etapa de sputtering foi realizado com gás argônio no tempo de 30 minutos a uma pressão de 1 torr, e o tratamento foi realizado com o gás de mistura nitrogênio e hidrogênio na proporção 80/20 com pressão de trabalho 3,2 torr em 4 horas de trabalho a uma temperatura 450°C.

Durante o tratamento, observou aberturas de arcos à medida que se elevou a tensão a 500V, o que pode ser verificado na Figura 5.8. Portanto, para a realização do tratamento utilizando a fonte DC corrente contínua, houve a necessidade de se ajustar a tensão a 400V para que tal efeito (abertura de arco) cessasse. Este comportamento determina a instabilidade do sistema utilizando este tipo de fonte de tensão.

Figura 5.8 Formação de arco em tratamento com fonte DC corrente contínua.



Fonte: Própria

Tal efeito vem a corroborar com o relato de Bermudez (1999), o qual afirma que fontes de tensão DC corrente contínua favorecem a formação de arcos no plasma quando é aplicada tensão muito alta.

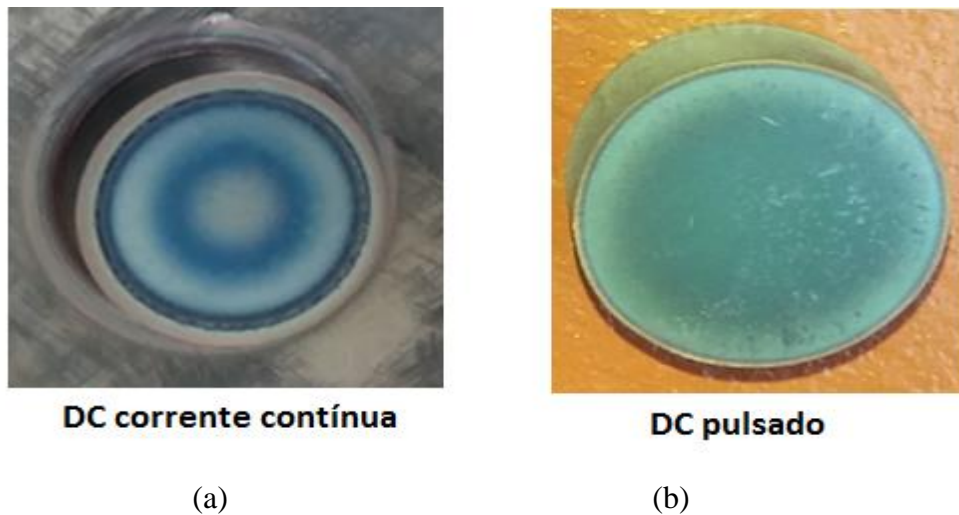
No tratamento utilizando fonte de tensão DC corrente pulsada, a etapa de sputtering foi realizado com gás argônio no tempo de 30 minutos a uma pressão de 1 torr, e o tratamento foi realizado com o gás de mistura nitrogênio e hidrogênio na proporção 80/20 com pressão de trabalho 3,2 torr em 4 horas de trabalho com temperatura de 450°C.

Deve-se salientar que, ao utilizar este tipo de fonte de aplicação de tensão, não foi observado a abertura de arcos, mesmo a tensão de 500V. Isto mostra uma maior estabilidade do sistema e uma maior versatilidade dos parâmetros ao utilizar este tipo de fonte.

Após a realização de ambos os tratamentos, deixou-se as amostra por um período necessário para seu resfriamento dentro do reator fechado. Após o período de resfriamento, o reator foi aberto e as amostras foram inspecionadas macroscopicamente (visualmente).

As análises visuais (Figura 5.9) das amostras revelaram a produção de uma superfície não uniforme para o tratamento realizado utilizando fonte DC corrente contínua. Conforme relatado por Alves Jr. (2001), peça com coloração superficial variante da periferia ao centro indica o fenômeno de efeito de borda, que é ocasionado pela competição existente entre o sputtering e deposição durante o processo devido às alterações no campo elétrico em cantos e arestas.

Figura 5.9 Imagem da amostra tratadas (a) em regime de plasma DC corrente contínua e (b) em regime de plasma DC corrente pulsada.

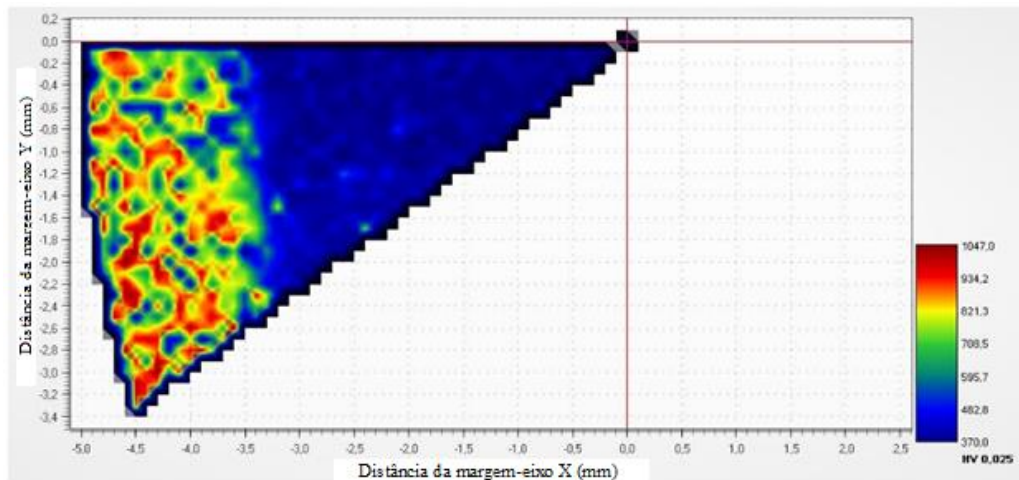


Fonte: Própria

A análise visual da amostra tratada utilizando fonte DC pulsada revelou a produção de uma superfície mais uniforme embora ainda se observe nas extremidades uma diferença de coloração. Cordeiro (2010) comenta que em tratamento de plasma a geometria da peça (principalmente as que têm quinas vivas) influencia na geração do efeito de borda devido sua influência na distribuição de campo elétrico.

O efeito de borda se caracteriza por regiões que se apresentam sem nenhum tratamento ou pouca camada formada, não alcançando a dureza desejada num processo de nitretação a plasma, o que pode ser observada na Figura 5.10. A região azul do mapa tem durezas variando entre 370HV até 590HV, a região verde apresenta dureza entre 590HV e 800HV, enquanto que a região vermelha apresenta dureza entre 800HV e 1047HV. Este tipo de camada formada, então, é não-uniforme, não sendo adequada para aplicações em serviço, devido apresentar estruturas irregulares ao longo da superfície tratada, as quais reagirão de forma diferenciada em cada região quando submetidas a solicitações em serviço.

Figura 5.10 Imagem da dureza superficial da amostra aço P-20 com efeito de borda



Fonte: Própria

A Figura 5.10, obtida através da análise da amostra tratada com a fonte DC corrente contínua, deixa evidente a influência do efeito de borda na dureza do material. Observa-se uma dureza intensa na borda, e baixa dureza no centro da peça.

Para tratamentos de nitretação a plasma, o sistema de potência é quem define suas características como a descarga luminescente. É ela quem estabelece a polarização entre a peça e o anodo (paredes da câmara) (BERMUDEZ, 1999).

Sistema de tensão DC corrente contínua, conforme apresentado por Miola (2000), possui também densidade de corrente contínua. Porém, este é um sistema desfavorável em peças com furos ou geometria complexas, pois, para penetrar os furos ou tratar peças com geometria complexas, era necessário o trabalho em faixa de potência maior, fazendo com que se formam arcos e superaquecimento localizados. Sistema de tensão DC corrente pulsado é um sistema de chaveamento transistorizado que utiliza frequência entre 1000 e 10000Hz. Estes pulsos geram um alto nível de energia no plasma, com alta voltagem e baixa corrente (BERMUDEZ, 1999). Com estas características, a formação de arcos e catodo oco é eliminada em peças com furos e geometria complexa.

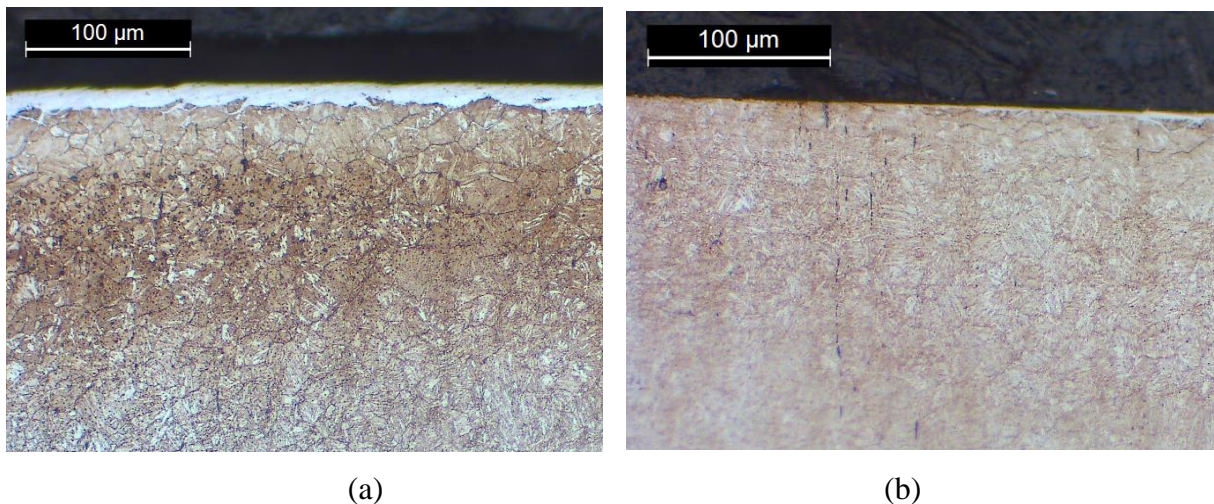
### 5.3 Tratamento de Nitretação

#### 5.3.1 Microscopia Ótica

A microestrutura das amostras com a fonte DC corrente contínua e DC corrente pulsada para os tratamentos de nitretação iônica a plasma realizados nas condições apresentadas na Tabela 4.3 estão apresentadas nas Figuras de 5.11 a 5.14.

Conforme observado na Figura 5.11, para a amostra 1A, que foi submetida a pulverização catódica em 1 estágio e tratamento de quatro horas com uma temperatura de 450°C utilizando uma fonte de tensão DC corrente contínua, pode ser observado a formação de uma camada nitretada irregular, sendo possível observar de forma clara a formação da camada branca na região central e uma camada irregular na extremidade.

Figura 5.11 Metalografia da camada tratada da amostra 1A: (a) região central (b) extremidade



Fonte: Própria

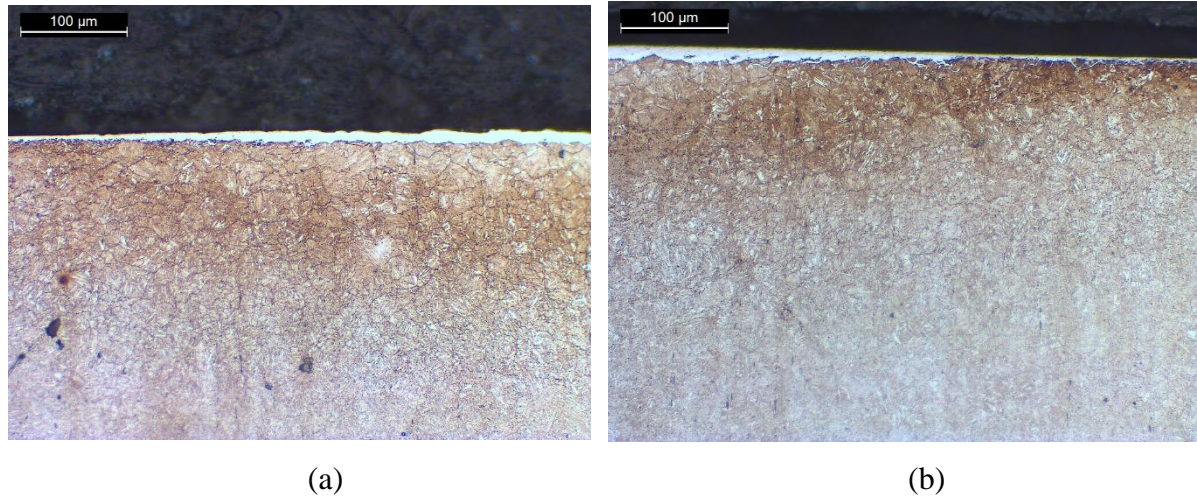
Como já comentado neste trabalho e em literatura, tratamento de plasma em regime de tensão DC corrente contínuo não é recomendado para tratamento de nitretação, pois ocorre a possibilidade da formação de arcos ocasionados por alta densidade de corrente em pontos localizados na superfície impedindo assim uma nitretação homogênea. Também, a possível formação de óxidos encontrados em peças metálicas faz com que ocorram sombras de camadas passivadoras que dificultam a difusão do nitrogênio.

Na Figura 5.12 é apresentada a micrografia da amostra 1B, que foi tratada com a pulverização catódica em 2 estágios e tratamento de quatro horas com uma temperatura de 450°C utilizando uma fonte de tensão DC corrente contínua. Pode ser observada a formação da camada de composto (camada branca) seguida por uma camada de difusão. Porém esta formação de camada não se deu de maneira uniforme. Observa-se de forma bem nítida, na Figura 5.12(b), a interrupção na formação da camada branca. Como neste tratamento ainda se



deu em regime de plasma utilizando fonte de tensão DC corrente contínua, a pulverização catódica realizada em 2 estágio, ainda que permitiu a formação de camada branca mais espessa que a amostra 1A, não proporcionou a homogeneidade da camada, e vem a corroborar com a literatura que este regime não é adequado a processo de nitretação.

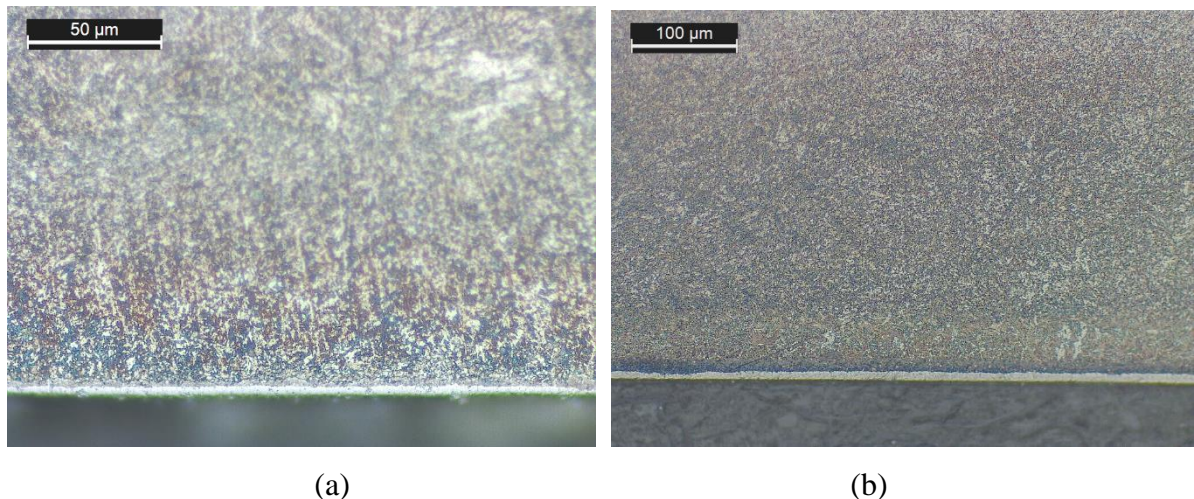
Figura 5.12 Metalografia da camada tratada da amostra 1B: (a) região central (b) extremidade



Fonte: Própria

Para a amostra 2A (Figura 5.13), que sofreu pulverização catódica em 1 estágio e tratamento de quatro horas com uma temperatura de 500°C utilizando uma fonte de tensão DC corrente pulsada, pode ser observada a formação da camada de camada branca com espessura entre 5,627 µm e 7,015 µm seguida de camada de difusão.

Figura 5.13 Metalografia da camada tratada da amostra 2A: (a) região central (b) extremidade.



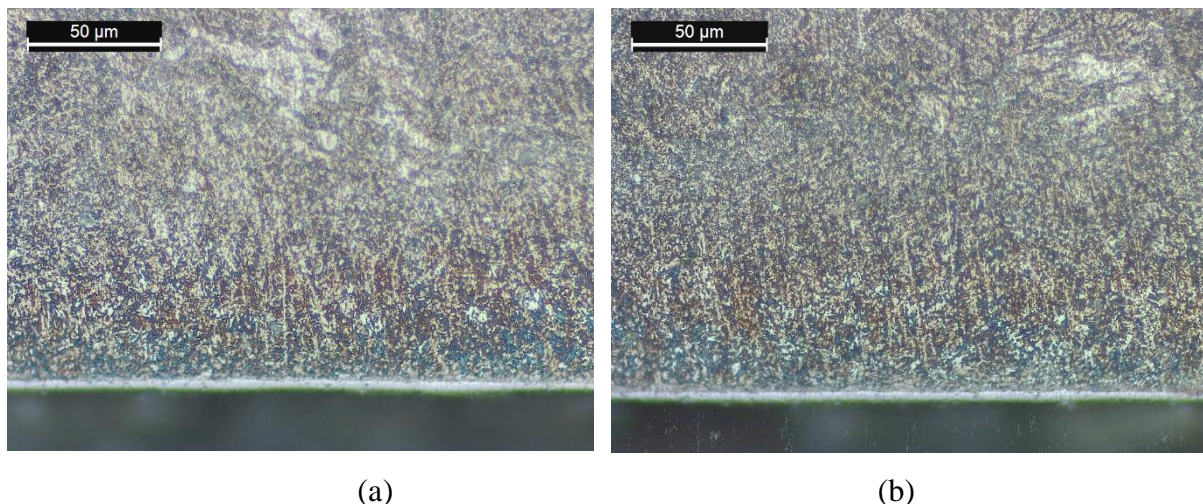
Fonte: Própria

Para a amostra 2A, a camada branca se formou em toda a extensão da superfície. É relatado na literatura que, peças com geometria complexas e/ou com quinas vivas podem ser submetidas a possíveis densidades de correntes nesta região, impedindo a difusão do nitrogênio, o que não foi observado nestas amostras.

Também, é possível evitar o efeito nocivo dos cantos vivos simplesmente controlando o pulso da tensão aplicada. Conforme relatado por Cordeiro (2010), o pulso é controlado pela frequência. Plasma com alta frequência produz pulso de curta duração fazendo com que os números de colisões no gás sejam menores e menos energéticas, devido as espécies serem aceleradas pelo potencial em um intervalo curto de tempo. Plasma a baixa frequência permite a ocorrência de um grande número de colisões energética em cada pulso, podendo aumentar o grau de ionização do plasma.

Para a amostra 2B (Figura 5.14), que foi submetida a pulverização catódica em 2 estágios e tratamento de quatro horas com uma temperatura de 500°C utilizando uma fonte de tensão DC corrente pulsada, pode ser observada a formação da camada de camada branca com espessura entre 12,560  $\mu\text{m}$  e 13,502  $\mu\text{m}$  seguida de camada de difusão. A camada branca se formou em toda a extensão da superfície.

Figura 5.14 Metalografia da camada tratada da amostra 2B: (a) região central (b) extremidade



Fonte: Própria

Na dissertação de mestrado de Cordeiro (2010), o qual realizou tratamento de nitretação iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis duplex, foi observado que diferentes técnicas de tratamento a plasma (DC corrente contínua e DC corrente pulsado) também influência na espessura da camada formada. Observou-se que a técnica mais promissora, ou

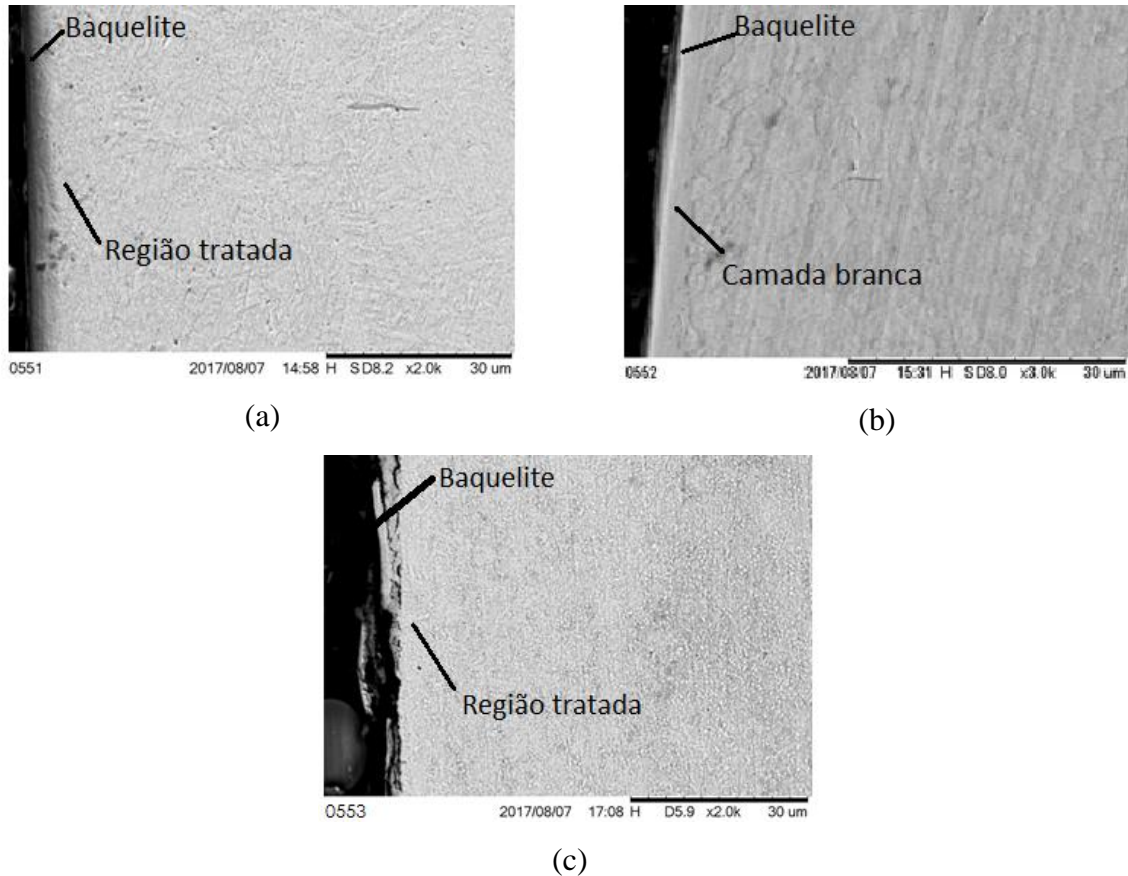
seja, que apresentou camadas formadas com espessura de 10  $\mu\text{m}$ , foi aquela realizada utilizando fonte de tensão DC corrente pulsada.

Assim, deve-se destacar que o tratamento realizado com fonte de tensão DC corrente pulsada com 2 estágios de sputtering produz maior uniformidade e espessura da camada formada. Então, é de suma importância entender e definir corretamente os parâmetros de tratamento em plasma.

### 5.3.2 Análise da Camada Branca

Através das análises das micrográficas obtidas através do Microscópio Eletrônicas de Varredura (MEV), foi possível verificar alterações superficiais significativas para as amostras tratadas sob as condições apresentadas na Tabela 4.3. Na Figura de 5.15 está apresentada as micrografias da camada branca formada na região central e extremidade da amostra 1A.

Figura 5.15 Metalografia da amostra 1A via MEV da camada formada (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita

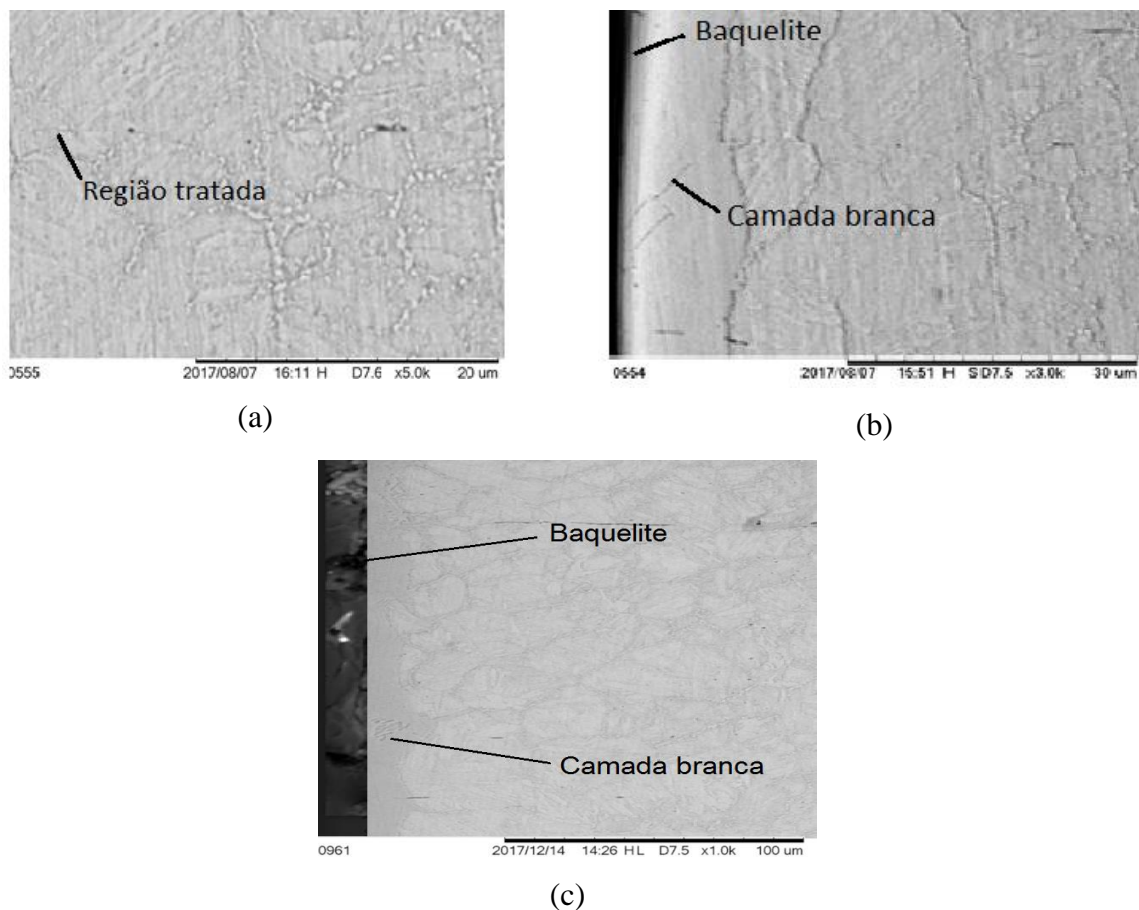


Fonte: Própria

Para a amostra 1A (Figura 5.15), a análise micrográfica revelou a não uniformidade da formação da camada branca entre a região central e extremidades da amostra. Observou-se a formação da camada branca em algumas regiões centrais da amostra e na extremidade direita, a qual se apresentou quebradiça.

Para a amostra 1B (Figura 5.16), a análise micrográfica revelou novamente a não uniformidade da formação de camada branca entre a região central e extremidades. Observa-se a formação de uma camada branca com trincas na extremidade direita. Na extremidade esquerda observa-se a zona de difusão, com os nitretos formados no contorno de grão.

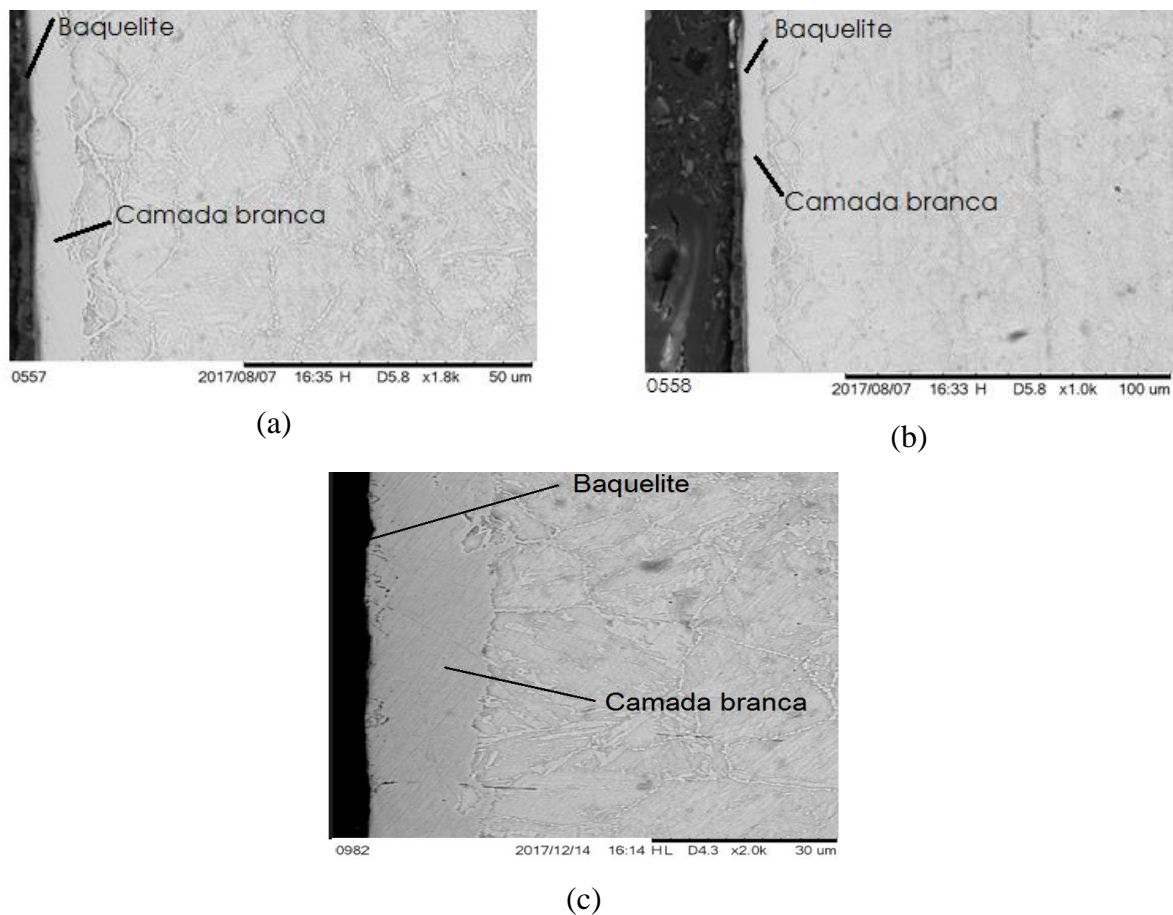
Figura 5.16 Metalografia da amostra 1B via MEV da camada formada (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita.



Fonte: Própria

Para a amostra 2A (Figura 5.17), a análise micrográfica revelou a formação da camada branca nas extremidades e região central da amostra de maneira uniforme.

Figura 5.17 Metalografia da amostra 2A via MEV da camada formada (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita



Fonte: Própria

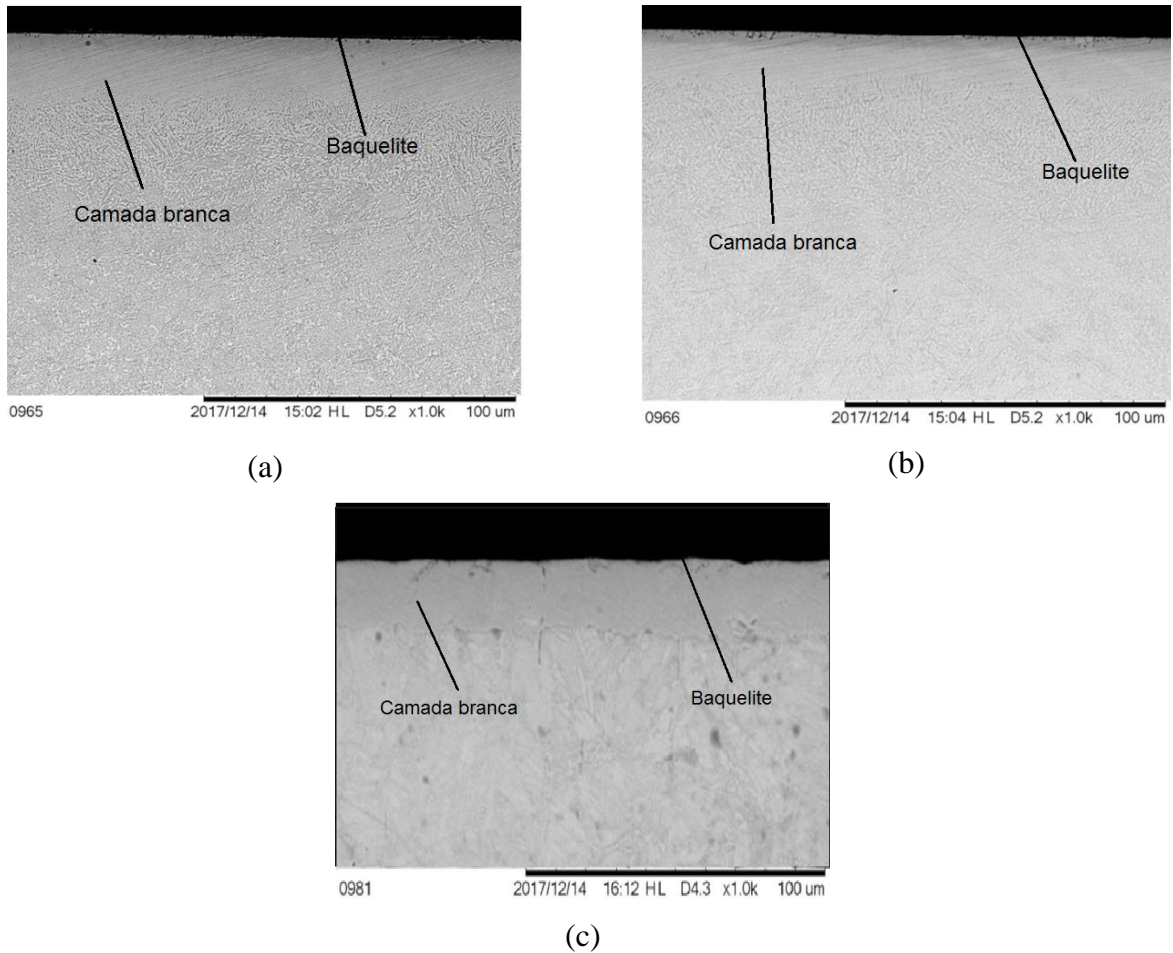
Conforme apresentado na Tabela 5.3, para a amostra 2B, observou-se a formação de uma camada branca de maior espessura, uniforme em toda a extensão da superfície tratada, ilustrado na Figura 5.18, demonstrando a efetividade do tratamento nas condições em que a peça foi submetida.

Tabela 5.3 Espessura da camada branca formada nas amostras tratadas

Amostra	Espessura Camada Branca
1A	4,100 µm a 15 µm
1B	10,426µm a 11,489 µm
2A	5,027 µm a 7,163 µm
2B	9,205 µm a 10,025 µm

Fonte: Própria

Figura 5.18 Metalografia da amostra 2B via MEV da camada formada (a) extremidade esquerda (b) centro (c) extremidade direita.



Fonte: Própria

É possível notar a uniformidade da camada branca conforme se alterou o processo de tratamento de nitretação. De acordo com Costa e Silva et al. (2010), a camada de composto (branca) geralmente se forma com espessuras inferiores a  $25\mu\text{m}$ , apresenta boa resistência ao engripamento, reduz o coeficiente de atrito, melhora a resistência a fadiga em ambientes corrosivos e à corrosão.

Camada branca ou camada de compostos são termos utilizados para denominar a camada mais superficial formada pelos nitretos de ferro ou austenita expandida. Essa região, em análise metalográfica, se apresenta branca por não reagir com o reagente químico. Ela é composta por 2 tipos de nitreto: o *Épsilon* e o *Gama Linha*. O primeiro possui teor de nitrogênio superior a 8% e é frágil. O segundo, teor entre 5,9 e 6,5% em peso de nitrogênio e é dúctil (VENDRAMIM, 2017).

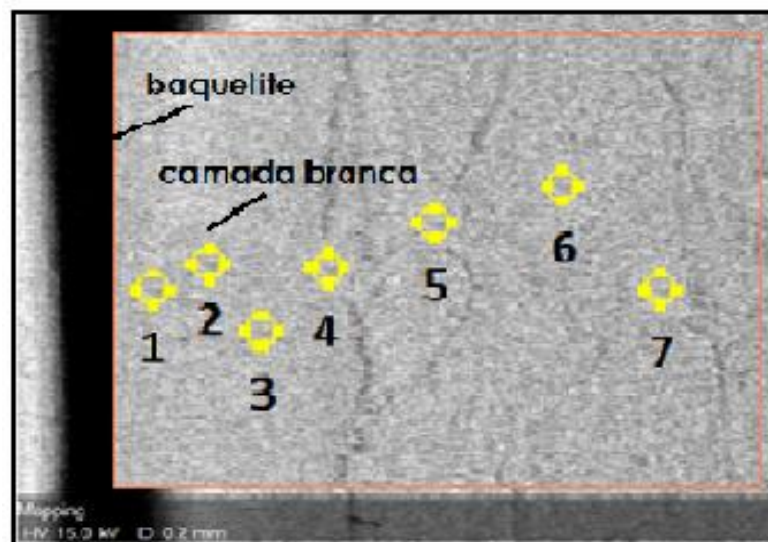
A camada de difusão, abaixo da camada branca, é constituída de nitretos do tipo Gama Linha e nitrogênio dissolvido na matriz. Possui boa resistência a fadiga (VENDRAMIM, 2017).

O fator dominante na absorção do nitrogênio está associado ao método de tratamento (DC corrente contínua e DC corrente pulsado) e com o processo de pulverização catódica. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar-se com os átomos de nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximos à superfície da peça, produzindo nitretos de ferro instáveis (FeN). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N. O nitrogênio que é liberado deste processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a zona de difusão. A camada branca é frágil e rica em nitrogênio (ALVES JR, 2001).

### 5.3.3 Difusão Nitrogênio EDS

Foram medidas, via MEV/EDS, uma análise qualitativa da composição de nitrogênio, em %p, nas camadas formadas para todos os tratamentos termoquímicos realizados, e os pontos de análise estão exemplificadas na Figura 5.19. Os pontos de medição (no total de sete), foram feitos da parte mais externa da camada formada (ponto 1) até próxima do substrato da amostra (conforme ponto 7).

Figura 5.19 Exemplificação do método utilizado para a composição química da camada formada.



Fonte: Própria

Vale ressaltar que esta análise é qualitativa e é importante para observar a difusão do nitrogênio ao longo das camadas formada, mas não determina quantitativamente o teor do elemento nos pontos analisados.

É possível notar a efetividade dos tratamentos realizados, pois a porcentagem em peso do elemento medido na camada revelou a difusividade do nitrogênio nas amostras. A porcentagem de nitrogênio na superfície da amostra é maior, e cai com a profundidade conforme se aproxima do substrato. As Tabelas 5.4 a 5.7 apresentam os valores da difusividade do nitrogênio nas amostras.

Tabela 5.4 Composição química das camadas formadas na amostra 1A.

PONTO	Wt% de nitrogênio Extremidade direita	Wt% de nitrogênio Centro	Wt% de nitrogênio Extremidade esquerda
1	18,01	12,05	15,67
2	17,60	11,24	14,23
3	15,05	10,05	13,69
4	13,23	9,80	10,31
5	12,04	6,23	11,02
6	9,05	4,16	9,60
7	9,15	3,04	6,67

Fonte: Própria

Tabela 5.5 Composição química das camadas formadas na amostra 1B.

PONTO	Wt% de nitrogênio Extremidade direita	Wt% de nitrogênio Centro	Wt% de nitrogênio Extremidade esquerda
1	16,69	14,20	15,02
2	18,35	13,30	16,10
3	18,13	12,02	13,05
4	14,24	10,19	12,98
5	6,19	8,00	7,21
6	4,93	5,60	6,32
7	4,82	4,90	5,14

Fonte: Própria



Tabela 5.6 Composição química das camadas formadas na amostra 2A.

PONTO	Wt% de nitrogênio Extremidade direita	Wt% de nitrogênio Centro	Wt% de nitrogênio Extremidade esquerda
1	17,65	20,50	18,30
2	17,70	18,60	17,62
3	14,07	16,53	16,50
4	11,30	11,05	12,63
5	8,46	12,01	9,63
6	6,69	8,10	7,01
7	6,90	6,02	4,18

Fonte: Própria

Tabela 5.7 Composição química das camadas formadas na amostra 2B.

PONTO	Wt% de nitrogênio Extremidade direita	Wt% de nitrogênio Centro	Wt% de nitrogênio Extremidade esquerda
1	26,30	25,06	23,69
2	24,11	23,83	20,56
3	21,12	20,16	19,86
4	18,36	23,09	18,63
5	14,31	19,10	15,06
6	9,05	15,97	12,52
7	9,15	14,78	13,23

Fonte: Própria

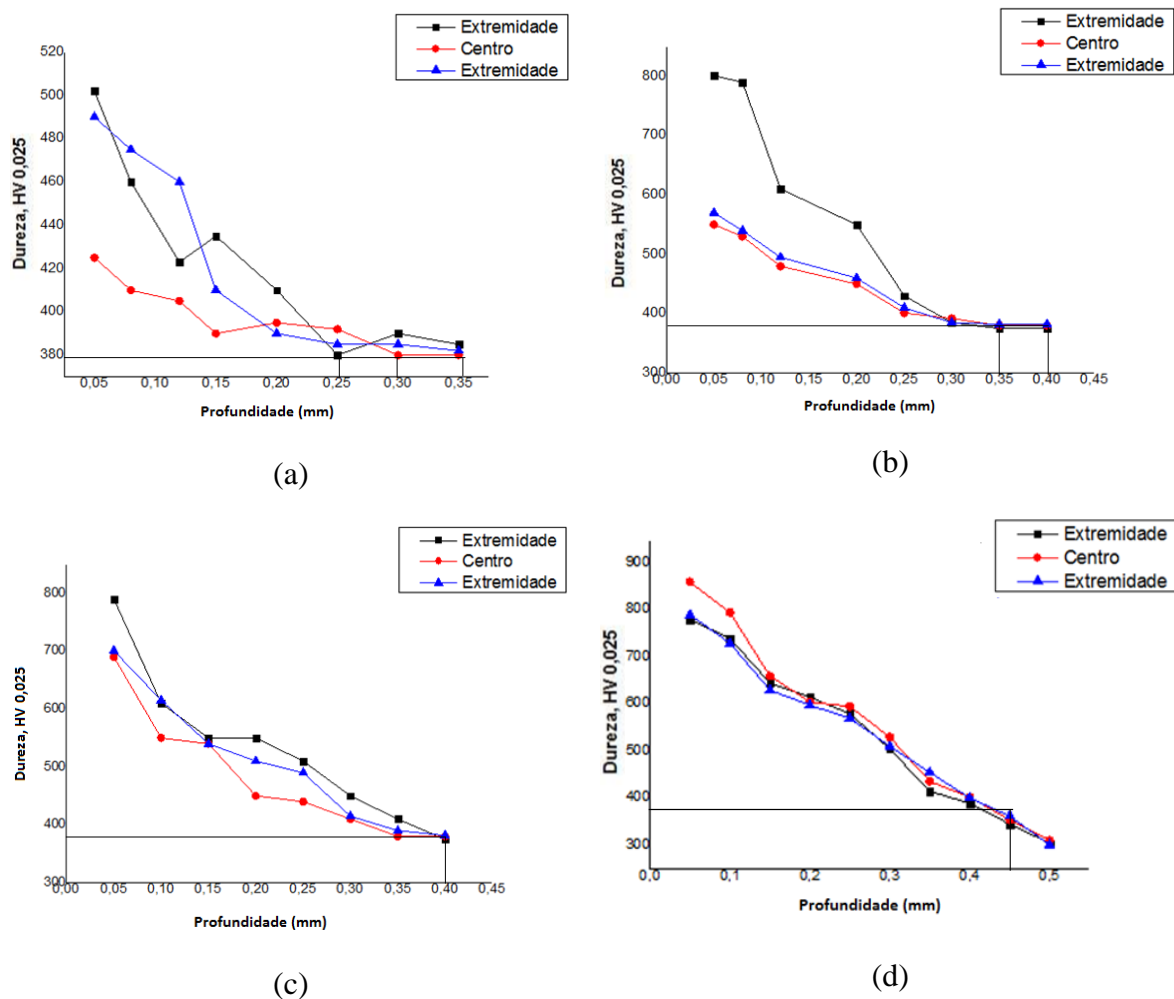
Pode-se notar que nas 4 amostras ocorreu a difusão do nitrogênio na superfície da peça tratada, mesmo nas regiões em que, pela metalografia, não se verificou a formação da camada branca, demonstrando que toda a região foi tratada. Porém, nas amostras 1A e 1B a formação da camada foi irregular. Quando analisa-se a porcentagem da difusão do nitrogênio na camada de composto em direção a camada de difusão, ocorre um decréscimo da porcentagem de nitrogênio presente. Observa-se também que a maior porcentagem de nitrogênio é observada para a amostra 2B. Deve-se destacar que esta amostra foi tratada com fonte DC corrente pulsada e duplo estágio de sputtering.

Esta condição propicia maior difusibilidade do nitrogênio, favorecendo a formação e uniformidade da camada formada.

### 5.3.4 Perfil de Dureza

Nas amostras tratadas, foram realizadas medidas de microdureza Vickers para obter o perfil de dureza do centro e extremidade das amostras tratadas e, assim, o valor efetivo da profundidade da camada formada (nitretação) em cada região analisada. Vale ressaltar que outra técnica, como a microscopia, é utilizada para observar a formação de camada nitretada, porém sem um valor exato de espessura devido ao gradiente de coloração da camada de difusão, o qual não permite determinar com exatidão seu termino. Este estudo foi realizado, observado e discutido em Lopes (2015). A Figura 5.20 apresenta o perfil de microdureza das amostras tratadas.

Figura 5.20 Perfil de dureza para as amostras (a) 1A, (b) 1B, (c) 2A e (d) 2B



Fonte: Própria

Observa-se que a dureza decresce ao longo da profundidade para todas as amostras. Isto corrobora com os resultados obtidos por EDS nas amostras, que indicou o decaimento da porcentagem em peso do nitrogênio em direção ao substrato. Como a quantidade de átomos de nitrogênio em solução sólida é o grande responsável pelo aumento dessa propriedade, o qual diminui com a espessura da camada formada, a dureza reduz continuamente ao longo da zona de difusão em direção ao metal base.

A dureza superficial de todos os materiais tratados por nitretação iônica apresentaram um aumento expressivo comparado ao material sem tratamento, que apresentou 318 HV, comprovando a efetividade do tratamento de nitretação iônica realizado. Mesmo as amostras 1A e 1B, com camadas formadas não uniformes, apresentaram a formação de camadas nitretadas mais duras que o substrato.

Pode-se verificar que, para a amostra 1A, as maiores durezas se encontram nas extremidades se comparado ao centro da amostra. Isto se deve, possivelmente pela difusividade do teor de nitrogênio em massa que é maior nas extremidades em relação ao centro. Esta amostra, tratada com DC corrente contínua e um estágio de sputtering, foi aquela que apresentou menor dureza dentre todas as amostras tratadas.

Na amostra 1B, pode-se verificar a maior dureza em uma das extremidades. A máxima dureza encontrada na extremidade direita foi de 800HV, a qual cai gradativamente com a profundidade. Esta maior dureza se deve a formação de camada branca mais expressiva nesta região, conforme ilustrado no item de micrografia, em comparação as outras regiões da amostra. O centro e a extremidade esquerda apresentaram dureza máxima de 560HV e 550HV, respectivamente. Deve-se salientar que, conforme verificado na literatura (ALVES JR, 2001), camadas brancas atingem valores de durezas maiores que a camada de difusão. Porém, a dureza da amostra 1B é superior a dureza da amostra 1A, possivelmente determinado pelo duplo estágio de sputtering realizado na amostra 1B.

A amostra 2A apresentou maior dureza se comparada com as amostras 1A e 1B. As pequenas variações de durezas máximas encontradas, de 800HV, 710HV e 702 HV, respectivamente, para as extremidades e centro, ilustram a uniformidade da camada formada. Este resultado corrobora com a metalografia, em que se determinou a formação de uma camada nitretada, composta por camada branca e camada de difusão uniforme, por toda a superfície tratada.

Pode-se verificar que a amostra 2B apresentou dureza mais elevada e mais uniforme se comparadas às outras três amostras. As durezas máximas encontradas, de 870HV, 790HV

e 785HV, respectivamente, para o centro e extremidades, se deu devido a formação de uma camada branca mais espessa e maior difusão do nitrogênio se comparado às outras amostras.

Estes valores se encontram dentro dos valores encontrados em outras literaturas para o material estudado. Conforme observado por Lopes et al. (2016), encontrou-se um valor de dureza máxima na superfície de 780 HV com espessura da camada nitretada de 0,25 mm para o aço P20 nitretado a 4 horas a uma temperatura de 520°C com 25% de H<sub>2</sub> e 75% de N<sub>2</sub>.

Vendramim (2017), em seu informe técnico sobre seleção de materiais para nitretação, relata que a temperatura indica para tratamento de nitretação iônica a plasma para aço P20 é de 500°C a 540°C, alcançando dureza de 750 a 950 HV, enquanto Pinedo (2004) relata dureza máxima de 850 HV para aço P20 nitretado para endurecimento superficial de aços ferramentas.

Observa-se que a espessura da camada nitretada para a amostra 1A é de, 0,25mm e 0,35mm para as extremidades e 0,30mm para o centro, enquanto que a amostra 1B foi de 0,35mm para as extremidades e 0,40mm para o centro. Observa-se, assim, uma maior espessura de camada para a condição em que o sputtering foi realizado em duplo estágio, indicando uma maior efetividade deste procedimento.

A espessura da camada nitretada formada para a amostra 2A foi de 0,40mm para as extremidades e centro, indicando a uniformidade do tratamento, conforme já mencionado na análise metalográfica.

Para a amostra 2B, a espessura da camada atingiu 0,45mm para as extremidades e centro da amostra. Além da uniformidade da camada formada, a maior espessura obtida neste tratamento ilustra e confirma a efetividade do duplo estágio de sputtering e tipo de fonte utilizada no tratamento.

As espessuras das camadas formadas estão apresentadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Espessura de camada nitretada

AMOSTRA	EXTREMIDADE DIREITA ESPESSURA CAMADA	CENTRO ESPESSURA CAMADA	EXTREMIDADE ESQUERDA ESPESSURA CAMADA
1 <sup>a</sup>	0,25	0,30	0,35
1B	0,35	0,35	0,40
2 <sup>a</sup>	0,40	0,40	0,40
2B	0,45	0,45	0,45

Fonte: Própria

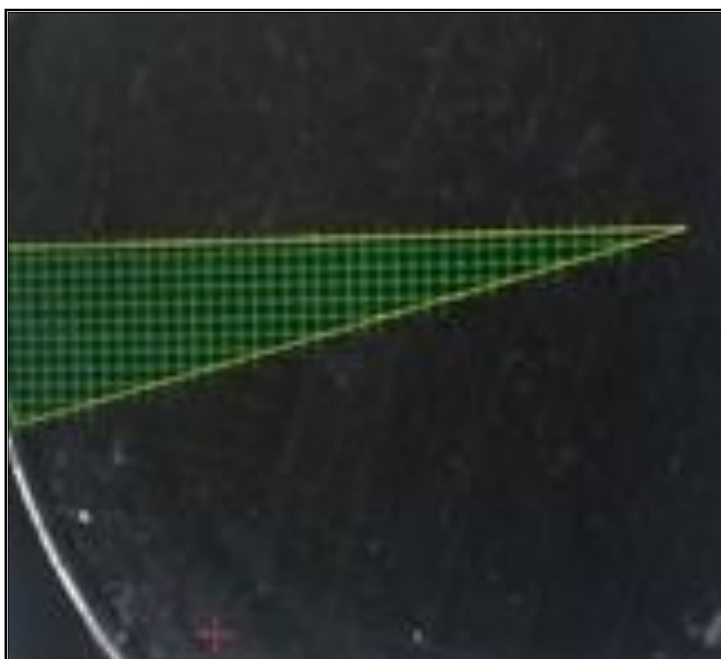
Verifica-se um aumento na dureza do material tratado com duplo estágio de sputtering e maior uniformidade e maior dureza da camada produzida nas amostras tratadas com fonte DC corrente pulsada, o que indica um aumento da difusão do nitrogênio conforme se mudou o regime de tratamento.

Observa-se que as espessuras da camada de nitretação para as amostras 1A e 1B não apresentam uma homogeneidade quanto a espessura entre as regiões do centro e extremidades sendo que a amostra 1A foi a que apresentou menor espessura de camada. As amostras 2A e 2B apresentaram espessuras de camadas homogêneas sendo que a amostra 2B foi a que apresentou maior espessura de camada. Estes dados obtidos vêm a corroborar com a análise metalográfica, pois as amostras 1A e 1B apresentaram camadas não uniformes enquanto que as amostras 2A e 2B suas camadas foram uniformes.

### 5.3.5 Mapa de Dureza

Nas amostras tratadas, foram realizadas medidas de microdureza Vickers superficial para verificação da homogeneidade da dureza obtida na superfície. Vale ressaltar que esta técnica é uma análise quantitativa de uma parte que foi delimitada em forma de pizza da superfície tratada conforme é ilustrada na Figura 5.21.

Figura 5.21 Região delineada da superfície tratada

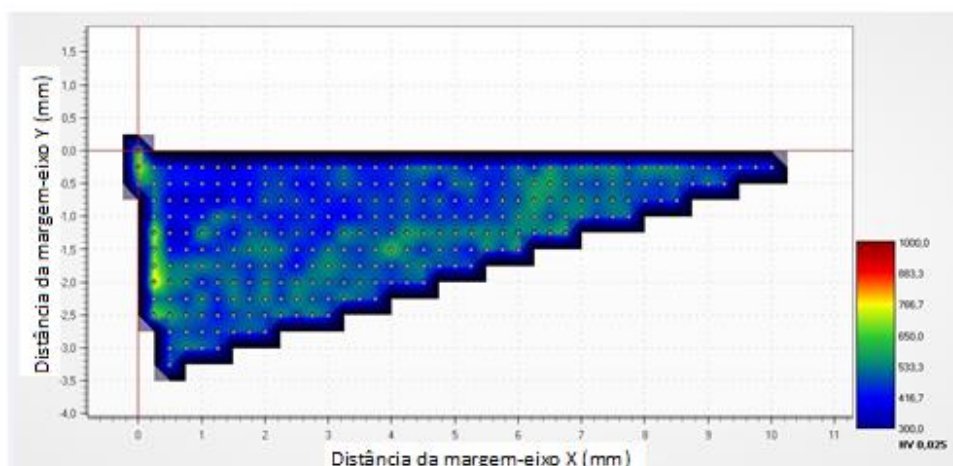


Fonte: Própria

As Figuras 5.22 a 5.25 demonstram os mapas de microdureza superficial obtidos em cada amostra tratada.

Observando o mapa de dureza da amostra 1A (Figura 5.22), é possível ver que a superfície sofreu um aumento de dureza superficial ocasionado pela tratamento visto que a dureza do substrato foi de 318 HV, e a dureza da camada formada está entre 421 HV e 719 HV. Aproximadamente 60% da superfície está com medida variando entre 421 HV e 530 HV, que corresponde a parte azul do mapa, enquanto que 38% aproximadamente da superfície está com medida de dureza variando entre 530HV e 690 HV, que é a parte verde do mapa. Já, 2% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 690 HV e 719 HV, correspondendo a parte vermelha do mapa.

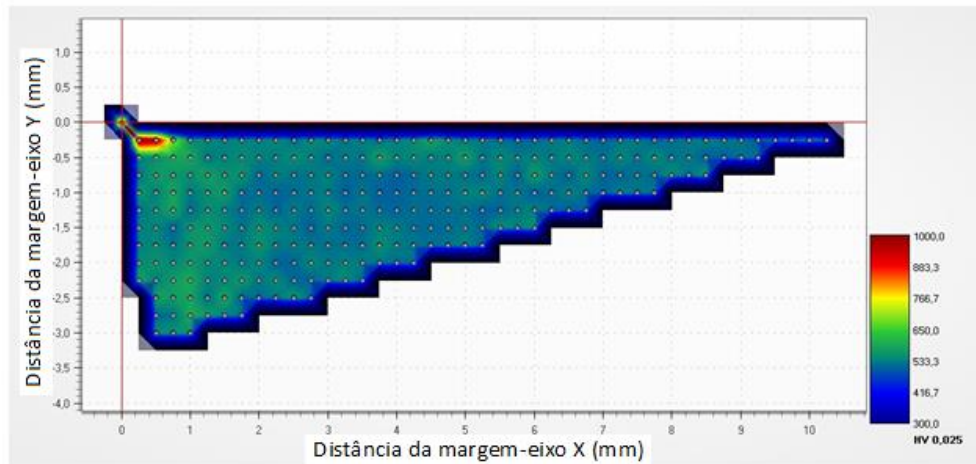
Figura 5.22 Mapa de dureza superficial da amostra 1A



Fonte:Própria

Assim como observado na amostra 1A, na amostra 1B é possível ver que a superfície sofreu um aumento de dureza superficial ocasionado pela tratamento, pois neste tratamento a dureza alcançada ficou entre 519 HV e 759 HV, conforme se observa na Figura 5.23. Aproximadamente 30% da superfície está com medida variando entre 519 HV e 530 HV, que é a parte azul do mapa, enquanto que 69% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 530HV e 690 HV, que é a parte verde do mapa. Já, 1% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 690 HV e 759 HV que é a parte vermelha do mapa.

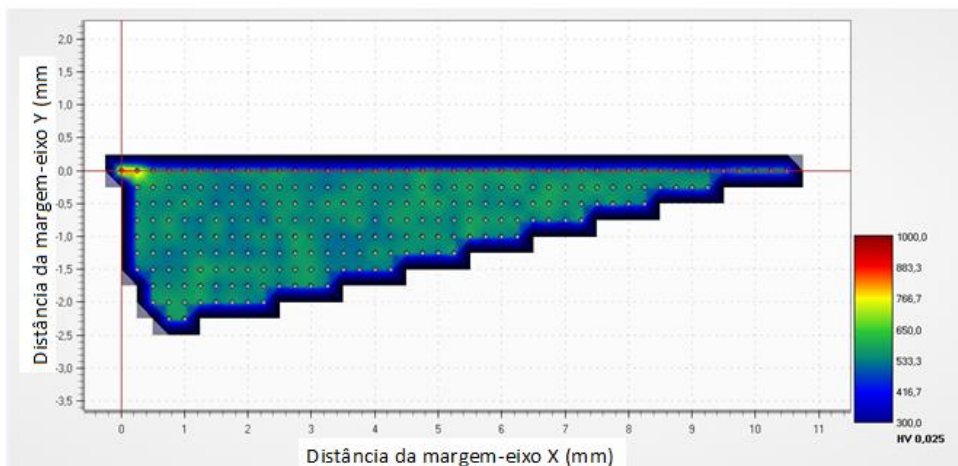
Figura 5.23 Mapa de dureza superficial da amostra 1B



Fonte:Própria

Como observado nas amostras 1A e na amostra 1B, a amostra 2A também sofreu um aumento de dureza superficial ocasionado pela tratamento, pois nesta condição a dureza alcançada ficou entre 530 HV e 873 HV, conforme está ilustrado na Figura 5.24. Aproximadamente 12% da superfície está com medida variando entre 519 HV e 530 HV que é a parte azul do mapa. Já 87% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 530 HV e 690 HV que é a parte verde do mapa, e 1% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 690 HV e 873 HV que é a parte vermelha do mapa.

Figura 5.24 Mapa de dureza superficial da amostra 2A



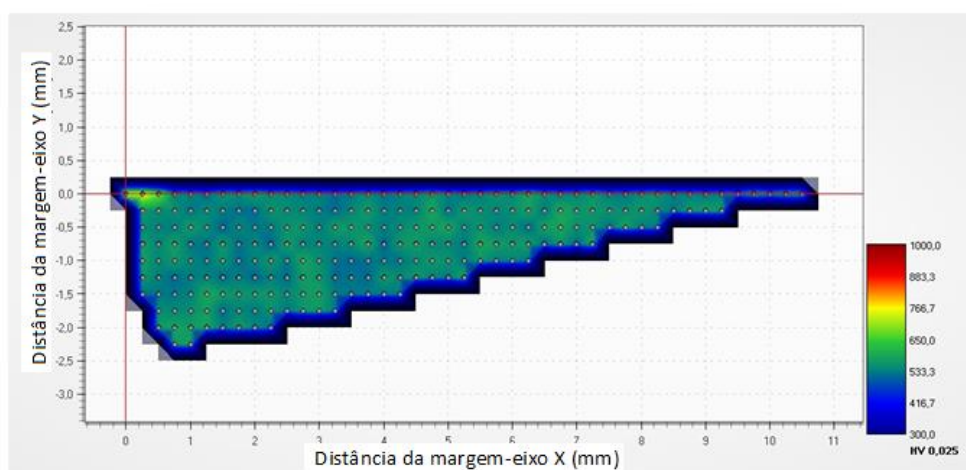
Fonte:Própria

O resultado apresentado nas imagens corroboram com os resultados já obtidos pelo perfil de dureza do gráfico da Figura 5.20, demonstrando a não uniformidade do tratamento.

A de se frisar que o valor máxima da dureza encontrado no perfil de dureza, apresentado no gráfico da Figura 5.20, está acima do valor encontrado em relação ao mapa de dureza. Isto é explicado porque o perfil de dureza faz a medida diretamente na camada, enquanto no mapa, é possível ter a influência do substrato na medida da dureza obtida.

A Figura 5.25 ilustra o mapa de dureza superficial da amostra 2B. Como observado nas amostras 1A, 1B e 2A, a amostra 2B também sofreu um aumento de dureza superficial ocasionado pelo tratamento alcançando dureza entre 525 HV e 912 HV. Aproximadamente 8% da superfície, está com medida variando entre 519 HV e 530 HV que é a parte azul do mapa, enquanto que 91% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 530 HV e 690 HV, que é a parte verde do mapa, e 1% aproximadamente da superfície está com medida variando entre 690 HV e 912 HV, que corresponde a parte vermelha do mapa.

Figura 5.25 Mapa de dureza superficial da amostra 2B



Fonte:Própria

Com base nos resultados obtidos e demonstradas pelas imagens das Figuras 5.22 a 5.25, elas corroboram com os resultados apresentados pelo perfil de dureza do gráfico da Figura 5.20. Na amostra 1A, demonstra-se a não uniformidade do tratamento, mostrando uma maior variação de coloração no mapa de dureza. Na amostra 1B, ainda existe não uniformidade, mais há uma elevação do valor da dureza. Para a amostra 2A, embora ainda exista não uniformidade, esta apresenta uma porcentagem muito menor de variação de coloração em comparação as amostras 1A e 1B, e ainda uma elevação do valor da dureza. Por fim, a amostra 2B apresentou uma homogeneidade de dureza superficial melhor que a amostras 1A, 1B e 2A.



## 6. CONCLUSÃO

O sistema (reator), com base nos testes de comissionamento realizado, se mostrou eficiente quanto ao controle das variáveis como pressão, tensão e temperatura, o que é imprescindível aos tratamentos térmicos. Assim, o equipamento construído apresentou excelente resposta ao tratamento de nitretação realizada nas amostras.

O sputtering realizada em mais de um estágio traz melhora no resultado com relação ao efeito de borda e uniformidade da camada, embora sua efetividade se deu em conjunto com a utilização de uma fonte DC corrente pulsado.

A fonte de tensão DC corrente contínua demonstrou não ser a mais adequada para tratamentos termoquímicos, sendo que a fonte de tensão DC pulsada apresentou resultados mais satisfatórios com relação à uniformidade e dureza da camada formada.

O pico máximo de dureza da amostra foi atingido com tratamento a temperatura 450°C por 4 horas com fonte de tensão DC corrente pulsada.

O tratamento realizado com a fonte de tensão DC corrente contínua apresentou camadas tratadas não uniformes enquanto que a fonte de tensão DC corrente pulsada apresentou camadas homogêneas com formação de camadas de composto (camada branca) e camada de difusão, com maior espessura, maior dureza e maior uniformidade.

## 7. REFERÊNCIAS

ALVES JR, C. RODRIGUES, J. A. Nitretação de aços assistidas por plasma (variabilidade de uso para indústrias nacionais). *Metalurgia ABM*, v. 47, n. 398, p. 354-355, 1991.

ALVES JUNIOR, C. RODRIGUES J. A. MARTINELLI, A. E. The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers. *Surface and Coatings Technology*, v. 122, n. 2-3, p. 112-117, 1999.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. 1 ed. Natal: EDUFRN, 2001.

ALVES JUNIOR, C. Tratamento termoquímico auxiliado por plasma. In: FREIRE JUNIOR, F. L. *Engenharia de Superfície*. Rio de Janeiro: Epistemia Comunicação. 2012. p.49-53.

ASSIS, A. S. Inertização do Lixo Tóxico com a Tecnologia de Plasma. In: Congresso de Ciências Militares: Operações Militares e Meio Ambiente, 1., 2008, Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro: EsAO, 2008, p. 1-3.

BARBIERE, F.C. Modificações de propriedades superficiais de liga Ti6Al4V por processo de nitretação a plasma. 2001. 174f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

BASSO. R. L. O. Efeito do Carbono no Processo de Nitrocarburação com Plasma Pulsado da Liga Metálica AISI H13. 2007. 147f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BAUMGARTEN, J. F. Cementação sólida empregando granulado elaborado a partir de carvão vegetal reciclado e ativador de CaCO<sub>3</sub> ecologicamente correto. 2003. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2003.

BENISHCH, J. TYCZKOWSKI, J. GAZICKI, M. PELA, I. HOLLÄNDER, A. LEDZION, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. *Surface and Coating Technology*, v. 98, n. 1-3, p. 872-874, 1998.

BERMUDEZ, N.E.C. Nitretação Por Plasma Contínuo e Pulsado dos Aços DIN X50 CrVMo 51 e DIN 34 CrAlNi 7. 1999. 234f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

BESSELER, E. Construção e caracterização de um reator indutivo – icp para corrosão de materiais. 2008. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BINDER, C; BENDO, T.; HAMMES, G.; KLEIN, A. N.; MELLO, J. D. B, Effect of Nature of Nitride Phases on Sliding Wear of Plasma Nitrided Sintered Iron, *Wear*. v.332–333, p. 995–1005, 2015.

BORGES A.S.; HENNECKE B.E. Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. *Surface and Coatings Technology*, v. 123, p. 112-121, 2006.

BÔRTOLI, E. B.; RIBEIRO JUNIOR, A. F. Influência do Tempo de Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste de Camadas de Austenita Expandida Formadas em Aço Inoxidável AISI 316L. In: *Workshop de Ciência e Tecnologia em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Propemm, II*, 2012, Vitória, Anais... 2012. p. 1-6.

BOYER, H.E. Case hardening of steel. Ohio: ASM International, 1987.

CARPENTER, L.G. *Vacuum Technology: an introduction*. 2 ed., New York: American Elsevier Publishing Co / A. Hilger, 1983. 118p.

CHAPMAN, B. N. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. 6 ed.. New York: John Wiley e Sons, 1980. p. 590.

CHIAVERINI, V. Tratamento térmico das ligas metálicas. 2 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

COLLISON, W. Z.; NI, T. Q.; BARNES, M. S. Studies of the low-pressure inductively-coupled plasma etching for a larger area wafer using plasma modeling and Langmuir probe. J. Vac. Sci. Technol. A., v. 16, n. 1, p. 100-107, 1998

CONRADS, H. SCHIMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. Plasma Sources Science and Technology, v.9, n.4, p.441, 2000.

CORDEIRO, R. C. Nitretação iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis duplex. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

COSTA E SILVA, A. L. V., MEI, P. R. Aços e ligas especiais, 3 ed., São Paulo: Blucher, 2010.

CZERWINSKI, F. Thermochemical Treatment of Metals. Ontario: Intech Open, 2012.

DAMBROZ, P.E. Influência dos Parâmetros de Nitrocementação a Plasma na Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22, 2016, Natal. Anais..., 2016, p. 7078-7091.

DELTON, R.O. Wear enhancement of large automotive stamping dies by ion nitriding. In: International Congress on Heat treatment of Materials, 6<sup>th</sup>, 1988, Chicago. Proceedings... Chicago: Heat Treatments Society, 1988. p. 361-368.

DRESSLER, S. Plasma parameter control for industrial situations the role of hot wall plasma nitriding furnaces. In: International conference on ion nitriding/carburizing, 2<sup>nd</sup>, 1989, Cincinnati, Ohio. Proceeding Materials Park,... , 1989. p 183-193.

DUARTE, D.A. SAGÁS, J.C. JUNIOR, A.S. Nitretação a plasma em aço ferramenta. *Novos Saberes*, v.2, n.2, p.15-31, 2015.

ESPINOSA, V.A.A. Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de radio frequência. 2003. 98f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Pontífica Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2003.

FAVORIT AÇOS ESPECIAIS. Aços Ferramenta: aço AISI P20. Disponível em: < <http://www.favorit.com.br/produtos/acos-ferramenta/aco-aisi-p20> >. Acesso em 15/03/2015.

FELIPINI, C. L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. *Revista Integração*, ano XI, n. 41, p. 147-151, 2005.

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. New York: Cambridge University Press, 2008. p. 755-845.

GARCIA, T.; BITTENCOURT, E. Plasma Tecnologia Limpa. In: *Amazonic Green Materials Meeting, 3<sup>rd</sup>*, 2010. Manaus. Proceedings... 2010.

GOBBI, V. J. Influência da nitretação a plasma na resistência ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta AISI D2. 2009. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H-J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. *Materials Science and Engineering A*, v.140, n. 7, p.435-441, 1991.

HENRIQUE T.S.; UEDA, M.; Projeto de uma fonte DC par a produção de plasma aplicado em tratamento de materiais. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2004, 38p. Relatório. Disponível em < <http://mtc-m16.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/marciana/2004/11.23.13.59/doc/publicacao.pdf> >. Acesso em: 10 Abril 2017.

LEITÃO, C. J. Efeito da Nitretação e da Cementação na Deformação de Peças de Aços Carbono e Baixa Liga. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LI, C.; BELL, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Wear*, v. 256, n. 11-12, p.1144–1152, 2004.

LI, C.; PENG, Q.; LI, C.; WANG, Y.; JGAO, J.; CHEN, S.; WANG, J.; SHEN, B. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 12, p. 2749-2754, 2008.

LIMA, E.G. Nanotecnologia em processos industriais. 1 ed. São Paulo: Clube dos Autores. p.72, 2014.

LOPES, H. S. M. Caracterização do Aço P20 Tratado Superficialmente por Nitrocarbonetação a Plasma. Faculdade de Tecnologia de Sorocaba: Processos Metalúrgicos, 2015. 96f. Iniciação Científica, Disponível em: <  
[http://www.fatecsorocaba.edu.br/iniciacao/Relatorio\\_Henrique\\_Solowej\\_Medeiros\\_Lopes-002.pdf](http://www.fatecsorocaba.edu.br/iniciacao/Relatorio_Henrique_Solowej_Medeiros_Lopes-002.pdf)>.

LOPES, H. S. M. MORETO, J. A. MANFRINATO, M. D. CRUZ, N. C. RANGEL, E. C. ROSSINO, L. S. Micro Abrasive Wear Behaviour Study of Carburization and Ion Plasma Nitriding of P20 Steel. *Materials Research*, v. 19, n. 3, p. 686-694, 2016.

LOVASCIO, S. Plasma deposition of organosilicon films with different monomers in a dielectric-barrier discharge. 2010. 134f. Ph.D. Thesis (Génie des procédés et technologies avancées) – L'Université et Marie Curie, Paris Universitas, Soutenue, 2010.

MANFRINATO, M.D. Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI-SAE 304 e 316. 2006. 139f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MARINHO, R.R. Nitretação a plasma em aço inoxidável 17-4 PH. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

MIOLA E.J. Espectroscopia e difração de raios X aplicadas ao estudo de ferro e aço nitretado por plasma. 2000. 178f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

NASCIMENTO NETO, A. B. Desenho de construção de um protótipo gerador de jato de plasma frio a pressão atmosférica para aplicações biomédicas. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

NASCIMENTO NETO. E. R. Utilização de plasma na Remoção de Óleo da Superfície de Alumínio. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, ano 2006.

OLIVEIRA J.A.B. Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e sua influência sobre a nitretação do titânio. 2010, 79f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

OLIVEIRA, R. M., UEDA M., SILVA L.L.G., REUTHER H., LEPIENSKI C.M. Characteristics of austenitic stainless steel nitrided in a hybrid glow discharge plasma, Braz. J. Phys., v. 39, n. 3, p. 554-558, 2009.

PAIVA, J. A.; SILVA, J. B. A.; LIMA JUNIOR, J. C. Aplicações Da Tecnologia Do Vácuo Em Engenharia Mecânica. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, VI, 2010, Campina Grande. Anais... 2010. p.1-10.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. Surface & Coatings Technology, v. 179, n. 2-3 p. 119-123, 2004.

PYE, D. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. Ohio: ASM International., p.256, 2003.

QUAST, M.; MAYR, P.; STOCK, HR.; PODLESACK, H.; WIELAGE, B. In situ and ex situ examination of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys. Surface and Coatings Technology, v. 135, n. 2-3, p. 238-249, 2001.

QUEIROZ, M.K.N. Nitretação e Pós-Oxidação A Plasma Pulsado De Aços Baixa Liga. 2014. 90f. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

REMBGES, W.; BUSTER, R.G. Ion nitriding application growth for automotive components. Metallurgia, v.58, n.5, p177-180, 1993.

REIS R.F.; SCHREINER W. H.; BORGES P.C. Nitretação do aço inoxidável AISI 316l a altas temperaturas: influência na camada nitretada. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 3, p. 183-187, 2006.

SHOHET, J.L. Plasma - aided manufacturing. IEEE Transactions on Plasma Science. v. 19, n. 5, p.725-733, 1991.

SKONIESKI, A.F.O.; LIMA E.S.; HIRSCH T.; ROCHA A.S. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, n. 4, 175-182, 2008.

SOUZA, R.R.M. Nitretação Iônica sem efeito de borda: Desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica. 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

TATSCH, J. P. Deposição de filmes finos. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>> Acesso em 12 Maio 2017.



TORKAR, M.; LESKOVSEK, V. Pulsed-plasma nitriding of Fe-12,5 al alloy. *Intermetallics*, v. 3, p. 427-430, 1995.

TONEGAWA, A.; YABE E.; SATOH D.; TAKAYAMA K.; TAKAGI K.; FUKUI R.; OKAMOTO K.; KOMIYA S. Hollow cathode ion source for application to an implanter. *Vacuum*, v.36, n.1-3, p.15-8, 1986.

VENDRAMIM, J.C. Efeito da Nitretação na resistência a fadiga do aço CrSiV utilizado na fabricação de molas para indústria automotiva. 2004. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VENDRAMIN, J. C. Seleção de Materiais Para Nitretação. Informes Técnicos. Disponível em: < <http://www.isoflama.com.br/assets/pdf/inTec/1468267593.pdf> >. Acesso em 20 Setembro 2017.

WEIKART, C. M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 211, n. 1, p. 28-38, 1999.