

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

**CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS FORMADAS PELA  
NITRETAÇÃO A PLASMA DE FERRO SINTERIZADO**

**Marcos Alves Fontes**

São Carlos

2012

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

**CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS FORMADAS PELA  
NITRETAÇÃO A PLASMA DE FERRO SINTERIZADO**

**Marcos Alves Fontes**

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

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos  
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F683cc

Fontes, Marcos Alves.

Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma de ferro sinterizado / Marcos Alves Fontes. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
86 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia de materiais. 2. Nitretação a plasma. 3. Desgaste. 4. Metalurgia do pó. 5. Microdureza. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

À minha esposa Roberta e à minha filha Maria Eduarda pelo carinho, compreensão, apoio e incentivo para a realização deste trabalho.

## **VITAE DO CANDIDATO**

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



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCOS ALVES FONTES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA



---

PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)



---

SEBASTIÃO ELIAS KURI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCar)



---

LUIZ CARLOS CASTELETTI

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)

## **AGRADECIMENTOS**

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

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

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

A todos os professores do PPG-CEM pelos ensinamentos transmitidos;

Aos colegas Frederico, Letícia, e em particular ao Ricardo da USP, por me auxiliar e ajudar com a execução dos testes práticos;

Ao pessoal do LCE – UFSCar, em específico ao Diego e Vitor por me ajudar na execução das análises de MEV e DRX;

Ao diretor de Engenharia Enio Freitas, ao Administrador Chefe de Engenharia de Produtos Walter Correa, e à própria empresa Tecumseh do Brasil Ltda, por me proporcionar a oportunidade de continuar os meus estudos com o programa de mestrado, contribuindo para o sucesso do mesmo;

Agradeço à minha esposa e à minha filha pelo incentivo, carinho e compreensão do tempo tomado para os estudos;

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

## RESUMO

A nitretação iônica é um processo de tratamento termo-físico-químico que consiste em um endurecimento superficial, provocado pela difusão intersticial de nitrogênio atômico na superfície de ligas ferrosas e não ferrosas.

O entendimento e o controle da formação da camada nitretada apresentam considerável interesse industrial devido às melhorias alcançadas nas resistências ao desgaste, corrosão e à fadiga dos metais e suas ligas.

Neste trabalho, promoveu-se a modificação superficial de amostras de ferro sinterizado por meio do processo de nitretação a plasma, com uma mistura gasosa de 80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub>, nos tempos de 3 e 5 horas, e temperaturas de nitretação de 500°C, 540°C e 580°C.

As amostras foram caracterizadas por meios de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), e quantificadas quanto aos níveis de desgaste e microdureza, em comparação com amostras sinterizada e ferroxidada.

Os resultados mostraram que tanto as espessuras das camadas de nitretos como as resistências ao desgaste das amostras aumentaram com o tempo e temperatura de nitretação, sendo a temperatura a variável que mais influenciou nas características mencionadas.

A análise de DRX indicou que a camada nitretada próxima a superfície, para todas as amostras, consiste de uma mistura de fases de  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N.

**Palavras chaves:** nitretação iônica, metalurgia do pó, microdesgaste, microdureza, ferro sinterizado.

## CHARACTERIZATION OF LAYERS FORMED BY PLASMA NITRIDING AT SINTERED IRON

### ABSTRACT

Ion nitriding is a process of thermo-physical-chemical treatment that provides a surface hardening, originated by interstitial diffusion of nitrogen on the ferrous and nonferrous alloys surfaces.

Understanding and controlling the formation of the nitrided layer have considerable industrial interest due to the improvements regarding wear, corrosion and fatigue resistances on the metals and their alloys.

In this work, it was performed the surface modification in sintered iron samples by ion nitriding process, with a gaseous mixture of 80% vol H<sub>2</sub> and 20% vol N<sub>2</sub>, during times of 3 and 5 hours, using ion nitriding temperature of 500°C, 540°C and 580°C.

The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analyses, and wear and micro-hardness tests, comparing the results with sintered and steam treatment samples.

The results showed that both nitride thickness and wear resistance increased with higher nitriding time and temperature, where the temperature was the variable that most influenced the aforementioned characteristics.

The XRD analysis indicated that the nitrided layer near to the surface, for all samples, consisted in a mixture of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N phases.

**Keywords:** ion nitriding, powder metallurgy, micro-wear, micro-hardness, powder sintered metal.

## PUBLICAÇÕES

- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. **Avaliação dos níveis de desgaste e de microdureza em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação, que foram submetidas à nitretação a plasma.** In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA. Itajubá, MG. Maio, 2011. Submetido à Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (fevereiro de 2012).

- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. **Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação.** In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA. Itajubá, MG. Maio, 2011. Submetido à Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (fevereiro de 2012).

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1. PROCESSOS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL .....	5
2.2. PROCESSOS DE NITRETAÇÃO .....	7
2.3. NITRETAÇÃO IÔNICA.....	9
2.4. DIAGRAMAS DE FASES Fe-N.....	14
2.5. O PLASMA.....	21
2.6. A METALURGIA DO PÓ.....	22
2.7. MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA.....	23
2.8. O MODELO DE DESGASTE .....	26
2.9. AUMENTO DA DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE NITRETAÇÃO.....	47
3.3. PROCEDIMENTO DE NITRETAÇÃO.....	48
3.4. PARÂMETROS DE TRATAMENTO .....	48
3.5. ANÁLISE DAS AMOSTRAS .....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57

4.1. QUANTIFICAÇÃO DO DESGASTE .....	57
4.2. MICROSCOPIA ÓTICA – ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA....	60
4.3. MICRODUREZA.....	61
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	62
4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	69
5. CONCLUSÕES .....	75
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1. Estrutura e parâmetros de rede das principais fases existentes no sistema Fe-N [46]. .....	21
Tabela 2.2. Resultados dos testes de microdureza e os valores correspondentes das espessuras das camadas [50]......	30
Tabela 2.3. Espessura da camada nitretada versus tempo de nitretação [56].	31
Tabela 2.4. Diâmetros das calotas de desgaste medidos nas amostras nitretadas e no substrato [57]. .....	35
Tabela 3.1. Composição da amostra de liga ferrosa. ....	47
Tabela 3.2. Parâmetros utilizados na nitretação das amostras de ferro sinterizado. ....	48
Tabela 4.1. Valores do coeficiente de difusão para cada temperatura de nitretação empregada.....	65
Tabela 4.2. Quantidade de elemento presente nas amostras. ....	68



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Detalhe da biela (ao centro) utilizada em um compressor hermético de refrigeração.....	4
Figura 2.1. Formação da descarga brilhante (bainha de plasma) [11]. .....	9
Figura 2.2. Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma: 1 e 2: introdução de gás; 3: termopar; 4: catodo; 5: sensor de pressão; 6, 7 e 8: válvulas de agulha; 9: válvula diafragma; 10: solenóide; 11: bomba de vácuo; 12: base da amostra; 13: amostra; 14: anodo; 15: anel de vedação; 16: tubo de aço inox; 17: janela; 18: isolante [10]. .....	11
Figura 2.3. Mecanismo de nitretação proposto por KOLBEL [37]. .....	14
Figura 2.4. Diagrama de fases Fe-N [39]. .....	15
Figura 2.5. Estrutura cristalina do nitreto $\gamma$ – $\text{Fe}_4\text{N}$ [38]. .....	17
Figura 2.6. Estrutura cristalina do nitreto $\epsilon$ ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). (x) átomo intersticial; (o) átomo da rede [42]. .....	18
Figura 2.7. Posições relativas dos átomos de ferro (o) e nitrogênio (●), no nitreto $\epsilon$ de composição $\text{Fe}_3\text{N}$ [38]. .....	18
Figura 2.8. Estrutura cristalina do nitreto $\xi$ ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) [42]. .....	19
Figura 2.9. Estrutura cristalina do nitreto $\alpha''$ ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ). (o) átomos de ferro; (●) átomos de nitrogênio [38]. .....	20
Figura 2.10. Micrografia SEM do aço nitretado para (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min. [48]. .....	24
Figura 2.11. Vistas das seções transversais dos ferros nitretados (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min [48]. .....	24

Figura 2.12. Difratoograma de raios X para aço nitretado por (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min [48].	25
Figura 2.13. Representação esquemática da geometria da calota formada após o ensaio de microdesgaste.	26
Figura 2.14. Esquema de funcionamento do ensaio de microdesgaste com: a) esfera presa; b) esfera livre.	27
Figura 2.15. Resultado do teste de desgaste abrasivo para aços nitretados por íon a 550°C por 1, 3 e 5 horas [16].	29
Figura 2.16. Espessura da camada versus tempo de nitretação [56].	31
Figura 2.17. Perfil da microdureza Vickers das amostras nitretadas nos diferentes tempos [56].	32
Figura 2.18. Microscopia ótica do AISI 316L nitretado [57].	33
Figura 2.19. Padrões de raios X para as amostras não tratadas e nitretadas [57].	34
Figura 2.20. Perfis de microdureza obtidos para o aço inox nitretado [57].	34
Figura 2.21. Curva de perda volumétrica em relação à distância para teste de desgaste: a) sem refrigeração e b) com lubrificação [57].	35
Figura 2.22. Curvas da dureza HV em função da distância ( $\mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado com a temperatura fixa em 400°C e variando o tempo em 1h, 4h, 9h, 16h e 36h. [58].	36
Figura 2.23. Curvas da dureza HV em função da distância ( $\mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado com tempo fixo de 4h e variando a temperatura em 360°C, 440°C, 480°C e 520°C [58].	37

Figura 2.24. Perfil de dureza para várias temperaturas do processo de nitretação [59].	38
Figura 2.25. Comparativo dos perfis de microdureza em função das temperaturas de nitretação nas amostras de ferro fundido nodular de matriz perlítica [60].	39
Figura 2.26. Comparativo dos perfis de microdureza em função das temperaturas de tratamento nas amostras de ferro fundido nodular de matriz ferrítica [60].	39
Figura 2.27. (a) Espessura da camada nitretada e (b) dureza superficial, em função do tempo de tratamento para as duas temperaturas de nitretação [61].	40
Figura 2.28. Padrões da difração de raios X das amostras nitretadas por íon em (a) 500°C, 2h; (b) 500°C, 16h; (c) 540°C, 2h; (d) 540°C, 16h [61].	41
Figura 2.29. Micrografia da secção transversal da camada composta e zona de difusão das amostras nitretadas por 5 horas na pressão de 5 torr (a) 500°C, e (b) 570 °C [35].	42
Figura 2.30. Padrões de difração de raios X para as amostras não tratadas e nitretadas a 475°C [62].	42
Figura 2.31. Padrões de difração de raios X para as amostras nitretadas a 500°C e 525°C [62].	43
Figura 3.1. Imagem da politriz com alumina até 0,05µm, bem como das amostras imersas em álcool.	46
Figura 3.2. Dispositivo de ultra-som para limpeza das amostras.	46

Figura 3.3. Dispositivo de nitretação por plasma e detalhe das amostras dentro do reator. ....	47
Figura 3.4. Dispositivo de teste de desgaste (esquerda) e detalhe do contato esfera-amostra (direita). ....	50
Figura 3.5. Detalhe da seção transversal da amostra nitretada, bem como do embutimento em baquelite. ....	51
Figura 3.6. Detalhe do Microscópio Zeiss – USP/São Carlos.....	51
Figura 3.7. Detalhe do equipamento de medição de microdureza – USP/São Carlos. ....	52
Figura 3.8. Câmara para amostra de um microscópio eletrônico de varredura.	54
Figura 3.9. Difrátômetro de raios X.....	55
Figura 3.10. Espectro típico de uma análise por DRX.....	55
Figura 3.11. Programa utilizado para identificação das fases e imagem dos elementos selecionados para a caracterização.....	56
Figura 4.1. Calotas de desgaste das amostras após o teste (30, 20, 10 e 05min respectivamente); e escala de 1mm utilizada para cada condição.....	57
Figura 4.2. Volume de desgaste em função das condições de nitretação e do tempo de teste.....	58
Figura 4.3. Volume de desgaste em função: a) do tratamento e tempo de teste; b) da temperatura e tempo de nitretação. ....	59
Figura 4.4. Camada nitretada das amostras nitretadas a 580°C por 3h (esquerda) e 5h (direita) com aumentos de visualização distintos.....	61
Figura 4.5. Valores de microdureza Vickers (HV) para todas as amostras. ....	61

Figura 4.6. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 500°C durante 3 e 5 horas respectivamente.....	63
Figura 4.7. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 540°C durante 3 horas...	63
Figura 4.8. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 540°C durante 5 horas...	63
Figura 4.9. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 580°C durante 3 horas...	64
Figura 4.10. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 580°C durante 5 horas.	64
Figura 4.11. Análise por MEV. Amostra ferroxidada. ....	64
Figura 4.12. Comparação da espessura da camada nitretada para todas as amostras analisadas, bem como a espessura da camada de ferrox. ....	66
Figura 4.13. Influência das interações das variáveis na determinação da espessura da camada nitretada. ....	67
Figura 4.14. Influência das variáveis na determinação da espessura da camada nitretada. ....	68
Figura 4.15. Imagem mostrando o fechamento dos poros na superfície do material, proveniente do tratamento de nitretação. ....	69
Figura 4.16. Difratoograma da amostra sinterizada. ....	70
Figura 4.17. Difratoograma da amostra ferroxidada.....	70
Figura 4.18. Difratoograma da amostra nitretada a 500°C por 3 horas.....	71
Figura 4.19. Difratoograma da amostra nitretada a 500°C por 5 horas.....	71
Figura 4.20. Difratoogramas das amostras nitretadas a 540°C (3 e 5 horas) e 580°C por 3 horas. ....	72
Figura 4.21. Difratoograma da amostra nitretada a 580°C por 5 horas.....	73

**SÍMBOLOS E ABREVIações**

<b>A</b>	Área
<b>cm<sup>3</sup></b>	Centímetro cúbico
<b>D</b>	Coeficiente de difusão
<b>R</b>	Constante universal dos gases
<b>D.C.</b>	Corrente direta
<b>CCC</b>	Cúbica de corpo centrado
<b>CFC</b>	Cúbica de face centrada
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>c</b>	Distância interplanar
<b>HRB</b>	Dureza Rockwell Escala B
<b>HV</b>	Dureza Vickers
<b>Q</b>	Energia de ativação
<b>D<sub>0</sub></b>	Fator de frequência
<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Gramas por centímetro cúbico
<b>°C</b>	Grau Celsius
<b>h</b>	Hora
<b>J/mol</b>	Joule por mol
<b>J/mol.K</b>	Joule por mol vezes kelvin
<b>m<sup>2</sup>/s</b>	Metro ao quadrado por segundo
<b>mbar</b>	Milibar
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mm<sup>3</sup></b>	Milímetros cúbicos
<b>µm</b>	Micrometro
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MO</b>	Microscopia ótica
<b>min</b>	Minuto
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>J</b>	Número de átomos
<b>%</b>	Porcentagem
<b>kgf.cm<sup>2</sup></b>	Quilograma força vezes centímetro ao quadrado

<b>kHz</b>	Quilohertz
$r_c$	Raio do átomo de carbono
$r_N$	Raio do átomo de nitrogênio
<b>T</b>	Temperatura
<b>USP</b>	Universidade de São Paulo





## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por componentes mais resistentes ao desgaste e à corrosão tem promovido um enorme interesse pela engenharia de superfícies, que trabalha e desenvolve processos de melhoria nas propriedades tribológicas e triboquímicas dos materiais.

A busca por novos aços ou novas ligas sempre foi o caminho mais tradicional de pesquisa para se obter materiais com melhores propriedades mecânicas. Entretanto o custo e o tempo associados a estes desenvolvimentos tornam-se muitas das vezes inadequados pelas necessidades e avanço rápido da tecnologia.

Os processos de nitretação por plasma, também denominada de nitretação iônica, apontam para novos parâmetros de desempenho e possibilitam a aplicação de materiais em diversas áreas da indústria mecânica, uma vez que o processo de nitretação consegue modificar as propriedades tais como resistência ao desgaste, atrito, dentre outras [1].

A nitretação superficial, tem sido um assunto de grande importância no contexto das aplicações diversificadas na indústria mecânica, devido ao processo de nitretação ser conhecido como o responsável por modificar as propriedades mecânicas, tais como resistência ao desgaste, atrito, corrosão, fratura e microdureza [2].

Considera-se que o setor de fabricação de ferramentas é o usuário mais antigo e tradicional dos processos de modificação superficial, visto que ferramentas de conformação, injeção ou corte, estão sujeitas ao desgaste e à corrosão intensos, dependendo do processo e meio em que trabalham.

Setores como o de componentes automotivos (aços carbono ou média liga) ou de biomateriais (aços inoxidáveis e ligas especiais) encontram-se em atividade intensa de pesquisa, buscado melhoria das propriedades superficiais de seus materiais.

O processo de nitretação por plasma foi patenteado por J.J. Egan em 1931 nos Estados Unidos e por Gerghaus em 1932 na Suíça, e passou a ser

usado comercialmente apenas em 1960, com grande avanço na década de 70 [3].

Basicamente a nitretação é um processo de tratamento termo-físico-químico, que envolve a deposição e a difusão de nitrogênio sobre as superfícies de materiais metálicos. Consiste no endurecimento superficial pela incorporação do nitrogênio, formando camadas de nitretos e de difusão. No processo, a amostra é bombardeada por íons de nitrogênio produzidos por uma descarga elétrica em um gás neutro [4].

O entendimento e o controle da formação da camada nitretada apresenta considerável interesse industrial, devido às melhorias alcançadas na resistência ao desgaste, corrosão e resistência a fadiga dos metais e suas ligas.

Entre os diversos processos existentes para obtenção de melhores propriedades nas superfícies, a técnica de nitretação iônica providencia um melhor controle dos diversos parâmetros envolvidos no processo, permitindo então a formação de uma camada mais otimizada [5].

## **1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Os materiais produzidos pela metalurgia do pó apresentam certa porosidade e com isto estão mais sujeitos ao desgaste que os materiais obtidos pela metalurgia convencional. Tratamentos superficiais, como nitretação e nitrocementação, são normalmente usados nestes aços com a finalidade de diminuir o efeito prejudicial dos poros nas propriedades superficiais [6]. Neste caso, a presença de uma camada superficial nitretada é importante para o comportamento tribológico destes materiais [7].

Visando a necessidade de melhoria da resistência ao desgaste de alguns materiais, o principal objetivo deste trabalho foi estudar diferentes parâmetros de nitretação iônica na superfície de um material de ferro sinterizado. As amostras nitretadas foram caracterizadas e seus comportamentos referentes ao desgaste foram comparados com outro tratamento superficial, a ferroxidação.

Um componente específico a ser estudado denominado de biela, possui como material base o ferro sinterizado, proveniente do processo de metalurgia do pó, e é apenas um de vários itens utilizado na fabricação de compressores herméticos, em uma empresa localizada na cidade de São Carlos.

Este componente tem como principal função no compressor, transformar o movimento rotativo, oriundo do motor elétrico transmitido ao eixo, em movimento alternativo do pistão. O pistão por sua vez, localizado dentro de uma câmara de compressão, move-se em deslocamento linear e comprime o gás proveniente do sistema, variando a pressão e temperatura do mesmo, devolvendo-o à linha de refrigeração.

A biela já passa por um processo de tratamento superficial chamada de ferroxidação. Este tratamento garante ao componente boa resistência ao desgaste, porém em determinadas aplicações que exigem maiores capacidades de refrigeração, o projeto precisa ser melhorado. A ausência de uma superfície que suporte tais aplicações pode promover desgaste excessivo localizado na área de carga da biela, trazendo como consequência o travamento do compressor.

A idéia do projeto é garantir ao produto uma maior robustez, aumentar a gama de aplicações, possibilitando o seu uso em produtos que requeiram maiores capacidades frigoríficas. Também tem como objetivo possibilitar a aprovação do produto em clientes de maior exigência quanto aos quesitos da qualidade, objetivando a diminuição dos níveis de desgaste nas partes mecânicas que compõe o compressor.

Dentre as situações propostas pelo projeto, a escolha correta das variáveis de tratamento será de fundamental importância para se atingir os objetivos determinados.



Figura 1.1. Detalhe da biela (ao centro) utilizada em um compressor hermético de refrigeração.

Alguns estudos foram realizados na avaliação da eficácia da nitretação, como o ensaio de desgaste, os testes de microdureza e, principalmente, a caracterização da camada nitretada por meio da difração de raios X (DRX) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi investigada a influência da temperatura (500°C, 540°C e 580°C) e o tempo de nitretação (3h e 5h), mantendo-se constante a atmosfera de 80% vol H<sub>2</sub> + 20% vol N<sub>2</sub>, comparando-se os resultados com o processo de tratamento superficial já existente.

Neste trabalho, inicialmente será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados ao processo de nitretação por plasma, bem como a apresentação de trabalhos desenvolvidos por outros autores, abordando resultados do teste de desgaste, caracterização das camadas nitretadas e análise de microdureza.

Na seqüência será descrito o aparato experimental utilizado para a nitretação e todo o procedimento adotado para a preparação, nitretação e análise das amostras.

E finalmente serão apresentados os resultados obtidos e as conclusões originadas do estudo.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. PROCESSOS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL**

Os processos de tratamento superficial possuem como principal objetivo aumentar a dureza superficial de componentes metálicos e, assim, melhorar as suas propriedades superficiais. Existem inúmeros processos com essa finalidade, dentre os quais a têmpera superficial, a cementação, a nitretação, a carbonitretação, a boretção e a ferroxidação [8, 9].

#### **2.1.1. Têmpera superficial**

No processo de têmpera superficial, a superfície do aço deve ser aquecida por indução ou por chama, até a temperatura acima da zona crítica, e em seguida resfriada rapidamente em água ou óleo. O resfriamento promoverá a formação da estrutura martensítica, deixando o material extremamente duro. [8].

#### **2.1.2. Cementação**

Na cementação, o elemento fundamental é o carbono originado de carvão, monóxido de carbono ou contido em banhos de cianetos. Neste processo, a superfície fica enriquecida de carbono e forma uma camada de carbonetos de ferro. As temperaturas do processo variam entre 850°C e 950°C, e o teor de carbono na superfície pode atingir valores da ordem de 0,8% a 1,0% em peso. A profundidade da camada depende da temperatura e do tempo, podendo o tratamento ser feito através de via sólida, líquida ou a gasosa [8].

### **2.1.3. Nitretação**

Na nitretação, o enriquecimento superficial é promovido pelo nitrogênio, que se difunde para o interior da peça, reagindo com os elementos de liga dos aços e formando nitretos de elevada dureza e resistência ao desgaste. Pode ser feita em meio líquido (banho de sais de amônia), gasoso (gás de amônia) e plasma ( $N_2$ ), onde a espessura da camada nitretada é da ordem de  $\mu m$ , e sua dureza depende do tipo de aço utilizado e dos elementos de ligas presentes. A mesma é realizada abaixo da temperatura de transformação ( $727^\circ C$ ) [8].

A nitretação por plasma, ou nitretação iônica, é o objetivo deste estudo e será melhor descrita nos próximos tópicos.

### **2.1.4. Carbonitretação**

A carbonitretação é uma forma modificada de cementação a gás, pois se introduz amônia na atmosfera gasosa carburizante, de modo a adicionar nitrogênio na camada cementada, à medida que esta vai se formando. A dissociação da amônia produz nitrogênio nascente na superfície, ocorrendo difusão do carbono e do nitrogênio simultaneamente. A camada carbonitretada é dura, resistente ao desgaste e tem espessura variando entre  $75\mu m$  e  $750\mu m$ , além de possuir maior dureza que a camada cementada [8].

### **2.1.5. Boretção**

Na boretção, forma-se uma camada constituída por boreto de ferro ( $Fe_2B$ ) através da difusão do boro, proveniente de um sólido granulado constituído de carboneto de boro  $B_4C$  e de um ativador (fluoreto duplo de boro e potássio). Essa camada proporciona excelente resistência ao desgaste. O processo é realizado a uma temperatura que varia entre  $800^\circ C$  e  $1050^\circ C$ , sendo que a mais comum é de  $900^\circ C$ . Após o processo recomenda-se que as peças devam ser temperadas e revenidas [8].

### 2.1.6. Ferroxidação

A ferroxidação a vapor é um recobrimento termoquímico da classe dos recobrimentos de conversão química. O seu principal objetivo é produzir uma camada de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) em todas as superfícies exteriores e, também, dentro da rede de poros interconectados dos componentes. Isto melhora a aparência das peças, influenciando positivamente na resistência ao desgaste e corrosão.

A reação que ocorre é a seguinte:



O processo consiste em submeter peças a um fluxo de vapor de água superaquecido, formando-se uma camada de óxido de ferro nas paredes da rede de poros interconectados, bem como na superfície externa da peça (tipicamente uma camada de aproximadamente 2 a  $7\mu m$  de óxido).

A camada oxidada obtida desta forma é muito aderente, menos propensa a defeitos, como trincas e bolhas, quando comparadas com camadas oxidadas formadas ao ar.

Pode ser considerado um processo limpo, seguro e eficiente em termos de custo, principalmente quando se trata de peças com formas complexas, tolerâncias dimensionais rigorosas e lotes de produção seriada.

## 2.2. PROCESSOS DE NITRETAÇÃO

Vários tratamentos foram desenvolvidos para melhorar as propriedades mecânicas das superfícies dos materiais, como aumento da dureza, aumento da resistência ao desgaste e resistência à corrosão, para suportar as diversas condições ambientais onde são aplicados.

A nitretação é o processo de tratamento superficial bastante encontrado para se obter melhorias das superfícies dos materiais, pois se trata de um

processo que apresenta baixo custo relativo, alta simplicidade de processo, e boa capacidade de melhorar substancialmente a dureza das superfícies, juntamente com melhorias substanciais nas resistências ao desgaste e à corrosão [10].

Dentre os três diferentes tipos de processos de nitretação, líquida, gasosa e a plasma, a última se destaca por apresentar algumas características positivas como: controle preciso das fases das camadas da superfície nitretada; baixo consumo de energia e gás; não produz poluição ambiental; tratamentos realizados a baixas temperaturas (a partir de 350°C) [10].

### **2.2.1. Características dos Processos de Nitretação**

Nitretação a gás é um processo onde nitrogênio, originado geralmente da amônia, é introduzido sobre a superfície do material em uma temperatura apropriada. A temperatura de nitretação para todos os aços está entre 495°C e 565°C.

Nitretação líquida é realizada em um banho de sal fundido a temperaturas em torno de 510°C a 580°C. Banhos de sais para nitretação geralmente são compostos de cianetos ou cianatos fundidos.

Nitretação a plasma, ou nitretação iônica, é um método de endurecimento superficial que utiliza a tecnologia de descarga brilhante para introduzir nitrogênio nascente (elementar) sobre a superfície, com subsequente difusão no material. O processo é conduzido em vácuo sob alta voltagem, e os íons formados no plasma são acelerados em direção à amostra, impactando-a. Este processo de bombardeamento de íons aquece a peça de trabalho e limpa a superfície, onde o nitrogênio ativo sob a influência da descarga brilhante forma a camada.

O tratamento pode ser realizado em temperaturas baixas como 350°C, devido à temperatura de ativação do plasma ser baixa.





Figura 2.1. Formação da descarga brilhante (bainha de plasma) [11].

### 2.3. NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação iônica é um processo de tratamento termo-físico-químico que consiste em um endurecimento superficial, provocado pela difusão intersticial de nitrogênio atômico na superfície de ligas ferrosas e não ferrosas, tais como ligas de titânio e de alumínio [12, 13].

Esta difusão leva a formação de uma camada de nitretos que consiste de uma zona de difusão, com ou sem a presença da camada composta [3, 14].

Existem algumas vantagens na utilização da nitretação a plasma em comparação com os processos de nitretação líquida e gasosa. É um processo não poluente, com baixo consumo de energia, onde as etapas são de simples complexidade, permitindo baixas temperaturas e tempos de tratamentos, e conseqüentemente distorção dimensional nula ou desprezível.

Outra vantagem é que coberturas duras de filme fino, incluindo nitreto de cromo e carboneto de titânio, podem ser aplicadas sobre a camada nitretada por plasma. Dependendo do número de camadas, pode-se chamar de camadas duplex ou multiplex.

A nitretação a plasma proporciona camadas com espessuras mais uniformes, sendo estas mais facilmente controladas, e são bastante indicadas para materiais sinterizados.

LACERDA [15] enumera várias vantagens em relação à nitretação convencional, como por exemplo:

- Controle das propriedades da camada nitretada;
- Automação completa do processo;
- Total ausência de poluição;
- Redução do tempo de tratamento (1 a 10 horas);
- Redução de custos com relação ao uso da energia elétrica do gás envolvido;
- Menor temperatura de trabalho.

A camada composta e a zona de difusão melhoram a dureza, resistência à fadiga e ao desgaste, o coeficiente de atrito, a resistência à corrosão e oxidação das superfícies [16].

Para METIN et al. [17], a presença de elementos de liga no aço (Cr, Al, Ti, Si, Mo, V, Mn, W, etc) são de fundamental importância, porque determinarão o tipo e o comportamento da camada nitretada, por serem elementos formadores de nitretos.

Segundo RIOFANO et al. [16], para melhores desempenhos de serviço em aplicações de engenharia, é crucial o controle da formação e espessura da camada nitretada, as quais podem ser alcançadas pelo controle dos parâmetros de nitretação, e esta versatilidade é a primeira das principais características deste processo.

Como desvantagem, cita-se o elevado custo inicial do processo de implantação, se comparado com os processos convencionais de nitretação.

A figura 2.2, ilustra esquematicamente o equipamento utilizado para tratamentos de nitretação por íon. O processo envolve a geração de vácuo dentro da câmara e então uma mistura de gases de 80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub> é injetada para a nitretação.

Utilizando um fornecedor de energia adequado, uma voltagem de aproximadamente 800 a 1.000 volts é então aplicada entre a câmara e o material a ser nitretado. Este procedimento resulta na formação de plasma ao redor das peças a serem nitretadas.

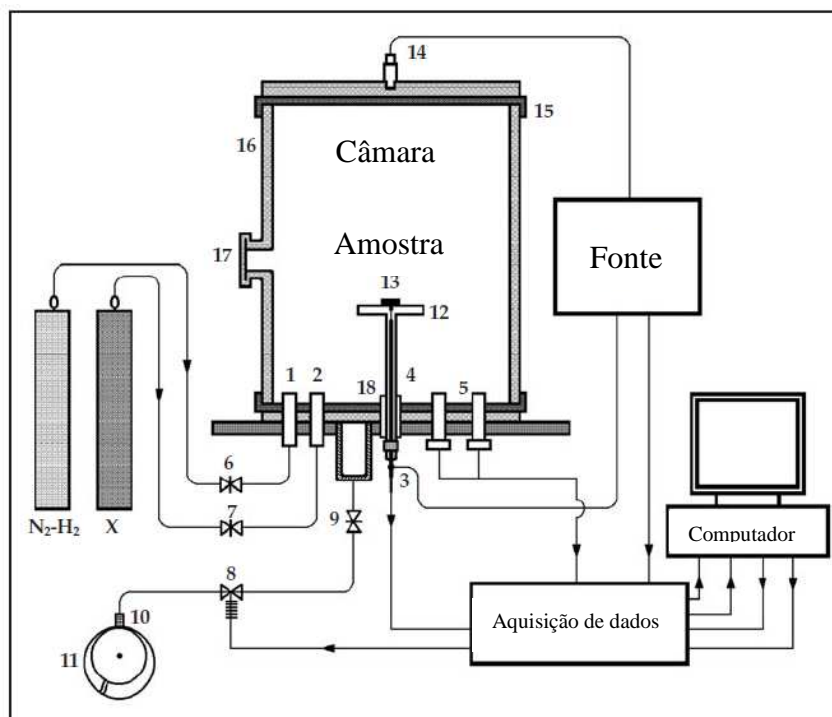


Figura 2.2. Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma: 1 e 2: introdução de gás; 3: termopar; 4: catodo; 5: sensor de pressão; 6, 7 e 8: válvulas de agulha; 9: válvula diafragma; 10: solenóide; 11: bomba de vácuo; 12: base da amostra; 13: amostra; 14: anodo; 15: anel de vedação; 16: tubo de aço inox; 17: janela; 18: isolante [10].

A difusividade dos átomos de nitrogênio excitados pode ser dez vezes mais rápida que no caso da nitretação líquida ou a gás. Portanto, a nitretação a plasma resulta em um tempo de nitretação menor, produzindo também uma superfície mais limpa.

Para TOTTEN [18], são encontrados dois constituintes das camadas superficiais nitretadas:

1. Uma camada composta de nitretos de ferro dos tipos  $Fe_3N$  ( $\epsilon$ ) e  $Fe_4N$  ( $\gamma$ ), ou nitretos de elementos de liga presentes no aço, também chamada de camada branca;

2. Uma zona difusa, ou camada de difusão, localizada abaixo da camada composta, constituída por nitretos formados devido à reação do

nitrogênio com elementos de maior afinidade com o nitrogênio, tais como: alumínio, cromo, vanádio, molibdênio.

Segundo TONG et al. [19] e FERKEL et al. [20], as camadas nitretadas podem ser subdivididas em duas partes: uma camada composta, consistindo predominantemente de nitretos de ferro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, e uma zona difusa, formada pela difusão do nitrogênio com outros elementos presentes.

A relação do nitrogênio no processo é a seguinte: em baixas proporções de nitrogênio gera-se uma superfície modificada livre de camada branca e com altas concentrações de nitrogênio promove-se a formação da camada branca.

A fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N é desejada para aplicações que requeiram resistências ao desgaste e à fadiga sem choque. A fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N tem maior tenacidade, porém menor dureza e menor resistência ao desgaste e são aplicadas em trabalhos com choque ou cargas severas. Além dessas propriedades, a camada branca reduz o coeficiente de atrito e melhora a resistência à fadiga em ambientes corrosivos.

Para MALISKA [21] e HOFFMAN [22], no processo de nitretação a plasma, os fatores que influenciam na formação (tipo, espessura, composição e microestrutura) e na microdureza da camada são:

- Tempo e temperatura de nitretação;
- Concentração de elementos fortemente formadores de nitretos (W, Mo, Cr, Ti e Al);
- Microestrutura, geometria e tamanho da peça;
- Pressão e gás de trabalho;
- Tensão aplicada ao catodo e densidade de corrente;
- Quantidade e tamanho dos poros, caso a peça tenha sido fabricada via metalurgia do pó.

Em geral, a influência é um efeito combinado destes fatores. Para temperaturas mais altas, ou para tempos mais longos de nitretação, tem-se a formação de uma camada mais espessa.

As espessuras e composições das camadas nitretadas, são funções da temperatura e do tempo de tratamento, e da composição do material base [23, 24, 25, 26].

A zona de difusão determina o comportamento da resistência à fadiga dos materiais [27, 28], enquanto que a camada composta determina as características tribológicas e resistência à corrosão [29, 30, 31].

Alguns estudos mostraram que a melhor propriedade de desgaste é obtida quando a camada superficial consiste predominantemente da fase  $\epsilon$  (monocamada compacta de estrutura hexagonal compacta) [32, 33]. Além disso, devido a esta estrutura cristalina, e maior quantidade de nitrogênio, o nitreto  $\epsilon$  mostra melhor resistência corrosão quando comparada com a fase  $\gamma'$  [34].

Em peças sinterizadas, a espessura da camada pode, a uma dada temperatura, aumentar até um determinado tempo de nitretação e depois diminuir, caso a porosidade seja predominantemente fechada. Se for predominantemente aberta, a espessura pode aumentar com o tempo [21, 22].

### **2.3.1. Mecanismos de nitretação iônica**

No processo de nitretação a plasma em descarga luminescente D.C., o mecanismo básico é uma reação entre o plasma e a superfície do metal [35]. Mas devido à complexidade dessas reações, ainda não existe um modelo universal mais recente que explique o processo de nitretação a plasma [12, 35].

Para TIBBETS [36], entretanto, são os átomos neutros de nitrogênio que governam o processo de nitretação.

KOLBEL [37] propôs um mecanismo (figura 2.3) no qual os átomos de ferro são pulverizados da superfície e se combinam com o nitrogênio ativo do plasma, formando o nitreto Fe-N. Esse nitreto é retro espalhado, devido às

colisões com as espécies do plasma, e condensam-se na superfície da amostra.

Como esse nitreto é metaestável para temperaturas entre 350°C e 600°C, ele dissocia-se e forma fases com menor teor de nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), e o nitrogênio resultante ou volta para o plasma, ou difunde-se e forma nitretos com os elementos de liga do metal.

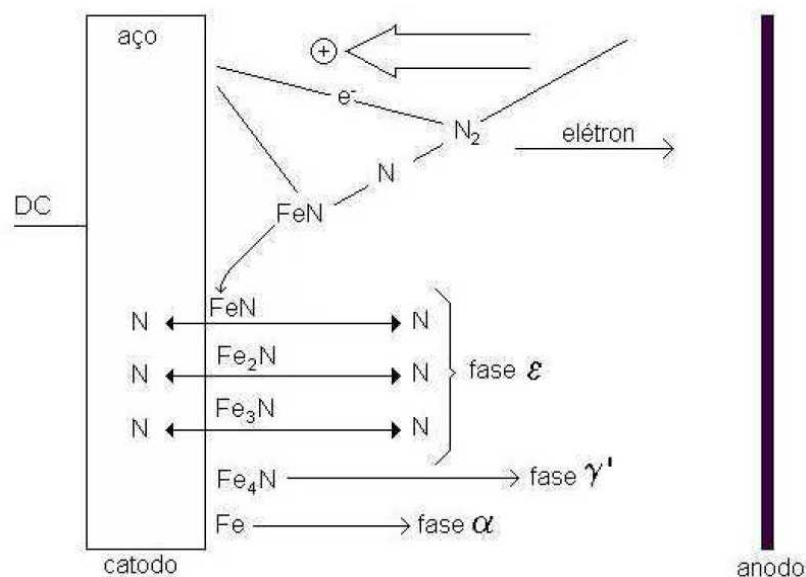


Figura 2.3. Mecanismo de nitretação proposto por KOLBEL [37].

## 2.4. DIAGRAMAS DE FASES Fe-N

### a) Sistemas Fe-N

O diagrama de equilíbrio do sistema Fe-N, assim como o diagrama Fe-C mais comumente conhecido devido sua ampla utilização, também é dividido em campos de fases, porém definidos pela solubilidade do nitrogênio no ferro ao invés da solubilidade do carbono no ferro, como no diagrama Fe-C.

Pelo fato de o nitrogênio ter um raio covalente ( $r_N=0,071\text{nm}$ ) ligeiramente menor que a do carbono ( $r_C=0,077\text{nm}$ ), a sua solubilidade no ferro é maior que a do carbono, tanto na fase  $\alpha$  quanto na fase  $\gamma$  [38].

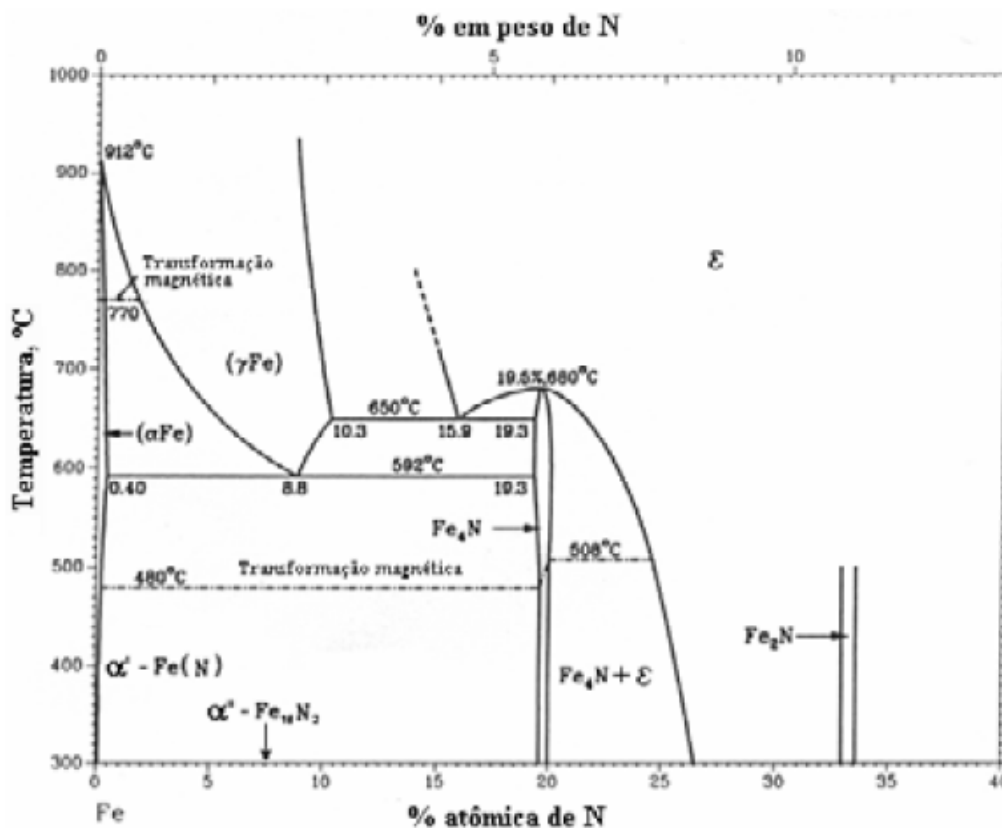


Figura 2.4. Diagrama de fases Fe-N [39].

### b) Difusão do nitrogênio no ferro

O nitrogênio, por ser um elemento intersticial se difunde através dos interstícios da rede cristalina do ferro [38, 40]. No caso de soluções sólidas intersticiais, como o sistema Fe-N, a difusão pode ser entendida como o movimento dos átomos de soluto nos interstícios da estrutura formada pelos átomos de solvente [40]. O processo de difusão ocorre quando há gradiente de concentração de elementos de soluto [38, 40, 41], e o fluxo líquido está relacionado com este gradiente de concentração,  $\delta_N/\delta_x$ , através da primeira Lei de Fick [40].

$$J = -DA \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{Equação 1})$$

onde J é o número de átomos que se difunde por segundo na direção normal à superfície de área A, sob a ação do gradiente de concentração. O fator D é denominado difusividade ou coeficiente de difusão, e tem unidade de m<sup>2</sup>/s [40]. O sinal negativo indica que a difusão ocorre no sentido oposto ao do gradiente de concentração [38, 40, 41].

A equação 1 é muitas das vezes adequada para descrever o processo, mas o gradiente do potencial químico também contribui como força motriz para a difusão, e não somente o gradiente de concentração [41].

A difusividade, muitas vezes, varia com a temperatura [38, 40, 41] através da equação:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

onde D<sub>0</sub> é o fator de frequência (m<sup>2</sup>/s), Q é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,31 J/mol.K) e T é a temperatura absoluta dada em Kelvin.

Para o nitrogênio, os valores de D<sub>0</sub> e Q são respectivamente 6,6 x 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s e 77.900 J/mol [42]. Substituindo estes valores na equação 2, temos que a difusividade para o nitrogênio no ferro será:

$$D = 6,6 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{77900}{RT}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

No sistema Fe-N quando se atinge a temperatura de 590°C a estrutura cristalina muda de cúbica de corpo centrado para cúbica de face centrada [43]. Embora a estrutura CFC tenha vazios intersticiais maiores que a estrutura CCC, a difusividade do nitrogênio é menor, pois caminhos de passagem entre vazios são menores para a estrutura CFC do que para a estrutura CCC. Além



disso, o fator de empacotamento atômico é maior para a estrutura CFC (0,72) do que para a estrutura CCC (0,68) [44]. Com isso, é de se esperar que a espessura da camada nitretada seja maior à temperatura de 580°C que à temperatura de 600°C.

### c) Estrutura cristalina dos nitretos de ferro

As propriedades de um determinado material, seja ela física, química ou mecânica, dependem fortemente da estrutura e composição química [40, 44]. Isto também se verifica para os aços nitretados. Esta seção trata dos nitretos de ferro e de sua estabilidade dependendo da temperatura e da quantidade de nitrogênio.

#### **Nitreto $\gamma'$ – Fe<sub>4</sub>N**

Esse nitreto possui uma estrutura cúbica de face centrada, a qual pode ser considerada como um reticulado da nitroaustenita, com um átomo de nitrogênio localizado no centro, como mostrado na figura 2.5 [38]. Esta fase possui uma faixa de concentração de nitrogênio que varia de 5,7 a 6,1% em peso.

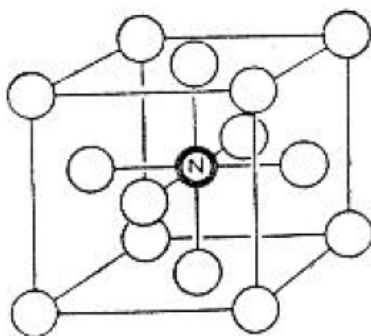


Figura 2.5. Estrutura cristalina do nitreto  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N [38].

Segundo MICHEL [42], o parâmetro cristalino desta fase pode variar de acordo com a quantidade de nitrogênio. Para uma composição de 5,7% em

peso o parâmetro é 0,3786nm, e para uma composição de 6,1% em peso, o parâmetro é 0,3790nm.

### Nitreto $\epsilon$ – $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$

No nitreto  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta, com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios octaédricos em planos perpendiculares ao eixo c, conforme visto na figura 2.6. [38, 42].

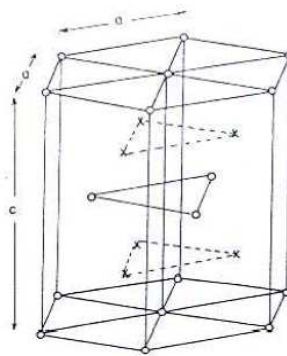


Figura 2.6. Estrutura cristalina do nitreto  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). (x) átomo intersticial; (o) átomo da rede [42].

Esse nitreto destaca-se por apresentar um extenso campo de fase no qual os átomos de nitrogênio ocupam posições de máxima distância possível.

Com 8,35% em peso de nitrogênio, o nitreto tem composição  $\text{Fe}_3\text{N}$  e a estrutura é a indicada na figura 2.7 [38].

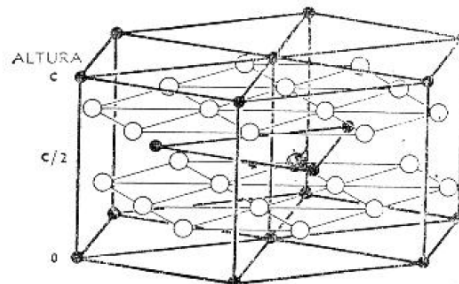


Figura 2.7. Posições relativas dos átomos de ferro (o) e nitrogênio (•), no nitreto  $\epsilon$  de composição  $\text{Fe}_3\text{N}$  [38].

Quando a concentração é de 11,1% em peso, a fase  $\epsilon$  estende-se até quase a composição  $\text{Fe}_2\text{N}$ , mas não contém esse nitreto [38]. A fase  $\epsilon$  com esta concentração é estável até  $420^\circ\text{C}$ . De  $420^\circ\text{C}$  até  $580^\circ\text{C}$  o nitrogênio é eliminado e esta fase transforma-se na fase de composição  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Acima de  $580^\circ\text{C}$ , esta fase transforma-se na fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) mais  $\text{N}_2$  [42].



Na fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}$ ), os átomos de nitrogênio não estão ordenados nos sítios intersticiais [45].

### Nitreto $\xi$ – $\text{Fe}_2\text{N}$

Na composição estequiométrica  $\text{Fe}_2\text{N}$  a estrutura é ligeiramente distorcida da simetria hexagonal para a ortorrômbica [38]. Esta fase é conhecida como nitreto  $\xi$ , e tem uma estrutura completamente ordenada na qual apenas metade dos interstícios octaédricos estão ocupados pelos átomos de nitrogênio (figura 2.8).

Nesta composição os átomos de nitrogênio estão tão separados quanto possível [45].

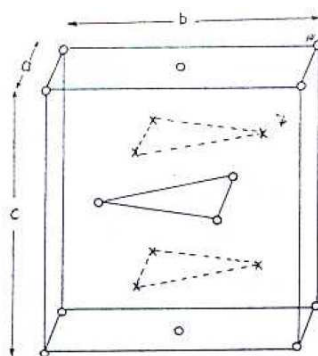


Figura 2.8. Estrutura cristalina do nitreto  $\xi$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) [42].

O campo de fase deste nitreto varia para uma composição de 11 a 11,3% em peso de nitrogênio. Esta fase é estável até 400°C, evoluindo depois para a fase  $\varepsilon$  [39].

### Nitreto $\alpha''$ – $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$

Quando a nitroaustenita é resfriada bruscamente, ocorre a formação da nitromartensita, que é análoga à martensita, proveniente do diagrama Fe-C. Quando a nitromartensita é revenida, pode ocorrer a formação de uma fase intermediária ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) que é conhecida como nitreto  $\alpha''$ . Nesta estrutura apresentada na figura 2.9, apenas um em vinte e quatro interstícios está ocupado [38].

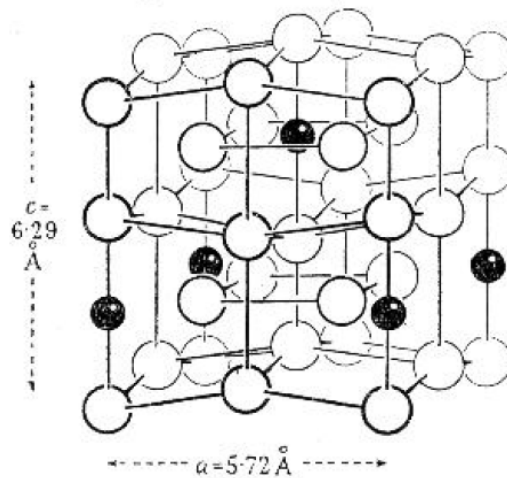


Figura 2.9. Estrutura cristalina do nitreto  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ). (o) átomos de ferro; (•) átomos de nitrogênio [38].

Na tabela 2.1 são resumidos alguns parâmetros de cada fase de nitreto possível a ser formado.

Tabela 2.1. Estrutura e parâmetros de rede das principais fases existentes no sistema Fe-N [46].

Fase	Fórmula	% peso de N	% átomos de N	Rede de Bravais
Ferrita ( $\alpha$ )	Fe	0,10	0,40	CCC
Austenita ( $\gamma$ )	Fe	2,80	11	CFC
Martensita ( $\alpha'$ )	Fe	2,6	10	CCC
$\alpha''$	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	3,0	11,1	CCC
$\gamma'$	$\text{Fe}_4\text{N}$	5,9	20	cúbica
$\epsilon$	$\text{Fe}_{2-x}\text{N}_{1-x}$	4,5 - 11,0	18 - 32	hexagonal
$\zeta$	$\text{Fe}_2\text{N}$	11,14	33,3	ortorrômbica

## 2.5. O PLASMA

Um plasma é considerado o quarto estado da matéria contendo gás ionizado, o qual é formado quando energia suficiente é aplicada aos elétrons livres a partir dos átomos ou moléculas. Isto resulta em uma atmosfera de alta energia, onde ambos os íons e elétrons coexistem.

O termo plasma é comumente utilizado para definir um meio gasoso formado por cargas elétricas que permitem a condução de energia elétrica. Estas cargas são elétrons, átomos ou moléculas ionizadas, sendo que a densidade de cargas positivas (íons positivos) deve ser igual à de cargas negativas (íons negativos e elétrons). Isto faz com que um plasma seja, na média, eletricamente neutro [47].

Para que ocorra a ionização das moléculas ou átomos presentes em um gás, é necessário que energia seja fornecida a este meio. Foi observado que este fenômeno ocorre nas estrelas, como o Sol, devido às energias provenientes de reações químicas e nucleares a altas temperaturas. Neste meio, a agitação das partículas é tão grande que ocorre praticamente a ionização total dos átomos constituintes [47].

Entretanto, descobriu-se que um estado semelhante pode ser criado se uma alta voltagem for aplicada num gás, de preferência a baixas pressões.

A forma mais simples de se obter um plasma artificialmente é a utilização de uma câmara contendo o gás a ser ionizado, mantido a baixa pressão. A energia elétrica é transferida ao meio por dois eletrodos, os quais estão ligados a uma fonte de corrente contínua.

Ao ligar a fonte, produz-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, surgindo então um campo elétrico no interior da câmara. Devido a este campo elétrico, os elétrons livres produzidos por fenômenos diferentes, são acelerados em direção ao anodo, causando ionizações no seu percurso pelas colisões produzidas com os átomos do gás.

Os íons formados são acelerados em direção ao catodo e, ao atingi-lo, podem causar a emissão de elétrons secundários que também são acelerados pelo campo elétrico no sentido oposto aos dois íons positivamente carregados. Estes elétrons podem ainda ocasionar uma segunda ionização dos átomos do gás, dando continuidade ao processo.

## **2.6. A METALURGIA DO PÓ**

Segundo RIOFANO et al. [16], a utilização da tecnologia da metalurgia do pó na produção de peças em geral tem aumentado rapidamente, principalmente porque esta técnica permite a produção de materiais com composições diversificadas, que são impossíveis de se obter por processos de fundição convencional.

O processo consiste na obtenção de pó metálico e na sua transformação através de etapas importantes como compactação e tratamento de sinterização, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base (material base), resultando em produtos de alta precisão e propriedades desejadas.

Os materiais produzidos por meio desta técnica apresentam excelente homogeneidade estrutural e microestrutura fina, além de poderem ser utilizados na manufatura de peças que apresentam dimensões com tolerâncias bem apertadas [16].

O processo produz peças com melhores estabilidades dimensionais, melhores comportamento de desgaste, e boa tenacidade se comparado com produtos originados do processo convencional. Porém a presença de poros nos materiais sinterizados, por um bom tempo, foi um fator limitante no diz respeito a aplicações em peças estruturais submetidas a tensões cíclicas.

O aumento na demanda por peças sinterizadas com maiores durezas, resistência ao desgaste e resistência à fadiga fez com que os tratamentos termoquímicos se tornassem procedimentos comuns.

A nitretação por íon, ou nitretação a plasma, é um promissor tratamento termoquímico para providenciar melhor resistência ao desgaste, e conseqüentemente aumentar o uso de peças sinterizadas em aplicações diversas [16].

## **2.7. MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA**

GONTIJO et al. [48] investigaram a formação das camadas nitretadas na superfície do ferro obtidas pelo tratamento de nitretação a plasma. Amostras de aços foram mecanicamente polidas antes de serem introduzidas em uma câmara com nitrogênio. Utilizou-se o processo de descarga de brilho pulsado (PGD) com as seguintes condições de nitretação: temperatura de 580°C, períodos de 30min, 60min, 90min (correspondente às amostras A, B, C respectivamente), uma mistura de gás de 80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub>, uma pressão de 400 Pa, e uma freqüência de descarga de 9kHz.

As figuras 2.10a, b e c mostraram diferenças na aparência da superfície das amostras para três diferentes tempos de exposição ao plasma de nitrogênio - hidrogênio. A análise mostrou que diferentes tamanhos de grãos cobrem a superfície, deixando-a rugosa, dependendo do tempo de exposição ao tratamento.

Para menores tempos de exposição como no caso de 30 minutos, a superfície do aço nitretado apresentou grãos menores se comparado com os outros dois tempos de exposição maiores (60 e 90 minutos), porém a amostra

nitretada durante 90 minutos apresentou uma superfície mais homogênea com grãos mais aglomerados.

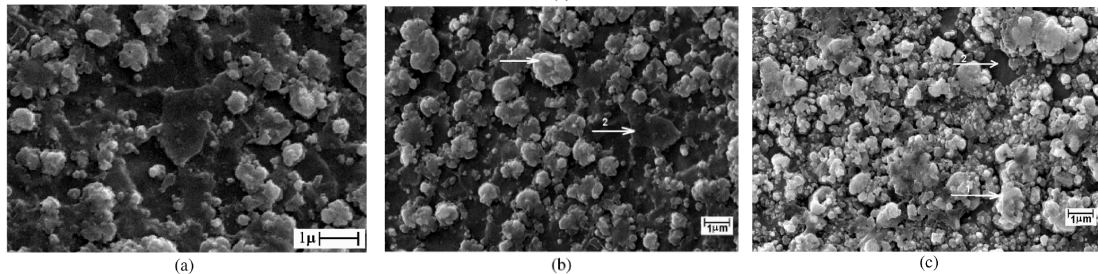


Figura 2.10. Micrografia SEM do aço nitretado para (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min. [48].

As figuras 2.11a, b e c mostram vistas das seções transversais das camadas obtidas através do SEM para os três tempos diferentes de exposição ao tratamento. De cima para baixo, três camadas podem ser observadas nestas micrografias: uma camada composta, uma camada de austenita transformada ( $\gamma'$ ), e uma zona de difusão de nitrogênio adjacente ao substrato de ferro.

Notou-se que quanto maior o tempo de exposição ao tratamento, maior a espessura da camada composta. Este fenômeno poderia ser explicado pelas mudanças no coeficiente de difusão do nitrogênio, onde para o aço puro o valor do coeficiente é maior que para o aço nitretado.

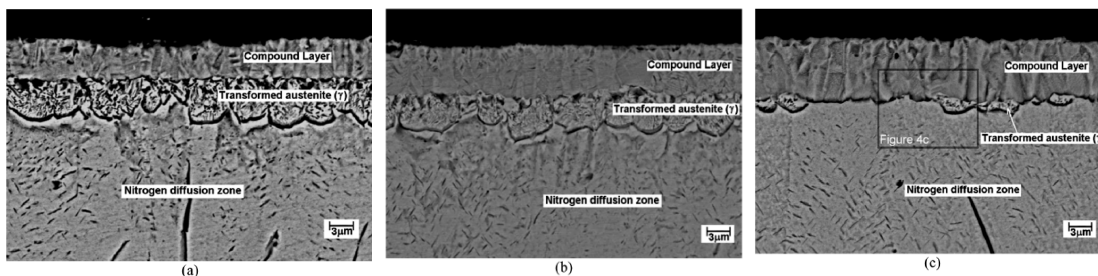


Figura 2.11. Vistas das seções transversais dos ferros nitretados (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min [48].



As estruturas e morfologias dos ferros nitretados foram estudados por diversos autores e a presença dos dois tipos de nitretos  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, na forma de agulhas curtas e alongadas, foram detectadas.

A formação de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é favorável para altas temperaturas e tempos de nitretação mais longos, enquanto a formação de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ocorre a baixas temperaturas e taxas de resfriamentos mais rápidas [49].

As figuras 2.12a, b e c mostram os padrões de difratograma obtidos com feixes de ângulos incidentes de 1, 2 e 5° e revelam a presença de fases como  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

O difratograma para as três amostras são bem similares, onde não foi encontrada a ferrita ( $\alpha$ -Fe) nas três amostras, devido a espessura da camada nitretada ser provavelmente maior que a profundidade de penetração de raios X.

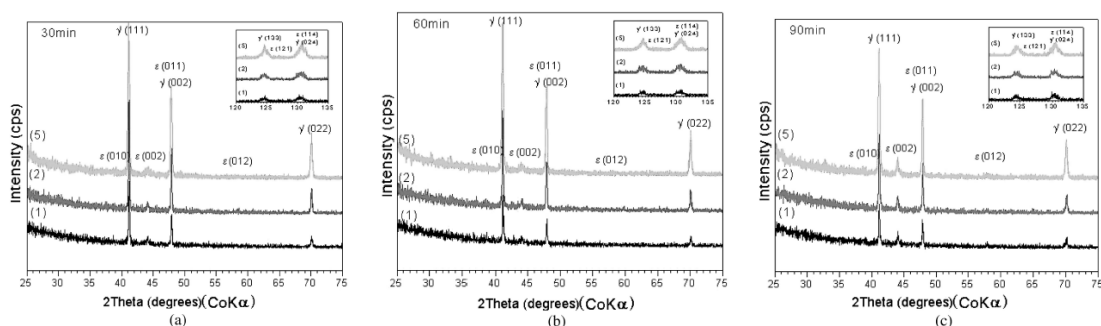


Figura 2.12. Difratograma de raios X para aço nitretado por (a) 30min, (b) 60min e (c) 90min [48].

GONTIJO et al. [48] concluíram que a espessura da camada composta varia com o tempo de nitretação, sendo que a mesma consiste de uma camada fina de  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N sobre uma camada mais espessa de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

A zona difusa é constituída por duas regiões: uma no topo, com a mesma espessura para os três tempos de nitretação, é formada principalmente por agulhas longas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e uma segunda região, no fundo, formada por agulhas pequenas de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

A ocorrência da região, formada por  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ , com a mesma espessura para os três tempos de nitretação, indica que esta fase é formada durante o resfriamento.

## 2.8. O MODELO DE DESGASTE

Segundo vários pesquisadores, dentre eles RUTHERFORD et al. [24], os ensaios de microdesgastes são úteis para simular o comportamento de desgaste de vários materiais e suas respectivas camadas, facilitando assim a escolha mais confiável e econômica para cada tipo de aplicação.

O ensaio de microdesgaste consiste em promover o contato entre uma esfera e uma amostra plana, com ou sem a presença de abrasivos ou refrigerantes, onde a esfera apresenta um movimento de giro estando em contato com a amostra.

Este contato irá gerar uma calota de desgaste, e o diâmetro da calota será proporcional a quantidade de material removido, e conseqüentemente proporcional ao desgaste ocasionado na superfície.

A figura 2.13 a seguir ilustra a geometria da calota formada após o ensaio de microdesgaste.

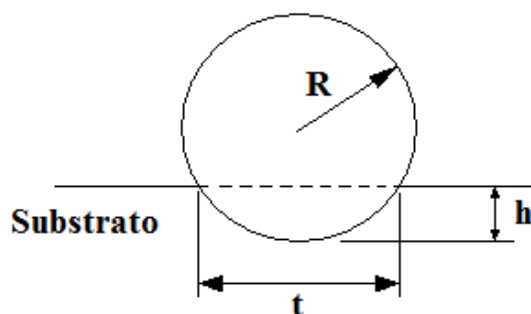


Figura 2.13. Representação esquemática da geometria da calota formada após o ensaio de microdesgaste.

Para uma calota de desgaste, com geometria esférica produzida por uma esfera de raio "R" em uma amostra plana, o volume desgastado pode ser calculado de acordo com a seguinte expressão:

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

Onde:

R = raio da esfera [mm]

b = diâmetro médio da calota [mm]

V = volume de desgaste [mm<sup>3</sup>]

A configuração com esfera presa, ilustrada na figura 2.14a, é utilizada para promover cargas elevadas e conseqüentemente altas tensões no ensaio, enquanto que a configuração com a esfera livre, ilustrada na figura 2.14b, promove pequenas cargas no ensaio de microdesgaste.

Por possibilitar uma variedade abrangente de ajuste, estes tipos de ensaios têm sido amplamente utilizados em diferentes materiais.

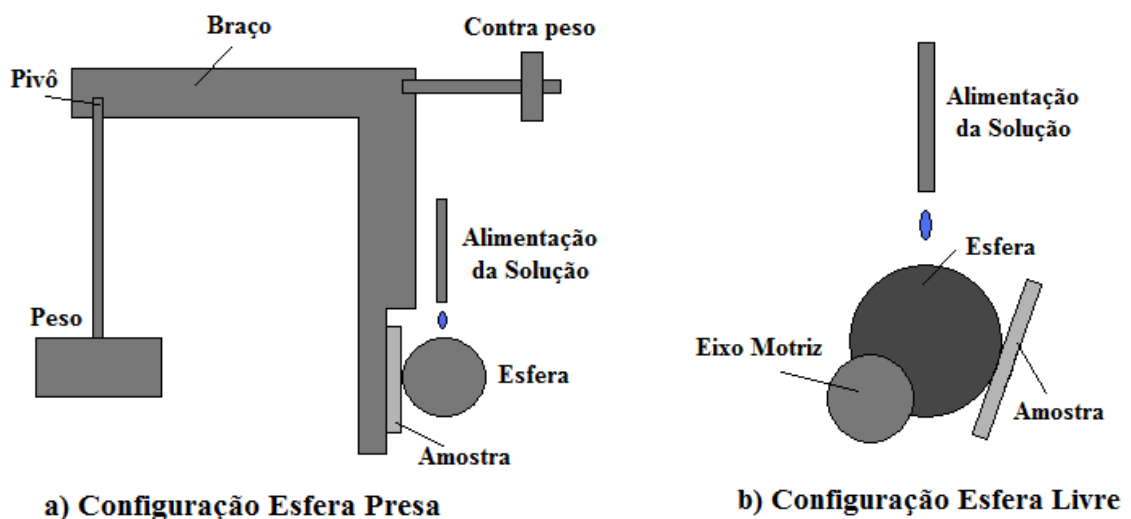


Figura 2.14. Esquema de funcionamento do ensaio de microdesgaste com: a) esfera presa; b) esfera livre.

## 2.9. AUMENTO DA DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE

RIOFANO et al. [16] verificaram o efeito do vanádio na nitretação por plasma em amostras de aço, no que diz respeito ao comportamento do desgaste.

Ligas com diferentes quantidades de vanádio foram nitretadas a 550°C por 1, 3 e 5 horas, e as camadas nitretadas foram caracterizadas pelo teste de microdureza, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Como resultado, tem-se que os aços investigados apresentaram uma significativa melhora na dureza superficial após o tratamento de nitretação por plasma, e a presença do vanádio influenciou a espessura da camada nitretada, onde para maiores quantidades deste elemento, mais espessas foram as camadas encontradas.

O tempo de nitretação não alterou a forma e o tamanho dos carbeto presentes, e de um modo geral o tratamento de nitretação promoveu a modificação das camadas de superfície, promovendo a formação de uma camada composta constituída por  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e nitreto de VN, e uma zona difusa que apresentou precipitados ricos de nitrogênio dispersos na matriz.

Testes abrasivos demonstraram que o tratamento de nitretação e a adição de vanádio foram muito efetivos no aumento da dureza e resistência ao desgaste abrasivo, se comparados com os mesmos aços, porém somente temperados. Através da formação de uma camada composta fina de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e VN resultou em melhorias no desgaste.

O gráfico apresentado na figura 2.15, mostra que os valores de perda de massa foram menores para todas as amostras nitretadas se comparadas com as amostras temperadas e revenidas, demonstrando a efetividade do tratamento de nitretação por íon na melhora da resistência ao desgaste.

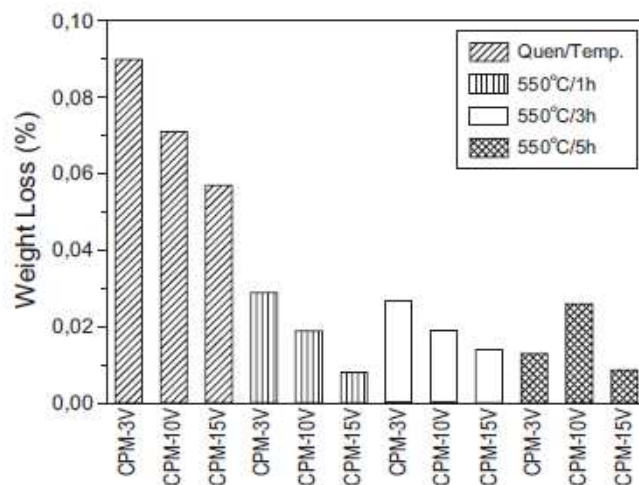


Figura 2.15. Resultado do teste de desgaste abrasivo para aços nitretados por íon a 550°C por 1, 3 e 5 horas [16].

RIOFANO et al. [16] concluíram que a melhora no desgaste é proveniente da presença de carbeto, nitreto e fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na camada composta, originada do tratamento de nitretação. Nitretos tem alta dureza e conferem alta resistência ao desgaste.

GONTIJO et al. [50] estudaram os aços inoxidáveis austeníticos, que possuem boa resistência à corrosão, mas devido a baixos valores de dureza superficial e baixa resistência ao desgaste, o seu uso é limitado.

Tratamentos convencionais de nitretação em banho de sal ou gás, geralmente aplicado a temperaturas acima de 723K, diminuem a resistência à corrosão, pois com temperaturas elevadas há a formação do CrN, além de outras fases presentes na camada modificada [51].

A formação de compostos de cromo, proveniente da combinação de cromo e nitrogênio, degrada a resistência à corrosão do material. Porém, utilizando o processo de nitretação a plasma, com temperaturas menores que 623K, esta degradação não é visualizada [52, 53].

A formação de uma camada de solução sólida supersaturada de fase FCC, conhecida como fase S [52] ou fase  $\gamma_N$  [54], é relacionada às melhoras no comportamento tribológico e ganhos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [53, 54, 55].

GONTIJO et al. [50] utilizaram a técnica de descarga de pulso brilhante (PGD) para a obtenção da nitretação do aço, com o objetivo de investigar e avaliar o efeito da temperatura deste tratamento na morfologia do material. Quatro temperaturas diferentes foram empregadas (623, 673, 723 e 773K).

A tabela 2.2 mostra os resultados do teste de microdureza e os valores correspondentes da espessura da camada nitretada, sendo que a matriz apresenta um valor de microdureza de 220HV. Nenhum valor de microdureza foi obtido para as amostras nitretadas a 623K, que tiveram uma espessura de camada de 2,6 $\mu$ m.

Tabela 2.2. Resultados dos testes de microdureza e os valores correspondentes das espessuras das camadas [50].

Temperatura (K)	Microdureza (Hv)	Espessura ( $\mu$ m)
623	–	2.6
673	1000	6.5
723	1145	14.6
773	1487	36.4

Como conclusão, pode-se afirmar que é possível produzir camadas duras no aço inoxidável, pelo uso do processo de nitretação a plasma a baixas temperaturas (623 e 673K).

DOS REIS et al. [56] estudaram a influência do tempo de tratamento de nitretação a plasma de um aço inoxidável austenítico, em corpos de provas preparados com emprego de lixas e polidos com uso de alumina (1 $\mu$ m). Todas as nitretações foram conduzidas à pressão de 1.333 Pa, utilizando-se uma mistura gasosa de 90%H<sub>2</sub> e 10%N<sub>2</sub>, com temperatura de tratamento de 630°C, variando os tempos em 1, 3 e 5 horas.

Como resultado tem-se a tabela 2.3 identificando para cada tempo de nitretação, qual a espessura da camada encontrada.

Tabela 2.3. Espessura da camada nitretada versus tempo de nitretação [56].

Tempo	Espessura [ $\mu\text{m}$ ]
1 hora	$40 \pm 3$
3 horas	$50 \pm 2$
5 horas	$52 \pm 4$

DOS REIS et al. [56] identificaram que o crescimento da camada composta ocorre de maneira muito rápida no início do processo, tendendo a estacionar depois de determinado período. Este fenômeno ocorre, pois inicialmente a superfície apresenta ampla quantidade de Fe, favorecendo a formação de grande quantidade de nitretos. Com o passar do tempo, diminui-se a taxa de crescimento da camada devido a diminuição de Fe na superfície da amostra, encoberta pela camada de nitretos já formada. Veja figura 2.16 que ilustra esta afirmação.

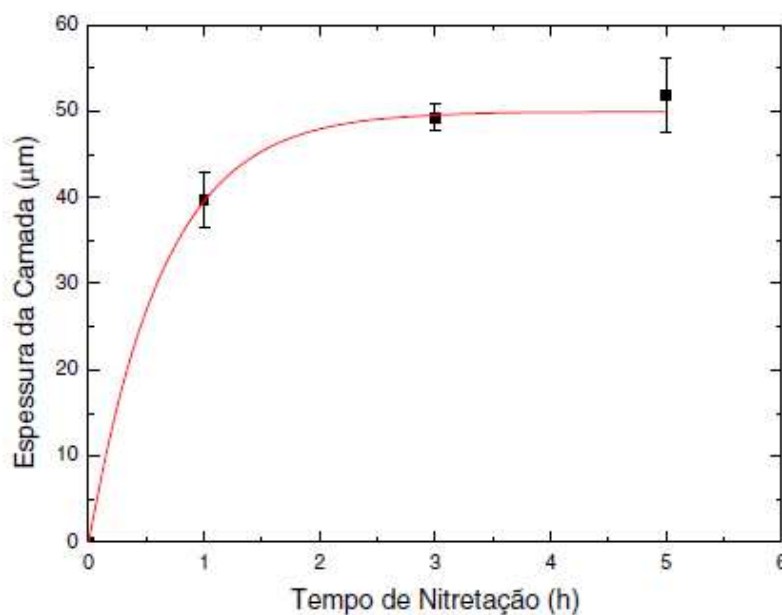


Figura 2.16. Espessura da camada versus tempo de nitretação [56].

Ainda, medidas de microdurezas Vickers foram realizadas nas amostras em função da espessura da camada nitretada e são apresentadas na figura 2.17.

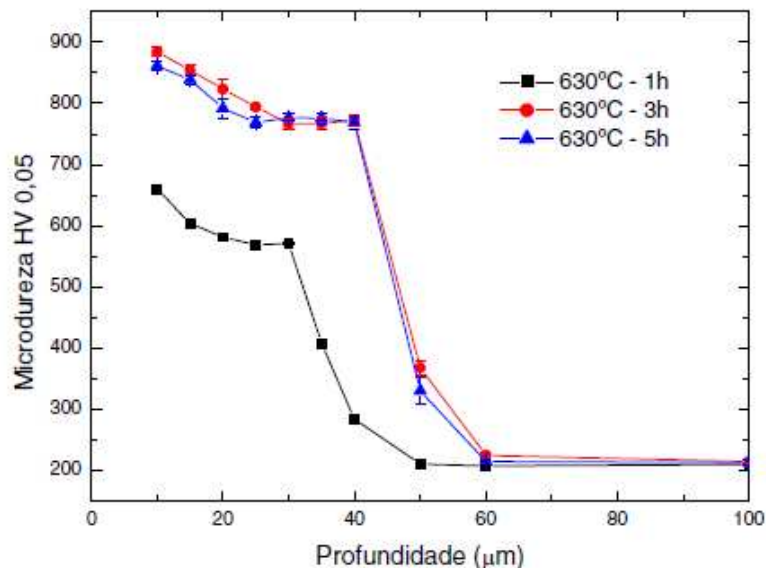


Figura 2.17. Perfil da microdureza Vickers das amostras nitretadas nos diferentes tempos [56].

Observou-se que o aumento da microdureza e a ampliação da profundidade de endurecimento ocorrem no início do processo, tendendo a estabilizar para tempos mais longos.

O acréscimo nos valores de microdureza está associado à concentração de nitrogênio e conseqüentemente, às fases presentes e suas quantidades. Para 1h de tratamento tem-se a formação, além de nitreto de cromo, da fase  $\gamma_N$ . Para 3h de tratamento a fase  $\gamma_N$  dá lugar ao nitreto  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ) que, por apresentar maior valor de microdureza, justifica a alteração observada no perfil de microdureza.

DOS REIS et al. [56] concluíram que a formação inicial de uma camada superficial rica em nitretos inibe a progressiva entrada de nitrogênio para o interior da amostra, fazendo com que os valores de microdureza em regiões mais profundas sejam iguais para todas as amostras.



FERNANDES et al. [57] compararam a resistência ao desgaste em amostras de aço inox austenítico com e sem nitretação a plasma, à temperatura de 450°C por 5 horas, em condições de teste de desgaste com e sem refrigeração.

Antes da nitretação, as amostras passaram pelo processo de “sputtering” com argônio a temperatura de 400°C durante 1 hora para remoção da camada superficial de óxido de cromo. O tratamento por plasma foi conduzido em uma câmara de vácuo a 450°C com pressão de 5mbar no modo de corrente direta, com uma mistura gasosa de 80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub>.

Analisaram-se as amostras via microscopia ótica, análise de difração de raios X, medidas de microdureza e teste de desgaste.

Como resultado da microestrutura do aço nitretado, segue figura 2.18 identificando uma camada contínua e homogênea contendo a fase S, após o tratamento de 5 horas.

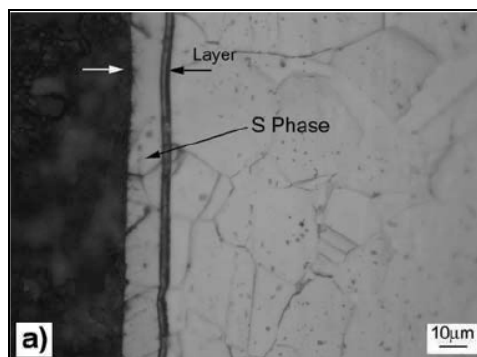


Figura 2.18. Microscopia ótica do AISI 316L nitretado [57].

A figura 2.19 mostra os padrões de difração de raios X para as amostras não tratadas e para as nitretadas. O aço AISI 316L não tratado contém somente picos de difração relacionado a fase de ferro gama ( $\gamma$ ), sendo esta a fase característica dos aços inox austeníticos.

A nitretação a 450°C promoveu o surgimento de alguns picos de difração deslocados para a esquerda, que determina a característica da austenita expandida do nitrogênio (Fase S). A esta temperatura, a camada é fina e os picos de difração do substrato também aparecem.

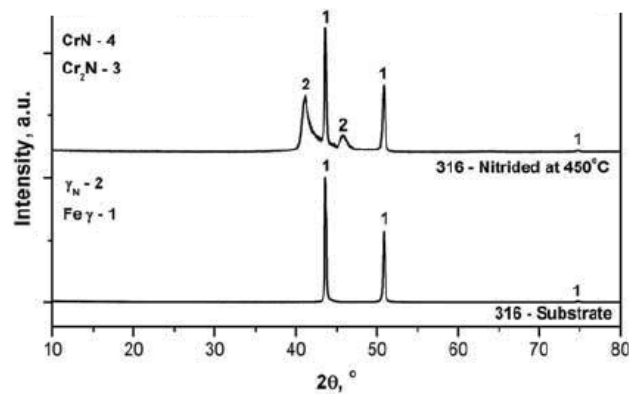


Figura 2.19. Padrões de raios X para as amostras não tratadas e nitretadas [57].

FERNANDES et al. [57] também mostraram os perfis de microdureza das espécies de teste tratadas por plasma, mostrados na figura 2.20, onde concluíram que a nitretação por plasma aumentou em 450% a microdureza se comparado com as amostras não tratadas (microdureza do substrato de 250HV característica dos aços inox austeníticos).

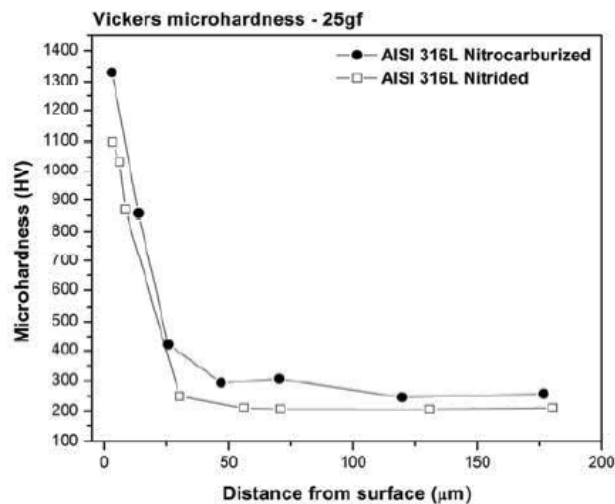


Figura 2.20. Perfis de microdureza obtidos para o aço inox nitretado [57].

A tabela 2.4 providencia valores para os diâmetros das calotas de desgaste após o teste de desgaste em condições refrigeradas ou não, para o referido aço. Para todas as condições de teste, o diâmetro da calota aumenta

gradativamente com o tempo. O diâmetro medido é sempre maior para o teste de desgaste sem refrigeração, do que para as amostras que foram refrigeradas, mostrando a efetividade do óleo na redução do desgaste.

As espécies nitretadas promoveram o melhor desempenho de desgaste, com menores diâmetros de calotas, em ambas as condições refrigeradas ou não.

Tabela 2.4. Diâmetros das calotas de desgaste medidos nas amostras nitretadas e no substrato [57].

Tempo, min	Não Tratada		Nitretada	
	Diâmetro da calota, mm		Diâmetro da calota, mm	
	Seca	Lubrificada	Seca	Lubrificada
5	1.74±0.03	0.35±0.02	0.405±0.02	0.276±0.005
10	1.93±0.06	0.444±0.009±	0.755±0.05	0.298±0.009
15	2.18±0.04	0.48±0.02	0.787±0.03	0.317±0.004
20	2.29±0.05	0.55±0.01	0.811±0.03	0.367±0.007

Os valores de desgaste, identificado pelos diâmetros das calotas, foram convertidos em perda volumétrica e plotados conforme figura 2.21.

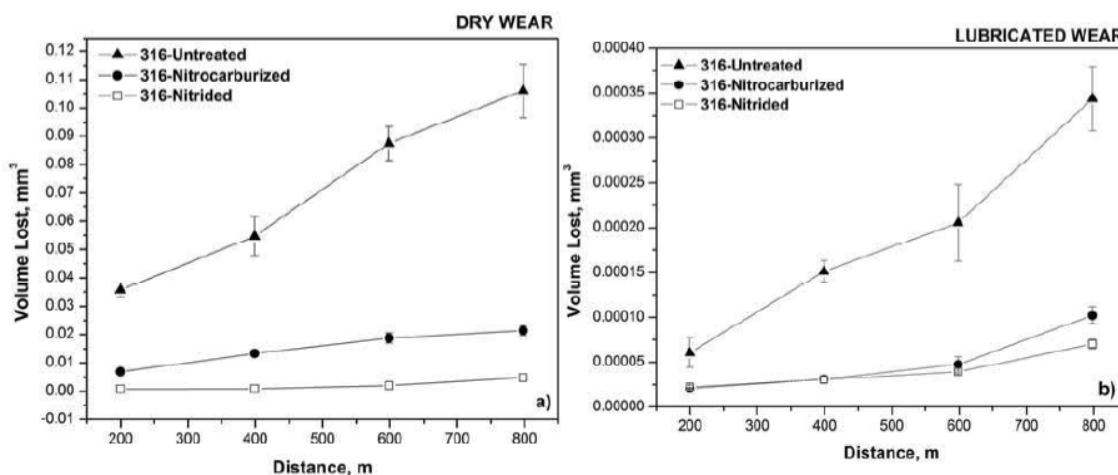


Figura 2.21. Curva de perda volumétrica em relação à distância para teste de desgaste: a) sem refrigeração e b) com lubrificação [57].

FERNANDES et al. [57] concluíram que as camadas nitretadas foram muito efetivas no aumento da resistência ao desgaste dos aços inox AISI 316L nas duas condições de testes empregadas. No começo do teste sem refrigeração, o desgaste das camadas foi aproximadamente 3 vezes menor que o substrato, e no fim do teste este valor foi 7 vezes menor. Isto indica que os materiais nitretados estabilizam o processo de desgaste relativo ao substrato AISI 316.

DE PAULA et al. [58] estudaram o efeito do tempo e temperatura de nitretação à plasma na determinação da dureza do aço ferramenta ABNT H13, sob as seguintes condições de mistura: 80% $H_2$  e 20% $N_2$ . Foram avaliados quatro diferentes tempos (1h, 4h, 9h e 16h) e quatro diferentes temperaturas de tratamento (400°C, 440°C, 480°C e 520°C).

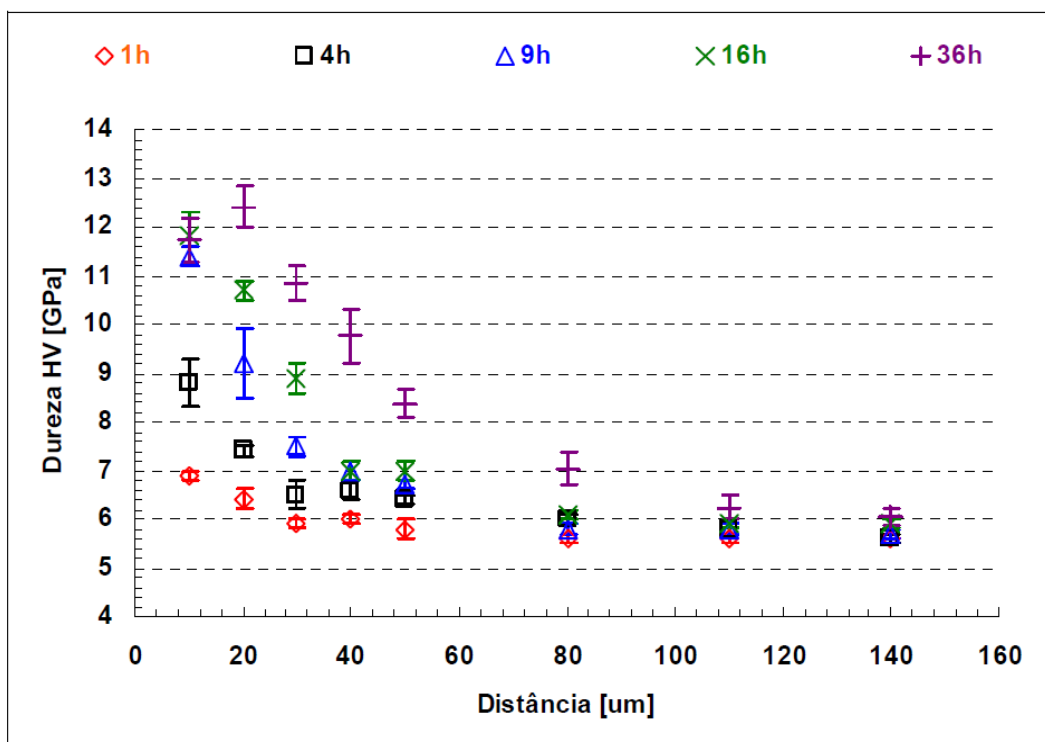


Figura 2.22. Curvas da dureza HV em função da distância ( $\mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado com a temperatura fixa em 400°C e variando o tempo em 1h, 4h, 9h, 16h e 36h. [58].

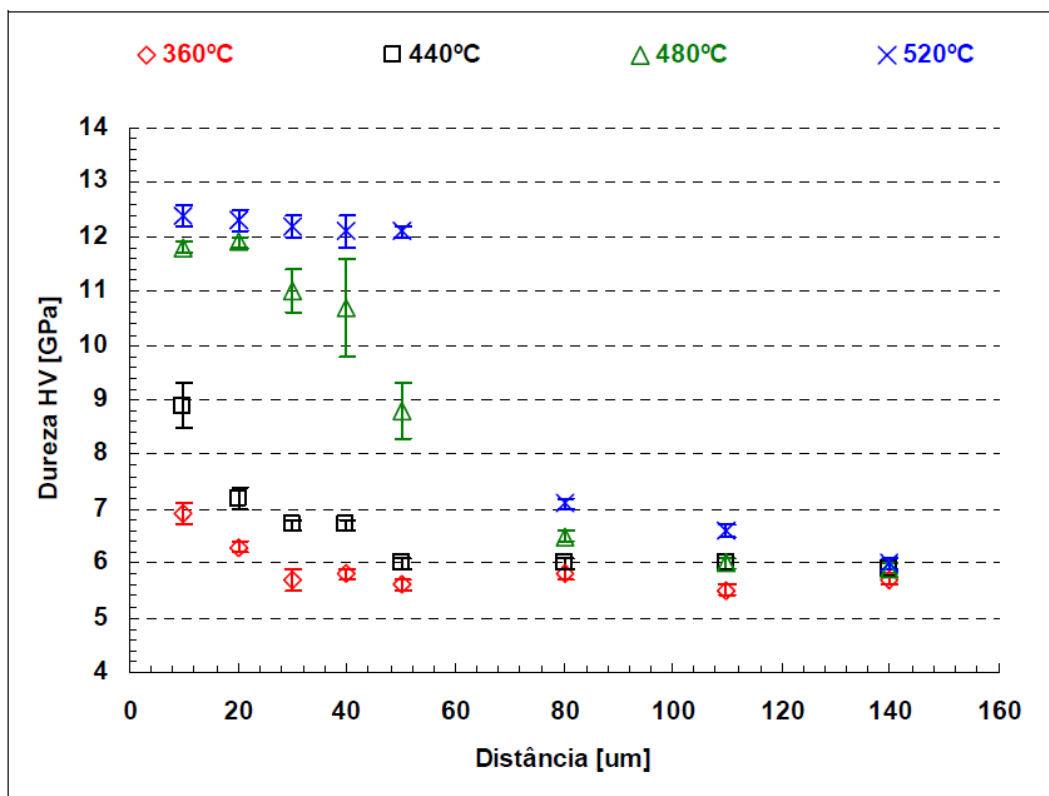


Figura 2.23. Curvas da dureza HV em função da distância ( $\mu\text{m}$ ) para o aço H13 nitretado com tempo fixo de 4h e variando a temperatura em 360°C, 440°C, 480°C e 520°C [58].

DE PAULA et al. [58] concluíram, através da análise das figuras 2.22 e 2.23, que as variáveis do processo de nitretação, tempo e temperatura, podem ser correlacionadas com o endurecimento da superfície do aço ferramenta ABNT H13 da seguinte forma: quanto maior o tempo e temperatura de nitretação à plasma, maior a profundidade e a dureza da camada nitretada.

ZAGONEL [59] estudou a influência da temperatura na nitretação por plasma na determinação da dureza de amostras de aços AISI H13 nitretados em diferentes temperaturas, de 260°C a 510°C, na condição de mistura de 70% $\text{H}_2$  e 30% $\text{N}_2$ . O resultado é apresentado na figura 2.24.

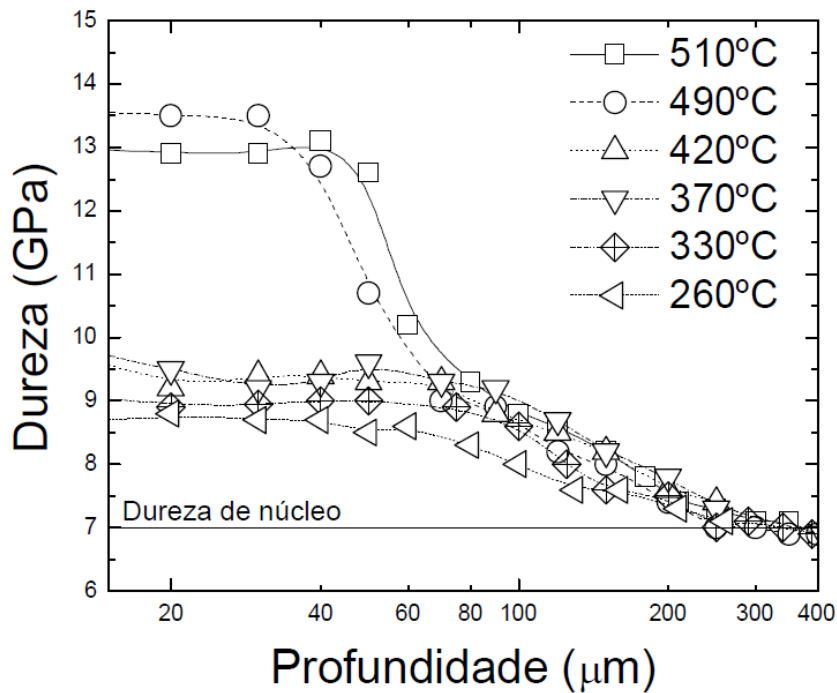


Figura 2.24. Perfil de dureza para várias temperaturas do processo de nitretação [59].

ZAGONEL [59] concluiu, ao observar a figura 2.24, que o aumento da temperatura do processo causa o aumento da dureza em maiores profundidades, e que este aumento está correlacionado com o perfil de concentração de nitrogênio no material, onde para maiores temperaturas de nitretação maior o coeficiente de difusão de nitrogênio e conseqüentemente maior a incorporação de nitrogênio nas amostras.

SILVA et al. [60] estudaram a influência da temperatura de nitretação (400°C, 500°C e 600°C) na formação da camada de nit retos e microdureza para o ferro fundido nodular ferrítico e perlítico pelo processo de nitretação iônica, onde utilizaram uma atmosfera de 20%H<sub>2</sub> e 80%N<sub>2</sub>. Os resultados desta análise são apresentados na figuras 2.25 e 2.26.

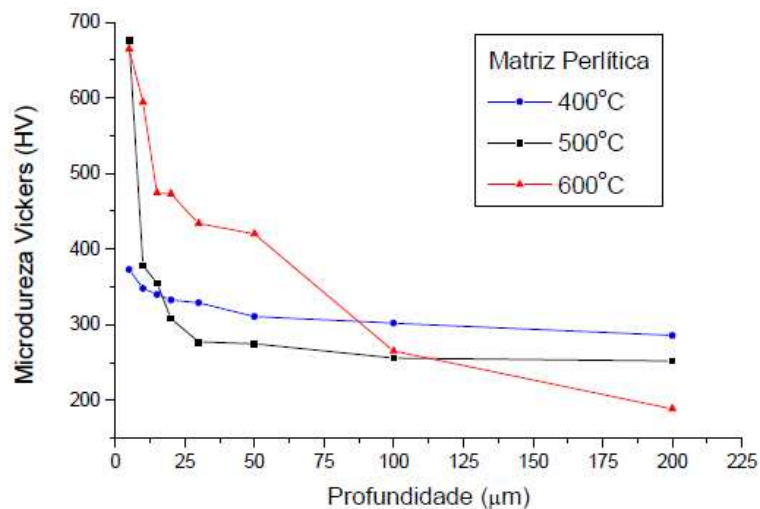


Figura 2.25. Comparativo dos perfis de microdureza em função das temperaturas de nitretação nas amostras de ferro fundido nodular de matriz perlítica [60].

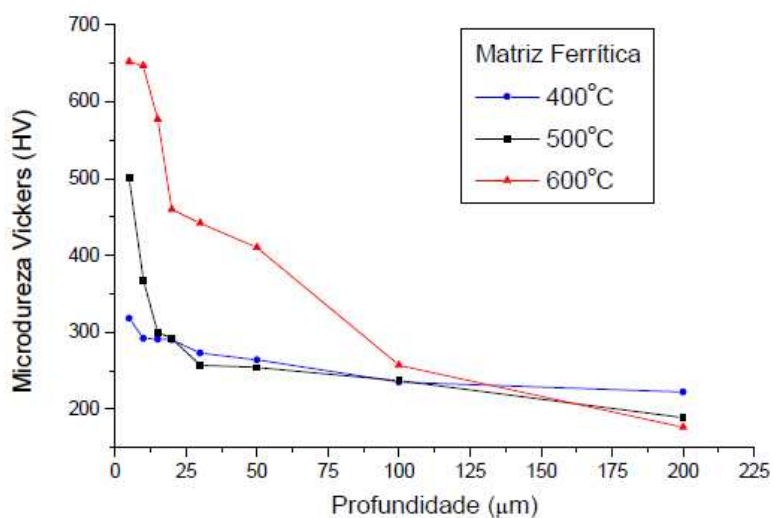


Figura 2.26. Comparativo dos perfis de microdureza em função das temperaturas de tratamento nas amostras de ferro fundido nodular de matriz ferrítica [60].

SILVA et al. [60] determinaram que houve um aumento na espessura das camadas de nitretos em função do aumento da temperatura de tratamento.

SIRIN et al. [61] estudaram a influência da nitretação a plasma nos aços AISI 4340 com relação aos valores de dureza, espessura de camada nitretada e as fases presentes, nos diferentes tempos (2h, 4h, 8h e 16h) e temperaturas de tratamento (500°C e 540°C).

Como resultado, concluíram que quanto maior o tempo e temperatura de nitretação, maiores os valores de dureza e espessura da camada nitretada, como observada na figura 2.27.

Para períodos mais longos de nitretação, uma significativa perda de dureza superficial foi observada para ambas as temperaturas de nitretação, como resultado da formação de precipitados grandes de nitretos.

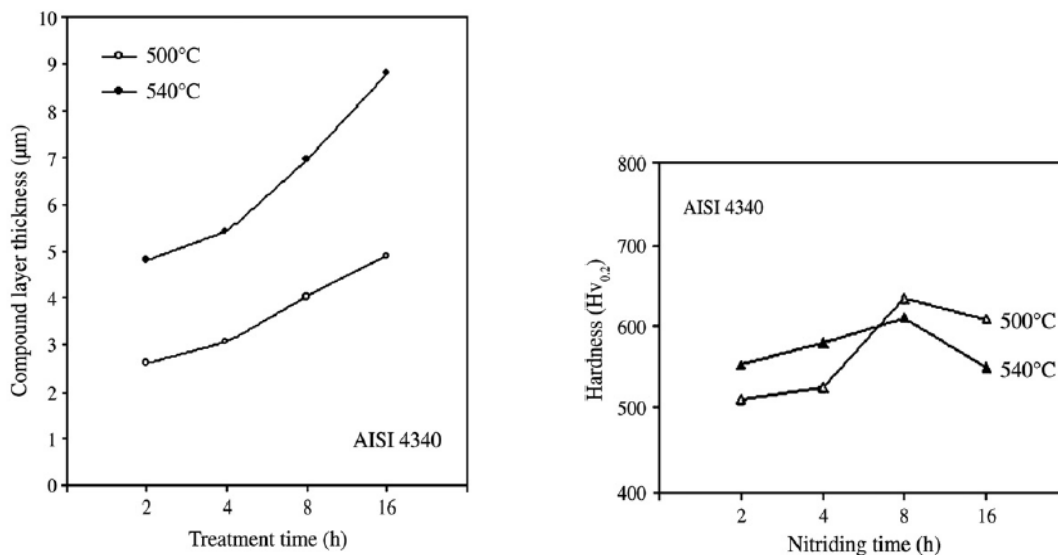


Figura 2.27. (a) Espessura da camada nitretada e (b) dureza superficial, em função do tempo de tratamento para as duas temperaturas de nitretação [61].

Com relação às fases presentes, a análise de raios X indicou a existência da fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N em todas as camadas compostas, em todos os tempos e temperaturas, e a presença da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N para as amostras nitretadas a 500°C.



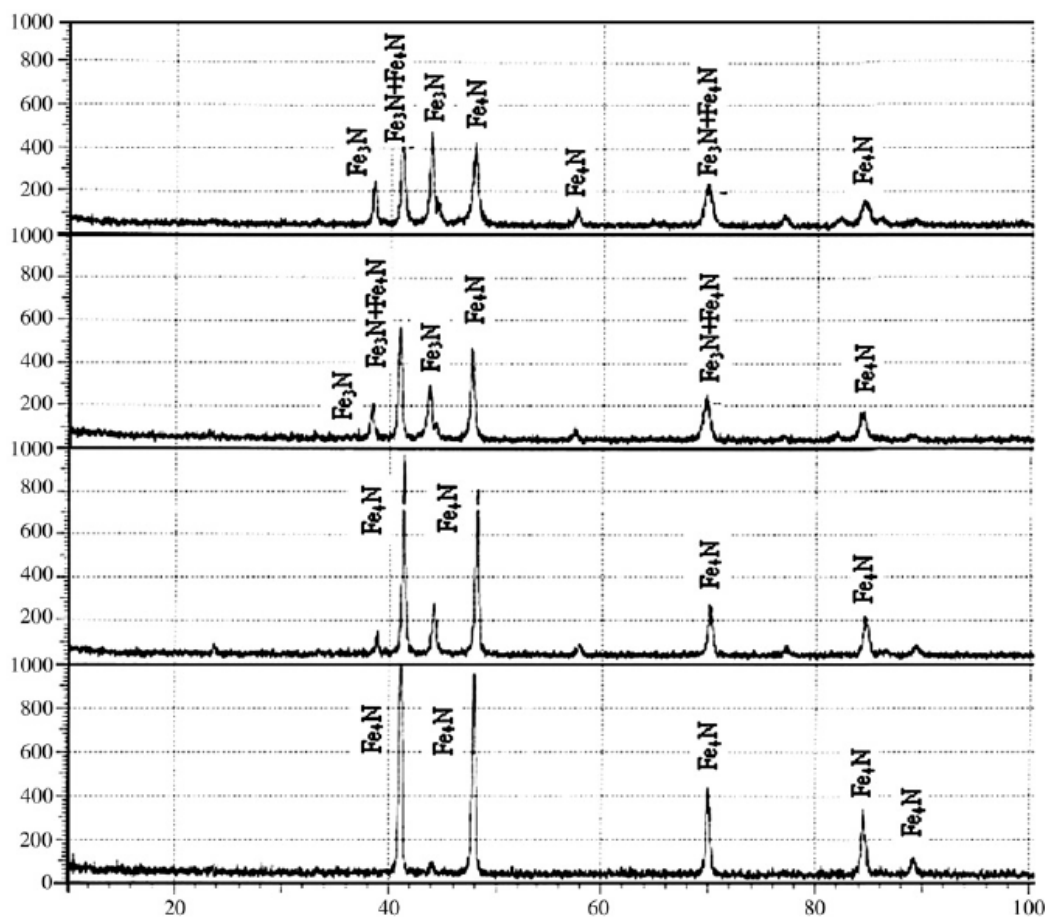


Figura 2.28. Padrões da difração de raios X das amostras nitretadas por íon em (a) 500°C, 2h; (b) 500°C, 16h; (c) 540°C, 2h; (d) 540°C, 16h [61].

JEONG e KIM [35] investigaram, dentre outras coisas, o efeito da temperatura na formação da camada nitretada a plasma em amostras de aço nitretadas nas temperaturas de 500 e 570°C, com mistura de 20% vol H<sub>2</sub> e 80% vol N<sub>2</sub>. Concluíram que o tamanho da espessura da camada nitretada aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, conforme apresentado na figura 2.29.

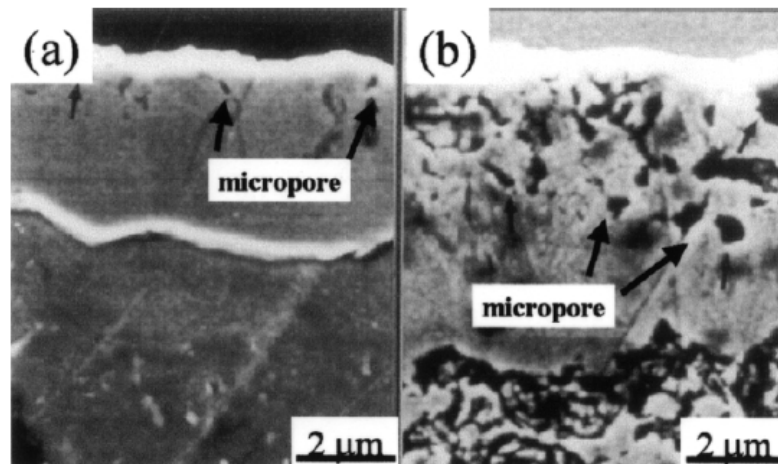


Figura 2.29. Micrografia da secção transversal da camada composta e zona de difusão das amostras nitretadas por 5 horas na pressão de 5 torr (a) 500°C, e (b) 570 °C [35].

WEN [62] investigou a influência da temperatura de nitretação na determinação da dureza e microestrutura das camadas de nitretos formadas, em amostras de aço utilizado para a confecção de moldes para injetoras de plásticos (NAK55). Utilizou-se para tal, uma atmosfera de nitretação de 75% vol H<sub>2</sub> e 25% vol N<sub>2</sub> com temperaturas de tratamento de 475°C, 500°C e 525°C, durante 10 horas.

Para os resultados de microestrutura, seguem os padrões de raios X obtidos na superfície das amostras não tratadas e nitretadas a plasma.

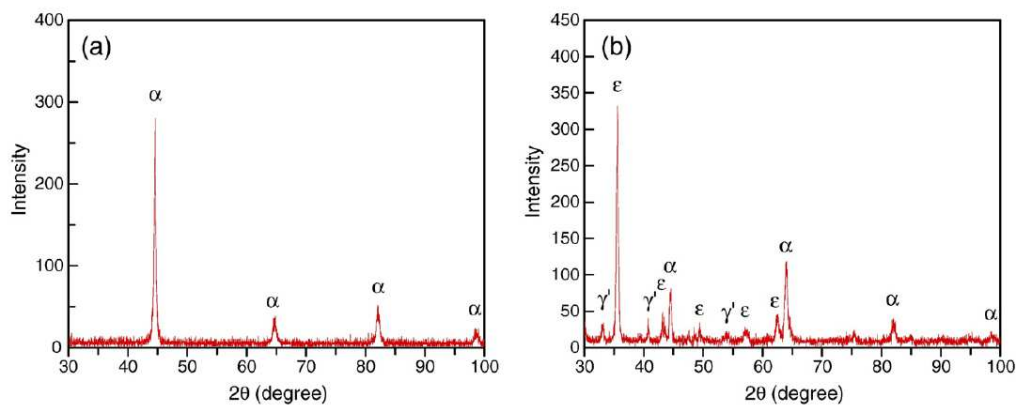


Figura 2.30. Padrões de difração de raios X para as amostras não tratadas e nitretadas a 475°C [62].

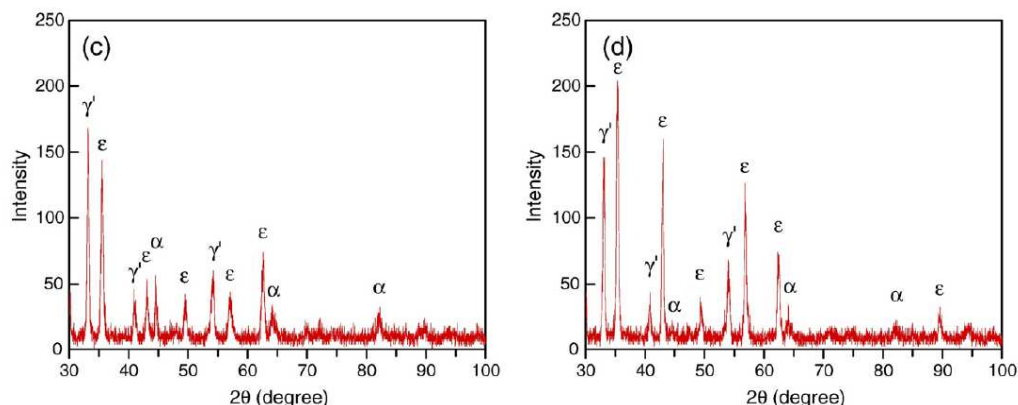


Figura 2.31. Padrões de difração de raios X para as amostras nitretadas a 500°C e 525°C [62].

Para as amostras não tratadas foram encontradas somente picos de  $\alpha$ -Fe, indicando a ausência de austenita retida na microestrutura. Por outro lado, para as amostras nitretadas, três diferentes fases podem ser identificadas na camada nitretada: fase  $\alpha$ -Fe, nitreto fase  $\varepsilon$  e nitreto fase  $\gamma'$ .

Conforme houve o aumento na temperatura de nitretação, a intensidade de picos de  $\alpha$ -Fe progressivamente diminuiu, e a intensidade dos picos de nitretos progressivamente aumentou.

Os resultados de microdureza mostraram um aumento de 1,6 a 1,8 em relação ao substrato do material, sendo que a dureza das amostras não tratadas possui um valor médio de 40,2 HRC, enquanto que as amostras nitretadas apresentaram valores de 635 – 700HV. Os maiores valores de microdureza foram encontrados para as amostras tratadas nas maiores temperaturas.



### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

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

Serão descritas a metodologia utilizada para a preparação, limpeza, nitretação e análise das amostras, o dispositivo experimental de nitretação, os equipamentos utilizados para o ensaio de desgaste, para medição da microdureza, para caracterização da camada nitretada, identificando as fases presentes e a sua espessura. Dentre estes equipamentos de caracterização das amostras, destacam-se o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura e o difratômetro de raios X.

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

#### **3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Amostras de ferro sinterizado foram obtidas de uma empresa que utiliza o processo de metalurgia do pó como principal método de fabricação, e a composição química das amostras foi idêntica a composição química de materiais utilizados na produção de peças na empresa produtora de compressores herméticos, como pistões, bielas, mancais, dentre outros, sendo, em particular, o componente biela, o intuito de investigação deste trabalho.

As amostras foram preparadas inicialmente através de lixamento, usando progressivamente lixas com granulação referente aos números 220, 320, 400, 500, 600 e 800 e seqüencialmente polidas em uma politriz com alumina até 0,05 $\mu$ m. Após o polimento, as amostras foram lavadas em água e álcool, secas e armazenadas.

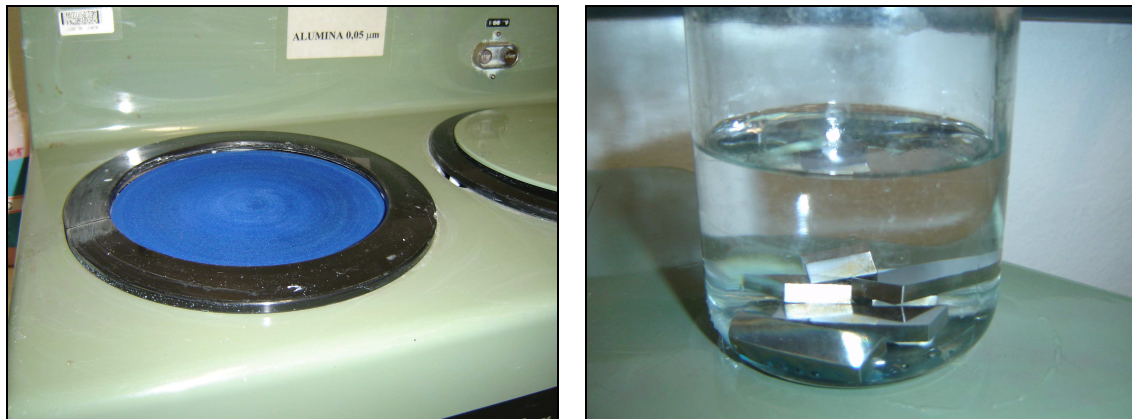


Figura 3.1. Imagem da poltriz com alumina até  $0,05\mu\text{m}$ , bem como das amostras imersas em álcool.

Antes de serem introduzidas no dispositivo de nitretação, as amostras foram lavadas com tetracloretileno em ultra-som durante 60 minutos, para eliminação de gorduras e outras impurezas superficiais.



Figura 3.2. Dispositivo de ultra-som para limpeza das amostras.

Já no dispositivo de nitretação, as superfícies das amostras foram limpas utilizando-se o processo de *sputtering*, com duração de 1 hora.

A seguir, tem-se a tabela 3.1 identificando a composição química do material base, utilizado neste projeto.

Tabela 3.1. Composição da amostra de liga ferrosa.

<b>Elemento</b>	<b>% em peso</b>
Carbono	0,20 – 0,40%
Cobre	1,75 – 2,25%
Enxofre	0,14 – 0,22%
Ferro	Restante
<b>Propriedades do Material</b>	<b>Sinterizado</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6,4 mínimo
Dureza aparente HRB	14 - 49

### 3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE NITRETAÇÃO

A seguir, na figura 3.3, tem-se detalhe do dispositivo experimental de nitretação por plasma utilizado para o tratamento superficial das amostras, emprestado para uso pelo departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP) na cidade de São Carlos, bem como detalhe da amostra dentro da câmara de nitretação.

Durante a nitretação por plasma os parâmetros medidos foram: tensão aplicada, corrente de descarga, temperatura da amostra e pressão do gás de trabalho (atmosfera de nitretação).

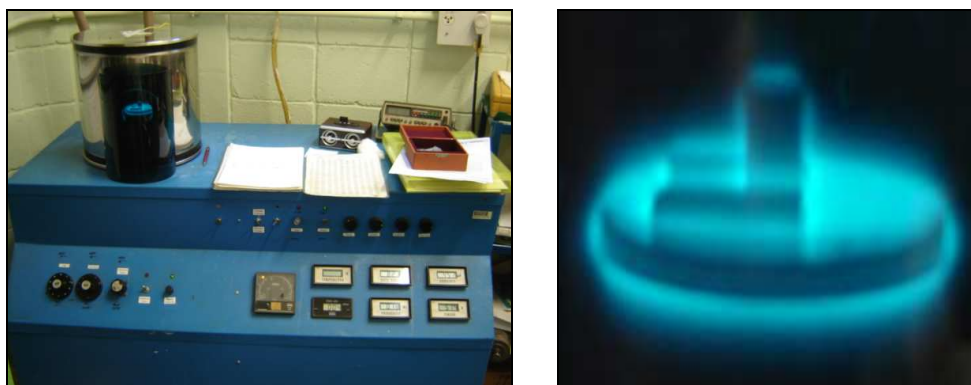


Figura 3.3. Dispositivo de nitretação por plasma e detalhe das amostras dentro do reator.

### 3.3. PROCEDIMENTO DE NITRETAÇÃO

Após a preparação das amostras, as mesmas foram introduzidas na câmara de vácuo a 500°C, 540°C e 580°C dependendo das condições aplicadas, com pressão de 5mbar, e com uma mistura gasosa (gás de trabalho) para a nitretação com 80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub>.

Através de uma válvula reguladora, ajustava-se a pressão e temperatura do equipamento para garantir estabilidade nas condições aplicadas.

Decorrido o tempo de nitretação, a tensão entre o anodo e o catodo foi removida e as amostras ficaram sob baixa pressão até o resfriamento à temperatura ambiente.

### 3.4. PARÂMETROS DE TRATAMENTO

Os parâmetros utilizados na nitretação das amostras estão indicados na tabela 3.2 a seguir. Neste trabalho, variou-se a temperatura em 500°C, 540°C e 580°C, e o tempo de nitretação de 3h e 5h, mantendo -se a pressão (5mbar) e o gás de trabalho (80% vol H<sub>2</sub> e 20% vol N<sub>2</sub>) constantes.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados na nitretação das amostras de ferro sinterizado.

Amostra	Parâmetros					
	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Gás de trabalho	Pressão (mbar)	Voltagem (V)	Corrente (mA)
1a / 1b	3,0	500	80%H <sub>2</sub> e 20%N <sub>2</sub>	5,0	440	380
2a / 2b		540			480	480
3a / 3b		580			510	490
4a / 4b	5,0	500			440	380
5a / 5b		540			480	480
6a / 6b		580			510	490



### 3.5. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Após a nitretação por plasma, as amostras foram analisadas via microscopia ótica, para quantificação do desgaste, em comparação com os resultados de desgaste das amostras de ferro sinterizado puro e também com as amostras de ferro sinterizado com tratamento de ferroxidação a vapor.

Analisaram-se também os resultados do teste de microdureza, comparando-se os valores de todas as amostras, nitretadas ou não. A análise microestrutural foi feita utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de caracterizar o material quanto sua composição química, bem como avaliar a espessura da camada nitretada. A caracterização estrutural foi feita por difração de raios X (DRX), para identificar as fases presentes em cada amostra.

#### 3.5.1. Quantificação do Desgaste

Seguindo o mesmo procedimento descrito pelos pesquisadores já citados anteriormente, realizou-se o teste de microdesgaste para avaliação da eficácia da nitretação por plasma, em comparação com amostras de ferro sinterizado puro e ferro sinterizado com cobertura de ferroxidação a vapor.

A seguir, na figura 3.4, tem-se uma foto do dispositivo de desgaste com esfera presa, utilizado para promover o desgaste nas amostras, bem como detalhe para o contato entre esfera, em movimento rotativo, e a amostra de área plana.

Vale comentar que para o teste de desgaste, utilizou-se como condição de teste uma carga de 2,46 N, esfera de material SAE52100 temperada (dureza 800HV), diâmetro de uma polegada, rotação da esfera de 300rpm, tempos de testes de 5, 10, 20 e 30 minutos, e sem o uso de óleo lubrificante.

Para a medição dos diâmetros das calotas de desgaste, utilizou-se o programa *ImageJ*, que atua na conversão dos pixels da figura registrada, em valores de comprimento. Uma escala apropriada também é utilizada para auxílio nas medições e obtenção dos valores.

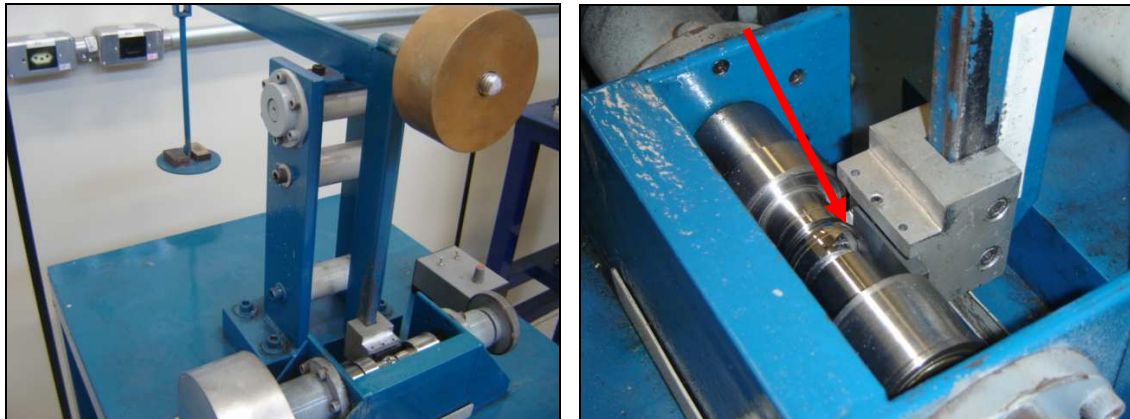


Figura 3.4. Dispositivo de teste de desgaste (esquerda) e detalhe do contato esfera-amostra (direita).

### 3.5.2. Microscopia Ótica - Espessura da Camada Nitretada

As principais aplicações da microscopia ótica estão relacionadas ao controle de qualidade de parâmetros estruturais, como as fases, microestrutura, tamanho de grão, identificação de processos de fabricação ou modificação como tratamento térmico. Também são utilizados na medição da espessura de camadas depositadas como a nitretação.

Através da microscopia ótica pode-se investigar a microestrutura de um determinado material [63]. Utiliza-se a microscopia ótica para investigar e observar as diferentes camadas de nitretos presentes, além de verificar a sua microestrutura e medir a sua espessura.

Esta análise é feita na secção transversal à face nitretada da amostra, que é cortada ao meio conforme mostrado na figura a seguir. Uma das metades é embutida em baquelite, com pressão de  $150 \text{ kgf.cm}^2$  durante 15 minutos, de tal forma que a secção transversal fique exposta. Essa secção transversal é lixada e polida da mesma forma como descrita no item de preparação das amostras, para então ser analisada.

Como a camada nitretada é da ordem de alguns microns, qualquer abaulamento no processo de embutimento pode acarretar problemas de focalização e induzirá medidas errôneas de microdureza. Para que isto não ocorra, junto ao baquelite, é introduzido pó de oxido de alumínio com o intuito

de aumentar a robustez do embutimento, uma vez que se trata de um material bastante duro.

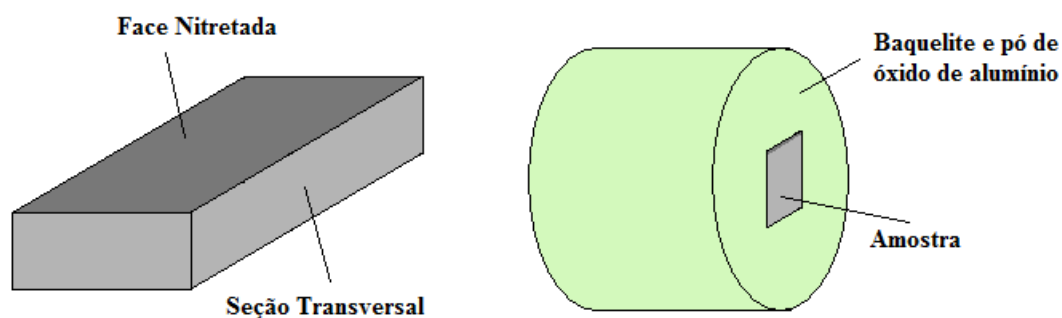


Figura 3.5. Detalhe da secção transversal da amostra nitretada, bem como do embutimento em baquelite.

A análise por microscopia ótica é feita tanto na camada quanto no núcleo da amostra nitretada. Utiliza-se o Nital 2%, que serve para dar contraste entre as diferentes camadas nitretadas e também diferenciar o substrato.

Tanto a análise microestrutural, quanto a medida da espessura da camada de nitretos, foram feitas utilizando-se o microscópio Zeiss do Departamento de Engenharia de Materiais da USP de São Carlos.



Figura 3.6. Detalhe do Microscópio Zeiss – USP/São Carlos.

### 3.5.3. Microdureza

A dureza de um material é expressa pela resistência a penetração da sua superfície, e a sua medição é realizada em equipamentos chamados de durômetros. Dependendo do penetrador utilizado, material e forma, têm-se diferentes escalas de durezas, promovendo diferentes valores dependendo do tipo de dureza a ser calculada e medida.

A microdureza é a dureza determinada com cargas muito pequenas, assim é permitido que regiões extremamente pequenas sejam analisadas. Este ensaio é utilizado na determinação de camadas efetivas de tratamentos térmicos superficiais nos metais como têmpera, cementação e nitretação, por exemplo.

O método consiste na leitura de impressões obtidas pela penetração de uma esfera ou pirâmide com cargas muito pequenas (da ordem de algumas gramas).

A seguir, detalhe do equipamento de medição de dureza, também do Departamento de Engenharia de Materiais da USP de São Carlos, utilizado para a análise.

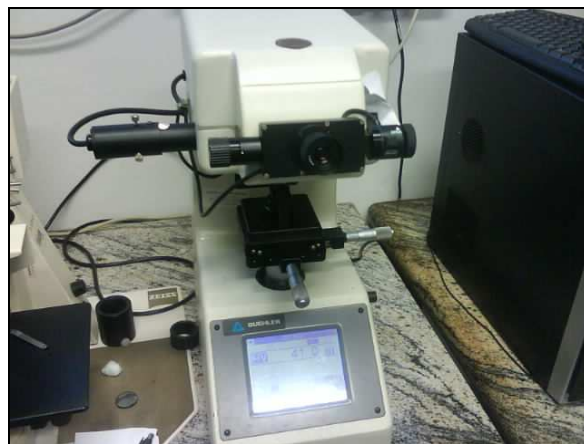


Figura 3.7. Detalhe do equipamento de medição de microdureza – USP/São Carlos.

Para o teste de microdureza de todas as amostras, utilizou-se a escala de dureza Vickers, com aplicação da carga de 100 gf.

#### **3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se baseia na emissão de um feixe de elétrons de alta energia sobre uma amostra, provocando emissões de elétrons com grande espalhamento de energia, os quais são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico.

A análise dos sinais produz uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra, sendo que os sinais de maior interesse são as imagens geradas pelos elétrons secundários e retro-espalhados.

Atualmente, os microscópios eletrônicos de varredura estão equipados também com um detector para micro-análises químicas, localizados dentro da câmara de amostra, onde são responsáveis por captar os sinais gerados na interação elétrons-amostra.

O MEV tem sua aplicação principalmente na análise química e caracterização da amostra. Os sinais de elétrons secundários são normalmente utilizados para estudo de topografia e imagem química, e os sinais retro-espalhados têm sua especialidade em química.

Para as análises das amostras, utilizou-se o equipamento de análise por MEV do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, onde as amostras embutidas foram previamente preparadas e recobertas com ouro e prata para permitir contato elétrico entre a amostra e a câmara.

Para a caracterização, utilizou-se o método BSE que consiste na emissão de feixes elétrons onde é possível a visualização de diferenças na composição química das amostras.



Figura 3.8. Câmara para amostra de um microscópio eletrônico de varredura.

### 3.5.5. Difração de Raios X (DRX)

DRX é uma técnica de análise estrutural de materiais, utilizando feixes de raios X incidindo sobre a amostra, para obter informações como a estrutura do cristal de um material conhecido ou ainda determinar a orientação dos grãos da amostra.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente nas engenharias de materiais e metalúrgica.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre

elas distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicos, e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Um esquema geral de um tubo de raios X é apresentado na figura 3.9. Vários materiais distintos podem ser empregados como ânodo, sendo o Cu, Cr, Fe e Mo os mais usuais; da mesma forma, distintas geometrias construtivas podem ser empregadas acarretando em feixes de raios X com diferentes formas e intensidades por unidade de área.

Na figura 3.10, apresenta-se um espectro típico da análise por DRX.

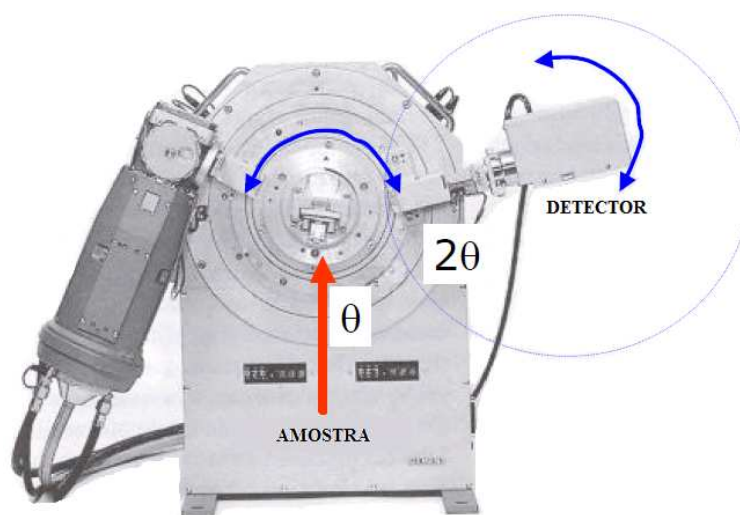


Figura 3.9. Difratômetro de raios X.

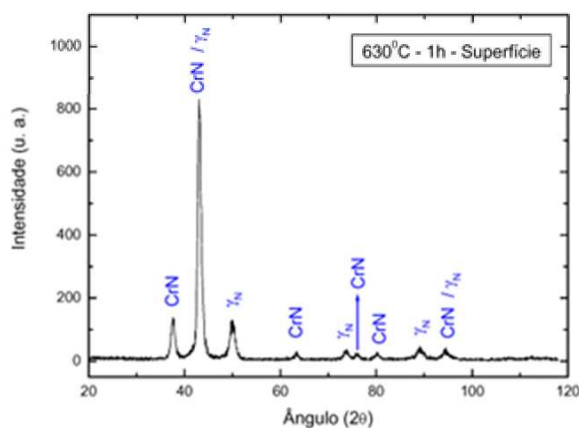


Figura 3.10. Espectro típico de uma análise por DRX.

As análises de DRX foram realizadas utilizando o equipamento de raios X Rigaku modelo Geiger-Flex, também do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, sob as seguintes condições:

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

A identificação das fases e caracterização dos picos de difração foi feita com o auxílio do programa *Diffac EVA Release 2001*.

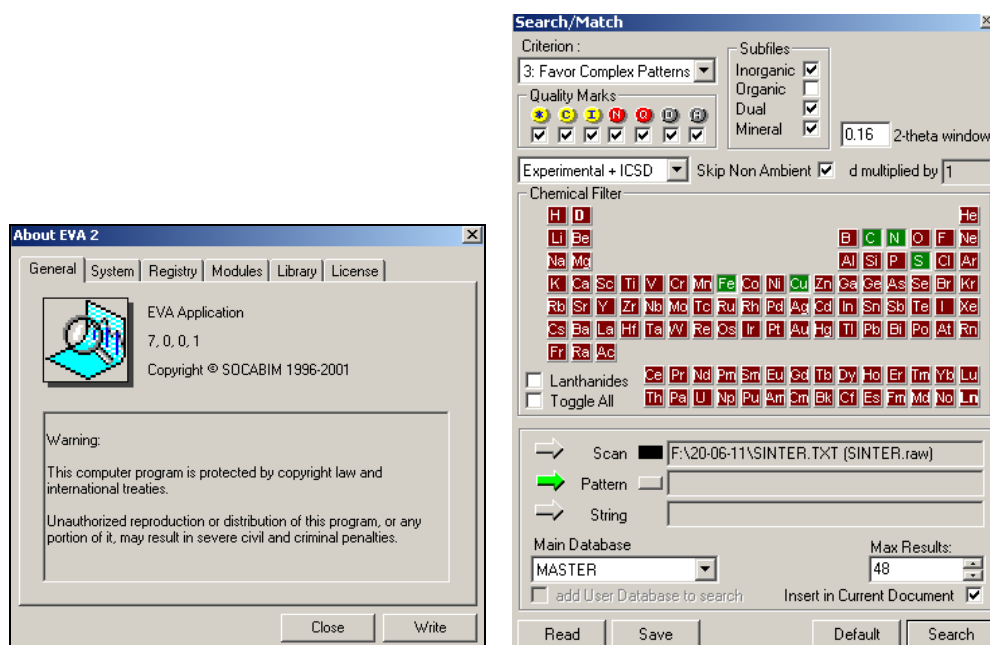


Figura 3.11. Programa utilizado para identificação das fases e imagem dos elementos selecionados para a caracterização.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. QUANTIFICAÇÃO DO DESGASTE

A seguir, imagens das calotas de desgaste, em diferentes ampliações, como resultado do teste de desgaste para todas as amostras avaliadas.

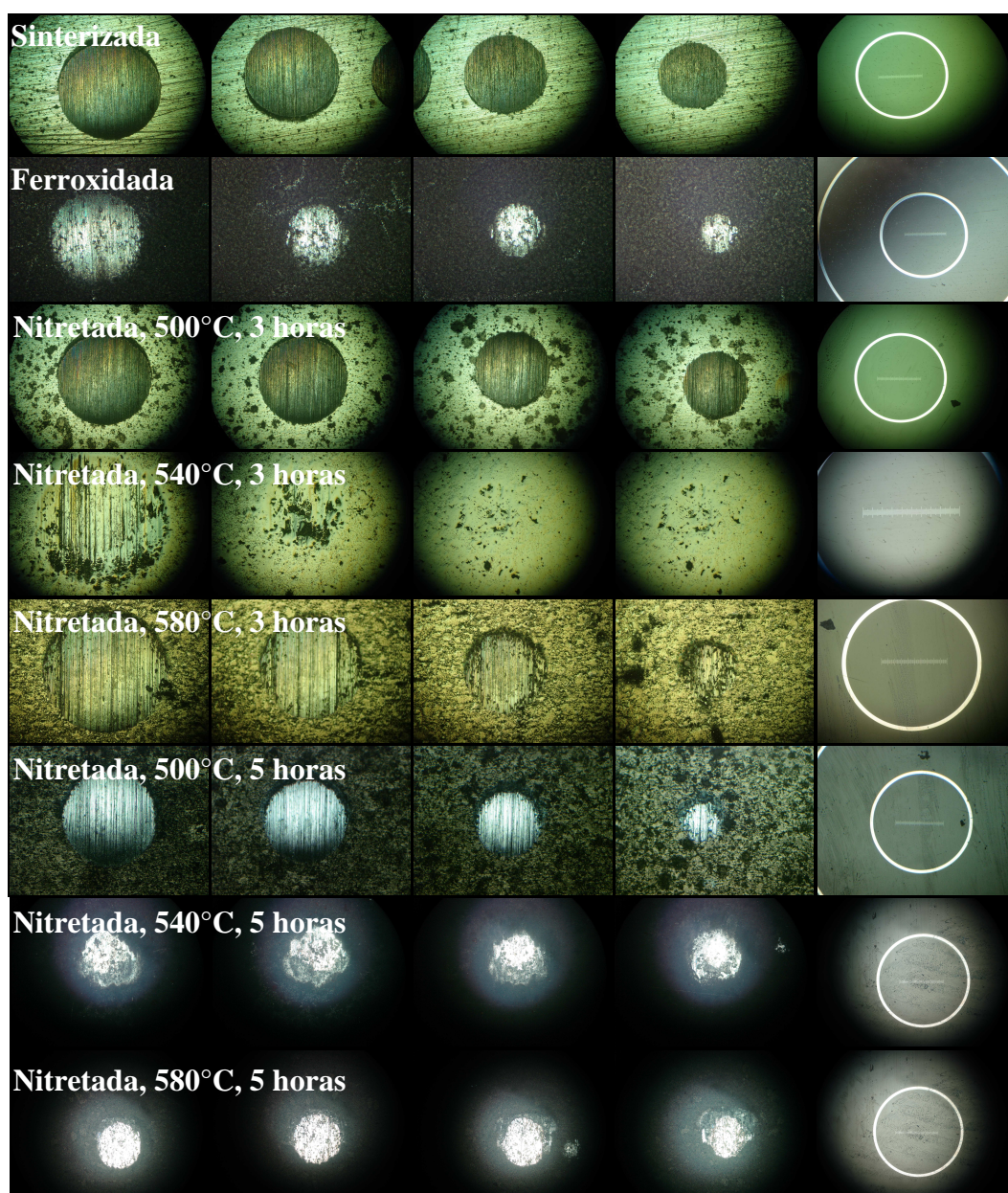


Figura 4.1. Calotas de desgaste das amostras após o teste (30, 20, 10 e 05min respectivamente); e escala de 1mm utilizada para cada condição.

Para cada calota de desgaste, foram feitas oito medições de diâmetro em oito posições diferentes, e como resultado calculou-se o diâmetro médio da calota de desgaste.

Com os resultados de diâmetros médios, utilizou a equação 4 para cálculo do volume de desgaste, dado em milímetros cúbicos ( $\text{mm}^3$ ). O resultado comparativo está apresentado no gráfico da figura 4.2.

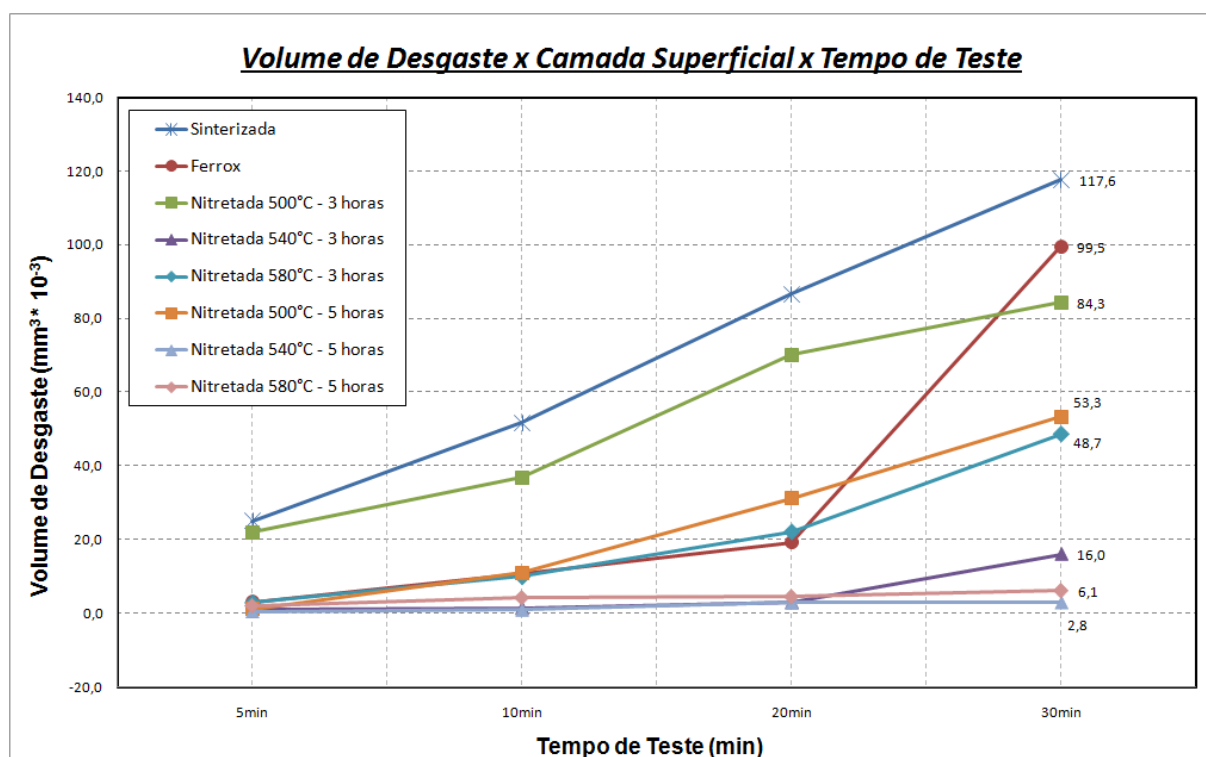


Figura 4.2. Volume de desgaste em função das condições de nitretação e do tempo de teste.

Resultados apresentados na figura 4.2 mostram que as amostras nitretadas, independentemente das condições aplicadas, apresentaram melhores resistência ao desgaste do que a amostra ferroxidada e a amostra não tratada.

Em particular, as amostras nitretadas a 540°C e 580°C, com duração de 5 horas de tratamento, foram mais eficazes na melhora da resistência ao desgaste, indicando que para estes materiais, quanto maior o tempo e maior a temperatura de tratamento, melhor tal propriedade.

Os gráficos apresentados na figura 4.3 também comparam os resultados do teste de desgaste entre as amostras analisadas.

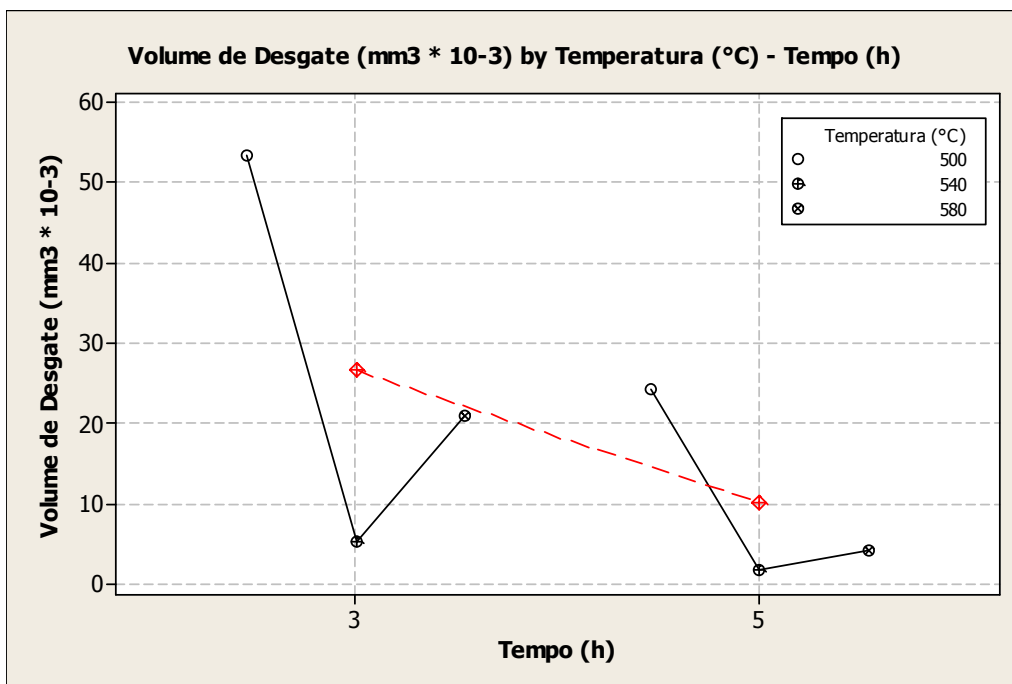
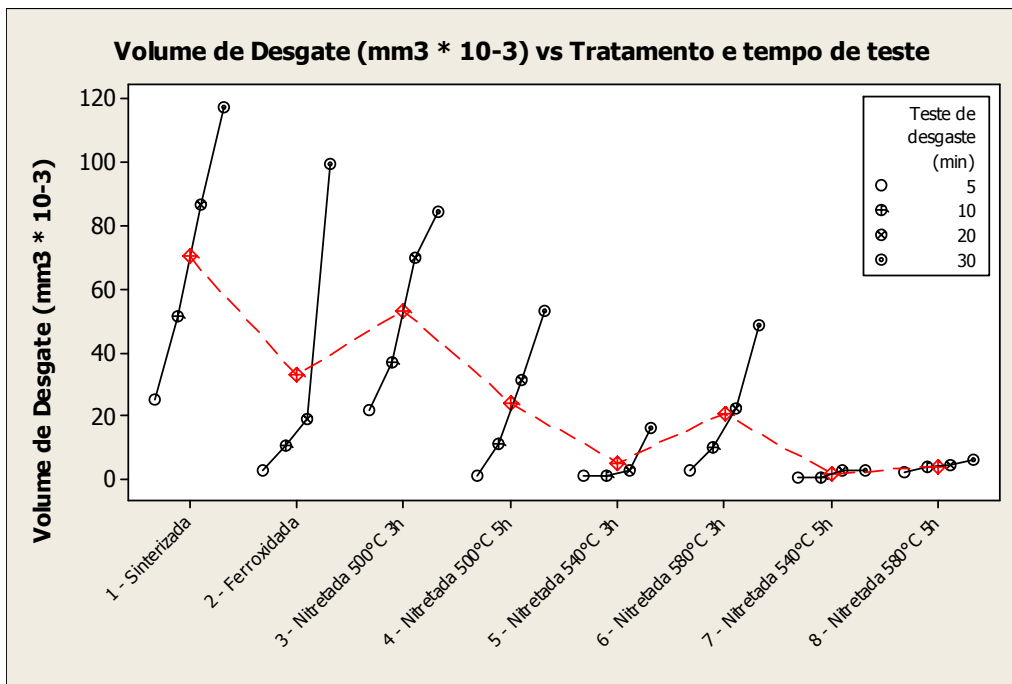


Figura 4.3. Volume de desgaste em função: a) do tratamento e tempo de teste; b) da temperatura e tempo de nitreção.

Observando a figura 4.3a nota-se que os melhores resultados de desgaste são encontrados para as amostras nitretadas em altas temperaturas no tempo de 5 horas. Já na figura 4.3b é possível verificar que na média, amostras nitretadas por 5 horas possuem melhor resistência ao desgaste que amostras nitretadas por 3 horas. O mesmo vale para a temperatura de 540°C, onde na média os valores de desgaste foram menores.

A melhora na resistência ao desgaste pode ser explicada pelas maiores espessuras de camadas de nitreto formadas, conforme será abordado no tópico de análise por MEV, bem como devido aos picos de maior intensidade das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N na análise de raios X para as amostras em questão.

Como abordado na revisão bibliográfica, segundo RIOFANO et al. [16], a melhora na resistência ao desgaste é proveniente da presença de nitretos na fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, originada do tratamento de nitretação.

No início do teste, o volume de desgaste foi bem próximo para todas as amostras, enquanto que no final (após 30 minutos de ensaio), o desgaste para as amostras nitretadas foi menor. Isto indica que os materiais nitretados estabilizam o processo de desgaste relativo ao substrato.

A amostra ferroxidada também apresentou boa resistência ao desgaste, porém devido à pequena espessura da camada ferroxidada (em torno de 3,57 $\mu$ m), o desgaste após os 30 minutos foi mais elevado do que amostras nitretadas, pois provavelmente atingiu-se a região do material base.

## **4.2. MICROSCOPIA ÓTICA – ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA**

Utilizou-se o recurso do microscópio óptico para avaliação da espessura da camada nitretada de todas as amostras, porém devido à pequena espessura de camada formada, apenas em duas condições de nitretação foi possível a visualização, como pode ser observado a seguir, na figura 4.4.

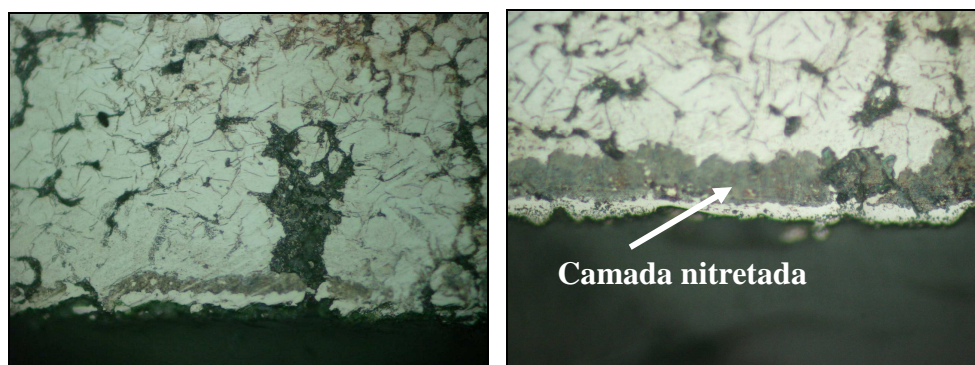


Figura 4.4. Camada nitretada das amostras nitretadas a 580°C por 3h (esquerda) e 5h (direita) com aumentos de visualização distintos.

### 4.3. MICRODUREZA

Como resultado do teste de microdureza superficial, segue gráfico apresentado na figura 4.5 comparando-se os valores encontrados.

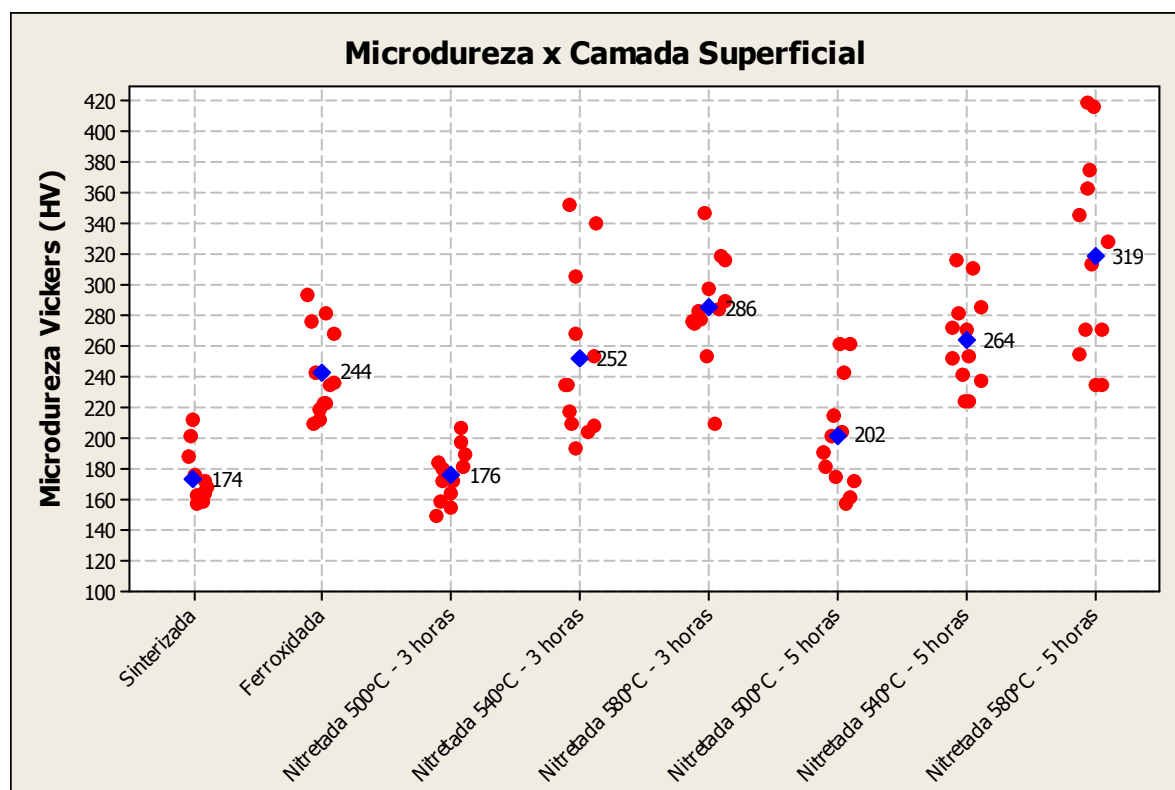


Figura 4.5. Valores de microdureza Vickers (HV) para todas as amostras.



Observando a figura 4.5 nota-se que os maiores valores encontrados de microdureza superficial foram para as amostras nitretadas em 580°C, com duração de 3 e 5 horas respectivamente.

Percebe-se ainda, que existe uma tendência no aumento dos valores de microdureza quando se aumenta a temperatura de tratamento. Tanto para as amostras nitretadas em 3 ou 5 horas, os maiores valores de microdureza superficial foram obtidas para amostras nitretadas à 580°C, e os menores valores para amostras tratadas à 500°C. Este fenômeno demonstra a importância da correta seleção da temperatura para o processo de nitretação em amostras de ferro sinterizado.

Em específico para a amostra nitretada por 580°C e 5 horas, houve um aumento da microdureza de 83% com relação à amostra sinterizada, e um aumento de 31% com relação à amostra ferroxidada. Estes valores mostram a eficácia do processo de nitretação a plasma para estas condições de tratamento.

Como observado por DOS REIS et al. [56], os altos valores de microdureza podem ser atribuídos às altas concentrações de nitrogênio e conseqüentemente às fases presentes e suas quantidades, principalmente pela presença da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, como observado na análise por DRX.

#### **4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As análises através da microscopia eletrônica de varredura e EDS foram efetivas para mostrar a espessura da camada nitretada, bem como determinar a composição química de regiões próximas à superfície e no interior da amostra, para todas as peças investigadas.

As figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, mostram imagens da espessura das camadas para cada condição de nitretação. Já a figura 4.11 mostra a espessura da camada de ferro da amostra ferroxidada.

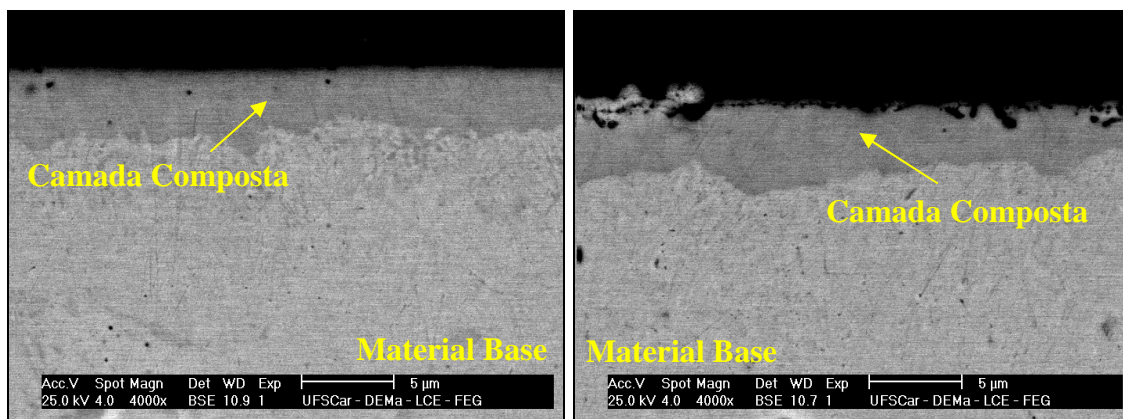


Figura 4.6. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 500°C durante 3 e 5 horas respectivamente.

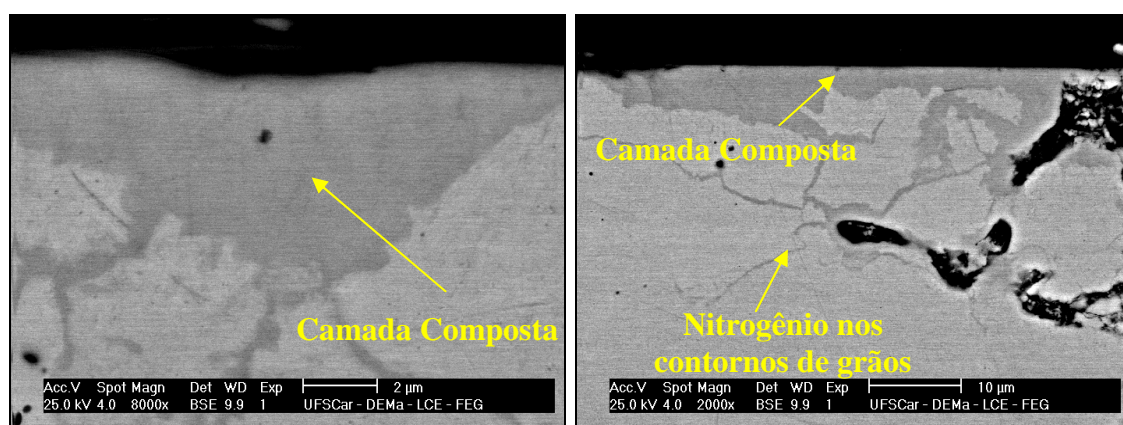


Figura 4.7. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 540°C durante 3 horas.

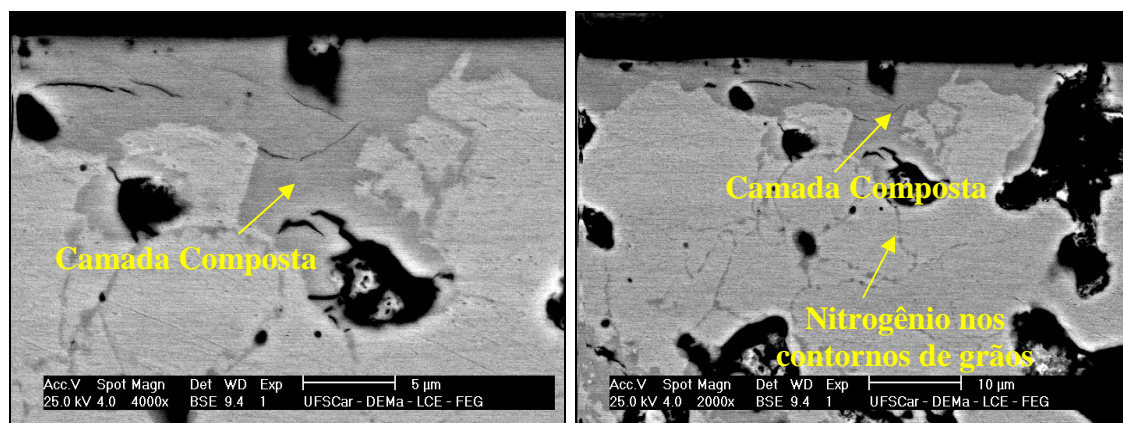


Figura 4.8. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 540°C durante 5 horas.

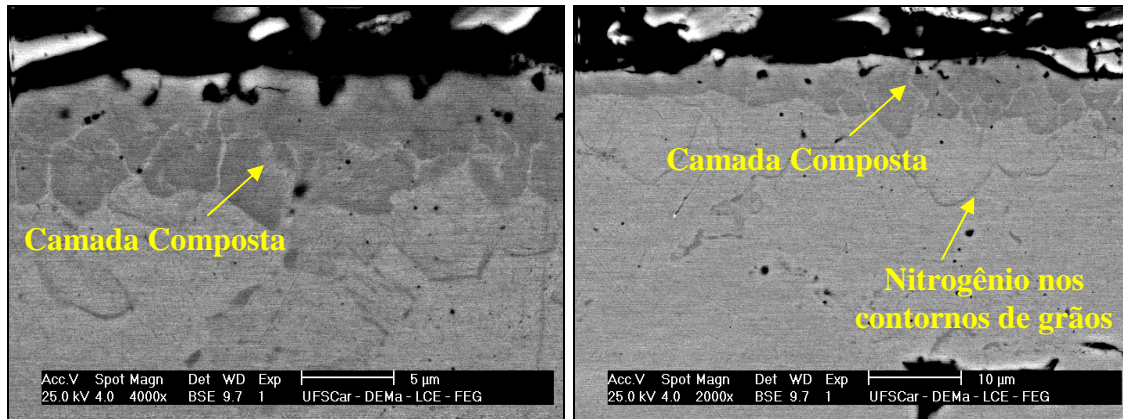


Figura 4.9. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 580°C durante 3 horas.

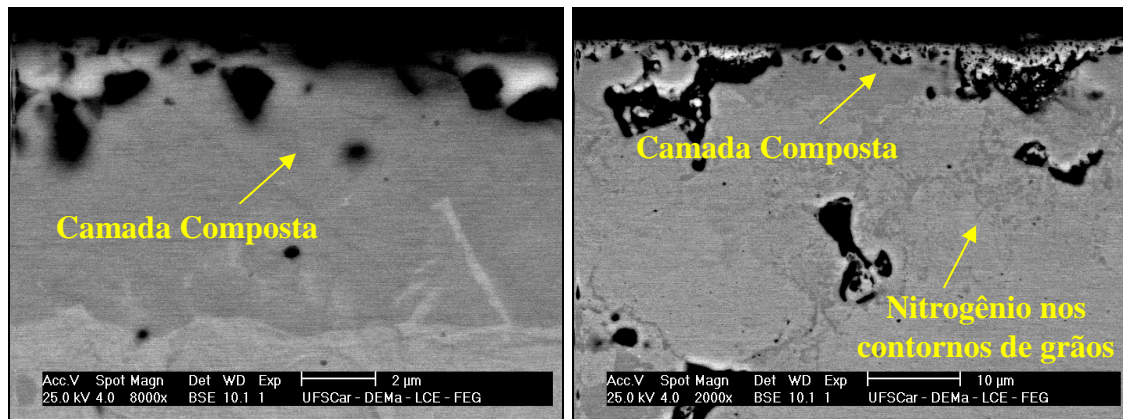


Figura 4.10. Análise por MEV. Amostras nitretadas a 580°C durante 5 horas.

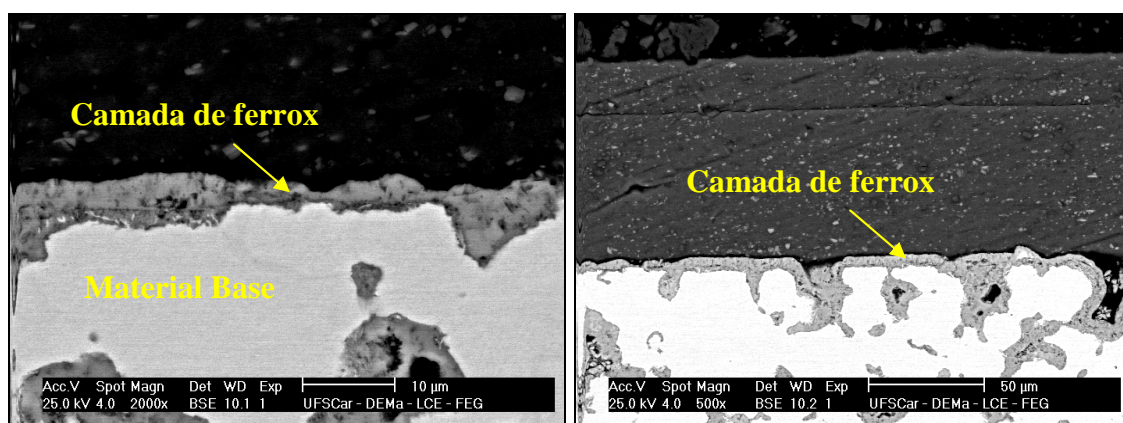


Figura 4.11. Análise por MEV. Amostra ferroxidada.



Observa-se visualmente, nas figuras apresentadas anteriormente, que as amostras nitretadas com temperaturas de 540°C e 580°C para as duas condições de tempo de nitretação, apresentaram uma maior penetração de nitrogênio e conseqüente maior formação de nitreto para o interior da amostra.

Além da formação de uma camada de nitreto nas superfícies das amostras, tem-se uma grande quantidade no interior da matriz, mostrando que independentemente do tempo de exposição na nitretação, a utilização de altas temperaturas favorecem a difusão do nitrogênio para o núcleo da amostra.

Conforme colocado na revisão bibliográfica, a difusividade ou coeficiente de difusão do nitrogênio varia com a temperatura através da equação 3 [38, 40, 41].

A seguir é apresentada na tabela 4.1, resultados comparativos dos valores do coeficiente de difusão para cada temperatura utilizada.

Tabela 4.1. Valores do coeficiente de difusão para cada temperatura de nitretação empregada.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Coeficiente de Difusão (m<sup>2</sup>/s)</b>
500	$3,57 \times 10^{-12}$
540	$6,49 \times 10^{-12}$
580	$11,1 \times 10^{-12}$

Analisando a tabela 4.1, percebe-se que os valores de coeficiente de difusão aumentam com o aumento da temperatura de nitretação, explicando desta forma a maior penetração de nitrogênio no interior da amostra para altas temperaturas, providenciando a formação de uma maior camada nitretada.

A partir das mesmas figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, gerou-se um gráfico, mostrado na figura 4.12, identificando a variação da espessura da camada nitretada com as diversas condições de nitretação, mais a espessura da camada de ferro encontrada.

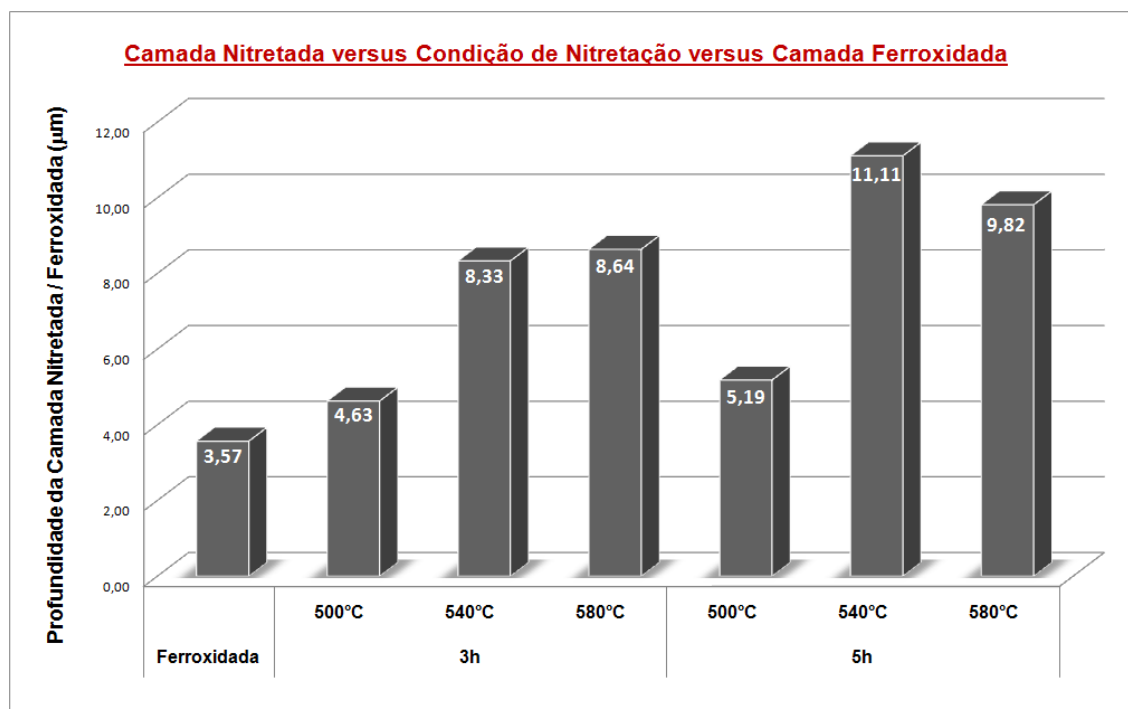


Figura 4.12. Comparação da espessura da camada nitretada para todas as amostras analisadas, bem como a espessura da camada de ferro.

O gráfico apresentado na figura 4.12 mostra que os maiores valores para espessura de camada foram para amostras nitretadas com duração de 5h, nas temperaturas de 540°C e 580°C respectivamente, o que justifica os resultados do teste de desgaste apresentados na figura 4.2.

Em específico para o tempo de 5 horas de tratamento, a temperatura de nitretação de 580°C atingiu a faixa de 590°C, promovendo a mudança da estrutura cristalina de CCC para CFC. Por consequência disto, houve diminuição da espessura da camada nitretada, devido a estrutura CFC possuir maior fator de empacotamento atômico que a estrutura CCC. Esta variação na temperatura de trabalho foi consequência da variabilidade do processo, devido ao controle das variáveis de entrada ser realizado manualmente.

Também é possível notar que as menores espessuras de camada nitretada encontrada, para as condições de 500°C já são maiores que a espessura da camada de ferro oriunda do processo de ferroxidação, justificando os resultados melhores de desgaste para todas as amostras

nitretadas, quando comparadas com a amostra sinterizada ou mesmo a amostra ferroxidada.

Uma observação a ser feita, com relação ao valor de espessura da camada nitretada encontrada, é que, comparativamente os valores para as amostras nitretadas com duração de 5 horas foram maiores que as amostras nitretadas com duração de 3 horas, para uma dada temperatura. Esta análise pode ser verificada no gráfico da figura 4.13.

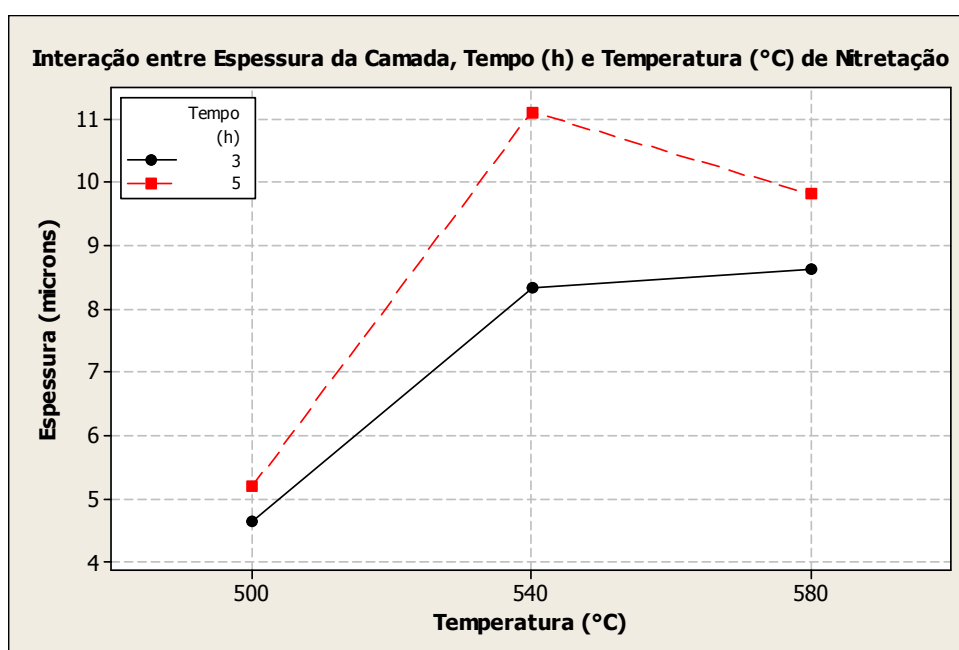


Figura 4.13. Influência das interações das variáveis na determinação da espessura da camada nitretada.

Como colocado na revisão bibliográfica, MALISKA et al. [21] e HOFFMAN et al. [22], citam que em peças sinterizadas onde a porosidade é predominantemente aberta, a espessura da camada, a uma dada temperatura, pode aumentar com o tempo de nitretação.

A figura 4.14 apresentada a seguir, mostra que o fator temperatura predomina sobre o fator tempo de nitretação, com relação à espessura da camada nitretada formada. Isto significa dizer que a variação na temperatura de processo é mais significativa que a variação no tempo de nitretação, para o caso de peças originadas da metalurgia do pó.

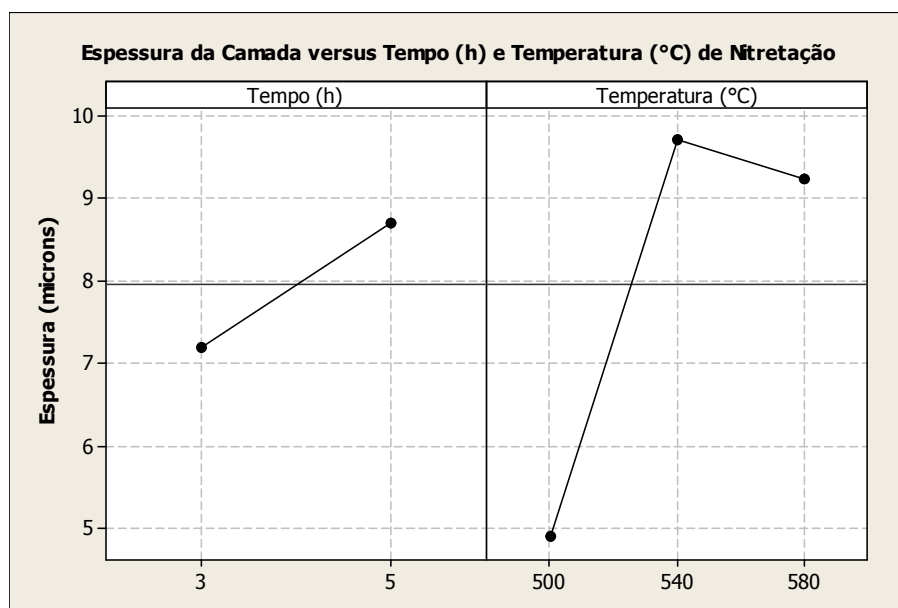


Figura 4.14. Influência das variáveis na determinação da espessura da camada nitretada.

A análise de EDS apresentada na tabela 4.2, mostra a quantidade de nitrogênio em porcentagem das amostras analisadas, indicando a efetividade da nitretação a plasma em todas as condições avaliadas.

Tabela 4.2. Quantidade de elemento presente nas amostras.

<b>Tempo de Nitretação – 5h</b>						
<b>Elemento</b>	<b>580°C</b>		<b>540°C</b>		<b>500°C</b>	
	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>
<b>Fe</b>	93,2%	96,7%	93,7%	96,6%	94,5%	95,5%
<b>N</b>	5,7%	3,1%	5,1%	4,1%	4,3%	2,9%
<b>Cu</b>	0,75%	0,0%	1,67%	0,03%	0,0%	0,0%
<b>Tempo de Nitretação – 3h</b>						
<b>Elemento</b>	<b>580°C</b>		<b>540°C</b>		<b>500°C</b>	
	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>	<b>Superfície</b>	<b>Interior</b>
<b>Fe</b>	94,4%	94,5%	93,7%	94,7%	94,9%	95,3%
<b>N</b>	5,2%	5,1%	5,2%	4,5%	4,9%	3,1%
<b>Cu</b>	0,03%	0,11%	0,51%	0,63%	0,0%	0,0%

A figura 4.15 mostra imagem de uma amostra nitretada, identificando que o tratamento de nitretação promove a vedação dos poros originados do processo de fabricação de materiais sinterizados.

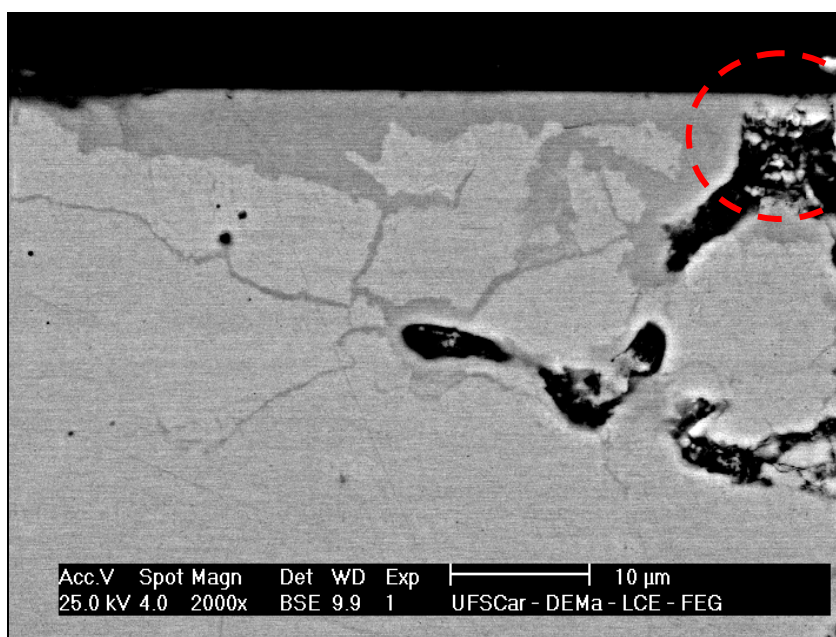


Figura 4.15. Imagem mostrando o fechamento dos poros na superfície do material, proveniente do tratamento de nitretação.

#### 4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A seguir são apresentadas as análises de raios X de todas as amostras envolvidas no estudo, sejam elas nitretadas nas diversas condições, ou ainda as amostras sinterizada e ferroxidada.

A figura 4.16 mostra o espectro da amostra sinterizada, apresentando como elemento principal o ferro (Fe), enquanto que a figura 4.17 mostra o espectro da amostra ferroxidada identificando a presença de ferro (Fe) e principalmente de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Magnetita), oriundo do processo de ferroxidação.

Em particular, para a amostra de ferro sinterizado, nota-se picos mais intensos em  $2\theta = 44,6^\circ$  (110) 100%,  $2\theta = 65^\circ$  (200) 20% e  $2\theta = 82,3^\circ$  (211)

30%. Não há nenhum alargamento nas linhas do ferro (Fe), o que significa que o material é bem cristalino.

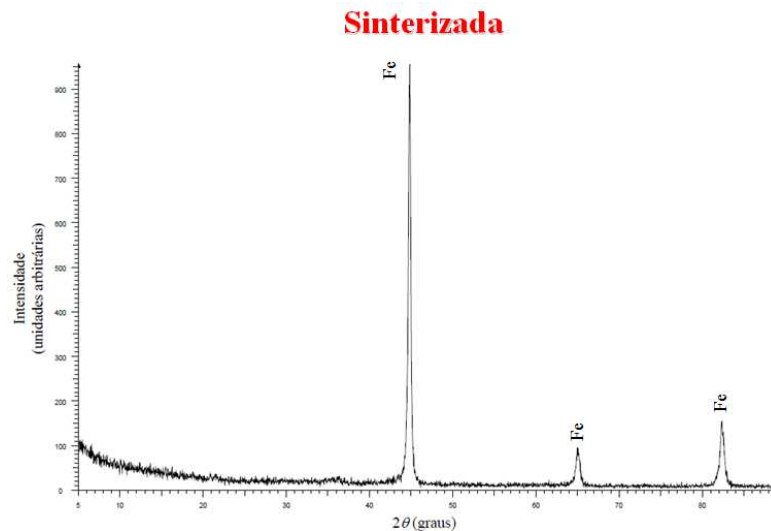


Figura 4.16. Difratograma da amostra sinterizada.

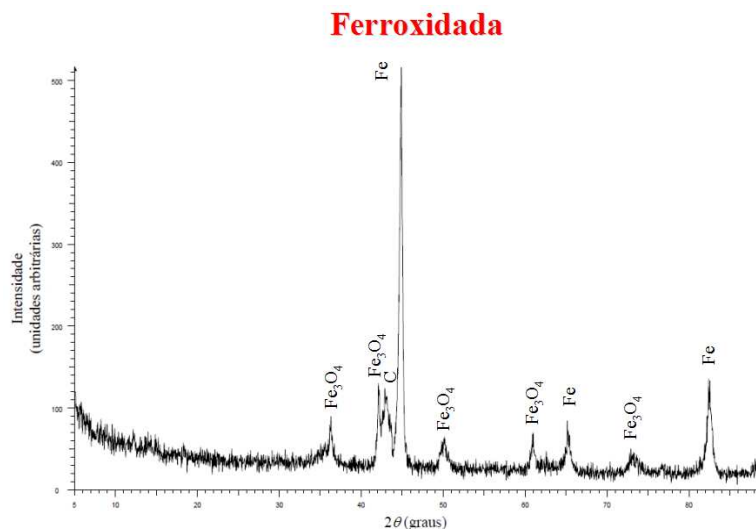


Figura 4.17. Difratograma da amostra ferroxidada.

Os gráficos da figura 4.18 e 4.19 mostram os difratogramas das amostras nitretadas em 500°C, nos tempos de 3 e 5 horas respectivamente, onde nota-se a presença das fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N formadas durante o processo de nitretação.

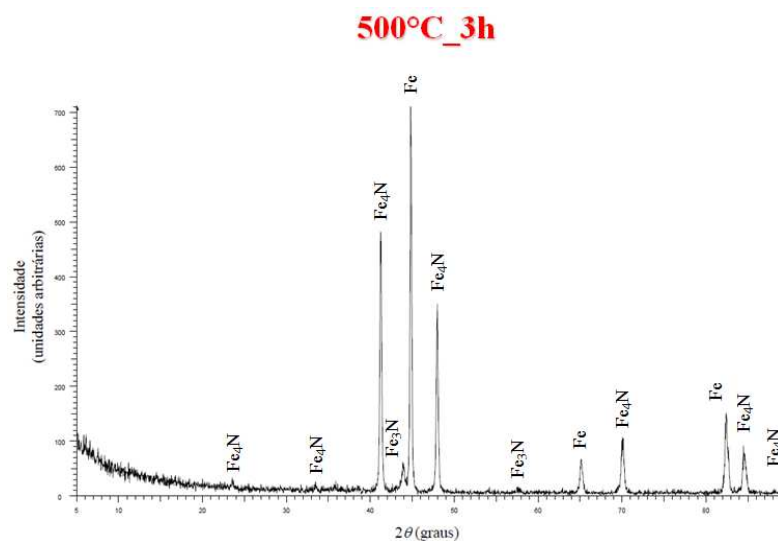


Figura 4.18. Difratograma da amostra nitretada a 500°C por 3 horas.

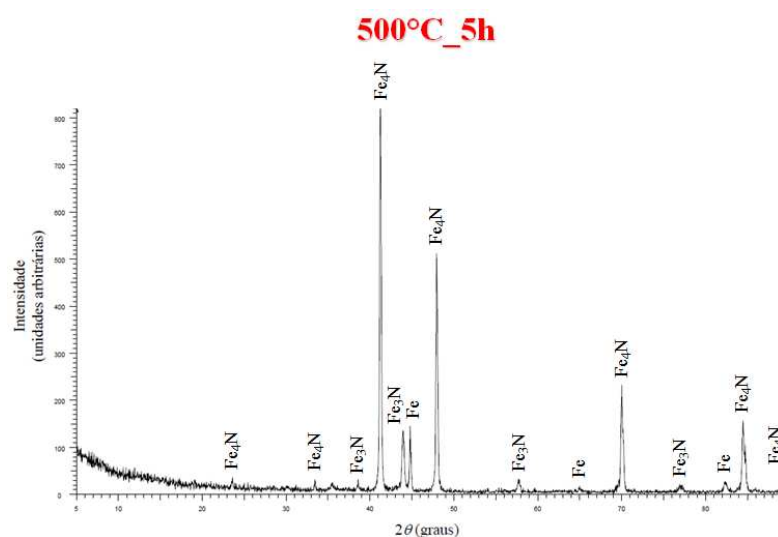


Figura 4.19. Difratograma da amostra nitretada a 500°C por 5 horas.

Para ambas as figuras notam-se a presença de picos intensos de ferro (Fe), que provavelmente aparecem devido à pequena espessura da camada nitretada formada, como observada durante a análise por MEV.

A seguir, nas figuras 4.20 e 4.21, são apresentados os difratogramas das amostras nitretadas em 540°C e 580°C respectivamente, onde também é possível a verificação de picos das fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, porém com maiores intensidades. Picos do elemento ferro (Fe) existem, porém com intensidades bem menores.

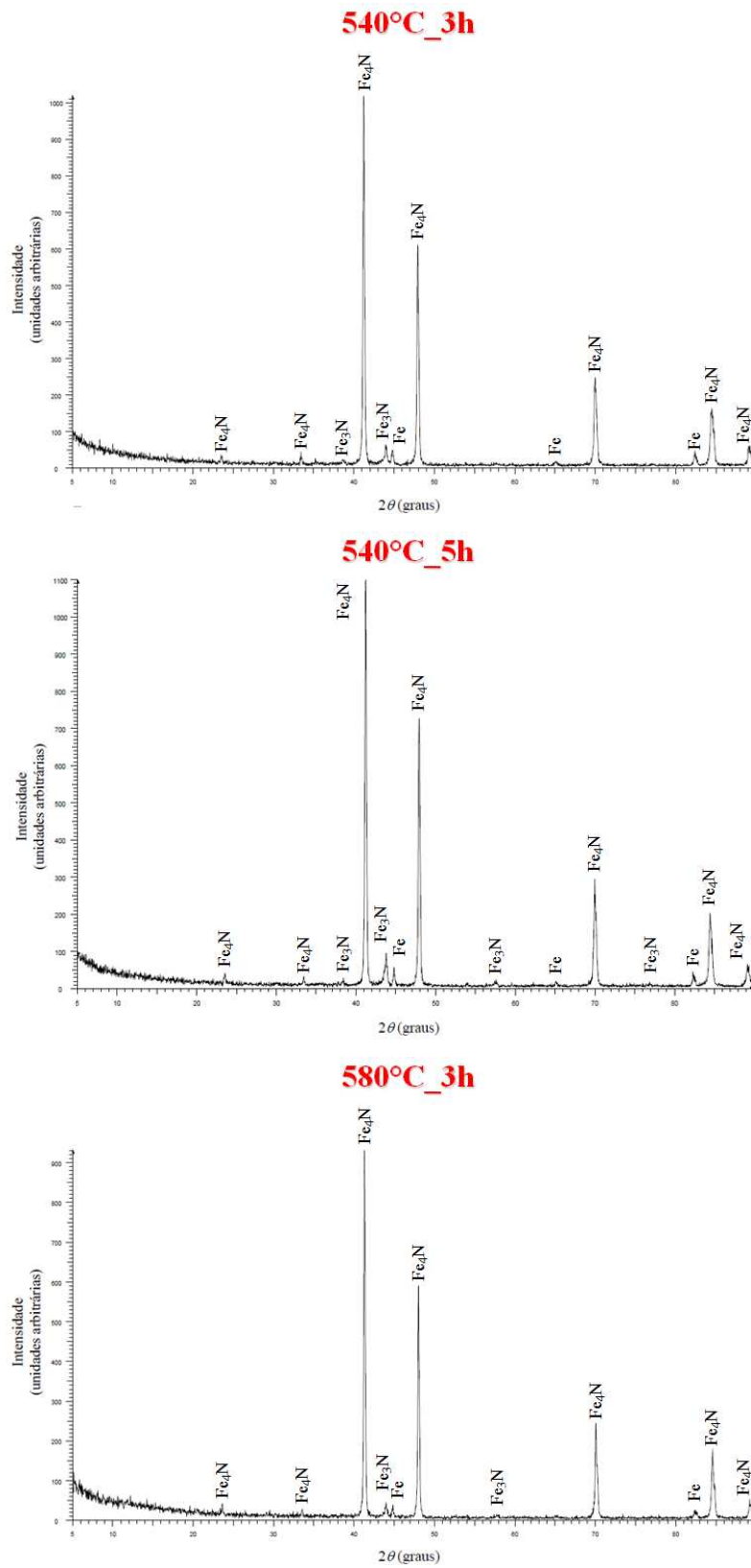


Figura 4.20. Difratogramas das amostras nitretadas a 540°C (3 e 5 horas) e 580°C por 3 horas.



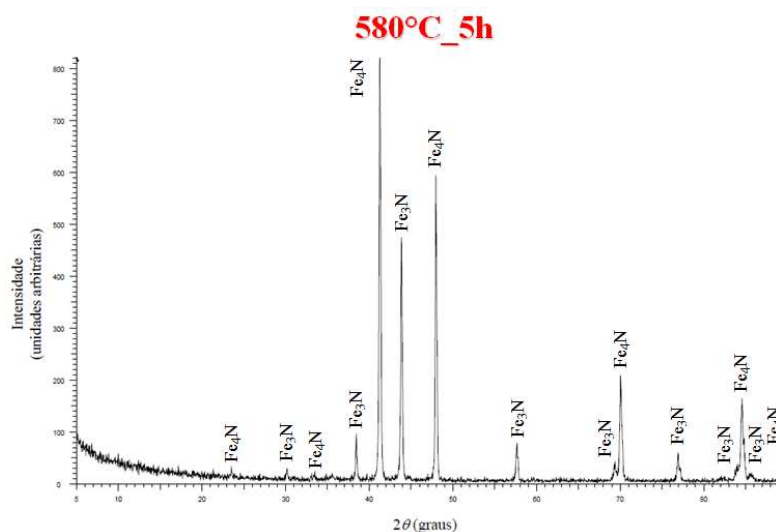


Figura 4.21. Difratograma da amostra nitretada a 580°C por 5 horas.

De um modo geral, todas as amostras nitretadas apresentaram a presença das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, com menor ou maior pico de intensidade, dependendo das condições de tratamento empregadas.

Os picos mais intensos da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N foram observadas em  $2\theta = 41,2^\circ$ ,  $2\theta = 48,0^\circ$ ,  $2\theta = 71,0^\circ$  e  $2\theta = 84,5^\circ$ . Já os picos mais intensos da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N foram notados em  $2\theta = 44,0^\circ$  e  $2\theta = 57,7^\circ$ . Não foi observado nenhum alargamento nas linhas das fases, mostrando que se trata de um material bem cristalino.



## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, tem-se as seguintes conclusões:

1. As amostras nitretadas obtiveram melhores desempenhos quanto aos níveis de desgaste e microdureza se comparadas com as amostras sinterizada e ferroxidada. Isto pode ser explicado pela presença das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N em todas as amostras nitretadas, as quais promovem a melhora na resistência ao desgaste e aumentam a dureza superficial. Além do que, as espessuras das camadas de nitreto formadas nas amostras nitretadas em todas as condições, foram maiores que a espessura da camada de ferro na amostra ferroxidada.
2. Dentre as diversas condições de nitretação a plasma, os melhores desempenhos quanto ao nível de desgaste, foram obtidos nas amostras nitretadas com duração de 5 horas, nas altas temperaturas de 540°C e 580°C respectivamente. Nestas condições houve a presença mais intensa da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, que proporciona uma melhor resistência ao desgaste. Também, a análise por MEV mostrou que a espessura da camada nitretada é maior para tais condições, com grande penetração de nitrogênio no interior das amostras.
3. O fator temperatura predomina sobre o fator tempo de nitretação, quando se espera a obtenção de camadas nitretadas mais espessas. Existe uma pequena diferença na espessura da camada quando se compara os tempos de 3 e 5 horas, porém nada muito significativo quando se compara a espessura em função da temperatura. Isto pode ser explicado devido a camada inicial de nitreto formada inibir a entrada de mais nitrogênio para dentro da amostra. Inicialmente a superfície apresenta ampla quantidade de Fe, favorecendo a formação de grande quantidade de nitretos. Com o passar do tempo, diminui-se a taxa de

crescimento da camada devido a diminuição de Fe na superfície da amostra, encoberta pela camada de nitretos já formada. Isto mostra que aumentar o tempo de nitretação não é a melhor alternativa para se obter maiores espessuras de camadas nitretadas.

4. Resultados de microdureza mostraram valores bem próximos para as amostras nitretadas em 540°C e 580°C nos tempos de 3 e 5 horas, devido principalmente a presença das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Isto demonstra que o fator tempo de nitretação pouco influencia nos resultados de microdureza, devido às medições terem ocorridos somente na superfície das amostras.
5. Para ligas nitretadas a 500°C, o maior endurecimento foi obtido por um tratamento de 5 horas. A difusão de nitrogênio a baixas temperaturas é lenta, portanto para o tratamento de 5 horas, nitrogênio teve tempo suficiente para se difundir na liga, e conseqüentemente, aumentar a dureza superficial.
6. Picos mais intensos de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N foram encontrados para as amostras nitretadas em tempos e temperaturas maiores.
7. Houve maior penetração do nitrogênio no interior da amostra para as amostras nitretadas em altas temperaturas. Este nitrogênio aparece nos contornos de grão e podem fragilizar o material em aplicações onde haja variação na carga aplicada.
8. O tratamento superficial de nitretação promove o encobrimento dos poros presentes na estrutura do material sinterizado, favorecendo o aumento na resistência ao desgaste.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como citado na revisão bibliográfica desta dissertação, inúmeros outros fatores influenciam na formação e na microdureza da camada nitretada. O tipo, espessura, composição química e microestrutura de camada nitretada dependem de fatores que não foram avaliados neste trabalho. Neste, variou-se tempo e temperatura de tratamento, mantendo-se os outros fatores constantes. Porém estudos futuros poderiam abordar e trabalhar neste sentido, variando fatores como a concentração de elementos fortemente formados de nitretos, a geometria e o tamanho da peça, a pressão e o gás de trabalho, ou ainda a tensão aplicada ao catodo e a densidade de corrente. Também poderia ser estudada a influência da porosidade (quantidade de poros; porosidade predominantemente aberta ou fechada) em materiais provenientes da metalurgia do pó, na caracterização do material.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KLIALGA, A. M.; POHL, M. Effect of plasma nitriding on wear pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 32 5 3 duplex stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 98, p. 1205-1210, 1998.

[2] BORGIOLO, F. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2474-2480, 2005.

[3] ALVES JUNIOR, C. **Fenomenologia da nitretação iônica**: fundamentos e aplicações. Natal: EDUFRN, 2001.

[4] SHOEHNT, J. L. Plasma-aided manufacturing. **IEEE Transactions of Plasma Science**, v. 19, p. 725-733, 1991.

[5] GRUN, R.; GUNTHER H. J. Plasma nitriding in Industry – problems, new solutions, and limits. **Materials Science and Engineering**, v. 140, p. 435-441, 1991.

[6] MALISKA, A. M. et al. Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron. **Surface & Coatings Technology**, v. 141, p. 128-134, 2001.

[7] MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Wear process in high-strength sintered alloys under dry rolling-sliding. **Wear**, v. 173, p. 121-128, 1994.

[8] CHIAVERINI, V. **Tratamento térmico das ligas ferrosas**. 2.ed. São Paulo: ABM, 1987.

- [9] ALVES JUNIOR, C.; SILVA, E. F. da; MARTINELLI, A. M. Effect of work piece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface & Coatings Technology**, v. 139, p. 1-5, 2001.
- [10] FERNANDES F. A. P. et al. Stainless steel property improvement by ion nitriding and nitrocarburizing. **Heat Treating Progress**, v. 8, p. 41-43, 2008.
- [11] PINEDO, C. E. Nitretação por plasma de aços inoxidáveis. **Metalurgia e Materiais**, p. 162-164, 2004.
- [12] MICHEL, H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 72, p. 103-111, 1995.
- [13] O'BRIEN, J. M. Plasma (ion) nitriding. **ASM Handbook**, v. 4, p. 420-424, 1991.
- [14] PIZZOLATTI, J.; ELBERN, A. W. Fenomenologia da nitretação iônica. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 1988, Campinas. **Anais**. Campinas, 1988. p. 113-116.
- [15] LACERDA, G. A. **Nitretação iônica de aços inoxidáveis austeníticos da classe S.A.E. 303 em plasma magnetizado**. 2001. 98 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física de Plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- [16] RIOFANO, R. M. M.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Study of the wear behavior of ion nitrided steels with different vanadium contents. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6101– 6110, 2006.
- [17] METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitride during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2783-2888, 1987.



[18] TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H. **Steel heat treatment handbook**. New York: Marcel Dekker Inc, 1997.

[19] TONG, W. P. et al. Strongly enhanced nitriding kinetics by means of grain refinement. **Applied Physics Letters**, v. 89, 2006.

[20] FERKEL, H. et al. RF nitriding of severely deformed armco iron and St2 K50. **Surface & Coatings Technology**, v. 173-174, p. 1164-1170, 2003.

[21] MALISKA, A. M. et al. Caracterização da camada superficial obtida por nitretação gasosa e por plasma em ferro sinterizado. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 1998, Curitiba. **Anais**. Curitiba, 1998. p. 1646-1655.

[22] HOFFMAN, F. T.; MAYER, P. Nitriding and nitrocarburizing. **ASM Handbook**, v. 18, p. 878-882, 1992.

[23] COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. Plasma immersion ion implantation of steels. **Materials Science and Engineering**, v. 139, p. 171-178, 1991.

[24] RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface & Coatings Technology**, v. 79, p. 231-239, 1996.

[25] SHETTY, K.; KUMAR, S.; RAO, P. R. Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of maraging steel (250 grade). **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1530-1536, 2009.

[26] WANG, J. et al. Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 197-203, 2009.

- [27] LI, S.; MANORY, R. R. Comparison of compound layer nucleation mechanisms in plasma nitriding and nitrocarburizing: the effect of CH<sub>n</sub> species. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1045-1049, 1999.
- [28] SJOSTROM, J.; BERGSTROM, J. Thermal fatigue testing of chromium martensitic hot-work tool steel after different austenitizing treatments. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153-154, p. 1089-1096, 2004.
- [29] KARAMIS, M. B.; GERCEKCIOGLU, E. Wear behavior of plasma nitrided steels at ambient and elevated temperature. **Wear**, v. 243, p. 76-84, 2000.
- [30] PSYLLAKI, P. et al. Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburized tool steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 162, p. 67-78, 2003.
- [31] TERCELJ, M. et al. Laboratory assessment of wear on nitrided surfaces of dies for hot extrusion of aluminum. **Tribology International**, v. 40, p. 374-384, 2007.
- [32] SUHADI, A.; LI, C. X.; BELL, T. Austenitic plasma nitrocarburizing of carbon steel in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere with organic vapor additions. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 4397-4405, 2006.
- [33] WELLS, A. Metallographic analysis of compound layer on ferritic carbonitrided plain low carbon steel. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 2439-2445, 1985.
- [34] MICHLER, T. et al. Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti-C:H deposition on X20Cr13 ferritic stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 322, p. 206-212, 1998.

- [35] JEONG, B. -Y.; KIM, M. -H. Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitriding steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 141, p. 182-186, 2001.
- [36] TIBBETS, G. G. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 45, p. 5072-5073, 1974.
- [37] EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, p. 23-28, 1974.
- [38] HUME-ROTHERY, W. **Estrutura das ligas de ferro: introdução elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1968.
- [39] JACK, K. L. The iron-nitrogen system: the crystal structures of  $\epsilon$ -phase iron nitrides. **Acta Crystallographica**, v. 5, p. 404-441, 1952.
- [40] REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- [41] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [42] MICHEL, H. Nitration de surfaces métalliques. In: INTÉRACTIONS PLASMAS FROIDS – MATÉRIAUX JOURNÉES D'ETUDES, 1987, France. **Anais**. France: Les Editions de Physique, 1987. p. 465-486.
- [43] CHATTERJEE-FISCHER, R. et al. **Wärmebehandlung von eisenwerkstoffen: nitrieren und nitrocarburieren**. Sindelfingen: Expert, 2003.
- [44] VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

- [45] DARKEN, L.; GURRY, R. **Physical chemistry of metals**. Tokyo: Kogakusha Co. Ltd., 1953.
- [46] JACK, D. H.; JACK, K. H. Invited review: carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.
- [47] BARBIERI, F. C. **Modificação de propriedades superficiais de ligas metálicas de Ti6Al4V por processo de nitretação a plasma**. 2001. 174 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física de Plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- [48] GONTIJO, L. C. et al. Characterization of plasma-nitrided iron by DRX, SEM and XPS. **Surface & Coatings Technology**, v. 183, p. 10-17, 2004.
- [49] INOKUTI, Y.; NISHIDA, N.; OHASHI, N. Formation of  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ , and  $Fe_{16}N_2$  on the surface of iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, p. 773-784, 1975.
- [50] GONTIJO, L. C. et al. Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304 steel. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1093-1096, 2006.
- [51] FLIS, J.; MANKOWSKI, J.; ROLINSKI E. Corrosion behaviour of stainless steels after plasma and ammonia nitriding. **Surface Engineering**, v. 5, p. 151-157, 1989.
- [52] ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v. 2, p. 31-40, 1998.

- [53] PRANEVICIUS, L. L. et al. Nitriding of an austenitic stainless steel in plasma torch at atmospheric pressure. **Surface & Coatings Technology**, v. 156, p. 219-224, 2002.
- [54] SAMANDI, M. et al. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 59, p. 261-266, 1993.
- [55] PICARD, S. et al. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterization of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Material Science and Engineering A**, v. 303, p. 163-172, 2001.
- [56] DOS REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, p. 304-315, 2008.
- [57] FERNANDES, F. A. P. et al. Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 40, p. 175-179, 2010.
- [58] DE PAULA, L. J.; LEITE, M. V.; SINATORA, A. Influência do tempo e temperatura de nitretação a plasma na microestrutura do aço ferramenta H13. In: IX ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO LFS/EPUSP, 2008, São Paulo. **Anais**. São Paulo: USP, 2008. p. 52-61.
- [59] ZAGONEL, L. F. **Tratamentos de superfícies de uma liga ferrosa por íons de nitrogênio**. 2006. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

[60] SILVA, F. S. et al. **Nitreção iônica de ferro fundido nodular**. Disponível em: <[www.tupy.com.br/portugues/tecnologia/biblioteca.php](http://www.tupy.com.br/portugues/tecnologia/biblioteca.php)>. Acesso em: 14 de junho de 2011.

[61] SIRIN, S. Y.; SIRIN, K.; KALUC, E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 351-358, 2008.

[62] WEN, D.-C. Plasma nitriding of plastic mold steel to increase wear- and corrosion properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 511-519, 2009.

[63] PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.