

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

DIEGO FERNANDES
RICARDO ALAMINO VELASQUES

**NITRETAÇÃO POR PLASMA EM FUROS DE DIFERENTES
RELAÇÕES GEOMÉTRICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2013

DIEGO FERNANDES
RICARDO ALAMINO VELASQUES

**NITRETAÇÃO POR PLASMA EM FUROS DE DIFERENTES
RELAÇÕES GEOMÉTRICAS**

Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientadores: Prof. Márcio Mafra
Prof. Júlio C. K. das Neves

CURITIBA

2013

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho, por meio deste termo, encaminhar para apresentação do Projeto de Pesquisa “NITRETAÇÃO POR PLASMA EM FUROS DE DIFERENTES RELAÇÕES GEOMÉTRICAS”, realizada pelos alunos Diego Fernandes e Ricardo Alamino Velasques, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadores: Prof. Márcio Mafra
Prof. Júlio C. K. das Neves
UTFPR - Damec

Curitiba, 12 de Dezembro de 2013.

RESUMO

FERNANDES, Diego; VELASQUES, Ricardo. Nitretação por plasma em furos de diferentes relações geométricas. Trabalho de Conclusão de Curso. – Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Peças que contém furos e/ou reentrâncias são comumente utilizadas em montagens de componentes mecânicos e atuam, por vezes, em casos em que as pressões exercidas nos furos são elevadas. Para elevar a dureza e a resistência ao desgaste destes furos podem ser feitos tratamentos como a nitretação. A nitretação líquida, e até mesmo a gasosa, apresentam limitações em furos, limitações estas que podem ser prejudiciais nos resultados obtidos. Deste modo, torna-se necessário o estudo e a compreensão da nitretação em furos. O presente trabalho avaliou os resultados da nitretação por plasma em peças que contém furos não passantes de diferentes relações de altura e diâmetro e diferentes pressões de tratamento. Tendo como objetivo estabelecer a influência da pressão dos gases no tratamento, foram nitretadas peças que continham relações comprimento/diâmetro estabelecidas em 1, 3 e 9. Os diâmetros, fixados em 2 e 7 mm, conferem a diferença geométrica entre as amostras. Foram utilizadas pressões de 1 e 5 Torr, fazendo deste parâmetro o único a ser modificado nos dois tratamentos. Os resultados demonstraram grande influência da pressão na nitretação dos furos, sendo que a relação comprimento/diâmetro não se mostrou um fator decisivo na ocorrência ou não de camada nitretada. O fenômeno do Cátodo Oco, que ocasionou um superaquecimento indesejável nas amostras, foi verificado principalmente para amostras de 7 mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr. Além disso, foi possível verificar através de fotos durante a nitretação, a diminuição da espessura da bainha catódica quanto maior foi a pressão exercida no tratamento. Por fim, um significativo resultado, foi a completa nitretação das amostras de 2 mm de diâmetro nitretadas a 5 Torr, enquanto as amostras de 2 mm nitretadas a 1 Torr, não apresentaram camada branca ou de difusão. Deste modo, foi possível observar que existem relações entre pressão e condições geométricas da peça, que podem conferir uma camada nitretada às peças de pequeno diâmetro e grande profundidade.

Palavras-chave: Nitretação. Furos não Passantes, Cátodo Oco, Camada Branca e Camada de Difusão.

ABSTRACT

FERNANDES, Diego; VELASQUES, Ricardo. Plasma nitriding in holes with different geometrical rates. Completion of course work. – Industrial Mechanical Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2014.

Parts that contain holes and/or grooves are commonly used in assembly of mechanical components and operate, in many cases where the pressures are high in the holes. To raise the hardness and wear resistance of these holes, treatments such as nitriding can be made. The liquid nitriding, and even gaseous nitriding, have limitations in holes, and these restrictions that may be harmful in the results obtained. Thus, it is necessary to study and understand the nitriding on holes. This study evaluated the results of plasma nitriding on parts that contain no holes passers of different ratios of height and diameter and different treatment pressures. Aiming to establish the influence of gas pressure in the treatment, were nitrided parts containing length/diameter set at 1, 3 and 9 relations. The diameters, fixed at 2 and 7 mm, gives the geometric difference between the samples. Pressures of 1 and 5 Torr were used, making this the only parameter to be modified in both treatments. The results showed the large influence of pressure nitriding on holes, and the length/diameter ratio was not a decisive factor in the occurrence of nitrided layer. The Hollow Cathode phenomenon, giving rise to an undesirable overheating in the samples, was observed for samples especially 7 mm diameter nitrided at 1 Torr. Furthermore, it was verified, through pictures during nitriding, the decrease in thickness of the cathode sheath was higher the pressure treatment. Finally, a significant result was a complete nitriding of samples of 2 mm in diameter nitrided to 5 Torr, while samples 2 mm nitrided at 1 Torr, didn't developed white or a diffusion layer. Thus, it was observed that there is a relationship between pressure and the part geometric conditions, which may confer a nitrided layer on pieces of small diameter and deep holes.

Keywords: Nitriding, No through Holes, Hollow Cathode, White Layer and Diffusion Layer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição Esquemática das Regiões do Plasma	16
Figura 2 – Curva tensão-corrente, indicando os regimes de descarga em gases.....	19
Figura 3 – Diferentes comportamentos da descarga elétrica em furos	22
Figura 4 – Movimento oscilatório dos elétrons entre as bainhas catódicas.....	23
Figura 5 – Processo de cobertura da bainha catódica em furos. Em (a) a pressão é menor que em (b).....	25
Figura 6 – Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N.....	27
Figura 7 – Teste de estanqueidade.....	32
Figura 8 – Posicionamento dos Corpos de Prova no Reator	34
Figura 9 – Seção Mediana dos Corpos de Prova.....	35
Figura 10 – Utilização do software Image Pro Plus para realizar medições de espessura de camada branca.	37
Figura 11 – Esquema do reator de Plasma da UTFPR (Bernardelli, 2007).....	38
Figura 12 – Camada branca – amostra 7 mm x 21 mm com pressão de nitretação 5 Torr.....	40
Figura 13 – Interior do furo da amostra de 2mm de diâmetro e 6mm de profundidade nitretada a 5 Torr de pressão.	41
Figura 14 – Interior do furo da amostra de 7mm de diâmetro e 21mm de profundidade nitretada a 5 Torr de pressão.	42
Figura 15 – Interior do furo da amostra de 7mm de diâmetro e 21mm de profundidade nitretada a 1 Torr de pressão.	43
Figura 16 – Interior do furo da amostra de 2mm de diâmetro e 6mm de profundidade nitretada a 1 Torr de pressão.	43
Figura 17 – Camada negra no furo da amostra 7mm x 63mm nitretada na pressão de 1 Torr.....	45
Figura 18 – Camadas branca e negra no furo da amostra de 2mm x 18mm nitretada na pressão de 5 TORR	46

Figura 19 – Espessura de camada branca no fundo dos furos.	48
Figura 20 – Espessura de camada branca ao longo dos furos das amostras de 7mm nitretadas a 5 Torr.	49
Figura 21 – Espessura de camada branca ao longo dos furos das amostras de 2mm nitretadas a 5 Torr.	50
Figura 22 – Espessura de camada branca x relação profundidade/diâmetro para amostras nitretadas a 5 Torr.	51
Figura 23 – Espessuras de camada branca ao longo do furo para amostras de 7mm nitretadas a 1 Torr de pressão.	52
Figura 24 – Ausência de camada branca no furo da amostra de 2mm x 2mm nitretada a 1 TORR de pressão.	53
Figura 25 – Camada branca na parte externa ao furo da amostra 2mm x 2mm nitretada na pressão de 1 Torr.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetros e comprimentos dos furos	31
Tabela 2 – Parâmetros dos Tratamentos	33
Tabela 3 – Resumo de amostras nitretadas/não nitretadas	44
Tabela 4 – Resumo de amostras que apresentaram sinais de cátodo oco.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

a	Espaço radial ou distância entre cátodos
Dc	Corrente Contínua (<i>Direct current</i>)
p	Pressão
sccm	Centímetros Cúbicos por Minuto
T _{off}	Tensão desligada
T _{on}	Tensão Ligada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Contexto do Tema	11
1.2	Caracterização do Problema	12
1.3	Objetivos	13
1.4	Justificativa	13
1.5	Conteúdo do Trabalho	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Nitretação por Plasma	15
2.2	Regiões do Plasma	15
2.2.1	Região Luminescente	16
2.2.2	Bainha Catódica	17
2.3	Descarga Elétrica	18
2.3.1	Regimes de Descarga	19
2.4	Fonte de Potência DC pulsada	20
2.5	Nitretação em furos	20
2.5.1	Descargas Elétricas em componentes apresentando furos	21
2.5.2	Descarga elétrica linear ou plana	22
2.5.3	Descarga elétrica de cátodo oco	22
2.6	Efeito da pressão na Nitretação	24
2.7	O Sistema Fe-N	26
2.8	Tipos de Nitretação de acordo com a temperatura de tratamento	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Confecção dos Corpos de Prova	30
3.2	Nitretação das amostras	31
3.2.1	Condições de Tratamento	31
3.2.2	Teste de Estanqueidade	32
3.2.3	Limpeza	32
3.2.4	Aquecimento	33
3.2.5	Nitretação	33
3.2.6	Resfriamento	33
3.3	Preparação das Amostras	35
3.4	Análise das Amostras	36
3.5	Equipamentos utilizados	37
3.5.1	Reator de Plasma	37
3.5.2	Microscópio	39
4	RESULTADOS	40
4.1	Análise das Amostras	40
4.2	Nitretação dos furos	41
4.3	Espessuras de camada branca	48
5	CONCLUSÕES	55
6	TRABALHOS FUTUROS	57
7	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O tratamento termoquímico de nitretação envolve a formação de nitretos e a difusão de nitrogênio atômico em camadas superficiais de materiais metálicos. Este processo traz benefícios como o aumento da resistência ao desgaste, resistência à fadiga, aumento da dureza superficial e da resistência à corrosão (ASM HANDBOOK, 1985). Como o processo pode ser realizado a baixas temperaturas (entre 375° e 590°), não ocorre transformação de fases, além de existirem outras vantagens como menores distorções e menor tendência a causar trincas térmicas nos materiais.

O processo de nitretação por plasma apresenta diversas variáveis como tempo de processo, temperatura, pressão, mistura gasosa, corrente, tensão e período da fonte de potência (PIMENTEL, 2007; CORREIA e FIANCO, 2008), as quais estão intimamente ligadas com as condições do meio nitretante. Uma combinação de parâmetros adequada pode reduzir drasticamente o tempo do processo, tornando-o atrativo para processos industriais.

Existem dificuldades no sentido de nitretar peças que contenham furos, uma vez que a descarga elétrica não penetra nos mesmos adequadamente, podendo gerar heterogeneidades na camada nitretada formada ao longo do furo (PIMENTEL, 2007). Tais imperfeições podem ser fruto, tanto do aumento do grau de ionização dentro dos furos, quando a descarga neles penetra, ou de um reduzido bombardeio iônico, quando a descarga não se forma no interior dos furos. Outro problema associado à nitretação em furos é a ocorrência do fenômeno conhecido como cátodo-oco, que leva ao superaquecimento da peça.

O presente trabalho apresenta a influência da pressão dos gases em relação à nitretação de furos com diferentes relações geométricas (diâmetro/comprimento).

1.1 Contexto do Tema

Peças nitretadas por plasma apresentam uma grande utilização na indústria, pois se tratam de componentes com alta dureza, além de apresentarem características que podem reduzir o tempo de processos de endurecimento e serem

lucrativos quando utilizados de forma adequada. Peças que contém furos são utilizadas na indústria de forma abundante, inclusive as que sofrem altas pressões. Por este motivo é plausível que se tenha este tratamento inclusive dentro de furos, não importando o diâmetro ou profundidade. Por outro lado é importante que a descarga que penetre em um furo, não evolua para uma descarga de cátodo oco. Este tipo de descarga resulta em uma elevação da temperatura da peça e conseqüentemente em imperfeições no resultado do tratamento. Deste modo, para casos específicos, também se torna importante não haver penetração da descarga em um determinado furo.

De acordo com Pye (1994), há uma regra prática envolvendo as dimensões do furo e a profundidade com que a descarga pode penetrar no mesmo. Esta regra seria de 4:1 (profundidade/diâmetro). Tal relação não foi observada em estudos realizados por Pimentel (2007), no qual diâmetros maiores de 3,75 mm e relações maiores que 4:1 apresentaram camadas homogêneas de nitretação. Porém, para furos de menores diâmetros não se constatou uma relação constante de camada nitretada. Nos estudos de Correia e Fiando (2008), analisou-se a influência da posição de entrada do fluxo de gases na nitretação de furos. Segundo os autores, foi possível concluir que o correto direcionamento dos gases nos furos, proporciona um aumento da dureza no interior dos furos em um tempo menor de tratamento.

Andretta (2001), propôs uma equação que poderia reger o tratamento em função de diversos parâmetros do plasma, como T_{on} e T_{off} , frequência do plasma e pressão do tratamento. Utilizando em seus experimentos frequências do plasma de 100, 1000 e 5000 Hz e a pressão do tratamento de 2, 3 e 4 Torr, além de variações na relação T_{on}/T_{off} , o autor concluiu que os fatores estatisticamente significativos, quanto à capacidade de geração de plasma no interior de furos cegos, são pressão e diâmetros dos furos

1.2 Caracterização do Problema

A nitretação por plasma em furos encontra uma dificuldade relacionada à geração do plasma nas cavidades. Ocorre que a distância entre as superfícies em mesmo potencial causa perturbações no plasma, devido às paredes do furo serem

próximas uma da outra. Por um lado, se o diâmetro do furo for suficientemente grande para abrigar duas bainhas catódicas, pode ocorrer o efeito de cátodo oco, com aumento localizado no grau de ionização e conseqüentemente na temperatura. Entretanto, diâmetros menores impedem a formação de bainha no interior do furo, restringindo o bombardeio destas superfícies, com prejuízos à nitretação. A pressão é parte determinante no processo, pois limita o tamanho da bainha catódica.

1.3 Objetivos

Neste trabalho foi estudada a formação de camada branca, resultado da nitretação por plasma, em furos não passantes, buscando-se compreender a relação da pressão de trabalho utilizada no tratamento com as condições geométricas dos furos.

1.4 Justificativa

Com a competição cada vez mais acirrada pela busca de resultados na indústria, aumentou-se o nível de interesse em processos mais rápidos, fator primordial em questões de custo para qualquer empresa. Neste sentido busca-se incrementar e estudar mais profundamente processos que apresentem estas características. Além disso, requisitos de qualidade e confiabilidade são cada vez mais exigentes, em processos que devem ainda responder a exigências ambientais. A nitretação por plasma é considerado um processo inovador, pois garante a dureza e resistência à fadiga de igual proporção a processos que apresentam um tempo muito maior de tratamento. Comparativamente à nitretação líquida e gasosa, a nitretação por plasma é considerado ainda um processo novo e, portanto, tem muito espaço para estudo e aprofundamento. A nitretação em furos não passantes, principalmente de pequeno diâmetro, têm sido um problema encarado na indústria, sendo que o estudo de tais problemas é o tema do presente trabalho.

A motivação do trabalho é resultado de um grande interesse em novos processos, que ainda não possuem uma literatura ou um grande estudo de referência, capazes de reduzirem tempo de tratamento. O tema de estudo tem

caráter tecnológico, com possibilidade de aplicação em processos industriais que insiram o tratamento de nitretação em furos.

1.5 Conteúdo do Trabalho

Primeiramente foi feita uma revisão bibliográfica do tema, em que serão explicitados os conceitos que servirão de base para a discussão dos resultados alcançados. Em seguida é apresentada a metodologia empregada para a confecção das amostras e o desenvolvimento dos experimentos, bem como as técnicas de preparação dos corpos de prova. Na sequência, são exibidos os resultados obtidos nos experimentos, bem como uma discussão destes resultados. Na parte final do trabalho são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nitretação por Plasma

O processo de nitretação por plasma consiste na ionização de um meio gasoso, basicamente N_2 e H_2 , podendo ainda apresentar argônio. A ionização ocorre através de elétrons emitidos entre o ânodo e o cátodo, a uma diferença de potencial geralmente entre 500V e 1000V. Uma vez ionizadas, as partículas da mistura gasosa passam a bombardear o cátodo.

O Plasma pode ser definido como o resultado das ionizações desta mistura gasosa. Mais precisamente, o plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado, eletricamente neutro e que exibe um comportamento coletivo (CHAPMAN, 1980).

Como fruto do movimento acelerado de elétrons e demais partículas do plasma, colisões de alta energia permitem a formação de espécies ativas, como átomos e moléculas excitadas, além de produzir espécies atômicas e radicalares. Esse conjunto de diferentes partículas torna o plasma um meio de elevada reatividade, permitindo a realização de tratamentos termoquímicos com elevada eficiência.

A nitretação é um processo que possibilita a formação de uma camada de elevada dureza superficial, além de apresentar boas condições contra a corrosão. De acordo com Czerwiec (1998), esse processo é amplamente utilizado na indústria para endurecimento superficial de ferrosos e não ferrosos. Czerwiec (1998) ainda afirma que o desenvolvimento da indústria eletrônica possibilitou a evolução das fontes geradoras de plasma, com isso aprimorando o processo de nitretação por plasma. Segundo Asadi (2011), a nitretação por plasma tem ganhado espaço e se difundido na indústria nos últimos 30 anos.

2.2 Regiões do Plasma

É importante destacar as regiões do plasma e suas características, de forma a entender como e onde o processo se desenvolve. Mesmo que trabalhos apresentem diversas regiões em um tubo de descarga elétrica, nas condições de pressão,

tensão e com as distâncias características dos reatores de plasma usados para nitretação, estas se restringem basicamente a: bainha catódica, região luminescente (*negative glow*) e bainha anódica (ANDRETTA, 2001), conforme pode ser visto na figura 1.

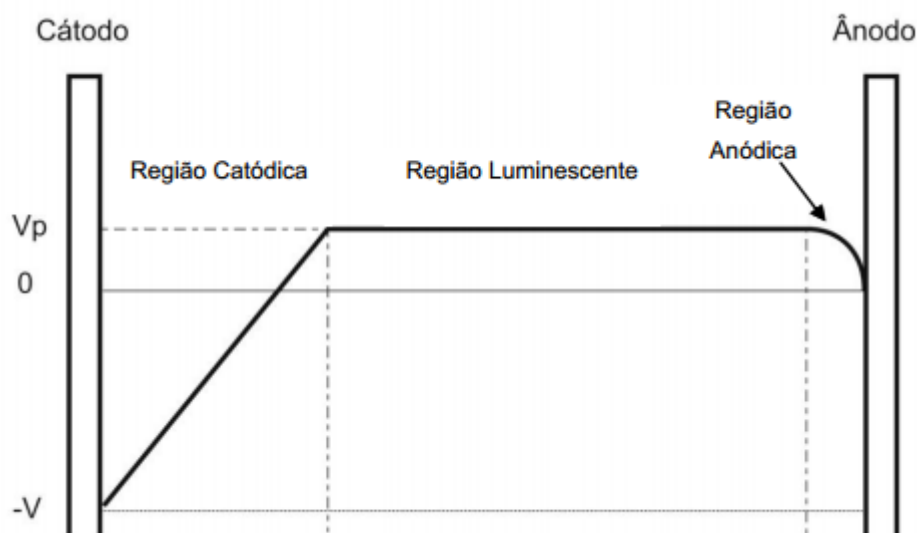


Figura 1 – Distribuição Esquemática das Regiões do Plasma (PIMENTEL, 2007).

2.2.1 Região Luminescente

É na região luminescente que ocorrem as principais interações entre elétrons, átomos e moléculas do gás.

Os elétrons são acelerados devido ao campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, sobretudo no cátodo, alcançando a região luminescente com alta energia.

Elétrons de várias regiões podem estar presentes nesta região, de um modo geral distribuídos em três grupos distintos (CHAPMAN, 1980):

- Elétrons primários: Estão originalmente presentes no gás ou são decorrentes do processo de ionização. São lentos e frios, apresentando baixa energia.

- Elétrons secundários: São elétrons provenientes da região catódica que, ao sofrerem a ação do campo elétrico, são acelerados em direção à região luminescente. Apresentam alta energia, podendo ser suficiente para promover a ionização do gás.
- Elétrons Termalizados: São os elétrons atingidos pelas perturbações causadas pelos elétrons secundários. Originalmente são frios, como os primários.

O aspecto brilhante desta região deve-se a emissão de fótons resultante do processo de relaxação de moléculas e/ou átomos excitados.

2.2.2 Bainha Catódica

Esta região é a responsável pela aceleração de elétrons e íons em direção à região luminescente, pois é nela que se desenvolve grande parte do campo elétrico entre os eletrodos.

As dimensões desta região estão relacionadas com a pressão do processo, sendo o tamanho da bainha catódica inversamente proporcional à pressão (CORREIA e FIANCO, 2008). Além da pressão, a natureza do gás e o potencial aplicado ao cátodo agem sobre as dimensões da bainha.

O bombardeio iônico sofrido pelo cátodo causa o arrancamento de átomos e/ou elétrons do substrato metálico. No caso do tratamento de aços, átomos de Ferro liberam elétrons, que são acelerados em direção as moléculas do gás, ionizando-as ou excitando-as. Enquanto houver bombardeio iônico mais elétrons serão liberados, ionizando, assim, as moléculas do gás. Este é um processo contínuo que explica a sustentação do plasma (ASM HANDBOOK, 1985).

Na superfície do cátodo podem ainda ocorrer fenômenos de adsorção direta e indireta (ANDRETTA, 2001). Na adsorção direta o nitrogênio atômico é gerado pela dissociação dos íons moleculares de nitrogênio ionizado e dos íons de nitrogênio e hidrogênio gerados na fase gasosa quando se chocam com a superfície do cátodo. A chance de o nitrogênio atômico ficar aprisionado na superfície do cátodo é de aproximadamente 20%, enquanto os outros 80% são refletidos para a atmosfera do

reator. Os átomos aprisionados de nitrogênio podem formar uma camada de nitretos ou difundir pelo cátodo (AHMED, 1987).

Na adsorção indireta as moléculas de FeN formadas na região do cátodo são instáveis, e transformam-se na forma das fases ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N, que conforme será visto, são mais estáveis. O nitrogênio atômico excedente é liberado e adsorvido pelo substrato (AHMED, 1987).

A liberação de nitrogênio atômico ocorre constantemente, e como a difusão é o fenômeno de transporte de material pelo movimento dos átomos (CALLISTER, 2006), ocorre este processo para o substrato da peça. A espessura com que o nitrogênio penetra na peça depende de fatores como tempo, temperatura, pressão, estrutura cristalina, etc. A difusão do nitrogênio pode ocorrer preferencialmente entre os contornos de grãos, mas também pode ocorrer de forma transgranular (ASM HANDBOOK, 1985).

2.3 Descarga Elétrica

Conhecidas as regiões do plasma, podem-se apresentar os fundamentos e as características da descarga elétrica, responsável pela ionização do gás, e conseqüentemente pela geração do plasma.

Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos, em uma câmara contendo gás à baixa pressão, os elétrons livres são acelerados e em seu movimento se chocarão com átomos e moléculas. Estas colisões passarão a ser mais fortes e mais numerosas a partir de uma dada tensão, chegando ao ponto de arrancarem elétrons destes átomos e moléculas. A este fenômeno dá-se o nome de avalanche de elétrons, que é o princípio da descarga luminescente (BRUNATTO, 2000).

Considerando que a corrente elétrica é função da tensão aplicada, pode-se, com o ajuste da tensão, variar a potência fornecida para a peça, e com isto o aporte de energia sobre as peças a serem processadas. Deste modo é possível que haja um efetivo controle da temperatura (ANDRETTA, 2001). Este fato é de especial importância em reatores de parede fria, como o da UTFPR, onde o aquecimento do

componente a ser tratado é promovido exclusivamente pelo bombardeamento de íons e neutros rápidos.

2.3.1 Regimes de Descarga

Os regimes de descarga podem ser classificados essencialmente de acordo com o comportamento da corrente elétrica presente no processo. As descargas são classificadas como do tipo escuras e luminescentes (FONTANA, 1997), sendo ainda de diferentes regimes, tais como *townsend*, subnormal, normal, anormal, de transição e de arco, conforme pode ser visto na figura 2.

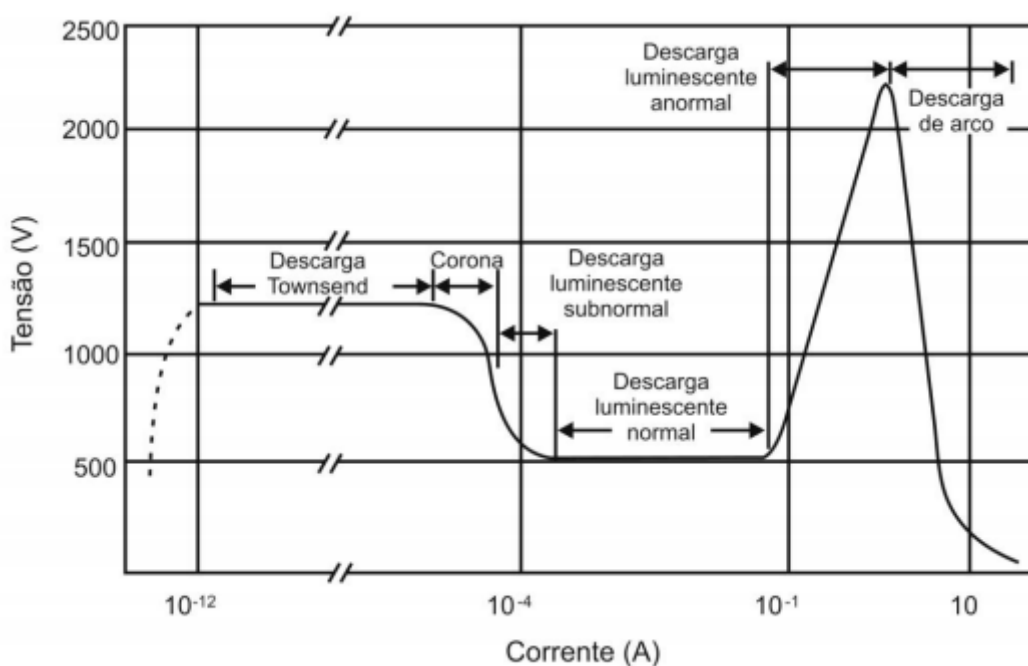


Figura 2 – Curva tensão-corrente, indicando os regimes de descarga em gases.

Fonte: (EDENHOFER, 1974)

Para a nitretação é de especial interesse que se obtenha uma descarga anormal, pois este regime garante o envolvimento total da peça pelo plasma, condição ótima para o tratamento, garantindo um controle da temperatura do processo na uniformidade da peça.

Conforme pode ser observado na figura 2, a descarga anormal apresenta um grande risco de mudança para o estado da descarga de arco. Isto ocorre quando a tensão crítica do sistema é atingida, resultando em uma tensão tendendo a zero e valores infinitos de corrente.

A fim de evitar que estas tensões atinjam seus valores limites utiliza-se fontes com tensão pulsada. Estas fontes atuam como conversores de corrente contínua em corrente pulsada, onde a tensão de saída é regida pelo pulso. O período do pulso assume dois tempos distintos, definidos como tempo de pulso ligado (T_{on}) e tempo de pulso desligado (T_{off}) (BERNARDELLI, EUCLIDES, MAFRA e MALISKA, 2013).

2.4 Fonte de Potência DC pulsada

A fonte de DC pulsada oferece um maior controle sobre o processo de nitretação.

Uma proporção adequada de T_{on} e T_{off} permite otimizar a reatividade do plasma, aumentando as espécies ativas nitretantes, ou seja, com a fonte pulsada adequada é possível que o plasma se comporte de uma forma adequada para furos de pequenos diâmetros (ANDRETTA, 2001).

É interessante que a fonte pulsada tenha algumas características, como onda quadrada, que permite diminuir rapidamente da tensão de trabalho a zero, procurando evitar a formação da tensão de arco e uma alta frequência permita a reignição do plasma rapidamente (ANDRETTA, 2001).

2.5 Nitretação em furos

A nitretação dentro de furos pode apresentar limitações referentes à instabilidade da descarga (KWON, LEE e YOO, 1998). O plasma propriamente dito poderá adentrar parcialmente ou integralmente no furo. Estudos em nitretação por plasma em furos têm sido feitos de modo a determinar condições práticas para os quais a descarga adentra aos furos (PIMENTEL, 2007).

Pye (1994) relata que para profundidades superiores a quatro vezes o diâmetro do furo, uma descarga elétrica plana penetra totalmente na profundidade do furo, sem evoluir para uma descarga elétrica de cátodo oco.

Para Pimentel (2007), que usou pressões de 3,5 Torr, todos os resultados indicam que diâmetros de furos inferiores a 3,75 mm tendem a apresentar problemas em termos de homogeneidade da camada nitretada para furos longos.

Ainda segundo Pimentel (2007), a relação prática que Pye (1994) propôs, na qual a descarga não penetra dentro de furos na qual a relação entre diâmetro e comprimento é maior que 4:1, não foi confirmada.

2.5.1 Descargas Elétricas em componentes apresentando furos

Em peças apresentando furos, reentrâncias ou cavidades, diferentes comportamentos da descarga elétrica podem ser encontrados, dependendo principalmente das condições geométricas das cavidades ou da descarga. Conforme pode ser visto na Figura 3, podem apresentar os seguintes aspectos: (STORMZAND e WU, 1999).

- a) A descarga pode não adentrar ao furo;
- b) A descarga pode adentrar parcialmente no furo;
- c) A descarga elétrica pode adentrar ao furo e evoluir para uma descarga elétrica de cátodo oco, caso que será estudado a frente;
- d) A descarga pode, ainda, adentrar totalmente ao furo, sem que haja a evolução para a descarga elétrica de cátodo oco, resultando em uma descarga elétrica linear ou plana, conforme será estudado a frente.

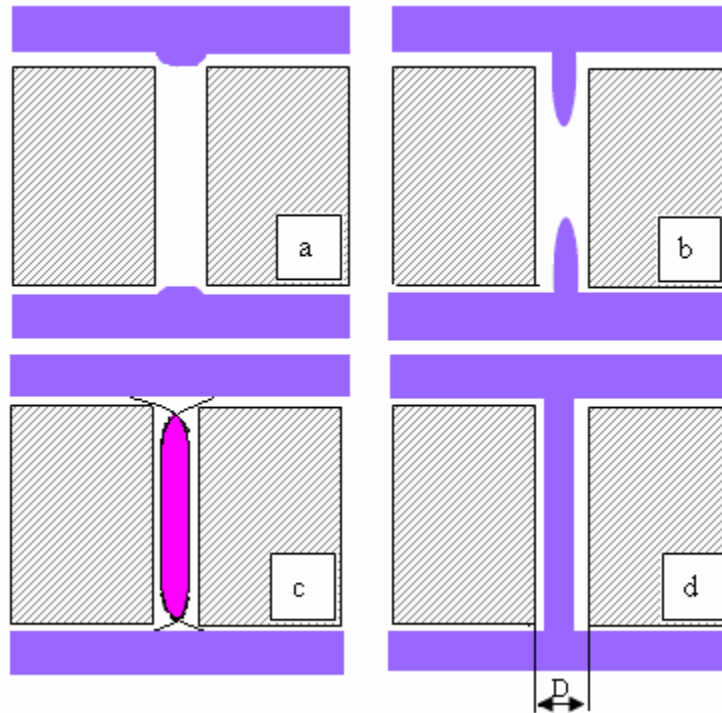


Figura 3 – Diferentes comportamentos da descarga elétrica em furos
Fonte: (STORMZAND e WU, 1999)

2.5.2 Descarga elétrica linear ou plana

Este tipo de descarga ocorre em componentes maciços e planos que não apresentam qualquer tipo de cavidade. Segundo Pimentel (2007), há uma relação entre o espaço entre cátodos (d) e a pressão do tratamento (p) com a descarga linear. Para valores do produto $d \times p$ acima de 3,75 cmTorr, ocorre a descarga elétrica linear (PIMENTEL, 2007). Cabe ressaltar que conforme a figura 4 e a figura 5 mostram, o espaço entre cátodos em um furo é a distância entre duas paredes, ou seja, o diâmetro do furo.

2.5.3 Descarga elétrica de cátodo oco

Este é um regime de descarga que ocorre fundamentalmente em furos, reentrâncias ou cavidades. É ocasionado pela existência, nestes componentes, de paredes paralelas. Estas paredes causam o confinamento da descarga, o que resulta na ionização e excitação muito mais intensas, levando a uma redução das espessuras relativas das bainhas catódicas. Este fato deve-se ao potencial negativo

das bainhas, que agem expelindo os elétrons secundários emitidos em cada face. Conseqüentemente estes elétrons se propagam pelo furo em um movimento oscilatório, conforme é ilustrado na figura 4. Uma vez criados novos elétrons na bainha, estes são acelerados pelo campo elétrico, intensificando ainda mais o processo de ionização. Este aumento de elétrons causa um aumento exponencial na corrente (BRUNATTO, 2000).

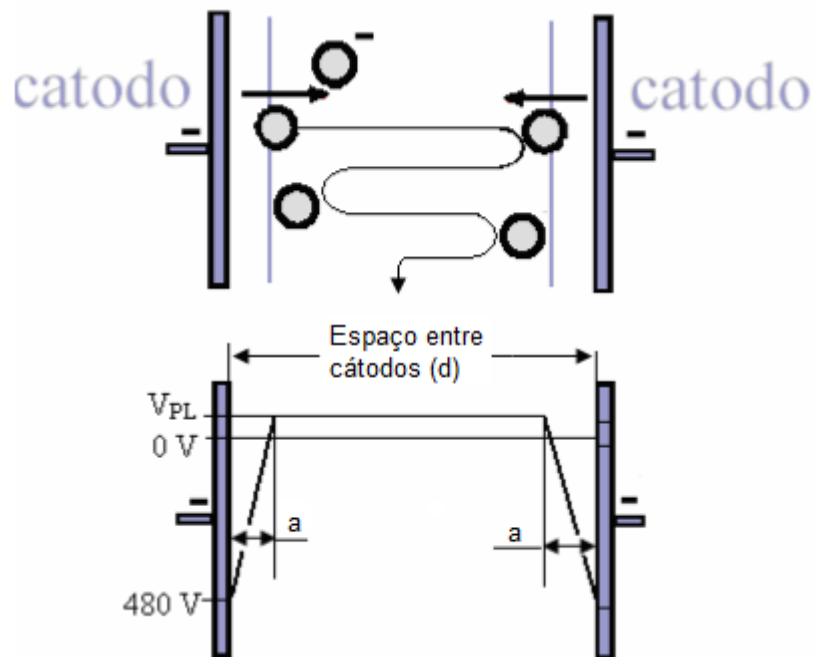


Figura 4 – Movimento oscilatório dos elétrons entre as bainhas catódicas
Fonte: (BRUNATTO, 2000)

A atenção dada ao fenômeno do cátodo oco se justifica, pois com a ocorrência desse fenômeno, observa-se um aumento de temperatura localizado, o que pode causar uma heterogeneidade no tratamento, com influência direta na camada nitretada. Este aumento de temperatura permite a formação de uma camada escura, chamada também de camada negra, entre a camada branca e a camada de difusão (BRUNATTO, 1993).

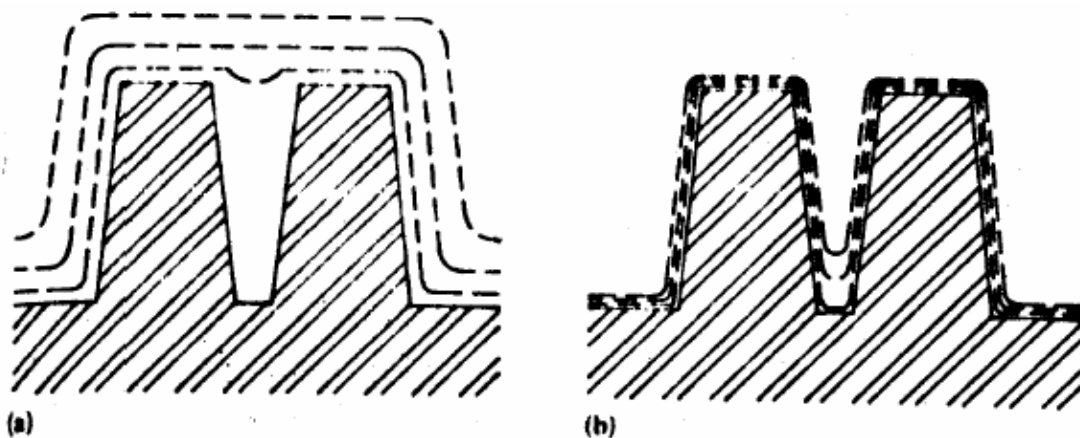
2.6 Efeito da pressão na Nitretação

A bainha catódica, uma importante região onde ocorrem todas as interações entre átomos da superfície com as espécies do plasma, sofre também alterações devido às mudanças de pressão. Ainda que dependente de outros fatores do tratamento, a largura da bainha catódica está relacionada de modo inversamente proporcional à pressão, como pode ser visto na figura 5.

A figura 5 mostra de forma esquemática a largura da bainha catódica, delimitada pelas linhas tracejadas, em dois tratamentos com diferentes pressões. É interessante notar que o aumento da pressão faz com que a bainha penetre totalmente em um furo, fato este essencial na nitretação. Deste modo, é correto afirmar que o aumento da pressão pode ser um diferencial na nitretação do furo.

Caso a bainha catódica seja muito grande e ainda consiga penetrar em um furo, tem-se, deste modo, um pequeno espaço para a fuga dos elétrons expelidos pelas bainhas catódicas, causando assim o movimento oscilatório destes elétrons, resultando em uma descarga de cátodo oco.

Ocorre que em geometrias contendo pequenos furos, o comportamento da bainha depende de outros fatores além da pressão. Porém, sabe-se que variando a pressão é possível alterar a espessura da bainha catódica. (CORREIA e FIANCO, 2008).



**Figura 5 – Processo de cobertura da bainha catódica em furos.
Em (a) a pressão é menor que em (b)
Fonte: (CORREIA e FIANCO, 2008)**

Há uma relação empírica de que o produto $a \times p$, onde a indica a espessura da bainha catódica e p indica a pressão, é constante (PIMENTEL, 2007). A figura 5 ainda esquematiza a largura da bainha catódica (a) em uma região do cátodo. Nos estudos de Mason e Pichilingi (1994), compreende-se que esta relação é apenas aproximada. Segundo os autores, para as condições de pressões maiores, variando de 1 a 3,5 Torr, a espessura da bainha catódica não contrai linearmente com o aumento da pressão.

Segundo Pimentel (2007) o efeito da descarga elétrica de Cátodo Oco também pode ser relacionado com o espaço catódico (d) e a pressão de tratamento (p). Pimentel (2007) diz que para produtos $d \times p$, variando entre 0,375 e 3,75 cmTorr, ocorre o fenômeno de cátodo oco.

Sabe-se ainda que a uniformidade da temperatura é diretamente afetada pela densidade da corrente, que por sua vez é afetada também pela pressão do tratamento (RUSSET, 1991). Conforme mencionado anteriormente, o controle da temperatura no processo é de vital importância para que este seja bem sucedido.

Andretta (2001), em seus estudos variando pressão e T_{on} e T_{off} , concluiu que os fatores estatisticamente significativos, quanto à capacidade de geração de plasma no interior de furos cegos, são pressão e diâmetros dos furos. Segundo o autor, o possível mecanismo físico associado é a probabilidade de um maior número de átomos e moléculas da mistura gasosa, presentes em furos de maior diâmetro, em ambientes com pressão mais elevada, facilitar a ionização e a consequente formação do plasma. O aumento da pressão estimula, de modo mais efetivo, o mecanismo responsável pela formação e aumento da espessura da camada branca, tanto em peças contendo furos de pequeno quanto de grandes diâmetros.

Jeong e Kim (2001) estudaram a relação da pressão e de outros diversos parâmetros na nitretação de aços rápido. A análise das amostras nitretadas a 0,6, 2 e 6 Torr, mostrou que tanto camada branca quanto camada de difusão aumentaram quanto maior foi a pressão de tratamento. Segundo os autores, a intensidade do

espectro de espécies N_2^+ aumenta significativamente, em relação às espécies N_2 , com o aumento da pressão. O caminho livre médio torna-se menor com o aumento da pressão, o que significa uma redução de energia cinética das partículas carregadas, sendo que isto pode acarretar em uma redução da energia e de bombardeamento iônico. Ao atingirem o cátodo, já com energia reduzida, a capacidade de “destruição” da camada é diminuída. (ANDEATTA, 2007; JEONG e KIM, 2001). Como resultado, a espessura da camada nitretada aumenta. No entanto, Jeong e Kim limitaram sua análise a apenas estas duas espécies, não tendo avaliado a influência de fenômenos como a dissociação e produção de nitrogênio atômico. O nitrogênio atômico é apresentado como a principal espécie ativa na nitretação, em trabalhos bem estabelecidos, como os de Ricard (1990) e Tibbets (1974).

2.7 O Sistema Fe-N

Apresentados os parâmetros que influenciam no processo, faz-se necessário o estudo do sistema ferro-nitrogênio, para serem observadas as aplicações das possíveis diferenças dos parâmetros causadas na nitretação.

O diagrama de equilíbrio Fe-N, apresentado na figura 6, é de grande importância no processo de nitretação por plasma. As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0,1% N a 592°C e 2,8% a 650°C, em peso, respectivamente (BRUNATTO, 1994). Quando a porcentagem em peso de nitrogênio excede estes valores, são formados nitretos de composição estequiométrica Fe_4N . Estes nitretos de célula unitária CFC são denominados γ' , sendo estáveis abaixo de 680°C. Acima de 6% de nitrogênio, os nitretos γ' começam a mudar para nitretos ϵ , de estrutura hexagonal, cuja composição estequiométrica é Fe_xN ($2 < x < 3$). Em composições mais ricas em N, em torno de 11%, observa-se a formação de nitretos ζ , estáveis abaixo de 500°C. A composição estequiométrica destes nitretos é Fe_2N , sendo que sua célula unitária é ortorrômbica (EDENHOFER, 1975; BRUNATTO, 1993; PIMENTEL, 2007).

A fase ϵ - $Fe_{2-3}N$ (HC) é caracterizada por elevada dureza e conseqüentemente maior fragilidade quando comparada a fase γ' - Fe_4N . Esta fase apresenta

estabilidade térmica até uma temperatura de 580 °C, evoluindo para a fase γ' -Fe₄N depois desta faixa de temperatura.

A fase γ' -Fe₄N (CFC) apresenta maior ductilidade na interface da camada de compostos com a matriz comparativamente com a fase ε -Fe₂₋₃N. Esta fase é a mais estável do sistema Fe-N apresentando estabilidade térmica até a temperatura de 650 °C, a qual possui uma faixa estequiométrica entre 5,3 e 5,75% N em peso.

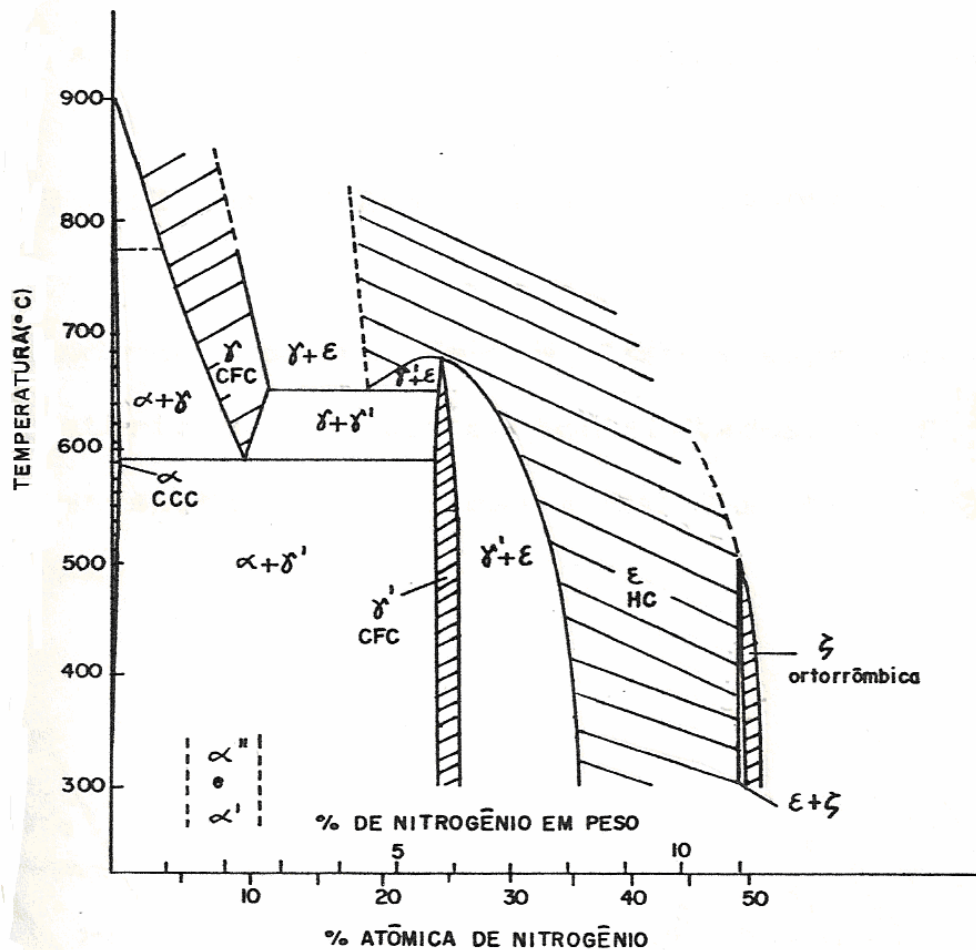


Figura 6 – Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N
Fonte: (WRIEDT et all. 1993)

No sistema Fe-N, a austenita é estável acima de 592 °C. A esta temperatura e 2,35% N, ocorre uma reação eutetóide onde a austenita, γ -Fe(N), se decompõe nas Fases Fe- α e γ' -Fe₄N, para resfriamentos lentos, dentro do equilíbrio, e em martensita, Fe- α (N) para resfriamentos rápidos, a partir do campo austenítico. Se a concentração de nitrogênio for superior a 8,8%, não ocorrerá formação de

martensita, sendo que toda a austenita será retida a temperatura ambiente como uma fase metaestável (YANG, XUE-PING E RONGHUA, 2006).

A existência do ponto eutetóide deste sistema impõe importantes diferenças no tipo de nitretação, haja vista que este ponto localiza-se na temperatura de 592 °C. O processo então pode ser dividido em duas categorias distintas: nitretação em campo ferrítico e nitretação em campo austenítico.

2.8 Tipos de Nitretação de acordo com a temperatura de tratamento

Para os processos de nitretação por plasma, as temperaturas situam-se na faixa de 375 °C a 650 °C (ASM HANBOOK, 1985). Para nitretação em campo ferrítico é importante entender a evolução de duas camadas distintas: camada de compostos (também chamada de camada branca) e camada de difusão.

A camada branca é superficial, caracteriza por apresentar elevada dureza, podendo ser monofásica, constituída de ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N, ou ainda uma camada bifásica, contendo as duas fases, sendo que a primeira não é desejada, haja vista sua alta fragilidade. Sua presença deve-se principalmente a concentração de nitrogênio na mistura gasosa, podendo ser suprimida alterando a composição dessa mistura.

A camada de difusão está situada logo abaixo da camada branca, e é o resultado da difusão do nitrogênio através da matriz ferrítica. A camada de difusão representa a profundidade de penetração do nitrogênio para o interior do metal. Nesta camada o endurecimento ocorre por dois métodos diferentes: através de precipitados ou pela presença de nitrogênio em solução sólida. Os precipitados podem ser encontrados em forma de agulhas alongadas de γ' -Fe₄N ou ainda por agulhas curtas, podendo ser formadas por ϵ -Fe₂₋₃N e/ou α'' -Fe₁₆N₂ (GONTIJO, 2004).

Quando a transformação ocorre no campo austenítico do sistema Fe-N, uma camada intermediária, entre a camada branca e a camada de difusão, de aspecto escuro, é formada durante o resfriamento desta logo após o tratamento, resultante da transformação eutetóide da austenita de nitrogênio nas fases Fe- α e γ' -Fe₄N (EDENHOFER, 1974; METIN e INAL, 1987; ROBINO, et al., 1983).

Fato importante é destacar que a obtenção desta camada intermediária tende a ser indesejável pelo fato de reduzir a dureza da camada nitretada como um todo, devido à presença da fase Fe- α .

Recentemente têm se utilizado a nitretação por plasma em aços inoxidáveis. Estes materiais são altamente resistentes à corrosão, mas por vezes não são utilizados em aplicações mais severas por ter baixa dureza superficial. A nitretação controlada a baixa temperatura, entre 300 e 400°C, previne a precipitação de nitretos, resultando em um aumento da dureza superficial, sem o comprometimento da resistência à corrosão destes materiais. (TRIWIYANTO, et al., 2012)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos adotados para a confecção, preparação e análise das amostras.

Os tópicos estão divididos em ordem cronológica de execução, ou seja, primeiramente confeccionaram-se os corpos de prova, sendo que em seguida foi feito o tratamento de nitretação. Após o tratamento ocorreu a fase de preparação das amostras, para a correta análise dos resultados e posterior discussão destes resultados.

3.1 Confecção dos Corpos de Prova

Para a confecção dos corpos de prova, utilizaram-se barras cilíndricas de 3/4" e 3/8" de aço ABNT 1020. O formato cilíndrico foi escolhido, pois assim cada corpo de prova poderia ter um único furo, o que evita a influencia de outro furo adjacente, além disso, esse formato não necessita de usinagem externa do corpo de prova, excetuando-se o corte do comprimento de cada corpo de prova.

As barras cilíndricas foram cortadas de acordo com a profundidade do furo, tomando-se o cuidado de deixar uma espessura no fundo do furo até o fim do corpo de prova de, pelo menos, um diâmetro do furo. Em seguida foram feitas as furações, com brocas de 2mm e 7mm, concêntrico com a superfície externa do corpo de prova.

A tabela 1 ilustra o sequenciamento de amostras, contemplando as relações comprimento/diâmetro.

Tabela 1 – Diâmetros e comprimentos dos furos

Relações Profundidade / Diâmetro	Amostras					
	1		3		9	
Diâmetros [mm]	2	7	2	7	2	7
Profundidades [mm]	2	7	6	21	18	63

Após a etapa de confecção, as partes externas dos corpos de prova foram lixadas desde a lixa 80 até 1200 mesh e passaram por uma limpeza por ultrassom, durante 30 minutos, em solução de álcool. Tal limpeza foi efetuada para que as impurezas do processo de confecção das amostras fossem minimizadas, tornando a nitretação mais limpa possível.

Houve o cuidado para que após este processo os corpos de prova não fossem tocados diretamente, sendo utilizadas luvas descartáveis no manuseio dos mesmos, evitando assim a contaminação superficial destes.

3.2 Nitretação das amostras

3.2.1 Condições de Tratamento

Conforme mencionado anteriormente, foi avaliada a influência da pressão na nitretação. Devido a este fato, os outros parâmetros se mantiveram constantes nos dois tratamentos realizados, variando apenas a pressão para cada um dos casos.

É pertinente destacar que houve variação de T_{on} e T_{off} apenas para fixar a temperatura no valor desejado. A variação do tempo de onda quadrada, ora ligada e ora desligada, influencia diretamente na temperatura do processo. Para não haver a variação da temperatura, mostrou-se necessária a variação destes parâmetros temporais.

O tratamento completo foi dividido em cinco partes: teste de estanqueidade, limpeza, aquecimento, nitretação e resfriamento.

3.2.2 Teste de Estanqueidade

O teste de estanqueidade é feito para garantir que haja a comprovação de que o reator apresenta apenas vazamentos aceitáveis de acordo com o padrão adotado no laboratório, ou apenas degasagem. O teste consiste em observar a pressão no interior do reator após fechar a saída de gases e desligar a bomba de vácuo. Um valor de referencia para estanqueidade é de 0,5 Torr após 10 minutos. A figura 7 ilustra o gráfico resultante do teste.

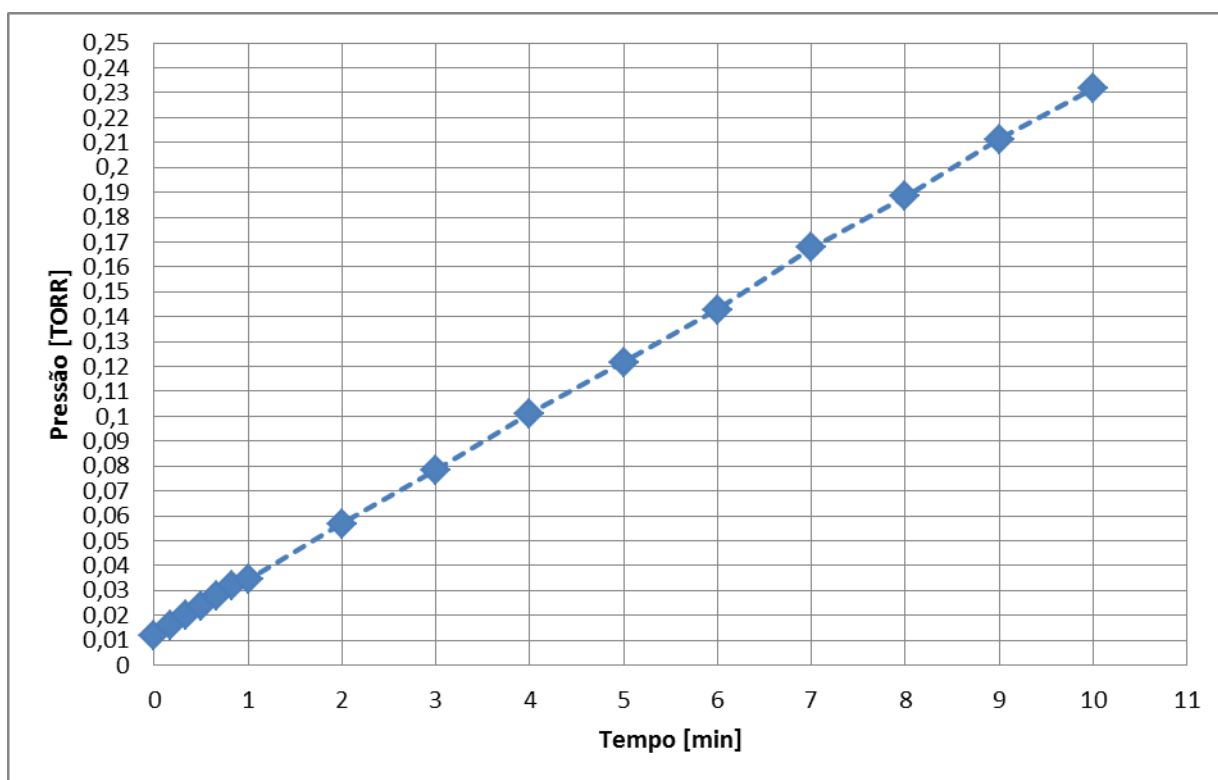


Figura 7 – Teste de estanqueidade

3.2.3 Limpeza

A segunda etapa do processo é o processo de limpeza em plasma dos corpos de prova. Para isso foi utilizado um fluxo de 200 sccm de hidrogênio à pressão de 1 Torr, durante 30 minutos.

Essa limpeza é necessária, pois remove hidróxidos e impurezas superficiais da peça, o que dificulta a abertura de arcos durante a nitretação. Neste processo, a temperatura foi controlada e não foi superior a 200°C.

3.2.4 Aquecimento

Após a limpeza das peças, ajustou-se a mistura gasosa para 160 sccm de argônio e 40 sccm de hidrogênio. Esta etapa, como o próprio nome sugere, promove a elevação de temperatura dentro do reator. Eleva-se a pressão, quando necessário, até atingir os parâmetros pré-estabelecidos para os tratamentos.

3.2.5 Nitretação

O tratamento de nitretação propriamente dito introduz na mistura gasosa o nitrogênio. A composição da mistura gasosa fica estabelecida em 100 sccm de nitrogênio, 80 sccm de argônio e 20 sccm de hidrogênio. Esta etapa tem tempo total de duração de 2 horas e durante o processo a temperatura é mantida em 500 ± 10 °C. A escolha desta mistura rica em nitrogênio se deu para favorecer a formação da camada branca, sendo a existência desta camada o indicador escolhido, no presente trabalho, para verificar a ocorrência ou não de nitretação no furo.

3.2.6 Resfriamento

Para a retirada das peças do reator é importante que o processo de resfriamento seja feito de modo a garantir a mínima influência possível do meio externo. Para tal, a fonte foi desligada e um fluxo de 50 sccm de Hidrogênio foi utilizado para que os corpos de prova não oxidassem. Esperou-se até a temperatura ambiente e efetuou-se a retirada das amostras. Do mesmo modo que anteriormente, foi tomado o cuidado para que não houvesse o contato direto das mãos com os corpos de prova, utilizando luvas descartáveis no manuseio.

A tabela 2 ilustra a variação dos parâmetros em relação às quatro etapas do tratamento. É importante salientar que estas etapas foram rigorosamente semelhantes nos dois processos feitos para pressões distintas. O teste de estanqueidade não foi mencionado, pois se trata apenas de um teste, e não do tratamento em si.

Tabela 2 – Parâmetros dos Tratamentos

Fase	Composição Gasosa (200 sccm)	Temperatura (°C)	Diferença de Potencial (V)	Tempo (horas)
Limpeza	100% H ₂	< 100	500	0,5
Aquecimento	20% H ₂ e 80% Ar	Até 500	500	1
Nitreção	10% H ₂ , 40% Ar e 50% N ₂	500±10	500	2
Resfriamento	100% H ₂ (50 sccm)	500 até Ambiente	0	-

Também é importante destacar que os corpos de prova foram posicionados de modo semelhante nos dois tratamentos realizados, de modo que a posição dos mesmos não fosse outro parâmetro a ser variado. Além disso, tomou-se o cuidado de manter distancia suficiente entre amostras para que a descarga de ao redor de um corpo de prova não influenciasse outro. A figura 8 apresenta o posicionamento dos corpos de prova utilizado em ambos os tratamentos.



Figura 8 – Posicionamento dos Corpos de Prova no Reator

3.3 Preparação das Amostras

Após a retirada dos corpos de prova do reator, estes foram cortados de modo que cada parte coubesse no embutimento metalográfico de aproximadamente 30mm de circunferência. Para tanto, primeiramente os corpos de prova foram cortados em sua seção mediana, conforme ilustrado pela figura 9, uma vez que o estudo se concentraria na região dos furos dos corpos de prova.

No corte das amostras foi utilizada uma máquina de corte automática (Buehler Automatic Abrasive Cutter Auto Chop 2216), com avanço e velocidade do disco controlada. Este corte controlado proporcionou grande precisão.



Figura 9 – Seção Mediana dos Corpos de Prova

Deste modo as seções medianas foram cortadas em várias pequenas amostras, numeradas de modo que seguisse a sequência original, sendo então embutidas em amostras baquelite, para posterior lixamento e polimento, a fim de executar a análise no microscópio.

Após este processo, as amostras foram lixadas, em lixas de granulometria de 80 até 1200 mesh, e foram polidas em uma politriz automática com pasta de diamante $1\mu\text{m}$.

Para o lixamento, foram utilizadas lixadeiras rotativas com variação da granulometria das lixas. Por fim, para o polimento das amostras, foi utilizada a

Politriz Automática Buehler Automet 250, que confere grande qualidade de polimento, melhorando significativamente a qualidade das análises.

Posteriormente as amostras foram atacadas com Nital 2%, durante aproximadamente 10 segundos e levadas para análise no microscópio ótico.

3.4 Análise das Amostras

A análise das amostras consistiu de imagens coletadas, por meio de um microscópio ótico, em diversos pontos ao longo dos furos. O número de divisões analisadas em cada furo não foi constante, este foi determinado para cada corpo de prova levando em conta o comprimento total do furo e as variações de espessura de camada no mesmo.

Após a obtenção de fotos das amostras, a espessura da camada branca foi medida com o auxílio do Software Image Pro Plus.

Do total de fotos coletadas por meio do microscópio, 40 delas foram utilizadas como base para medições de espessura de camada branca. Em cada imagem, foram utilizados em média 20 pontos de medição, procurando deixá-los espaçados igualmente. A Figura 10 apresenta uma imagem da tela do software durante a realização de uma das medições.

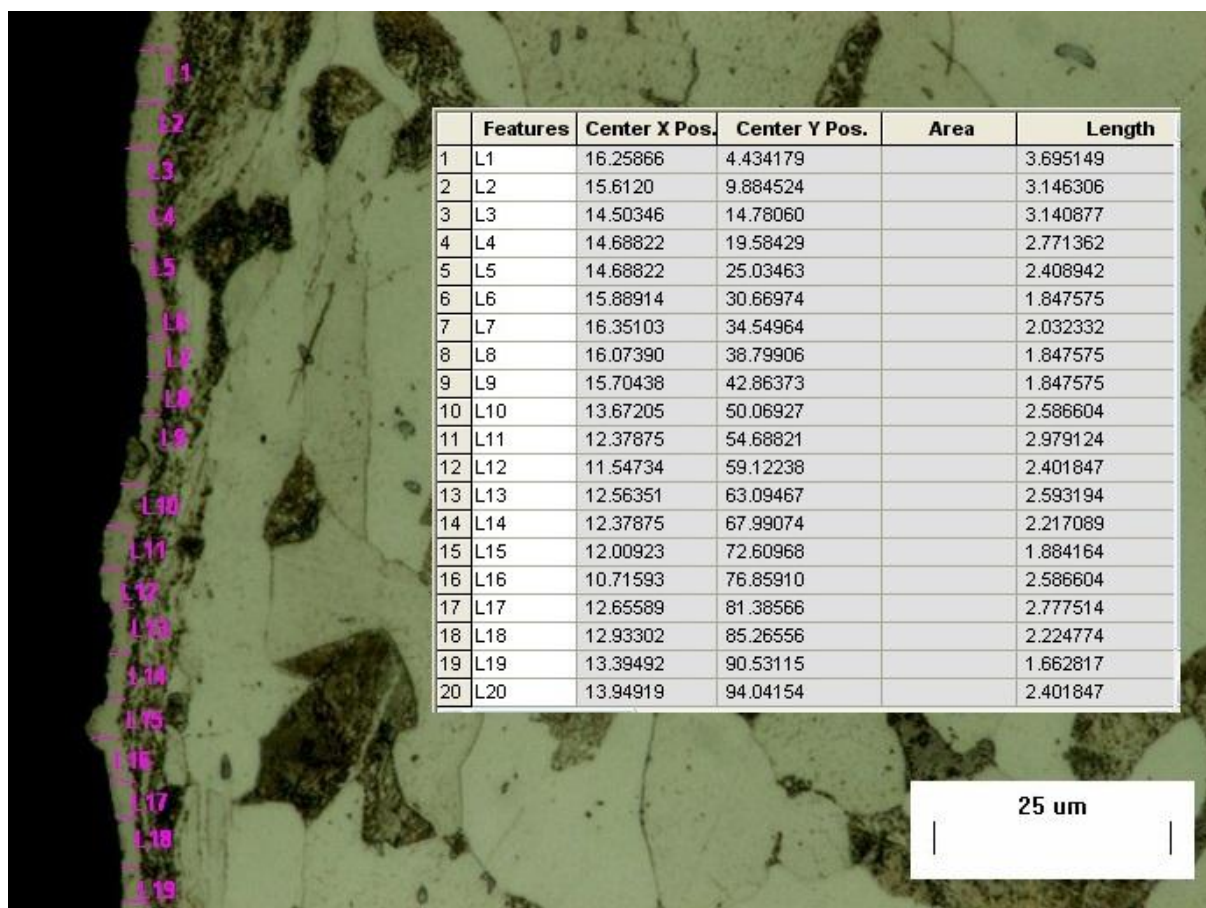


Figura 10 – Utilização do software Image Pro Plus para realizar medições de espessura de camada branca.

Pelo fato de não ter sido encontrado um procedimento padrão para obtenção da espessura da camada branca, o procedimento descrito anteriormente foi definido e utilizado para a medição de todas as amostras.

Para cada grupo de dados de espessura de camada de compostos, ou seja, cada imagem utilizada para realizar as medições, os dados foram compilados no formato (média, intervalo de confiança 95%).

3.5 Equipamentos utilizados

3.5.1 Reator de Plasma

O reator de plasma utilizado para os tratamentos trata-se basicamente de uma câmara de vácuo, onde é realizado efetivamente a nitretação, de um sistema de bombas e de válvulas, responsáveis por manter a pressão desejada no processo, de

uma fonte de tensão, responsável por aplicar a diferença de potencial entre cátodo e ânodo, e de um sistema de alimentação e controle dos gases, conforme mostra a figura 11.

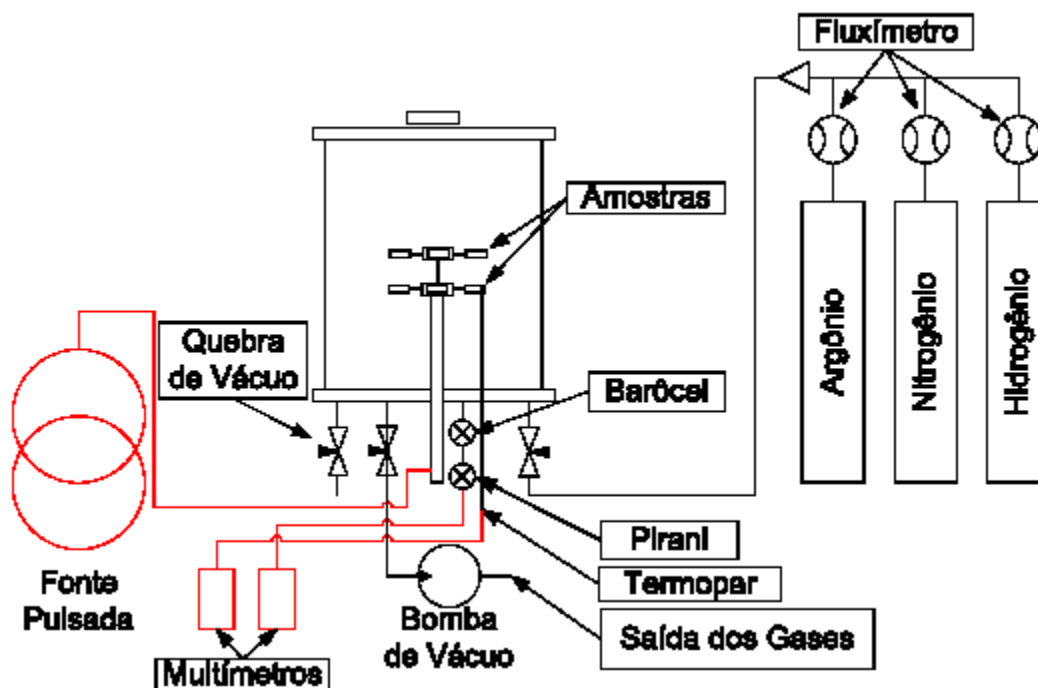


Figura 11 – Esquema do reator de Plasma da UTFPR (Bernardelli, 2007)

Para as medições de fluxos de gases, foram utilizados Controladores de Fluxo interligados a multímetros por meio de uma fonte de tensão. As variações de tensão, lidas no multímetro, podem ser facilmente convertidas para sccm.

As medições de pressão foram informadas através de um transmissor de pressão Barocel, ligado igualmente a um multímetro. Para ter um controle rígido da pressão, foi feita a calibração do sensor Barocel utilizando um sensor Pirani, que apresenta uma precisão melhor. As tensões lidas no multímetro são convertidas em unidade de pressão (Torr) através de uma relação simples, obtida por meio da calibração já citada.

$$P = 9,4488 \times V - 1,3198 \text{ [Torr]}$$

A temperatura é indicada através de um termopar tipo K ligado diretamente ao suporte das amostras no interior do reator.

Para o controle da corrente, foi utilizado um Controle de Fonte Pulsada SDSPUL. Por ser uma fonte pulsada de onda quadrada com controle, é capaz de controlar o tempo ligado (T_{on}) e tempo desligado (T_{off}) entre pulsos de 25 a 1000 μ s.

3.5.2 Microscópio

As amostras foram observadas em microscópio óptico, Olympus BX51M, com aumento de até 1000x.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são explicitados os resultados dos tratamentos, bem como uma discussão, baseando-se na literatura, de quais os fenômenos podem estar associados a cada tipo de resultado obtido. A principal variável escolhida para quantificar a eficácia da nitretação foi a espessura de camada branca obtida, bem como uma resposta binária baseada na ocorrência desta camada, indicando se o tratamento foi realizado com êxito, ou se não ocorreu nitretação.

4.1 Análise das Amostras

Os dados coletados das amostras consistem em dados de espessura de camadas de compostos, em diversas posições ao longo dos furos, obtidos por meio de imagens, como na figura 12, coletadas utilizando um microscópio ótico.

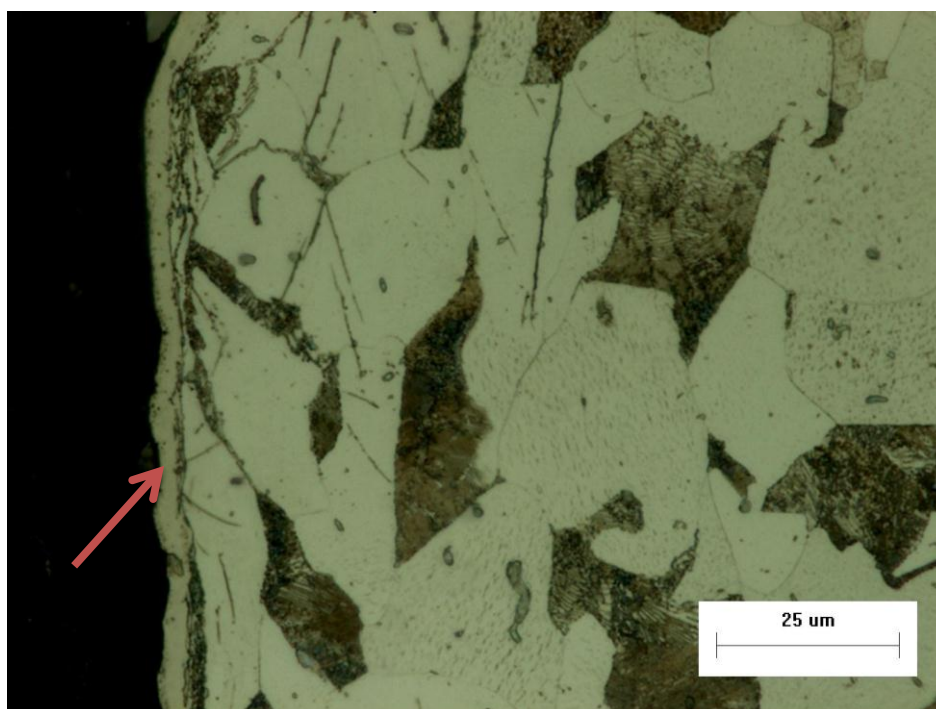


Figura 12 – Camada branca – amostra 7 mm x 21 mm com pressão de nitretação 5 Torr

Pode ser observada na figura 12 a presença de uma camada, identificada na imagem por uma seta, de aparência diferente do restante da imagem. Essa região é

a camada branca, camada de interesse para esse estudo e cuja presença foi utilizada com um indicativo de que a nitretação ocorreu no interior do furo.

4.2 Nitretação dos furos

Por meio da análise das amostras foi possível constatar que para os parâmetros geométricos e do processo de nitretação escolhidos, algumas amostras apresentaram nitretação completa e para outras amostras a nitretação não ocorreu em parte alguma dos furos. Desta forma, compreende-se que a escolha dos limites geométricos e de pressão foram convenientemente adotados, passando pelas condições de contorno.

Foi observado que as amostras nitretadas a 5 Torr apresentaram nitretação completa do furo, ou seja, nitretaram desde o topo, até o fundo do furo. As figuras 13 e 14 apresentam imagens coletadas do interior dos furos de amostras de 2mm e 7mm nitretadas a 5 Torr de pressão, respectivamente.

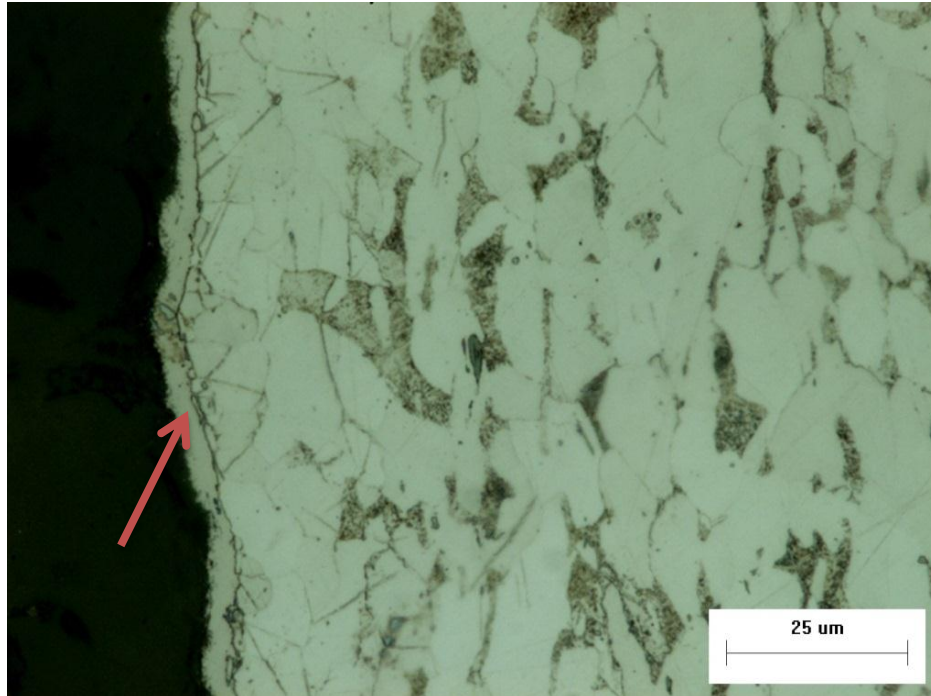


Figura 13 – Interior do furo da amostra de 2mm de diâmetro e 6mm de profundidade nitretada a 5 Torr de pressão.

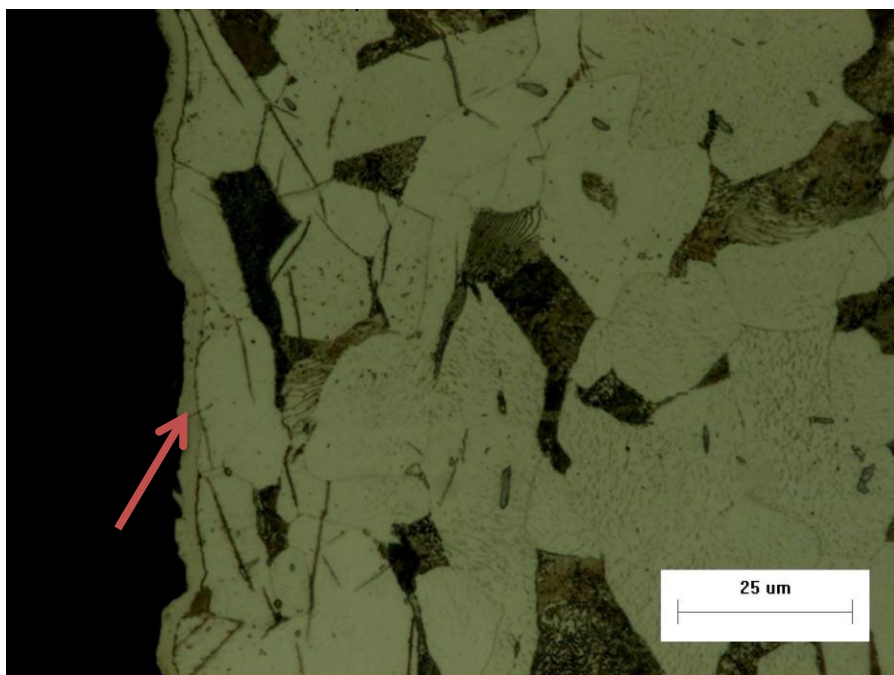


Figura 14 – Interior do furo da amostra de 7mm de diâmetro e 21mm de profundidade nitretada a 5 Torr de pressão.

Nestas figuras, 13 e 14, pode-se notar a presença de uma camada semelhante a camada branca apresentada anteriormente na figura 12, o que indica que nestas amostras ocorreu também a formação de camada branca, e conseqüentemente, de acordo com o quesito adotado, a nitretação ocorreu no interior dos furos

Nas amostras nitretadas a 1 Torr, apenas as amostras de 7mm de diâmetro apresentaram nitretação no interior dos furos, ao passo que as amostras de 2mm de diâmetro não apresentaram sinais de nitretação alguma em todo o comprimento do furo. Imagens das amostras de 7mm e 2mm nitretadas a 1 Torr de pressão são apresentadas nas figuras 15 e 16, respectivamente.



Figura 15 – Interior do furo da amostra de 7mm de diâmetro e 21mm de profundidade nitretada a 1 Torr de pressão.

Nota-se na figura 15 a presença da camada branca, indicando que para essa combinação 7mm de diâmetro do furo, 21mm de profundidade do furo e 1 Torr de pressão na nitretação, a nitretação ainda ocorreu no interior do furo.

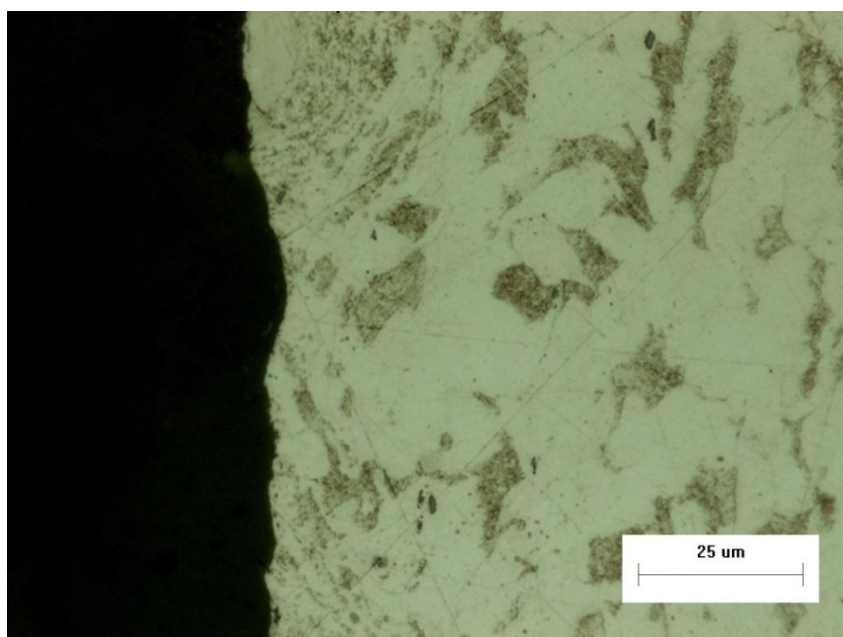














Figura 16 – Interior do furo da amostra de 2mm de diâmetro e 6mm de profundidade nitretada a 1 Torr de pressão.

Observando a figura 16, não é possível verificar a formação da camada de composto, ou seja, de acordo com o quesito adotado para identificação de amostras que nitreteram ou não, a amostra de 2mm de diâmetro do furo e 6mm de profundidade nitretada a 1 Torr de pressão não teve o interior do furo nitretado. O mesmo ocorreu para todas as amostras de 2mm de diâmetro do furo nitretadas a 1 Torr de pressão.

A tabela 3 representa um resumo das amostras que nitretaram e das que não nitretaram.

Tabela 3 – Resumo de amostras nitretadas/não nitretadas

Pressão [Torr]	5						
	1						
relação profund/diâm		1	3	9	1	3	9
Diâm. [mm]		2			7		



Nitretou



Não Nitretou

Além do fator nitretação/não nitretação, foi possível observar sinais do fenômeno de cátodo oco em algumas amostras.

O fator que foi utilizado para identificação da ocorrência do fenômeno catodo oco foi a presença de um região determina camada negra, que pode ser visualizada na Figura 17.

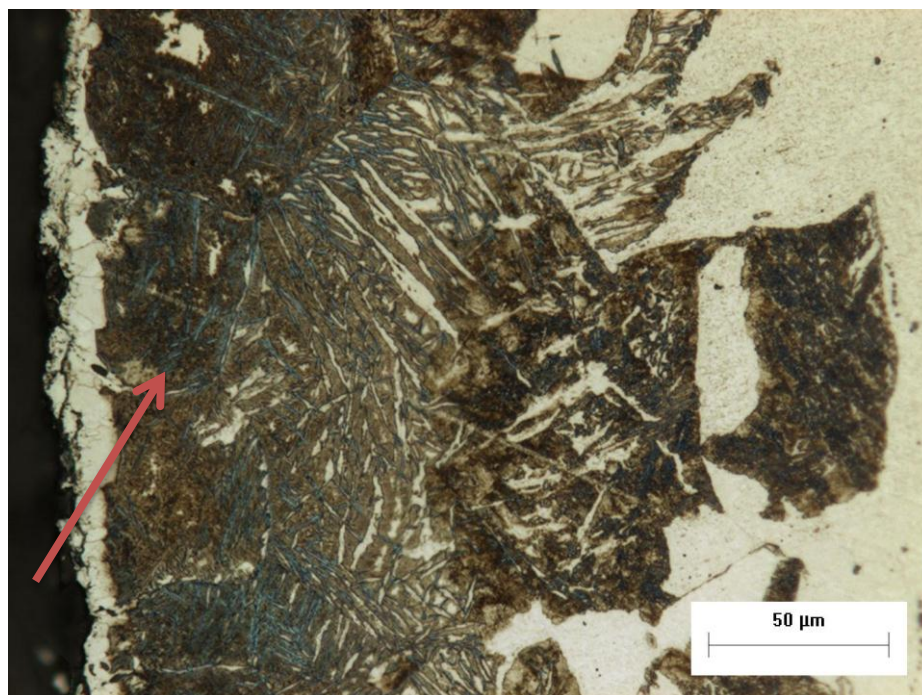


Figura 17 – Camada negra no furo da amostra 7mm x 63mm nitretada na pressão de 1 Torr.

A presença dessa camada foi usada como indicativo de cátodo oco devido a dois fatores considerados em conjunto. Primeiro, de acordo com o exposto na revisão bibliográfica no trabalho de Pimentel (2007), que cita Brunatto (1993), a camada negra só se forma durante a nitretação em temperaturas acima de 592°C. Segundo, a configuração do reator disponível permitiu apenas o controle da temperatura da base que suportava os corpos de prova, e durante o tratamento a temperatura nesta base foi mantida próxima de 500°C. Com isso, o sobre aquecimento local ocorrido pode ser creditado ao fenômeno catodo oco, que sobre aqueceu apenas algumas amostras e fez com que a temperatura controlada na base não fosse a mesma de todas as amostras.

Algumas das amostras que apresentaram camada negra durante a metalografia também apresentaram sinais de sobre aquecimento mesmo durante a nitretação. Durante a nitretação essas amostras adquiriram uma coloração rubra, nitidamente observada imediatamente após desligar a fonte de tensão. Esta coloração é um indicativo de que os corpos de prova apresentavam uma temperatura acima de 600°C.

As amostras de 2 mm de diâmetro e 18mm de comprimento nitretadas a 5 Torr e todas as amostras de 7 mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr, apresentaram formação de camada negra. A figura 18 apresenta imagem do interior do furo da amostra de 2mm de diâmetro do furo e profundidade 18mm.

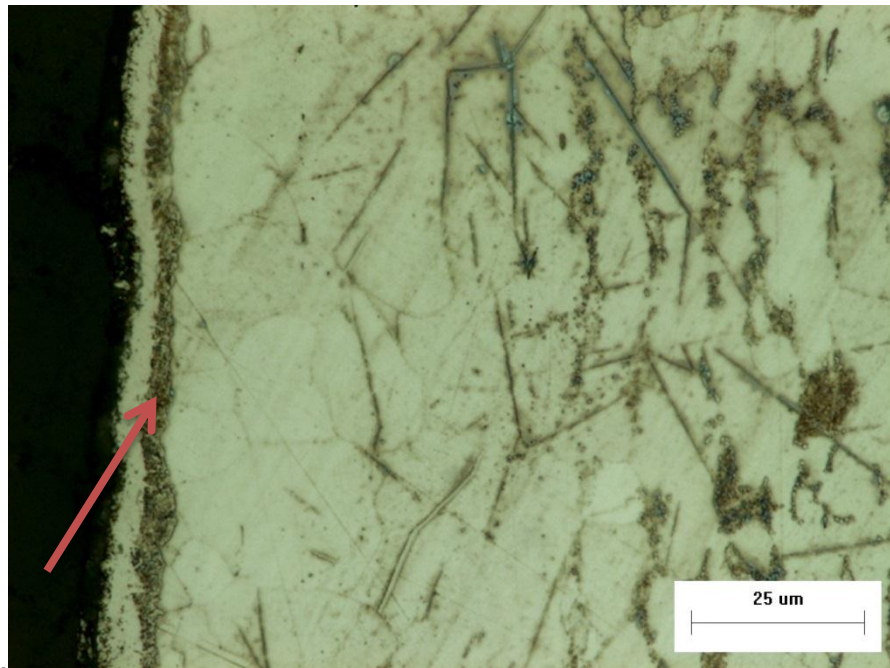






Figura 18 – Camadas branca e negra no furo da amostra de 2mm x 18mm nitretada na pressão de 5 TORR




Nesta imagem nota-se a presença da camada negra, indicada por uma seta, e também se observa que a espessura dessa camada é muito menor nesta amostra do que nas amostras de 7mm de diâmetro do furo nitretadas a 1 Torr de pressão, apresentada na figura 17. Desta observação pode-se atribuir que o fenômeno de catodo oco sobreaqueceu mais as amostras de 7mm nitretadas a 1 Torr do que as amostras de 2mm nitretadas a 5 Torr.

Já as amostras de 7 mm nitretadas a 5 Torr não apresentaram formação de camada negra, ou seja, para esse grupo de amostras não ocorreu o fenômeno cátodo oco. No grupo de amostras de 2 mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr não observou-se descarga no interior dos furos.

A Tabela 4 representa um resumo das amostras que apresentam ou não sinais do fenômeno cátodo oco, e a não ocorrência de descarga.

Tabela 4 – Resumo de amostras que apresentaram sinais de cátodo oco.

Pressão [Torr]	5		
	1		
		2	7
		Diâm.	

-  Nitretação com cátodo oco
-  Nitretação sem cátodo oco
-  Sem descarga no furo

De posse dos dados da tabela 4, pode-se concluir que a relação que Pimentel (2007), comenta em seus estudos, da relação entre o espaço entre cátodos (d) e a pressão do tratamento (p), que para valores do produto $d \times p$ entre 0,375 e 3,75 cmTorr ocorre a descarga de cátodo oco, não foi confirmada, visto que as amostras de 2mm de diâmetro, profundidades 2mm e 6mm nitretadas a 5 Torr não apresentaram evidências de catodo oco.

É válido comentar que Pimentel (2007), trabalhou com aços ABNT 1010 e 1015, mistura gasosa de 47% N₂, 23% H₂ e 30% Ar e tensão de pico de 480 V, fato este que pode alterar as condições do tratamento. Estas alterações das variáveis podem descartar a equivalência entre os tratamentos utilizados. Os materiais utilizados não seriam a fonte destas incertezas, pois são similares aos aços utilizados neste trabalho. A composição gasosa e a tensão de pico, levemente diferentes das utilizadas, podem ser a fonte de diferenças.

4.3 Espessuras de camada de compostos

Os dados de espessura de camada branca no formato (média, intervalo de confiança 95%) são apresentados a seguir.

A figura 19 apresenta um resumo das espessuras da camada branca no fundo dos furos de cada uma das amostras assim como o fenômeno passível de associação a cada grupo de amostras.

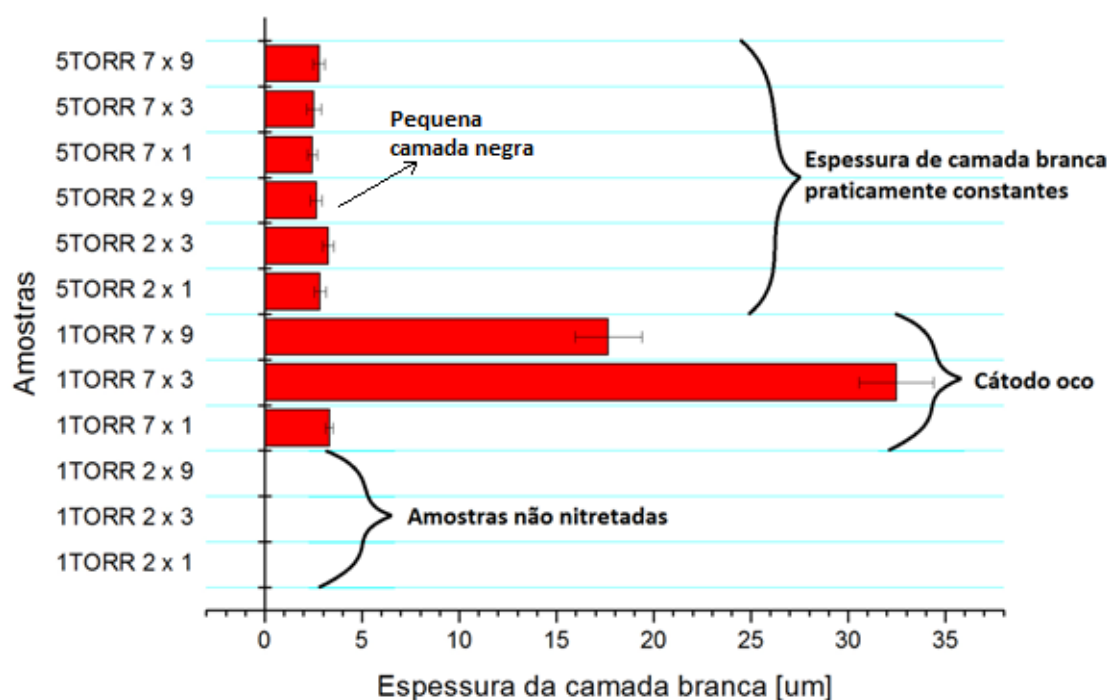


Figura 19 – Espessura de camada branca no fundo dos furos.

Pela análise da figura 19, pode-se destacar 3 grupos distintos de acordo com os resultados obtidos:

- Amostras de 7 mm e de 2 mm de diâmetro nitretadas a 5 Torr – Resultado: espessura de camada praticamente constante. Praticamente sem influência de cátodo oco;

- Amostras de 7 mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr – Resultado: Formaram camada de compostos, porém foram fortemente afetadas pelo fenômeno catodo oco;
- Amostras de 2 mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr – Resultado: não nitretaram no interior dos furos.

As figuras 20 e 21 apresentam as espessuras de camada de compostos para as amostras com furos de 7mm e 2mm de diâmetro, respectivamente, ambas nitretadas a 5 Torr de pressão.

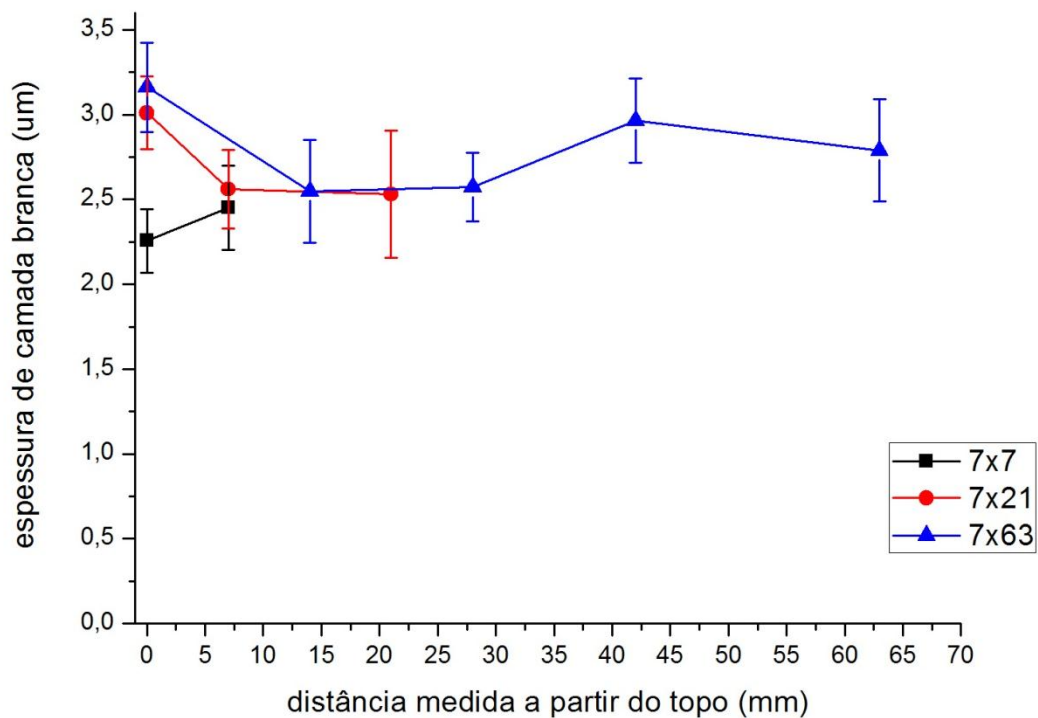


Figura 20 – Espessura de camada branca ao longo dos furos das amostras de 7mm nitretadas a 5 Torr.

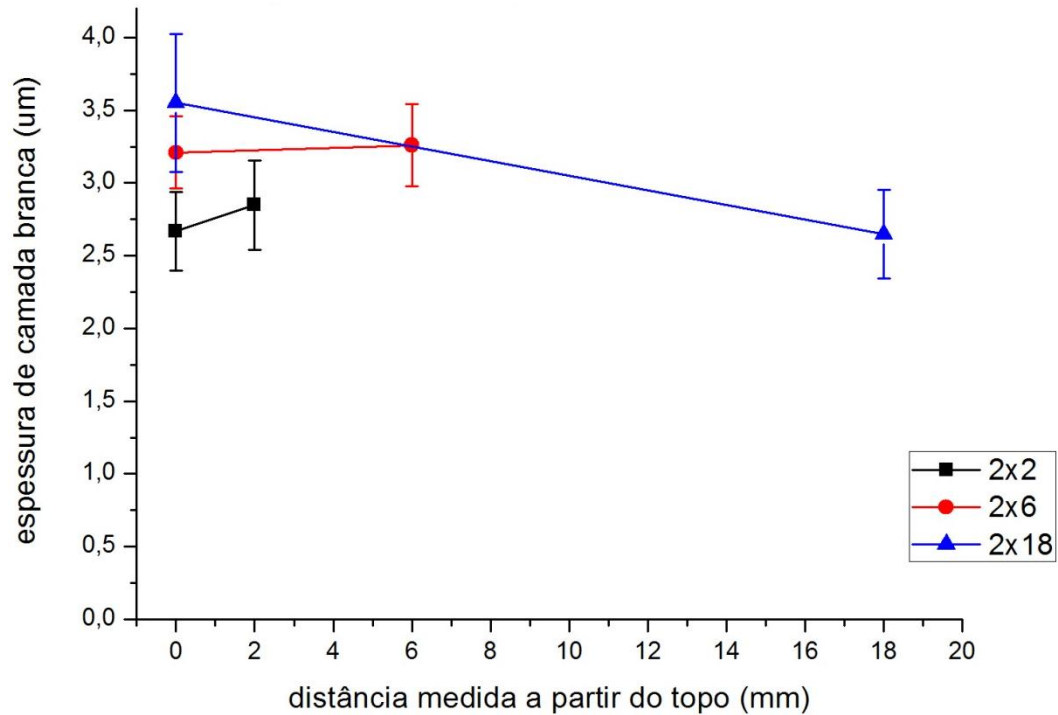


Figura 21 – Espessura de camada branca ao longo dos furos das amostras de 2mm nitretadas a 5 Torr

. Observando estas figuras nota-se que as amostras de 7 mm e também de 2mm de diâmetro do furo nitretadas a 5 Torr apresentaram espessura de camada branca constantes, utilizando o intervalo de confiança 95%, independente da relação diâmetro/profundidade do furo, ou seja, para os parâmetros utilizados nesses grupos de amostras, a profundidade do furo não influenciou na espessura da camada de compósitos.

A figura 22 ilustra a relação da espessura da camada branca na parede do furo, junto ao fundo de cada corpo de prova, em relação ao parâmetro profundidade/diâmetro para todas as amostras nitretadas a pressão de 5 Torr.

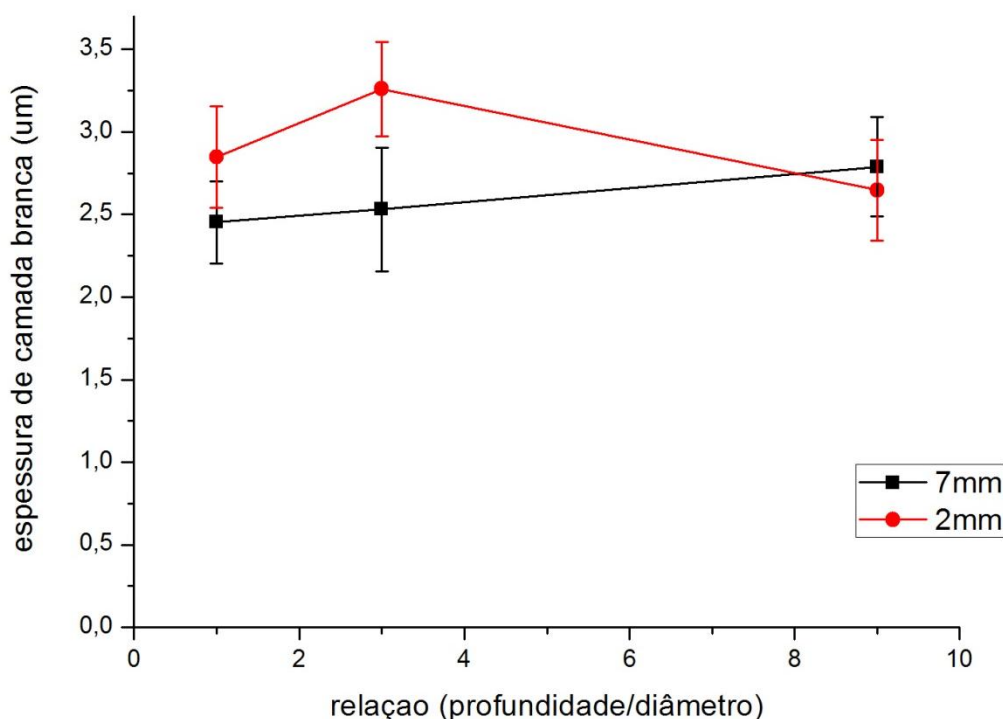


Figura 22 – Espessura de camada branca x relação profundidade/diâmetro para amostras nitretadas a 5 Torr.

Nota-se que para ambos os conjuntos de amostras, houve a nitretação para altas relações comprimento/diâmetro. Este fato vai contra o trabalho de Pye (1994), que relata que para relações profundidade/diâmetro maiores que 4 a nitretação não seria uniforme. Pimentel (2007) também não notou essa relação de Pye (1994) para diâmetros superiores a 3,75mm. Considerando que a amostra de 2mm de diâmetro e 18mm de comprimento nitretou de maneira uniforme, a afirmação de Pimentel (2007), de que para diâmetros inferiores a 3,75mm a camada nitretada não seria uniforme, também não foi observada.

Além disso, nota-se que valores muito próximos foram encontrados para ambos os diâmetros, independentemente a profundidade. Observa-se ainda que a barra de erro da amostra 2mm – relação 3 não coincide com a barra de erro da amostra 7mm – relação 3. Para esta diferença duas hipóteses podem ser colocadas: A de que o método empregado, as escolhas dos parâmetros e ou o número de amostras não dão base estatística para maior certeza, o que necessitaria de um estudo mais aprofundado; e segundo a de que pode-se atribuir a essa pequena

diferença a pequena influencia do fenômeno cátodo oco que as amostras de 2mm nitretadas a 5 Torr sofreram.

Como dito anteriormente, as amostras de 7 mm de diâmetro do furo, nitretadas a 1 Torr, também apresentaram sinais de catodo oco. As espessuras da camada branca ao longo dos furos das amostras de 7mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr são representadas na figura 23.

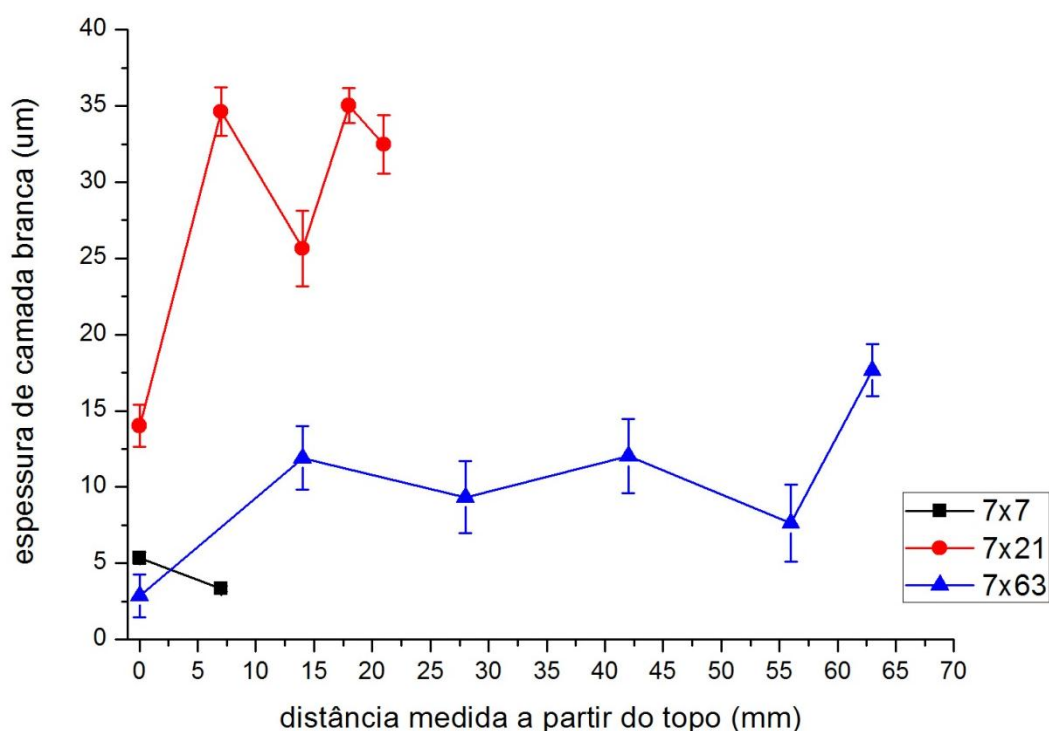


Figura 23 – Espessuras de camada branca ao longo do furo para amostras de 7mm nitretadas a 1 Torr de pressão.

Observa-se que as espessuras das camadas nitretadas não apresentaram constância entre amostras e nem mesmo ao longo de cada furo. Isso pode ser atribuído ao fato de que as amostras 7mm de diâmetro nitretadas a 1 Torr sofreram o efeito do cátodo-oco e que esse fenômeno sobreaqueceu de maneira diferente cada uma das amostras, com isso o tratamento destas foi heterogêneo.

A amostra com relação comprimento/diâmetro 9:1, ou seja, 63mm de comprimento, apresentou coloração mais forte, ou seja, foi a que sofreu maior

sobreaquecimento. A amostra de relação 3:1 mostrou sinais de sobreaquecimento menor (coloração rubra menos intensa) que a 9:1 e por fim a amostra com relação 1:1 apresentou um coloração de intensidade mais fraca que a com relação 3:1.

Desta análise observa-se que o comprimento do furo influencia significativamente a espessura da camada nitretada quando ocorre o fenômeno cátodo oco.

Por fim, são apresentados os resultados do tratamento das amostras de 2 mm de diâmetro, nitretadas na pressão de 1 Torr. Essas amostras não apresentaram camada branca em extensão alguma do furo, como se pode observar na figura 24, e também não apresentaram sinais de penetração da descarga no interior dos furos durante o processo de nitretação (furo “aceso” durante a nitretação).

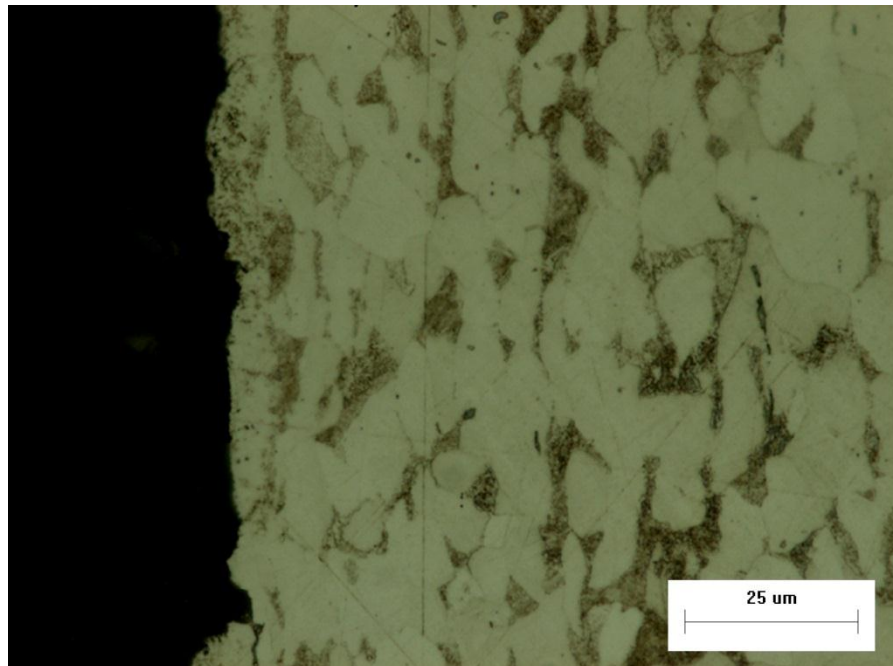


Figura 24 – Ausência de camada branca no furo da amostra de 2mm x 2mm nitretada a 1 TORR de pressão.

Para garantir que a ausência de camada no interior do furo foi em decorrência da combinação pressão da nitretação x diâmetro do furo, e não de algum outro fator externo como qualidade do material da amostra ou outro fator, foi analisada a região externa ao furo dessas amostras. A figura 25 apresenta o exterior da amostra com furo de 2mm e profundidade do furo 2mm nitretada na pressão 1 Torr.

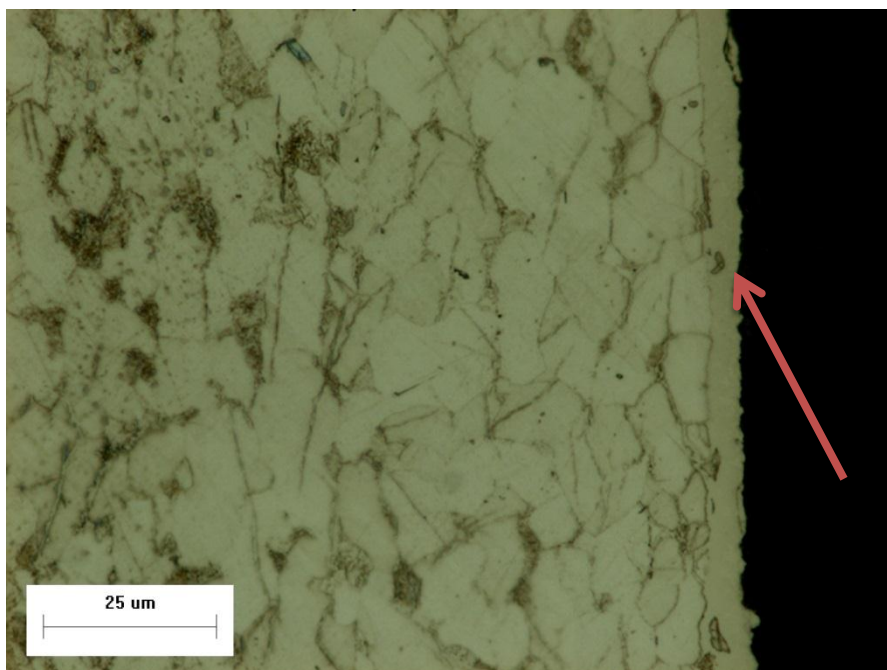


Figura 25 – Camada branca na parte externa ao furo da amostra 2mm x 2mm nitretada na pressão de 1 Torr.

Observa-se na imagem a presença de camada branca no exterior da amostra de 2mm de diâmetro do furo e 2mm de profundidade nitretada a 1 Torr, assegurando que a provável causa de o interior dos furos dessas amostras não apresentarem camada branca é a influencia da combinação pressão da nitretação x diâmetro do furo.

5 CONCLUSÕES

Por meio desse trabalho pode-se concluir que a pressão é um dos principais fatores ligados à capacidade de nitretar a plasma o interior de furos. Em dois tratamentos diferentes, em que somente houve o aumento de pressão do processo, pode ser visto a nitretação de furos de 2 mm de diâmetro, com comprimentos de 2, 6 e 18 mm, enquanto que no tratamento de menor pressão não foi sequer gerado plasma no interior destes mesmos furos.

Ainda com relação à pressão do tratamento, pode-se observar que a diminuição da pressão causou um superaquecimento nas peças de 7 mm de diâmetro, principalmente nas de maior comprimento, de 21 mm e 63 mm. Este superaquecimento, resultado do fenômeno de cátodo oco, ocasionou a formação de uma espessa camada negra.

Também se pode observar que a profundidade do furo não apresentou grande influencia na espessura da camada, para os parâmetros utilizados, em amostras que não apresentaram catodo oco. Este fato vai contra a afirmação de Pye (1994), de que para relações comprimento/diâmetro acima de 4:1 a nitretação não ocorre em toda a extensão do furo.

Neste mesmo sentido, se pode contestar a relação prática, comentada por Pimentel (2007), de que para produtos $d \times p$ entre 0,375 e 3,75 cmTorr, ocorre o fenômeno do cátodo Oco. Conforme visto nos experimentos, a amostra de 7 mm de diâmetro e nitretadas a 5 Torr (produto $d \times p = 3,5$ cmTorr) não sofreu efeito do cátodo oco. As amostras que apresentaram produto $a \times p$ inferior ao limite mínimo da relação prática, ou seja, com produtos $d \times p$ menores que 0,375 cmTorr, não nitretaram, conforme Pimentel (2007), também observou em seus experimentos. Deste modo pode-se concluir que o limite mínimo do produto $d \times p$ pode indicar a ocorrência ou não da nitretação, fato este que requer um estudo direcionado para esta finalidade.

Por último, foi observado que a modificação da pressão pode causar efeitos positivos e negativos na nitretação de peças apresentando orifício ou reentrâncias. A pressão de trabalho é um parâmetro que deve ser estudado com maior frequência,

de modo que se possa obter uma relação prática que envolva as condições geométricas, diâmetro e comprimento dos furos, e as pressões adequadas para tais relações.

6 TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão apresentados alguns possíveis trabalhos futuros que podem complementar o presente trabalho e também o entendimento do processo de nitretação por plasma como um todo.

- Realizar experimentos semelhantes utilizando uma faixa intermediária de pressão e parâmetros geométricos, quando comparadas às deste trabalho, ou ainda faixas de parâmetros externas às usadas.
- Estudar o efeito da composição da mistura gasosa na nitretação em furos.
- Estudar a evolução da camada nitretada para peças contendo furos de diferentes diâmetros em diferentes materiais.
- Estudar a relação da temperatura das amostras com a nitretação por plasma
- Estudar a variação da espessura da bainha catódica e sua relação com a nitretação e/ou geração de cátodo oco no interior de furos.

7 REFERÊNCIAS

AHMED, N.A.G. Ion Planting Technology, J. Wiley & Sons, 1ª Ed., Nova York, 1987.

ANDRETTA, J. U. **Nitreção a plasma em Furos não Passantes**. Dissertação de Mestrado pela Escola de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

ASADI, Z. S.; MAHBOUNI, F. **Effect of component's geometry on the plasma nitriding behavior of AISI 4340 steel**. Artigo de Materiais e Design, disponível em <http://www.sciencedirect.com>, 2011.

ASM HANDBOOK. **Volume 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. ASM International, 1985.

ASM HANDBOOK. **Volume 4 – Heat Treating**. ASM International, 1985.

ATAÍDE, A. R. P.; ALVES JUNIOR, C.; LEITE, J. P. **Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes**. Artigo de Materiais e Design, disponível em <http://www.sciencedirect.com>, 2002.

BERNARDELLI, EUCLIDES ALEXANDRE ; MAFRA, M. ; MALISKA, A. M. **Influence of neutral and charged species on the plasma degradation of the stearic acid**. Materials Research v. 16, p. 385-391, 2013

BRUNATTO, S. F. **Estudo e desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**. Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis, 2000.

BRUNATTO S. F. **Nitreção por Plasma de Ferro Sinterizado**. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis, 1993.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Segunda Edição, Editora LTC, 2006.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. Ed. John Wiley & Sons, New York - EUA, 1980.

CZERWIEC T.; MICHEL H.; BERGMANN E. **Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results**. Artigo disponível em <http://www.sciencedirect.com>, 1998.

CORREIA, A. E. N.; FIANCO R. B. **Estudo do efeito da posição de entrada de gases na Nitreção pro Plasma de Furos de Alta relação Comprimento/Diâmetro**. Monografia de Graduação em Engenharia Industrial Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, 2008.

EDENHOFER, B. **Anwendungen und Vorteile von Nitrierbehandlungen außerhalb des gewöhnlichen Temperaturbereichs** - Teil 2: Behandlungen bei Niedrigen Temperaturen (unterhalb von 500°C). HTM, V.30, N.1, pp.21-24, (1975).

FONTANA, L. C. **Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e desenvolvimentos de sistema modificado triodo Magnetron-Sputtering**. Tese de Doutorado CPGEM, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 1997.

GONTIJO, L. C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. **Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS**. Surface and Coatings Technology, V.183, p.10–17, (2004).

JEONG, B; KIM, M. **Effect of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitride steels**. Surface and Coatings Technology 141 p. 182-186 (2001)

KWON, S. C.; LEE, G. H.; YOO, M. C. **A Comparative Study Between Pulsed and DC Ion Nitriding Behavior in Specimens with Blind Holes.** Journal of Materials Engineering 10 (3): 305-209 (1988)

METIN E.; INAL O.T. **Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion** - Journal of Materials Science, 22: 2782-2788 (1987).

PIMENTEL, V. J. **Nitreção em peças apresentando furos cilíndricos em forno industrial a Plasma.** Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

PYE, D. **Ion Nitriding of holes and Cavities Using a Combination of Variable Pressure Control and Power Pulsation Techniques.** PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL HEAT TREATING CONFERENCE: EQUIPMENT AND PROCESS, 18-20, Schaumburg, Illinois (1994)

RICARD, A. **Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding.** Lab. De Phys. Gaz et Plasmas, Univ. Paris-Sud, Orsay, France. Plasma Science, IEEE Transactions on (Volume:18 , Issue: 6)p. 940-944, 1990

ROBINO, C. V. et al. **Ion nitriding behavior of several low alloy steels materials science and engineering,** Materials Science and Engineering, v.59: 79-90 (1983).

RUSET, C. **The influence of Pressure on Temperature Uniformity in the Plasma Nitriding Process.** Institute for Physics and Technology of Radiation Devices, Romania, 1991

STORMZAND, S.; WU, T. **Plasma Nitriding.** Prepared for Diesel Technology Company, Grand Rapids, Michigan, 1999.

TIBBETTS, G. **Role of nitrogen atoms in "ion nitriding".** Journal Appl. Phys., 45, 11, pp.5072- 5073, 1974.

TRIWYANTO, A; HUSAIN, P; HARUMAN, E; ISMAIL, M. **Low Temperature Thermochemical Treatments of Austenitic Stainless Steel Without Impairing Its Corrosion Resistance**. Corrosion Resistance, InTech 2, Indonesia, 2012

WRIEDT, H.; GOKEEN, N. A.; NAFZIGER R. H.; OKAMOTO H. (Ed.), **Phase Diagrams of Binary Iron Alloys**, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, OH, USA: pp. 222.242. (1993)

YANG GAO; XUE-PING G.; RONGHUA W. **Rapid Nitriding Of Pure Iron By Thermal Plasma Jet Irradiation**. Surface and Coatings Technology (2006).