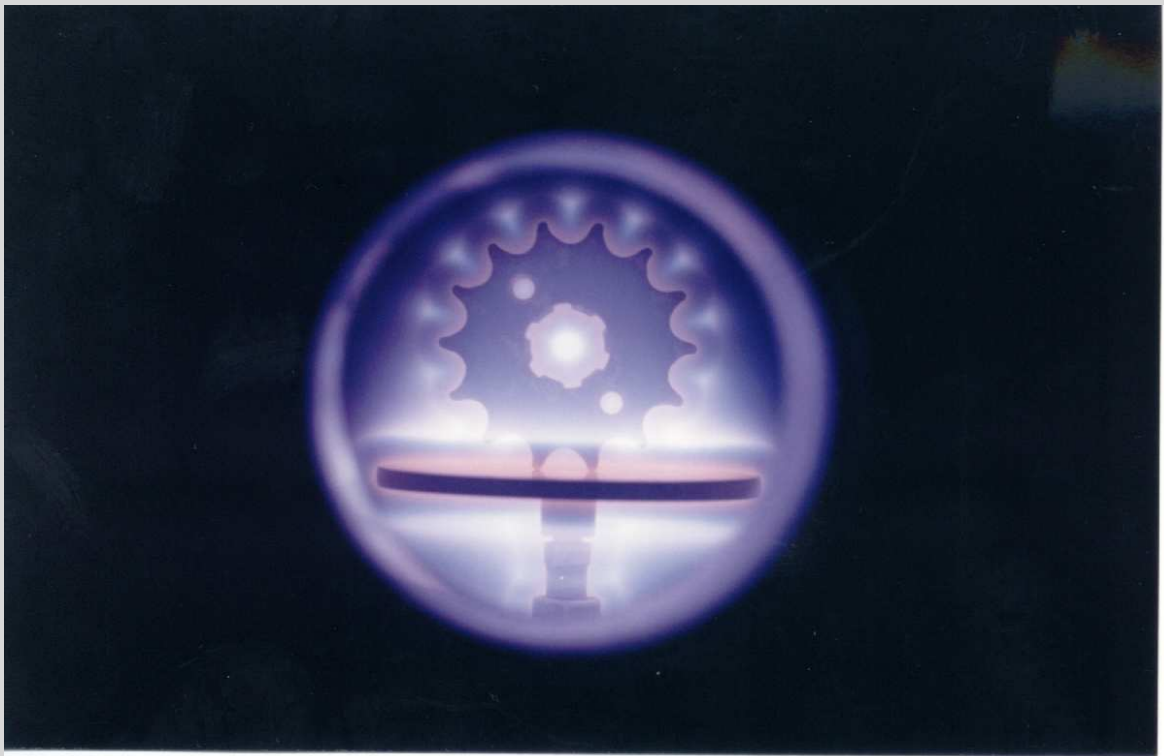


# NITRETAÇÃO A PLASMA

## Fundamentos e Aplicações



*Clodomiro Alves Junior*

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>4</b>
<hr/>	
<b>2. PLASMA - TERMINOLOGIA, FUNDAMENTOS E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA</b>	<b>5</b>
<hr/>	
2.1. CURVA CARACTERÍSTICA DE VOLTAGEM-CORRENTE	6
2.2. BAINHA CATÓDICA	11
2.3. REGIÃO DO CATODO	13
2.3.1. EMISSÃO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS	13
2.3.2. SPUTTERING DA SUPERFÍCIE	14
2.3.3. DISSIPACÃO DE CALOR	16
<b>3. NITRETAÇÃO IÔNICA</b>	<b>17</b>
<hr/>	
3.1. O PROCESSO	18
3.1.1. TENDÊNCIAS DOS NOVOS EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS	27
3.1.2. GERAÇÃO DE POTÊNCIA	27
3.1.3. AUTOMAÇÃO	29
3.1.4. MÉTODO DE AQUECIMENTO	31
3.1.5. MODELAMENTOS DA NITRETAÇÃO IÔNICA E ESPÉCIES DO PLASMA NITRETANTE	36
3.1.6. ASPECTOS METALÚRGICOS E APLICAÇÕES DE AÇOS NITRETADOS IONICAMENTE	49
<b>4. NITRETOS, CARBONETOS E CARBONITRETOS EM AÇOS</b>	<b>56</b>
<hr/>	
4.1. SISTEMA FERRO - CARBONO	58
4.2. SISTEMA FERRO - NITROGÊNIO	60
4.3. DIAGRAMA DE FASE FE-C-N	64
<b>5. NITRETAÇÃO DE AÇOS</b>	<b>66</b>
<hr/>	
<b>6. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE NITRETAÇÃO DE AÇOS</b>	<b>69</b>
<hr/>	
6.1. NITRETAÇÃO GASOSA	71

6.1.1.	NITRETAÇÃO EM AMÔNIA	71
6.1.2.	PROCESSOS MODIFICADOS	72
<b>6.2.</b>	<b>NITRETAÇÃO LÍQUIDA</b>	<b>73</b>
6.2.1.	NITRETAÇÃO EM BANHO DE SAIS FUNDIDOS	73
6.2.2.	PROCESSOS ESPECIAIS	75
<b><u>7. NOVAS TECNOLOGIAS PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES</u></b>		<b>76</b>
<b>7.1.</b>	<b>MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES POR LASER</b>	<b>80</b>
7.1.1.	ENDURECIMENTO POR TÊMPERA	80
7.1.2.	ENDURECIMENTO POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA	81
7.1.3.	ENDURECIMENTO POR FORMAÇÃO DE LIGAS SUPERFICIAIS	82
7.1.4.	CLADAGEM POR LASER	82
7.1.5.	ENDURECIMENTO A LASER POR ONDA DE CHOQUE	82
7.1.6.	LASER CVD	83
7.1.7.	REVESTIMENTO AUXILIADO POR LASER	83
<b>7.2.</b>	<b>MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES POR PLASMA</b>	<b>83</b>
7.2.1.	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	84
7.2.2.	EROSÃO SPUTTERING (SPUTTER ETCHING)	85
7.2.3.	ATAQUE QUÍMICO EM PLASMA (CHEMICAL ETCHING)	86
7.2.4.	DEPOSIÇÃO POR PLASMA (PLASMA DEPOSITION)	87
7.2.5.	REVESTIMENTO POR PLASMA ( ION PLATING )	87
7.2.6.	SPUTTERING	88
7.2.7.	PECVD	90
7.2.8.	POLIMERIZAÇÃO	90
<b><u>8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>		<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas tem-se observado um grande avanço em técnicas para modificação da superfície (1-10). Essas técnicas fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para a deposição de filmes. Os materiais modificados superficialmente são aplicados numa variedade de campos, incluindo dispositivos opto-eletrônicos, isolantes térmicos, revestimentos ou deposição tribológicas e revestimentos decorativos (6).

Quando espécies ionizadas são usadas para modificação da superfície, elas podem ser empregadas de dois diferentes modos (11). Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com uma alta energia média por íon; o segundo método é a deposição assistida por plasma, a qual consiste de um grande fluxo iônico com energia média por íon, suficiente para causar pulverização catódica (sputtering) e defeitos na rede cristalina do material. Esses processos oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades dos filmes através do controle dos parâmetros do plasma (densidade de elétrons, energia e sua função de distribuição). As possibilidades de combinações desses parâmetros dão origem às mais diversas técnicas de processamento de filmes por plasma como o íon plating (12), sputtering dc e sputtering rf (13), magnetron sputtering (14), entre outros. Dentro deste leque de processos utilizando o plasma como fonte energética para modificação superficial, encontra-se a nitretação iônica. Essa técnica, patenteada por J.J.Egan em 1931 nos E.U.A (15) e por Berghaus em 1932 (16) na Suíça, teve seu uso comercial iniciado apenas nos anos 60, com grande avanço na década de 70 e, atualmente, estima-se entre 1300 e 1600 unidades instaladas no mundo (17). Na literatura internacional, essa técnica recebe denominações como nitretação iônica (ion nitriding, nitriding ionic, ionitriding), nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding, nitriding in plasma). No passado, o seu uso industrial teve pouca aceitação no mercado pelo seu alto custo e dificuldades técnicas do equipamento. Essas dificuldades consistiam basicamente em aberturas de arcos elétricos e superaquecimento de partes das peças durante o tratamento. Com o advento da eletrônica de potência e da

microeletrônica esses problemas foram quase completamente resolvidos. Atualmente os equipamentos de nitretação iônica são construídos com sistemas de aquecimento auxiliar e fonte de tensão pulsante controlados via microcomputadores (18). Com as fontes de tensão pulsante, é possível variar a temperatura do processo apenas com a alteração do intervalo entre pulsos, deixando constante os demais parâmetros, como a tensão e pressão. Com uma fonte como essa, além de solucionar os problemas descritos anteriormente, o controle da temperatura fica completamente independente dos demais parâmetros, o que não ocorria para o plasma com fonte de tensão dc. Várias outras soluções também foram encontradas para ampliar e/ou melhorar o uso desta técnica e que serão discutidas no presente livro.

Pelo fato desta técnica utilizar o plasma como fonte energética e este possuir uma vasta aplicação em outras técnicas para processamento de materiais, enobrece ainda mais a leitura do presente livro. Ele apresenta uma revisão da descarga elétrica em gases levando o leitor a refletir, multidisciplinarmente, sobre possibilidades de aplicação da mesma. Apresenta a técnica de nitretação iônica sob o aspecto histórico, científico, tecnológico, operacional e econômico e, finalmente, faz uma revisão das novas técnicas de endurecimento superficial assim como as técnicas convencionais de nitretação.

## **2. PLASMA - TERMINOLOGIA, FUNDAMENTOS E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA**

O termo "plasma" também referido como "descarga elétrica", "descarga gasosa" ou "descarga luminescente" se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (31). Na média, um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos. Um importante parâmetro do plasma é o **grau de ionização**, que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Plasma com um grau de ionização muito menor que a unidade é dito fracamente ionizado. Este tipo de plasma, também denominado de

**plasma frio**, é utilizado no processo da nitretação iônica. Em geral as características do plasma diferem-se dependendo dos átomos e moléculas constituintes, densidade, energia e grau de ionização. Existe, entretanto, uma característica que independe destes parâmetros chamada de **quase-neutralidade**. As cargas livres no plasma podem mover-se em resposta a qualquer campo elétrico no sentido de neutralizá-lo. Se uma carga qualquer é inserida num plasma ou um campo elétrico é imposto, produzindo um potencial  $V_0$ , as cargas livres, compostas de elétrons na grande maioria, se moverão formando uma blindagem elétrica, denominada **blindagem de Debye**, a qual modificará o potencial original, atenuando-o exponencialmente com um comprimento de decaimento característico,  $\lambda_D$ , chamado de comprimento de Debye. Para os plasmas de interesse na nitretação iônica,  $\lambda_D$  é da ordem de 0,1 mm.

Um outro conceito importante no estudo de plasma é o da oscilação do plasma. Quando há um desbalanceamento de carga num plasma, os elétrons presentes movem-se no sentido de neutralizar os seus efeitos. Este movimento é oscilatório em torno da carga, cuja frequência de oscilação é denominada de **frequência do plasma**.

No processo da nitretação iônica, o parâmetro **secção de choque** é sempre utilizado para se especificar um processo colisional entre espécies do plasma ou entre espécies do plasma e a superfície do catodo. Ele está associado com a probabilidade de que um dado processo possa ocorrer.

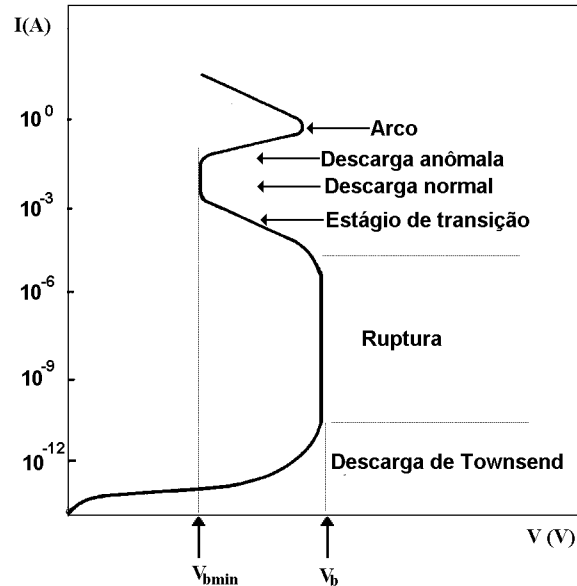
## 2.1. Curva Característica de Voltagem-Corrente

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons através da seguinte combinação (32):



onde  $G^0$  é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e  $G^+$  representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas , é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos dada pela curva da figura 2.1 (33).



**Figura 2.1 - Curva característica da tensão X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.**

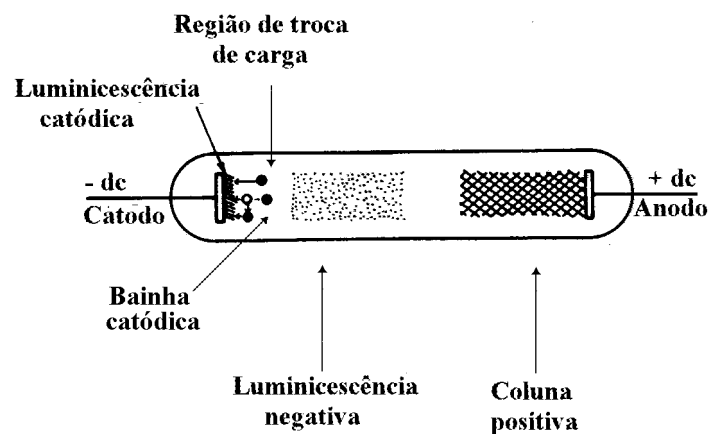
Esta curva possui três regiões distintas : Na primeira região a corrente é muito baixa porque ela é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás se comporta como um condutor ôhmico, cuja condutividade depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. A medida que a tensão aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, conseqüentemente, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão. Evidentemente, se o ritmo de produção dos íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a tensão, chega-se a uma condição limite na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando assim uma corrente de saturação. Se depois de alcançada a saturação, continua-se aumentando a tensão entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar porque os elétrons possuem uma energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura  $V_b$  surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga, entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de "Townsend".

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o catodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto sustentada. O fluxo de elétrons secundários emitidos depende dos diferentes coeficientes de emissão devidos a essas espécies incidentes. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o catodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. Nessa condição, o gás se torna brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é chamada de descarga Normal. A corrente nessa descarga aumenta abruptamente para satisfazer ao circuito externo.

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante. Esta região, chamada de região "anômala", é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme (34). Esta descarga é auto sustentada porque o íon gerado é acelerado para o catodo, produzindo novos elétrons secundários, que por sua vez produzem novos íons.

Para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do catodo será substancial e a emissão termoiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, originando o arco elétrico.

Na descarga luminescente anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente. A figura 2.2 mostra estas regiões (32).





**Figura 2.2 - (a) Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentando regiões escuras e luminosas. (b) Variação do potencial, densidade de carga espacial e densidade de corrente para as respectivas regiões.**

A região luminosa próxima ao catodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do catodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o catodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (catodo e bainha) é responsável pela quase totalidade da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, sendo aí onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários. Num meio nitretante (mistura  $N_2/H_2$ ), as reações mais frequentes na luminescência negativa são àquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, podendo ser assim classificados (29):

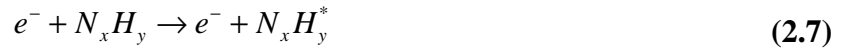
**Ionização** - Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons :



Para essas espécies, tem-se que o potencial de ionização é aproximadamente de 10eV. Os dois elétrons formados no processo podem ser acelerados, adquirindo energia suficiente para causarem novas ionizações (multiplicação de elétrons), ajudando na manutenção da descarga.

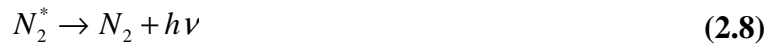
**Excitação** - Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações





onde \* representa estados excitados.

**Relaxação ou emissão** - Após a excitação das espécies, haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons :



Através da análise dessa luz emitida pela descarga é possível fazer um diagnóstico do plasma.

**Dissociação** - Outra importante reação que ocorre no plasma pela colisão de moléculas com elétrons energéticos é a dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, tem-se :

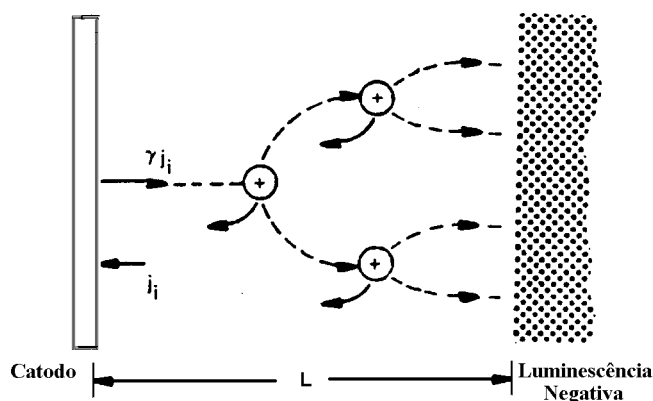


**Recombinação** - Quando espécies ionizadas chocam-se com uma superfície, elétrons desta superfície são liberados, neutralizando as espécies pelos seguintes processos de recombinação :



## 2.2. Bainha Catódica

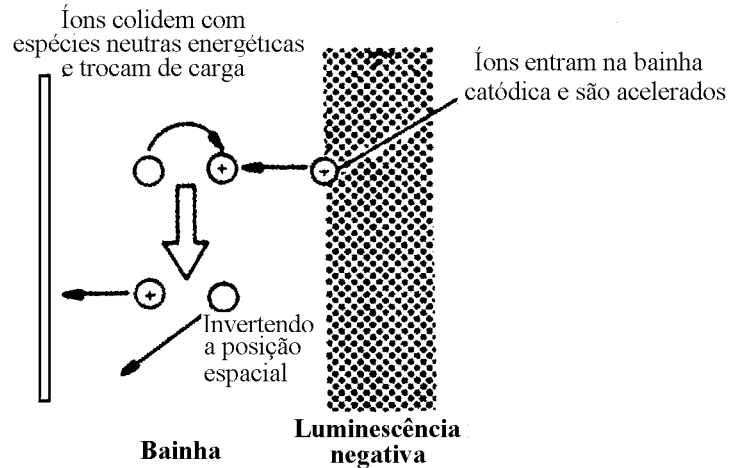
Como foi comentado anteriormente, na descarga anômala os íons na região catódica são acelerados contra o catodo tendo como uma das consequências a ejeção de elétrons secundários da superfície. Estes elétrons secundários são acelerados para a luminescência negativa pela ação da queda de potencial existente na bainha catódica. Na bainha catódica, em razão do forte campo elétrico, os elétrons secundários adquirem grande energia cinética, podendo chegar ao limite correspondente à máxima voltagem aplicada ao catodo. Devido a essa grande energia, a seção de choque elétrons-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões de ionização e excitação. É por isso que a bainha catódica é escura comparada com as regiões luminescentes. No entanto, os elétrons energéticos provenientes da bainha catódica, por colisões elásticas com os elétrons primários da região de luminescência negativa, transferem energia para estes, proporcionando as reações de ionização responsáveis pela manutenção da descarga, bem como as reações de excitação descritas no ítem anterior. Outros elétrons podem produzir colisões ionizantes com as espécies neutras do gás antes de chegar na luminescência negativa. A figura 2.3 ilustra estes eventos.



**Figura 2.3. - Produção de íons na bainha catódica (13).**

Outro evento que pode ocorrer na bainha catódica é a troca de carga. Um íon, da luminescência negativa, chega na interface com a bainha catódica possuindo uma energia cinética desprezível quando comparada com a queda de tensão da bainha. Na ausência de colisões, o íon é acelerado através da bainha e colide com uma energia equivalente à queda de tensão da bainha catódica. Entretanto, normalmente os íons colidem antes de chegarem ao catodo. Quando esta colisão se dá entre um íon e um átomo ou uma molécula neutra, pode ocorrer transferência de carga, muitas vezes

simétrica, deixando o íon neutralizado e a espécie neutra ionizada, como mostra a figura 2.4. Como consequência fundamental, o íon rápido torna-se um átomo (ou molécula) rápido e o átomo (ou molécula) lento torna-se um íon lento.



**Figura 2.4. - Troca de carga na bainha catódica (13)**

Para uma atmosfera de nitrogênio, as reações possíveis são as seguintes:



onde  $N^+$  é um íon atômico de nitrogênio,  $N^*$  é o átomo de nitrogênio no estado excitado e  $N^0$  é o átomo neutro de nitrogênio(36).

Para uma descarga em  $N_2$  sob 2,7 torr de pressão, tem-se um livre caminho médio para reação de troca de carga da ordem de 0,05cm para a reação (8) e 0,008cm para a reação (9), para uma bainha catódica de 0,1cm de espessura (37). Neste caso, o livre caminho médio do íon é menor que a espessura da bainha catódica e a possibilidade de formação de múltiplas trocas de cargas não pode ser desprezada, pois a maior parte dos íons não é capaz de alcançar o catodo sem ter realizado pelo menos uma colisão deste tipo (38,39).

Os íons são acelerados através da bainha catódica por uma curta distância antes

de serem neutralizados. Os novos íons, gerados pela colisão, serão acelerados em direção ao catodo para promover o sputtering do mesmo. Este efeito é importante no processo de nitretação iônica porque modifica a distribuição de energia das partículas que bombardeiam o substrato. A distribuição de energia dos íons é influenciada não somente pela transferência de cargas, mas também por outras colisões elásticas e inelásticas.

Para uma descarga auto sustentar-se, cada íon que é neutralizado no catodo deve ser substituído por outro, gerado numa colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso tal evento não ocorra, o catodo drenará os íons da luminescência negativa, neutralizando-os, extinguindo a descarga.

### **2.3. Região do Catodo**

O catodo é a região mais importante no estudo da nitretação iônica porque é nele onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada. Dentre estes eventos, destaca-se a emissão de elétrons secundários, o sputtering da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, criação de defeitos na rede cristalina do catodo (peça), deposição de nitretos, adsorção e a difusão de nitrogênio (13, 34). Quando um íon energético colide com a superfície do catodo, ele produzirá, além de elétrons secundários, sputtering dos átomos contaminantes ou da superfície do catodo. Ele pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra.

#### **2.3.1. Emissão de Elétrons Secundários**

Quando uma partícula incide sobre uma superfície, um dos eventos possíveis é a ejeção de um elétron originalmente ligado a um átomo da superfície. O número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de coeficiente de elétron secundário. A emissão de elétrons secundários é consequência do bombardeamento por íons, elétrons, fótons e espécies neutras. Para o bombardeio por elétrons, além dos elétrons secundários emitidos, os elétrons primários são muitas vezes espalhados elasticamente ou inelasticamente (13). A emissão dos elétrons secundários é fortemente dependente da presença de contaminantes ou de filmes depositados na superfície. Quando o bombardeio é realizado por íons, a taxa de emissão é muito dependente da condição da

superfície. Carlston et al (13) mostraram que para o bombardeamento com Ar em superfícies (111), (100) e (110) de Ni, Al, Ag e Mo há variação na taxa de emissão para as diferentes orientações cristalográficas. Hagstrum (13) mostrou que a taxa de emissão devido ao bombardeamento por íons de argônio em superfícies limpas de W é mais que o dobro da taxa de emissão em superfícies de W quando esta é coberta com uma monocamada de nitrogênio.

Se uma partícula neutra possui energia suficientemente alta, devido a choques com íons energéticos, ela pode causar a emissão de elétrons secundários durante o bombardeamento da superfície. Medned (13) mostrou que a taxa de emissão de elétrons secundários devido a átomos neutros de argônio é significativa apenas para valores de energias superiores a 700eV.

A ejeção de elétrons devido ao bombardeamento com fótons é conhecida como fotoemissão. Para metais puros, a taxa de emissão depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal. Essa taxa é da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  elétrons por fóton para frequências do visível até o ultravioleta. Como se vê, elétrons secundários podem ser emitidos de superfícies sólidas devido ao bombardeamento de elétrons primários, íons, partículas neutras e fótons. O somatório das diferentes taxas de emissão das partículas incidentes dará a taxa total de emissão de elétrons secundários.

### **2.3.2. Sputtering da Superfície**

O sputtering é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido a troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (22). Para haver sputtering na superfície de um material, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual a energia de ligação do átomo na superfície (energia de sublimação).

O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como a taxa de sputtering,  $Y$ . Várias tentativas foram feitas no sentido de prever a taxa de sputtering teoricamente mas, devido a grande dependência da mesma com o estado em que se encontra a superfície bombardeada (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, etc), torna-se difícil tal previsão. O modelo de Sigmund é hoje o que mais se ajusta aos dados experimentais para superfícies monoelementares, livre de contaminação e com incidência normal das espécies incidentes. De acordo com

Sigmund, a taxa de sputtering para íons com energias inferiores a 1 keV é dada por (33):

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E}{U_0} \quad (2.20)$$

onde  $M_i$  é massa do íon incidente;  $M_t$  é a massa do átomo do alvo;  $E$ , a energia do íon incidente;  $U_0$  é a energia de ligação dos átomos da superfície e  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade.

Esta expressão para  $Y$  prediz que a taxa de sputtering aumenta linearmente com a energia do íon incidente. Em termos gerais, a taxa de sputtering depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo (catodo), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do material do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás.

Para bombardeamento entre sólidos multielementares e não-metais e/ou bombardeamento com íons que reagem quimicamente com os átomos da superfície bombardeada, o sputtering é influenciado por vários processos (40). Para superfícies com diferentes elementos químicos, observa-se um sputtering preferencial, isto é, a taxa de sputtering parcial das diferentes espécies não é proporcional à sua concentração atômica na superfície. Como consequência disto, a concentração na superfície de um alvo virgem é modificada durante o bombardeamento até que uma concentração de equilíbrio seja estabelecida, com taxas de sputtering proporcionais às concentrações atômicas relativas. Vários processos podem contribuir para o sputtering preferencial. Em colisões elásticas em cascata, a energia não é distribuída igualmente entre as diferentes massas atômicas do sólido. Os átomos mais leves são preferencialmente arrancados em relação aos átomos mais pesados. Também o sputtering preferencial é influenciado pelas diferenças nas energias de ligação dos diferentes átomos da superfície. Vários trabalhos enfatizam este efeito, assim como os parâmetros que o influenciam para diferentes ligas e compostos (40-44) e também alguns modelamentos matemáticos já foram testados na tentativa de prever a concentração final das espécies na superfície do alvo (45, 46). O estudo do sputtering de alvos multielementares é de grande importância em todos os processos de deposição por plasma, uma vez que é através dele que se pode obter um filme uniforme ou mesmo selecionar alguns materiais de interesse durante a deposição.

Para o caso de não-metais, a taxa de sputtering é normalmente diferente daquela esperada utilizando a teoria da colisão. Enquanto a taxa para óxidos pode ser menor ou ligeiramente maior que a esperada, para cristais iônicos, gases condensados ou materiais

como enxofre a taxa experimental é consideravelmente maior (47). Neste caso, além da energia transferida para o alvo por colisões elásticas, também a energia é transferida para os elétrons produzindo excitação e ionização que podem contribuir para o deslocamento atômico. Dependendo do material e de sua temperatura, estados de excitação podem ter uma vida média suficiente para transferir sua energia para o movimento atômico e causar o sputtering na superfície.

O sputtering químico envolve a reação de uma espécie neutra excitada ou ionizada do gás com a superfície para formar compostos voláteis (49). Quando alvos contendo ânions reativos como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  são submetidos ao sputtering, alguns destes anions são arrancados como íons secundários e são acelerados para o substrato onde uma reação química pode ocorrer.

Geralmente a remoção de átomos de uma superfície por sputtering não ocorre uniformemente sob a área bombardeada. Assim, durante o sputtering, a superfície desenvolverá uma topografia que é totalmente diferente daquela do estado original. Numa superfície lisa monocristalina, pequenos traços de impurezas ou defeitos da superfície podem causar diferenças locais na taxa de erosão. Para uma superfície policristalina, as diferentes taxas de sputtering devidas aos componentes e orientações cristalográficas dos grãos fazem com que a topografia original da superfície também seja modificada (49).

### 2.3.3. Dissipação de Calor

Quando partículas bombardeiam uma superfície, uma grande parte da energia destas partículas é transferida em forma de calor. Segundo Mattox (33), 90% da energia das partículas incidentes é perdida sob forma de calor para o aquecimento do alvo. Parte dessa energia é absorvida para aquecer o catodo enquanto outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação. O calor total liberado,  $Q_t$ , pelas espécies neutras ou ionizadas, para a superfície do catodo, é dado por (50):

$$Q_t = mc\Delta T + Q_c + Q_{cv} + Q_r \quad (2.21)$$

onde a primeira parcela do lado direito da equação é o calor necessário para aquecer o



catodo. As demais parcelas são devido a dissipação de calor para as paredes da câmara e o meio de reação, por condução, convecção e radiação, respectivamente. A eficiência do aquecimento do catodo é dada por (51):

$$\eta = \frac{Q}{W} \quad (2.22)$$

onde Q é a quantidade de calor perdida para o aquecimento do catodo e W é a potência fornecida pela descarga. A potência fornecida é dada pelo produto da voltagem aplicada entre os eletrodos e a corrente que passa através dos mesmos. Ela dependerá da pressão total dos gases, da pressão parcial, do tipo de gás e do alvo (catodo).

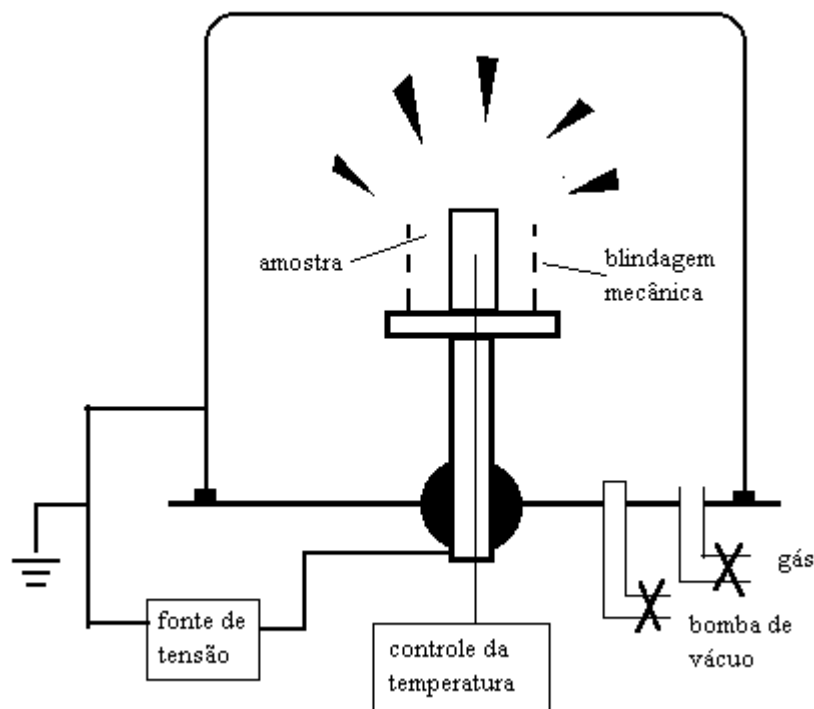
### 3. NITRETAÇÃO IÔNICA

O processo conhecido como nitretação iônica (ion-nitriding), nitretação em descarga luminosa (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (15,16). Em 1973 existiam no mercado 65 unidades assim distribuídas: 32 na Alemanha Ocidental, 10 no Japão, 6 na Alemanha Oriental, 5 na Suíça, 2 na Polônia, 2 na Espanha, 1 na Romênia, 1 na Áustria e 1 na França (52). Este número cresceu para aproximadamente 1500 unidades em 1992 (17), das quais somente 100 unidades estão nos EUA. Este número, embora pequeno, indica um grande potencial para o processo em países da América do Norte. Fabricantes de equipamentos antecipam que a utilização da nitretação iônica na América do Norte terá um grande salto, podendo até ultrapassar ao número de unidades instaladas na Europa nos próximos dez anos (17). Pesquisas indicam que as empresas americanas que foram pioneiras na nitretação iônica há 8 ou 10 anos atrás, já possuem atualmente em suas instalações entre 5 e 10 unidades de nitretação iônica. A adaptação do processo por grandes companhias automotivas indica que esse poderá ser o principal processo de endurecimento de superfície no futuro. Companhias como a Rolls Royce, Pilkington e Volkswagen, Peugeot, Citroën e Renault, através de seus fornecedores, utilizam este processo para tratamento de suas peças. No Brasil a técnica ainda não é muito conhecida tanto no meio empresarial como também entre metalurgistas e engenheiros de materiais, ficando sua divulgação restrita apenas aos resultados de

pesquisas desenvolvidas em universidades e apresentadas em congressos ou publicadas em revistas nacionais (53-61). As três universidades pioneiras no Brasil, nesta área, iniciaram suas pesquisas entre 1985 e 1986. Enquanto que a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) dedicaram-se mais a pesquisa aplicada como o aspecto microestrutural e mecânico da camada formada, a Universidade Federal de Santa Catarina preocupou-se mais com o aspecto teórico como o diagnóstico do plasma e a influência das espécies sobre o mecanismo da nitretação. Mais recentemente, em 1991, construiu-se e instalou-se na Universidade Federal de São Carlos um equipamento para nitretação iônica com plasma pulsado. No início de 1995, uma empresa nacional adquiriu uma unidade de nitretação iônica com uma potência de 150 kW, que ainda falta ser instalada (62). É possível que após este momento as empresas nacionais tenham planos de instalação gradativa de equipamentos desse tipo. Isso ocorrerá normalmente naquelas que estarão instalando novas linhas de produção do que daquelas que deverão substituir os antigos processos gasosos e de sais.

### **3.1. O Processo**

Um equipamento típico de nitretação iônica está esquematizado na figura 3.1. Ele é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

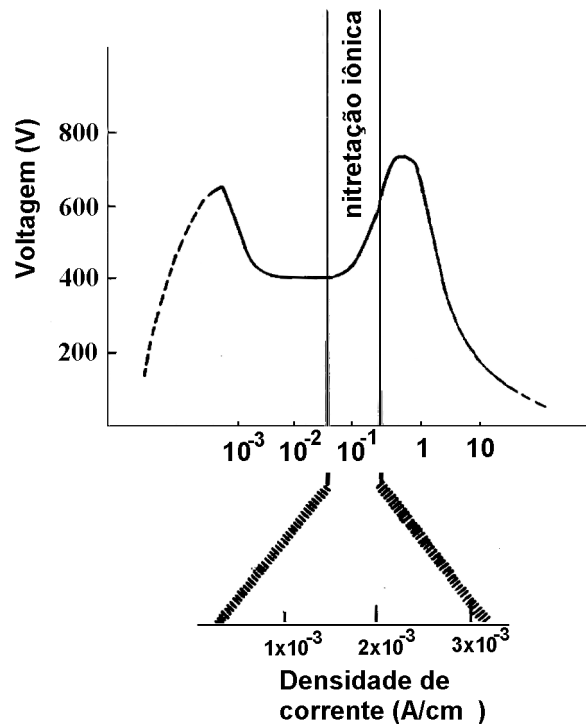


**Figura 3.1 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica (64).**

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de  $10^{-2}$  torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência possui uma saída d.c com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600° C (63-66). No reator estão dois eletrodos onde o catodo é também o porta amostra. Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra. Inicialmente um vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200V e então introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de  $N_2$ - $H_2$ ) no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20torr).

Para pressões baixas a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do catodo (geralmente aço) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do catodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação,

como é mostrada na figura 3.2.



**Figura 3.2. - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.**

Nestas condições o plasma já está revestindo completamente o catodo e a peça a ser nitretada. Os íons deste plasma estão sendo acelerados para a superfície do catodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons (34). A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente.

O sucesso da nitretação iônica deve-se, além do caráter ecológico, às inúmeras vantagens da mesma sobre os processos convencionais (ver apêndice 1). Elas podem ser sumarizadas como se segue (16):

**i. Baixa temperatura de tratamento** - Em temperaturas tão baixas como 300° C é possível se realizar a nitretação, evitando assim distorções dimensionais que normalmente ocorrem em tratamentos a maiores temperaturas. A nitretação

em baixa temperatura também é particularmente importante em peças que já tiveram um tratamento térmico anterior para endurecimento do núcleo, pois a dureza do mesmo será menos reduzida em baixa temperatura de tratamento (66-68).

**ii. Controle da camada** - A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se, com facilidade, produzir uma fina e tenaz camada monofásica de  $\gamma'$  (~1-8 $\mu\text{m}$  de espessura) ou então uma espessa camada (~1-26 $\mu\text{m}$ ) monofásica de  $\epsilon$ , as quais são escolhidas dependendo da aplicação.

**iii. Tempo de tratamento inferior** - O tempo efetivo de tratamento é inferior aos dos processos convencionais. Comparada com a nitretação gasosa, que apresenta tempos de 40 a 60h, na nitretação iônica obtém-se a mesma espessura de camada num tempo máximo de 20 h, utilizando a mesma temperatura de tratamento. Esta taxa acelerada de nitretação pode ser atribuída à transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do metal e à presença de outras espécies ativas no plasma.

**iv. Uniformidade na espessura da camada** - O plasma é uniforme em toda a superfície da peça, assim a espessura da camada é extremamente uniforme independente da distância entre eletrodos.

**v. Nitretação de partes da peça** - O revestimento de estanho e cobre utilizado como proteção contra a nitretação convencional não pode ser utilizado na nitretação iônica. Ao invés disso, áreas que não se pretende nitretar podem ser protegidas com materiais isolantes ou com materiais metálicos sem haver necessidades de grandes ajustes entre a peça e a máscara. Normalmente é utilizado, como máscara de proteção contra a nitretação, aço carbono comum cuja folga máxima entre a máscara e a peça deve ser em torno de 1mm (69).

**vi. Possibilidade de desnitretação** - A desnitretação é facilmente conseguida através de um tratamento em plasma utilizando apenas hidrogênio como atmosfera em

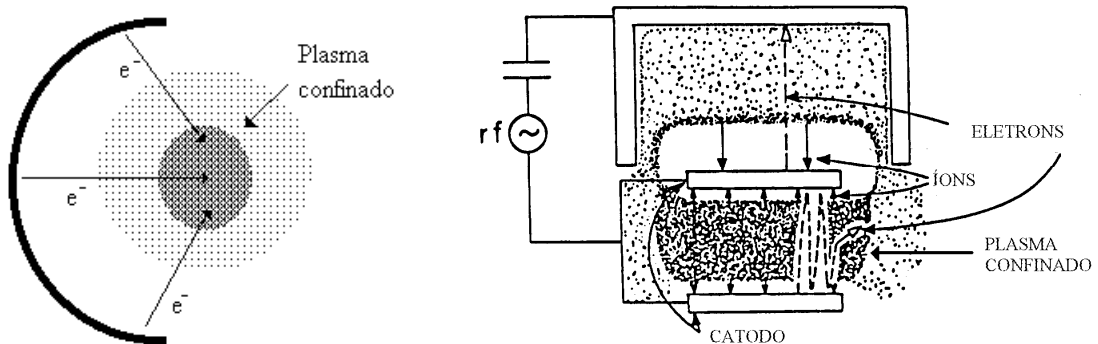
fluxo contínuo. Através da formação de amônia, o nitrogênio vai sendo retirado da peça e sendo levado para fora do sistema.

**vii. Mais Economia** - O custo da energia e do gás é bem menor que nos processos convencionais. Na nitretação se trabalha a uma baixa pressão (1-20 torr) e um fluxo muito baixo (menor que 25 sccm), diminuindo o consumo do gás, que apresenta também um custo inferior quando comparado com os sais de cianetos utilizados no banho químico. Quanto ao consumo da energia, o aquecimento é realizado diretamente sobre a peça, não necessitando aquecer nenhuma parede refratária, como ocorre nos fornos resistivos. Além disso, a transferência de calor por condução e convecção é muito baixa, de forma que o rendimento de um aquecimento a plasma chega até a 80% (51). De um modo geral, a manutenção do equipamento de nitretação possui um custo inferior ao custo da nitretação convencional.

Obviamente algumas limitações existem na aplicação deste processo. A grande maioria das limitações já possui boas soluções que serão comentadas posteriormente. Outras limitações passam a ser vantagens sob alguns aspectos. Essas limitações podem ser sumarizadas como se segue :

**a.Efeito em catodo oco** - Este efeito ocorre em peças com geometria complexa (33,34).

Ele se baseia no aumento da densidade do plasma em algumas regiões que possuem pequenos furos ou concavidades que leva a um aumento da concentração de elétrons secundários na região. A figura 3.3 ilustra dois tipos de configurações sensíveis ao efeito de catodo oco.



(a)

(b)

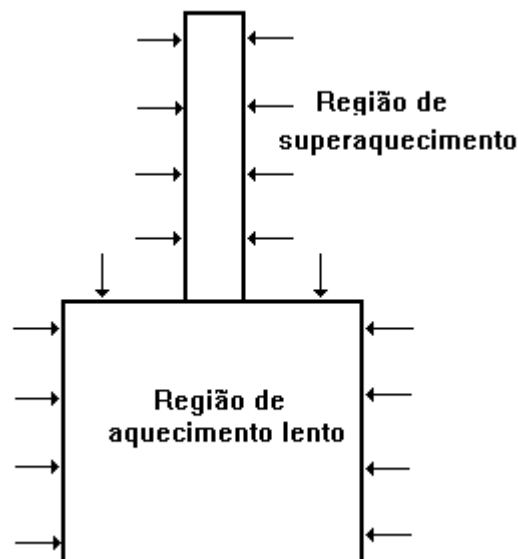
**Figura 3.3 - Exemplos de confinamento de elétrons. (a) Eletrodo em forma de calota. Os elétrons são focalizados. (b) Eletrodo vazado. Os elétrons secundários são refletidos pelas paredes, aumentando seu tempo de residência no plasma.**

Na figura 3.3a, os íons bombardeando a superfície da peça liberam elétrons secundários que são focalizados numa região, aumentando dessa forma, a densidade do plasma (72). O aumento desta densidade afetará a temperatura da peça e a taxa de sputtering na superfície próxima a esta região. Na figura 3.3b ocorre também um confinamento de plasma, mas desta vez não é devido a focalização de elétrons secundários e sim por reflexão dos mesmos. Os elétrons secundários que são gerados em uma das superfícies dirigem-se para a superfície frontal, na qual são repelidos. Este efeito também aumentará a densidade do plasma e provocará resultados semelhantes ao caso da focalização discutida anteriormente (figura 3.3a).

Este efeito é quase sempre indesejável porque leva a um maior aquecimento nas partes da peça que possuam geometrias complexas. Num tratamento de nitretação em peças com pequenos furos ( $\phi = 5$  mm), a diferença de temperaturas entre partes planas e o fundo do furo pode chegar mais que  $100^{\circ}$  C (70).

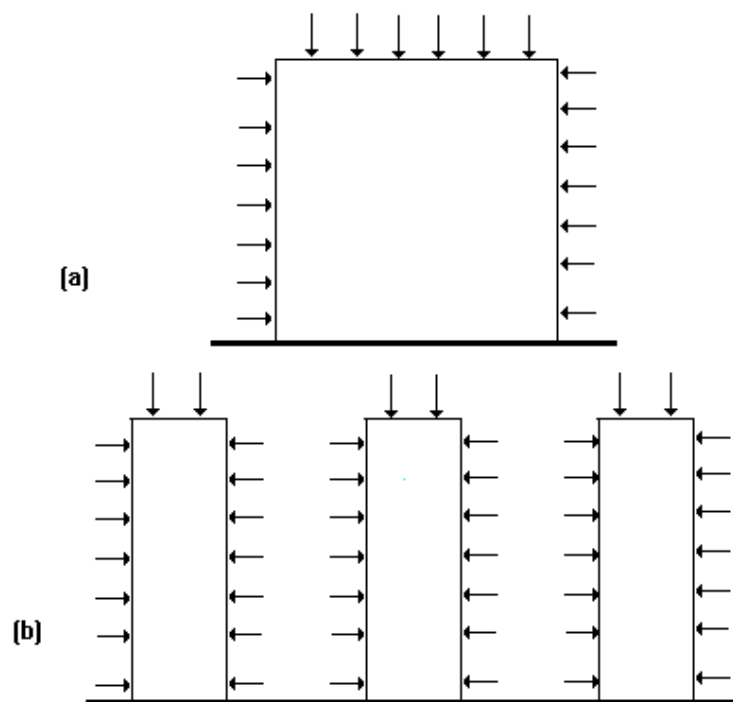
**b.Efeito da razão  $A/V$**  - Um outro efeito igualmente indesejável na nitretação de peças é o superaquecimento em partes da peça que possuam uma maior relação entre a área superficial e o volume ( $A/V$ ). Diferentemente dos métodos de aquecimento convencionais, na nitretação iônica a energia para aquecimento da peça é cedida através do bombardeamento de íons e espécies neutras energéticas na superfície da peça. A eficiência deste mecanismo pode chegar até 90% e depende da pressão e composição do gás (71). A densidade de potência na superfície da peça não é constante. Ela depende significativamente da densidade de corrente que por sua vez está relacionada com a geometria da peça. Como a temperatura de uma determinada área da peça é estabelecida pelo equilíbrio entre a potência fornecida pelo bombardeamento e a potência dissipada por condução, convecção e

radiação, espera-se que, numa peça que possua partes com razões  $A/V$  diferentes, haja um superaquecimento naquela área com maior razão  $A/V$ . Este caso é ilustrado na figura 3.4 e 3.5. Na figura 3.4 tem-se uma única peça com razões  $A/V$  diferentes. A parte inferior possui um volume de aproximadamente três vezes maior do que o volume da parte superior. Entretanto, a área superficial da parte inferior é apenas ligeiramente maior que a área da parte superior, assim, tem-se que a potência fornecida para as duas partes é aproximadamente a mesma, entretanto, a potência dissipada, principalmente por condução através da peça, são bem diferentes. Haverá então um superaquecimento da parte superior da peça. Na figura 3.5 o efeito ocorre quando colocam-se cargas de geometrias diferentes para serem nitretadas simultaneamente. O raciocínio é o mesmo seguido para a figura 3.4. As duas peças possuem a mesma massa, mas a potência de entrada da peça da figura 3.5a é aproximadamente três vezes maior do que a da peça da figura 3.5b (18).



**Figura 3.4. - Aquecimento diferenciado numa peça com razão  $A/V$  diferente, em diferentes partes.**





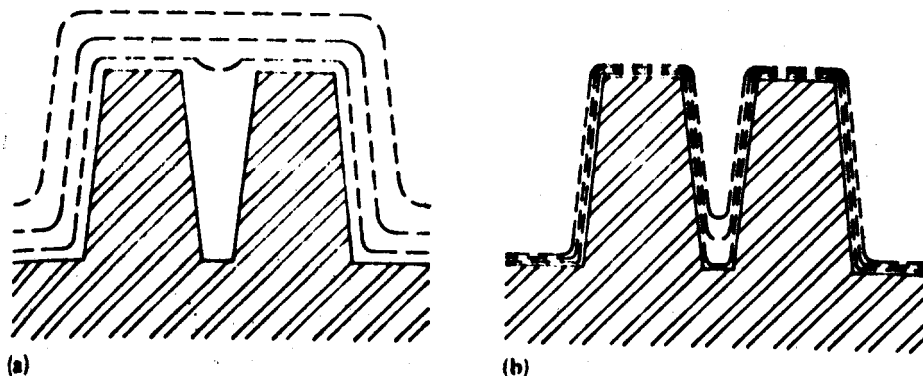
**Figura 3.5 - Aquecimento diferenciado em peças com geometrias diferentes. A peça da figura (a) possui o mesmo volume que a peça da figura (b)**

**c. Abertura de arcos catódicos** - Quando partes de geometrias complexas como furos, arestas, pontas, cantos, microprojeções, contaminantes adsorvidos, contornos de grãos, etc.(73) são nitretados, haverá normalmente um confinamento de plasma nestas regiões, como discutido anteriormente. Se este confinamento gerar uma densidade de corrente superior àquela existente na descarga anômala, haverá a abertura de arcos (31,33). Quando o arco é aberto, haverá uma queda de potencial e, como este novo potencial é normalmente inferior à tensão de ruptura, o plasma se extinguirá. Por outro lado, se o equipamento for de alta potência, haverá uma fusão localizada, que poderá danificar as peças.

Em aplicações industriais, peças como matrizes, bicos de injeção, virabrequins, pinhões, moldes de injeção para plásticos, entre outros, são suscetíveis aos efeitos de superaquecimento e abertura de arcos se a fonte de potência utilizada for de tensão contínua.

**d. Penetração do plasma em pequenos furos** - No capítulo passado discutiu-se a

existência da bainha catódica entre a luminescência negativa e a superfície da amostra. Foi visto que a largura desta bainha é de aproximadamente 1mm em 15 torr e que varia inversamente com a pressão. É nesta região onde ocorrem todas as reações dos átomos da superfície com as espécies do plasma e também onde os íons são acelerados para bombardear a superfície. Quando nitretam-se peças com pequenos furos, existirá um limite de diâmetro abaixo do qual o plasma não penetrará. Este limite é de aproximadamente duas vezes a largura da bainha catódica (13). Neste caso, a parte interna do furo não será nitretada. Na verdade esta limitação pode se transformar numa vantagem, caso não se pretenda nitretar o furo. Para isto, qualquer que seja o diâmetro do furo, pode-se variar a pressão até um valor tal que a largura da bainha tenha um valor no qual não exista penetração de plasma. A figura 3.6 ilustra estas situações (18).



**Figura 3.6 - Processo de cobertura do plasma em peças com pequenos furos. A pressão em (a) é menor que em (b), dificultando assim a penetração do plasma nos furos.**

**e. Taxa de aquecimento** - Existe um compromisso entre a pressão, a temperatura e a faixa de densidade de corrente para a descarga anômala, que pode ser assim resumido:

**Se a temperatura da peça é baixa** ou se a pressão no reator é alta, ou ambos, a faixa de densidade de corrente para a descarga anômala é estreita e

levará a um plasma instável e um alto risco de abertura de arco.

**Se a temperatura da peça é alta** ou se a pressão no reator é baixa, ou ambos, a faixa de densidade de corrente para a descarga anômala será alargada, o plasma será estável sem risco de abertura de arcos. Entretanto, em baixa pressão haverá uma baixa taxa de aquecimento o que torna o processo inviável. Quando inicia-se o processo, a situação se encontra na primeira condição, temperatura baixa. Para se aquecer a peça, sem risco de instabilidade do plasma, é preciso elevar a pressão lentamente até que a peça atinja uma temperatura alta ( $\sim 200^\circ \text{C}$ ), para então elevar a pressão até o valor de trabalho. Este procedimento torna o aquecimento da peça extremamente lento (18).

### **3.1.1. Tendências dos Novos Equipamentos Industriais**

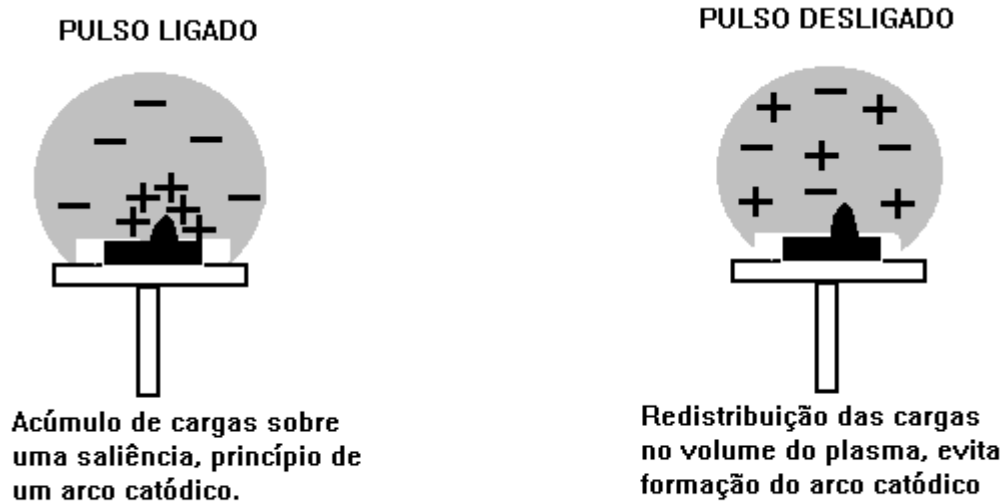
Na seção passada foi discutida uma série de limitações existentes na nitretação iônica, como o superaquecimento de partes da peça, a abertura de arcos e a baixa taxa de aquecimento. Nos últimos anos, grandes avanços ocorreram no projeto de equipamentos nas áreas de geração de potência, automação e o método de aquecimento das peças (74) que, além de eliminar os problemas antes existentes, também melhoraram no aspecto operacional e econômico do processo. Estes avanços são como se segue :

### **3.1.2. Geração de Potência**

Os equipamentos mais antigos utilizavam fontes de tensão contínua para geração da potência do reator. Devido aos problemas relacionados com abertura de arco, várias soluções foram propostas. Uma delas se baseia na detecção do arco e sua interrupção o mais rápido possível. A detecção seria efetuada através da medida da variação da corrente com o tempo. Uma grande variação da corrente com o tempo significa a presença de arco e, num tempo muito curto, a corrente seria cortada, evitando assim a sua continuidade. Esta solução não foi muito boa porque mesmo este curto tempo não

seria suficiente para evitar danos no material quando a potência utilizada era alta (64). Uma outra solução foi a utilização de fonte de tensão retificada, com uma frequência de 120 Hz, a qual tinha como objetivo evitar o arco em vez de extinguir como no caso passado. Esta solução também não foi a melhor por causa do tempo em que o pulso retificado levava para atingir a voltagem de ruptura para restabelecer a descarga. Finalmente foi utilizado na geração de potência um sistema de chaveamento transistorizado com frequências entre 1000 e 10000 Hz (74). Com uma frequência como a utilizada nestes equipamentos, praticamente nenhum arco pode se desenvolver, se as seguintes condições forem preenchidas:

- A forma do pulso deve ser quadrado, de forma a permitir um salto na voltagem de zero para a voltagem de descarga.
- O tempo de duração do pulso ou largura do pulso deve ser menor que o tempo de desenvolvimento do arco, por exemplo, menor que 100  $\mu$ s. Desta maneira toda a carga na região de plasma confinado será dispersada, restaurando o equilíbrio de cargas, figura 3.7.
- O tempo de repetição do pulso ou pausa do pulso deve ser pequeno o suficiente para permitir uma fácil ignição da descarga para o próximo pulso.
- A razão entre a largura e a pausa do pulso deve ser variável, de forma a controlar a potência de entrada e assim controlar a temperatura da peça. Para maior pausa, menor a potência média fornecida e conseqüentemente menor a temperatura.
- Se necessário, o corte na corrente deve ser possível durante cada pulso.



**Figura 3.7 - Mecanismo de eliminação de arco catódico devido a presença de um plasma pulsado**

Com uma fonte como esta, efeitos de superaquecimento por catodo oco e pela razão  $A/V$ , podem ser evitados. Como ilustrado na figura 2.11, durante a aplicação do pulso de tensão, o sistema funciona semelhante ao plasma d.c, isto é, o plasma é confinado em regiões sensíveis ao efeito de catodo oco e regiões que possuam pontos emissores de elétrons como microprojeções, contaminantes adsorvidos, etc.(73). Após o pulso, as cargas nas regiões de plasma confinado serão dispersadas, de forma a restabelecer o equilíbrio do plasma. Assim, será evitado o arco e o superaquecimento das peças.

### **3.1.3. Automação**

O controle automático dos equipamentos de nitretação iônica assegura um melhor controle nos parâmetros de processos, o que resulta em maior confiabilidade e reprodutibilidade do processo (74). Os parâmetros que devem ser controlados incluem a taxa de aquecimento, composição da mistura gasosa, pressão do gás, temperatura e tempo de nitretação. Outros benefícios da automação estão na aquisição de dados, assistência na manutenção do equipamento e interfaceamento com um computador

dedicado, com o qual podem-se controlar outras operações, além das mencionadas, como movimentação de cargas, abertura e fechamento de reatores, sistemas de alarmes e auto diagnósticos. Softwares para controlarem alarmes e auto diagnóstico em casos de perda de potência, superaquecimentos, perda de fluxo de água, e pressão gasosa já existem no mercado.

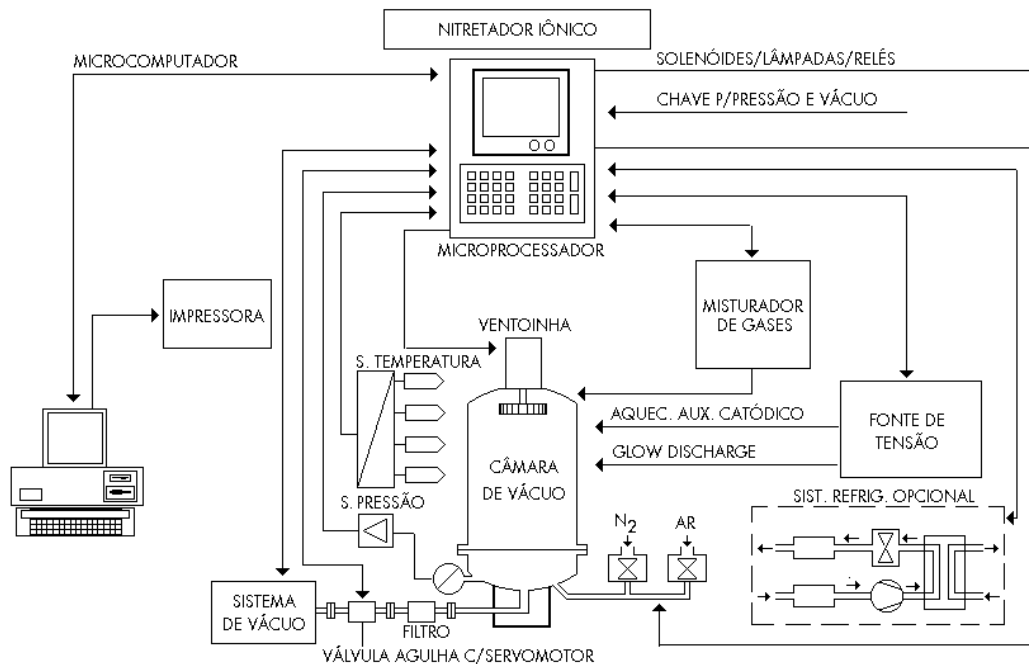
A introdução do microprocessador interfaceado com um microcomputador e outros periféricos como válvulas solenóides, sensores de pressão, termopares, etc., permite uma operação sem a necessidade de uma equipe especializada. O contato da máquina com o operador é feito através de um monitor com teclado como apresentado na figura 3.8. Todas as informações necessárias à operação do equipamento são colocadas numa linguagem, auto-explicativa e clara, na tela do monitor (75). Após o carregamento do reator, o operador entra com os parâmetros do processo, a saber:

- Duração
- Temperatura
- Pressão
- Taxa de aquecimento
- Composição da mistura

As várias fases do processo do ciclo automático são :

- a) Estabelecimento do vácuo inicial
- b) Despassivação das peças por plasma de hidrogênio
- c) Taxa de aquecimento controlada com escolhas entre diferentes misturas
- d) Introdução do gás de tratamento, o qual é controlado por fluxímetros
- e) Manutenção da temperatura
- f) Resfriamento, que pode ser lento (em vácuo) ou acelerado (com circulação

forçada de gases).



**Figura 3.8 - Equipamento industrial para nitretação iônica, completamente automatizado.**

### 3.1.4. Método de aquecimento

Embora os equipamentos com fonte de tensão pulsada tenham resolvido os problemas relacionados com abertura de arco e superaquecimentos de partes, o problema da taxa de aquecimento ainda persiste mesmo utilizando o plasma pulsado. A explicação para isto já foi dada no ítem 1.3.1. Uma solução encontrada foi a utilização do aquecimento auxiliar. Três tipos de sistemas ou uma combinação deles podem ser usados para o aquecimento auxiliar (76): Convecção, radiação e aquecimento direto por plasma.

**Convecção :** Este aquecimento é realizado num reator a uma pressão levemente inferior à atmosférica, em nitrogênio puro. O gás é aquecido por elementos resistivos e é circulado no reator com a ajuda de uma ventoinha. Um fator importante para a transferência de calor destes elementos para as peças é o coeficiente de transmissão térmica, a capacidade térmica e a velocidade do gás. Para evitar uma grande perda de

calor para as paredes do reator, elas devem ser isoladas cuidadosamente.

**Radiação-** O aquecimento por radiação é realizado numa baixa pressão ( $\leq 100$  torr) onde não exista nenhuma convecção significativa. A carga é então cercada por elementos aquecedores. Estes elementos podem ser resistivos ou um catodo oco. Três importantes pontos na transferência de calor dos elementos aquecedores são a diferença de temperatura entre a carga e os aquecedores, a razão entre a área superficial da carga e do aquecedor e os coeficientes de emissão dos dois. Diminuindo a diferença de temperatura, a eficiência será reduzida.

**Aquecimento direto por plasma** - Este aquecimento é realizado numa atmosfera de hidrogênio, a uma pressão em torno de 10 torr, utilizando apenas o plasma pulsado com frequência entre 1000 e 10000 Hz sem outro aquecimento auxiliar. Comparado aos outros métodos mencionados, ele possui a maior transferência de calor porque é independente da temperatura real. A limitação na taxa de aquecimento está na instabilidade do plasma.

Existe uma série de discussões quanto ao sistema de aquecimento mais adequado para uma unidade de nitretação iônica. Rembges & Lühr (76), comparando diferentes sistemas de nitretação iônica, observaram que, em alguns sistemas com aquecimento auxiliar havia uma maior dispersão no valor de dureza das peças. Eles justificaram essa dispersão pelo fato de que, com aquecimento auxiliar, quanto maior a temperatura da parede, menor a densidade de potência do plasma e para uma menor densidade de potência haverá uma menor dureza. Assim concluíram que o aquecimento auxiliar com isolamento térmico das paredes do reator reduz a área a ser nitretada e assim a sua rentabilidade. Kovacs (77) desenvolveu uma série de experiências comparativas entre um sistema de plasma d.c e outro pulsado com alta frequência com e sem aquecimento auxiliar. Este aquecimento auxiliar era realizado por elementos resistivos alimentados por uma fonte de potência AC. Destas experiências obteve-se os seguintes resultados:

- Em equipamentos com aquecimento auxiliar AC, sob condições de carga com geometria normal, não há nenhuma vantagem no uso de equipamentos com plasma d.c ou pulsado.



- Quando as peças são colocadas sem nenhuma limpeza prévia, existe uma vantagem para o equipamento de plasma pulsado. Sem aquecimento auxiliar resistivo AC, o sistema com plasma pulsado conseguiu aquecer a carga até a temperatura de trabalho, enquanto o sistema com plasma dc não conseguiu, precisando de uma grande experiência do operador para ir aumentando gradativamente a temperatura sem abrir arcos.
- Em circunstâncias utilizando o plasma d.c, sem aquecimento auxiliar, o efeito de catodo oco manifestou-se. Utilizando o plasma pulsado, foi mais fácil para o operador encontrar uma pressão em que desaparecesse este efeito.
- Com aquecimento auxiliar AC, a maioria dos problemas com plasma d.c desaparecem. Em cargas que possuem geometria complexa como engrenagens, foi encontrado que o plasma pulsado possui uma maior profundidade de penetração.
- Testes em peças com furos semi vazados, mostraram que o ajuste da duração do pulso evita o efeito em catodo oco.

Destes resultados pode-se concluir que não existe um procedimento ou um equipamento absoluto, mas adaptações para determinadas situações. Se alguém está interessado num equipamento para nitretação por plasma, ele deve conhecer um pouco do processo e as correlações entre os parâmetros para poder decidir qual a melhor solução para a sua necessidade específica (78). Alguns pontos para se preparar tal decisão são os seguintes:

- Se as cargas são semelhantes ou diferentes
- Qual o tempo ótimo de aquecimento e resfriamento da carga
- Consumo de energia de uma unidade para a carga específica
- Qual a unidade mais viável, com um único reator ou estilo “tandem” (câmaras conjugadas para uma única fonte de potência)
- Qual o volume do reator mais apropriado para a carga

- Se as unidades de controle e de aquisição de dados devem ser manuais ou automatizadas

A solução de construção de uma unidade tandem, isto é, dois reatores sendo operados com uma única fonte de potência, parece ser uma boa solução no dimensionamento de equipamentos para aqueles que estão iniciando.

A figura 2.13 apresenta uma comparação no tempo de aquecimento entre duas unidades modernas para nitretação iônica, utilizando a opção de um único reator e a tandem (79). Os dois reatores possuem as mesmas dimensões e a mesma potência. O equipamento A1 (único reator) possui as seguintes características :

- .1 reator de diâmetro de 1200 mm e 1500 mm de altura.
- .1 sistema de vácuo (bomba e controles)
- .1 gerador de pulso de 100 kW
- .1 sistema controlador do processo (computadorizado)

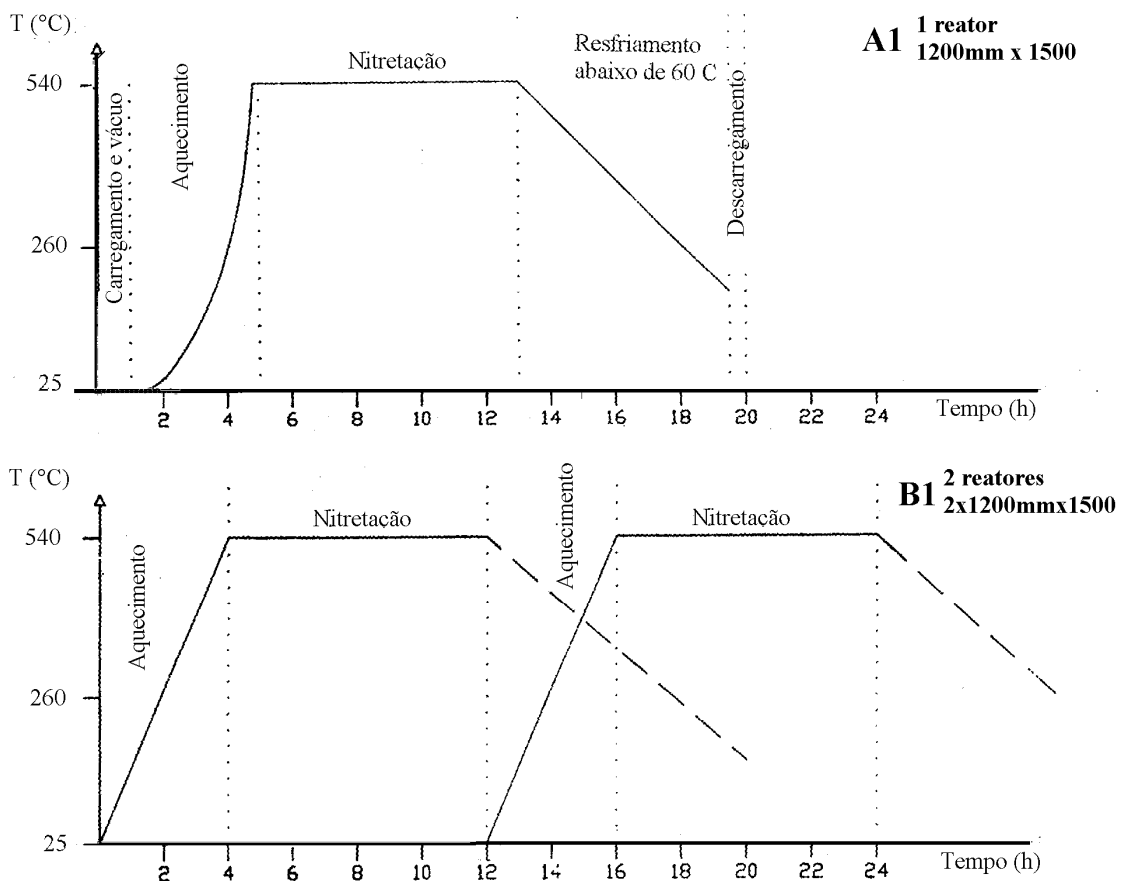
O equipamento B1 (dois reatores) possui as mesmas características que A1, excetuando a existência de um outro reator e sistema de vácuo. Quando compara-se o custo por carga dos dois equipamentos, obtém-se que o equipamento A1 apresenta um custo superior. Enquanto o equipamento A1 possui um custo, por batelada, de US\$ 910.00, o equipamento A2 é de US\$ 692.00/batelada. Estes cálculos foram realizados utilizando 5 anos de depreciação dos equipamentos. É interessante observar que na unidade tandem, no instante em que o primeiro reator começa a resfriar, o segundo inicia o seu aquecimento, pois a carga já foi introduzida. Isto diminui o custo por batelada, como apresentado na figura 3.9.

Na figura 3.10, apresenta-se outra comparação entre um sistema com e sem aquecimento auxiliar. O sistema sem aquecimento auxiliar é o sistema A1, apresentado anteriormente, enquanto o sistema A2 possui as seguintes especificações:

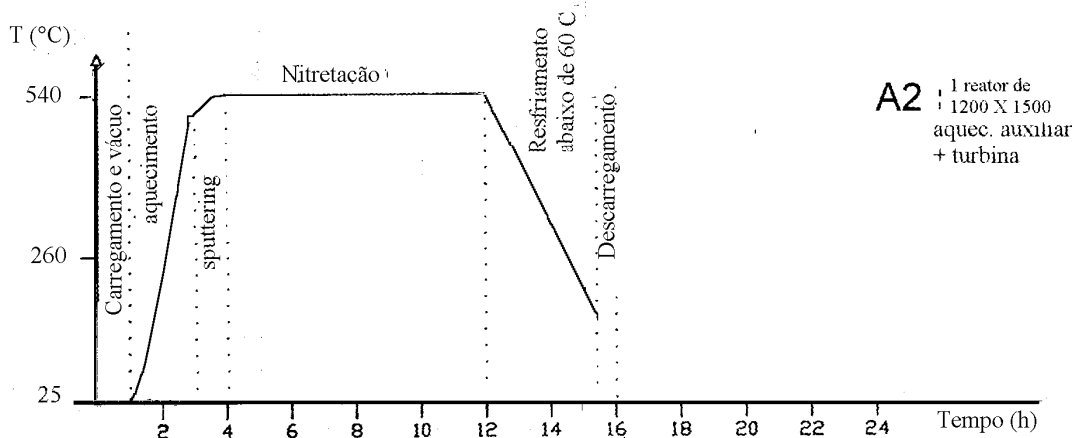
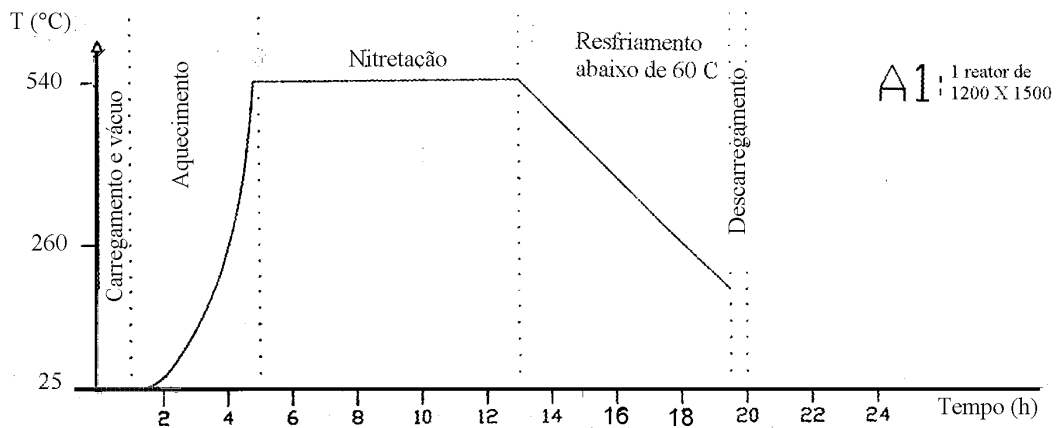
- 1 reator de diâmetro de 1200 mm e 1500 mm de altura.

- .1 sistema de vácuo (bomba e controles)
- .1 gerador de pulso de 75 kW
- .1 sistema controlador do processo (computadorizado)
- .1 sistema de aquecimento auxiliar com convecção e turbina para circulação de gás.

Também como no caso anterior, embora o equipamento com aquecimento auxiliar possua um preço maior, o custo por batelada para cinco anos de uso é inferior àquele sem aquecimento auxiliar. Enquanto para a unidade A1 o custo, por batelada, é de US\$ 910.00, para a unidade A2 é de US\$ 783.68/batelada.



**Figura 3.9 - Comparação entre o tempo de aquecimento entre uma unidade com único reator e outra com dois reatores (estilo tandem).**



**Figura 3.10 - Comparação entre o tempo de aquecimento para um sistema com e sem aquecimento auxiliar.**

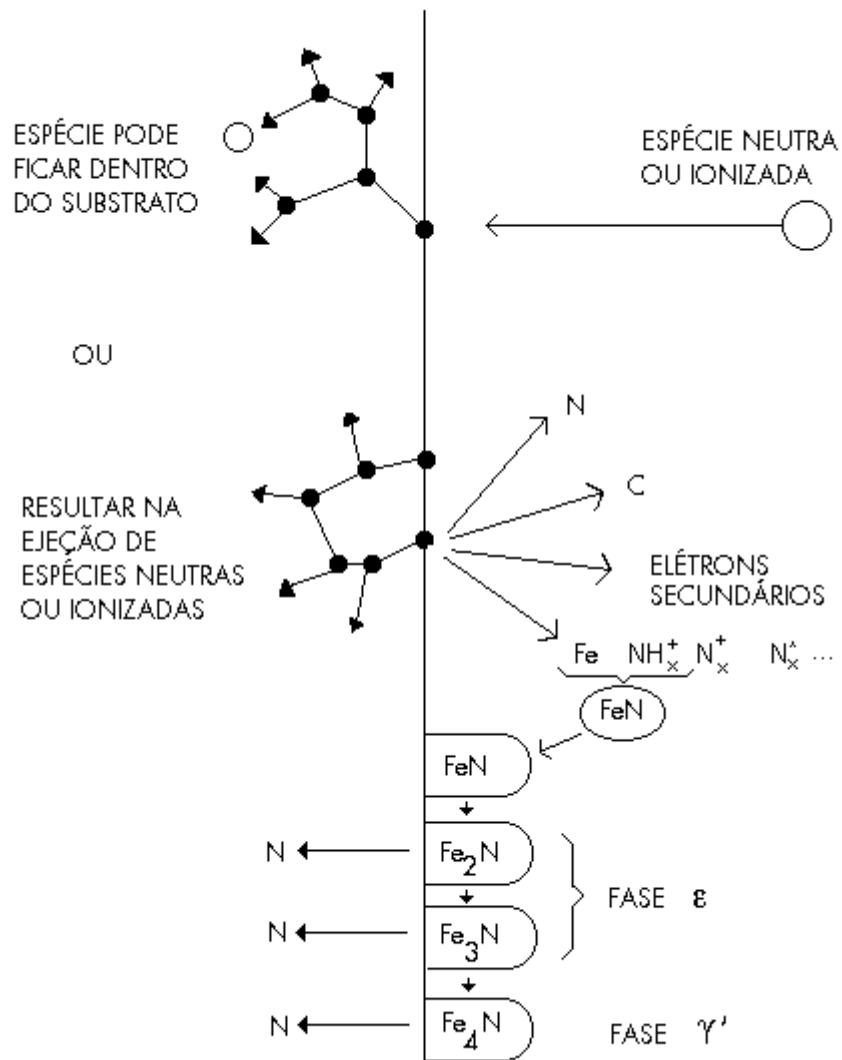
### 3.1.5. Modelamentos da Nitretação Iônica e Espécies do Plasma Nitretante

Devido a complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre estas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, foi impossível, até o presente, um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Por isso vários modelos para descrever o mecanismo da nitretação já foram propostos até o momento (20). Um dos primeiros modelos foi proposto por Kölbel (34). Neste modelo ele não levou em consideração o tipo da espécie que interage com a superfície da amostra, ao contrário da maioria dos modelos, onde o tipo das espécies presentes é fundamental. Kölbel propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Este

modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem entretanto apontar que efeito é dominante. A figura 3.11 apresenta este mecanismo. Íons acelerados para a superfície da peça bombardeiam-na, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da sua superfície (sputtering). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através dos seguintes passos :

1. Ionização da mistura gasosa
2. Sputtering do ferro pelas espécies ionizadas
3. Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma
4. Deposição de nitretos de ferro na superfície da peça.

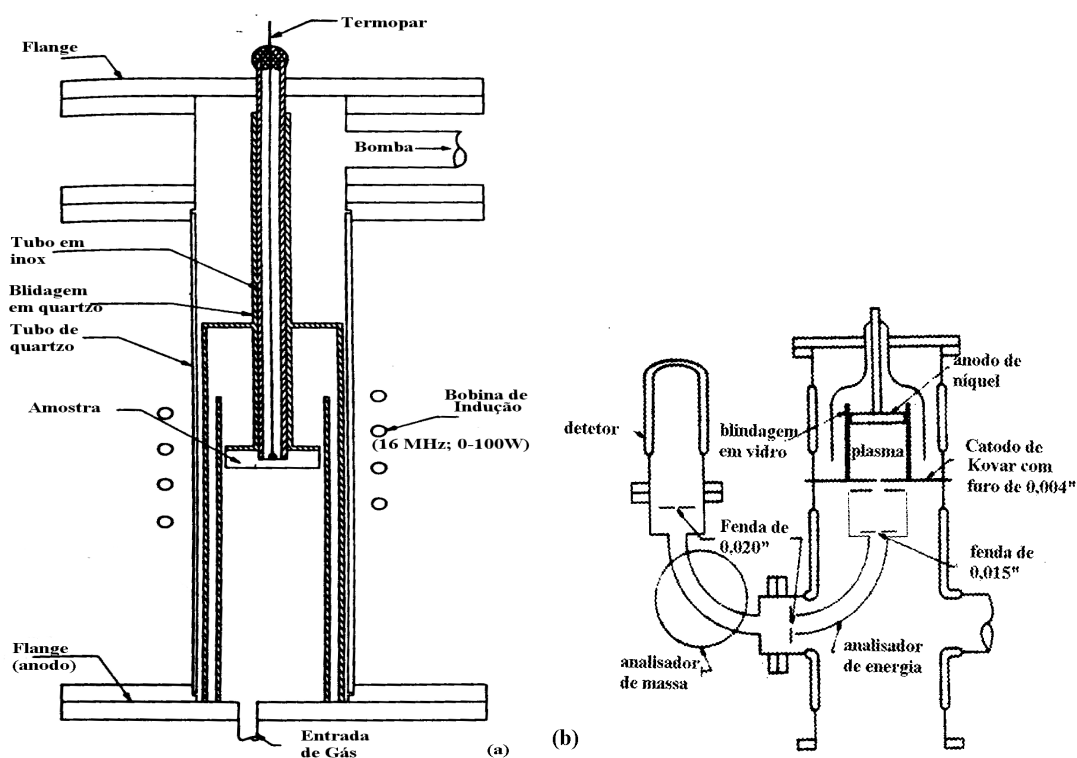
Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da peça ou voltará para o plasma. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão e a zona mais superficial é a zona de ligação ou de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço. A zona de compostos é formada das fases  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N para uma matriz de ferro.



**Figura 3.11 - Mecanismo da nitretação segundo Kölbl.**

Outro modelo leva em consideração a transferência de massa dos átomos e moléculas ionizados. Lakhtin et al (80) assim como Jones, et al.(69) acreditam que a transferência de massa das espécies  $NH^+$  e  $NH_2^+$  seja o mecanismo predominante. Através de um estudo onde a densidade de corrente catódica era tratada como um parâmetro independente, colocou-se a amostra numa descarga rf e dc combinada, como é mostrado na figura 3.12a. O campo eletromagnético rf aquecia a amostra e ionizava o gás em torno do catodo. O campo dc controlava a corrente para o catodo. O diagnóstico do plasma foi realizado através de um analisador de energia e de massa como o mostrado na figura 3.12b. O perfil de microdureza como função da corrente catódica foi determinado e foi observado que para maiores correntes catódicas, maiores durezas de

camadas eram obtidas. Para corrente catódica nula, nenhuma camada nitretada foi observada. Isto, segundo o autor, foi uma clara demonstração de que a adsorção de moléculas de nitrogênio ou radicais NH não causam nitretação. Para uma atmosfera de nitrogênio e argônio, os íons  $N^+$ ,  $N_2^+$  e  $Ar^+$  são os íons dominantes. O argônio possui uma maior taxa de sputtering que nitrogênio e hidrogênio. Sob estas condições, o sputtering do ferro deve ser grande e nitretos de ferro devem ser formados. Mas isto não acontece. Estudos mostram que misturas de nitrogênio-argônio produzem camadas com menores durezas e profundidades. Quando uma pequena quantidade de hidrogênio é adicionada à mistura, as concentrações de  $N^+$  e  $Ar^+$  são drasticamente reduzidas com os íons de  $H^+$  e  $NH_x^+$ , tornando-se os íons dominantes. Nestas condições, a taxa de sputtering deve diminuir e a probabilidade de formação de nitretos deve ser menor devido a pequena concentração de nitrogênio.



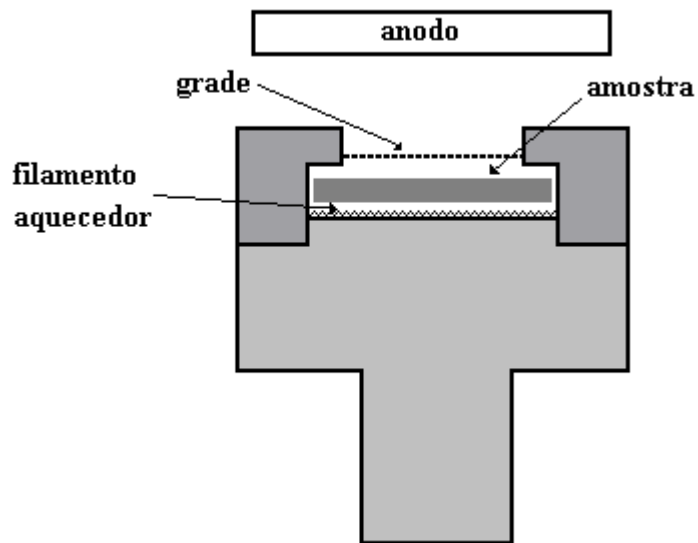
**Figura 3.12 - Arranjo experimental utilizado por Hudis et al para o estudo do mecanismo da nitretação iônica. (a) Sistema combinado de corrente contínua + indução. (b) Sistema de diagnóstico do plasma.**

Ao contrário disto, encontrou-se que a adição do hidrogênio produz um aumento na dureza da camada. Quando o argônio é completamente substituído pelo hidrogênio, a camada aumenta mais ainda, a concentração de  $N^+$  diminui para valores menores que

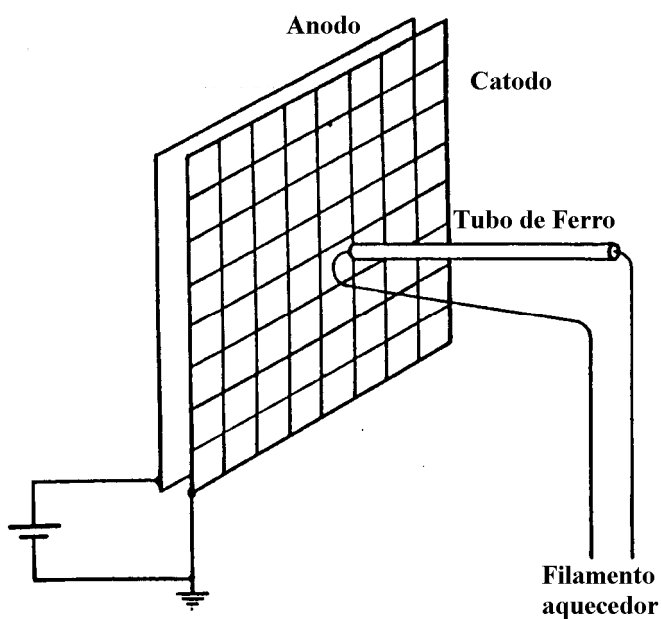
0,1% e  $\text{NH}_x^+$  contribui com mais que 10% da concentração total. Destas observações Jones et al (69) concluíram que o processo deve ser controlado pelos radicais  $\text{NH}_x^+$ . Eles observaram também que, embora o sputtering tenha sido evidente no processo, não consistiu num mecanismo dominante.

O modelo proposto por Tibbetts (21) contraria completamente o modelo acima. Ele é baseado na transferência de átomos neutros para a superfície da peça. Tibbetts, para separar os efeitos das espécies neutras dos efeitos das espécies ionizadas, utilizou uma grade de repulsão de íons positivos presa ao porta amostra, conforme mostra a figura 3.13. Ele observou que a taxa de nitretação para amostras com ou sem potencial na grade foi praticamente a mesma. Baseado nestas evidências, ele afirmou que as espécies ionizadas não são importantes para o processo da nitretação iônica. Um novo arranjo experimental foi proposto para observar quais espécies participam da nitretação. A figura 3.14 mostra este arranjo. Um tubo de aço é colocado próximo e perpendicularmente à tela catódica, a um potencial flutuante. Após 3h de tratamento, o tubo foi cortado em fatias e a concentração de nitrogênio analisada. Para pontos mais distantes da tela catódica, ele observou que a concentração de nitrogênio foi superior ao previsto teoricamente para pontos mais distantes do catodo. Sabendo-se que espécies eletronicamente excitadas possuem tempo de vida inferior a 0,04s e que moléculas vibracionalmente excitadas possuem um tempo de vida mais longo, ele concluiu que a nitretação iônica é controlada principalmente por estas espécies neutras. A contribuição das espécies da forma  $\text{NH}_x$  é secundária. Tibbetts atribuiu ao aumento da nitretação observado por Hudis et alli ao efeito da redução dos óxidos da superfície pelo hidrogênio.





**Figura 3.13 - Arranjo da grade (eletrodo à direita) repulsiva de íons positivos, utilizada por Tibbetts.**

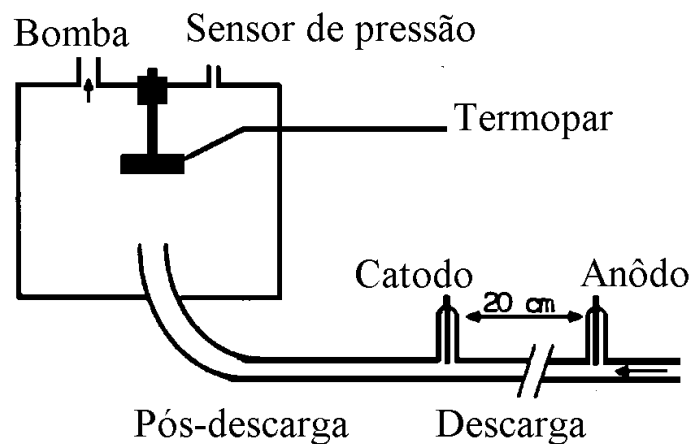


**Figura 3.14 - Arranjo experimental, utilizado por Tibbetts, para observação das espécies responsáveis pela nitretação num tubo de aço.**

Outro modelo que merece destaque é baseado na formação e difusão de pares íon de nitrogênio - vacâncias. Este modelo, proposto por Brokman (81), tenta explicar a taxa

de nitretação mais acelerada que a nitretação gasosa, através de uma expressão teórica para o coeficiente de difusão local efetivo. Ele parte de resultados da literatura onde é afirmado que entre dois a três pares de defeitos de Frenkel por íon são formados na região bombardeada. Os únicos íons estáveis na superfície do metal são aqueles que são conjugados por forças eletrostáticas para as vacâncias formadas pelo bombardeamento. Os pares íon-vacância migram no volume pela difusão de vacância substitucional, ao contrário do que é esperado pelo mecanismo de difusão intersticial dos átomos de nitrogênio. Este processo de difusão é muito mais rápido que o de difusão intersticial. Esta teoria foi avaliada pelo autor através da nitretação de aço AISI 304, utilizando um campo magnético para aumentar a concentração iônica. Foi observado que o coeficiente de difusão efetivo é proporcional a densidade de corrente na faixa de  $100 - 1000 \text{ A/m}^2$ .

Ricard et al.(82) identificaram algumas espécies reativas do plasma através do arranjo experimental mostrado na figura 3.15.



**Figura 3.15 - Arranjo da nitretação em pós-descarga (23).**

Eles montaram um arranjo onde a amostra era colocada a uma distância, além da descarga, em que nenhuma espécie carregada fosse encontrada. A este processo eles chamaram de pós-descarga. Utilizando espectroscopia de emissão e absorção atômica para regiões próximas à amostra, eles determinaram que as espécies reativas do processo são o nitrogênio atômico  $\text{N}$  e moléculas  $\text{N}_2(x,v)$  em estados excitados vibracionais, as quais possuem em tempo de vida longo, alta densidade populacional próximas a

superfície, o que assegura que elas são as principais espécies reativas do processo. Amostras de ferro foram nitretadas utilizando este arranjo e os resultados foram tão bons quanto aqueles da nitretação iônica. Baseados nestas observações, eles desenvolveram um modelo para a concentração de nitrogênio em solução, na amostra, que é dado por :

$$\omega = \frac{\left(\frac{BC}{A} + 1\right) - e^{-Bt}}{\left(\frac{B}{A} + 1\right) - e^{-Bt}} \quad (3.1)$$

onde  $\omega$  é a fração em peso de nitrogênio na amostra,  $t$  é o tempo,  $A$  é um termo que depende da taxa de sputtering na superfície da amostra,  $B$  é um termo que depende da reatividade da descarga e  $C$  é a fração em peso do nitrogênio correspondente ao limite de estabilidade do nitreto formado.

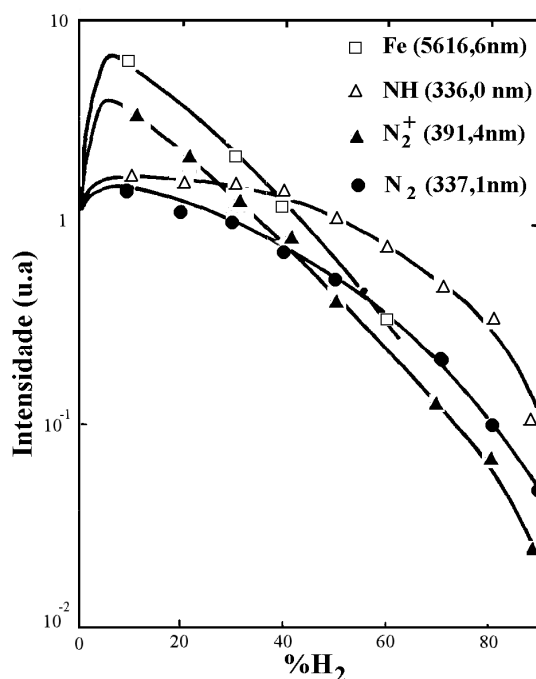
Alguns modelamentos matemáticos para a nitretação iônica também já foram propostos, mas todos eles possuem validades bem particulares (81,83-84). Esta limitação está no fato de que as espécies do plasma, responsáveis pela nitretação, não são ainda totalmente conhecidas. O certo é que tais espécies são responsáveis pelo aumento na taxa de nitretação em mais de 4 vezes, quando comparada à nitretação gasosa. É de se esperar, portanto, que a taxa de nitretação seja bastante sensível a distribuição destas espécies do plasma. Diagnósticos de plasmas estão sendo efetuados nos últimos anos para determinar as espécies presentes em diferentes condições de tratamento e sua importância sobre a nitretação. Influência do hidrogênio na mistura gasosa, distribuição espacial e temporal das espécies do plasma durante a nitretação, são algumas das pesquisas realizadas para este fim. Um dos primeiros trabalhos neste sentido foi realizado por Jones et al (64). Eles determinaram que a distribuição das espécies ionizadas, presentes no plasma de uma mistura de nitrogênio com argônio e/ou hidrogênio, é dada pela tabela 3.1. Este diagnóstico foi realizado para uma descarga d.c a uma pressão total de 6 mbar e temperatura de tratamento de 500 °C.

**Tabela 3.1 - Distribuição da corrente catódica relativo às diferentes espécies ionizadas presentes no plasma (64).**

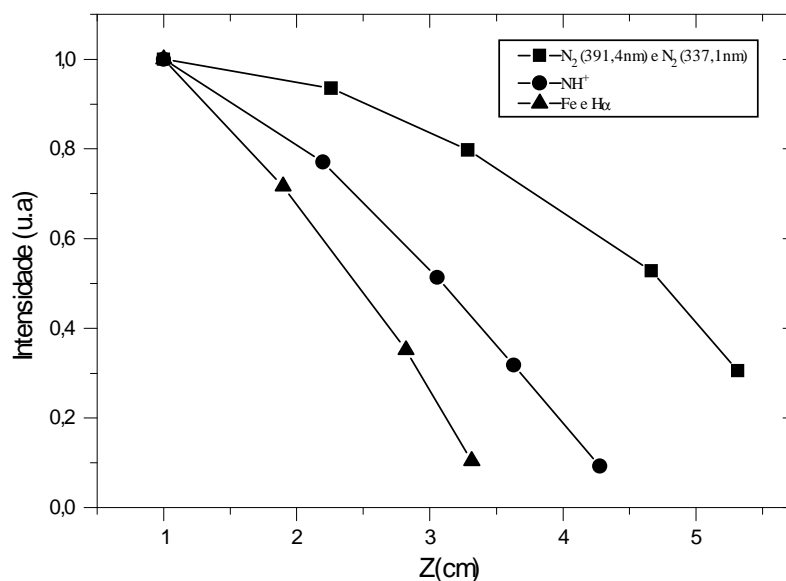
Espécies	pressão (Torr) pN <sub>2</sub>	1,2	1,2	1,2
	pAr	0	4,0	4,8
	pH <sub>2</sub>	4,8	0,8	0
H <sup>+</sup>		86,6	78,6	0
ΣN <sub>x</sub> <sup>+</sup>		0,07	1,92	67,1
ΣNH <sub>x</sub> <sup>+</sup>		12,9	18,3	0
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>		1,04	0,64	0
Ar <sup>+</sup>		0	1,2	32,7

Observa-se aí que a porcentagem dos íons de nitrogênio diminui bastante quando o hidrogênio é adicionado à mistura gasosa. Esta diminuição é atribuída a formação de radicalares do tipo NH<sub>x</sub>. O efeito da concentração de hidrogênio na mistura nitretante também foi exaustivamente estudado por diversos autores (29,35,85,86). Observou-se que o hidrogênio possui um grande efeito na nitreção. Concentrações em torno de 10% de H<sub>2</sub> levam a um grande acréscimo na corrente da descarga e na temperatura da amostra. Vários tratamentos efetuados, nesta concentração, mostraram que a taxa de nitreção e a dureza superficial também são maiores (29). O súbito aumento na corrente da descarga com o aumento de hidrogênio é explicado como um efeito da superfície catódica que aumenta o coeficiente de emissão de elétrons secundários. Este efeito pode ser devido à redução de óxidos da superfície pelo hidrogênio. Outra explicação para este aumento de corrente é a mudança da mobilidade iônica na bainha catódica, causado pelo aumento do fluxo de íons molecular hidrogênio - nitrogênio

devido ao hidrogênio (22). O diagnóstico do plasma para regiões próximas ao catodo revelaram que o radical NH juntamente com o Fe possui um máximo nesta concentração, decrescendo rapidamente para outras concentrações. Para regiões mais distantes do catodo observa-se que tanto a intensidade da linha espectral correspondente ao NH como aquela correspondente ao Fe decaem bruscamente. Uma possível interpretação para isto é que, como as linhas espectrais do NH possuem um comportamento semelhante a do Fe e que este é produzido pelo sputtering catódico, os radicais NH também não são produzidos no volume do plasma, mas na bainha catódica. Além disso, a presença de pequenas quantidades de hidrogênio leva a produção de estados metaestáveis do hidrogênio cujas energias são 11,75 eV e 5,13 eV, muito próximas das energias de excitação do  $N_2$ ,  $N_2^+$  e Fe ( $z^7F$ ;  $z^5F$ ) (11,04eV; 18,7eV e 2,42eV; 3,33eV respectivamente). Esses estados metaestáveis transferem facilmente suas energias para o nitrogênio e o ferro. O decréscimo de intensidades da linha de nitrogênio quando mais que 10% de  $H_2$  é adicionado à mistura, é devido ao decréscimo da concentração de nitrogênio (85). As figuras 3.16 e 3.17 dão as intensidades das linhas espectrais das principais espécies do plasma em função da concentração de hidrogênio e da distância do catodo, respectivamente.



**Figura 3.16 - Evolução da Intensidade de algumas linhas espectrais com o teor de hidrogênio (29).**

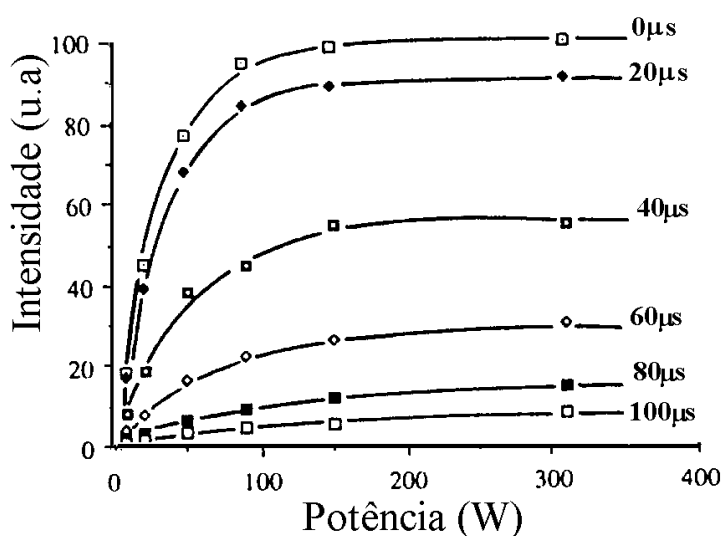


**Figura 3.17 - Distribuição axial das intensidades de diferentes linhas espectrais para um plasma de  $N_2 - 10\%H_2$ , pressão de 2,6 torr, voltagem de descarga de 500V e temperatura de 577°C (29).**

Embora as intensidades das linhas espectrais das espécies em função da distância do catodo tenham divergências nos diversos artigos publicados (27,29,85-86), alguns pontos comuns existem:

- i - Uma maior taxa de decaimento de espécies NH e Fe, comparada com as demais espécies, em função da distância do catodo.
- ii - As espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NH, N,  $N^+$  e Fe apresentam um máximo de intensidade da linha espectral para mistura com aproximadamente 10% de  $H_2$
- iii - A linha correspondente à espécie  $N_2^+$  é a mais intensa de todas as espécies, mesmo quando a porcentagem de  $H_2$  é maior que 90%.

Quando uma fonte de geração de plasma é desligada, as espécies do plasma começam a decair em direção aos seus estados fundamentais. O estudo deste decaimento é importante porque as diferentes espécies do plasma possuem também diferentes taxas de decaimento e assim, quando se utiliza uma fonte de tensão pulsada, por exemplo, é importante entender o que acontece durante o tempo de repetição do pulso. Toda região temporal após o desligamento da fonte, isto é, após a extinção da descarga, é conhecida como “afterglow”. Já existem alguns estudos em regime de afterglow. Hugon et al (87) estudaram a variação da intensidade da linha espectral do  $N_2^+$ , em diferentes potências de plasma, para diversos tempos de afterglow. Eles observaram um aumento na intensidade da linha quando se aumentava a potência até 150 W, a partir da qual há uma saturação e as intensidades permanecem constantes para potências maiores. A figura 3.18 mostra este comportamento.

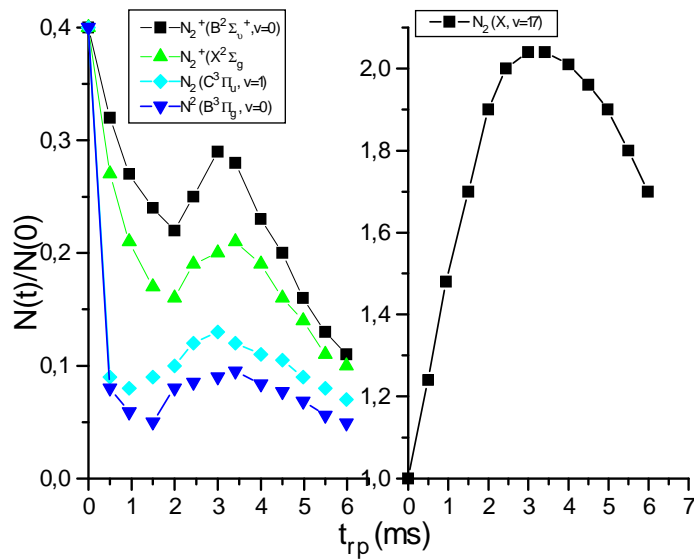


**Figura 3.18 - Variação da intensidade da linha espectral, correspondente ao  $N_2(C) \uparrow B (337,1nm)$ , com a potência de descarga, para diferentes tempos após a descarga ser desligada (87).**

Observa-se que a intensidade da linha espectral do  $N_2^+$  para um afterglow de 100  $\mu$ s é aproximadamente 5% da intensidade para um plasma d.c. Este resultado está coerente com os resultados encontrados por Rie & Schnatbaum (19). Eles diagnosticaram um plasma pulsado produzido com dois tempos de repetição de pulsos

de 200 e 2000 $\mu$ s e observaram que tanto a linha do N<sub>2</sub> como a linha do N<sub>2</sub><sup>+</sup> tiveram um decaimento da mesma ordem daquele determinado por Hugon et al (87). Estes resultados mostram que nos primeiros 100  $\mu$ s, após o desligamento da descarga, há um pronunciado decaimento de espécies, seguindo um comportamento aproximadamente exponencial. Para tempos maiores, Bol'shakova et al (24) estudaram a distribuição das espécies num plasma de nitrogênio puro a uma pressão de dezenas de torr e uma voltagem dc sustentando a descarga. Para observação das espécies ionizadas, eles utilizaram um sistema de contagem de fótons e um detetor multicanal. O instrumento espectral foi um monocromador com uma rede de difração de 2400linhas/mm e uma distância focal de 700mm. Para observação das espécies excitadas, eles adicionaram pequenas quantidades de CO no nitrogênio e, observando as modificações nas intensidades das linhas de emissão dos radicais CN no meio ativo de um laser de CO, eles determinaram a distribuição vibracional do nitrogênio, baseados no fato de que os estados ionizados dos radicais CN são formados pela transferência de moléculas de N<sub>2</sub> vibracionalmente excitadas. Eles observaram que, para tempos de afterglow em torno de 3 ms, há um máximo populacional para as espécies excitadas e ionizadas do plasma. Eles explicaram este efeito como sendo devido a distribuição vibracional das moléculas de nitrogênio que não relaxa monotonicamente porque ocorre uma rápida queda na temperatura do gás enquanto existe uma queda mais lenta na temperatura vibracional e, assim, os níveis menores possuem uma distribuição de Treanor. A figura 3.19 ilustra os principais resultados desse estudo.





**Figura 3.19 - Distribuição populacional dos níveis energéticos do nitrogênio, em diferentes  $t_{rp}$ .**

### 3.1.6. Aspectos Metalúrgicos e Aplicações de Aços Nitretados Ionicamente

Devido ao caráter básico de sua técnica, fazendo uso do plasma para a nitretação, este processo possui uma grande variedade de propriedades, além daquelas encontradas na nitretação convencional, abrindo assim novas perspectivas no campo de endurecimento superficial dos materiais. O grande número de parâmetros de tratamento que podem ser convenientemente selecionados como a voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de sputtering, largura e frequência do pulso, dão ao processo de nitretação iônica, uma versatilidade muito maior que os processos convencionais. (34). Após a nitretação, a superfície possui, macroscopicamente, o mesmo aspecto que aquelas nitretadas convencionalmente. Existe, entretanto, consideráveis diferenças quando esta camada é observada através de um microscópio. Como discutido anteriormente, a camada nitretada é composta de duas regiões distintas, a saber : camada de compostos e zona de difusão. Ao contrário da nitretação convencional onde, praticamente, a espessura dessas duas regiões podem ser variadas somente dentro de um limite muito estreito, a nitretação iônica oferece uma

larga possibilidade de efetuar modificações, precisamente controláveis, nessas duas regiões. Se aceito o modelo proposto por Kölbel (34), o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de sputtering. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar-se com os átomos de nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma próximos à superfície da peça, produzindo nitretos de ferro instáveis ( $\text{FeN}$ ). Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . O nitrogênio que é liberado deste processo pode difundir para o volume da peça, formando assim a zona de difusão. Observa-se que a camada de compostos é formada primeiro que a zona de difusão, ao contrário da nitretação convencional onde a camada branca surge após a saturação da matriz. Este surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação iônica já foi observado por alguns pesquisadores (90-91). Isto sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico. A presença de grandes concentrações de hidrogênio na mistura nitretante produz camadas com espessuras superiores que aquelas nitretadas com nitrogênio puro, embora neste último a camada de compostos seja mais espessa (90). O papel catalítico desenvolvido pelo hidrogênio, em termos da formação da camada de compostos mais rica em nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) na superfície, é possivelmente o responsável pela camada mais espessa observada nesta condição. A nitretação iônica com nitrogênio puro, por outro lado, produzirá uma maior camada de compostos por causa da sua maior pressão parcial de nitrogênio presente (94). Os pequenos tamanhos das partículas de nitretos observadas por MEV, assim como a saturação desses nitretos na camada, sugerem um mecanismo como descrito por Kölbel. A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente, comparada com aquela nitretada convencionalmente, pode ser explicada devido a formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através desta dinâmica pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão. Por exemplo, se a taxa de sputtering for aumentada, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede. Com isto espera-se que a zona de difusão aumente enquanto a camada de compostos diminui. Por outro lado, a taxa de sputtering depende

da pressão do gás, da mistura, da voltagem e da temperatura. Modificando-se algumas destas variáveis, é possível obter-se estruturas diferentes de camadas nitretadas. Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a zona de difusão,  $\delta c/\delta d$ , como a relação de fases presentes na camada de compostos,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N /  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas. Sabe-se que camadas de compostos monofásicas ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N ou  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) possuem propriedades mecânicas superiores às polifásicas (89). Nas camadas polifásicas existe uma alta tensão residual na região de transição entre as diferentes estruturas cristalinas (fcc e hcp), a qual pode dar origem a micro trincas se alguma tensão for aplicada. Uma camada de compostos monofásica  $\epsilon$ , terá uma ótima resistência a corrosão, maior resistência ao deslizamento (scuffing) e maior dureza, entretanto, terá uma menor ductilidade que a camada  $\gamma'$ . Foi observado também que a camada  $\gamma'$  possui um menor coeficiente de atrito que a camada  $\epsilon$  (74). Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de sputtering for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%. Um revestimento com estas características, ou seja, sem camada de compostos, oferece, normalmente, uma melhor resistência ao desgaste. Isto acontece porque não haverá nenhuma possibilidade de desprendimento da camada. Do comentado acima, conclui-se que não existe uma camada com qualidades universais, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada com determinada função. Devido a versatilidade do processo de nitretação iônica, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente obtida.

Além das variáveis de processo, a composição química do material a ser nitretado influi fortemente nas características da camada nitretada. A presença do carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a zona de difusão. Este aumento de espessura da camada de compostos é justificado pela formação da fase  $\epsilon$  que possui uma maior faixa de solubilidade que a fase  $\gamma'$ , tornando-se um carbonitreto de ferro (93). Quanto à zona de difusão, ela é diminuída pelo retardamento da difusão do nitrogênio, provocado por um estágio adicional de dissolução de carbonetos anterior a formação de nitretos (90). Outra influência do carbono ocorre quando o material é anteriormente temperado e revenido. Neste caso o tipo de microestrutura atendida influi na difusão do nitrogênio, além de influenciar no tempo de

dissolução do carboneto para formação dos nitretos. Também a presença de elementos formadores de nitretos como o Ti, V, Cr, Mo, etc., influenciam tanto nas propriedades como na espessura da camada dos aços nitretados. O aumento da dureza é atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos ou carbonitretos coerentes ou semi-coerentes destes elementos de liga. A taxa dessa reação depende da intensidade de interação do elemento de liga particular com o nitrogênio, da facilidade com que os precipitados nucleiam e crescem, da concentração dos elementos de liga, do potencial de nitretação da mistura gasosa utilizada e da temperatura de tratamento (90). Assim como o carbono, esses elementos formadores de nitretos influem no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada. Enquanto no carbono a diminuição da camada se deve a menor difusão do nitrogênio devido a dissolução anterior dos carbonetos, no caso dos elementos formadores de nitretos, a diminuição da espessura se dá devido ao aprisionamento do nitrogênio por estes elementos.

Em princípio, todas as peças que antes recebiam nitretação convencional, podem ser tratadas atualmente por nitretação iônica. Ela ganha substancial popularidade em indústria de componentes aeronáuticos, mecânica de alta precisão, mecânica geral, extrusores, matrizes de forjamento a quente, matrizes para injeção de plástico, matrizes de conformação a frio, equipamentos agrícolas, ferramentas, engrenagens, bielas de ferro sinterizado, buchas, válvulas, molas, rolamentos, entre outros(74,95). O tipo de tratamento e as propriedades atingidas são as mais diversas e dependem de sua aplicação. Alguns tratamentos típicos de aços, assim como as propriedades da camada, serão apresentados abaixo para se ter uma melhor idéia das vantagens deste processo. Serão analisados os aços mais comumente utilizados.

**Ferro Fundido e aços carbono** - Quando elementos de liga substitucionais não estão presentes no material, somente uma camada de compostos com uma fase  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_2\text{-}_3(\text{CN})$  seguida de uma zona de difusão consistindo de uma solução sólida de nitrogênio e carbono em Fe ou uma matriz perlítica (para maiores teores de carbono) com carbonitretos é obtida. A camada  $\epsilon$  é microcristalina, muito densa e compacta. Possui boa resistência ao desgaste e é recomendada para aplicações com baixas cargas e grandes áreas de contato. Um exemplo

de aplicação destes aços está em pistões hidráulicos. Para este fim, um aço AISI 1040 é nitretado a 570°C, 70%N<sub>2</sub>-15%H<sub>2</sub>-15%CH<sub>4</sub>, 5 mbar de pressão, durante 8h. Esta condição de tratamento fornece uma camada de aproximadamente 50µm de espessura e 600HV de dureza superficial. A presença do CH<sub>4</sub> é necessária para se evitar a decarbonetação da superfície. Cho e Lee (93) realizaram a nitretação nestes aços para diferentes temperaturas e uma atmosfera de 20% N<sub>2</sub>-80% H<sub>2</sub>. A dureza superficial máxima foi obtida para temperaturas em torno de 480°C e para menores teores de carbono no aço. Quando foi adicionado 0,5% C na atmosfera, observou-se uma maior dureza para todos os aços, quando comparados com aqueles nitretados numa atmosfera sem carbono (93). Uma aplicação da nitretação iônica em ferros fundidos está na confecção de virabrequins. Essas peças são nitretadas durante 20h, a 500°C, em uma mistura de 55%N<sub>2</sub>-45%H<sub>2</sub> e, com isso, obtém-se uma dureza superficial de 700 HV com uma profundidade de camada de aproximadamente 350 µm.

**Aços de Baixa Liga** - Aços contendo elementos de liga em baixa concentração podem ser nitretados para formarem uma combinação de uma zona de difusão e uma camada de compostos. A camada de compostos pode consistir de uma fase ε ou uma fase γ', dependendo do uso. A espessura da zona de difusão é dependente dos elementos de liga presentes no aço. Aços 4340, por exemplo, revenidos em 530°C e nitretados em 480°C, por 65 h, possuem uma dureza superficial em torno de 900 HV, com uma espessura de camada de aproximadamente 500 µm. O mesmo aço agora revenido em e nitretado a 650°C durante 24 h, apresenta uma dureza superficial de aproximadamente 800Hv e espessura de camada de 400 µm. Esses aços assim nitretados são utilizados para esferas de rolamentos, pino de direção, entre outros (96).

**Aços Ferramenta** - Os aços rápidos somente podem ser nitretados com o uso da nitretação por plasma (74). A nitretação convencional pode modificar as propriedades do núcleo destes aços. Uma camada de difusão de até 300µm com uma dureza máxima de 1200 Hv é geralmente obtida. Uma combinação

de fase  $\gamma'$  e zona de difusão é geralmente realizada em aços ferramenta para aumentar sua resistência à abrasão e corrosão. Aços AISI M2, nitretados em 540 °C, 85% $H_2$ -15% $N_2$  e 1h de tratamento, produz uma dureza superficial de aproximadamente 1450 HV e uma espessura de camada da ordem de 60  $\mu m$  (97). Para exemplificar uma combinação de  $\gamma'$  e uma zona de difusão, tem-se o aço AISI H11, utilizado em matrizes para injeção de plástico, nitretado em 530°C, 20% $N_2$ -80% $H_2$ , 3mbar de pressão, durante 3h. Este tratamento produziu uma superfície com dureza de 1200 HV mas com um grau de ductilidade superior à da camada  $\epsilon$ .

**Aços Inoxidáveis** - Aços contendo uma maior quantidade e concentração de elementos formadores de nitretos como Cr, podem ser tratados para obter uma camada de difusão. Uma camada de compostos é normalmente impossível de ser formada devido a baixa temperatura de tratamento e alto teor de Cr (74), que se precipita como CrN, evitando a saturação da matriz. Estes aços são bastante estudados. A dureza típica atingida está em torno de 1200 HV (98-99) com uma espessura de 80  $\mu m$  para uma nitretação numa atmosfera de 20% $N_2$ - 80% $H_2$ , 500°C, durante 8h (98-99).

**Aços Maraging** - Estes aços podem ser nitretados por plasma para aumentar a resistência ao desgaste e fadiga, além de melhorar o coeficiente de atrito. Eles são utilizados em aplicações como moldes para fundição de Al e Zn, matrizes para extrusão à frio, dentre outras. Numa nitretação realizada a 480°C, 20% $N_2$ -80% $H_2$  e uma duração de 2h, obteve-se uma dureza máxima em torno de 1000 HV e uma profundidade de camada na faixa de 70 $\mu m$  (67).

A tabela 3.2 ilustra valores típicos de dureza, de profundidade de camada recomendada e tipo de camada de compostos formada na superfície. Estes resultados estão associados com uma aplicação particular, não significando, portanto, que estes valores não possam ser mudados se uma outra aplicação assim o exigir.

**Tabela 3.2 - Alguns dados típicos da camada nitretada de diversos aços e ferros**

**fundidos**

MATERIAL	DUREZA DO NÚCLEO (Vickers)	DUREZA DA SUPERFÍCIE (Vickers)	ESPESSURA (µm)	
			camada de compostos	camada total
<b>aço carbono</b>				
1010	180	250-400	10 -15	375 - 750
1038	190	250-400	10 -15	375 - 750
1060	200	250-400	10 -15	375 - 750
<b>aços baixa liga</b>				
3310	210	500-700	7,5 - 10	300 - 375
4140	300	550-650	5 - 7,5	375 - 625
5132	300	500-600	5 - 7,5	375 - 625
<b>aço p/ trab. quente</b>				
H13	407	900-1150	2,5 - 5	250 - 375
H21	450	900-1150	5 - 7,5	250 - 500
<b>aço p/ trab. a frio</b>				
D2	646	950-1200		125 - 250
D3	513	850-1100		75 - 175
<b>aço rápido</b>				
M2	820	900-1200		25 - 100
<b>aço inoxidável</b>				
304	180	950-1200		75 - 125
420	290	900-1100		125 - 250
<b>ferro fundido</b>				
cinzento	260	350-400	10 - 15	125
nodular	260	400-600	10 - 15	125 - 250

#### 4. NITRETOS, CARBONETOS E CARBONITRETOS EM AÇOS

O entendimento do mecanismo de endurecimento superficial de aços passa pelo conhecimento das formas alotrópicas do ferro, da solubilidade de elementos substitucionais e intersticiais no mesmo e a formação de carbonetos, nitretos e carbonitretos com diferentes morfologias. O ferro puro possui uma estrutura ccc (ferro  $\alpha$  - ferrita) que permanece estável até  $910^{\circ}\text{C}$ , quando então se transforma numa estrutura cfc (ferro  $\gamma$  - austenita) e assim permanece até transformar-se novamente numa estrutura ccc, a uma temperatura de  $1390^{\circ}\text{C}$ , denominada de ferro  $\delta$  (100).

Os maiores interstícios na ferrita são aqueles existentes entre dois átomos de aresta e dois átomos centrais da célula unitária, formando assim um tetraedro, como é mostrado na figura 4.1a. As outras posições intersticiais se encontram nos centros das faces e das arestas e têm os átomos de ferro formando um octaedro em volta destas posições, como é mostrado na figura 4.1b.

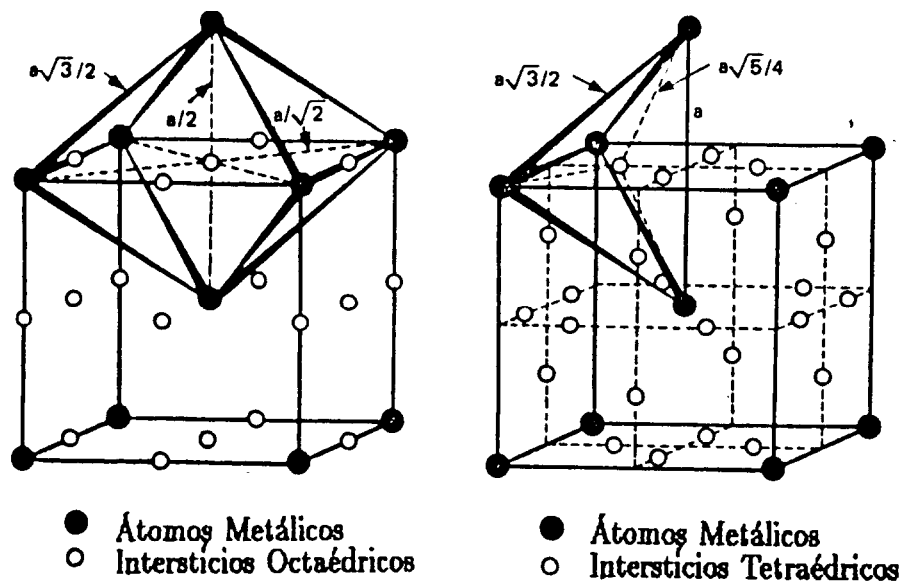
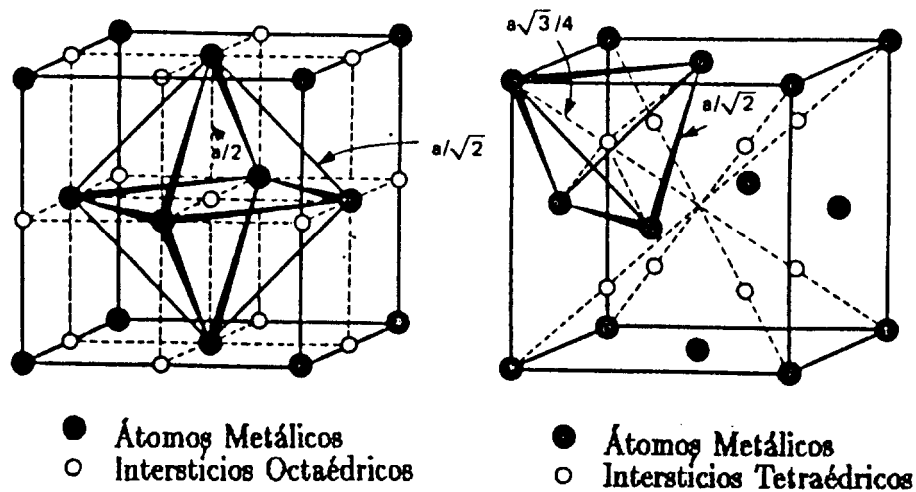


Figura 4.1 - Sítios intersticiais da ferrita. (a) Interstício tetraedral. (b) Interstícios Octaedrais (100).



Embora o interstício tetraedral, na estrutura ccc da ferrita, permita acomodação de esferas com maior raio, os interstícios octaedrais são energeticamente mais favoráveis porque apenas dois átomos vizinhos de ferro são deslocados para a introdução de átomos intersticiais nestes sítios, enquanto nos interstícios tetraedrais é necessário o movimento de quatro átomos.

A estrutura cfc (austenita), embora mais compacta que a estrutura ccc, possui sítios octaedrais maiores que aqueles da estrutura ferrítica. Estes sítios estão no centro do cubo e no centro das arestas, para a estrutura cfc, enquanto que para a estrutura ccc estão no centro das faces das arestas e no centro das arestas. A figura 4.2 mostra os sítios octaedrais e tetraedrais para a estrutura cfc.



**Figura 4.2 - Sítios intersticiais da austenita**

Os tamanhos atômicos do carbono e do nitrogênio são suficientemente pequenos, relativos ao ferro, para permitirem que esses elementos entrem na rede do ferro  $\alpha$  e ferro  $\gamma$  como solutos intersticiais. Para o carbono e nitrogênio, os raios atômicos são 0,77 e 0,72Å, respectivamente. Comparado com o raio atômico do ferro que é 1,28 Å e, observando a tabela 4.1, vê-se que a solubilidade do carbono e nitrogênio deve ser maior na austenita que na ferrita pelo fato do sítio octaedral na austenita ser maior (101).

**Tabela 4.1.- Tamanho das maiores esferas que podem ser alojadas nos interstícios de estruturas ccc e cfc sem distorcê-las. “r” é o raio atômico do Fe.**

<b>Estrutura</b>	<b>Sítios</b>	<b>Raio relativo da esfera</b>	<b>Raio da esfera (Å)</b>
ccc	Tetraedrais	0,29r	0,37
ccc	Octaedrais	0,15r	0,19
cfc	Tetraedrais	0,23r	0,28
cfc	Octaedrais	0,41r	0,51

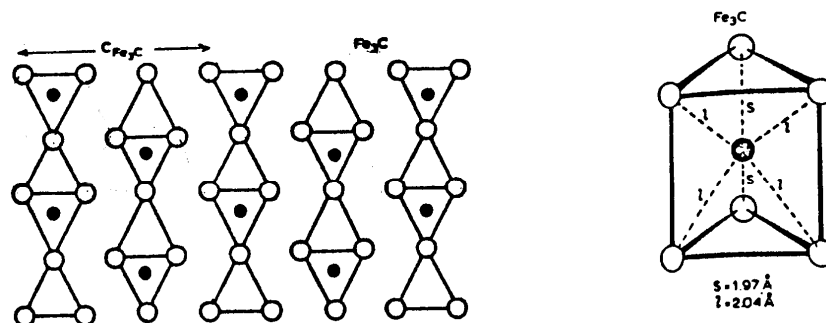
As semelhanças entre o carbono e o nitrogênio e entre os carbonetos e nitretos são bem conhecidas mas, comparado ao carbono, o papel do nitrogênio nos aços tem sido desprezado nas pesquisas e muito pouco se sabe sobre a estrutura cristalina, nucleação, crescimento e morfologia de precipitados em sistemas contendo nitrogênio e carbono. A introdução de elementos intersticiais numa rede, sem ao mesmo tempo introduzir outros elementos intersticiais é muito difícil (102). Muitas fases designadas como carbonetos ou nitretos são agora reconhecidas como oxi-nitretos, oxi-carbonetos ou oxi-carbonitretos e traços de oxigênio podem muitas vezes estabilizar uma estrutura, tornando instável uma outra.

A metodologia seguida neste capítulo para um melhor entendimento da formação desses nitretos, carbonetos e/ou carbonitretos será através do estudo separado dos sistemas Fe-C, Fe-N e do sistema ternário Fe-C-N. Em seguida será analisada a influência de alguns elementos de liga nesses sistemas, particularmente a influência do cromo. Finalmente, será discutida a formação de camadas endurecidas em aços, durante um tratamento termoquímico.

#### **4.1. Sistema Ferro - Carbono**

Sob condições de equilíbrio termodinâmico real, as fases encontradas nas ligas Fe-C puras, são soluções sólidas de carbono em ferro -  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , juntamente com grafita

pura, a qual está presente quando os limites de solubilidade são ultrapassados. Ao lado deste sistema estável, a estrutura das ligas de ferro fica complicada devido à existência de diversos carbonetos de ferro metaestáveis. Destes, a cementita,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , é a mais estável. Ela permanece sem modificação por períodos quase ilimitados para temperaturas próximas da ambiente. Outros carbonetos menos estáveis são precipitados, algumas vezes, nas transformações de revenimentos de aços temperados. A cementita,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , é ortorrômbica, com  $a = 4,514 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,080 \text{ \AA}$  e  $c = 6,734 \text{ \AA}$ . Parte do ferro na cementita pode ser substituído por alguns elementos descritos posteriormente. Os átomos de ferro na cementita estão dispostos segundo uma estrutura que pode ser considerada como uma forma distorcida de uma estrutura hexagonal compacta. O ambiente do carbono, nessa estrutura, é um prisma triangular de átomos de ferro e estes prismas são ligados através das arestas e dos vértices como mostrado na figura 4.3, com empilhamento perpendicular ao eixo C.



**Figura 4.3 - Estrutura ortorrômbica do  $\text{Fe}_3\text{C}$ . (a) Arranjos dos prismas triangulares. (b) Poliedro de coordenação do ferro nesta estrutura**

O carboneto  $\chi$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , possui uma estrutura monoclinica com células unitárias contendo  $\text{Fe}_{20}\text{C}_8$ . Este carboneto é isomorfo com o  $\text{Mn}_{20}\text{C}_8$ , com o qual forma uma série completa de soluções sólidas. Existe muita semelhança entre esta estrutura e a da cementita. A vizinhança do carbono é a mesma, mas os prismas são ligados de forma a gerar uma estrutura monoclinica. O carbeto  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  foi encontrado na síntese do diamante à altas pressões. Possui uma estrutura semelhante à do  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  e a vizinhança do carbono também é feita por prismas triangulares de átomos de ferro. Finalmente o

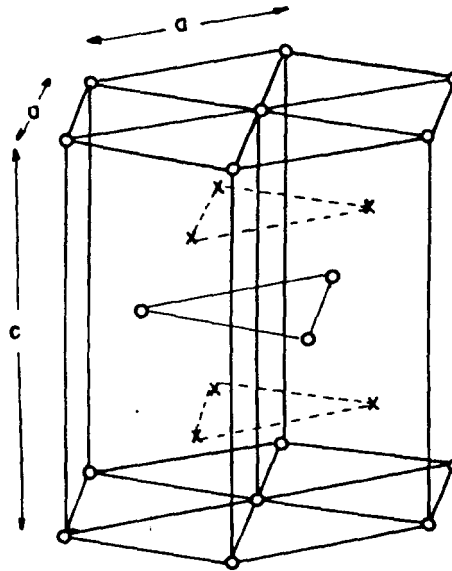
carboneto -  $\epsilon$ ,  $\text{Fe}_x\text{C}$ , que possui um arranjo hexagonal compacto. Uma vez que não existe nenhuma mudança estrutural na substituição de até 50% de átomos de nitrogênio no nitreto -  $\epsilon$  pelo carbono, assume-se que estas fases sejam isomorfas, embora a composição exata do carboneto permaneça desconhecida. De considerações a respeito do volume atômico por átomo de ferro no carboneto -  $\epsilon$  e outras ligas intersticiais, Ruhl e Cohen (103) estimaram essa composição como sendo  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ , entretanto esta estimativa é muito sensível às dimensões da célula unitária. O poliedro de coordenação do átomo de carbono nesse carboneto é o de um octaedro de átomos metálicos.

#### 4.2. Sistema Ferro - Nitrogênio

Assim como o sistema Fe-C, as relações de equilíbrio neste sistema são complicadas pela existência de compostos metaestáveis. A principal característica dessas ligas é a existência de um extenso campo de uma fase  $\epsilon$ , na qual os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta com os átomos de nitrogênio nos sítios octaedrais. Isto pode ser considerada uma solução sólida do nitrogênio numa forma hexagonal compacta,  $\epsilon$ , do ferro. Esta forma se destaca pela existência de numerosas estruturas ordenadas nas quais os átomos de nitrogênio guardam entre si a máxima distância possível (102).

Com 25% de átomos de nitrogênio ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ), a estrutura é a da figura 4.4. Os átomos de nitrogênio podem ser imaginados como ocupando duas camadas A e B, perpendiculares ao eixo C, com uma distância interplanar de  $C/2$ . O arranjo é tal que nenhum átomo de nitrogênio numa camada A (ou B) situa-se verticalmente acima do outro na camada B (ou A) adjacente, de forma a manter-se tão distante quanto possível. Quando a proporção de nitrogênio for reduzida, as ligas mostram a notável característica de que um grupo de camadas (por exemplo, camada A) se mantêm completamente preenchidas, enquanto que os átomos de nitrogênio são extraídos da camada B (101). Com uma composição de 20% de átomos de nitrogênio, há uma transição, para temperaturas inferiores a  $680^\circ\text{C}$  (59), para a fase  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Esta fase possui uma faixa de homogeneidade limitada. O arranjo estrutural é cfc, como é mostrado na figura 4.5, onde o nitrogênio ocupa o centro do cubo. Este arranjo é semelhante a austenita com o

nitrogênio, sendo que os átomos de nitrogênio ocupam 1/4 do número dos sítios octaedrais.



**Figura 4.4 - Estrutura cristalina da fase  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ .**

Agora caminhando para teores maiores de nitrogênio, encontram-se outros arranjos ordenados. A fase  $\epsilon$  estende-se quase até a composição  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Para esta composição, os átomos de nitrogênio adicionais ocupam planos alternados, de modo que o plano  $C/4$  é mais compacto que o plano  $3C/4$ . Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  variam com a concentração de acordo com a curva dada pela figura 4.6.

Para concentrações de nitrogênio entre 33,3 e 33,9% atômico, ocorre uma transição de fase de  $\epsilon$  para  $\xi$ . Segundo Jack (102), a fase  $\epsilon$  não contém o nitreto  $\text{Fe}_2\text{N}$ , e a transição ocorre no momento em que a estequiometria é atingida. Estruturalmente, esses nitretos são quase idênticos, embora a fase  $\xi$  seja ortorrômbica ( $a = 2,76$ ;  $b = 4,82$ ;  $c = 4,42 \text{ \AA}$ ). Na fase  $\epsilon$ , os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal modo que, em planos sucessivos,  $1/3$  e  $2/3$  dos sítios estejam ocupados, respectivamente. Na fase  $\xi$ , metade dos interstícios em cada plano estão ocupados de uma maneira tal que os sítios acima e abaixo permanecem vazios. A transição é do tipo ordem-desordem, e

ocorre pelo movimento dos átomos de N para os sítios acima ou abaixo que estejam vazios. Além destas três fases distintas, uma quarta fase ocorre devido ao envelhecimento da martensita Fe-N a 120°C. A precipitação resulta na fase  $\alpha''$  -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , na qual os intersticiais estão completamente ordenados. Uma análise de raio-x (104) mostrou que a célula unitária é constituída de oito células de estruturas tcc, como é mostrado na figura 4.7.

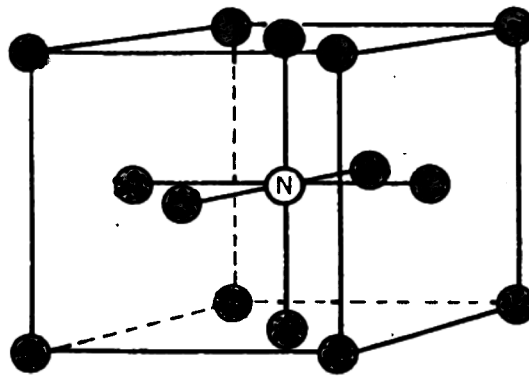


Figura 4.5 - Arranjo estrutural da fase  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ , mostrando o átomo de nitrogênio ocupando o centro do cubo.

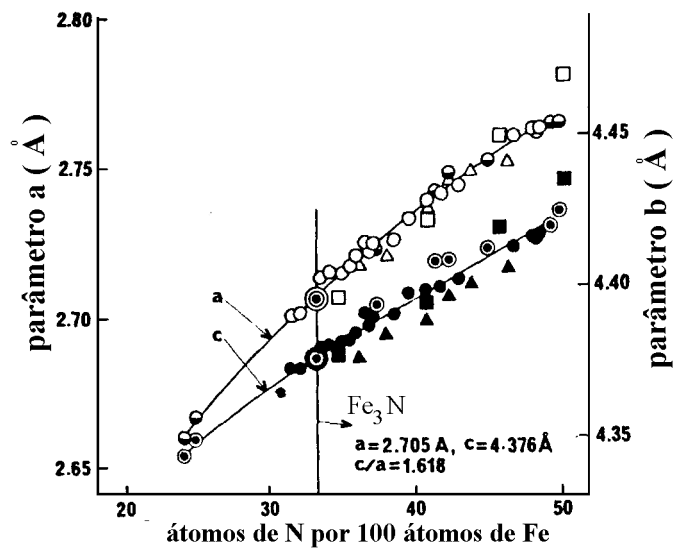
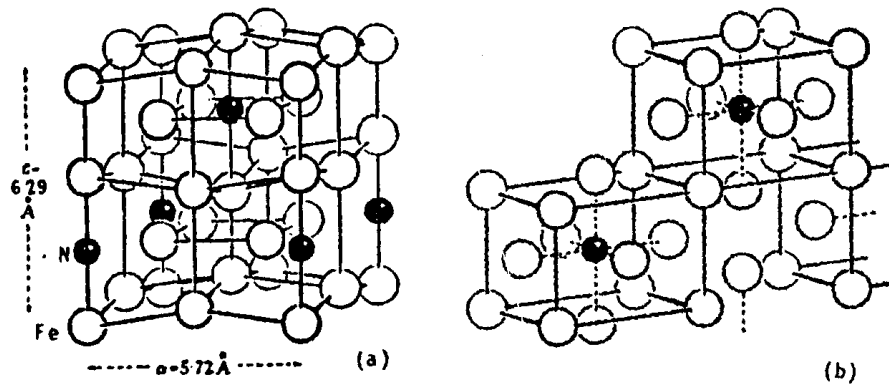


Figura 4.6 - Variação dos parâmetros de rede a e c com a concentração de nitrogênio, na fase  $\epsilon$ .



**Figura 4.7 - (a) Estrutura cristalina da fase  $\alpha'$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , transitória da martensita, durante o envelhecimento a  $120^\circ\text{C}$ . (b) Idem, vista como uma estrutura cfc distorcida.**

É fácil ver que a estrutura apresentada também pode ser considerada como uma estrutura cfc distorcida. Visto que o nitreto  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$  possui uma estrutura cfc, conclui-se que  $\alpha''$  -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  é uma transição entre a martensita e  $\gamma'$ . Assim, no primeiro estágio do envelhecimento, ocorre o ordenamento por difusão intersticial e, em seguida, os átomos de N passam a ocupar os sítios vazios nas células cfc, formando-se o  $\text{Fe}_4\text{N}$ . As decomposições das martensitas Fe-N e Fe-C são, portanto, inteiramente análogas. Um quadro sumário de todas as fases do sistema Fe-N é apresentado na tabela 4.2.

**Tabela 4.2 - Sumário das fases presentes no sistema Fe-N (102).**

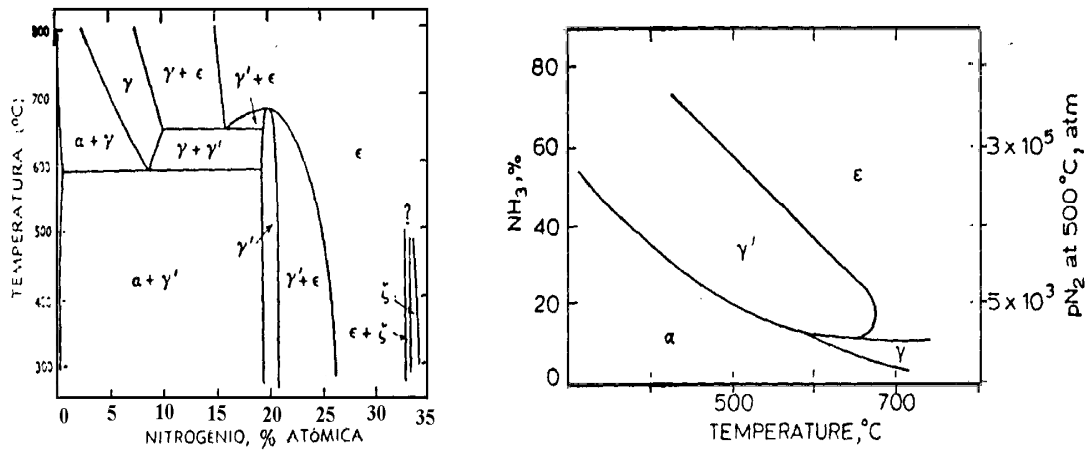
Fase	formula	% - peso de N	% - atom. de N	rede de Bravais
Ferrita ( $\alpha$ )	Fe	0,10	0,40	ccc
Austenita ( $\gamma$ )	Fe	2,80	11	cfc
Martensita ( $\alpha'$ )	Fe	2,6	10	bct
$\alpha''$	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	3,0	11,1	bct
$\gamma'$	$\text{Fe}_4\text{N}$	5,9	20	cúbica
$\epsilon$	$\text{Fe}_{2+x}\text{N}_{1-x}$	4,5 - 11,0	18 - 32	hexagonal
$\xi$	$\text{Fe}_2\text{N}$	11,14	33,3	ortorrômbica

### 4.3. Diagrama de fase Fe-C-N

O estudo do sistema Fe-C-N é de grande importância no entendimento e controle dos processos de cementação, nitretação e carbonitretação de aços. Nos últimos anos, vários trabalhos foram publicados com o intuito de analisar e discutir diferentes fases existentes nos aços submetidos aos mais variados tipos de tratamentos (105 - 108). Na cementação de nitretos  $\epsilon$  e  $\xi$ , estruturas isomorfas de carbonitretos foram observadas (109). Também na nitretação de carbonetos de ferro, essas mesmas estruturas foram observadas. Jack (102) observou que a reação a 450°C de CO com nitretos  $\epsilon$ , pertencentes à faixa de 31 - 33% at. de N, provoca a substituição progressiva do N pelo C, quando o tempo de cementação varia de 35 min. a 47h. Até aproximadamente 9h, o produto da reação é o carbonitreto  $\xi$  ( 35% at(N+C)), com os mesmos parâmetros de rede do nitreto  $\xi$ . Entre 25 e 40h de cementação, o produto final é uma mistura do carbonitreto  $\epsilon$  com o carboneto  $\chi$  ( 30,4 - 32,3% at.C). A partir daí, o carbonitreto praticamente desaparece. Para temperaturas superiores a 450°C, não se observa qualquer carbonitreto no produto final. Reação a 450°C, durante 10h de NH<sub>3</sub> com uma mistura de cementita e carboneto  $\chi$ , provoca a substituição do C pelo N, com a formação de carbonitretos  $\epsilon$  ( 33% at. de (C + N)), com os mesmos parâmetros de rede dos nitretos  $\epsilon$ . Recozimento em temperaturas da ordem de 350°C, transforma o carbonitreto  $\xi$  em  $\epsilon$ , o qual é instável a 450°C, transformando-se em nitretos  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  e carbonetos  $\theta$  e  $\chi$ , dependendo das concentrações de C e N.

A figura 4.8a mostra o diagrama de fase, geralmente aceito, do sistema Fe-N. Este não é um diagrama de equilíbrio para uma dada pressão, mas mostra os limites de composição aproximados das fases que resultam pela ação da amônia sobre o ferro, como mostrado na figura 4.8b.





**Figura 4.8 - (a) Diagrama de fase Fe-N. (b) Fases presentes no ferro, pela ação da amônia ou nitrogênio, para diferentes temperaturas de tratamento.**

Estes diagramas Fe-N, juntamente com o diagrama Fe-C, foram tomados como base por Hong & Hillert (106) para construir um diagrama ternário, mais amplo que os existentes, tanto na faixa de temperaturas como também na faixa de composição. Estes autores apresentaram uma descrição completa de todas as fases no sistema Fe-C-N, considerando praticamente todos os dados experimentais disponíveis desse sistema. Desses dados, diagramas ternários para a faixa de temperatura entre 500 e 700°C foram elaborados. A figura 4.9 mostra um corte isotérmico do diagrama ternário Fe-C-N, para 500°C. Para as demais temperaturas, o diagrama é modificado para faixas de baixas concentrações de N e C (0 - 12% at. de (N + C)). Em 550°C, um equilíbrio de duas fases  $\alpha + \epsilon$  existe, indicando uma transformação cementita +  $\gamma' \rightarrow \alpha + \epsilon$ . Para temperaturas superiores a 550°C, outras transformações existem, mas sua discussão não é necessária para o propósito desse trabalho.

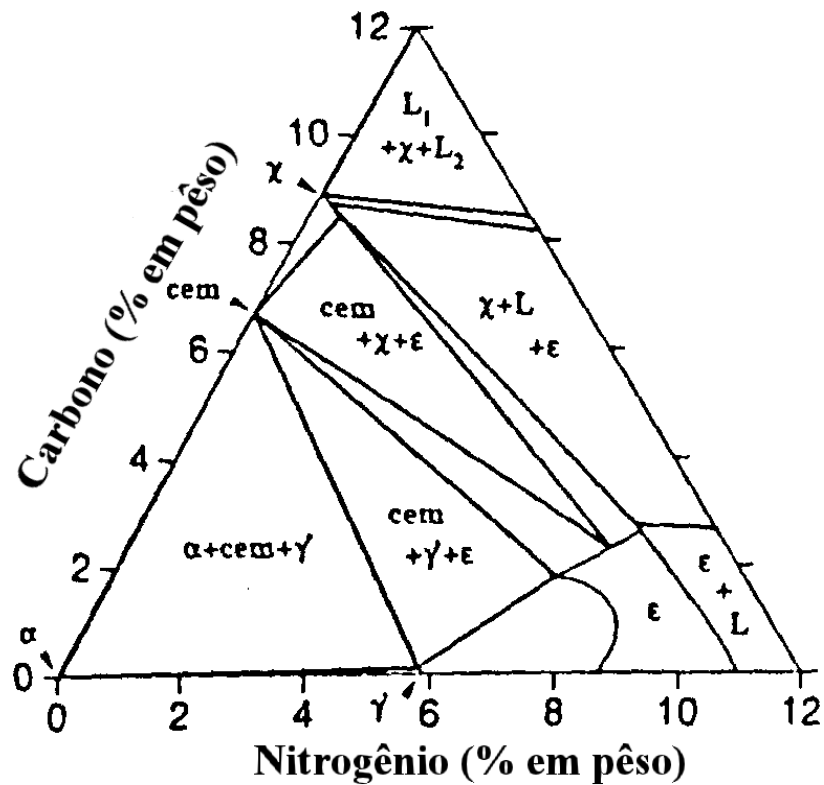


Figura 4.9 - Corte isotérmico a 500° C do Diagrama de fase Fe-C-N (106)

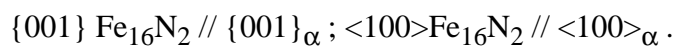
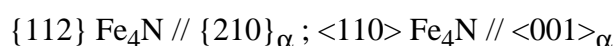
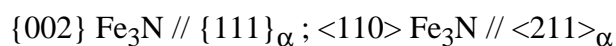
## 5. NITRETAÇÃO DE AÇOS

Na indústria é utilizada uma multiplicidade de tratamentos termoquímicos que se diferenciam pelos elementos que se difundem, pelo tipo e composição do meio externo, pelos processos químicos, pelas técnicas de execução e outras características (110). Dependendo do estado de agregação do meio externo no qual introduz-se a peça a ser tratada, diferenciam-se os tratamentos termoquímicos em meio sólido, líquido, gasoso e plasma.

Na nitretação em meio líquido, os átomos do elemento difusor na peça formam-se como resultado de reações químicas no sal fundido ( NaCN, por exemplo), enquanto em meio gasoso, o elemento difusor forma-se como resultado das reações de dissociação (  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}$  (dissolvido) +  $(3/2) \text{H}_2$ , por exemplo). Para um meio plasma, este mecanismo ainda não é bem conhecido, como discutido em capítulos anteriores.

Sabe-se entretanto, que o hidrogênio possui um efeito catalisador para formação de nitretos mais ricos que numa atmosfera de nitrogênio puro.

O meio gasoso ou plasmático e a fase gasosa ativa, que se formam com o aquecimento da peça no meio sólido, servem, nos processos industriais, como os fornecedores dos elementos dos átomos que enriquecem as camadas superficiais das peças. Ujihira & Handa (111) determinaram, por espectroscopia Mössbauer, os nitretos formados na superfície de um aço carbono (0,5% C), quando nitretado por três processos diferentes. No primeiro a amostra foi colocada num fluxo de amônia e aquecida a 793K, durante 30h. No segundo a amostra foi colocada em banho de sais de cianetos de potássio e nitretada durante 7h. E no último processo a amostra foi nitretada ionicamente numa mistura de 40%N<sub>2</sub> + 60%H<sub>2</sub> durante 4h em 793K. Para o primeiro processo, eles encontraram 4 camadas superficiais distintas. A camada superior foi identificada como ε - Fe<sub>2</sub>N (paramagnética), seguida de uma fase Fe<sub>3+x</sub>N ( 0 ≤ x ≤ 1 ) com estrutura distorcida e uma fase Fe<sub>4</sub>N também distorcida e finalmente, uma camada com fase Fe<sub>4</sub>N. No aço nitretado em banho de sais, a análise sugere a existência de duas fases. Na camada superior, uma fase ε - Fe<sub>3</sub>(C,N) seguida de um decréscimo gradual de nitrogênio até a fase Fe<sub>4</sub>N. Para o aço nitretado ionicamente, foi identificada uma fase denominada de γ<sub>1</sub> 'Fe<sub>4</sub>N com domínios magnéticos orientados ao acaso, seguida de uma fase γ<sub>2</sub>' - Fe<sub>4</sub>N com domínios orientados paralelos à superfície. Inokuti et alii (112) observaram que, em ferro nitretado numa atmosfera de 90%NH<sub>3</sub> +10% H<sub>2</sub> entre 350 e 700°C, o precipitado Fe<sub>3</sub>N forma somente na superfície de grãos {111}<sub>α</sub> ou próximo dessa direção e cresce na direção <112><sub>α</sub>. A fase Fe<sub>4</sub>N forma preferencialmente em {210}<sub>α</sub> e cresce na direção <100><sub>α</sub> e <210><sub>α</sub>. Finalmente, a fase Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> , que forma preferencialmente em grãos {100}<sub>α</sub> e cresce na direção <100><sub>α</sub>. As relações de coerência para estas fases são portanto as seguintes :



A microestrutura de ferro puro nitretado ionicamente foi observado por Fegzhao

Li et alii (113). Eles nitretaram amostras de ferro em amônia e numa mistura  $N_2 - 90\%H_2$ , e observaram por MET. Os resultados mostraram que os átomos de nitrogênio distribuem-se ordenadamente nos nitretos  $\gamma' - Fe_4N$  e  $\epsilon - Fe_{2,3}N$ . Eles observaram também que existem muitas discordâncias, deformações e falhas de empilhamento na fase  $\gamma' - Fe_4N$  devido, provavelmente, ao bombardeamento iônico.

Quando são adicionados ao aço elementos substitucionais formadores de nitretos como o Cr, Al, V, Mo e Ti, o mecanismo de formação de nitretos é diferente daquele que ocorre em aços carbono ou ferro. Segundo Jack (114), podem ocorrer três efeitos dependentes da temperatura. Para temperaturas altas, ou seja, em temperaturas onde o soluto substitucional move apreciavelmente, comparado com a difusão do nitrogênio, o nitreto particular que é precipitado depende da concentração do elemento de liga e pode ser predito das propriedades termodinâmicas do sistema. Em temperaturas muito baixas, menores que  $350^\circ C$ , o efeito dos elementos substitucionais, embora tendo uma difusão desprezível frente aos elementos intersticiais, é importante porque aumentam ou diminuem o coeficiente de atividade do nitrogênio. Elementos como o manganês e molibdênio, que decrescem o coeficiente de atividade, aumentam a solubilidade de nitrogênio em ferro e também o tamanho dos precipitados durante o envelhecimento (115). Nestas condições de baixa temperatura, apenas os nitretos  $\alpha''$  e  $\gamma'$  se precipitam da solução sólida supersaturada. Provavelmente o mais importante aspecto desta análise está em temperaturas intermediárias (entre  $350 - 650^\circ C$ ), quando os átomos substitucionais movem-se de algumas distâncias atômicas enquanto o nitrogênio move vários milímetros. Nestas circunstâncias, um novo tipo de zonas de Guinier - Preston entre o soluto substitucional e intersticial é formada. Mortimer et alii estudaram a precipitação de nitretos durante a nitretação gasosa de diferentes ligas Fe-Cr e em diferentes temperaturas de tratamento (116). Todos os resultados da nitretação mostram que o nitreto particular, formado para o sistema Fe-Cr-N e faixas de temperaturas entre  $500$  e  $1000^\circ C$ , dependem da concentração de cromo. Com menos que 20% em peso de Cr, a fase estável é CrN; com mais que esta concentração,  $Cr_2N$  é sempre formado em altas temperaturas e CrN em baixas temperaturas. Nitretação prolongada de ligas contendo mais que 5% Cr, em temperaturas abaixo de  $600^\circ C$ , produz uma transformação, a partir dos contornos de grãos, que aumenta continuamente até que toda a matriz seja

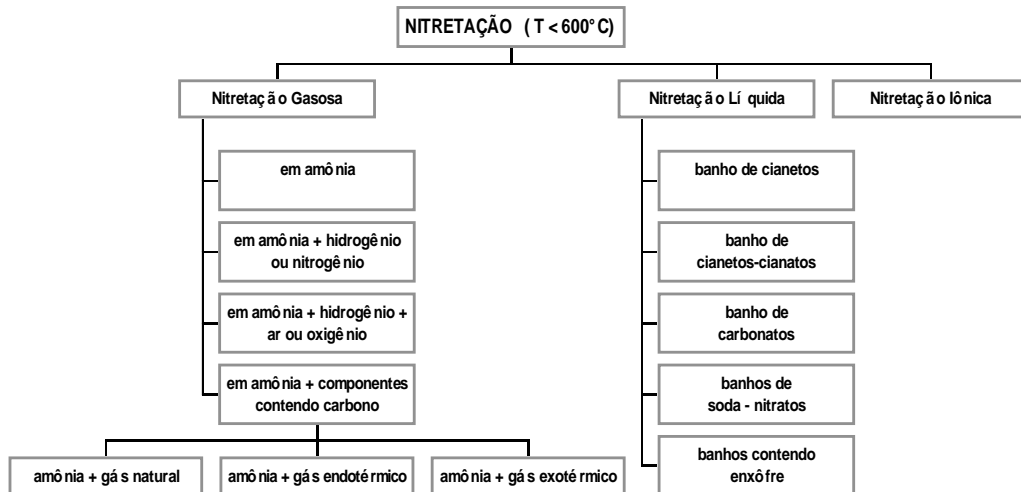
transformada. Áreas não transformadas retêm uma maior dureza (1000 Hv) que as áreas transformadas (600 - 700Hv). Os precipitados foram identificados como CrN por difração de raios-X e difração de elétrons. Sua morfologia é idêntica a outra observada por Berry et al (117) de crescimento fibroso de carbonetos de elementos de liga durante a transformação isotérmica da austenita Fe-Mo-C para Mo<sub>2</sub>C e ferrita. Entretanto, este crescimento fibroso em temperaturas tão baixas como 475°C sugere que a formação da austenita não é um pré-requisito para tais transformações. Este processo é mais adequadamente justificado como a conversão da dispersão fina de CrN, um estado com alta energia interfacial, para um agregado de grandes agulhas de CrN numa matriz ferrítica. O força motriz para a transformação é, portanto, a redução na energia interfacial. Em todas as ligas estudadas, os precipitados CrN nos planos {100}<sub>α</sub> dão o mesmo quadro de difração e eles são indexados como cfc com uma relação de Baker - Nutting :



## 6. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE NITRETAÇÃO DE AÇOS

Embora a primeira patente para nitretação de aços tenha sido registrada em 1913, por Adolph Machlet, o processo tornou-se comercialmente viável somente após o trabalho publicado por Adolph Fry em 1929 (118). Este trabalho tratou do desenvolvimento de aços especiais, contendo alumínio, os quais aumentavam consideravelmente a dureza da camada nitretada, conhecidos atualmente pelo nome de “nitralloy”. Além destes resultados, ele também sugeriu alguns trabalhos de caráter básico e também forneceu inúmeros resultados de pesquisas relacionadas com a teoria da dureza aplicadas na nitretação. Os materiais disponíveis até aquela época (1913 - 1929), quando expostos a uma atmosfera de amônia, embora produzisse uma camada muito dura, ela era apenas superficial tendo assim, uma aplicação muito limitada (119). Após o surgimento destes aços começaram a surgir inúmeras patentes relacionadas com processos para nitretação de aços. A figura 6.1 apresenta um diagrama mostrando os

principais processos existentes, até o momento, para nitretação de aços em temperaturas inferiores a 600° C.



**Figura 6.1. Processos de nitretação comercialmente popular (16).**

Todos estes processos possuem em comum a criação de nitrogênio atômico necessário para a formação da camada nitretada, mudando apenas o meio saturante (16). De um modo geral, o processo de nitretação consiste de três etapas. A primeira etapa é a formação do nitrogênio atômico como resultado das diversas reações químicas (110), a segunda etapa é a adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça e a terceira é a difusão dos átomos adsorvidos desde a superfície para o interior da peça. A figura 6.2 ilustra muito bem estas etapas (120). Em relação ao estado molecular do gás pode-se distinguir, termodinamicamente, dois tipos de sistemas. Quando a absorção é exotérmica ou endotérmica. Em qualquer dos tipos de sistema o gás na forma atômica, dissociado, estará sempre a níveis energéticos acima do estado absorvido.

No caso particular da nitretação, a entalpia para primeira etapa é  $\Delta H_D$ . Na etapa de adsorção tem-se a adsorção física e química, representada na figura pelas energias de ativação  $Q_q$  - adsorção química;  $Q'_q$  - adsorção química para física, ou recombinação e  $Q_a$  - absorção. Para a terceira etapa tem-se a energia de ativação para penetração através da superfície ( $Q_s$ ) e a energia para difusão intersticial ( $Q_D$ ). Normalmente a segunda etapa ocorre muito mais rapidamente que a terceira etapa, sendo esta o termo

dominante. Como a difusão do gás no metal depende da concentração dele, conclui-se que dependendo da eficiência do meio saturante na nitretação, maior ou menor será a taxa de penetração.

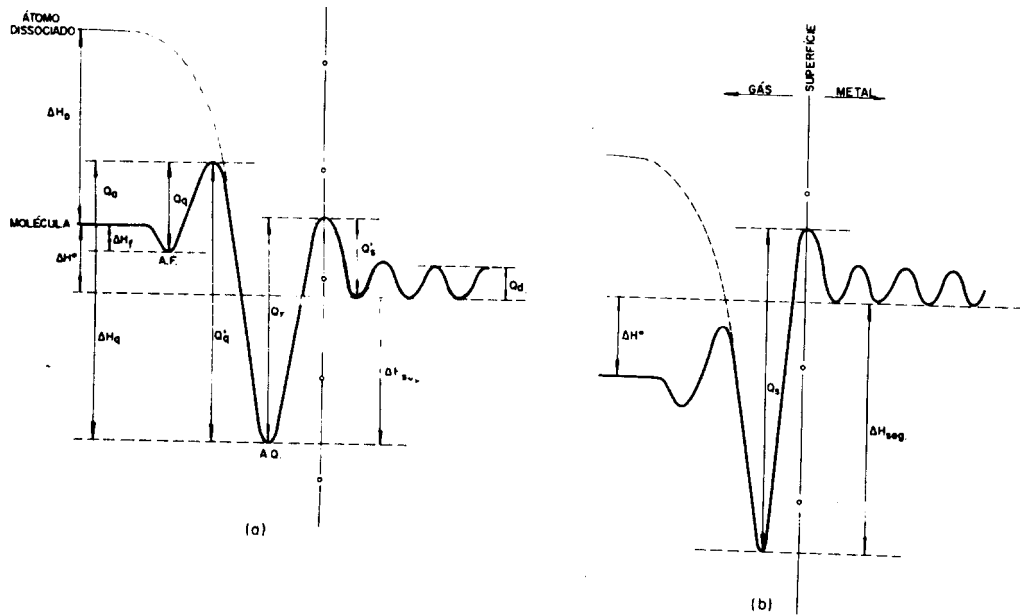
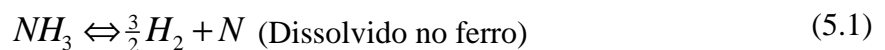


Figura 6.2 - Diagrama de energia para a reação metal - gás

## 6.1. Nitretação gasosa

### 6.1.1. Nitretação em amônia

Neste processo, a nitretação é realizada numa atmosfera de amônia numa temperatura entre 500 e 565°C. A amônia, nestas condições, dissocia-se parcialmente na superfície da peça liberando assim o nitrogênio nascente, de acordo com a equação 5. 1.



O processo é controlado medindo o fluxo de amônia e determinando a

porcentagem de dissociação. A porcentagem de dissociação aumenta através do aumento da temperatura ou diminuindo o fluxo de amônia. Tipicamente o processo é conduzido numa condição tal que a dissociação de amônia esteja entre 15 e 30% (121). Este processo produz uma camada frágil, rica em nitrogênio, conhecida como camada branca, seguida de uma zona de difusão. Uma alternativa deste processo é o processo Floe, o qual consiste de uma nitretação em dois estágios. Ela é realizada com a finalidade de minimizar a camada branca. Consiste em nitretar a peça inicialmente em 525°C, com 20% de dissociação de amônia, durante 5 - 8 h, seguido de uma outra etapa em 550°C com uma dissociação de amônia entre 80 e 85%. Este segundo estágio serve como um ciclo de difusão com a superfície tendo uma alta concentração de nitrogênio.

### **6.1.2. Processos Modificados**

Foi observado que o uso de adições de outros elementos à mistura gasosa muda, apreciavelmente, a composição da superfície nitretada e a cinética de nitretação. Adições de oxigênio, vapor d'água e ar na atmosfera do forno acelera o processo de nitretação (16). Foi observado (122) que a espessura da camada de compostos de um aço nitretado numa mistura de 50% NH<sub>3</sub> / 50% CH<sub>4</sub>, varia com a adição de oxigênio. Para adições entre 0,5 e 2% de oxigênio, a camada variou de 10 - 15 μm de espessura, para um tratamento de duas horas. Rogalski et al (123) observaram que a adição de 5% de H<sub>2</sub>O numa atmosfera de amônia, aumenta a espessura da camada nitretada quando aplicada a aços rápidos. Embora a adição de oxigênio aumente a cinética da nitretação, a sua dureza diminui sistematicamente. Ainda para aços rápidos, observou-se que a dureza diminui de 1300 Hv (nitretado em amônia), para 900 Hv (oxinitretado em 75% H<sub>2</sub>O + 25% NH<sub>3</sub>). Também foi observado (121) que a passivação de aços contendo Cr pode ser eliminada através da adição de cloro e seus compostos, na atmosfera do forno. A ação positiva do cloro na nitretação destes aços não é devido a quebra do filme óxido mas, principalmente, devido a um acréscimo na energia dos elementos interagentes, que levam a um aumento na emissão eletrônica da superfície tratada e um maior número de íons negativos de amônia na zona de adsorção. Outras modificações da mistura gasosa também pode ser feita introduzindo gás natural, gás endotérmico ou gás exotérmico à



amônia. O gás endotérmico adicionado é o propano e o processo que faz uso do mesmo é conhecido como Nitemper, desenvolvido pela Ipsen Company (U.S.A), em 1970. Ele consiste de uma mistura de 50% de  $\text{NH}_3$  e 50% de propano. Algumas alternativas deste processo é encontrado em outros países como a Alemanha onde ele é denominado de “Nkotriding” e no Japão onde é denominado de “Naitemper” (16). Outro processo igualmente conhecido é o “Nitroc” desenvolvido na Alemanha. Este processo utiliza gás exotérmico não purificado como meio carbonitretante, para aumentar a formação de carbonitreto  $\epsilon$ . O nível de amônia utilizada é geralmente 50% do fluxo do gás exotérmico (122).

## **6.2. NITRETAÇÃO LÍQUIDA**

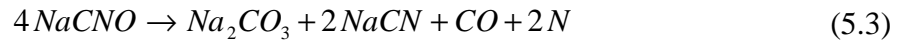
Esta técnica emprega a mesma faixa de temperatura que a nitretação gasosa, isto é, entre 500 e 570°C. Assim como na cementação líquida, o meio nitretante é constituído de sais de cianetos fundidos. Porém, ao contrário da cementação, ela é realizada em abaixo da temperaturas de transformação do aço a ser tratado. Além disso, a nitretação líquida adiciona mais nitrogênio e menos carbono ao aço. Em geral, o uso da nitretação líquida e nitretação gasosa são semelhantes entretanto, em aplicações onde se requer profundidades de camadas mais duras, a nitretação gasosa é preferida. Em casos onde se deseja nitretar aços carbono com uma boa camada de compostos, utiliza-se a nitretação líquida (121).

### **6.2.1. Nitretação em Banho de Sais Fundidos**

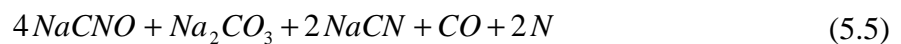
A distinção precisa entre os vários métodos que utilizam sais fundidos é muito difícil devido ao grande número de patentes. No entanto, todos os processos são oriundos, basicamente, de duas patentes inglesas, comercialmente conhecidas por “Tufftride” e por “Sulfinuz” (15). Em ambos, as amostras são pré - aquecidas entre 350 e 400°C, e depois carbonitretadas a 570°C. Os processos se desenvolvem através de uma reação de oxidação e de uma reação catalítica. No método “Tufftride”, tem-se a oxidação do cianeto de sódio, transformando-se em cianato, conforme a reação :



A reação catalítica ocorre quando o cianato entra em contato com a superfície do aço, produzindo o seguinte resultado :



No método “Sulfinuz”, as reações são :



A função do enxofre ou cloro neste último, é acelerar a formação do cianato. Um banho típico é composto de 60 a 70% ( em peso) de sais de sódio ( NaCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCNO) e 40 a 30% de sais de potássio ( KCN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCNO e KCl ) operando em torno de 570 °C. Este banho deve ser envelhecido por 12 h, numa temperatura entre 570 a 590°C, antes de sua utilização. Este envelhecimento serve para diminuir o conteúdo de cianeto e aumentar o cianato e carbonato. Demonstrou-se que a taxa de nitretação e as propriedades da camada nitretada depende do teor de cianato no banho (16).

Os seguintes procedimentos devem ser obedecidos para se ter um bom resultado na nitretação líquida :

- i) O banho deve ser envelhecido e o conteúdo de cianato mantido constante.
- ii) As peças devem ser apropriadamente limpas, desengorduradas e pré - aquecidas, para ser introduzidas no banho.
- iii) O banho deve ser analisado periodicamente e as composições restabelecidas. Os produtos de oxidação deve ser eliminados.

- iv) Superaquecimento do banho acima de 600°C deve ser evitado.
- v) Os sais devem ser trocados após 3 a 4 meses de operação.
- vi) Geralmente, cadinhos de Ti ou revestidos de Ti dão melhores resultados.

Em temperaturas superiores a 570°C, carbonatos e nitratos são formados, o consumo de sal aumenta e as propriedades do núcleo e da camada são inferiores. Em temperaturas inferiores, nitretos contendo carbono são formados, o processo torna-se mais lento e as propriedades da superfície deterioram devido a formação de nitretos indesejáveis (124). A principal desvantagem destes banhos está na toxidez e impregnação de resíduos sólidos na peça.

### **6.2.2. Processos Especiais**

Assim como na nitretação gasosa, vários processos foram desenvolvidos usando aditivos para acelerar a atividade química do banho e melhorar as propriedades obtidas. Dentre eles pode-se citar :

#### **6.2.2.1. Nitretação em banho pressurizado**

Neste processo a amônia é injetada num banho de cianetos-cianatos e mantida a uma pressão entre 1 a 30 psi (16). A dissociação da amônia é controlada pelo seu fluxo cujo valor está entre 15 e 30% (121). A profundidade da camada nitretada também depende da temperatura e tempo de tratamento, no entanto um ciclo típico está em torno de 24 h, embora possa variar de 4 a 72 h. Se a dureza no núcleo deve ser mantida, recomenda-se, igualmente aos demais processo de nitretação, uma temperatura de revenimento com 30°C a mais que a temperatura de nitretação.

#### **6.2.2.2. Nitretação em Banho Aerado**

Neste processo, quantidades medidas de ar são bombeadas através de um banho de sais fundidos. A introdução do ar aumenta a agitação e a taxa de nitretação devido a formação de mais cianato. Este processo também é conhecido como nitretação ativada (16). O teor de cianeto deste banho, calculado como NaCN, é preferencialmente mantido entre 50 - 60% do conteúdo total, enquanto o cianato fica entre 32 e 38% e o restante do banho sendo carbonato de sódio ( 121). Este processo produz uma camada de difusão de 300  $\mu\text{m}$  de profundidade em aços de médio ou baixo carbono, para um ciclo de 1,5 h. A camada superficial é composta da fase  $\epsilon$  e cementita. A camada de compostos é normalmente mais espessa que no método de nitretação gasosa.

### **6.2.2.3. Sulfocianetação**

Neste processo, o aço é saturado simultaneamente com carbono, nitrogênio e enxofre. O enxofre, em quantidades de 2 - 25 % é adicionado ao banho de sais. A estrutura de uma camada sulfocianetada é a mesma que aquela obtida na nitretação líquida, exceto que ela possui uma fina camada de sulfeto na superfície. Este processo é também conhecido como o “Sursulf” ou “Soft Nitriding”.

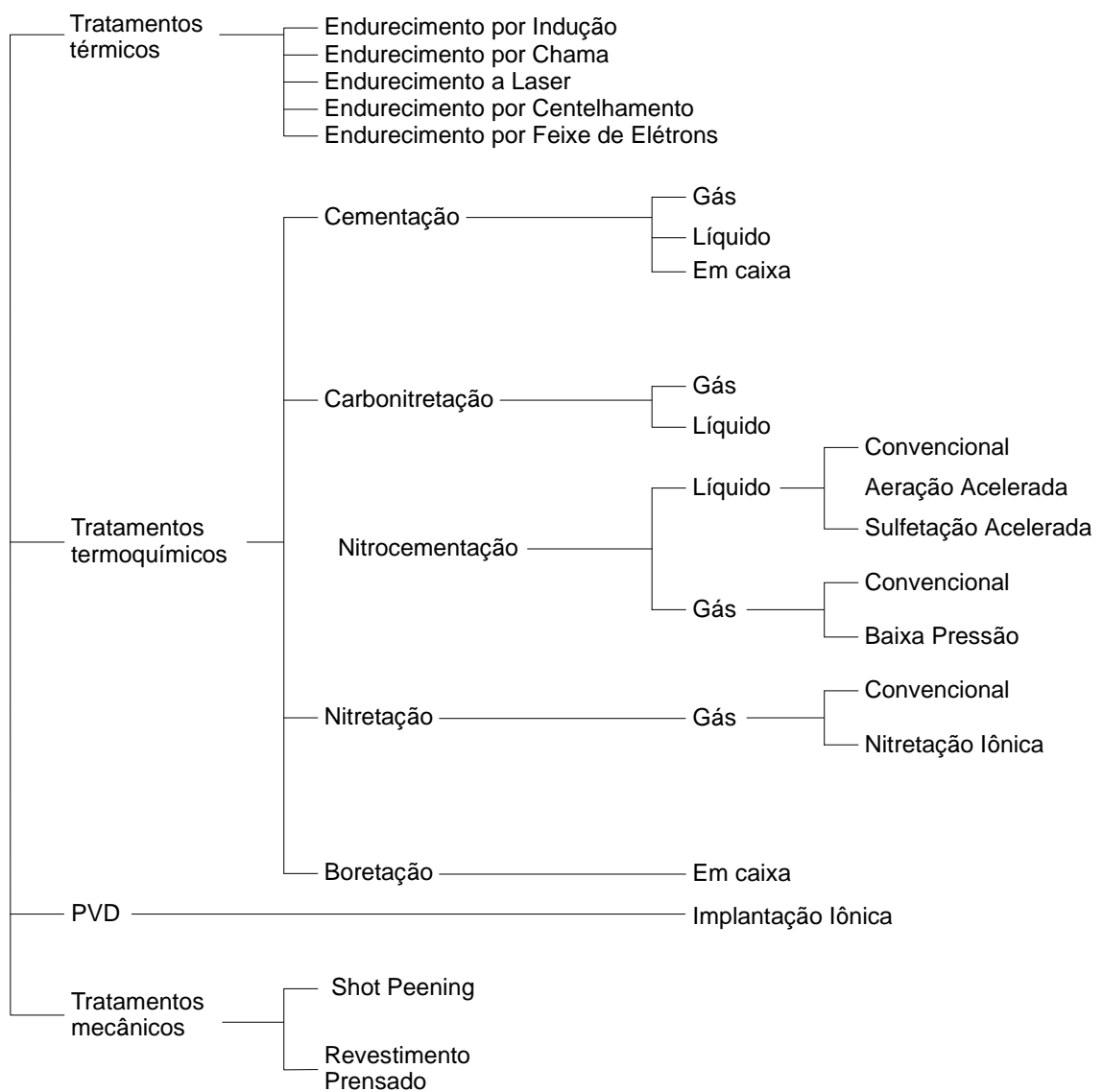
## **7. NOVAS TECNOLOGIAS PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES**

Nas últimas duas décadas, houve um grande aumento no número de tecnologias associadas a modificação de superfícies, isto é, métodos que modificam as propriedades

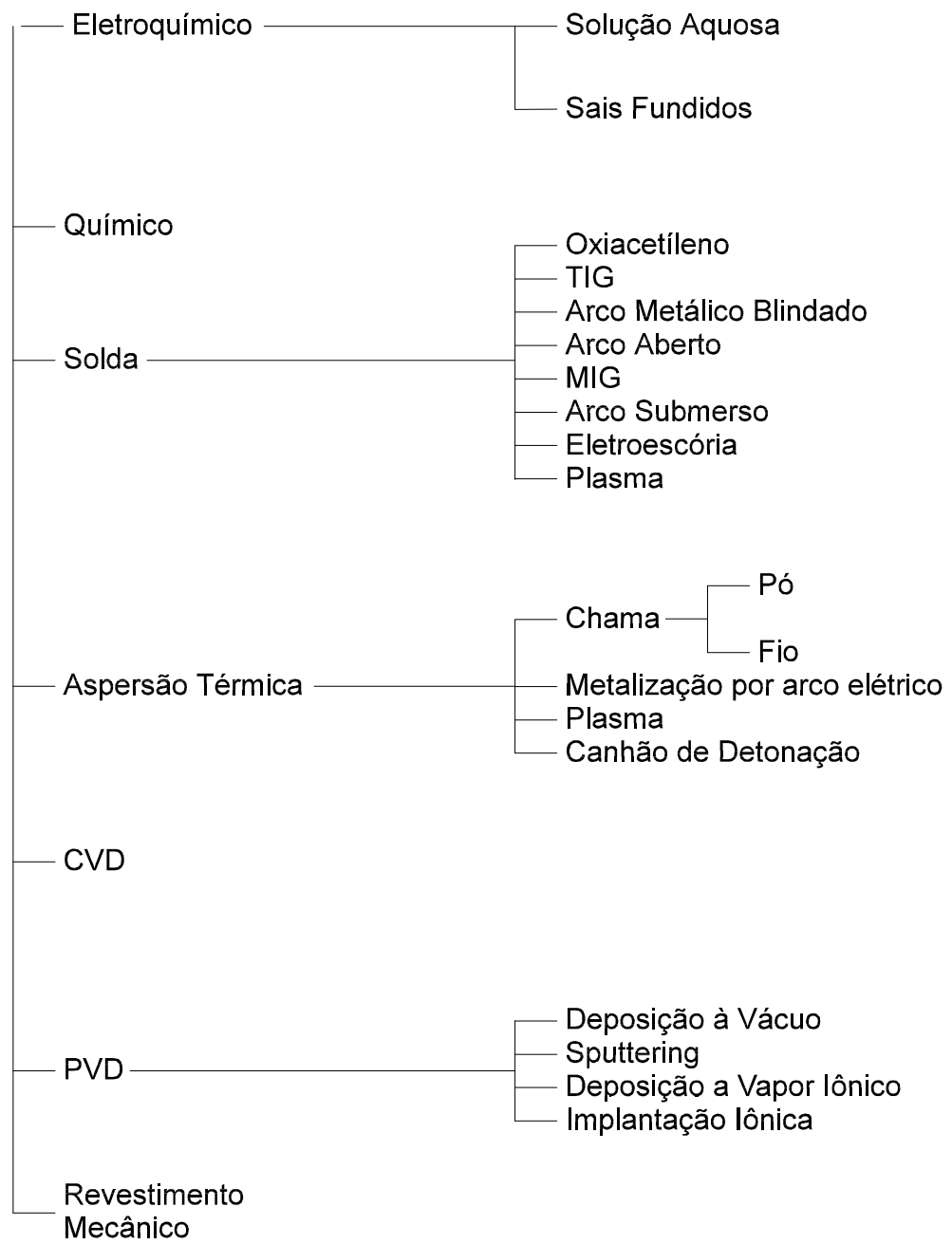
da superfície sem alterar as propriedades do seu volume (6). Cada vez mais estas técnicas fazem uso de plasmas, feixes de íons ou elétrons, laser e deposição química e física de vapor, abandonando técnicas como a galvanoplastia, zincagem, pastas metálicas, nitretação e cementação convencional e outras que possuem substâncias nocivas ao ambiente e/ou baixa eficácia comparada com as técnicas modernas(14). De um modo geral, essas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos :

**Tratamento de superfícies** onde inclui os processos mecânicos como o shot-peening que endurece a superfície por trabalho à frio; de tratamento térmico por laser ou feixe de íons e elétrons, o qual endurece a superfície através de solidificação rápida; de tratamentos por difusão como a cementação, nitretação e borretação que modifica a composição da superfície; de tratamento químico, tais como o ataque e a oxidação, que remove ou muda a composição dos materiais por reação química e a implantação iônica, onde a composição da superfície é modificada pela implantação de íons de alta energia em camadas próximas à superfície, e **Técnicas de deposição** que inclui as técnicas de eletrodeposições e conversões químicas tradicionais, assim como técnicas mais recentes como a aspersão térmica, onde um plasma ou um arco elétrico é usado para fundir um pó ou um fio, e gotas do material fundido são aspergidas sobre a superfície do material que se deseja revestir; de deposição física de vapor (PVD) em que um fluxo de vapor é criado por um processo físico como evaporação, sputtering ou remoção à laser; e o processo de deposição química de vapor (CVD), onde uma reação das espécies no estado de vapor com as espécies da superfície da peça produzem o revestimento (125).

As figuras 7.1 e 7.2 resumem as principais técnicas utilizadas para modificação de superfícies (126). Das várias técnicas mencionadas, somente as técnicas que utilizam o laser ou o plasma como fonte energética são as que serão aqui discutidas. Isto se deve ao fato de que as aplicações com estas duas fontes cresceram bastante nos últimos anos e, além disso, são estas duas grandes categorias as responsáveis pelas técnicas modernas de endurecimento de superfície.



**Figura 7.1 - Tipos de tratamentos de superfície**



**Figura 7.2 - Tipos de revestimentos superficiais**

## **7.1. Modificação de Superfícies por Laser**

O laser é um oscilador/amplificador ótico que produz feixes extremamente colimados. A densidade de potência do feixe requerida para processamento de materiais está entre 100 - 10000 W/cm<sup>2</sup>. Normalmente apenas lasers de dióxido de carbono, garnet de Ytrio / Alumínio (YAG) ou laser do estado sólido de Nd são utilizados para modificação de superfície. Quando um feixe de laser incide sobre uma superfície, parte de sua energia é absorvida como calor superficial. Se a densidade de potência for suficientemente alta, o calor pode ser gerado numa taxa maior que sua transferência para o interior da peça. Assim, num tempo muito curto de aplicação de laser, é possível encontrar a superfície da peça fundida enquanto seu interior ainda está fria (125). Baseado neste princípio de gradiente de temperatura, várias técnicas surgiram onde utilizam o laser em diferentes condições, são elas (127):

a-Endurecimento por têmpera

b-Endurecimento por solidificação rápida (LSM - Laser Surface Melting)

c-Ligas superficiais (LSA -Laser Surface Alloying)

d-Brasagem (LSC - Laser Surface Cladding)

e-Endurecimento por choque de laser (LSP - Laser Shock Processing)

f-Laser CVD

g-Laser PVD

h-Revestimento auxiliado por laser

### **7.1.1. Endurecimento por Têmpera**

Neste processo, um feixe de laser incidindo sobre uma superfície de um material endurecível, aquece-a numa temperatura de austenitização. A taxa de resfriamento é geralmente rápida o suficiente para dar um endurecimento devido a formação de



martensita. As vantagens deste processo são (128) :

- O tratamento pode ser localizado.
- O calor sendo bastante confinado dará pouca distorção.
- O tratamento pode ser realizado em peças acabadas.
- O controle preciso da profundidade tratada é possível.
- O processo pode ser facilmente automatizado.
- A velocidade do processo são relativamente alta, levando a alta produtividade.

O uso desta técnica se faz para reduzir o desgaste, aumentar a lubrificação, envelhecimento de metais, criar superfícies ricas em carbonetos.

### **7.1.2. Endurecimento por solidificação rápida**

A principal diferença entre este e o anterior é que neste caso a superfície deve ser fundida. As principais características desta técnicas são :

- Taxa de solidificação rápida, produzindo uma estrutura extremamente fina.
- Pouca penetração térmica. Isto resulta em pouca distorção e a possibilidade de operar próximo a materiais termicamente sensíveis.
- Acabamento de superfície em torno de 25  $\mu\text{m}$  é facilmente obtido.

Três áreas de interesse atual, para utilização desta técnica incluem ferros fundidos, aços ferramentas e certos eutéticos que podem formar vidros intermetálicos em altas taxas de resfriamento.

### **7.1.3. Endurecimento por formação de ligas superficiais**

Este processo é semelhante ao anterior, exceto que neste caso outro material é adicionado na poça fundida. As principais características deste processo são as seguintes (129):

- Muitos materiais podem ser ligados em diferentes substratos.
- A espessura da camada formada pode ser de 1-200  $\mu\text{m}$ .
- Outras características são semelhantes ao processo anterior.

### **7.1.4. Cladagem por laser**

O objetivo deste processo é fundir uma liga na superfície de um substrato com um mínimo de diluição do substrato. O processo pode ser realizado colocando previamente o pó (material que se pretende reagir) sobre a superfície do substrato ou soprando o pó na poça fundida pelo laser. Outra opção é aplicar o material em forma de fio ou folhas finas.

### **7.1.5. Endurecimento a laser por onda de choque**

Este processo consiste em revestir a superfície a ser tratada com um material opaco à luz do laser e depois com um material transparente. Quando o laser passa pelo material transparente, a energia do feixe é inicialmente absorvida pelo material opaco, vaporizando uma fina camada dele. O vapor então absorve o resto da energia do feixe, aquecendo-se e expandindo-se rapidamente e, confinado pelo material transparente, gera alta pressão. Parte da onda de choque da alta pressão penetra na peça quando o material transparente é rompido (130)

### **7.1.6. Laser CVD**

Este método atraiu, consideravelmente, pesquisadores da área de circuitos eletrônicos e de filmes resistentes ao desgaste, como TiC. A principal limitação do processo foi o aquecimento do substrato. Atualmente, lasers pulsados de alta potência são utilizados a fim de diminuir este problema. Ele consiste em soprar materiais quimicamente sensíveis sobre a superfície do substrato. Dessa forma são gerados vários pontos quentes, os quais experimentam a pirólise sobre a superfície (127,128).

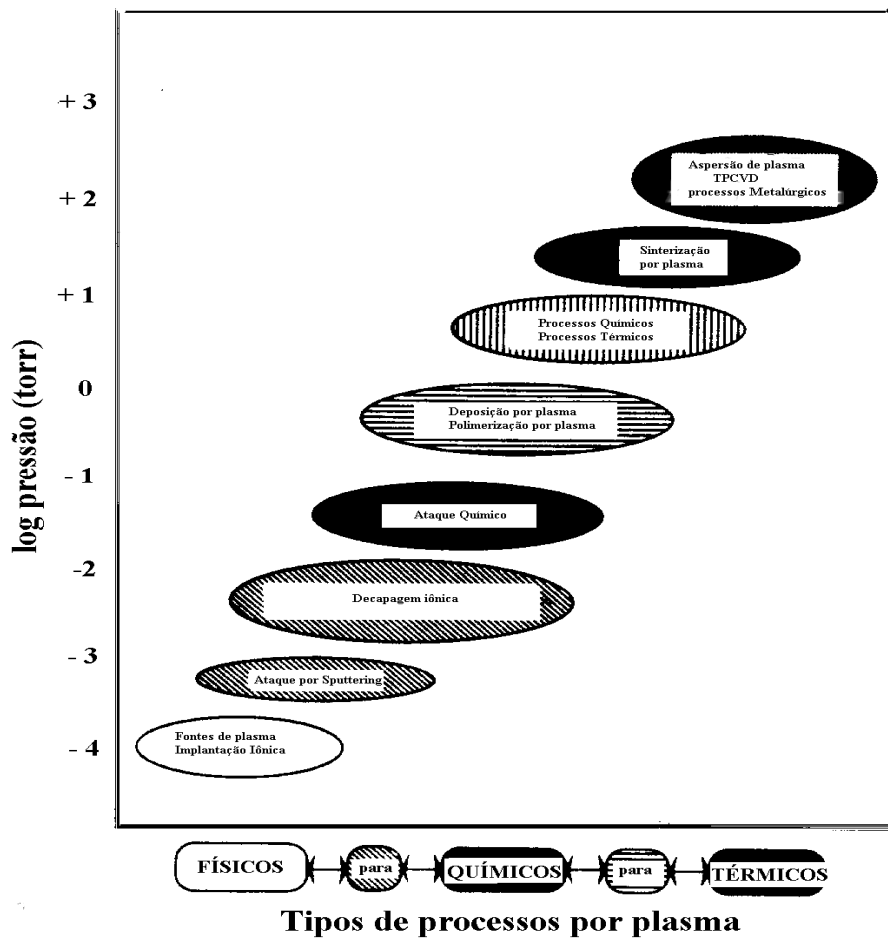
### **7.1.7. Revestimento auxiliado por laser**

A irradiação por um feixe de laser em um substrato utilizado como catodo durante uma eletrólise causa uma modificação drástica na região irradiada. Os aspectos interessantes deste processo são:

- Possibilidade de aumentar a taxa de revestimento em áreas selecionadas.
- Possibilidade de modificar a estrutura de revestimentos eletrodepositados.

## **7.2. Modificação de superfícies por plasma**

A fabricação de materiais por plasma teve um impacto direto sobre a economia mundial em praticamente toda a indústria de alta tecnologia assim como nas indústrias mais tradicionais (131). Os processos que utilizam plasma abrangem as mais diversas aplicações industriais, desde deposição de filmes finos por sputtering, polimerização e fabricação de microcircuito, até endurecimento de superfícies, fusão a arco, aspersão térmica, sinterização por plasma e geração de micro-ondas. A figura 7.3 mostra os processos mais importantes que utilizam plasma. No eixo vertical está a pressão de trabalho (escala logarítmica) e no eixo horizontal descreve a natureza geral dos vários processos.



**Figura 7.3 - Processos a plasma arranjados de acordo com a pressão de operação**

Em baixa pressão, a frequência de colisão é baixa e as interações primárias são entre partículas carregadas e o material a ser processado, visto que o processo é físico por natureza. Quando a pressão aumenta, as colisões tornam-se mais frequentes e as reações químicas começam a ter um papel importante. Quando a pressão aumenta mais ainda, e aproxima-se a 1 atm, o plasma começa a atuar como uma fonte de calor, substituindo em muitos casos a combustão. A revisão dos processos aqui discutidos obedecerá a ordem da pressão de utilização.

### 7.2.1. Implantação iônica

A modificação da região próxima a superfície pelo uso de feixe de íons

energéticos tem sido exaustivamente investigado nos últimos anos (15,127,131,132). A aplicação original desta técnica foi para controlar a composição de filmes semicondutores. A natureza do processo permite qualquer elemento ser introduzido na região próxima a superfície de uma forma controlada e reproduzível. Devido ao caráter de não equilíbrio do processo, estruturas e composições não obtidas por outros processos podem ser obtidas.

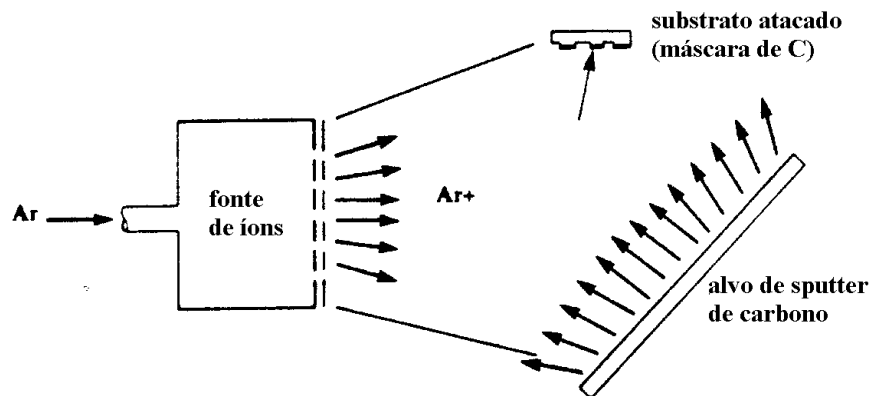
O processo consiste em implantar, sobre a superfície de um material, íons altamente energéticos produzidos por um canhão. Este canhão acelera os íons com uma energia entre 10 - 500 keV, numa pressão em torno de  $10^{-6}$  torr. A área de impacto do feixe de íons deve ser constantemente movida para evitar superaquecimento local. Suas principais características são :

- Controle preciso do número de íons injetados.
- Controle da profundidade de penetração.
- Permite usar todas combinações de materias de íons e de alvos
- Pode-se obter concentrações acima do limite de solubilidade.
- Pode ser realizado em baixa temperatura.

### **7.2.2. Erosão sputtering (Sputter etching)**

Este processo consiste na remoção de um material pelo bombardeamento de íons ou partículas neutras energéticas. O padrão do ataque pode ser feito protegendo as áreas especificadas com uma máscara. Uma vez que o material da máscara também é atacado, ele deve ser feito de um mais resistente ao sputtering que o material alvo. Quando o número, diâmetro e profundidade precisam ser controlados, a máscara pode ser formada de partículas (133). Além de metais e polímeros, materiais de origem biológica foram atacados durante experimentos em que células são coletadas para diagnósticos. A figura 7.4 mostra, esquematicamente, uma configuração para ataque e deposição simultâneos. Neste tipo de configuração o substrato é seletivamente mascarado com carbono, que

possui taxa de sputtering pequena comparada ao substrato. O carbono arrancado do alvo deposita-se tanto nas partes mascaradas como naquelas descobertas do substrato. Entretanto, átomos atacados do substrato tendem a inibir a chegada dos átomos de carbono na região descoberta e o resultado líquido disto é uma maior concentração de carbono nas regiões mascaradas e um aumento de profundidade na região previamente descoberta.



**Figura 7.4 Arranjo experimental para deposição e ataque simultâneo, por íons, sobre um substrato**

Para que se tenha um ataque efetivo em qualquer material, uma voltagem acima de 100V deve ser usada. Típicamente é utilizada 1000 V. Fontes de potência com 1kW ou mais são comercialmente disponíveis. Elas trabalham geralmente em 13.56 Mhz, mas frequências tão baixas quanto 300 kHz podem também ser usadas (134).

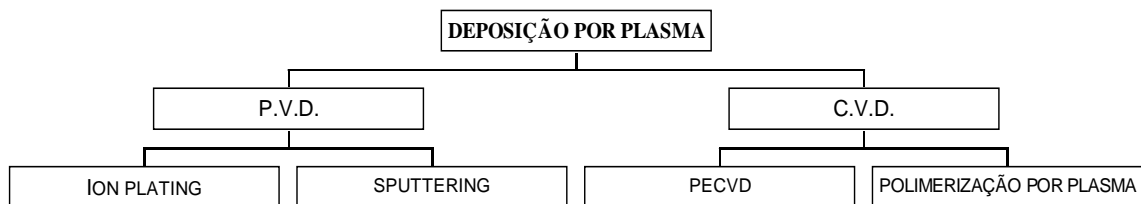
### **7.2.3. Ataque químico em plasma (Chemical etching)**

Este processo possui o mesmo objetivo que o anterior, isto é, arrancar material de um substrato. Neste caso, a alta energia dos elétrons numa baixa pressão de descarga, produz um estado estacionário de não-equilíbrio que pode transformar um gás molecular normalmente inerte, num meio altamente reativo (134). A superfície do reator pode desempenhar um papel importante na determinação da taxa de ataque, pois a perda nestas superfícies devem ser controladas para que se tenha uma boa reprodutibilidade. O balanço entre os processos de perda e de produção é o que determina a concentração no estado estacionário. Um exemplo interessante deste processo é a descarga em  $CF_4 - O_2$ .

Descargas em gases molecular contendo F podem ser utilizadas para atacar o Si, SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Tetrafluormetano (CF<sub>4</sub>) é um gás particularmente útil porque ele é relativamente inerte na ausência de uma descarga. A adição de O<sub>2</sub> ao CF<sub>4</sub> na descarga, modifica bastante a taxa de ataque desses materiais.

#### 7.2.4. Deposição por plasma (Plasma deposition)

Vários são os métodos para deposição por plasma. Eles são distribuídos em diferentes famílias que podem estar associados com a energia das partículas, aplicação, semelhança de configuração, etc. A figura 7.5 apresenta um organograma já bem aceito internacionalmente (11-14, 127,135).

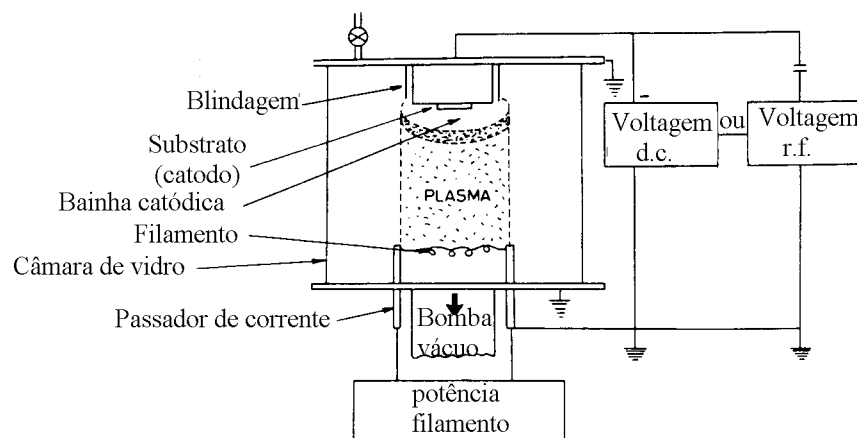


**Figura 7.5** Processo de deposição por plasma.

#### 7.2.5. Revestimento por plasma ( Ion plating )

Este processo possui uma grande aplicação industrial, particularmente com a deposição de nitreto de titânio (TiN ) em aços ferramentas. Ele consiste em evaporar o material a ser depositado, que pode ser de forma semelhante a evaporação ordinária, que é ionizado numa câmara a uma pressão entre  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  torr, devido a uma diferença de potencial aplicada, tipicamente entre 2 - 5 kV. Estes vapores são então condensados sobre a superfície da peça, polarizada negativamente.No caso particular de TiN, os íons de titânio e nitrogênio são criados na região do plasma e recombina-se para formar TiN. A evaporação do material pode ser feita também por feixe de íons ou por um conjunto de feixes (clusters), neste caso a pressão na câmara deve ser da ordem de  $10^{-7}$  a

$10^{-4}$  torr. Muitos metais, ligas e compostos podem ser depositados. Dependendo do tipo da deposição a ser feita, uma grande variedade de fontes de vapor podem ser utilizadas: evaporação por aquecimento resistivo, aquecimento por indução rf, feixe de elétron, catodo oco, arco catódico e gases. A técnica de usar um gás como fonte de vapor é chamada de deposição química de vapores. A evaporação por feixe de elétrons permite depositar materiais refratários ou grandes quantidades de materiais facilmente. Devido a essa grande quantidade de opções para evaporação, as configurações deste processo são as mais diversas. Uma configuração bastante utilizada é a de diodo dc, apresentada na figura 7.6.



**Figura 7.6 - Desenho esquemático de um sistema para Ion Plating de Diodo Planar**

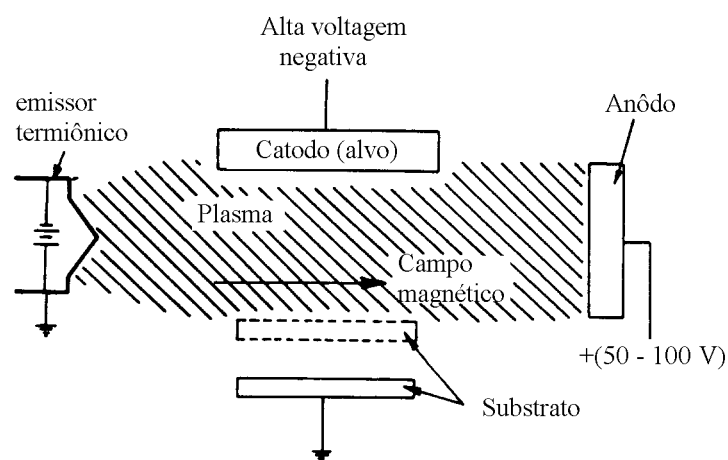
Além dessa, outras técnicas como diodo rf, alternante, triodo, descarga em catodo oco e arco catódico, são disponíveis comercialmente.

### 7.2.6. Sputtering

Este processo possui algumas semelhanças com o ion plating. Ele consiste em colocar o material a ser depositado (material alvo), polarizado negativamente com respeito ao substrato que está aterrado. Quando um gás neutro é introduzido na câmara, até uma pressão em torno de  $20^{-2}$  mbar, aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato (1 - 2 kV). Os íons positivos são acelerados para o catodo, removendo átomos superficiais (sputtering) que são então depositados no substrato. Se o potencial



aplicada entre os dois eletrodos é dc (processo tipo diodo dc), somente materiais condutores podem ser utilizados como alvo. Em processos tipo diodo hf onde ocorre alternância de polarização, tanto materiais condutores como isolantes podem ser depositados. Um outro processo derivado do sputtering é o reativo. Neste, o gás neutro é substituído por um gás ativo ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , etc) que reage com os átomos arrancados do alvo. A técnica de sputtering não possui limite quanto ao material a ser usado, entretanto, taxas de deposição muito baixas são características da técnica. Uma alternativa encontrada para aumentar esta taxa é o magnetron sputtering (13). Ele consiste em colocar ímãs permanentes nas proximidades do alvo para atuarem como armadilhas de elétrons. Devido ao aprisionamento de elétrons na região próxima ao alvo, o plasma também ficará restrito à mesma (136). Outra alternativa é o processo de pulverização catódica tipo triodo, em que um emissor termiônico de elétrons, isto é, um filamento quente, e um anodo colocado a um potencial entre 50 e 100V com respeito ao filamento são dispostos como mostra a figura 7.7.



**Figura 7.7 Desenho esquemático de um sistema de Sputtering com configuração tipo triodo**

Elétrons são emitidos do filamento por emissão termiônica que se somam aos elétrons do plasma, podendo assim trabalhar em pressões maiores e com isto aumentar a taxa de deposição.

### **7.2.7. PECVD**

Este processo é basicamente o mesmo que o sputtering. Muitos gases usados neste processo são moléculas poliatômicas, e muitas possuem baixo potencial de ionização, ao contrário do sputtering que possuem um alto potencial de ionização. Também neste processo, a pressão de trabalho é superior, entre 0,1 e 1 torr, resultando em maior frequência de colisões e menor caminho livre médio para os elétrons. A potência para geração de plasma pode ser dc, rf ou micro - ondas (gigahertz). Descargas rf são mais comuns porque a deposição de materiais isolantes inibe o campo elétrico necessário para descargas dc ou baixa frequência.

### **7.2.8. Polimerização**

Neste processo, um vapor de monômero orgânico é injetado num plasma de gás inerte tal como o argônio ou então de um vapor orgânico, para em seguida ser depositado na superfície. Este processo é utilizado para ativar a polimerização de uma fase orgânica e o depósito polimérico. O reator utilizado é semelhante àquele do PECVD exceto que o gás de partida é um monômero orgânico. A descarga é criada numa faixa de pressão entre 0,01 a 5 torr (135), usando uma fonte dc ou, mais comumente, uma fonte rf indutivamente ou capacitivamente acoplado. Nestas condições, o grau de ionização é da ordem de um íon para  $10^5$  a  $10^6$  moléculas, e o número de elétrons livres e íons positivos são todos iguais. Tanto a taxa de deposição dos polímeros como as suas propriedades são altamente dependentes das condições da descarga, fluxo, pressão, potência da descarga e razão área / volume da descarga. A maior vantagem deste processo é a completa cobertura do revestimento sobre o substrato. Outras vantagens incluem a baixa temperatura do substrato, maior flexibilidade na escolha do material de partida, uma grande versatilidade nas propriedades químicas e físicas do revestimento e a excelente adesão.

## 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVANOV, L I.; KOMISSAROV, A P ; MACHLIN, N A ; POLIAKOV,V.A.  
Materials surface modification by reactive gas-ion bombardment : low - energy irradiation. **Vacuum**, v.43, n.10, p. 955-9, 1992.
2. HATTO, P.W. Ion plating with an arc source. **Vacuum**, v.36, n.1-3, p.67-9, 1986.
3. TONEGAWA, A. et al Hollow cathode ion source for application to an implanter.  
**Vacuum**, v.36, n.1-3, p.15-8, 1986.
4. WILBUR, P.J.; DANIELS, L.O. The development and application of an ion implanter based on ion thruster technology. **Vacuum**, v.36, n.1-3, p.5-9, 1986.
5. MATZKE, Hj. Application of ion beam techniques to solid state physics and technology of nuclear materials. **Journal. of Nuclear Materials**, v.136, p.143-53, July. 1985.
6. UPADHYA, K.; TIEARNEY, T.C. Plasma techniques for the surface modification and synthesis of novel materials **JOM**, v.41, n.6, p. 6-10, June, 1989.
7. WEISSMANTEL, C. Deposition of metastable films by ion beam and plasma techniques Proc. IX IVC - ICSS, p.299-308, 1983.
8. DUSEK,V. ; MUSIL, J. Microwave plasmas in surface treatment technologies.  
**Czechoslovak Journal of Physics**, v.40, p.1185-205, Dez. 1989.
9. KAUFMAN, H.R.; CUOMO, J.J.; HARPER,M.E. Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.21, n.3, p.725-56, 1982.
10. SHOHET, J.L. Plasma - aided manufacturing **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.19, n.5, p. 725-35, 1991.
11. VEPREK,S. Materials design by means of discharge plasmas In: COCKE, D.L.; CLEARFIELD, A., eds. **Design of new materials**, New York, Plenum Press,

1987. p.135-67.

12. AHMED, N.A. **Ion plating technology** - developments and applications. New York, John Wiley, 1987. 171p.
13. CHAPMAN, B. **Glow discharge processes** - sputtering and plasma etching. New York, Wiley International, 1980. 406p.
14. VENTO, R.P. The focus and direction of surface modification technology. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TREATMENTS OF MATERIALS, 6, Chicago, 1988. **Proceedings**. Metals Park, ASM International, 1988. p.29-38.
15. SANTOS, C.A. **Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços** - carbono implantados com nitrogênio. Porto Alegre, 1987. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande. do Sul.
16. KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. Nitriding of steels - an overview. In: GUPTON, P.S.,ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-33.
17. KOVACS, W.L. Commercial and economic trends in ion nitriding/carburizing; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CAR-BURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989. p.5-17.
18. GRÜN, R.; GÜNTHER, H-J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, v.A140, p.435-41, 1989.
19. RIE, K.-T.; SCHNATBAUM, F. - Influence of pulsed d.c - glow-discharge on the phase constitution of nitride layers during plasma nitrocarburizing of sintered materials, **Materials Science and Engineering**, v.A140, part 2, p.448-53, 1991.

20. RIE, K.-T Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application In : INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING / CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989 p.45-54.
21. TIBBETTS, G.G. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v.45, n.11, p.5072-3, 1974.
22. HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.
23. GANTOIS, M. et al Identification of the reactive species and modeling of the ion nitriding process. In : INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TREATMENTS OF MATERIALS, 6, Chicago, 1988. **Proceedings.** Metals Park, ASM International, 1988.p. 55-66.
24. BOL'SHAKOVA et al., Mechanisms for ionization of nitrogen molecules in self-sustained discharges. **Soviet Physics - Technical Physics**, v.35, n.6, p.665-8, 1990.
25. BENEDICTIS, S.; DILECCE, G.; GORSE, C. He-N<sub>2</sub> radiofrequency discharge: influence of N<sub>2</sub> on discharge and afterglow **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.11, n 3, p.335-55, 1991.
26. RICARD, A. et al. Nitrogen atoms in Ar-N<sub>2</sub> flowing microwave discharges for steel surface nitriding, **Materials Science and Engineering**, v.139, p.9-14, 1991.

27. KULAKOWSKA-PAWLAK, B.; ZYRNICKI, W. Spectroscopic investigations into plasma used for nitriding of steel and titanium, **Thin Solid Films**, v.230, n.2, p.115-20, 1993.
28. VEIS, P.; CERNOGORA, G.; MAGNE, L. Quenching rates of  $N_2$  ( $a^1\Pi_g$ ) vibrational levels from  $v'$  equals 3-6 **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.26, n.5, p.753 - 9, 1993.
29. PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of  $N_2$ - $H_2$  glow discharge for metal surface nitriding **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.17, p.919-29, 1984.
30. BOUGDIRA, J. et al. Low frequency d.c. pulsed plasma for iron nitriding, **Materials Science and Engineering**, A139, p.15-9, 1991.
31. ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology** - fundamentals, etching, deposition and surface interactions. New Jersey, Noyes, 1989. 523p.
32. HOWATSON, A.M. **Descargas electricas en gases**. Madrid, Urmo,1965. 198p.
33. AHMED, N.A.G. **Ion plating technology**. New York, Wiley, 1987. 171p.
34. EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionnitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, part. 1, p.23-8, 1974.
35. KNEWSTUBB, P.F.; TICKNER, A.W. Mass spectrometry of ions discharges - III nitrogen and its mixtures with hydrogen and oxygen. **Journal of Chemical Physics**, v.37, n.12, p. 2941-9, 1962.
36. PIZZOLATTI, J. **Nitretação de substratos ferrosos e aços em descargas elétricas**. Porto Alegre, 1988. 135p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
37. SHANIN, M.M. Ion-molecule interaction in the cathode region of a glow discharge. **Journal of Chemical Physics**, v.43, n.5, p.1798-805, 1966.

38. DAVIS, W.D.; VANDERSLICE, T.A. Ion energies at the cathode of a glow discharge. **Physical Review**, v.131, p.219-28, 1963.
39. ABRIL, I.; GRAS-MARTI, A.; VALLES-ABARCA, J.A. Energy transfer process in glow discharges. **Journal of Vacuum Science and Technology. A**, v.4, n.3, p. 1773-8, 1986.
40. BETZ, G.; WEHNER, K. Sputtering of multicomponent materials In: BEHRISCH, R., ed. **Sputtering by bombardment II**. Berlin, Springer Verlag, 1983, p. 11-20. (Topics in Applied Physics, 52).
41. HIROSE, M. Plasma-deposited films: kinetics of formation, composition and microstructure. In: MORT, J.; JANSEN, F. **Plasma deposited thin films**, Boca Raton, CRC Press, 1988. 245p.
42. CUOMO, J.J ; GAMBINO, R.J. Influence of sputtering parameters on the composition of multicomponent films. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.12, n.1, p.79-83, 1974.
43. HOLLOWAY, P.H. ; NELSON, G.C. Preferential sputtering of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by argon ions. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.16, n.2, p.793-6, 1979.
44. HARPER, J.M.E. et al. Enhanced sputtering of one species in the processing of multielement thin films. **Journal Vacuum Science and Technology A**, v. 10, n.4, p.1765-71, 1992.
45. HAFF, P.K.; SWITKOWSKI, Z.E. On the sputtering of binary compounds. **Applied Physics Letters.**, v.29, n.9, p.549-51, 1976.

46. WINTERS, H.F.; RAIMONDI, D.L. ; HORNE, D.E. Proposed model for the composition of sputtered multicomponent thin films. **Journal of Applied Physics**, v.40, n.7, p. 2996-3006, 1969.
47. KELLY, R. Bombardment-induced compositional change with alloys, oxides, oxysalts and halides. In: ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing - technology-fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey, Noyes, 1989. p. 91-137.
48. VOSSSEN, J.L. ; KERN, W. **Thin film processes**, New York, Academic Press, 1978, 564p.
49. BEHRISCH, R. Introduction and Overview. In: ----- **Sputtering by bombardment II**. Berlin, Springer Verlag, 1983, p. 1-10. (Topics in Applied Physics, 52).
50. RUSET, C. The influence of pressures on temperature uniformity on the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v.3, p.81-4, 1991.
51. PETITJEAN, L. **Etude d'une decharge electrique dans un melange azote-hydrogene pour la nitruration de surfaces metalliques**. Orsay, Universidad Paris - Sud, 1982. 153p. (Rapport L.P.198).
52. EDENHOFER, B. Production ionitriding. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.181-5.
53. ALVES Jr., C. ; RODRIGUES, J.A. Nitretação iônica de aços em duas etapas In: ENCONTRO LATINO AMERICANO SOBRE PLASMAS FRIOS, 1, Campinas,1992. **Resumos de trabalhos**. Campinas, SBV, 1992. p.53.



54. ALVES JR. C.; CASTELETTI, L.C. ; RODRIGUES, J.A. Nitretação por plasma em duas etapas do aço ABNT 316. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING/ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 7, São Paulo, 1992. **Anais.** São Paulo, ABTS, 1992. v.2, p.779-86.
55. ALVES Jr., C; FONSÊCA, T.L. ; SANTOS, C.A. Nitretação iônica de aços carbono. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 11, Caxambú, 1988.
56. ALVES Jr.,C.et al. Projeto e construção de uma câmara de nitretação iônica. In: ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORDESTE, 6, Natal, 1988.
57. ALVES JR.,C.; OLIVEIRA,J. ; SANTOS,C.A. CEMS study of ion nitrided carbon steels. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT, Rio de Janeiro, 1988.
58. SANTOS, C.A.; ALVES JR.C. ; OLIVEIRA,J. Desenvolvimento de um sistema para nitretação iônica. In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS RESISTENTES AO DESGASTE, 1, São Paulo, 1989. **Trabalhos técnicos.** São Paulo, ABM, 1989. `253p.
59. SANTOS, C.A. **Nitretação Iônica.** Natal, Cooperativa Cultural / UFRN, 1989. 92p.
60. LAWALL, I.T. et al. Otimização dos parâmetros de processo na nitretação iônica do aço ABNT 4340. **Metalurgia - ABM**, v.50, n.430, p.596-601, 1994.
61. PIZZOLATTI, J.; ELBERN, A.W. Nitretação de aços em plasma. **Tratamento de Superfície** ,v.9, n39, p.32,35-8, maio/jun, 1989.

62. VENDRAMIN, J.C. Comunicação pessoal, São Paulo, BRASIMET, 10.10.1994.
63. JINDAL, P.C. Ion nitriding of steels. **Journal Vacuum Science and Technology**, v.15, n 2, p.313-7, 1978.
64. JONES, C.K. et al. Ion Nitriding. In: CONFERENCE ON HEAT TREATMENT'73, London, 1973. **Proceedings**. London, The Metals Society, 1975. p. 71-7.
65. COLLIGNON, P. et al. Study of carburizing and carbonitriding by ion bombardment : comparison with conventional processes, In: INTERNATIONAL HEAT TREATMENT CONFERENCE, 16, Stratford-upon-Avon, 1976. **Proceedings**. London, The Metals Society, 1976. p.65-70.
- 66 ALVES Jr., C. ; RODRIGUES, J.A. Nitretação de aços assistida por plasma - variabilidade de uso para as indústrias nacionais. **Metalurgia - ABM**, v.47, n 398, p.354-5, 1991.
67. CASTELETTI, L.C.; ALVES Jr. C. ; RODRIGUES, J.A. Nitretação iônica de aços "maraging" alternativos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 10, Aguas de Lindóia, 1992. **Anais**. Campinas, UNICAMP, 1992. v.2, p. 725-7.
- 67a. CASTELETTI, L.C.; ALVES Jr., C. ; RODRIGUES, J.A. Matrizes de aços "maraging" nitretadas ionicamente - uma nova opção de uso. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALURGICA E DE MATERIAIS, São Paulo, 1994, **Guia do Congresso**. São Paulo, ABM, 1994. p.69.

68. ALVES Jr., C.; CASTELETTI, L.C. ; RODRIGUES, J.A. Aumento da durabilidade de facas de aço AISI H13, nitretadas ionicamente. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALURGICA E DE MATERIAIS, São Paulo, 1994, **Guia do Congresso**. São Paulo, ABM, 1994. p.162.
69. JONES, C.K. et al. Glow discharge nitriding in production. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.186-7.
70. ALVES Jr., C. ; CASTELETTI, L.C. ; RODRIGUES, J.A. Avaliação da nitretação por plasma em peças com pequenos furos. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 48, Rio de Janeiro, 1993. **Anais**. São Paulo, ABM, 1993. p.49-57.
71. RUSSET, C. The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v.3, p.81-4, 1991.
72. DUGDALE, R.A. **Glow discharge material processing**. London, Mills & Boon, 1971. 62p.
73. SCHWIRZKE, F.R. Vacuum breakdown on metal surfaces **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.19, n 5, p.690-6, 1991.
74. VERMA, R. Plasma nitriding : State -of - the - art **Industrial Heating**, p.14-8, Sept. 1985.
75. COLLIGNON, P. Advances in equipment for plasma nitriding and carburizing. In: GUPTON, P.S.,ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p. 115-8.

76. REMBGES, W. ; LÜHR, J. Plasma (ion) nitriding and plasma (ion) nitrocarburizing Units, Applications and Experiences. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989. p.147-56.
77. KOVACS, W.L. Conventional SCR fired plasma power supplies vs. pulsed high frequency power supplies In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989. p.211-8.
78. GRÜN, R. Industrial advances for plasma nitriding. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/ CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989. p.157-64.
79. HOCHBICHLER, E. Cost efficient high volume production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/ CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989. p.219-27.
80. LAKHTIN, M.YU. ; KRYMSKII, M.YU. Physical processes in ionic nitriding. **Protective Coating on Metals**, v. 2, p. 179-81, 1970.
81. BROKMAN, A. ; TULER, F.R. A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v.52, n. 1, p. 468 - 71, 1981.
82. RICARD, A. et al. Excited state of plasma for steel surface nitriding. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SURFACE ENGINEERING, 1, Garmisch-Partenkirchen, 1988. **Proceedings.** s.l., 1988. p.83-90.

83. MARCHAND, J.L. et al. Plasma nitriding : an analysis of physico-chemical mechanisms at the plasma/solid interface In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989. p.67-74.
84. WINTERS, H.F. The growth of nitrated surface layers by ion bombardment. **Journal of Applied Physics**, v.43, n. 11, p.4809 -11, 1972.
85. BOUGDIRA, J.; HENRION, G. ; FABRY,M. Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.24, p.1076-80, 1991.
86. RUSNÁK, K. ; VICEK,J. Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> abnormal glow discharges for steel surface nitriding. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, v.26, p. 585-9, 1993.
87. HUGON, R., HENRION, G. ; FABRY, M. Diagnostics of a d.c. pulsed-plasma-assisted nitriding process, **Surface and Coatings Technology**, v.59, n. 1-3, p. 82-5, 1993.
88. SUN, Y. ; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, v.A140, p.419-34, 1991.
89. EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, part 2, p. 59-67, 1974.
90. INAL, O.T. et al. A review of plasma surface modification : process, parameters, and microstructural characterization. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/ CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989. p.57-66.
91. RIE, K-T. Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989. p.45-54.

92. GOMES, R.M. **Comportamento ao desgaste dos aços ABNT 4340 e ABNT 52100 nitretados por plasma.** Florianópolis, 1993, 66p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.
93. CHO, K.S. ; LEE, C.O. The effects of carbon on ion-nitriding. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v.102, n.2, p. 229-33, 1980.
94. METIN, E. ; INAL, O.T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v.22, p. 2783-8, 1987.
95. REMGES, W. ; BUSTER, R.G. Ion nitriding application growth for automotive components. **Metallurgia**, v.58, n.5, p177-8, 1991.
96. VENDRAMIN, J.C. ; VITORASSO, W.R. **Nitretação/nitrocarbonetação - processos : tenifer, deganit e plasma.** São Paulo, BRASIMET, 1994. n.p.
97. KAKAS, D. : ZLATANOVIC,M. Wear resistance of plasma nitrided high speed steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings.** Materials Park, ASM International, 1989. p.141-6.
98. ALVES JR. C. et al Preparação e caracterização de aços ABNT 304 nitretados ionicamente. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECANICA, 11, São Paulo, 1991. **Anais.** São Paulo, 1991. p.429-31.

99. KUWAHARA,H. et al Effect of plasma on nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy.  
**Journal of Materials Science**, v.27, n.3, p. 637-40, 1992.
100. HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels - microstructure and properties**. 3.ed.  
London, Bedford Square, 1987. 243p.
101. HUME-ROTHERY,W. **The structure of alloys of iron**. Oxford, Pergamon  
Press, 1966.
102. JACK, D.H. ; JACK,K.H. Invited review : carbides and nitrides in steel  
**Materials Science and Engineering**, v.11, p. 1-27, 1973.
103. RUHL, R.C. ; COHEN, M.P. Splat quenching or iron-carbon alloys.  
**Transactions of the AIME**, v.245, n.2. p.241-51, 1969.
104. GOODE, P.D. et al. **Nuclear Instruments & Methods**, v.189, p. 161-8, 1981.
105. SLYCKE, J. et al. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase diagram.  
**Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.17, p 122-6, 1988.
106. HONG DU & HILLERT,M. An Assessment of the Fe-C-N System. **Zeitschrift  
fur Metallkunde**, v.82, n.4, p. 310-6, 1991.
107. LIU CHENG et al. Tempering of Fe-C-N martensites. **Metallurgical  
Transactions A**, v.23A, n.4, p.1129-45, 1992.
108. RAJU,S. et al. Structural systematics of cubics binary carbides and nitrides.  
**Materials Letters**, v.15, p. 56-67, 1992.
109. JACK, K.H. Binary and ternary interstitial alloys I e II.- the Fe-C-N system.  
**Proceedings of Royal Society A**, v. 195, p.41-55, 1948.
110. NOVIKOV, I. **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. Rio de Janeiro,  
Ed. UFRJ, 1994. 550p.

111. UJIHIRA, Y. ; HANDA, A. Chemical state analysis of nitrated steel surface by means of conversion electron mössbauer spectrometry. **Journal of Physique**, v.40, n.3, p. C2 586-8, 1979.
112. INOKUTI, Y.; NISHIDA, N. ; OSASSHI, N. Formation of Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> on surface of iron **Metallurgical Transactions A**, v.6A, n.4, p.303-4, 1975.
113. LI, F.; SUN, D. ; ZHANG, B. On micro-structure of ion - nitrated layer. In :INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/ CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989. p.75-80.
114. JACK, K.H. Nitriding In: CONFERENCE ON HEAT TREATMENT'73, London, 1973. **Proceedings**. London, The Metals Society, 1975. p. 39-50.
115. JACK, K.H. The effect of substitutional alloying elements on the behaviour of interstitial solutes in iron. a review of current work at newcastle **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.1, p. 195-202, 1972.
116. MORTIMER, B.; GRIEVSON, P. ; JACK, K.H. Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 1, p.203-9, 1972.
117. BERRY, F.G. ; HONEYCOMBE, R.W.K. The isothermal decomposition of austenite in Fe-Mo-C alloys. **Metallurgical Transactions** v.1, n. 12, p.3279-86, 1970.
118. FRY, A. The nitriding process. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.99-106.



119. HOMERBERG, V.O. ; WALSTED, J.P. A study of the nitriding process part 1.  
In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.56-106.
120. RODRIGUES, J.A. Fundamentos da reação metal - gás. In: MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A., coord. **Gases em Metais e Ligas: fundamentos e aplicações em metais e ligas**. Rio de Janeiro, EDC, 1994. p.3-72.
121. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Basic coverage of conventional process.  
In: ----- **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.107-21.
122. BELL, T. et al. Controlled Nitriding in Ammonia - Hydrogen Mixtures. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. **Source book on nitriding**, Metals Park, 1986. p.259-65.
123. ROGALSKI, Z. et al. Application of oxynitriding to a new grade of high-speed steel designed for thermochemical treatment. In: INTERNATIONAL HEAT TREATMENT CONFERENCE, 16, Stratford-upon-Avon, 1976. **Proceedings**. London, The Metals Society, 1976. p.21-6.
124. SANTOS,C.A. ; BAUMVOL, I.J.R. O aço tratado. **Ciência Hoje**, v. 5, n. 26, p. 73-6, 1986.
125. SANDVEN, O. Laser surface transformation hardening. In: GUPTON, P.S.,ed. **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p.140-50.
126. OAKLEY, P.J. Laser surface review: processes and industrial applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE ENGINEERING, 1, Brighton, 1985. Abington, The Welding Institute, 1986. v.3, p.67-80.
127. SANKARAN, V. **Advances in materials technology** : monitor, n.24/25. p.1-39, Feb. 1992.
128. RITTER, U., et al. Laser coating proven in practice. **Surface Engineering**. v. 8, n. 4, p.272-4, 1992.

129. TSAI, W-E., et al. Surface modification of ferritic stainless steel by laser alloying. **Thin Solid Films**, v. 247, p. 79-84, 1994.
130. VACCARI, J.A. Tratamento com laser faz peças mais resistentes à fadiga. **Máquinas e Metais**, v. 27, n.329, p. 44-9, maio, 1993.
131. SHOHET, J.L. Plasma - aided manufacturing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 5, p.725-33, 1991.
132. HULETT, D.M., et al. Ion nitriding and ion implantation: a comparison. **Metal Progress**, v. 128, n. 3, p. 18-21, 1985.
133. BANKS, B.A. Modify surfaces with ions and arcs. **Advanced Materials & processes**, v.144, n.6, p.22-5, Dec. 1993.
134. MELLIAR-SMITH, C.M. ; MOGAB, C.J., Plasma-assisted etching Techniques for pattern delineation. In: VOSSSEN, J.L. ; KERN, W., **Thin film processes**, New York, Academic Press, , 1978. p.497-556.
135. BHUSHAN, B. ; GUPTA, B.K., **Handbook of tribology** - materials, coatings and surface treatments, New York, McGraw-Hill, 1991.
136. BILAC, S.A.B. ; FARAH, E.A., Planar magnetron sputtering - construção e aplicações. **Tratamento de Superfície**, v. 12, n. 49, Jan/mar. 1991.
137. VOSSSEN, J.L., A sputtering technique for coating the inside walls of through-holes in substrates. **Journal Vacuum Science and Technology**, v. 11, n. 5, p. 875 - 7, 1974.

138. SAWICKA, B.D. ; SAWICKI, J.A., Iron - ion implantation studied by conversion-electron Mössbauer spectroscopy. In: GONSER, U., **Mössbauer spectroscopy II**, New York, Springer-Verlag, 1981, p.139-166.
139. CULLITY, B.F.; **x-ray diffraction**, London, Addison-Wesley, 1967. 513p.
140. TEIXEIRA, S.R.; **Caracterização da formação de nitretos na liga NbTi-50% peso por difração de raios X**, 120p., São Carlos, 1990, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo.
141. EICKEL, K.H. ; PITTSCH, W., Magnetic properties of the hexagonal iron nitride  $\epsilon$ -Fe<sub>3,2</sub>N. **Physica Status Solidus**, v.39, n.121, p.122-9, 1970.
142. NOVIKOV, I.; **Teoria dos Tratamentos Térmicos dos Metais**, Trad.de Joel Ragueira Teodósio, Rio de Janeiro - Ed. UFRJ, 1994.
143. HIRSCH, P.B. ; **The Physics of Metals 2 - defects**, London, Cambridge University Press, 1975.

# NITRETAÇÃO A PLASMA

## Fundamentos e Aplicações

