



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

NATHALIA VIVIANE DE SOUSA FREITAS

EFEITO DA FONTE DE PLASMA NA NITRETAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇO AISI 1045

MOSSORÓ

2017

NATHALIA VIVIANE DE SOUSA FREITAS

EFEITO DA FONTE DE PLASMA NA NITRETAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇO AISI 1045

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

F862e Freitas, Nathalia Viviane de Sousa .
Efeito da fonte de plasma na nitretação de
amostras de aço AISI 1045 / Nathalia Viviane de
Sousa Freitas. - 2017.
77 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-
graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
2017.

1. Nitretação a plasma. 2. Fonte pulsada. 3.
Gaiola catódica. I. Alves Junior, Clodomiro,
orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

NATHALIA VIVIANE DE SOUSA FREITAS

EFEITO DA FONTE DE PLASMA NA NITRETAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇO AISI

1045

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais.

Defendida em: 27/09/2017.

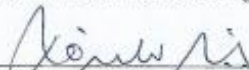
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior
Presidente (UFERSA)



Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa
Membro Examinador Interno ao Programa (UERN)



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Membro Examinador Externo à Instituição (UFPI)

*Dedico à minha amada vovó Gisinha,
que sempre irá morar no meu coração.*

*Dedico à minha mãe,
minha fonte de força e coragem
em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que surgiram na minha vida. Por Sua iluminação nos momentos difíceis e por guiar meus caminhos.

Aos meus pais Lúcia e Nerivam muito obrigada por todo o amor que me deram. Todas as minhas realizações também são fruto da educação que me proporcionaram.

Ao meu irmão Vinicius, um exemplo de determinação e paciência.

Ao meu orientador Dr. Clodomiro Alves Junior, por sua disponibilidade em ajudar e tirar dúvidas. Sempre acreditando no meu potencial e me guiando para que esse trabalho fosse possível.

A Priscila Borges, Wesley Paiva, Matheus de Medeiros, Ernesto Souza e Jade Diane, os melhores amigos que um mestrado pode proporcionar. Sentirei saudades das tardes na árvore na hora do lanche e sempre lembrarei que todos os problemas podem ser superados quando se tem amigos verdadeiros ao nosso lado.

Aos meus amigos desde a graduação Fernanda Monique e Pedro Henrique que sempre me apoiaram e ajudaram.

A Jussier Vitoriano por toda paciência e suporte. Muito obrigada por sua amizade e companheirismo durante todo o mestrado.

Aos técnicos dos laboratórios de materiais do CT-Gás e do laboratório de mecânica da UFERSA que me ajudaram na realização das análises.

RESUMO

A nitretação a plasma convencional (DC) oferece algumas desvantagens, principalmente em peças com geometria complexa, devido a problemas como abertura de arco, efeito de cátodo oco e efeitos de borda, que podem causar não uniformidade da camada nitretada ou superaquecimento localizado da peça. Para solucionar esses problemas duas técnicas foram desenvolvidas como alternativas, a saber: nitretação a plasma pulsado e nitretação em gaiola catódica. Neste trabalho, a nitretação utilizando essas três diferentes técnicas foi investigada em aço AISI 1045. Discos de aço foram colocados sobre porta amostras, tanto na posição horizontal- com maior área de contato, como na vertical- com menor área de contato, a fim de se avaliar a influência da área de contato elétrico. Os tratamentos nas três técnicas foram realizados na mesma pressão, temperatura, tempo e atmosfera gasosa. Verificou-se que para manter essas condições fixas, plasma pulsado foi a que necessitou de menor potência, seguida do plasma DC e ficando o tratamento com gaiola catódica o que exigiu maior potência. As amostras foram caracterizadas quanto à microestrutura, microdureza e fases cristalinas presentes. Difratometria de raios-X com incidência rasante foi utilizada para verificar a ordem e espessura de nitretos formados. Foram constatadas diferenças entre as três técnicas no que se refere à ocorrência de anéis de restrições e espessura camada de compostos total ($x_{\epsilon} + x_{\gamma'}$) e relativa ($x_{\epsilon}/x_{\gamma'}$). Também se verificou que o efeito na redução do contato elétrico foi mais sensível no tratamento com plasma pulsado. Essas diferenças são discutidas à luz dos mecanismos de cada técnica.

Palavras-chave: Nitretação a plasma. Fonte pulsada. Gaiola catódica.

ABSTRACT

Conventional plasma nitriding (DC) offers some disadvantages, especially in parts with complex geometry, due to problems such as arc, hollow cathode effect and edge effects, which may cause nitrided layer or localized overheating of the part. To solve these problems two techniques were developed as alternatives, namely: pulsed plasma nitriding and cathodic cage nitriding. In this work, the nitriding using these three different techniques was investigated in AISI 1045 steel. Steel discs were placed on the sample holder, both in the horizontal position - with a larger contact area and in the vertical position - with a smaller contact area. To evaluate the influence of the electric contact area. The treatments in the three techniques were carried out at the same pressure, temperature, time and gas atmosphere. It was verified that in order to maintain these fixed conditions, pulsed plasma required the lowest power, followed by DC plasma and cathodic cage treatment requiring more power. The samples were characterized for the microstructure, microhardness and crystalline phases present. X-ray diffraction with grazing incidence was used to verify the order and thickness of nitrides formed. Differences were observed between the three techniques regarding the occurrence of restriction rings and thickness of total ($x_\epsilon + x_{\gamma'}$) and relative ($x_\epsilon / x_{\gamma'}$) composite layers. It was also found that the effect on the reduction of electrical contact was more sensitive in the treatment with pulsed plasma. These differences are discussed in light of the mechanisms of each technique.

Keywords: Plasma nitriding. Pulsed source. Cathodic cage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de um dispositivo para tratamento de nitretação por plasma.	16
Figura 2- Interação plasma superfície.	17
Figura 3- Diagrama de equilíbrio Ferro- Nitrogênio (Fe-N).	20
Figura 4- Corte transversal do diagrama Fe-C-N.	21
Figura 5- Estrutura da camada nitretada.	22
Figura 6- Variação da densidade de carga com a distância.	25
Figura 7- Amostra nitretada a plasma apresentando anel de restrição.	26
Figura 8- Ilustração do processo de formação dos anéis de restrição.	26
Figura 9- Microscopia óptica da camada nitretada com a região do anel de restrição.....	27
Figura 10- Elétrons secundários refletidos pelas paredes.....	27
Figura 11- Efeito cátodo oco na amostra vertical.....	28
Figura 12- Nitretação a plasma em furos com diferentes profundidades.	29
Figura 13- Heterogeneidade no aquecimento de peças com diferentes relações área/volume.	30
Figura 14- Eliminação do superaquecimento utilizando uma fonte de plasma pulsado.	32
Figura 15- Formato da onda de tensão na saída da fonte de plasma pulsado.....	33
Figura 16- Representação esquemática da gaiola catódica.	35
Figura 17- Influência da composição do Nitrogênio-Hidrogênio na camada nitretada do aço AISI 1045 (CK 45) (a) 75% H ₂ 25% N ₂ (b) 20% H ₂ 80% N ₂	37
Figura 18- Microscopia óptica do aço AISI 1045 nitretado a 540°C e 5%N ₂ -95%H ₂	38
Figura 19- Valores de microdureza obtidos com o aço AISI 1045.	38
Figura 20- Desenho esquemático do sistema de nitretação a plasma.....	40
Figura 21- Representação esquemática do tratamento de nitretação a plasma.....	41
Figura 22- Desenho esquemático da gaiola catódica.....	42
Figura 23- (a) Aspecto visual da configuração planar (b) Gaiola catódica.	47
Figura 24 - Difratoograma da amostra sem tratamento.	48
Figura 25- Difratoograma da amostra horizontal nitretada com fonte DC.....	49
Figura 26- Microscopia óptica da amostra horizontal DC.	50
Figura 27- Difratoograma da amostra horizontal nitretada com fonte pulsada.	52
Figura 28- Microscopia óptica da amostra horizontal nitretada com fonte pulsada.....	52
Figura 29- Difratoograma da amostra nitretada horizontal com gaiola catódica.	54
Figura 30- Microscopia óptica da amostra horizontal nitretada utilizando gaiola catódica.	55

Figura 31- Microdureza das amostras na horizontal: 1- DC, 2- Pulsada 3- Gaiola catódica. ..	56
Figura 32- Perfil de microdureza para as amostras horizontais.....	57
Figura 33-Difratograma da amostra vertical nitretada com fonte DC.....	58
Figura 34- Microscopia óptica a amostra vertical DC (a) área de contato. (b) Camada nitretada.	59
Figura 35- Difratograma da amostra vertical nitretada com fonte pulsada.	60
Figura 36- Microscopia óptica da amostra vertical nitretada com fonte pulsada (a) Área de contato. (b) Camada nitretada.....	61
Figura 37- Superfície do ponto de contato da amostra vertical pulsada.....	62
Figura 38- Difratograma da amostra vertical nitretada com gaiola catódica.	63
Figura 39- Microscopia óptica da amostra vertical nitretada com gaiola catódica (a) área de contato (b) Camada nitretada.....	64
Figura 40- Microdureza das amostras verticais 1- DC, 2- Pulsada 3-Gaiola catódica.....	65
Figura 41- Microdureza da região de contato com o cátodo da amostra vertical DC.	66
Figura 42- Microdureza da região de contato da amostra vertical tratada com fonte pulsada. 67	
Figura 43- Microdureza da região de contato da amostra vertical tratada com gaiola catódica.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Relação $\epsilon:\gamma'$ e espessura da camada de compostos de acordo com a quantidade de carbono no substrato.....	23
Tabela 2-Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma.....	43
Tabela 3- Grandezas utilizadas no cálculo da espessura das camadas nitretadas.	45
Tabela 4-Intensidade difratada das fases ϵ -Fe ₂ -3N e γ' -Fe ₄ N.....	45
Tabela 5-Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal DC.....	51
Tabela 6-Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal pulsada.	53
Tabela 7- Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal com gaiola catódica.	55
Tabela 8-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical DC.	60
Tabela 9-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical pulsada.	62
Tabela 10-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical com gaiola catódica.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASPM	Active Screen Plasma Nitriding
DC	Direct Current
GC	Gaiola Catódica
GIXDR	Grazing Incident X-Ray Diffraction
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
u.a	unidade arbitária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Nitretação a plasma.....	15
2.1.1	Vantagens da nitretação a plasma.....	19
2.1.2	Estrutura da camada nitretada.....	20
2.2	Problemas que ocorrem em peças tratadas a plasma	24
2.2.1	Efeito de bordas e cantos	24
2.2.2	O efeito cátodo oco.....	27
2.2.3	Efeito da relação área/volume	30
2.2.4	Abertura de arcos catódicos.....	31
2.3	Técnicas alternativas de nitretação a plasma.....	31
2.3.1	Nitretação a plasma DC pulsado.....	31
2.3.2	Nitretação a plasma utilizando Gaiola Catódica.....	34
2.4	Nitretação a plasma no aço AISI 1045.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Obtenção e preparação das amostras.....	39
3.2	Procedimento experimental.....	39
3.2.1	Dimensões da gaiola catódica.....	42
3.2.2	Parâmetros do processo	42
3.3	Caracterizações das amostras	43
3.3.1	Difração de raios-X com ângulo de incidência rasante	43
3.3.2	Microscopia óptica.....	46
3.3.	Microdureza.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Aspecto visual da formação do plasma sobre as amostras	47

4.2 Nitretação do aço AISI 1045 em amostras na horizontal	48
4.2.1 Amostra nitretada por plasma DC	48
4.2.2 Amostra nitretada por plasma pulsado	51
4.2.3 Amostra nitretada com gaiola catódica.....	54
4.2.4 Microdureza das amostras nitretadas na posição horizontal.....	56
4.3 Nitretação do aço AISI 1045 em amostras na vertical	58
4.3.1 Amostra nitretada por plasma DC	58
4.3.2 Amostra nitretada por plasma pulsado	60
4.3.3 Amostra nitretada com gaiola catódica.....	63
4.3.4 Microdureza das amostras nitretadas na posição vertical	65
5 CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

O aço AISI 1045 é um aço carbono comum que possui grande importância para a indústria, pois é utilizado em diversas aplicações (NAEEM et al., 2016a), como por exemplo eixos, parafusos, hastes forjadas, virabrequins, barras de torção, engrenagens leves e hastes de guia. Isso é devido principalmente às suas propriedades mecânicas e ao seu baixo custo com relação aos aços que contêm elementos de liga. Porém, esse material possui algumas limitações, especialmente em peças que necessitam de maior resistência ao desgaste mecânico (DAVIM; MARANHÃO, 2009; PAN; HE; GU, 2016). A ampliação do seu uso pode ser alcançada através de tratamentos de superfície (LIU et al., 2016).

Entre os tratamentos superficiais, a nitretação é uma solução clássica adotada para aumentar a dureza superficial, resistência à corrosão e resistência ao desgaste desses materiais (LI; BELL, 2004; BALUSAMY et al., 2013; BENEDETTI et al., 2017).

Uma grande revolução tecnológica aconteceu quando o plasma foi utilizado como fonte energética para a nitretação (EDENHOFER, 1974). Na nitretação a plasma (nitretação iônica), espécies iônicas interagem com a superfície do aço, produzindo diferentes efeitos simultâneos em que átomos são arrancados da superfície por colisão iônica (*sputtering*) e reagem com espécies ativas de nitrogênio, formando nitretos que são depositados na superfície. Também por colisão iônica, filmes passivos de óxidos presentes na superfície podem ser dissociados e reagidos com átomos de hidrogênio (H_2), caso haja esse gás na mistura, formando vapor d'água que é posteriormente extraído do reator. Além disso, as colisões também aumentam a densidade de defeitos cristalinos e, conseqüentemente, a difusão do nitrogênio no interior do aço (EDENHOFER, 1974).

Apesar das vantagens sobre os demais processos de nitretação, como menor tempo de tratamento; possibilidade de nitretar superfícies passivadas como aços inoxidáveis, titânio e alumínio e não emitir poluentes, a nitretação a plasma com corrente contínua convencional DC (*Direct Current*) possui algumas limitações (SOUSA et al., 2008). Problemas tais como efeito de bordas, superaquecimento de partes com pequenos pontos e efeito de cátodo oco, são algumas dessas limitações. Esses efeitos são produzidos pela presença de fortes campos elétricos na amostra (ALVES JR. et al., 2006).

Para solucionar esses problemas, algumas técnicas foram desenvolvidas, entre elas uma técnica derivada da tela ativa, denominada de Gaiola catódica (GC) onde efeitos de cátodo oco na gaiola são controlados por ajustes na pressão e na voltagem. Nela, o material a

ser depositado na superfície da amostra é produzido quase que integralmente nas paredes internas dos furos com cátodo oco. As espécies e compostos produzidos na parede são depositados na superfície da amostra, a qual se encontra num potencial flutuante. (ALVES JR. et al., 2006).

Outra alternativa encontrada para reduzir os problemas que limitam a nitretação a plasma DC é a nitretação a plasma com fonte de tensão pulsada. Nessa técnica, uma fonte de tensão (DC) é substituída por uma fonte pulsada, onde tanto a duração do pulso (t_{on}) quanto o tempo de repetição do pulso (t_{off}) podem ser ajustados (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

O presente trabalho tem como objetivo comparar as técnicas de nitretação iônica, gaiola catódica e plasma pulsado, com relação às fases cristalinas, uniformidade e dureza das camadas produzidas. Também se analisa o efeito da superfície de contato com o porta amostra, nas três configurações utilizadas. Nesse último caso, as amostras foram colocadas verticalmente para reduzir a área de contato e tornar o efeito do campo elétrico mais crítico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nitretação a plasma

Nos tratamentos termoquímicos, elementos como carbono, nitrogênio ou boro são adicionados em materiais metálicos em fornos com atmosfera controlada. Os elementos difusionais originam-se de gases que reagem em elevadas temperaturas, podendo esta reação ser térmica e química, como consequência da dissociação térmica dos gases. Alguns dos processos termoquímicos existentes são a cementação, a nitretação e a carbonitretação. Eles existem há décadas e evoluíram com o tempo em procedimentos precisos e confiáveis como parte da fabricação de peças metálicas, especialmente componentes de aço, para aumentar sua resistência à corrosão, ao desgaste, à fadiga e aumento de dureza (GRÄFEN; EDENHOFER, 2005; MARTEAU; BOUVIER, 2016).

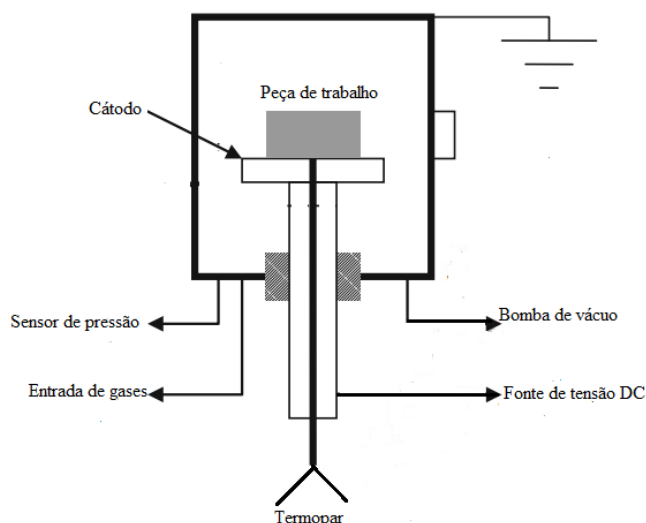
Uma grande revolução tecnológica aconteceu com a utilização de espécies de nitrogênio ionizado para a modificação de superfície metalúrgica (EDENHOFER, 1974), podendo ser realizada de duas formas: a implantação iônica, que consiste em um pequeno fluxo iônico com uma energia média elevada por íon (100 KeV), ou nitretação assistida por plasma (PAN), em que um grande fluxo de íons com energia média por íons suficiente para causar pulverização catódica, defeitos na malha cristalina do material e outros eventos importantes que aceleram e/ou melhoram o processo. Com o controle dos parâmetros do plasma (densidade eletrônica, energia e função de distribuição), é possível variar as propriedades superficiais dos metais. As combinações destes parâmetros dão origem a diferentes técnicas denominadas técnicas de nitretação assistida por plasma, (HUTCHINGS, 1994; ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

Uma dessas técnicas, a nitretação a plasma, também denominada nitretação iônica, é um tratamento termoquímico auxiliado por plasma em que átomos de nitrogênio são adicionados para modificação de superfícies. Essa técnica possui grande interesse industrial pois promove aumento de resistência à corrosão, à fadiga, ao desgaste em componentes de engenharia como ligas ferrosas, alumínio e titânio (ALVES JR., 2001; HOSSEINI; ASHRAFIZADEH, 2009; AGHAJANI; TORSHIZI; SOLTANIEH, 2017).

O equipamento de nitretação possui um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator. Na região inferior estão localizados os sensores de pressão e temperatura, entrada para

o sistema de gás e vácuo. A peça que será nitretada é colocada no eletrodo polarizado catodicamente, as outras partes da câmara são aterradas (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013; DÍAZ-GUILLÉN et al., 2013). O esquema deste equipamento é apresentado na Figura 1.

Figura 1- Esquema de um dispositivo para tratamento de nitretação por plasma.



Fonte: (Adaptado de: ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013)

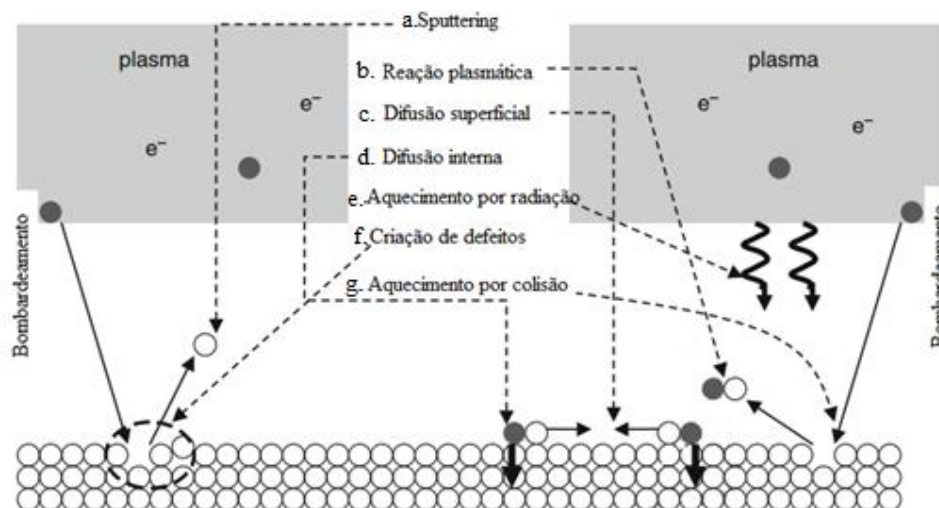
A câmara é bombeada até uma pressão inferior a 10^{-2} torr e depois preenchida com atmosfera nitretante (principalmente misturas de gases N_2 e H_2) até uma pressão de trabalho entre 100 e 1000 Pa. Após atingir a pressão desejada, uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos. Os elétrons são então acelerados em direção ao ânodo, colidindo com átomos ou moléculas da atmosfera gasosa, criando um ambiente de elétrons, íons positivos e negativos, espécies neutras e energéticas (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

Se a energia dos elétrons é suficientemente alta para gerar íons, ocorre uma descarga luminescente, neste momento a tensão registrada é chamada tensão de ruptura. Durante a nitretação, a peça é coberta pelo plasma e a interface escura entre o plasma e a superfície da peça chamada de bainha catódica. A bainha é uma região de baixa concentração de cargas devido ao seu gradiente de potencial. Os íons que chegam à fronteira dessa região são acelerados pelo forte campo elétrico para a superfície da peça, podendo sofrer colisões com as moléculas do gás neutro. Após esse espaço escuro encontra-se a região luminosa, denominada luminescência negativa. Na luminescência negativa, junto com a bainha e o cátodo, ocorrem fenômenos como ionização, excitação, transferência de carga e produção de elétrons

secundários. Na nitretação a plasma a taxa de ionização é baixa, com 10^{-6} íons por molécula (ALVES JR. 2001; MELETIS, 2002; ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

A peça é aquecida devido ao bombardeamento dos íons, e sua temperatura controlada pela corrente até que o valor desejado seja atingido. Esse bombardeamento é influenciado por acontecimentos mostrados na Figura 2 (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013):

Figura 2- Interação plasma superfície.



Fonte: (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013)

a. *Sputtering*: O *sputtering* é definido como um processo em que átomos são removidos de uma superfície sólida devido a um bombardeamento por partículas energéticas. Para que aconteça o *sputtering* em um material, é necessário que os íons ou átomos que irão incidir possuam energia de ligação igual ou superior a energia de ligação do átomo da superfície (ALVES JR., 2001).

O *sputtering* é influenciado por vários processos, principalmente em sólidos multielementares, não-metais e bombardeamentos que reagem quimicamente na superfície atacada. Em superfícies com diversos elementos químicos, observa-se que o *sputtering* é preferencial, sendo assim, a taxa de *sputtering* de cada componente não é diretamente proporcional à sua quantidade. Com isso, a concentração superficial de um alvo não modificado é alterada durante o bombardeamento, até que um equilíbrio seja estabelecido. O *sputtering* preferencial pode ser explicado por vários processos, um deles é a colisão em cascata, em que a energia não é distribuída uniformemente em diversas massas atômicas do sólido. Sendo assim, os átomos mais leves são facilmente extraídos com relação aos mais pesados. Também ele é influenciado pelas diferenças nas energias de ligação dos átomos na

superfície. Os átomos em uma superfície bombardeada geralmente não são removidos de forma homogênea. Portanto, com esse processo, a superfície terá sua topografia modificada do seu estado original (ALVES JR., 2001).

b. Reação plasmática: os átomos que são desprendidos da superfície por *sputtering* podem reagir com as várias espécies presentes no plasma (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

c. Difusão superficial: durante a nitretação a plasma, a mobilidade superficial do átomo aumenta devido ao bombardeamento, distribuição e criação de compostos metaestáveis originados do plasma (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

d. Difusão interna: o nitrogênio penetra na peça principalmente devido a gradientes químicos e defeitos térmicos (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

e. Aquecimento por radiação: as espécies excitadas do plasma transferem calor para a superfície do material por radiação (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

f. Aquecimento por colisão: Durante o bombardeamento de partículas do plasma para a superfície da peça, acontecem processos de não equilíbrio. Ao chegarem na superfície, as partículas podem liberar uma parte de sua energia, proporcionando aumento de pressão e picos térmicos. Tais pressões e picos afetam os resultados dos processos superficiais e são o motivo pelo qual ocorrem aquecimento intenso, formação de partículas metaestáveis na superfície, danos na estrutura. Com a existência da queda de tensão na região da bainha, os íons adquirem energia (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

A energia das partículas que chegam normalmente varia entre alguns elétrons -volts a centenas de elétrons- volts. A análise destes eventos em cada nitretação a plasma facilita a compreensão das alterações microestruturais e químicas durante os tratamentos de superfície (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

Para que uma eficiente nitretação a plasma seja realizada, é preciso uma alta densidade de moléculas reativas de nitrogênio, tais como moléculas ionizadas (N_2^+), moléculas excitadas (N_2^*), íons (N^+) e radicais (N) (MICHEL et al., 1995). Ao adicionar o hidrogênio ao nitrogênio, ocorrerá uma melhora nas espécies reativas do segundo, isso ocorre pelo fato de tanto as energias de dissociação como de ionização do gás hidrogênio (H_2) serem menores do

que essas energias do gás nitrogênio (N_2). Sendo assim, em muitos processos de nitretação a plasma de aços e ligas ferrosas usa-se uma mistura de gases de N_2 e H_2 , em vez de usar apenas gás N_2 (HIROHATA; TSUCHIYA; HINO, 2001).

2.1.1 Vantagens da nitretação a plasma

A nitretação a plasma é um tratamento amplamente utilizado na indústria e possui várias vantagens em comparação com as nitretações gasosa e líquida, pois utiliza menor quantidade de gás e energia durante o processo e oferece menos riscos ao meio ambiente (LI; BELL; DONG, 2002). Outras vantagens são apresentadas além desses fatores ecológicos, entre elas: (ALVES JR., 2001):

a. Baixa temperatura de tratamento: Menor temperatura significa menor custo, menos distorção e menor rugosidade superficial. Algumas ligas sofrem degradação de suas propriedades quando nitretadas a temperaturas mais elevadas utilizadas em processos convencionais, aumentando assim a importância de tratamentos a baixas temperaturas (FEWELL et al., 2000). Temperaturas menores de tratamento são importantes para peças que já foram tratadas termicamente para endurecimento do núcleo, pois a dureza terá uma redução menor em baixas temperaturas de tratamento (ALVES JR., 2001).

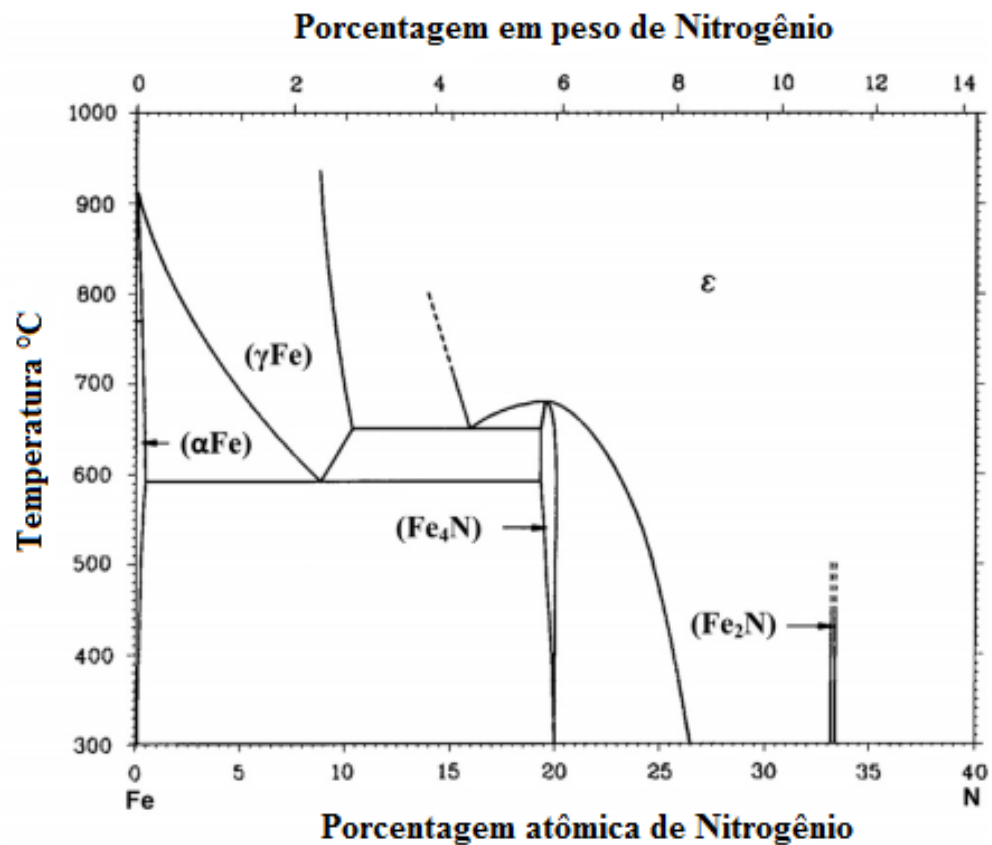
b. Controle da camada nitretada: A composição da camada de nitretada pode ser controlada por adaptação dos parâmetros do plasma. Isto é muito útil, uma vez que as propriedades superficiais finais dependem da composição da camada de nitreto (BOGAERTS et al., 2002). Com esse controle, é possível produzir uma camada tenaz e fina apenas com a fase γ' ou então uma camada com maior espessura apenas com a fase ϵ , dependendo da aplicação desejada (ALVES JR., 2001).

c. Maior economia e menor tempo de tratamento: O processo de nitretação iônica é mais econômico do que todos os outros processos convencionais de nitretação devido à difusão de nitrogênio mais rápida, menor tempo de tratamento e menor consumo de gás (SIRIN; KALUC, 2012). Na nitretação gasosa, o tempo de tratamento varia entre 40 e 60 h, com a nitretação a plasma é possível obter a mesma espessura de camada em um tempo máximo de 20 h, com a mesma temperatura de tratamento (ALVES JR., 2001).

2.1.2 Estrutura da camada nitretada

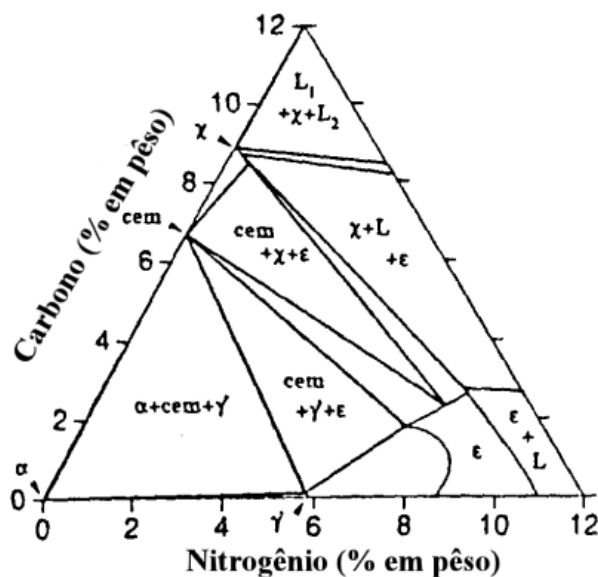
O diagrama de fase binário Ferro- Nitrogênio (Fe-N), Figura 3, e o sistema ternário Ferro-Carbono-Nitrogênio (Fe-C-N), Figura 4, são de grande importância principalmente nos processos de nitretação e carbonitretação, em que o nitrogênio e / ou carbono se difundem na superfície de aços e aços liga. Se o potencial químico do nitrogênio e / ou carbono em reação ao meio nitretante ou carbonitretante for suficientemente alto, desenvolve-se uma camada de compostos na superfície da peça de trabalho (WOEHRLE et al., 2016).

Figura 3- Diagrama de equilíbrio Ferro- Nitrogênio (Fe-N).



Fonte: (BINDER et al., 2015)

Figura 4- Corte transversal do diagrama Fe-C-N.



Fonte (ALVES JR., 2001)

De acordo com o diagrama ternário Fe-C-N a fase γ' -Fe₄N tem apenas uma solubilidade limitada de 0,2% em peso para o carbono, enquanto a solubilidade do carbono em ϵ -Fe₃N é de até 3,6% em peso. Esta fase possui uma gama limitada de homogeneidade e é estável em temperaturas abaixo de 680°C, sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC), como o composto nitrogênio-austenita, porém, os átomos de nitrogênio ocupam 1/4 do número de sítios octaédricos (JACK; JACK, 1973).

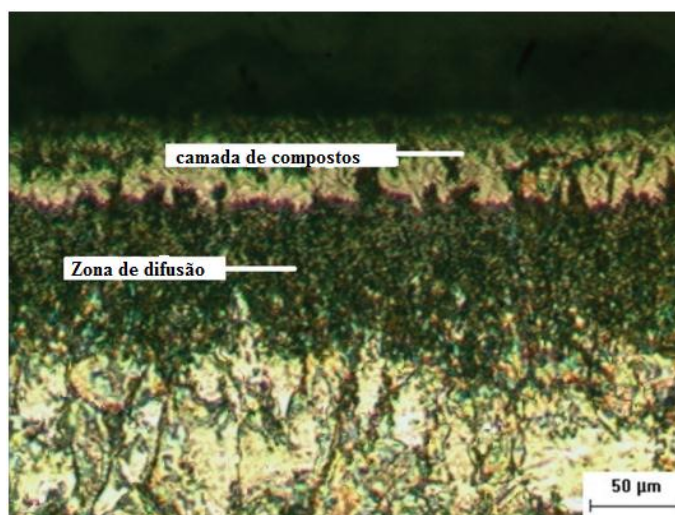
Em ferro puro ou em aços carbono comum, após o resfriamento lento (a partir da temperatura de nitretação) a precipitação do nitreto γ' -Fe₄N pode ocorrer a partir do nitrogênio saturado na zona de difusão com a forma característica de agulha. Também em temperaturas inferiores a 150°C há a formação de um precipitado intermediário (α'' -Fe₁₆N₂) (STEINER; MITTEMEIJER, 2016).

Na fase ϵ -Fe₃N, os átomos de ferro formam uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) com átomos de nitrogênio nos sítios octaédricos. Esta forma se destaca pela existência de várias estruturas ordenadas em que átomos de nitrogênio se distanciam ao máximo entre si (ALVES JR., 2001; LIAPINA et al., 2004).

Com a formação desses compostos desenvolve-se a camada nitretada possui duas zonas distintas. Uma camada externa, conhecida como a camada de compostos, que pode conter uma ou ambas as formas de nitretos, o ϵ -Fe₂₋₃N, e o γ' -Fe₄N. Logo após, tem-se uma

região mais interna, que é chamada de zona de difusão, que consiste de uma solução sólida de nitrogênio em ferrita, incluindo precipitados finos e dispersos de nitreto originados da reação de nitrogênio com elementos de liga (ALVES JR. et al., 2000; JACOBSEN et al., 2015). Um exemplo de camada nitretada por ser visto na Figura 5:

Figura 5- Estrutura da camada nitretada.



Fonte: (SOUSA et al., 2014)

Essa camada pode ser desenvolvida e ter características que dependem do material a ser nitretado. Em aços inoxidáveis, particularmente em aços inoxidáveis austeníticos como o AISI 304 e AISI 316, a nitretação em baixas temperaturas ($< 420^{\circ}\text{C}$) resulta na formação de uma fase austenítica metaestável supersaturada com átomos de nitrogênio. Esta fase é conhecida como austenita expandida, " γ_{N} " ou fase S. Esta fase S apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com um alto teor de nitrogênio em solução, localizado em locais octaédricos. Em alguns casos, dependendo da temperatura de nitretação, a fase γ_{N} é acompanhada por determinadas fases cúbicas ($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) e hexagonais ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$). Se a temperatura exceder 420°C a solubilidade máxima do nitrogênio na fase de austenita é alcançada e a fase metaestável (γ_{N}) é decomposta, gerando a precipitação de nitreto de cromo (CrN), resultando em uma menor resistência à corrosão na camada nitretada (LI et al., 2008; LEPICKA; GRADZKA-DAHLKE, 2016; HERAS et al., 2017).

Na nitretação do titânio e suas ligas, a microestrutura da camada nitretada geralmente consiste em uma "camada composta" de nitretos de titânio TiN e Ti_2N na superfície, seguida por uma zona de difusão de nitrogênio (BRADING et al., 1992; FAROKHZADEH; EDRISY, 2015).

O desenvolvimento da camada de nitreto de ferro é determinado pelo tempo, temperatura e pelo potencial de nitretação. Para cada condição fixa do processo existe um potencial crítico de nitrogênio, chamado potencial de saturação, abaixo do qual não se forma uma camada de nitreto de ferro durante o tratamento. Quando o potencial de nitretação (razão $N_2:H_2$) está acima do valor limite, forma-se na superfície do aço uma camada constituída por γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N. Uma camada monofásica (γ') poderá ser produzida quando a temperatura for muito elevada ou o potencial de nitretação for suficientemente baixo. Com a diminuição da temperatura ou aumento do potencial de nitretação, a quantidade relativa da fase ϵ pode ser formada (SUN; BELL, 1991). Uma camada de compostos monofásica possui propriedades mecânicas superiores às que são polifásicas. Neste último caso, existe uma elevada tensão residual na região de transição entre as diferentes estruturas cristalinas (CFC e HC), que pode ocasionar microfissuras quando alguma tensão for aplicada. A camada de compostos formada pela fase ϵ possui maior dureza que a fase γ' -Fe₄N (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013).

A porcentagem de carbono no aço também influencia significativamente no desenvolvimento da camada de composto. Para as mesmas condições de processo a plasma, a espessura da camada de compostos aumenta com o aumento a quantidade de carbono no substrato. E quanto maior o teor de carbono no aço, a taxa de crescimento da fase ϵ -Fe₂₋₃N será maior do que a fase γ' -Fe₄N como mostra a Tabela 1 (SUN; BELL 1991).

Tabela 1-Relação $\epsilon:\gamma'$ e espessura da camada de compostos de acordo com a quantidade de carbono no substrato.

Wt% C	$\epsilon:\gamma'$	Espessura da camada (μm)
0,19	0,58	5,5
0,25	0,71	6,5
0,34	0,81	7,4
0,40	1,03	8,1
0,50	1,19	9,0
0,57	1,29	10,2

Fonte: (Adaptada de: SUN; BELL, 1991)

Após a saturação da camada composta, a zona de difusão é criada. Nessa zona, surgem várias reações que ocorrem simultaneamente. Estas incluem saturação de redes no ferro- α com o nitrogênio, geração de tensão residual de compressão e redistribuição de carbono (SUN; BELL, 1991).

2.2 Problemas que ocorrem em peças tratadas a plasma

Apesar de ser um tratamento já consolidado, vários aspectos requerem atenção. A nitretação a plasma DC (*Direct Current*) em peças de diferentes formas e tamanhos, como por exemplo, engrenagens e virabrequins pode não produzir uma camada nitretada uniforme e dificultando sua reprodutibilidade e limitando sua eficácia para uso em escala industrial. Para obter bons resultados e reprodutibilidade, é necessário escolher cuidadosamente e garantir as mesmas condições operacionais para cada tratamento. Além das variações nos parâmetros do processo, tais como potência de entrada, fluxo de gás, velocidade de bombardeamento, pressão, estabilização da temperatura, outros efeitos influenciam a não formação de uma camada nitretada uniforme, são eles: distorções do campo elétrico perto das bordas e cantos, efeito cátodo oco, relação área/volume, a posição do substrato na câmara. Todos esses efeitos estão intimamente relacionados com a forma da amostra, dimensão ou posição da amostra na câmara, sendo alguns deles fortemente inter-relacionados (ATAÍDE et al., 2003).

2.2.1 Efeito de bordas e cantos

A densidade de cargas na superfície do material (q) calculada pela equação de Laplace é dada por (ATAÍDE et al., 2003):

$$q(r) = Kr^{\left(\frac{\pi}{\beta}\right)-1} \quad (1)$$

Onde k é um coeficiente que depende do potencial de indução elétrica (potencial remoto) e da borda; β é o ângulo da aresta ($\pi/2$ —canto, π —superfície plana, $3\pi/2$, borda (Figura) e r é a distância da borda (canto) (ATAÍDE et al., 2003).

Para um canto muito profundo (β pequeno), o valor de q se torna grande, e nenhuma carga se acumula no local, o campo elétrico na proximidade é fraco. Para $\beta = \pi$, o campo elétrico se torna independente de r , o campo elétrico e a densidade de carga superficial se tornam singular em $r \rightarrow 0$, o campo elétrico na proximidade é forte (ATAÍDE et al., 2003).

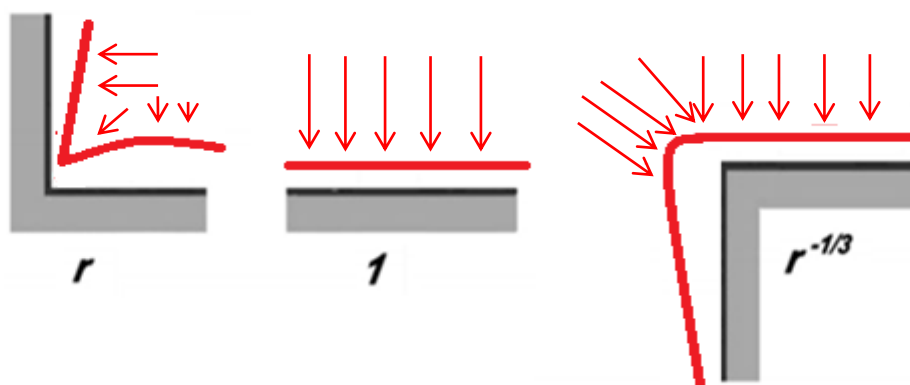
Como uma consequência destas irregularidades do campo elétrico, as condições de bombardeamento variam ao longo da peça de trabalho, e afetam o equilíbrio da energia cinética e o processo de nitretação na superfície. A equação mostra que em componentes de geometria complexa, onde a presença de bordas é significativa, como engrenagens, moldes, agulhas e peças perfuradas, a densidade de cargas é fortemente afetada por este efeito,

levando a formação de camadas nitretadas irregulares e alta variação na dureza superficial (ATAÍDE et al., 2003).

Os parâmetros do plasma dependerão dos parâmetros externos do processo e dos atributos geométricos do substrato e da configuração do sistema. A geometria da peça afeta o seu mecanismo de nitretação à medida que a temperatura da superfície da peça varia, uma vez que os parâmetros do plasma (como por exemplo, densidade e função de distribuição de energia iônica) a transferência de calor não serão uniformes ao longo da superfície do material (ATAÍDE et al., 2003).

A Figura 6 ilustra a variação da densidade de carga superficial (e do campo elétrico) para 03 ângulos distintos de arestas.

Figura 6- Variação da densidade de carga com a distância.



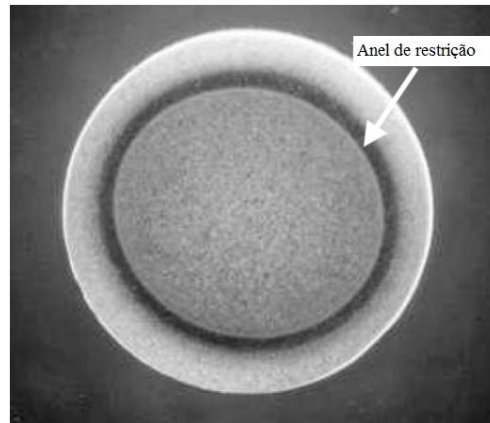
Fonte: (adaptado de: ATAÍDE et al., 2003)

O suporte da amostra não será homogêneo, pois cria dentro da amostra gradientes térmicos. Nesse sentido, a geometria controla a distribuição da temperatura e a cinética do processo de nitretação (ATAÍDE et al., 2003).

A cinética do processo de nitretação iônica é afetada por essas irregularidades das linhas de campo. As condições do bombardeamento dos íons, seus ângulos de incidência, variam ao longo do material tratado, afetando o balanço energético e a cinética de nitretação na superfície (SOUSA, 2005).

Com a mudança do ângulo de incidência dos íons nas proximidades das bordas podem surgir anéis de restrição, como demonstra a Figura 7.

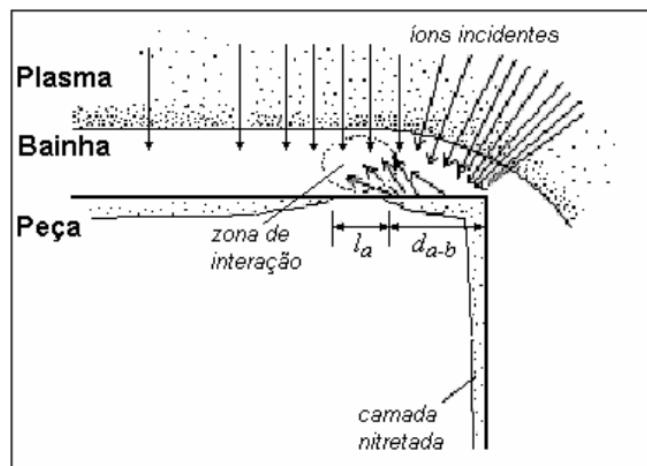
Figura 7- Amostra nitretada a plasma apresentando anel de restrição.



Fonte: (ALVES JR.; SILVA; MARTINELLI, 2001)

O mecanismo de formação do anel de restrição é mostrado na Figura 8.

Figura 8- Ilustração do processo de formação dos anéis de restrição.



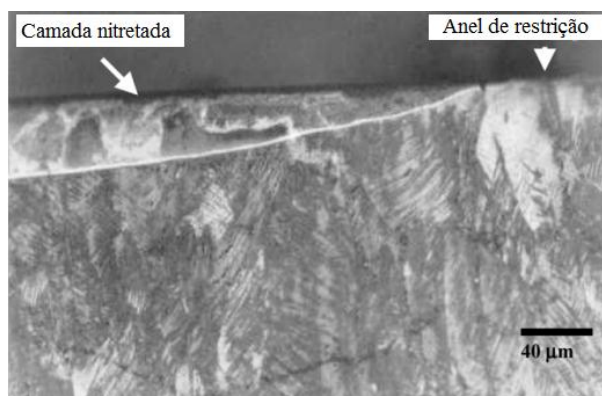
Fonte: (SOUSA, 2005)

Como os íons penetram na bainha catódica com ângulos não perpendiculares em pontas e cantos, eles colidem na peça a uma pequena distância da borda. Como resultado dessa angulação, existe uma ejeção de partículas obliquas, principalmente na forma de átomos. Em seguida, ocorrerá uma interação entre as partículas pulverizadas e os íons do plasma que entram na bainha com ângulo de incidência perpendicular à peça. Como resultado,

os íons deixarão de atingir a superfície da peça, não ocorrendo o sputtering local, que é importante para a nitretação a plasma (SOUSA, 2005).

A espessura da camada nitretada é diretamente afetada pela formação do anel, como mostra a Figura 9.

Figura 9- Microscopia óptica da camada nitretada com a região do anel de restrição

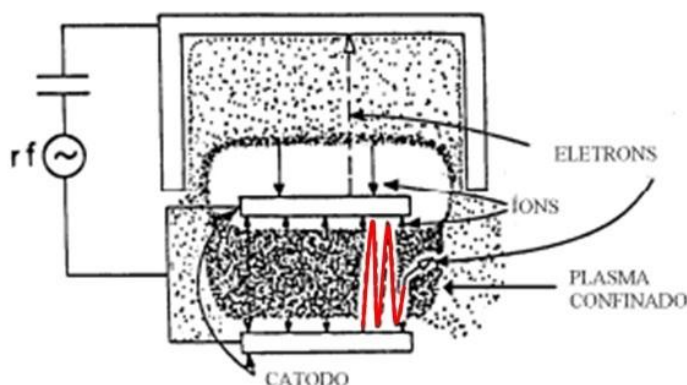


Fonte: (ALVES JR.; SILVA; MARTINELLI, 2001)

2.2.2 O efeito cátodo oco

Quando dois cátodos são colocados próximos ocorre o efeito cátodo oco, que é uma descarga especial em uma amostra, como mostra a Figura 10.

Figura 10- Elétrons secundários refletidos pelas paredes.



Fonte: (ALVES JR., 2001)

Ele aparece quando superfícies que contém furos, canais ou peças planas são colocadas a uma distância curta que favoreça a sobreposição das regiões de luminescência do

plasma. Nessas regiões, os elétrons são capturados e oscilam, promovendo ionização e excitação dos átomos. Com essa oscilação os elétrons secundários que são gerados em uma das superfícies dirigem-se para a superfície frontal, que são refletidos (ALVES JR. 2001; KIM; HAN, 2003; JANOSI; KOLOZSVARY; KIS, 2004).

O primeiro relato sobre o efeito cátodo oco foi realizado por F. Paschen em 1916. Seu estudo demonstrou que o sistema era capaz de produzir um elevado fluxo de elétrons, juntamente com íons há uma temperatura relativamente baixa na presença de um gás neutro. No cátodo oco, o aprisionamento de elétrons gera uma elevada densidade de plasma (entre 10^{11} a 10^{13} cm^{-3}) (MUHL; PEREZ, 2015).

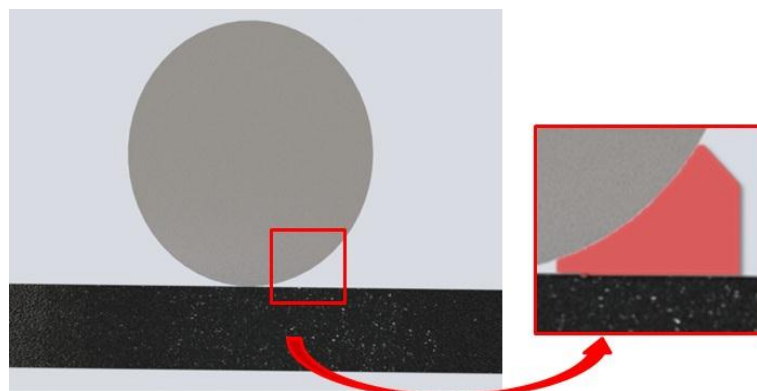
É relatado que as principais influências sobre este efeito são o tamanho do orifício, a pressão do gás e tensão. Essa relação entre pressão, distância e tensão pode ser expressa pela equação (2), em que p é a pressão, d é a distância entre os cátodos, e V é a tensão.

$$pd = V \quad (2)$$

A descarga de cátodo oco desenvolve-se à medida que a distância entre as superfícies de cátodo opostas (d) é reduzida enquanto o potencial aplicado (V) e a pressão de gás (p), é mantida constante, ou inversamente para uma dada geometria de cátodo, O produto " pd " é 1-10 Torr cm dependendo do gás utilizado (MUHL; PEREZ, 2015).

A Figura 11 demonstra o efeito cátodo oco em uma amostra na vertical, esse efeito ocorreu pela influência da pressão, distância entre amostra e o cátodo e tensão utilizados no tratamento.

Figura 11- Efeito cátodo oco na amostra vertical.



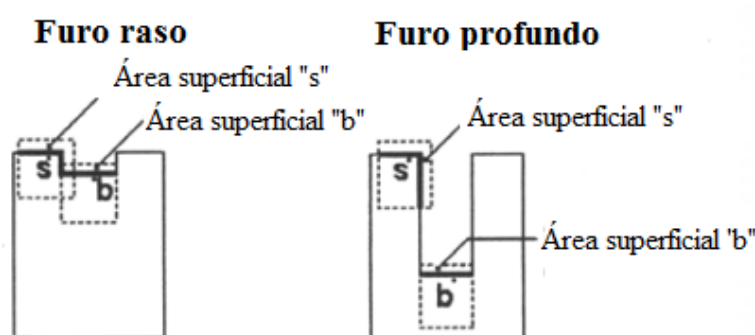
Fonte: (Autoria própria, 2017)

O efeito de cátodo oco promove não uniformidade na camada nitretada, principalmente em peças com geometria complexa, pois ocorre superaquecimento e não

uniforme no mesmo volume de uma peça (como em furos e canaletas). As tensões térmicas resultantes são responsáveis pela espessura variável da camada, portanto, a dureza não é uniforme e a estrutura não é homogênea (JANOSI; KOLOZSVARY; KIS, 2004).

Existe uma diferença de temperatura entre as partes externa e interna em furos causada pelo efeito cátodo oco, como mostra a Figura 12. Considerando duas peças, uma com furo raso e outra com furo profundo. Onde dois pontos são marcados, um ponto “s” na superfície externa ao furo e o ponto “b” no interior do furo (SOUSA; ALVES JR., 1997).

Figura 12- Nitretação a plasma em furos com diferentes profundidades.



Fonte: (SOUSA; ALVES JR., 1997)

Linhas tracejadas delimitam a região de influência de cada ponto e linhas sólidas mais escuras definem partes das áreas de superfície efetiva que contribuem para o aquecimento da peça devido ao bombardeamento de íons. Quanto maior essa área de influência maior o aquecimento nesse ponto. Para uma profundidade maior do furo, há um aumento de superfície efetiva ‘s’, enquanto que para o ponto “b” essa área permanece constante (SOUSA; ALVES JR, 1997).

Um aumento na profundidade do furo provoca remoção de massa da peça, reduzindo material da superfície externa do furo, o ponto “s”, mas o mesmo não acontece com a superfície interna, o ponto “b”. Como resultado, existe um aumento na área de superfície efetiva e uma redução no volume para os pontos “s” em relação aos pontos “b”, resultando em uma elevação da temperatura da superfície devido ao aumento da relação área/volume (SOUSA; ALVES JR., 1997).

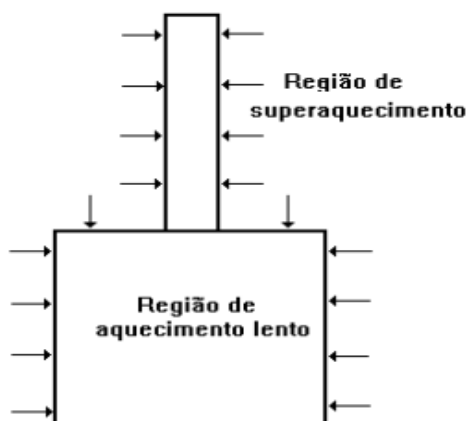
Com essa não uniformidade de temperatura na superfície das peças de trabalho, existe uma variação de dureza e espessura da camada nitretada, causada devido ao superaquecimento (SOUSA; ALVES JR., 1997).

2.2.3 Efeito da relação área/volume

Outro efeito indesejado em peças nitretadas a plasma é o superaquecimento de peças que possuem uma maior relação área/volume. O efeito da nitretação é afetado pela geometria da peça, uma vez que as temperaturas locais ao longo dela podem variar (ALVES JR., 2001).

A Figura 13 apresenta uma única peça a com diferentes razões área /volume (A/V). O volume da região inferior é três vezes maior que o volume da região superior. Porém, a área superficial da região inferior é apenas ligeiramente maior do que a área da região superior. Com isso, a potência fornecida às duas partes é semelhante, entretanto, a potência dissipada, especialmente por condução, das duas peças é diferente. Existirá assim, um superaquecimento na parte superior da peça (ALVES JR., 2001).

Figura 13- Heterogeneidade no aquecimento de peças com diferentes relações área/volume.



Fonte: (ALVES JR., 2001)

O aquecimento dos componentes na nitretação iônica é realizado pelo bombardeamento de íons e espécies neutras, podendo sua eficiência ser de aproximadamente 90%, dependendo da pressão e composição do gás (ALVES JR., 2001).

Em condições de funcionamento estáveis, existe uma relação entre o aquecimento da amostra e a relação área da superfície/volume (A/V) é possível observar que, embora em condição ideal a temperatura deva ser uniforme ao longo da peça de trabalho, sua geometria pode ocasionar gradientes de temperatura significativos. Superfícies com formas distintas dissipam calor em diferentes taxas, o que implica que os componentes com geometrias diferentes são submetidos a cinéticas diferentes quando nitretados simultaneamente (ALVES JR.; SILVA; MARTINELLI 2001).

A densidade de potência não é uniforme sobre a peça, pois depende da densidade de corrente que está diretamente ligada à geometria do item tratado. Espera-se um superaquecimento em objetos tratados com maior relação área/volume, pois sua temperatura de aquecimento está relacionada com a razão entre a potência de bombardeamento e a potência dissipada por radiação, condução e convecção (ALVES JR., 2001).

2.2.4 Abertura de arcos catódicos

Devido a alterações geométricas em materiais eletricamente condutores, a densidade de corrente elétrica se concentra nos filetes, furos e pontas de fissura. Pelo efeito de aquecimento Joule termoelétrico, uma temperatura elevada será induzida em torno dessas regiões, associadas à concentração de densidade de corrente elétrica, podendo causar tensão e deformação térmica. (LIU, 2011).

As pontas de rachadura podem fundir sob alta carga de corrente elétrica e um furo nesse local ocorre após o processo de resfriamento. A partir de resultados metalográficos, pode-se verificar que uma microestrutura de transformação de fase fina típica pode ser obtida na região na extremidade da fenda como resultado de aquecimento e arrefecimento rápidos (LIU, 2011).

2.3 Técnicas alternativas de nitretação a plasma

Para solucionar os problemas citados no tópico anterior associados à nitretação convencional a plasma por corrente contínua, muitos esforços foram feitos durante os últimos anos, inclusive o desenvolvimento de novas técnicas (LI; BELL; DONG, 2002) como a nitretação a plasma utilizando fonte pulsada e a nitretação com Gaiola Catódica.

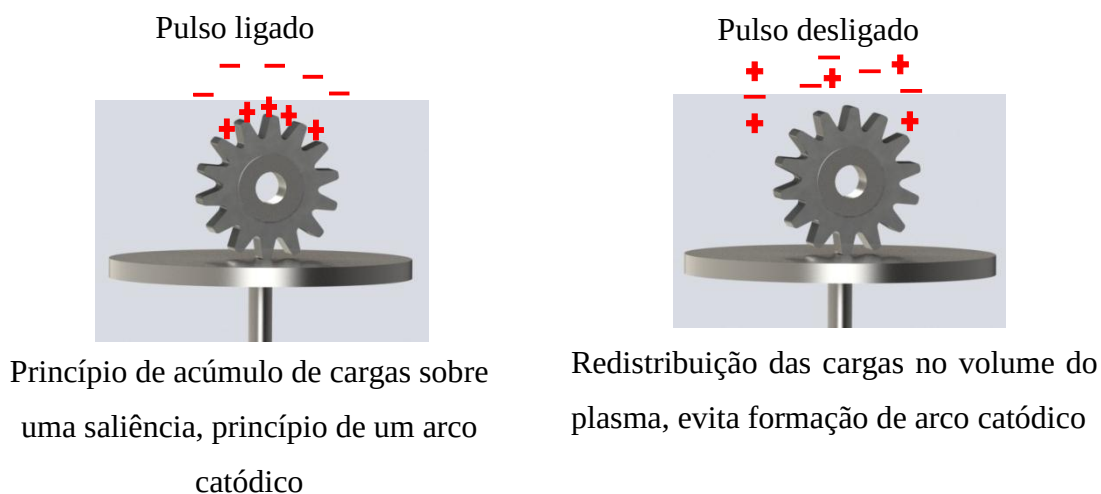
2.3.1 Nitretação a plasma DC pulsado

Durante a década de 1980, vários progressos foram feitos em relação a tratamentos por plasma. Foi desenvolvida uma fonte de alimentação DC pulsada para a criação de descargas luminescentes. Essa fonte pulsada possui várias vantagens com relação à fonte DC convencional, dentre elas (RIE, 1999):

- a. É possível variar a temperatura de tratamento sem modificar os parâmetros do plasma, como por exemplo, a tensão através dos eletrodos, alterando apenas a duração do pulso e o tempo de repetição (RIE, 1999);
- b. A abertura de arcos pode ser suprimida (RIE, 1999);
- c. Em peças com geometria complexa, principalmente em regiões com geometria tubular favoráveis à descarga de cátodo oco, a fonte DC pulsada pode ser utilizada pois impede o superaquecimento, se a duração do pulso e o tempo de repetição forem escolhidos adequadamente (RIE, 1999);
- d. A composição da camada de fases pode ser influenciada pela seleção apropriada entre a duração e repetição do pulso. A quantidade de espécies ionizadas, excitadas, átomos e moléculas neutras no plasma podem mudar com relação a essa razão (RIE, 1999).

A Figura 14 apresenta o mecanismo de eliminação de arco catódico devido a presença de um plasma pulsado. Durante a aplicação do pulso de tensão, o sistema funciona semelhante a uma fonte de plasma DC, isto é, o plasma fica confinado em regiões sensíveis ao efeito cátodo oco. Após o pulso, as cargas que estavam confinadas são dispersadas, de forma a restabelecer o equilíbrio do plasma. Assim, será evitado o arco e o superaquecimento das peças (ALVES JR., 2001).

Figura 14- Eliminação do superaquecimento utilizando uma fonte de plasma pulsado.



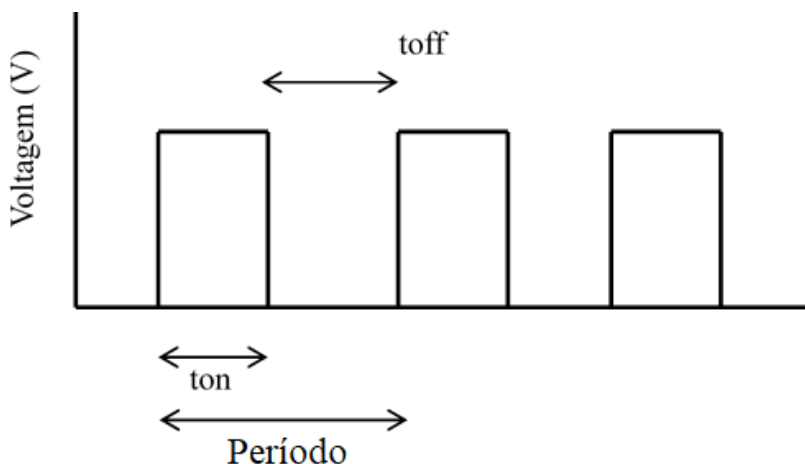
Fonte: (Adaptado de: ALVES JR., 2001)

Com a extinção do plasma, após a luminescência, todas as linhas de emissão de espécies diminuem com o tempo. Algumas dessas espécies, principalmente as metaestáveis continuam sendo observada por vários milissegundos após o plasma ter sido extinto. Outras espécies possuem um tempo mais curto de decaimento, como o N_2^+ , em que apenas 10% das espécies iniciais permanecem após 100 ms. Essa diferença de tempo de permanência de cada espécie durante o desligamento (t_{off}) é importante no estudo da nitretação a plasma pulsado, pois nela ocorrem modificações significativas na composição do plasma, ocasionando mudanças na cinética do tratamento, afetando assim as características da camada nitretada (ALVES JR.; RODRIGUES; MARTINELLI, 1999).

Alguns radicais possuem vida curta, como é o caso do NH^+ . Eles são produzidos apenas por colisões entre elétrons, e desaparecem assim que a corrente do plasma se extingue. Sua concentração depende da quantidade de hidrogênio presente na atmosfera, assim como toda a população relativa das espécies presentes no plasma. Em uma mistura contendo 10% de H_2 , é possível observar um aumento de espécies como NH^+ , Fe, N^+ , N_2^+ , N_2^* e N, sendo Fe e NH^+ as espécies mais afetadas. Sendo assim, tanto a quantidade de hidrogênio presente na atmosfera nitretante como os parâmetros do plasma pulsado podem afetar a dureza da camada e as espécies ativas presentes no plasma (ALVES JR.; RODRIGUES; MARTINELLI, 1999).

Um exemplo de período característico de pulsos é ilustrado na Figura 15. Pode-se utilizar várias relações de duração e pausas dos pulsos, para uma mesma frequência de pulso ($f = 1/T$) em uma fonte de alimentação e, portanto essa relação é mais um parâmetro na nitretação a plasma pulsado. Esse parâmetro é denominado de ciclo de trabalho e é definido pela duração do pulso ativo (t_{on}) (DURISIC; KUNOSIC; TRIFUNOVIC, 2006).

Figura 15- Formato da onda de tensão na saída da fonte de plasma pulsado.



Fonte: (Adaptado de: DURISIC; KUNOSIC; TRIFUNOVIC, 2006)

A tensão e o ciclo de trabalho são parâmetros correlacionados no processo de nitretação a plasma pulsado com temperatura constante. Alterando o ciclo de trabalho DC e, portanto, a amplitude na tensão de alimentação, o campo elétrico também irá mudar. Isso provoca alterações nos processos físicos e químicos no plasma e afetam as características na estrutura da superfície dos materiais tratados. Portanto, o ciclo de trabalho DC é um parâmetro que não apenas influencia a estabilidade do processo durante o tratamento a plasma pulsado, como também as características superficiais obtidas (DURISIC; KUNOSIC; TRIFUNOVIC, 2006).

Em peças com geometria complexa, que possuem furos de pequeno diâmetro, como por exemplo, engrenagens, a nitretação a plasma por corrente contínua convencional se torna difícil com a aplicação da tensão. Devido ao efeito cátodo oco, há um sobreaquecimento nos furos e uma baixa profundidade de penetração dos íons, dificultando assim a aplicação do tratamento com plasma. Além disso, descargas em arcos com instabilidade são comuns em plasma DC. A nitretação a plasma pulsado é uma solução para esses problemas que ocorrem em plasma DC, uma vez que esse plasma possui maior estabilidade e o efeito cátodo oco pode ser parcialmente controlado, aumento assim a profundidade de penetração de íons em orifícios de pequenos diâmetros presentes nas peças (ZLATANOVIC; POPOVIC; MITRIC, 2007).

Recentemente estudos foram feitos com a nitretação a plasma pulsado, com o objetivo de tratar superfícies de aços Díaz-Guillén et al. (2013), Cucatti et al. (2015) e Özbek; Akbulut; Durman (2015).

2.3.2 Nitretação a plasma utilizando Gaiola Catódica

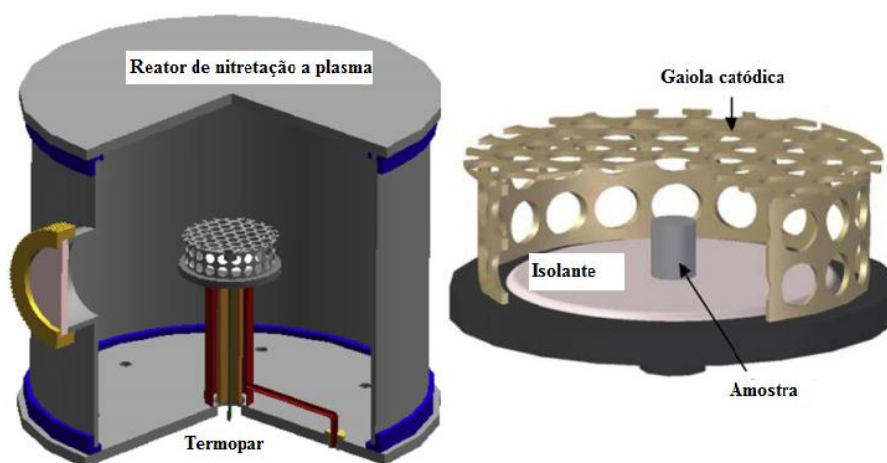
A gaiola catódica é uma técnica desenvolvida no LabPlasma na Universidade Federal (UFRN) (ALVES JR. et al., 2006) e utiliza princípios da tela ativa *Active Screen Plasma Nitriding* (ASPN) (LI; BELL; DONG, 2002).

No processo utilizando gaiola catódica, a amostra é envolvida em uma gaiola metálica na qual o potencial catódico é aplicado. As amostras são colocadas em um substrato isolante, permanecendo em potencial flutuante. Com isso, o efeito de borda é eliminado, já que o plasma age sobre a gaiola e não sobre as amostras. A gaiola fornece o calor necessário para atingir a temperatura de tratamento, aquecendo as amostras através da radiação, isso gera uma temperatura mais uniforme no tratamento do material (ALVES JR. et al., 2006).

Nessa configuração, nos orifícios circulares, existe a ocorrência do efeito cátodo oco em todos os furos, tornando essa técnica mais eficiente que a tela ativa, pois o processo de *sputtering* nos furos é realizado com maior intensidade. Existe uma relação entre pressão, tensão e diâmetro do furo, em que a pressão não pode ser tão elevada que não permita a transferência de material para a peça de trabalho (ALVES JR.; ARAÚJO; SOUSA, 2013). As combinações das espécies da atmosfera gasosa com as espécies pulverizadas presentes no plasma são direcionadas para a superfície da peça, onde são depositadas e difundidas no substrato. Assim, é possível produzir um processo híbrido de deposição e difusão, uma vez que a temperatura do substrato é alta o suficiente para promover a difusão (SOUSA, 2006).

Nas peças nitretadas utilizando a gaiola catódica, a rugosidade é semelhante a amostras polidas, confirmando que nessa técnica a pulverização catódica ocorre nos furos da gaiola. Essa ausência de rugosidade pode ser explicada por dois motivos: os átomos que saem da gaiola são condensados na superfície da amostra ou, as espécies nitretantes, quando chegam na superfície da amostra, não possuem energia suficiente para provocar a pulverização catódica. Assim, a peça quase não sofre variação na rugosidade, seu aspecto é liso. A rugosidade, ou estrutura texturizada, é encontrada em peças tratadas a plasma DC convencional, provavelmente devido à pulverização que age diretamente sobre a amostra (RIBEIRO et al., 2008). A Figura 16 apresenta o esquema da nitretação com gaiola catódica.

Figura 16- Representação esquemática da gaiola catódica.



Fonte: (SOUSA et al., 2012)

Estudos foram realizados sobre a eficiência da quantidade e posicionamento dos furos da gaiola catódica. Foi observado que quanto maior a quantidade de furos na tampa da gaiola maior a eficiência do processo por plasma. Entretanto, o mesmo não pode ser dito com

relação à quantidade de furos laterais. A maior eficiência no tratamento pode ser alcançada com uma menor quantidade de furos na lateral. Esse fenômeno pode ser justificado devido a uma maior distância entre a peça e o topo da gaiola. Com essa quantidade de furos, o calor será transferido para as paredes da câmara e para o interior e o exterior da gaiola (DAUDT et al., 2013).

A camada nitretada utilizando a gaiola é mais homogênea, dependendo dos parâmetros utilizados. Com a utilização de uma pressão de trabalho mais baixa, tem-se um aumento no percurso médio livre dos íons que irão atingir os orifícios das paredes da gaiola catódica, aumenta a taxa de pulverização e consequentemente o fluxo de partículas, obtendo uma maior eficiência na nitretação (SOUSA et al., 2009).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido realizadas com a nitretação a plasma utilizando a gaiola catódica em aços como Sousa et al. (2014), Kurelo et al. (2015), Naeem et al. (2017).

2.4 Nitretação a plasma no aço AISI 1045

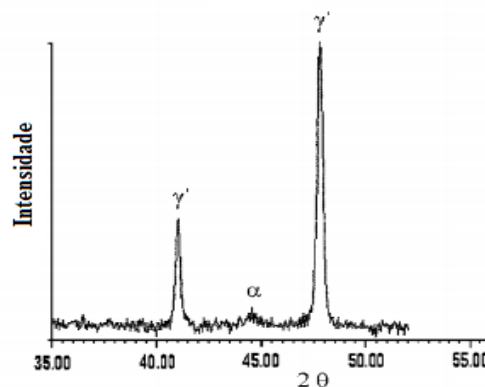
A nitretação gasosa em aços carbono simples, como o aço AISI 1045/CK 45, produz uma dureza superficial apenas moderada. Isso acontece porque o nitrogênio difunde rapidamente sob a superfície, formando assim nitretos de ferro dispersos em profundidades maiores que a desejada, reduzindo a dureza superficial requerida. Em aços liga isso não ocorre, pois possuem afinidade com o nitrogênio, impedindo a difusão de nitretos em maiores profundidades, formando assim partículas duras e estáveis na superfície. Portanto, propriedades como resistência à fadiga, que dependem da geração de tensões residuais de compressão na superfície, não são tão melhoradas. Outros problemas também influenciam no não desenvolvimento desse tipo de nitretação para aços carbono comum, como por exemplo, longos tempos de tratamento, custos e a falta de controle de processo (ASHRAFIZADEH, 2003).

Com a nitretação a plasma, foi possível tratar esse tipo de material. Isso foi importante porque aços não ligados possuem diversas vantagens e aplicações, pois apresentam baixo custo e podem ser utilizados para fabricação de peças na indústria automobilística e componentes de engenharia em geral (ASHRAFIZADEH, 2003).

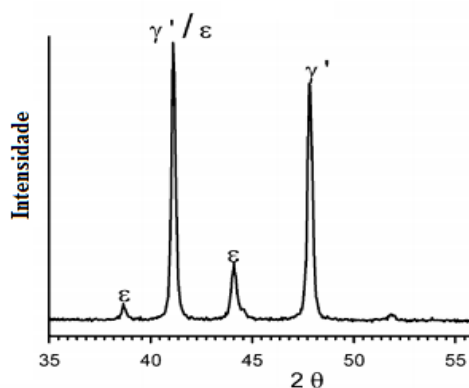
Ruset; Ciuca; Grigore (2003), mediram a taxa de pulverização catódica no aço CK45 sob condições específicas de nitretação a plasma. Dependendo da composição do gás e da pressão total de trabalho essa taxa varia entre 0,02-0,12µm/h. A composição da camada de

compostos pode ser monofásica- γ' , ou bifásica- $\gamma' + \varepsilon$ depende dos parâmetros do tratamento. A Figura 17 apresenta o resultado da difração de raios-X para diferentes composições de atmosfera nitretante.

Figura 17- Influência da composição do Nitrogênio-Hidrogênio na camada nitretada do aço AISI 1045 (CK 45) (a) 75% H₂ 25% N₂ (b) 20% H₂ 80% N₂.



(a)



(b)

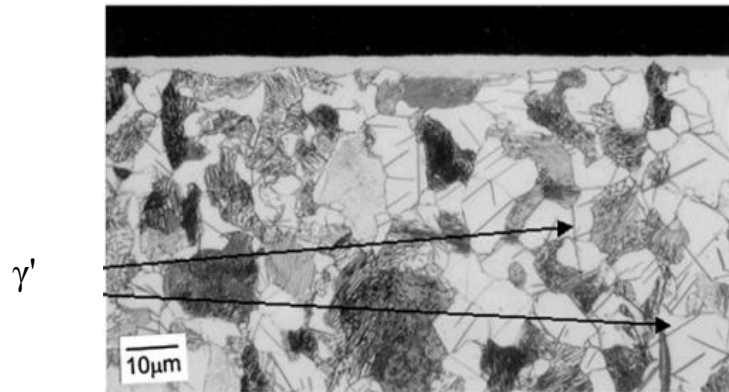
Fonte: (RUSET; CIUCA; GRIGORE, 2003)

Para 25% de N₂ na composição do gás é atingida uma pequena concentração de carbono na superfície do material tratado, favorecendo assim o aparecimento de uma camada monofásica γ' - Fe₄N. Aumentando a porcentagem de nitrogênio para 80%, surge a fase ε -Fe₂₋₃ no aço AISI 1045 (RUSET; CIUCA; GRIGORE, 2003).

Hirsch; Clark; Rocha (2007), nitretaram o aço AISI 1045 a plasma com duas composições de gás 5%N₂-95% H₂ e 25% N₂-75% H₂ e uma variação de temperatura entre 460°C <T< 560°C com o tempo de 3 horas. Com a difração de raios -X constatou-se que a formação das fases de nitretos é dada em momentos diferentes, dependendo da temperatura e

composição dos gases. A Figura 18 apresenta a microscopia óptica com a formação da fase γ' Fe_4N .

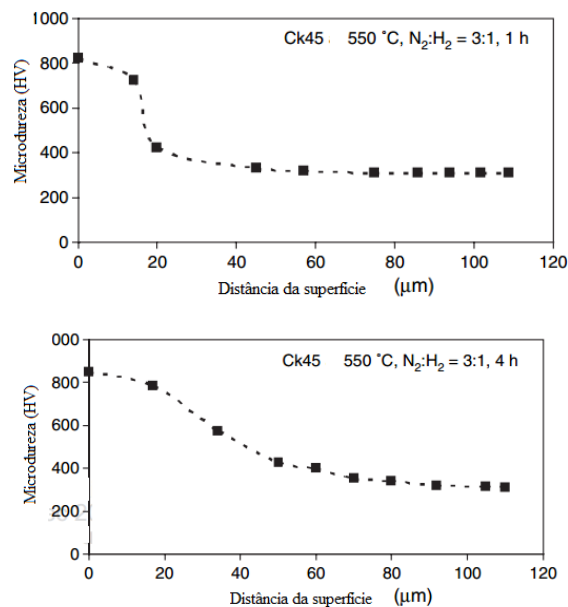
Figura 18- Microscopia óptica do aço AISI 1045 nitretado a 540°C e 5% N_2 -95% H_2 .



Fonte:(HIRSCH; CLARKE; ROCHA, 2007)

Rastkar et al., (2011) analisaram propriedades mecânicas e desgaste no aço AISI 1045 na nitretação a plasma pulsado. Foram variados temperatura, tempo e composição gasosa. A formação da camada foi composta das fases ϵ e γ' . A micro dureza mais elevada foi obtidas a 550°C, $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1 com tempo de 4 horas. A Figura 19 mostra os valores de microdureza .

Figura 19- Valores de microdureza obtidos com o aço AISI 1045.



Fonte: (RASTKAR et al., 2011)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em três partes: **3.1: Obtenção e preparação das amostras**, onde é descrito as características das amostras utilizadas e como sua preparação antes do processo foi realizada. **3.2: Procedimento experimental**, que apresenta a disposição das amostras no reator para cada condição de tratamento, o esquema do equipamento utilizado e os parâmetros dos processos e **3.3: Caracterização das amostras**, que apresenta as caracterizações utilizadas.

3.1 Obtenção e preparação das amostras

Neste estudo foram utilizados discos de aço AISI 1045 obtidos comercialmente com microdureza 311 (+/- 10 HV_{0,01}). O tarugo foi cortado em discos com dimensões 25,4 mm x 3 mm (diâmetro x espessura) na máquina de cortar metalográfica Arotec modelo Arocor 60.

Antes da nitretação, as amostras foram embutidas com resina ortofitálica e passaram por procedimento metalográfico com lixas de granulometria 220, 400, 600 e 1500 e finalizadas com polimento em politriz metalográfica (Teclago modelo PLO 2E) em alumina 0,05μ. Após o polimento, as peças foram retiradas do embutimento e limpas em agitação ultrassônica, no equipamento da marca Cristófoli com frequência ultrassônica 42 kHz, em acetona durante 10 minutos (ALVES JR. et al., 2005).

3.2 Procedimento experimental

O tratamento foi realizado em um equipamento de nitretação a plasma convencional. O sistema é formado por um reator, bomba de vácuo, fonte de tensão e possui entrada de gases.

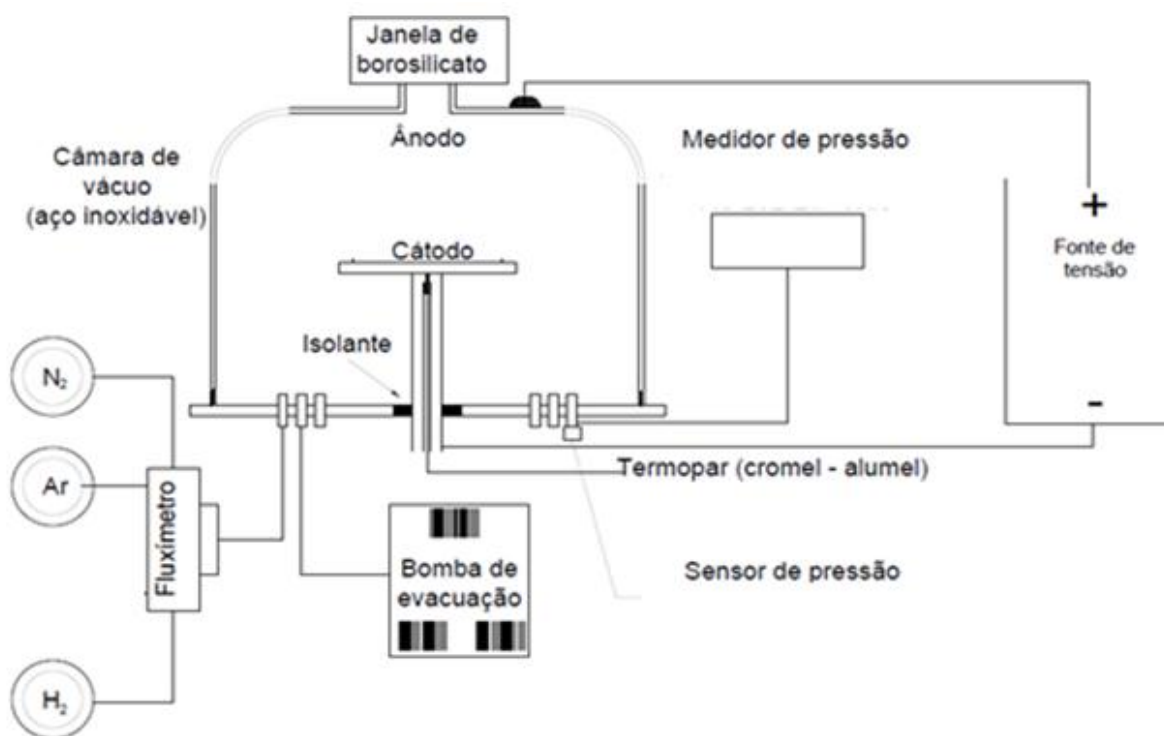
O reator é constituído de um cilíndrico de aço inoxidável com 50 cm de altura e 32 cm de diâmetro, cujas paredes são aterradas e possuem potencial positivo, sendo o ânodo do processo. No flange inferior são encontradas as entradas para os gases, o sensor de pressão tipo membrana da marca Baratron MKS e a saída para a bomba mecânica de vácuo da marca Edwards modelo E2M5 com capacidade mínima no reator do laboratório de $1,2 \times 10^{-1}$ mbar. O porta amostra possui o formato de um disco com 12 cm de diâmetro e 1,2 cm de espessura

fabricado em aço inoxidável e é o eletrodo negativo, ou seja, o cátodo. Na parte superior do reator encontra-se uma janela de borosilicato para a observação do processo.

O equipamento permite utilizar fonte de tensão contínua e tensão pulsada. Para o primeiro caso, o tempo de pulso desligado (t_{off}) foi igual a zero. Essa fonte converte a tensão alternada fornecida pela rede de 220V em tensão contínua, com capacidade de até 1200V, podendo gerar corrente de até 1 A.

Para a tensão pulsada foi utilizada Fonte-Plasma LIITS Pulsa 6, que possui alimentação trifásica 380 Vac +/- 10%, com tensão de pulso negativo ajustável continuamente entre 0-6 A, potência média máxima: 3 kW, pulso de corrente variável de 40 ate 1500 microssegundos de duração. Foi utilizado t_{on} e t_{off} iguais a 150 μ s com frequência de pulso de 10 kHz. A Figura 20 apresenta o desenho esquemático do sistema de nitretação a plasma.

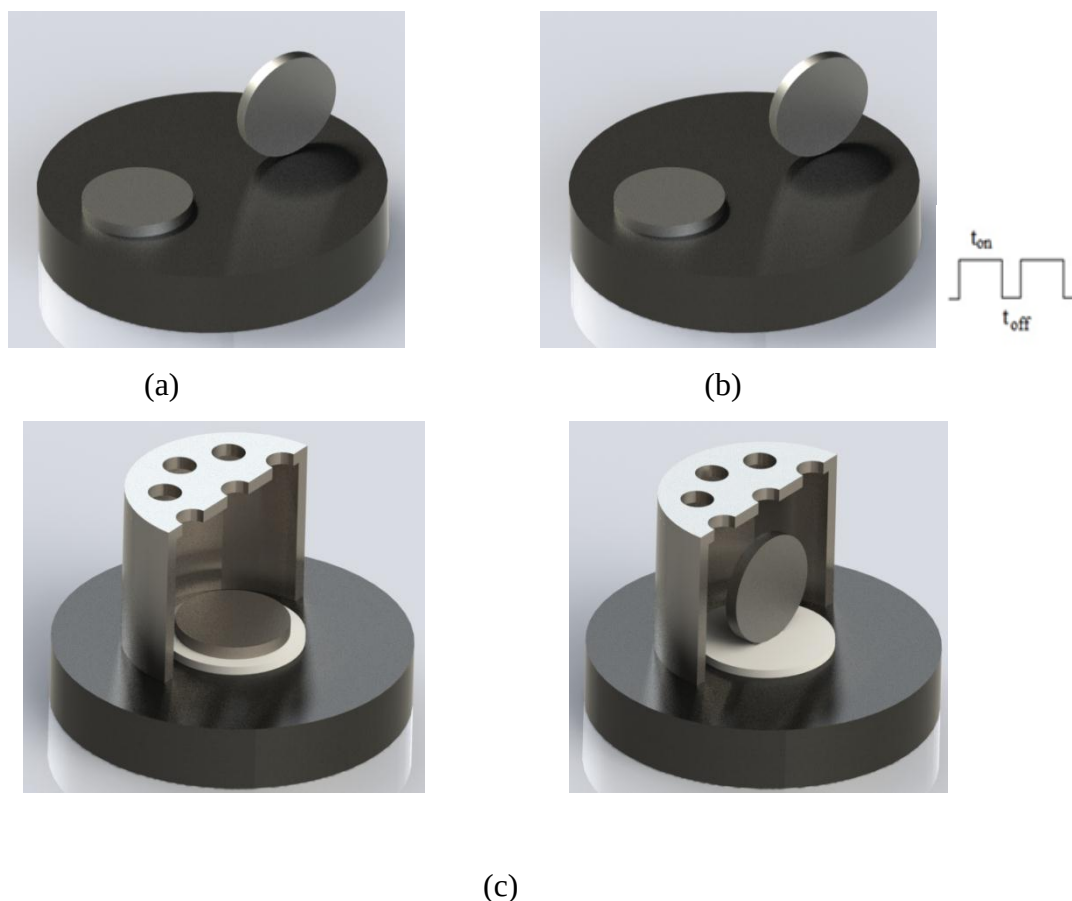
Figura 20- Desenho esquemático do sistema de nitretação a plasma



Fonte: (Adaptado de BARBOSA, 2007)

A Figura 21 apresenta um esquema da posição das amostras dentro do reator durante as três configurações utilizadas (a) nitretação a plasma DC (b) nitretação a plasma pulsado (c) nitretação a plasma utilizando gaiola catódica.

Figura 21- Representação esquemática do tratamento de nitretação a plasma.



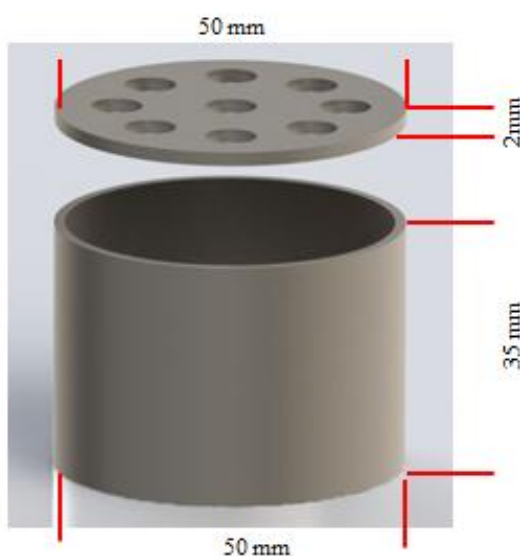
Fonte: (Autoria própria, 2017)

Foram comparadas amostras tratadas por três técnicas diferentes, a saber: nitretação planar, nitretação por plasma pulsado e nitretação por gaiola catódica, onde as amostras eram colocadas num potencial flutuante através do isolamento por um disco de alumina. Para cada técnica, os discos foram nitretados na posição horizontal e vertical. A posição vertical simula situações onde há deficiência de contato elétrico da amostra com o porta amostra.

3.2.1 Dimensões da gaiola catódica

A gaiola catódica foi construída em aço inoxidável AISI 304, possui o formato de um copo com dimensões de 50 mm x 35 mm (diâmetro externo x altura) e espessura de 3 mm. A tampa possui diâmetro de 50 mm, 2 mm de espessura e contém 8 furos equidistantes e de diâmetro de 7,6 mm e 1 furo central de mesmo diâmetro, como mostra a Figura 22.

Figura 22- Desenho esquemático da gaiola catódica.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

3.2.2 Parâmetros do processo

O procedimento de limpeza do reator antes de cada tratamento foi realizado em duas etapas: a primeira mecanicamente, em que o cátodo, a gaiola catódica e as paredes internas do reator foram lixadas para retirar resíduos de experimentos anteriores. E a segunda etapa foi realizada com plasma, nas amostras prontas para o tratamento, em atmosfera de 50% de Argônio e 50% Hidrogênio 20 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*), temperatura de 250°C e pressão de 1 mbar, com tempo de 30 minutos.

Após a limpeza, seguiu-se com o tratamento, que foi realizado com atmosfera de 80% Nitrogênio (N_2) e 20% Hidrogênio (H_2) total de 20 sccm para as três técnicas. As condições de processo são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2-Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma.

Parâmetros	Nitretação (DC)	Nitretação Pulsada	Gaiola catódica
Corrente (A)	0,36	0,42	0,43
Tensão (V)	700	828	680
Potência (W)	252	173,88	292,4
Pulso (μs)		On: 150 Off:150	
Tempo (h)	3	3	3
Temperatura($^{\circ}C$)	450	450	450
Pressão (mbar)	2	2	2

Fonte: (Autoria própria, 2017)

Após o tempo de 3 horas, a fonte foi desligada e as amostras foram resfriadas em atmosfera nitretante em baixa pressão.

3.3 Caracterizações das amostras

3.3.1 Difração de raios-X com ângulo de incidência rasante

Para analisar camadas nitretadas emprega-se a técnica de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante GIXDR (*Grazing Incident X-Ray Diffraction*) que utiliza geometria de Seeman-Bohlin, em que o ângulo de incidência é rasante e fixo, enquanto o detector faz uma varredura 2θ . Esse recurso promove um aumento no caminho óptico do feixe no interior da camada, onde sua estrutura é a principal informação obtida no difratograma. A variação do ângulo de incidência modifica a profundidade do local em que os raios-X são difratados. A obtenção de vários ângulos de incidência torna possível a obtenção de informações da estrutura de camadas com diversas espessuras, de modo que com a comparação da intensidade dos picos das diferentes fases é possível observar a homogeneidade da distribuição de cada fase (DAUDT, 2012).

A difração de raios -X foi realizada no aparelho da marca Shimadzu, modelo XRC-6000 com radiação Cu- $K\alpha$. Foi utilizando ângulo rasante com varredura 2θ e ângulo de incidência de $0,5^\circ$, 3° e 20° com velocidade de 2.0 graus/min.

As fases foram identificadas em comparação ao padrão *PDF Database Copyright* dos dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e em informações da literatura.

3.3.1.1 Cálculo da espessura da camada nitretada utilizando a técnica de difratometria de raios-X.

A intensidade de feixe que atravessa a espessura de camada x é dada por:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu x}{\sin\theta}\right) \quad (3)$$

Em que I_0 é a intensidade do feixe incidente, μ é o coeficiente de absorção linear do material e θ é o ângulo de incidência do feixe e x a espessura da camada nitretada (ALVES JR.; MACHADO; RODRIGUES, 1995).

Com o desenvolvimento da equação (3), temos:

$$\ln(\varepsilon \text{ ou } \gamma') = \ln I_0 - \frac{\mu x}{\sin\theta} \quad (4)$$

Para a fase ε , temos:

$$\ln_{I_{0,5^\circ}} = \ln I_0 - \frac{\mu x}{\sin 0,5^\circ}$$

-

$$\ln_{I_{3^\circ}} = \ln I_0 - \frac{\mu x}{\sin 3^\circ}$$

$$\ln_{I_{0,5^\circ}} - \ln_{I_{3^\circ}} = \frac{-\mu_\varepsilon x}{\sin 0,5^\circ} + \frac{\mu_\varepsilon x}{\sin 3^\circ} \quad (5)$$

Para a fase γ' , temos:

$$\ln_{I_{3^\circ}} - \ln_{I_{20^\circ}} = \frac{-\mu_{\gamma'} x}{\sin 3^\circ} + \frac{\mu_{\gamma'} x}{\sin 20^\circ} \quad (6)$$

Dessa forma, pode-se obter o valor da espessura camada nitretada (x) utilizando a intensidade dos picos encontrados na difratometria de raios -x para cada fase (ALVES JR.; MACHADO; RODRIGUES, 1995).

A Tabela 3 apresenta os valores das grandezas utilizadas para o cálculo das espessuras das camadas nitretadas.

Tabela 3- Grandezas utilizadas no cálculo da espessura das camadas nitretadas.

Fases	Coefficiente de absorção μ ($1/\mu\text{m}$)	Ângulo de difração $\sin \theta$ (graus)
Fe_{2-3}N	0,225	$0,5^\circ$; 3°
Fe_4N	0,230	3° ; 20°

Fonte: (Adaptado de: ALVES JR.; MACHADO; RODRIGUES, 1995)

A Tabela 4 mostra as intensidades difratada das fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ de acordo com o ângulo de incidência para cada configuração de tratamento.

Tabela 4-Intensidade difratada das fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

Tratamento	Intensidade difratada fase ϵ (u.a)	Intensidade difratada fase γ' (u.a)
DC -maior área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 354$ $I_{3^\circ} = 2438$	$I_{3^\circ} = 120$ $I_{20^\circ} = 356$
DC- menor área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 798$ $I_{3^\circ} = 2350$	$I_{3^\circ} = 226$ $I_{20^\circ} = 865$
Pulsado- maior área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 320$ $I_{3^\circ} = 2240$	$I_{3^\circ} = 208$ $I_{20^\circ} = 685$
Pulsado- menor área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 500$ $I_{3^\circ} = 2400$	$I_{3^\circ} = 250$ $I_{20^\circ} = 1400$
Gaiola- maior área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 150$ $I_{3^\circ} = 450$	$I_{0,5^\circ} = 300$ $I_{3^\circ} = 1460$
Gaiola - menor área de contato com o cátodo	$I_{0,5^\circ} = 330$ $I_{3^\circ} = 1060$	

Fonte: (Autoria própria, 2017)

3.3.2 Microscopia óptica

Para a visualização da camada nitretada foi utilizado o microscópio óptico Nikon Eclipse MA 100, câmara acoplada Nikon Digital Seght DS. As imagens foram analisadas no software NIS-Elements D42064. Para análise da seção transversal elas foram cortadas na politriz metalográfica Pantec, modelo DTQ. O ataque foi realizado com Nital 2%.

3.3.3 Microdureza

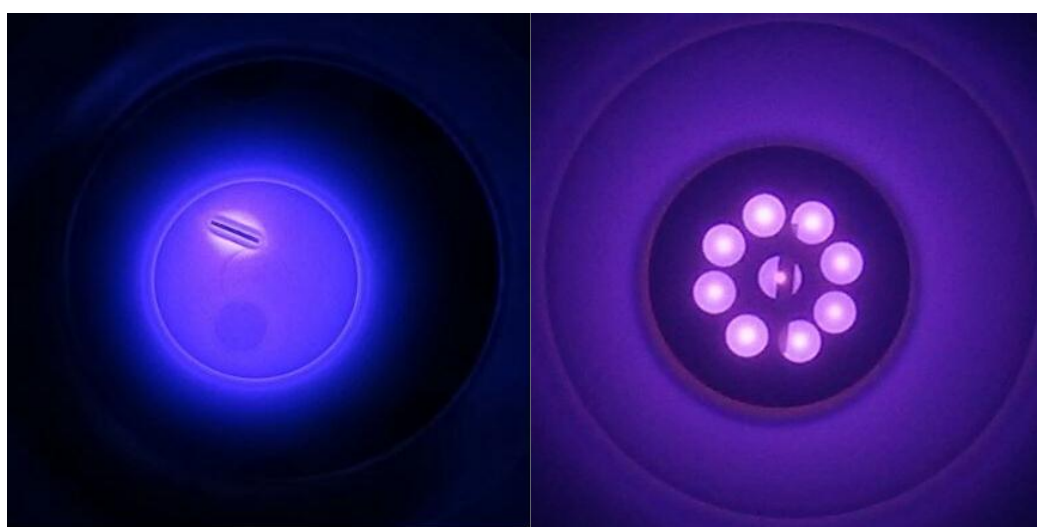
A microdureza foi realizada de acordo com a norma ASTM E92-16 para medição Vickers em materiais metálicos. A microdureza da superfície foi realizada no aparelho da marca Shimadzu, modelo HM com carga de 10 gf (98,07 mN-HV 0,01) durante 10 s com sete medições em cada região. A microdureza do perfil e do ponto de contato foi realizada no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis –CT Gás no aparelho da marca Shimadzu HVM 2000 com carga de 50 gf (490 mN -HV 0,05).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aspecto visual da formação do plasma sobre as amostras

Quando uma amostra está em contato direto com o cátodo, também conhecida como configuração planar, o plasma age diretamente sobre as amostras, sendo submetidas a um alto potencial catódico (LI; BELL; DONG, 2002; ALVES JR.et al., 2006). Uma grande área de contato entre a amostra e o cátodo (porta amostra) garante que o potencial elétrico dos dois seja o mesmo, já em uma área de contato pequena pode ocorrer aquecimento localizado e fraco contato elétrico, resultando em eventos que podem prejudicar a nitretação. Na Figura 23 (a) é ilustrado o aspecto do plasma sobre amostras na posição vertical (acima) e horizontal (abaixo).

Figura 23- (a) Aspecto visual da configuração planar (b) Gaiola catódica.



(a)

(b)

Fonte: (Autoria própria, 2017)

Pode-se observar que a amostra colocada na posição vertical está com maior brilho que aquela na posição horizontal. Este brilho é causado pelo efeito cátodo oco, já discutido anteriormente. Quando as amostras da configuração planar são colocadas sobre uma plataforma isolante e no interior de uma gaiola como ilustrada na Figura 23 (b), dizemos que elas estão submetidas a descarga por gaiola catódica, efeitos indesejáveis como o de cátodo, ocorrem apenas na gaiola. Como a amostra se encontra num potencial flutuante não sofrerá qualquer dano devido esse efeito.

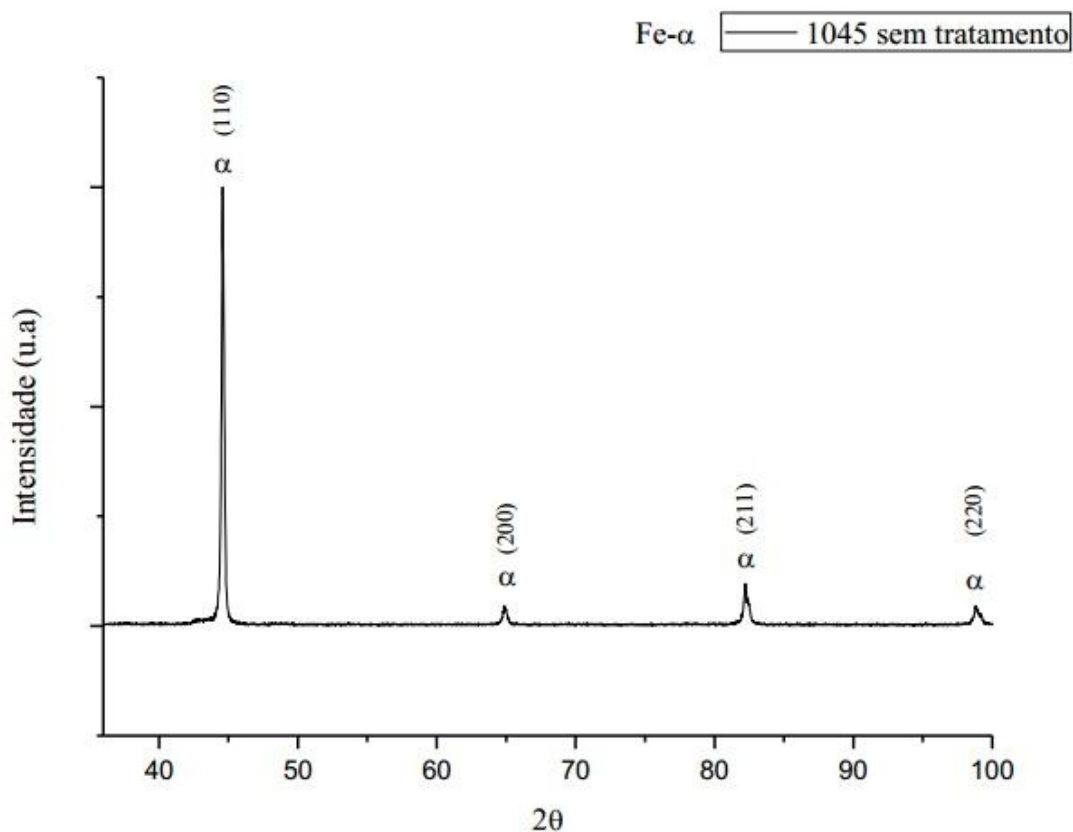
No presente trabalho será avaliada a nitretação em três fontes diferentes de plasma, realizada em amostras colocadas com duas posições diferentes no porta amostra. Inicialmente, será avaliada a nitretação da amostra na posição horizontal (maior área de contato com o porta amostra) e depois com a amostra na posição vertical (menor área de contato com o porta amostra).

4.2 Nitretação do aço AISI 1045 em amostras na horizontal

4.2.1 Amostra nitretada por plasma DC

A Figura 24 mostra o difratograma obtido a partir da difração de raios-X com de incidência rasante de $0,5^\circ$ do aço AISI 1045 sem tratamento. A fase presente é própria do aço carbono, fase do ferro- α . Esse resultado corrobora com Ruset, Ciuca, Grigore (2003) e Rastkar e colaboradores (2011) que encontraram a mesma fase no aço AISI 1045 sem tratamento.

Figura 24 - Difratograma da amostra sem tratamento.

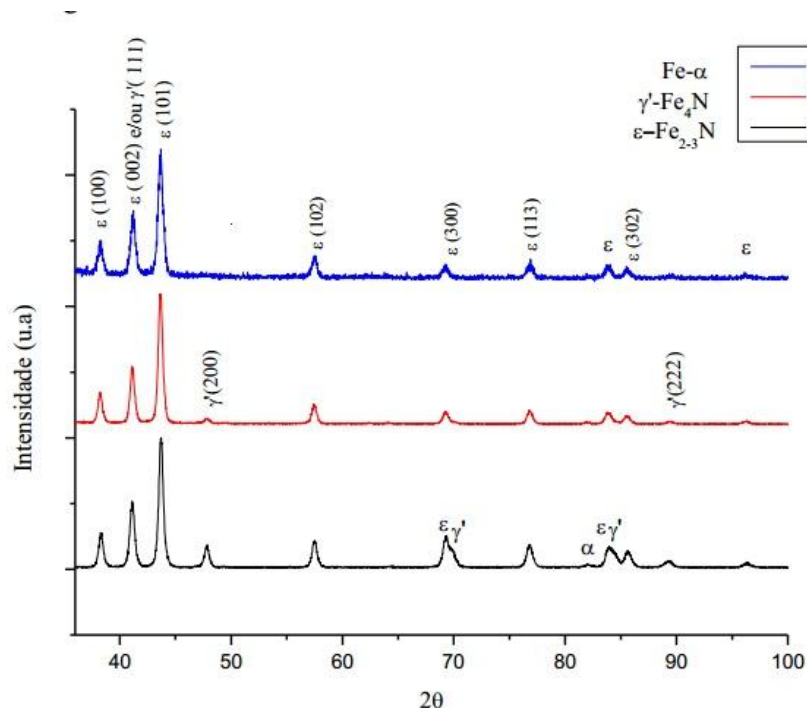


Fonte: (Autoria própria, 2017)

Foram realizadas difração de raios –X com ângulos de incidência 0,5°, 3° e 20° em todas as configurações de amostras tratadas para analisar o desenvolvimento da camada nitretada.

A Figura 25 demonstra o difratograma da amostra nitretada DC na horizontal, maior área de contato com o porta amostra.

Figura 25- Difratograma da amostra horizontal nitretada com fonte DC.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Ao utilizar feixe de incidência 0,5° foi observada a formação da camada monofásica de ϵ -Fe₂₋₃N. Os picos 41,16° (002) e 43,64° (101) indicam a formação do nitreto de ferro ϵ -Fe₂₋₃N, situado na superfície mais externa da camada nitretada, esses resultados corroboram com os picos encontrados por Alves Jr, Rodrigues, Martinele (1999) e Rastkar e colaboradores (2011). Sabe-se, do diagrama de fase Fe-C-N, que para uma mistura rica de C+N, a fase ϵ é dominante. No caso do tratamento de nitretação a plasma DC, devido à alta taxa de sputtering, haverá maior descarbonetação e, portanto, maior quantidade de carbono na atmosfera que junto com o nitrogênio favorecerá a formação da fase ϵ . Além disso, uma atmosfera com 80% de nitrogênio, como a que foi utilizada nesse trabalho, favorece a

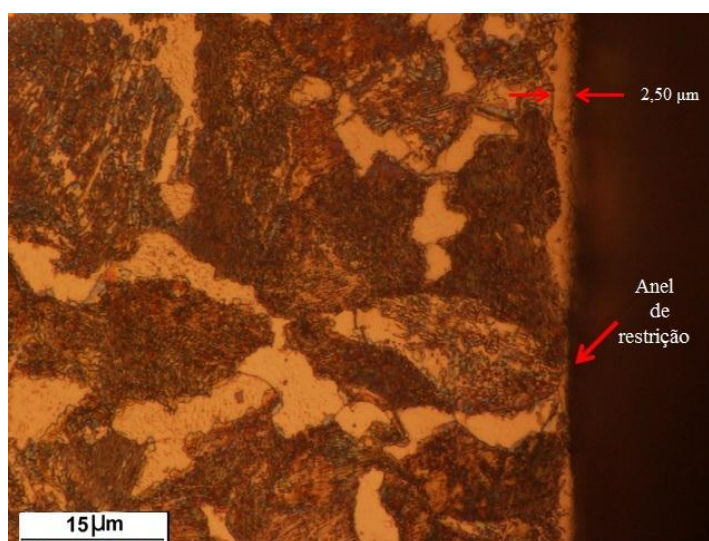
formação dessa fase resultados semelhantes aos de Clarke e colaboradores (2005), Hish, Clarke, Rocha (2007).

Ao observar uma incidência de maior profundidade, como o ângulo de 3° , ocorre o aparecimento da fase γ' -Fe₄N. De acordo com o diagrama Fe-C-N, a fase γ' surge em potenciais menores de nitrogênio, sendo assim, quanto maior for a penetração na camada, menor será a quantidade de nitrogênio, e consequentemente maior será a fase γ' .

Ao utilizar o ângulo de incidência 20° , é possível observar o crescimento da fase γ' em relação às regiões mais superficiais da camada, como pode ser visto no pico γ' (200), além disso, observa-se o início do substrato da amostra.

Através da análise da Figura 25, foi possível observar a formação da camada nitretada a partir do substrato, a qual pode ser observada também por microscopia óptica, como demonstrado na Figura 26.

Figura 26- Microscopia óptica da amostra horizontal DC.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Esta amostra apresentou anel de restrição, tendo a camada desaparecido por completo a uma distância de 2 mm da borda. Esse comportamento ocorre devido a não uniformidade do ângulo de incidência dos íons, pois o plasma age diretamente sobre a amostra, causando distorções no campo elétrico ao redor de bordas e cantos, gerando *sputtering* não uniforme proporcionando a heterogeneidade do processo (SOUSA, 2005; ALVES JR. et al, 2006).

A região da formação do anel de restrição também foi encontrada no trabalho de Alves Jr. et al. (2001) , que investigaram o comportamento da camada nitretada em peças com geometria complexa de aço AISI 316 com diferentes alturas nitretadas a plasma com fonte

DC. No trabalho de Ataíde et al. (2003) que obtiveram a não uniformidade da camada nitretada em aço AISI 1020 com diferentes alturas assim como o estudo de Olzon-Dionysio e colaboradores (2010) também nitretaram com fonte DC aço AISI 316 .

Para o cálculo da espessura da camada nitretada foram utilizados os dados do o coeficiente de absorção de cada fase e da intensidade difratada. Foram encontrados os seguintes valores apresentados na Tabela 5:

Tabela 5-Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal DC.

x_{ϵ} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
1,7	0,80	2,50

Fonte: (Autoria própria, 2017)

Observa-se maior formação da fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($x_{\epsilon}/x_{\gamma'} = 2,125$) e está de acordo a espessura da camada apresentada na com a microscopia óptica da Figura 26.

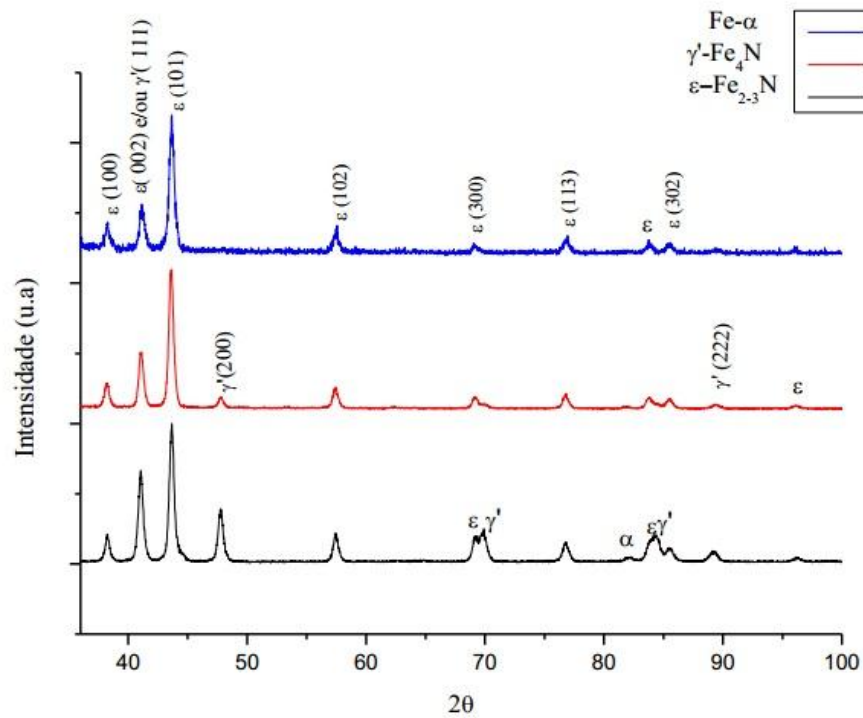
A espessura da camada foi semelhante ao trabalho de Kovaci e colaboradores (2016) que nitretaram a plasma DC aço AISI 4140 a 400°C em 4 horas e conseguiram espessura entre 2 e 3 μm porém, utilizaram menor temperatura e maior tempo que o presente trabalho. Também está de acordo com o estudo de Sirin e Kaluc (2012) que nitretaram a plasma DC aço AISI 4340 a 500° C em 4 horas e obtiveram espessura de 3 μm com temperatura e tempo maiores. Além disso, os dois trabalhos são com aços diferentes, que possuem diferentes elementos de liga que podem influenciar no processo.

4.2.2 Amostra nitretada por plasma pulsado

A Figura 27 demonstra o difratograma da amostra horizontal nitretada com fonte pulsada. Com o ângulo de incidência 0.5° foi visualizada uma camada monofásica $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ na região mais externa da camada nitretada. Esse resultado corrobora com Sharma; Swami (2017), que nitretaram o aço AISI 1045 com fonte pulsada e obtiveram uma camada monofásica ϵ a 450°C com ângulo de incidência de 2°. Porém, esse ângulo utilizado não demonstra a superfície mais externa da camada como o ângulo de incidência 0,5° utilizado no presente trabalho.

Com ângulos de incidência mais profundos, 3° e 20°, surge a fase γ' , que ganha maior intensidade à medida que a penetração na camada aumenta.

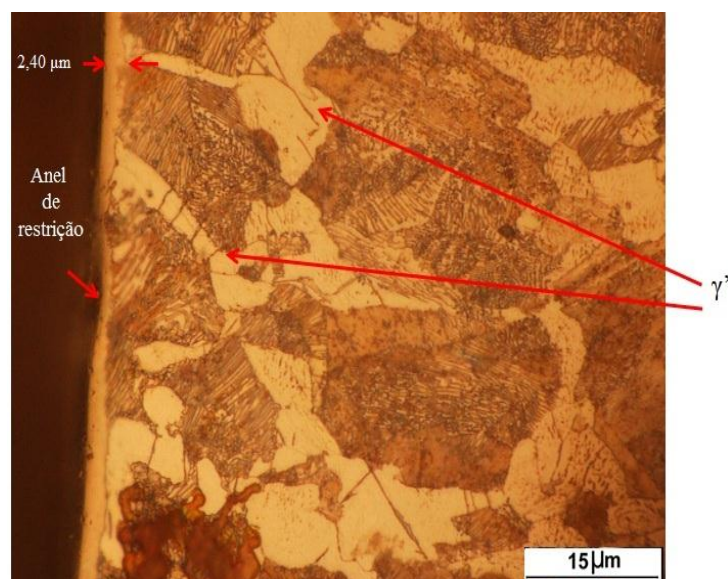
Figura 27- Difrátograma da amostra horizontal nitretada com fonte pulsada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Na Figura 27, constatou-se que existiram mudanças da superfície ate o substrato com os ângulos de incidência 0,5°, 3° e 20°, comprovando a formação da camada nitretada apresentada na Figura 28.

Figura 28- Microscopia óptica da amostra horizontal nitretada com fonte pulsada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

É possível observar a formação da camada de compostos mais clara e logo após surge a zona de difusão, onde encontra-se mais profundamente difundida a fase γ' apresentando-se em forma de agulhas, assim como nos trabalhos de Clarke et al. (2005) e Hirsch; Clarke; Rocha (2007).

É interessante notar que com os parâmetros utilizados a formação do anel de restrição foi suavizada, pois na fonte pulsada o plasma é desligado e ligado periodicamente, ou seja, a pulverização está limitada à duração da descarga (quando a energia está ligada) (HUGON; HENRION; FABRY, 1993) causando variações nos ângulos de varredura dos íons, proporcionando a suavização dos efeitos iônicos.

Os parâmetros utilizados no tratamento com fonte pulsada, como pressão, tempo, temperatura e fluxo de gás foram os mesmos utilizados com fonte DC e gaiola catódica. Porém, a potência utilizada foi menor (178 W) devido ao sistema liga/desliga em microssegundos, acarretando um menor consumo de energia.

Para o cálculo da espessura da camada nitretada foram utilizados os dados do o coeficiente de absorção de cada fase e da intensidade difratada. Foram encontrados os seguintes valores apresentados na Tabela 6:

Tabela 6-Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal pulsada.

x_{ε} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
1,6	0,8	2,40

Fonte: (Autoria própria, 2017)

A fase ε obteve uma espessura maior que a fase γ' ($x_{\varepsilon}/x_{\gamma'} = 2$), corrobora com o potencial de nitrogênio utilizado (80%), favorecendo a sua formação.

A espessura da camada encontrada é semelhante ao estudo de Durisic, Kunosic e Trifunovic (2006) que nitretaram a plasma pulsado aço AISI 1045 a 450°C durante 4 horas com atmosfera gasosa de 25% N_2 e 75 % H_2 e obtiveram uma espessura de 4 μm , essa diferença pode ser atribuída ao tempo maior de tratamento atmosfera gasosa diferente a que foi utilizada neste trabalho. No trabalho de Aghajani, Torshizi e Soltanieh (2017) foi nitretado a plasma pulsado aço AISI H11 a 450°C durante 150 min e atmosfera gasosa de 75% N_2 e 25% H_2 e obtiveram espessura de 2,20 μm .

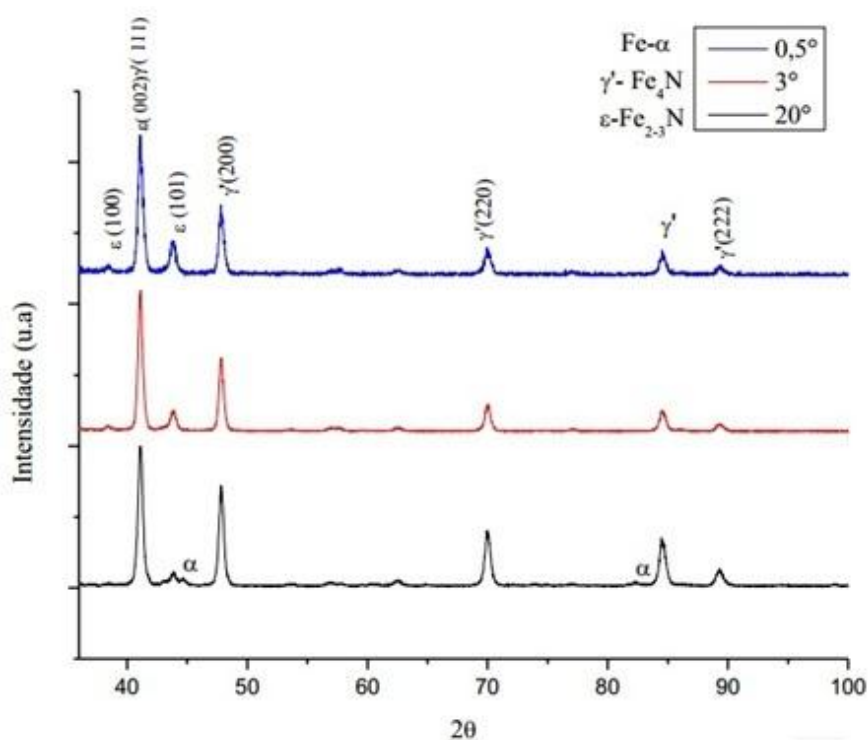
A espessura da camada nitretada por fonte pulsada foi um pouco menor do que a tratada com fonte DC contínua. Isso ocorreu porque durante o tratamento a plasma com fonte

DC contínua as espécies ativas do plasma são ativadas constantemente e contribuem continuamente para a formação da camada. Porém, na nitretação a plasma com fonte pulsada as espécies são ativadas apenas durante o pulso ligado (T_{on}), durante a pausa do pulso (T_{off}) essas espécies podem ter a vida útil reduzida. Isso afeta a formação a camada, fazendo com que ela tenha uma taxa de crescimento ligeiramente menor do que a nitretação a plasma (RIE; SCHNATBAUM, 1991).

4.2.3 Amostra nitretada com gaiola catódica

A Figura 29 mostra o difratograma da amostra nitretada na posição horizontal utilizando a gaiola catódica.

Figura 29- Difratograma da amostra nitretada horizontal com gaiola catódica.

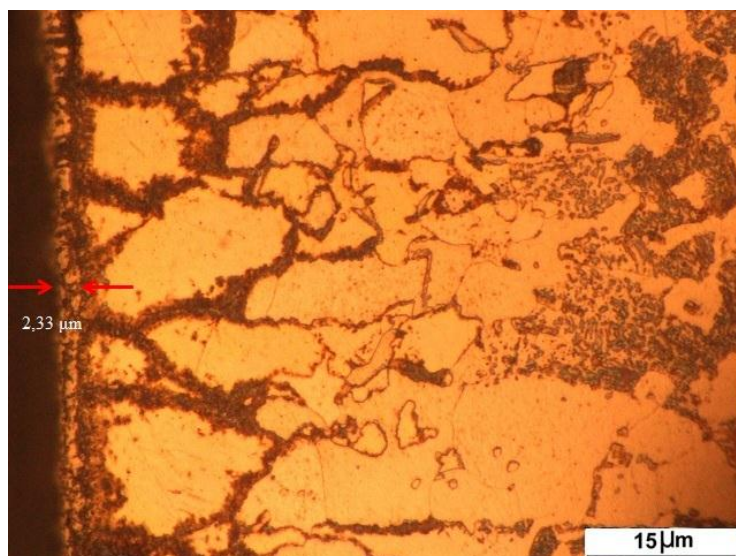


Fonte: (Autoria própria, 2017)

Com ângulo de incidência de $0,5^\circ$ foi observada uma camada bifásica ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) na superfície mais externa da camada. Ao agir sobre a gaiola catódica, o plasma não promove o processo de descarbonetação sobre a superfície da amostra (ALVES JR. et al., 2006; RIBEIRO et al., 2008), portanto fase ϵ diminui de intensidade ao mesmo tempo que a

fase γ' cresce. A camada nitretada pode ser observada através da microscopia óptica da Figura 30.

Figura 30- Microscopia óptica da amostra horizontal nitretada utilizando gaiola catódica.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

É possível observar que a configuração do tratamento com gaiola catódica obteve maior uniformidade em relação ao tratamento nas configurações DC e pulsada, não apresentando defeitos indesejados como a formação do anel de restrição.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados das espessuras das camadas nitretadas utilizando a gaiola catódica horizontal, o cálculo foi análogo ao realizado para as amostras utilizando plasma DC e pulsado.

Tabela 7- Espessura da camada nitretada para a amostra horizontal com gaiola catódica.

x_{ϵ} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
0,95	1,38	2,33

Fonte: (Autoria própria, 2017)

Observa-se maior formação da fase γ' - Fe_4N no tratamento com gaiola catódica comparada aos outros tratamentos ($x_{\epsilon}/x_{\gamma'} = 0,688$).

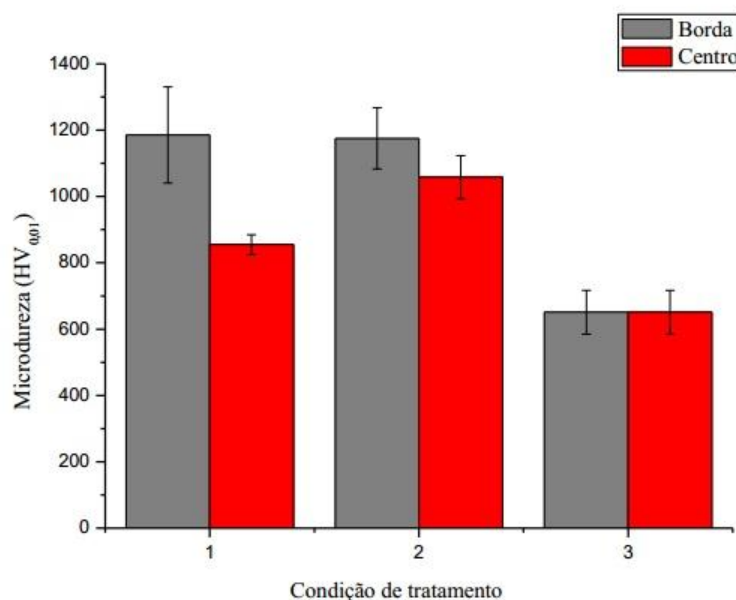
Esse resultado é semelhante ao trabalho de Sousa e colaboradores (2014) que alcançaram espessura da camada entre 4,3 e 5,8 μm em aço AISI 1020, esse resultado pode

ser justificado pelos parâmetros utilizados no processo, como a temperatura que foi de 480°C e a pressão de 3,5 mbar. O estudo de Naeem et al. (2016a) obteve espessura da camada nitretada entre 2,17 e 2,45 μm a 400°C durante 4 horas a uma atmosfera gasosa de 60% N_2 e 40% H_2 . Outro estudo de Naeem et al. (2016b) foi nitreto utilizado gaiola catódica aço AISI 304 a 400°C durante 4 horas e foram obtidas espessuras entre 7,65 e 6,59 μm , esse resultado pode ser justificado pelo fato do aço AISI 304 ser um aço inoxidável, diferente do aço AISI 1045 que é classificado como aço carbono comum.

4.2.4 Microdureza das amostras nitretadas na posição horizontal

A Figura 31 apresenta as medições microdureza superficiais para os três tratamentos nas amostras na horizontal-com maior área de contato, sendo 1-DC, 2- Pulsado e 3-Gaiola catódica. Através da análise do gráfico, é possível observar que as três condições de tratamento obtiveram microdureza maior que a amostra sem tratamento (311 $\text{HV}_{0,01}$).

Figura 31- Microdureza das amostras na horizontal: 1- DC, 2- Pulsada 3- Gaiola catódica.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Comparando os três tratamentos, a amostra nitretada com fonte pulsada obteve a maior microdureza. Este resultado corrobora com Podgornik, Vizintin e Leskovsek (1998), que compararam a nitretação a plasma DC e a nitretação a plasma pulsado no aço AISI 4140 e obtiveram maior microdureza no tratamento com fonte pulsada. Os valores de microdureza

encontrados para esses tratamentos em aço 1045 estão em concordância com Clarke et al. (2005) que obtiveram valor de microdureza de 1069 HV e Foadian et al. (2013) que obtiveram valor de microdureza de 970 HV.

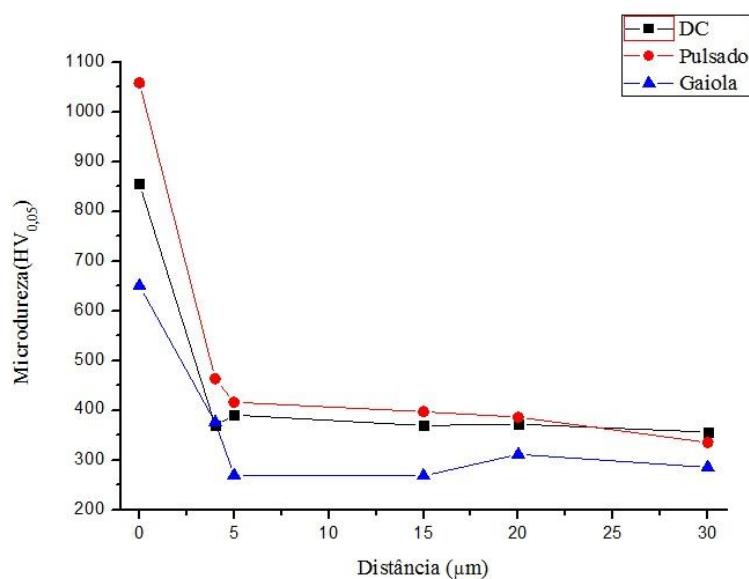
Observa-se também na Figura 31 uma diferença maior de microdureza entre a borda e o centro da amostra DC comparada à amostra pulsada e gaiola catódica. Isso demonstra que na amostra DC o efeito de borda foi mais intenso do que os demais tratamentos, que obtiveram microdureza mais homogênea entre a borda e o centro. Esses resultados são semelhantes ao trabalho de Ribeiro e colaboradores (2008), que obtiveram uma microdureza maior na borda do que no centro ao nitretar amostras de aço AISI 4340 com fonte DC.

Não foram detectadas variações de microdureza entre borda e centro na amostra nitretada com gaiola catódica. Esse resultado é semelhante ao estudo de Alves Jr et al., 2006 em aço AISI 1020 e aço AISI 316, com Ribeiro et al. (2008) que nitretaram aço 4340 também em gaiola catódica e com o trabalho de Sousa et al. (2014), que nitretaram aço 1020 com gaiola catódica.

A amostra tratada com gaiola catódica apresentou menor microdureza comparada com os tratamentos DC e pulsado provavelmente devido à maior quantidade da fase γ' observada no difratograma, essa fase apresenta menor microdureza em comparação com a ϵ .

A Figura 32 apresenta o perfil de microdureza dos tratamentos com as amostras na posição horizontal. Essa microdureza foi realizada no sentido da camada nitretada para o centro da amostra.

Figura 32- Perfil de microdureza para as amostras horizontais.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Observa-se uma queda de microdureza a uma distância de 5 μm da superfície, região em que se encontra o substrato da amostra, corroborando com as microscopias ópticas de todos os tratamentos e com os cálculos das espessuras das camadas, que foram inferiores a esse valor.

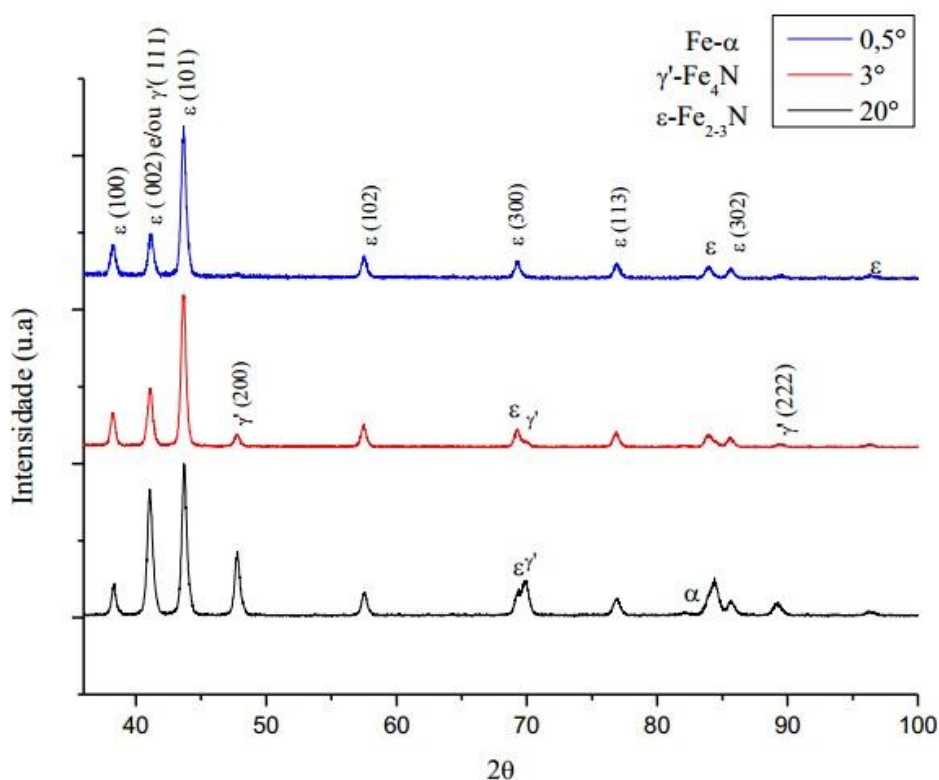
A amostra nitretada com gaiola catódica apresentou menor microdureza no substrato. Como nesse tratamento existe um isolante entre o porta amostra e o termopar, ou seja, o disco de alumina, é possível que a temperatura da amostra seja um pouco maior que a medida no termopar, justificando assim sua menor dureza.

4.3 Nitretação do aço AISI 1045 em amostras na vertical

4.3.1 Amostra nitretada por plasma DC

Os resultados obtidos através da nitretação da amostra vertical, com menor área de contato, podem ser observados no difratograma de raios -X demonstrado na Figura 33.

Figura 33-Difratograma da amostra vertical nitretada com fonte DC.

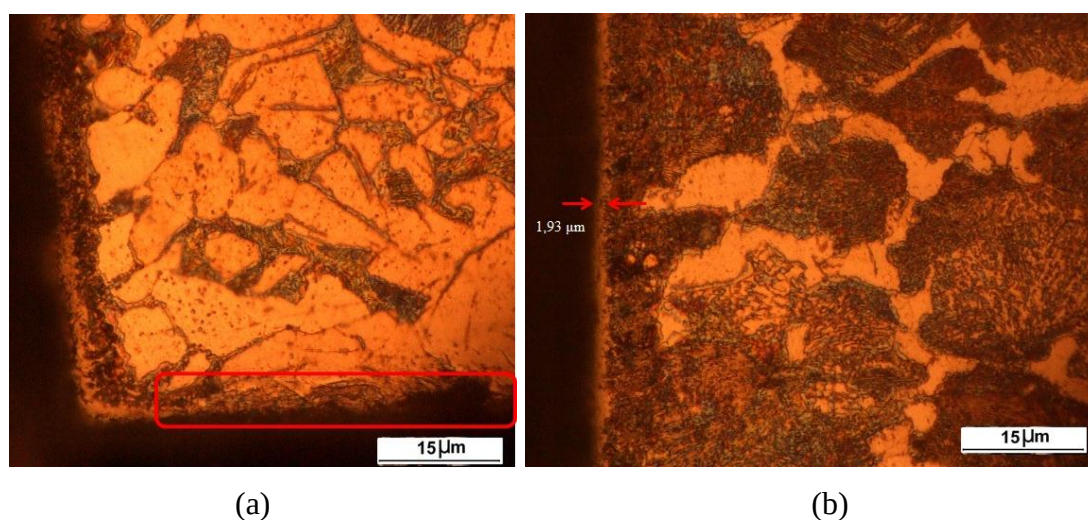


Fonte: (Autoria própria, 2017)

Assim como na amostra horizontal, para o ângulo de incidência $0,5^\circ$, superfície mais externa da camada nitretada, predominou a camada monofásica $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ devido a descarbonetação na amostra, proporcionando uma atmosfera rica em carbono e nitrogênio, que favorece a formação dessa fase. Com a utilização de ângulos que mostram a região mais interna da camada, 3° e 20° , há o aparecimento da fase γ' .

Ao se realizar a microscopia óptica da amostra (Figura 34) observa-se que a região de contato elétrico foi danificada, isso ocorreu devido ao efeito cátodo oco, um dos problemas desse tipo de tratamento.

Figura 34- Microscopia óptica a amostra vertical DC (a) área de contato. (b) Camada nitretada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

A camada nitretada formada teve uma espessura menor ($1,93 \mu\text{m}$) do que a camada da amostra na horizontal ($2,50 \mu\text{m}$). Isso ocorreu devido ao fato que quando a amostra foi colocada na posição vertical, ela obteve um potencial elétrico menor, graças a sua menor área de contato com o porta amostra. Com esse potencial reduzido, os íons adquirem menor energia ao atingir a amostra, dificultando assim a nitretação, ocasionado uma espessura de camada mais fina, como mostra a Figura 34 (b).

A espessura da camada nitretada foi calculada da mesma forma que a amostra horizontal DC. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos, que estão de acordo com a microscopia óptica.

Tabela 8-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical DC.

x_{ϵ} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
0,95	0,98	1,93

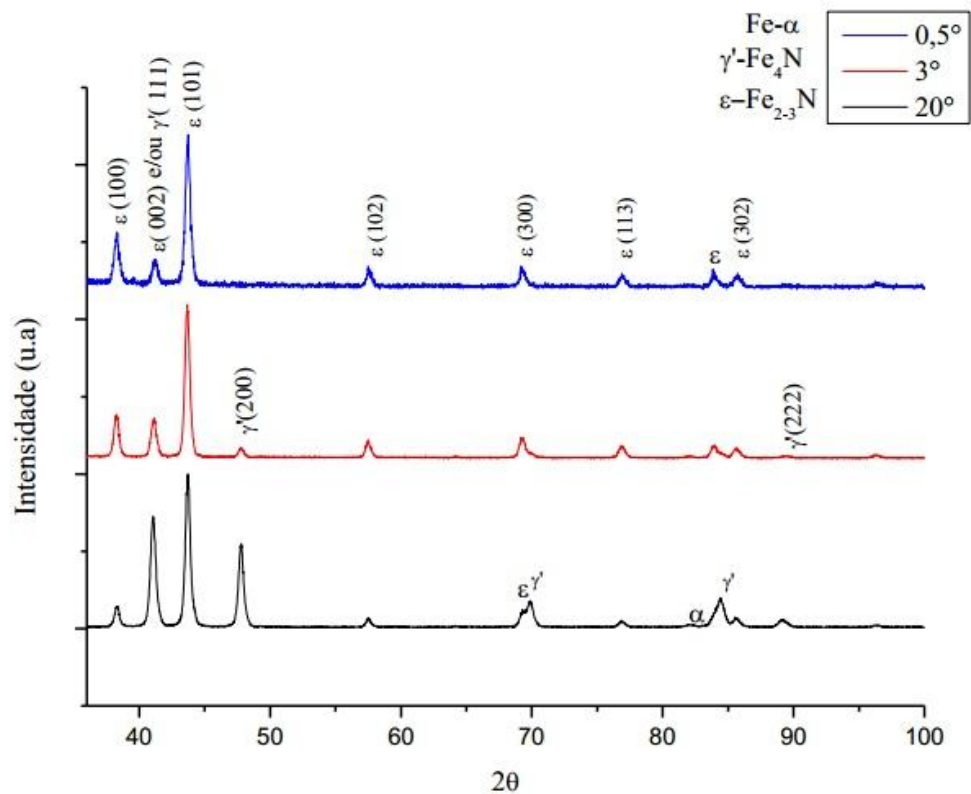
Fonte: (Autoria própria, 2017)

A medida que a espessura da camada ϵ diminuiu, compara com a amostra horizontal, a espessura da camada γ' aumentou ($x_{\epsilon}/x_{\gamma'} = 0,97$).

4.3.2 Amostra nitretada por plasma pulsado

A Figura 35 demonstra o difratograma da amostra vertical nitretada com fonte pulsada.

Figura 35- Difratograma da amostra vertical nitretada com fonte pulsada.

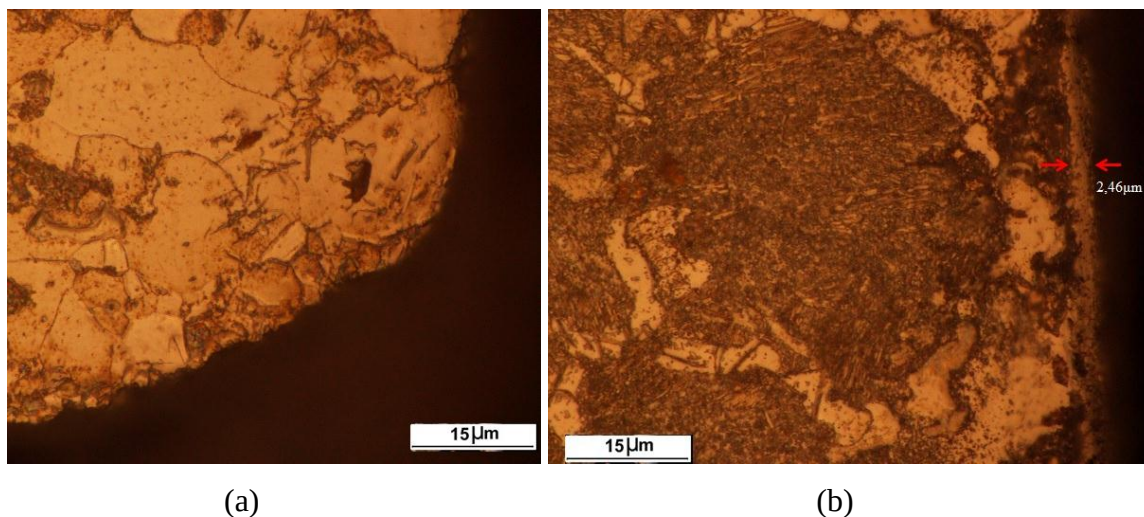


Fonte: (Autoria própria, 2017)

Assim como no tratamento da amostra na horizontal foi obtida uma camada monofásica ϵ mais externa com ângulo de incidência de 5° assim como nos tratamentos anteriores. Com ângulos de incidência que alcançam profundidades maiores na camada como o de 3° pode-se observar a fase γ' e com 20° o pico de intensidade dessa fase em (200) é maior, nesse ângulo aparece o substrato.

Na Figura 36 (a) é possível observar que a região de contato elétrico com o cátodo foi bastante danificada, não formando inclusive camada nitretada nessa região. Na (b) comprova-se que, mesmo com a condição severa no ponto de contato, em outra região da amostra obteve-se a camada nitretada.

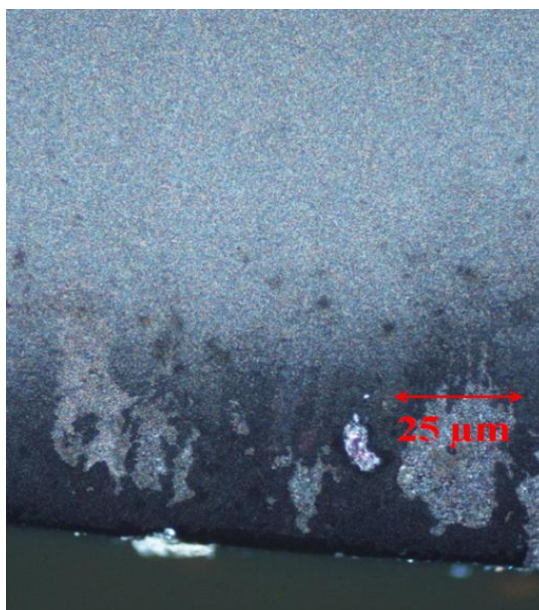
Figura 36- Microscopia óptica da amostra vertical nitretada com fonte pulsada (a) Área de contato. (b) Camada nitretada



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Na Figura 37 é possível visualizar melhor a superfície da amostra vertical e os danos sofridos nessa região com o tratamento com fonte pulsada.

Figura 37- Superfície do ponto de contato da amostra vertical pulsada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Esses danos ocorreram provavelmente devido ao efeito cátodo oco e a uma descarga de microarco. Durante a descarga de microarco, formada pelo aumento abrupto da tensão no T_{on} , a pressão plasmática no local entre a peça e o cátodo pode imprimir formas profundas na peça, que permanecem mesmo após a extinção do arco (HIRATA et al., 2000). Em regiões estreitas, com áreas de contato pequenas, devido à sua massa significativa com relação ao volume total do material, ocorre um salto de sobreaquecimento rápido nessas regiões. Assim, o efeito térmico da corrente elétrica ocorre dentro de uma faixa estreita de altas densidades de corrente, que são determinadas pela condutividade específica do metal e pelas dimensões do ponto de contato (KONCHITS; KIM, 1999).

A espessura da camada nitretada foi calculada de forma análoga à amostra com maior área de contato. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 9-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical pulsada.

x_{ε} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
1,26	1,2	2,46

Fonte: (Autoria própria, 2017)

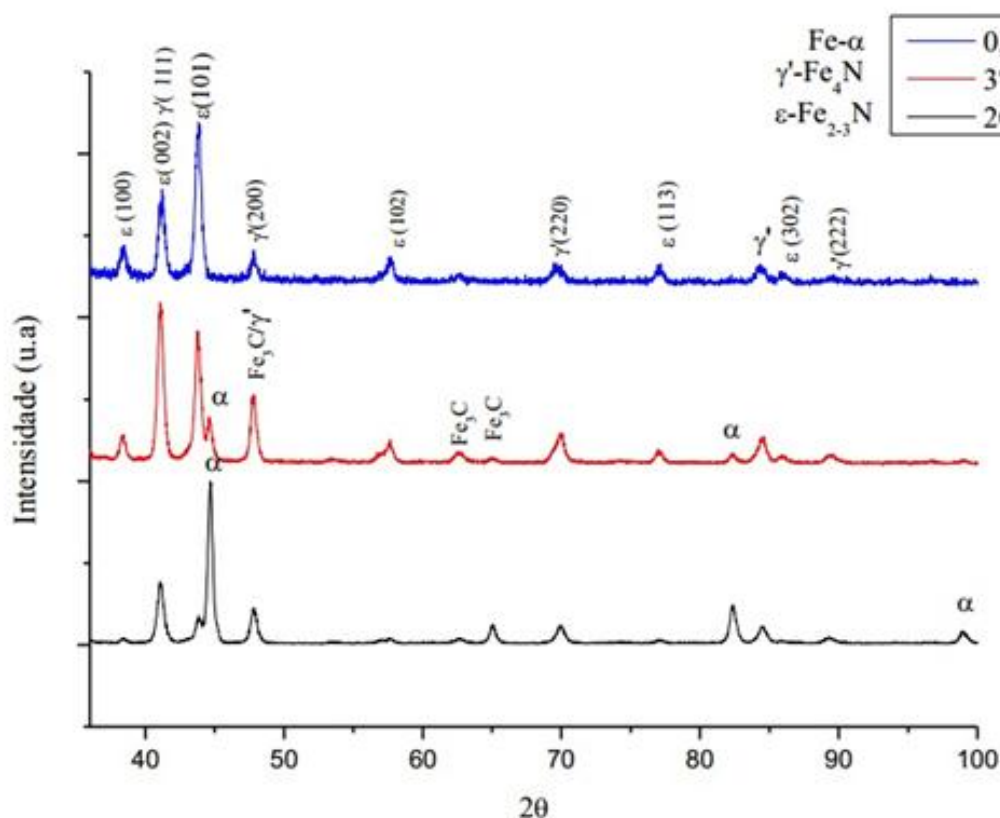
Comparando com a amostra nitretada nas mesmas condições e na posição horizontal, percebe-se uma diminuição da fase ϵ e um aumento da formação da fase γ' ($x_{\epsilon}/x_{\gamma'} = 1,05$).

A espessura da camada nitretada não teve redução comparada a espessura da camada da amostra na horizontal, diferente do que ocorreu no tratamento com fonte DC, em que a espessura da camada foi afetada.

4.3.3 Amostra nitretada com gaiola catódica

Na Figura 38 observa-se a formação de uma bicamada ϵ e γ' com ângulo de incidência $0,5^\circ$, na região mais externa da camada, como apresentado no tratamento com gaiola catódica em maior área de contato.

Figura 38- Difratograma da amostra vertical nitretada com gaiola catódica.



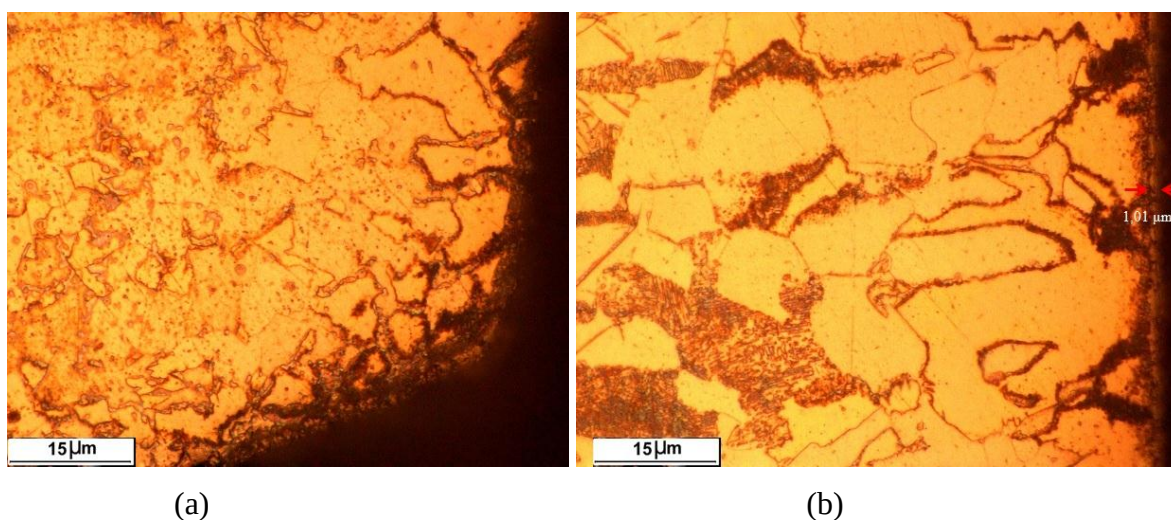
Fonte: (Autoria própria, 2017)

Na análise da região mais interna da camada, com ângulo de incidência 3° , nota-se aumento de intensidade na fase γ' e aparecimento do substrato, formando assim uma camada mais fina que nos outros tratamentos. Com ângulo de incidência 20° , o pico característico do

ferro- α (110) é o de maior intensidade, resultando em quase total desaparecimento da camada nitretada nessa profundidade. Essa camada mais fina apresentada no difratograma pode ser observada na Figura 39.

A formação da camada mais fina foi ocasionada devido ao fato que nem todos os furos depositam material desprendido da gaiola sobre a amostra, já que a amostra está na posição vertical, nesse caso, apenas os furos centrais participaram da nitretação.

Figura 39- Microscopia óptica da amostra vertical nitretada com gaiola catódica (a) área de contato (b) Camada nitretada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Na Tabela 10 encontram-se os resultados das espessuras das camadas nitretadas calculadas da mesma forma que nos outros tratamentos. Porém, como na amostra vertical apresentou bastante substrato, não foi possível distinguir o substrato da fase γ' .

Tabela 10-Espessura da camada nitretada para a amostra vertical com gaiola catódica.

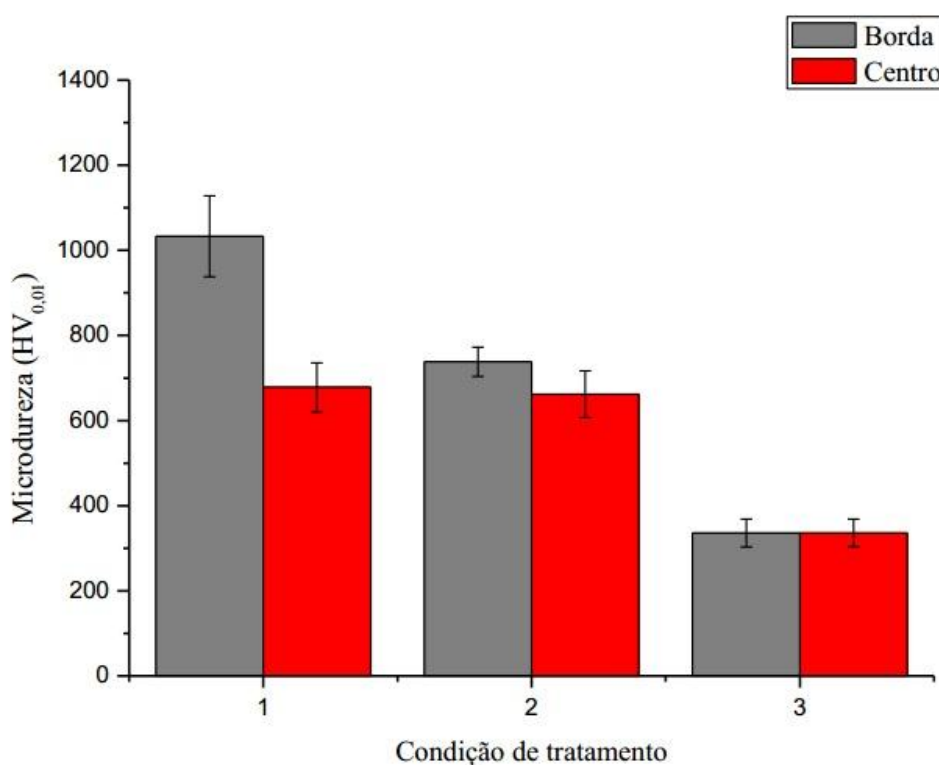
x_{ϵ} (μm)	$x_{\gamma'}$ (μm)	Total (μm)
1,01		1,01

Fonte: (Autoria própria, 2017)

4.3.4 Microdureza das amostras nitretadas na posição vertical

A Figura 40 apresenta a microdureza das amostras verticais tratadas com menor área de contato para as amostras 1- DC, 2- Pulsada e 3- Gaiola catódica.

Figura 40- Microdureza das amostras verticais 1- DC, 2- Pulsada 3-Gaiola catódica.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

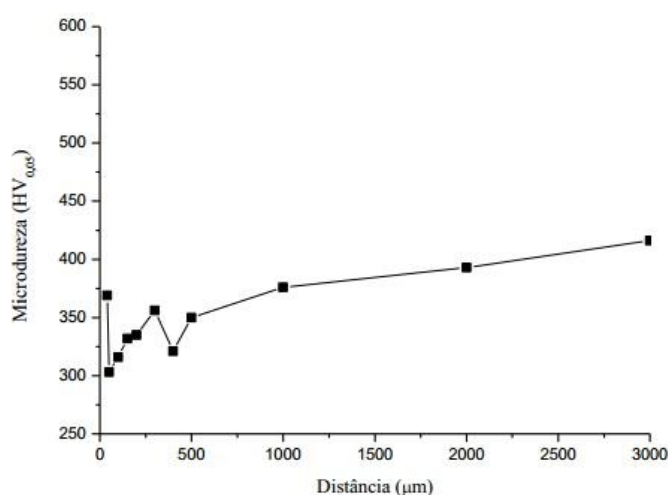
Todas as amostras apresentaram microdureza superior à amostra sem tratamento. Esse resultado é importante pois mostra que mesmo com uma área de contato reduzida pode-se modificar a superfície do material.

Porém, apresentaram resultado inferior comparadas às amostras com maior área de contato com o porta- amostra. Nas amostras DC e pulsada a microdureza foi inferior devido a maior quantidade da fase γ' presente nessas amostras. Também na amostra DC e gaiola catódica a espessura da camada nitretada foi inferior às amostras na horizontal, afetando também a microdureza.

Assim como nas amostras tratadas na horizontal, a amostra DC apresentou maior diferença de microdureza entre as bordas e a região central, comprovando que mesmo na posição vertical o anel de restrição pode surgir com essa configuração de tratamento. A amostra vertical pulsada também apresentou o mesmo comportamento com relação a horizontal, a diferença entre a microdureza das bordas e do centro foi atenuada. E na amostra vertical com gaiola catódica não houve diferença entre borda e centro, pois esta se encontra em potencial flutuante e como já explicado os efeitos negativos do plasma não agem sobre a amostra e sim sobre a gaiola.

A Figura 41 apresenta a microdureza da região de contato com o porta amostra da peça vertical nitretada com fonte DC.

Figura 41- Microdureza da região de contato com o cátodo da amostra vertical DC.



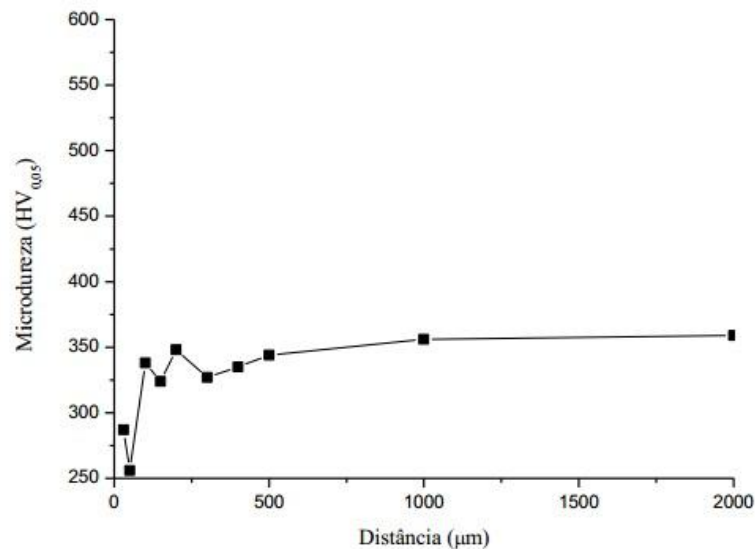
Fonte: (Autoria própria, 2017)

Com a figura pode-se observar que à medida que a distância com relação ao ponto de contato aumenta, a microdureza também aumenta, obtendo assim um gradiente de temperatura. Esse gradiente comprova que a região de contato foi afetada devido ao efeito cátodo oco.

A Figura 42 apresenta a microdureza da região de contato amostra vertical tratada com fonte pulsada. Os valores de microdureza obtidos foram os menores comparados com as amostras DC e gaiola catódica na mesma região. Isso demonstra que essa amostra teve a região de contato mais afetada, continuando a uma distância maior que a amostra nitretada

com fonte DC. Esse resultado está de acordo com a microscopia óptica das figuras 36 (a) e 37, que apresentam a região afetada pelo efeito cátodo oco e pelo efeito do aumento abrupto da tensão em peças com pequeno contato elétrico com o cátodo.

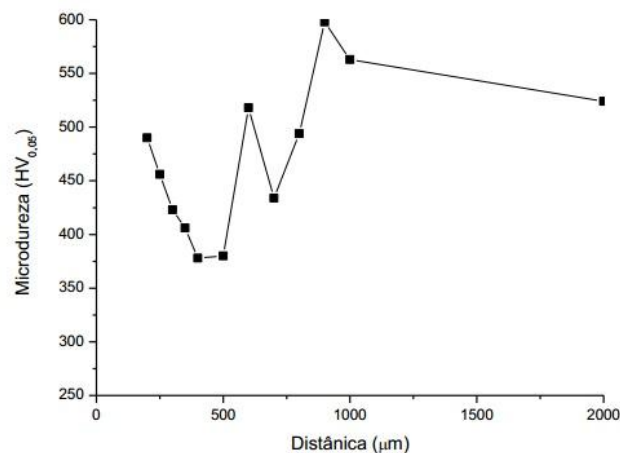
Figura 42- Microdureza da região de contato da amostra vertical tratada com fonte pulsada.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

A Figura 43 apresenta a microdureza da região de contato com o porta amostra da peça nitretada na vertical com gaiola catódica.

Figura 43- Microdureza da região de contato da amostra vertical tratada com gaiola catódica.



Fonte: (Autoria própria, 2017)

Como a amostra encontra-se na posição vertical, a deposição no ponto de contato foi menor do que a deposição na região mais próxima dos furos da gaiola, justificando assim o aspecto do gráfico.

Observa-se que nessa condição foi obtida a maior microdureza nessa região, com média de $472 \text{ HV}_{0,05}$ ($\pm 71 \text{ HV}_{0,05}$) comparada aos tratamentos DC ($351,5 \text{ HV}_{0,05} \pm 34,5$) e pulsado ($328,36 \text{ HV}_{0,05} \pm 30,8$) , pois como amostra fica em potencial flutuante durante o tratamento o ponto de contato não foi afetado, diferente do que ocorreu com as amostras DC e pulsado.

5 CONCLUSÕES

A nitretação a plasma comprovou ser eficiente na modificação superficial do aço AISI 1045 nas três diferentes configurações de plasma utilizadas, DC, pulsado e gaiola catódica. Foram observadas diferenças entre as amostras tratadas nas posições horizontal- com maior área de contato e na vertical- com menor área de contato.

- A camada nitretada apresentou maior uniformidade utilizando a técnica da gaiola catódica, seguida por plasma pulsado, em que o anel de restrição foi suavizado. Na nitretação DC a camada apresentou o anel de restrição, com desaparecimento total desta nessa região.
- A posição das amostras teve grande influência na nitretação, principalmente na região de contato elétrico das amostras nitretadas na vertical com configurações DC e pulsada, em que esse ponto foi afetado, ocasionando defeitos nesse local, principalmente no tratamento com fonte pulsada.
- A espessura da camada nitretada nas amostras verticais DC e gaiola catódica foram inferiores comparadas com as amostras nas mesmas condições na posição horizontal.
- A microdureza de todas as amostras tratadas na horizontal foi superior à microdureza das amostras tratadas na vertical em todas as configurações de tratamento.

REFERÊNCIAS

- AGHAJANI, H.; TORSHIZI, M.; SOLTANIEH, M. A new model for growth mechanism of nitride layers in plasma nitriding of AISI H11 hot work tool steel. **Vacuum**, [s.l.], v. 141, p.97-102, jul. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.032>>. Acesso: 02 ago. 2017.
- ALVES JÚNIOR, Clodomiro; MACHADO, Rogério; RODRIGUES, José de Anchieta. Caracterização de camadas nitretadas de aços AISI-409, utilizando a técnica de difratometria de raios-x. **50 Congresso Anual da ABM**, São Paulo, v. 5, p. 271-278, ago. 1995.
- ALVES JÚNIOR, C.; RODRIGUES, J.A.; MARTINELLI, A.E. The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 122, n. 2-3, p.112-117, dez. 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00326-6)>. Acesso: 20 mar. 2016.
- ALVES JR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. EDFRN: Natal, 2001.
- ALVES JR, C.; SILVA, E.F.; MARTINELLI, A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 139, n. 1, p.1-5, maio 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)01146-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01146-4)>. Acesso: 20 mar. 2016.
- ALVES, C. et al. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 194, n. 2-3, p.196-202, maio 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.009>>. Acesso: 14 jun. 2016.
- ALVES JR. C. et al. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface And Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p.2450-2454, dezembro. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.014>>. Acesso: 20 mar. 2016.
- ALVES JÚNIOR, Clodomiro; ARAÚJO, Francisco Odolberto; SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães. Comparison of Plasma-Assisted Nitriding Techniques. **Encyclopedia Of Tribology**, [s.l.], v. 716, p.1-7, 21 abr. 2013. Disponível em: <DOI:10.1007/978-0-387-92897-5_716>. Acesso: 20 mar. 2016.
- ATAÍDE, A. R. P. et al. Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 167, n. 1, p.52-58, abril. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00887-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00887-3)>. Acesso: 20 mar. 2016.
- ASHRAFIZADEH, F. Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 173-174, p.1196-1200, setembro/outubro. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00460-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00460-2)>. Acesso: 20 mar. 2016.
- BALUSAMY, T. et al. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 85, p.38-47, nov. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.08.009>>. Acesso: 15 ago.2016.

BARBOSA, Júlio César Pereira. **Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e Gaiola Catódica**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

BENEDETTI, M. et al. Investigation of lubricated rolling sliding behaviour of WC/C, WC/C-CrN, DLC based coatings and plasma nitriding of steel for possible use in worm gearing. **Wear**, [s.l.], v. 378-379, p.106-113, maio 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.02.029>>. Acesso: 04 jun. 2017.

BINDER, C. et al. Effect of nature of nitride phases on sliding wear of plasma nitrided sintered iron. **Wear**, [s.l.], v. 332-333, p.995-1005, maio 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.083>>. Acesso: 13 jun. 2017.

BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 57, n. 4, p.609-658, abril. 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)>. Acesso: 10 ago. 2016.

BRADING, H.j. et al. The structure and composition of plasma nitrided coatings on titanium. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [s.l.], v. 66, n. 1-2, p.230-236, mar. 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0168-583x\(92\)96156-s](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583x(92)96156-s)>. Acesso: 13 jun. 2017.

CLARKE, T. G. R. et al. In situ XRD measurements during plasma nitriding of a medium carbon steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 194, n. 2-3, p.283-289, maio 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.037>>. Acesso: 10 ago. 2016.

CUCATTI, S. et al. Effect of bombarding steel with Xe⁺ ions on the surface nanostructure and on pulsed plasma nitriding process. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 149-150, p.261-269, janeiro 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.015>>. Acesso: 10 ago. 2016.

DAUDT, Natália de Freitas. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Meteriais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

DAUDT, N. F. et al. Effect of cage configuration in structural and optical properties of tin films grown by cathodic cage discharge. **Materials Research**, [s.l.], v. 16, n. 4, p.766-771, agosto. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000065>>. Acesso: 10 ago. 2016.

DAVIM, J.P.; MARANHÃO, C. A study of plastic strain and plastic strain rate in machining of steel AISI 1045 using FEM analysis. **Materials & Design**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.160-165, jan. 2009. Disponível em: <[10.1016/j.matdes.2008.04.029](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.029)>. Acesso em: 15 ago. 2016.

DÍAZ-GUILLÉN, J. C. et al. Surface Properties of Fe₄N Compounds Layer on AISI 4340 Steel Modified by Pulsed Plasma Nitriding. **Journal Of Materials Science & Technology**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.287-290, março. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.01.017>>. Acesso: 10 ago. 2016.

DURISIC, Z.; KUNOSIC, A.; TRIFUNOVIC, J. Influence of process parameters in pulse plasma nitriding of plain carbon steel. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.147-152, abril. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/174329406X98485>>. Acesso: 10 ago. 2016.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, part 1, p. 23-8, 1974. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282387245_Physical_and_metallurgical_aspects_of_ion_nitriding>. Acesso: 20 mar. 2016.

FAROKHZADEH, K.; EDRISY, A. Fatigue improvement in low temperature plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 620, p.435-444, jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.008>>. Acesso: 13 jun. 2016.

FEWELL, M. P. et al. Nitriding at low temperature. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 131, p.284-290, setembro. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00793-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00793-3)>. Acesso: 10 ago. 2016.

FOADIAN, F. et al. Nitrogen diffusion in different microstructures of plasma nitrided CK45 steel. **Materials Science And Technology**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.86-90, 6 dez. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743284713y.0000000345>>.

GRÄFEN, W.; EDENHOFER, B. New developments in thermo-chemical diffusion processes. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 5-6, p.1830-1836, novembro. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.107>>. Acesso: 20 mar. 2016.

HERAS, Evangelina de Las et al. Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 313, p.47-54, mar. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.037>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

HIRATA, Y et al. Micro-arc discharge phenomena. **Vacuum**, [s.l.], v. 59, n. 1, p.142-151, out. 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00264-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00264-5)>. Acesso: 27 jul. 2017.

HIROHATA, Y.; TSUCHIYA, N.; HINO, T.. Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 169-170, p.612-616, jan. 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00799-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00799-6)>. Acesso: 30 jun. 2016.

HIRSCH, T.; CLARKE, T.G.R.; ROCHA, A. da Silva. An in-situ study of plasma nitriding. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 201, n. 14, p.6380-6386, abril. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.005>>. Acesso: 20 mar. 2017.

HOSSEINI, S.r.; ASHRAFIZADEH, F. Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma nitrided iron. **Vacuum**, [s.l.], v. 83, n. 9, p.1174-1178, maio 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.006>>. Acesso: 07 jun. 2017.

HUGON, R.; HENRION, G.; FABRY, M.. Diagnostics of a d.c. pulsed-plasma-assisted nitriding process. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 59, n. 1-3, p.82-85, out. 1993. Disponível em: <10.1016/0257-8972(93)90058-V>. Acesso em: 14 ago. 2016.

HUTCHINGS, Ron. A review of recent developments in ion implantation for metallurgical application. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 184, n. 2, p.87-96, ago. 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)91023-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)91023-5)>. Acesso: 25 maio.2017.

JACK, D. H.; JACK, K. H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.1-27, janeiro. 1973. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90055-4)>. Acesso: 20 dez. 2016.

JACOBSEN, S.D. et al. Depth distribution of martensite in plasma nitrided AISI H13 steel and its correlation to hardness. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 270, p.266-271, maio 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.046>>. Acesso: 05 jun. 2017.

JANOSI, S.; KOLOZSVARY, Z.; KIS, A. Controlled Hollow Cathode Effect: New Possibilities for Heating Low-Pressure Furnaces. **Metal Science And Heat Treatment**, [s.l.], v. 46, n. 7/8, p.310-316, jul. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/b:msat.0000048840.94386.25>>. Acesso: 14 jun. 2017.

KIM, Y. M.; HAN, J. G. Spectroscopic study for pulsed DC plasma nitriding of narrow deep holes. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 171, n. 1-3, p.205-210, julho. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00272-X)>. Acesso: 19 set. 2016.

KONCHITS, V.v; KIM, C.k. Electric current passage and interface heating. **Wear**, [s.l.], v. 232, n. 1, p.31-40, set. 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(99\)00119-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(99)00119-2)>. Acesso: 22 jul. 2016.

KOVACI, H. et al. Fatigue crack growth analysis of plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel: Part 1-constant amplitude loading. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 672, p.257-264, ago.2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.002>>. Acesso: 17 fev. 2017.

KURELO, B. C. E. S. et al. Tribo-mechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage technique on martensitic and supermartensitic stainless steels. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 275, p.41-50, ago. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.052>>. Acesso: 19 set. 2016.

LEPICKA, Magdalena; GRADZKA-DAHLKE, Małgorzata. Direct Current and Pulsed Direct Current Plasma Nitriding of Ferrous Materials a Critical Review. **Acta Mechanica Et Automatica**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.150-158, 1 jan. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/ama-2016-0024>>. Acesso: 12 jun. 2017.

LI, C. X.; BELL, T.; DONG, H. A Study of Active Screen Plasma Nitriding. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.174-181, junho. 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/026708401225005250>>. Acesso: 10 mar. 2016.

LI, C. X; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 46, n. 6, p.1527-1547, jun. 2004. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.015>>. Acesso: 15 jul.2016.

LI, Gui-Jiang et al. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 12, p.2749-2754, mar. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.002>>. Acesso: 12 jun. 2017.

LIAPINA, T et al. The lattice parameters of ϵ -iron nitrides: lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 52, n. 1, p.173-180, jan. 2004. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.003>>. Acesso: 13 jun. 2016.

LIU, Thomas Jin Chee. Finite element modeling of melting crack tip under thermo-electric Joule heating. **Engineering Fracture Mechanics**, [s.l.], v. 78, n. 4, p.666-684, março. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2010.12.007>>. Acesso: 22 jan. 2017.

LIU, H. et al. Kinetics and enhancement mechanism of plasma oxynitriding for AISI 1045 steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 302, p.22-26, set. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.021>>. Acesso: 19 jan. 2017.

MARTEAU, J.; BOUVIER, S. Characterization of the microstructure evolution and subsurface hardness of graded stainless steel produced by different mechanical or thermochemical surface treatments. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 296, p.136-148, junho. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.010>>. Acesso: 30 abr. 2017.

MELETIS, Efstathios I. Intensified plasma-assisted processing: science and engineering. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 149, n. 2-3, p.95-113, jan. 2002. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01441-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01441-4)>. Acesso: 07 jun. 2017.

MICHEL, H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 72, n. 1-2, p.103-111, maio 1995. disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02339-5](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(94)02339-5)>. Acesso: 29 jun. 2016.

MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 579, p.174-198, março 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.066>>. Acesso: 10 mai. 2017.

NAEEM, M. et al. Enhanced surface properties of plain carbon steel using plasma nitriding with austenitic steel cathodic cage. **Materials & Design**, [s.l.], v. 108, p.745-753, outubro 2016a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.044>>. Acesso: 14 dez. 2016.

NAEEM, M. et al. Effect of cathodic cage size on plasma nitriding of AISI 304 steel. **Materials Letters**, [s.l.], v. 181, p.78-81, out. 2016b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.144>>. Acesso: 14 dez. 2016.

NAEEM, M. et al. Improved surface properties of AISI-304 by novel duplex cathodic cage plasma nitriding. **Materials Letters**, [s.l.], v. 189, p.213-216, fevereiro. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.016>>. Acesso: 08 mai. 2017.

OLZON-DIONYSIO, M. et al. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 204, n. 21-22, p.3623-3628, ago. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.034>>. Acesso: 10 jun. 2017.

ÖZBEK, Y.Y.; AKBULUT, H.; DURMAN, M. Surface properties of M2 steel treated by pulse plasma technique. **Vacuum**, [s.l.], v. 122, p. 90-95, dezembro. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.08.017>>. Acesso: 08 jun. 2016.

PAN, Long; HE, Wen; GU, Bangping. Effects of electric current pulses on mechanical properties and microstructures of as-quenched medium carbon steel. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 662, p.404-411, abril. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.031>>. Acesso: 09 dez. 2016.

PODGORNIK, B; VIZINTIN, J; LESKOVLEK, V. Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 108-109, p.454-460, out. 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(98\)00571-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(98)00571-4)>. Acesso: 21 jul. 2016.

RASTKAR, A. R. et al. Effect of Pulsed Plasma Nitriding on Mechanical and Tribological Performance of Ck45 Steel. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [s.l.], v. 11, n. 6, p.5365-5373, junho 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21770190>>. Acesso: 10 mar. 2017.

RIBEIRO, K. J. B. et al. Industrial application of AISI 4340 steels treated in cathodic cage plasma nitriding technique. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 479, n. 1-2, p.142-147, abril. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.033>>. Acesso: 10 mar. 2017.

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: A**, [s.l.], v. 140, p.448-453, jul. 1991. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90461-u](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90461-u)>. Acesso: 20 jul. 2016.

RIE, K.T. Recent advances in plasma diffusion processes. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 112, n. 1-3, p.56-62, fevereiro. 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00747-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00747-6)>. Acesso: 20 fev. 2016.

RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E. The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding. **Surface And Coatings**

Technology, [s.l.], v. 174-175, p.1201-1205, setembro. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00589-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00589-9)>. Acesso: 16 dez. 2016.

SHARMA, Abhishek; SWAMI, K. C.. Pulsed DC Glow Discharge Plasma Nitriding Process on the AISI 1045 Steel. **International Journal Of Materials Engineering**, [s.l.], v. 1, n. 7, p.12-16, 2017. Disponível em: <10.5923/j.ijme.20170701.02>. Acesso em: 05 jul. 2017.

SIRIN, S. Y.; KALUC, E. Structural surface characterization of ion nitrided AISI 4340 steel. **Materials & Design (1980-2015)**, [s.l.], v. 36, p.741-747, abril. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.12.025>>. Acesso: 10 mar. 2017.

SOUSA, Roberto Silva de. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma**. 2005. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SOUSA, R. S.; ALVES JR., C. Overheating of plasma-nitrided workpieces with cylindrical blind hole. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.300-302, junho. 1997. Disponível em: <DOI: 10.1007/s11665-997-0093-1>. Acesso: 11 jan. 2017.

SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães de. **NITRETAÇÃO IÔNICA SEM EFEITO DE BORDA: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA NOVA TÉCNICA**. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SOUSA, R. R. M. et al. Uniformity of temperature in cathodic cage technique in nitriding of austenitic stainless steel AISI 316. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.313-318, jul. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/174329408X326830>>. Acesso: 13 nov. 2016.

SOUSA, R. R. M. et al. Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. **Vacuum**, [s.l.], v. 83, n. 11, p.1402-1405, julho. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.04.054>>. Acesso: 19 jan. 2017.

SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties. **Vacuum**, [s.l.], v. 86, n. 12, p.2048-2053, julho. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.008>>. Acesso: 29 mai. 2016.

SOUSA, R. R. M. et al. Nitriding of AISI 1020 steel: comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. **Materials Research**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.708-713, junho. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000027>>. Acesso: 21 set. 2016.

STEINER, T.; MITTEMEIJER, E. J. Alloying Element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Materials Upon Nitriding: A Review. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.2091-2102, 26 abr. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-016-2048-x>. Acesso: 13 jun. 2016.

SUN, Y.; BEEL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, [s.l.], v.140, p. 419-434, julho. 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90458-Y](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90458-Y)>. Acesso: 30 mar. 2017.

WOEHRLE, Thomas et al. Fe–N and Fe–N–C phase equilibria above 853 K studied by nitriding/nitrocarburising and secondary annealing. **International Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 107, n. 3, p.192-202, 11 mar. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3139/146.111341>>. Acesso: 13 jun. 2017.

ZLATANOVIC, M.; POPOVIC, N.; MITRIC, M. Plasma processing in carbon containing atmosphere for possible treatment of wind turbine components. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 516, n. 2-4, p.228-232, dezembro. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.111>>. Acesso: 19 mai. 2017.