



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da viabilidade técnica para obtenção de superfície duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de deposição a plasma por gaiola catódica

POLIANA ROCHELE FÉLIX DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Dissertação nº 116/PPGCEM

Natal/RN, março de 2013.

POLIANA ROCHELE FÉLIX DOS SANTOS

**Estudo da viabilidade técnica para obtenção de superfície duplex
em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de
deposição a plasma por gaiola catódica**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciência Exata e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Natal/RN, março de 2013.

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Santos, Poliana Rochele Félix dos.

Estudo da viabilidade técnica para obtenção de superfície duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de deposição a plasma por gaiola catódica. / Poliana Rochele Félix dos Santos. – Natal, RN, 2013.

74 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Nitretação a plasma - Dissertação. 2. Gaiola catódica - Dissertação. 3. Superfície duplex - Dissertação. 4. Filmes finos de TiN - Dissertação. 5. Aço inoxidável martensítico – Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

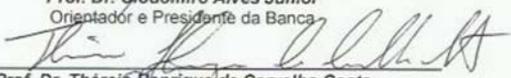
CDU 621.785.53

ATA Nº 116/2013 - REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA Poliana Rochele Félix dos Santos DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

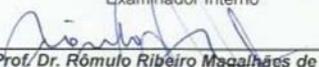
Ao primeiro dia do mês de março de dois mil e treze, às quatorze horas e trinta minutos, no setor de aulas IV, bloco I, sala 5, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "Estudo da viabilidade técnica para obtenção de superfície duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de deposição a plasma por gaiola catódica" da mestranda Poliana Rochele Félix dos Santos, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como orientador o Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Clodomiro Alves Júnior (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Thércio Henrique de Carvalho Costa (Examinador Interno) - UFRN; Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa (Examinador Externo) - IFPI e Carlos Eduardo Pinedo (Examinador Externo) - UMC. Inicialmente, a orientador expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinqüenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, a Presidente da Banca passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, a orientador solicitou aos presentes e à mestranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. A Presidente solicitou o retorno da candidata e do público e em seguida foi comunicado que a aluna Poliana Rochele Félix dos Santos foi APROVADA na Defesa de Dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Dissertação deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 15 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela candidata ao título.



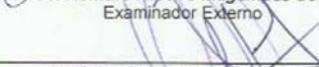
Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
Orientador e Presidente da Banca



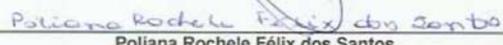
Prof. Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa
Examinador Interno



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Examinador Externo



Prof. Dr. Carlos Eduardo Pinedo
Examinador Externo



Poliana Rochele Félix dos Santos
Candidata

Dedico este trabalho aos meus pais por sempre me incentivar naquilo que eu acredito ser um ideal de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar meus passos e ter me dado coragem e persistência no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Edmar e Rosa, e aos meus irmãos pelo amor, carinho e o apoio em todos os momentos da minha vida.

A Nino Bessa, o meu imenso agradecimento pelo incentivo constante, apoio incondicional, e, sobretudo, por muita compreensão e carinho.

Ao meu orientador professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela dedicada orientação e confiança.

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Pinedo, Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa e Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa pela atenção e disponibilidade em ajudar e tirar dúvidas sempre que precisei.

As minhas amigas, Ana Paula Pereira Fulco e Elânia Maria Fernandes Silva, pela paciência, companheirismo, apoio, amizade e carinho.

Aos meus colegas e ex-alunos do Labplasma pela constante colaboração durante a execução do trabalho.

Ao MSc. Danilo Cavalcante Braz pelo apoio na realização das análises de MFA.

Ao MSc. Igor Oliveira Nascimento, a Jussier de Oliveira Vitoriano, a MSc. Natália de Freitas Daudt e a Talles Rodrigo Santiago Freitas Silva pela ajuda e colaboração na realização dos tratamentos a plasma.

Ao MSc. Antônio Nunes Filho e a Gian Carlos Silva Duarte pela ajuda nas análises de DRX.

Ao MSc. Hugo Mozer Barros Eustáquio pela ajuda e empenho na realização das análises de MEV.

Ao professor Dr. Anderson Clayton Alves de Melo e ao Laboratório de Oficina Mecânica da UFRN pela ajuda na preparação das amostras.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a UFRN.

A Capes pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de estudos.

Ao NEPGN, ao DEMAT da UFRN e ao CETENE pelas análises realizadas.

A todos os meus amigos, que de uma forma ou de outra estão sempre presentes em todos os momentos.

RESUMO

SANTOS, P. R. F. **Estudo da viabilidade técnica para obtenção de superfície duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410 através do processo de deposição a plasma por gaiola catódica.** 2013, 74f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

A técnica de nitretação a plasma por gaiola catódica vem se destacando, principalmente, pela sua capacidade de produzir camadas uniformes mesmo em peças com geometria complexa. Neste trabalho, investigou-se a eficiência desta técnica para obtenção de superfície duplex, quando utilizada, simultaneamente, para tratamento de nitretação e deposição de filmes finos em temperaturas inferiores a 500°C. Para tal, foram utilizadas amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 e realizados tratamentos a plasma, combinando a nitretação e deposição de filmes finos de Ti e/ou TiN, em uma atmosfera contendo N₂-H₂. Foi utilizada uma gaiola catódica de titânio puro grau II em forma cilíndrica, com 70 mm de diâmetro e 34 mm de altura. As amostras foram tratadas numa temperatura de 420°C, com duração de 2 e 12 horas e em diferentes pressões de trabalho. Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia de Força Atômica (MFA) e ensaio de Microdureza Vickers foram empregados para investigar as propriedades do revestimento, tais como homogeneidade e topografia superficial, composição química, espessura da camada, fases cristalinas, rugosidade e microdureza superficial. Os resultados mostraram existir uma proporcionalidade direta entre a presença de H₂ na atmosfera do plasma e a quantidade do elemento químico titânio na composição química superficial. Observou-se, também, que o tratamento a plasma em baixa pressão é mais eficaz na formação do filme fino de nitreto de titânio.

Palavras-chave: Gaiola catódica, superfície duplex, nitretação a plasma, filmes finos de TiN, aço inoxidável martensítico.

ABSTRACT

SANTOS, P. R. F. **Technique feasibility study for obtaining duplex surface in AISI 410 martensitic stainless steel through the plasma deposition process by cathodic cage**. 2013, 74p. Master Thesis. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

The technique of plasma nitriding by the cathode cage mainly stands out for its ability to produce uniform layers, even on parts with complex geometries. In this study, it was investigated the efficiency of this technique for obtaining duplex surface, when used, simultaneously, to nitriding treatment and thin film deposition at temperatures below 500°C. For this, were used samples of AISI 410 Martensitic Stainless Steel and performed plasma treatment, combining nitriding and deposition of thin films of Ti and/or TiN in a plasma atmosphere containing N₂-H₂. It was used a cathodic cage of titanium pure grade II, cylindrical with 70 mm diameter and 34 mm height. Samples were treated at temperature 420°C for 2 and 12 hours in different working pressures. Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) with micro-analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and analysis of Vickers Microhardness were used to investigate coating properties such as homogeneity and surface topography, chemical composition, layer thickness, crystalline phase, roughness and surface microhardness. The results showed there is a direct proportionality between the presence of H₂ in plasma atmosphere and the quantity of titanium in surface chemical composition. It was also observed that the plasma treatment at low-pressure is more effective in formation of TiN thin film.

Keywords: Cathodic cage, duplex surface, plasma nitriding, TiN thin films, martensitic stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas de revenimento do aço inoxidável martensítico AISI 410 (PINEDO, 1990).	8
Figura 2 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento térmico de têmpera e revenimento (PINEDO, 1990).	9
Figura 3 – Curva característica de corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).	11
Figura 4 – Perfil visual do plasma durante a descarga abnormal, mostrando as regiões da bainha catódica e luminescência negativa (BARBOSA, 2011).	11
Figura 5 – Representação esquemática das interações do plasma com a superfície do material (BARBOSA, 2011).	12
Figura 6 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico tipo AISI 410 nitretado a plasma DC na temperatura de 420°C, durante 20 horas (LI e BELL, 2006).	16
Figura 7 – Difratoograma de raios X obtidos para as amostras de aço inoxidável tipo AISI 410 nitretadas a plasma em diferentes temperaturas: (a) não tratado, (b) nitretado a 420°C, (c) nitretado a 460°C e (d) nitretado a 500°C (LI e BELL, 2006)..	17
Figura 8 – Processos de deposição a plasma (Adaptado de ALVES JR, 2001).	19
Figura 9 – Corte em perspectiva da gaiola catódica.	21
Figura 10 – Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica em função da pressão de trabalho: (a) 250 Pa e (b) 500 Pa (ARAÚJO, 2006).	22
Figura 11 – Aspecto visual de amostras de aço tratadas pela (a) técnica de nitretação a plasma convencional e (b) por gaiola catódica (ALVES JR et al., 2006).	23
Figura 12 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 0,5° para os filmes de TiN depositados com a gaiola catódica, variando a quantidade de furos na tampa: gaiola A com 9 furos e a gaiola B com 17 furos (DAUDT et al., 2011).	25

Figura 13 – Imagens de MEV para a superfície de filmes depositados por gaiola catódica em diferentes tempos e na mistura gasosa contendo 25% N ₂ + 75% H ₂ : (a) 5 horas, (b) 7,5 horas e (c) 10 h (YAZDANI et al., 2011).	26
Figura 14 - Difratoograma de raios X para a superfície tratada por gaiola catódica numa atmosfera com 25% N ₂ – 75% H ₂ por 10 horas (YAZDANI et al., 2011).	26
Figura 15 - Fluxograma das etapas realizadas na metodologia.	31
Figura 16 – Representação esquemática do sistema de nitretação a plasma.	33
Figura 17 – Corte em perspectiva do reator de nitretação a plasma na configuração de gaiola catódica, mostrado em detalhe a gaiola.	35
Figura 18 – Projeção em perspectiva da gaiola catódica fabricada em Ti.	36
Figura 19 – Projeção em perspectiva da gaiola catódica fabricada em aço SAE 1008.	38
Figura 20 – Representação esquemática da região analisada por EDS, em destaque.	39
Figura 21 – Difração de raios X, incidência θ - 2θ , obtido para o aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, no estado temperado e revenido.	44
Figura 22 – Aspecto visual do plasma na superfície da gaiola para o processo de deposição com atmosfera de plasma composta por 20% N ₂ + 80% H ₂ e pressão de trabalho de (a) 200 Pa e (b) 60 Pa.	45
Figura 23 – Aspecto visual das amostras de aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial a plasma.	46
Figura 24 – Micrografias obtidas para as superfícies das amostras após o tratamento superficial a plasma nas diferentes condições do processo.	48
Figura 25 – Análise química em linha da seção transversal obtido para amostra 8N2H-P60-T2.	50

Figura 26 – Análise química em linha da seção transversal obtido para a amostra 2N8H-P60-T2.	51
Figura 27 – Análise química em linha da seção transversal obtido para amostra 8N2H-P130-T2.	51
Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra 2N8H-P60-T2.	52
Figura 29 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 5° obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma na atmosfera de plasma com 80% N ₂ + 20% H ₂ : (a) 8N2H-P200-T2, (b) 8N2H-P200-T2-S, (c) 8N2H-P60-T2, (d) 8N2H-P130-T12 e (e) sem tratamento.	53
Figura 30 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 5° obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma na atmosfera de plasma com 20% N ₂ + 80% H ₂ : (a) 2N8H-P200-T2, (b) 2N8H-P200-T2-S, (c) 2N8H-P60-T2 e (d) sem tratamento.	54
Figura 31 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 0,5° obtido para o filme depositado na atmosfera de plasma com 20% N ₂ + 80% H ₂ , pressão de 60 Pa por 2 horas.	55
Figura 32 – Microdureza superficial antes e após o tratamento superficial a plasma para as amostras tratadas na atmosfera de plasma com 80% N ₂ + 20% H ₂ : (a) 8N2H-P200-T2, (b) 8N2H-P200-T2-S, (c) 8N2H-P130-T12, (d) 8N2H-P60-T2 e (e) sem tratamento.	56
Figura 33 – Microdureza superficial antes e após o tratamento superficial a plasma para as amostras tratadas na atmosfera de plasma com 20% N ₂ + 80% H ₂ : (a) 2N8H-P200-T2, (b) 2N8H-P200-T2-S, (c) 2N8H-P60-T2 e (d) sem tratamento.	57
Figura 34 – Difratoograma de raios X, incidência θ -2 θ , obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 nitretados a plasma comparada a amostra sem tratamento.	59
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV o filme de TiN depositado no substrato sem tratamento a plasma, 2N8H-P60-T2.	60

Figura 36 – Micrografia obtida por MEV o filme de TiN depositado no substrato previamente nitretado, TD2-2N8H-P60-T2.....	60
Figura 37 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra TD2-2N8H-P60-T2.	61
Figura 38 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante obtido para os revestimentos de TiN: (a) TD2-2N8H-P60-T2, incidência rasante em 5°, (b) TD2-2N8H-P60-T2, incidência rasante em 0,5°, (c) 2N8H-P60-T2, incidência rasante em 0,5° e (d) sem tratamento.....	62
Figura 39 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial duplex híbrido na atmosfera de plasma de 20% N ₂ + 80% H ₂ e pressão de trabalho de 60 Pa. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	63
Figura 40 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento nitretação a plasma por gaiola catódica, NGC-8N2H-P200-T12. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.	64
Figura 41 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial duplex em duas etapas, TD2-2N8H-P60-T2. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal do aço AISI 410 (% em massa).....	32
Tabela 2 – Condições dos tratamentos superficiais duplex híbrido.....	37
Tabela 3 – Percentagem relativa (em peso) dos elementos presentes nas amostras de aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento superficial a plasma.	49
Tabela 4 – Valores obtidos para os parâmetros de rugosidade antes e após o tratamento superficial a plasma.....	58
Tabela 5 – Valores obtidos para os parâmetros de rugosidade das amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 sem tratamento a plasma e tratadas a plasma.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscopia de Força Atômica

Ar - Argônio

C – Carbono

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química de Vapor

Cr – Cromo

CrN – Nitreto de cromo

DC – *Direct current* – Corrente contínua

ddp – Diferença de potencial

DRX – Difração de Raios X

e⁻ - Elétron

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia por Energia Dispersiva

Fe – Ferro

Fe_xN_y – Nitreto de ferro

G⁰ – Átomo ou molécula do gás no estado fundamental

G⁺ – Íons do gás

GIXRD – *Grazing Incidence X Ray Diffraction* – Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante

H – Hidrogênio atômico

H₂ – Hidrogênio molecular

ICDD - *International Center for Diffraction Data*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn – Manganês

MO – Microscopia Óptica

Mo – Molibdênio

N – Nitrogênio atômico

N₂ – Nitrogênio molecular

NGC – Nitretação por Gaiola Catódica

Ni - Níquel

P - Pressão

PACVD – *Plasma Assisted Chemical Deposition* – Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma

PAPVD – *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition* – Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma

PVD – *Physical Vapor Deposition* - Deposição Física de Vapor

S - Enxofre

Si - Silício

sccm – *Standard Centimeter Cubic per Minute* – Centímetro cúbico por minuto – Unidade de vazão

T (V) – Tensão em volts

Ti - Titânio

TiN – Nitreto de titânio

u.a. – Unidade Arbitrária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
2.1 AÇOS INOXIDAVEIS MARTENSÍTICOS.....	8
2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS A PLASMA	10
2.2.1 Plasma.....	10
2.2.2 Nitretação a plasma.....	13
2.2.3 Técnicas de deposição a plasma.....	18
2.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA	20
2.3.1 Deposição de filmes finos por plasma em gaiola catódica.....	24
2.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 MATERIAL DE PARTIDA.....	32
3.1.1 Caracterização do material de partida	32
3.1.2 Preparação das amostras.....	32
3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX.....	33
3.2.1 O equipamento	33
3.2.2 Gaiola catódica	34
3.2.3 Etapas dos tratamentos superficiais duplex.....	35
3.2.4 Tratamento superficial duplex híbrido	36
3.2.5 Tratamento superficial duplex em duas etapas	37
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DUPLEX	38
3.3.1 Preparação metalográfica.....	38
3.3.2 Microscopia Óptica (MO)	39
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	39

3.3.4	Análise de microdureza	40
3.3.5	Difração de Raios X (DRX)	40
3.3.6	Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)	40
3.3.7	Microscopia de Força Atômica (MFA)	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA	44
4.2	TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX HÍBRIDO	45
4.2.1	Aspecto visual do plasma	45
4.2.2	Análise macroscópica	46
4.2.3	Microscopia Óptica (MO)	47
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
4.2.5	Difração de Raios X com Incidência Rasante (GIXRD)	52
4.2.6	Análise de microdureza	56
4.2.7	Microscopia de Força Atômica (MFA)	57
4.3	TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX EM DUAS ETAPAS	58
4.3.1	Nitreção a plasma por gaiola catódica	58
4.3.2	Deposição a plasma por gaiola catódica	59
5	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	69

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são amplamente utilizados na fabricação de componentes que requerem elevada resistência mecânica e ao desgaste, com resistência a corrosão moderada, tais como peças de válvulas, componentes mecânicos, ferramentas de corte e cutelaria (LI e BELL, 2006). Estas propriedades podem ser substancialmente melhoradas através do tratamento superficial duplex.

O tratamento superficial duplex consiste em combinar dois processos, o tratamento de nitretação a plasma e a deposição de um filme fino (BAEK et al., 2003). Neste caso, este pode ser obtido pela nitretação e deposição em um mesmo reator, processo contínuo ou híbrido, ou por um tratamento em duas etapas, com a pré-nitretação a plasma seguido da deposição, processo descontínuo (DINGREMONT et al., 1995).

Assim, o revestimento com filme fino de nitreto de titânio (TiN) têm sido amplamente utilizado devido à sua dureza extremamente alta, resistência térmica, química e ao desgaste, além de excelente resistência à corrosão (FRANCO JR et al., 2009).

O processo de nitretação a plasma é utilizado para melhorar as propriedades tribológicas e de resistência ao desgaste. Quando comparado aos processos de nitretação convencional como nitretação gasosa ou em banhos de sais, a nitretação a plasma apresenta algumas vantagens: não emissão de poluentes, temperaturas menores e tempos mais curtos de tratamento (RIBEIRO, 2007; SOUSA, 2007). No entanto, os componentes tratados por essa técnica ficam sujeitos a um elevado potencial catódico, dando origem a efeitos nocivos como o efeito de borda e o de cátodo oco. No primeiro caso, íons são refletidos nas superfícies próximas às bordas, impedindo ou inibindo a formação da camada nitretada, principalmente em aços com grande concentração de elementos formadores de nitretos. No segundo caso, regiões com furos e/ou maiores razões área/volume, terão temperaturas superiores às demais regiões. Tais efeitos resultam em uma não uniformidade das propriedades superficiais como dureza e espessura de camada (ALVES JR et al., 2001).

Com o intuito de reduzir os defeitos comuns da nitretação a plasma de corrente contínua surgiram algumas técnicas inovadoras como a nitretação em plasma pulsado, nitretação em tela ativa (*active screen*) e ultimamente a técnica de

nitretação a plasma em gaiola catódica. Essa técnica, desenvolvida no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) na UFRN (Patente número PI0603213-3), consiste em blindar eletricamente a amostra através de uma gaiola de Faraday. Entre a amostra e o porta-amostra (cátodo) é colocado um isolante. Assim, a interação do plasma ocorrerá com as paredes da gaiola, particularmente no interior dos furos, onde é produzido o efeito de cátodo oco. A alta densidade de íons produzidos por esse efeito aumenta o número de colisões no interior dos furos, causando o *sputtering* dos átomos nas paredes da gaiola (RIBEIRO, 2007). Os átomos ejetados da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma e se depositar sobre a superfície da amostra (GALLO e DONG, 2009).

A técnica de gaiola catódica é largamente estudada, visto que, além de nitretar peças com geometria complexa de maneira uniforme, possibilita a obtenção de filmes finos. A vantagem da utilização desta técnica para obtenção de filmes finos está relacionada ao baixo custo de processo e a redução do tempo de tratamento. Além disso, promove o aquecimento do substrato o que resulta em propriedades interessantes para determinadas aplicações, tais como a maior cristalinidade do filme, a diminuição das tensões residuais e uma melhor adesão substrato-filme (DAUDT, 2012).

Sabe-se que a nitretação de aços que possuem óxidos estáveis em sua superfície, tais como os aços inoxidáveis, é de difícil obtenção, principalmente se a temperatura de tratamento for baixa. Com o intuito de ampliar o uso da técnica de gaiola catódica, foi proposto o presente trabalho. Este tem como objetivo estudar a viabilidade desta técnica para obtenção de superfície duplex em aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, usando uma gaiola catódica confeccionada em titânio para obtenção dos filmes de nitreto de titânio. Para tal estudo, foi investigado a influência dos parâmetros do processo, tais como atmosfera de plasma, pressão de trabalho, tempo e a presença de isolante (posicionado entre a amostra e o porta-amostra) na deposição dos filmes finos de TiN por gaiola catódica, em substrato sem tratamento a plasma e previamente nitretado.

Para um melhor entendimento do estudo realizado neste trabalho, o mesmo foi dividido em 5 capítulos. No segundo capítulo é apresentada uma abordagem sobre o aço inoxidável martensítico AISI 410 e suas propriedades, tratamentos superficiais a plasma, nitretação a plasma convencional e por gaiola catódica, filmes finos de nitreto de titânio e o tratamento superficial duplex. No terceiro capítulo são descritos

os materiais utilizados e a metodologia adotada, desde a preparação das amostras até as análises realizadas. O quarto capítulo trata dos resultados e discussão baseados na metodologia utilizada, e por fim, no quinto capítulo, apresentam-se as conclusões sobre a pesquisa realizada.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

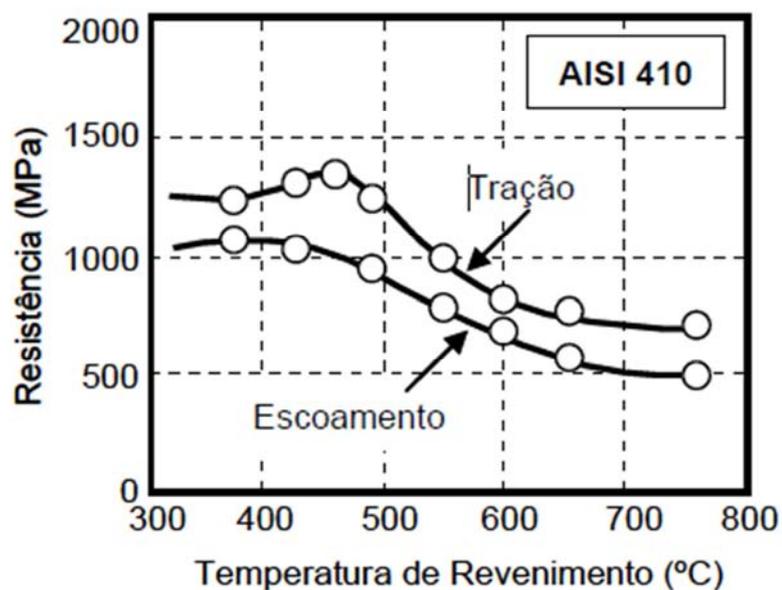
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos são fundamentalmente ligas de Fe-C-Cr, contendo entre 11,5 a 18% de cromo, com teor de carbono, geralmente, variando entre 0,1 e 1%. Essas ligas são magnéticas e possuem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) na condição temperada (OCHOA, 2007).

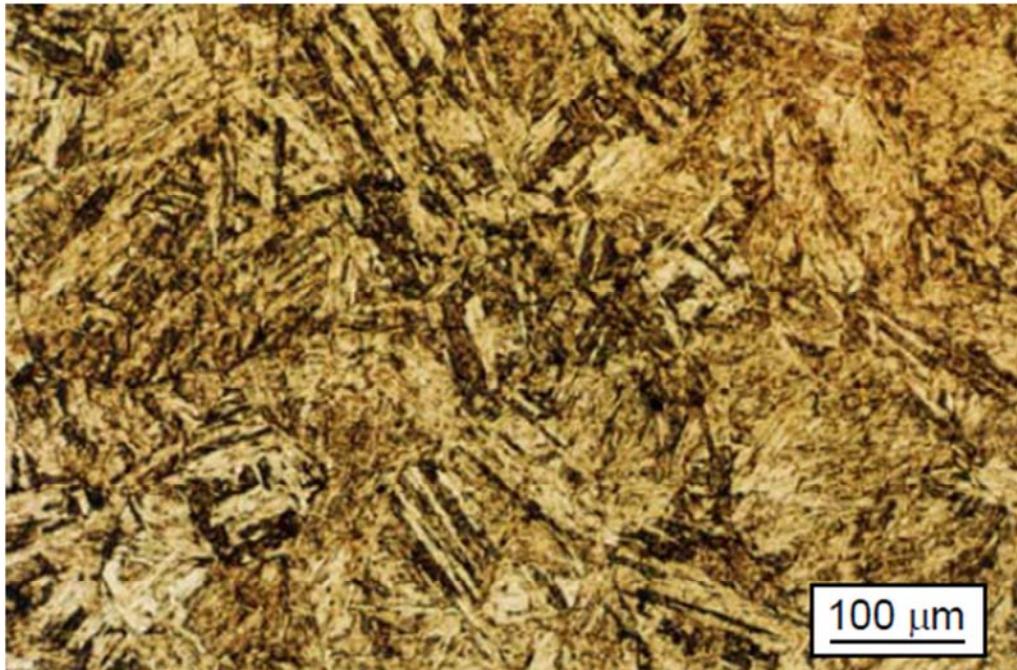
O tipo de aço mais comumente utilizado dessa família é o aço AISI 410, que contém aproximadamente 11,5% Cr e 0,1% C, e pertence ao grupo de baixo carbono. Para atingir as melhores condições de resistência mecânica neste aço, mantendo a boa resistência a corrosão, realiza-se o tratamento térmico de têmpera e revenimento. Esses aços são geralmente temperados a partir de temperatura de austenitização de 980 a 1030°C. O tratamento de revenimento deve ser realizado imediatamente após a têmpera, sendo projetado para adequar o nível de dureza e tenacidade de acordo com cada aplicação (PINEDO, 1990; UOCHA, 2007). A figura 1 apresenta as curvas de revenimento para os aços AISI 410 no tratamento térmico de revenimento.

Figura 1 – Curvas de revenimento do aço inoxidável martensítico AISI 410 (PINEDO, 1990).



A microestrutura do aço AISI 410 tratado termicamente é a martensita revenida isenta de carbonetos residuais, como mostrado na figura 2.

Figura 2 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento térmico de têmpera e revenimento (PINEDO, 1990).



As ligas martensíticas são amplamente utilizadas em aplicações que requerem elevadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão moderada, tais como peças de válvulas, componentes mecânicos, ferramentas de corte e cutelaria (LI e BELL, 2006). Para muitas dessas aplicações, a baixa resistência ao desgaste e o comportamento tribológico deste aço são fatores que limitam o seu uso (BAGGIO-SCHEID et al., 2006).

Nos últimos anos, várias investigações foram realizadas para resolver essas limitações e concluiu-se que tratamentos superficiais a plasma, tais como a nitretação a plasma e a deposição de filmes finos (revestimentos), ou a combinação desses processos na geração de superfície duplex, podem ser benéficos para melhorar o desempenho e aumentar a vida útil desses componentes, devido ao aumento na dureza superficial, na resistência ao desgaste e à corrosão (PINEDO, 2004; LI e BELL, 2006).

2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS A PLASMA

Para compreender as vantagens dos tratamentos superficiais a plasma é necessário definir o plasma, suas principais características e os fenômenos que ocorrem durante a interação do plasma com a superfície do material.

2.2.1 Plasma

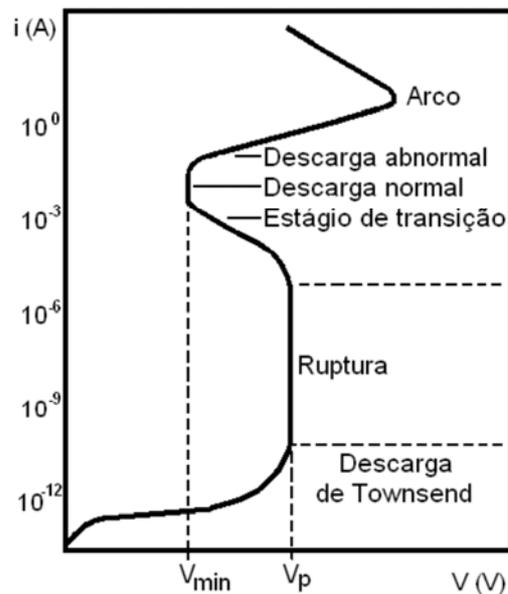
O plasma pode ser definido como um volume material no qual átomos, radicais, moléculas e formas excitadas e/ou ionizadas dessas partículas interagem física e quimicamente entre si e com elétrons livres. Contudo, no volume total o plasma é eletricamente neutro. No plasma nem todos os átomos precisam estar ionizados. Por exemplo, no plasma frio, usado no processamento de materiais a plasma, apenas 1 - 10% das partículas estão ionizadas, o restante são átomos e moléculas neutras (CHEN e CHANG, 2002).

Em laboratório, o plasma pode ser produzido quando se aplica uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos, gerando um campo elétrico, em um ambiente hermeticamente fechado contendo um gás neutro. A ddp provoca a aceleração dos elétrons livres que ganham energia cinética e quando colidem com moléculas neutras do gás transferem energia e liberam elétrons. Estes novos elétrons são acelerados pelo campo elétrico e colidem com outras partículas, promovendo a ionização do gás. Essas colisões ocasionam um efeito que segue a seguinte equação:



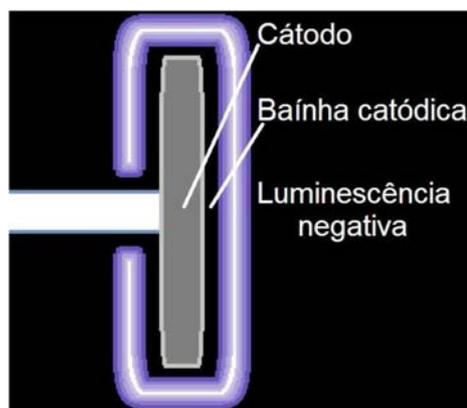
Onde “G⁰” representa o átomo ou a molécula do gás no estado fundamental, “G⁺” representa o íon do gás e “e⁻” o elétron. Devido a essa produção de cargas, uma corrente elétrica é gerada que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos, conforme mostrado na figura 3.

Figura 3 – Curva característica de corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES JR, 2001).



Na curva, pode-se observar uma região denominada de descarga anormal que é usada em grande maioria nos tratamentos a plasma, por ter maior densidade de corrente e por proporcionar um tratamento superficial uniforme (ALVES JR, 2001). Nesta descarga, existe uma série de espaços luminosos e escuros que podem ser distinguidos pela distribuição de densidade de cargas, potencial e corrente. Na figura 4 tem-se uma representação esquemática da região de potencial elétrico mais baixo, onde ocorrem os efeitos do plasma DC.

Figura 4 – Perfil visual do plasma durante a descarga anormal, mostrando as regiões da bainha catódica e luminescência negativa (BARBOSA, 2011).

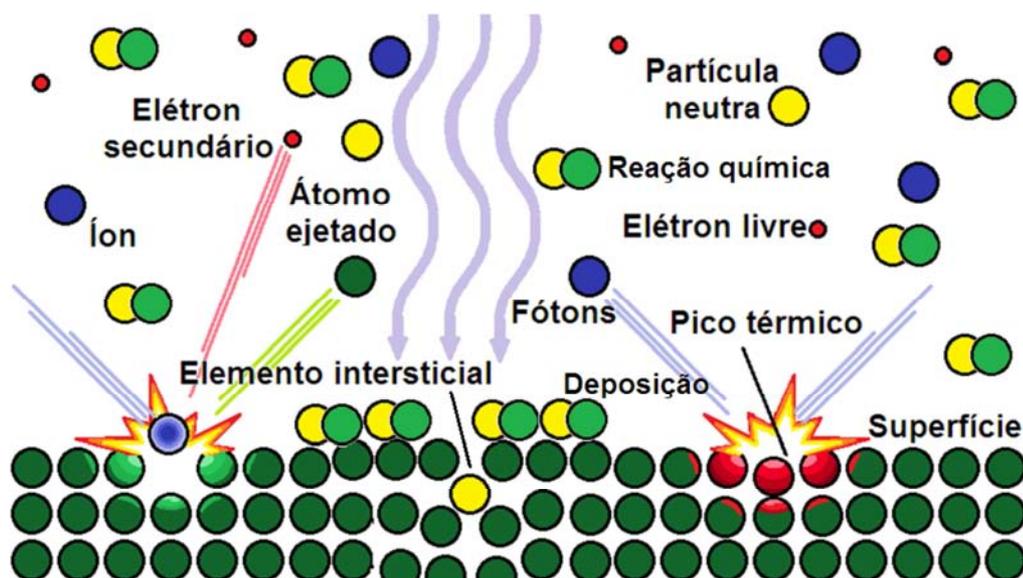


A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência negativa ou catódica e sua cor é específica do material do cátodo e da mistura de gases de plasma. Seu surgimento ocorre devido à excitação e decaimento entre os dois níveis quânticos dos átomos presentes.

O espaço entre a região luminescente e o cátodo é escurecido por que os portadores de carga precisam de um livre caminho médio mínimo para excitar e ionizar as partículas que se encontram no estado fundamental. Os elétrons secundários, arrancados do cátodo por colisões iônicas, se chocam com partículas do gás neutro imediatamente após o seu surgimento ou percorrem pouco mais espaço conforme a pressão for mais baixa (ALVES JR, 2001). A região escura, denominada bainha catódica, corresponde ao espaço mínimo de percurso de elétrons sem que haja colisão ionizante em determinada pressão (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 1994).

Os fenômenos que acontecem durante a interação do plasma com a superfície do material, produzem alterações significativas nos tratamentos de modificação superficial. Cada uma dessas alterações varia de acordo com os parâmetros utilizados. Na figura 5 são mostrados esquematicamente os diversos fenômenos que podem ocorrer durante a interação do plasma com a superfície do material.

Figura 5 – Representação esquemática das interações do plasma com a superfície do material (BARBOSA, 2011).



A interação do plasma com a superfície do material pode ser classificada em interação química e interação física. Na interação química, o plasma é composto por um gás reativo, isto é, capaz de se ligar quimicamente com os elementos de um material modificando sua superfície, ou formar grupos funcionais antes de atingir o substrato. A interação física é atribuída aos impactos de íons presentes na descarga que são direcionados a superfície do material devido ao campo elétrico originado da diferença de potencial entre o material condutor e uma referência positivamente eletrizada.

Nos tratamentos superficiais a plasma os gases de plasma utilizados geralmente são misturados e um deles é sempre reativo. Dessa forma, os dois efeitos acontecem simultaneamente, já que a erosão da superfície é motivada pelo ataque químico da molécula e/ou átomo reativo e a colisão dos íons que resulta em arrancamento de materiais da superfície e deposição de outras partículas levando à formação de radicais livres naquela região (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 1994).

2.2.2 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma está entre os tratamentos termoquímicos que têm sido amplamente utilizados industrialmente com a finalidade de alterar as características superficiais dos materiais, e com isso melhorar propriedades mecânicas como dureza e resistência à fadiga, propriedades químicas como resistência à corrosão e tensão superficial e propriedades tribológicas como coeficiente de atrito e resistência ao desgaste abrasivo e erosivo (ALVES JR et al., 2001; LIANG, 2003).

Com relação aos processos convencionais de nitretação, líquida e gasosa, a nitretação a plasma possui inúmeras vantagens, além do caráter ecológico. As principais vantagens são: a baixa temperatura de tratamento, sendo possível realizar nitretação em temperaturas baixas (aproximadamente 300°C), controle da camada nitretada, tempo de tratamento inferior, uniformidade na espessura de camada, nitretação de parte da peça e mais economia (ALVES JR et al., 2001).

De forma geral, para melhor entendimento do tratamento de nitretação a plasma, deve-se considerar o conjunto de mecanismos envolvidos nesta técnica e o processo.

2.2.2.1 Mecanismo de nitretação a plasma

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de explicar os mecanismos envolvidos durante o tratamento de nitretação a plasma de um material, a partir da interação do plasma com a superfície. Dentre as possibilidades de interação, identificam-se alguns processos como sendo relevantes para a nitretação, tais como a implantação iônica, adsorção de espécies de nitrogênio, *sputtering* e desorção de partículas induzidas por íons e difusão de átomos de nitrogênio para o interior do substrato (CZERWIEC et al., 2000).

Para ocorrer implantação iônica, ou seja, a introdução de um átomo por impacto diretamente na rede cristalina do material, os íons teriam que ganhar energia na ordem de 1 keV, onde para a presente técnica apresenta um padrão de energia muito alto, não podendo ser alcançado pela mesma (SOUSA, 2006). A adsorção de espécies na superfície ocorre pelo bombardeamento dos íons e pode ser adsorvida tanto química quanto fisicamente. A diferença estaria somente nos níveis de energia envolvido, sendo que para a adsorção física, a energia envolvida é tipicamente de 0,1 eV e no caso da química seria em torno de 1 eV.

O *sputtering* ocorre pela transferência de momento das colisões, ejetando átomos da superfície, podendo ocorrer à recombinação com as espécies do plasma seguido da redeposição na superfície. A difusão dos átomos é causada pela diferença de concentração entre a superfície e o interior do substrato. A velocidade de difusão cresce proporcionalmente com a temperatura, de acordo com as limitações do sistema (CHAPMAN, 1980; ALVES JR, 2001).

2.2.2.2 O processo de nitretação a plasma

O processo de nitretação a plasma inicia-se quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos. Os eletrodos são compostos pela carcaça do reator, que atua como o ânodo (+) e pela peça a ser tratada que atua como cátodo (-).

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos na presença de uma atmosfera gasosa, composta basicamente por N_2 e H_2 , em condições de temperatura e pressão específicas, ocorre à geração de uma descarga luminescente, *glow discharge*, que determina a ocorrência do plasma. Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente

são acelerados para a superfície do cátodo e os elétrons são direcionados para o anodo. A energia proveniente desse bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento das peças e intensificar o processo de difusão (PINEDO, 2004).

Os parâmetros de temperatura, tempo e composição do substrato também são importantes na formação da camada nitretada.

2.2.2.3 Limitações do tratamento de nitretação a plasma

Existem algumas limitações para aplicação na nitretação a plasma, tais como o efeito cátodo oco, abertura de arcos catódicos e taxa de aquecimento. O efeito cátodo oco ocorre, normalmente, em peças com geometria complexas, e se baseia no aumento da densidade do plasma em algumas regiões que possuem pequenos furos ou concavidades que leva a um aumento da concentração de elétrons secundários na região, aumentando dessa forma a densidade do plasma (ALVES JR, 2001). O aumento da densidade do plasma afetará a temperatura da peça e a taxa de *sputtering* na superfície próxima a esta região. O efeito cátodo oco é indesejável devido ao maior aquecimento nas partes da peça que possuem geometrias complexas.

Como mencionado anteriormente, quando partes de geometria complexa são nitretadas, haverá normalmente um confinamento do plasma nesta região. Se este confinamento gerar uma densidade de corrente superior àquela existente na descarga anormal, haverá a abertura de arcos (ALVES JR, 2001). Quando o arco é aberto, haverá uma queda de potencial e, como este novo potencial é normalmente inferior à tensão de ruptura, o plasma se extinguirá. Por outro lado, se o equipamento for de alta potência, haverá uma fusão localizada, que poderá danificar as peças.

2.2.2.4 Nitretação em aços inoxidáveis martensíticos

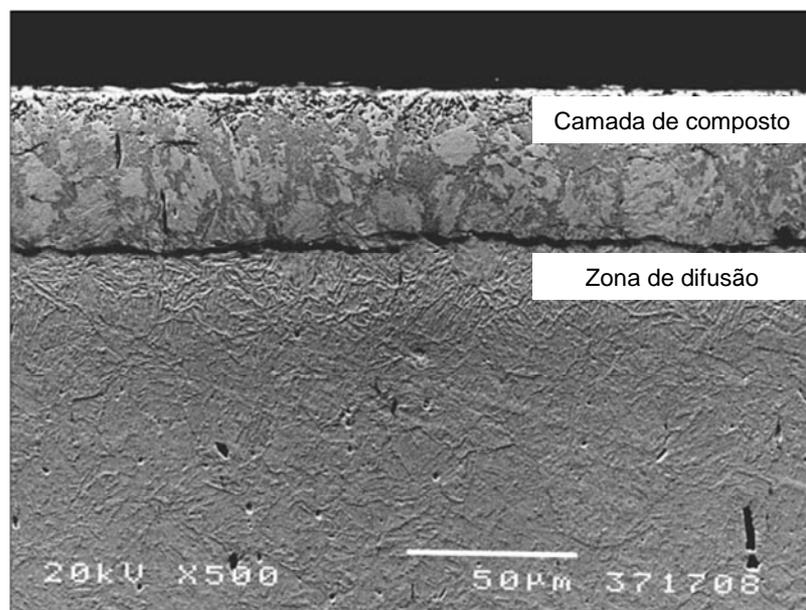
O tratamento de nitretação a plasma pode afetar a propriedade de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis devido à difusão do nitrogênio na superfície dos aços. Tem sido demonstrado que a nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico em temperaturas elevadas, na faixa de 500°C, pode produzir uma camada nitretada

espessa, com elevada dureza e melhor resistência ao desgaste. No entanto, a resistência à corrosão do aço é drasticamente reduzida devido à formação de nitretos de cromo com a consequente redução de cromo livre na matriz (LI e BELL, 2004). Por outro lado, para o mesmo aço, a nitretação a baixas temperaturas, na faixa de 420°C, produz austenita expandida, conhecida como fase S. Esta fase apresenta excelentes propriedades, tais como elevada resistência ao desgaste e dureza, e o mais importante, uma excelente resistência à corrosão (YASUMARU, 1998; POIRIER et al., 2002).

No que se refere aos aços inoxidáveis martensíticos, os autores Li e Bell (2006) investigaram a resistência à corrosão de amostras do aço inoxidável AISI 410 nitretadas a plasma em diferentes temperaturas, na faixa de 420°C a 500°C, além de caracterizarem as amostras quanto à composição, microestrutura e dureza.

Os resultados do trabalho mostram que o tratamento de nitretação a plasma, na temperatura de 420°C, produziu uma camada nitretada relativamente espessa, sendo, esta camada, formada por uma camada de compostos e uma zona de difusão, conforme apresentado na figura 6.

Figura 6 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico tipo AISI 410 nitretado a plasma DC na temperatura de 420°C, durante 20 horas (LI e BELL, 2006).



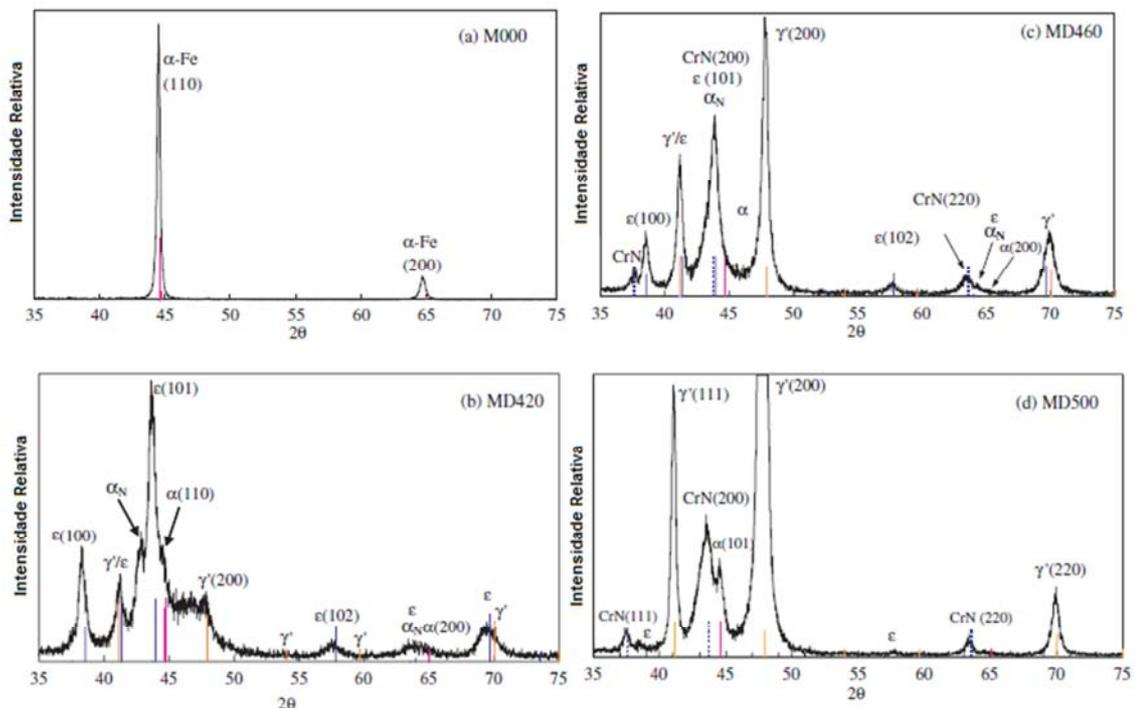
A espessura média da camada de composto variou de acordo com a temperatura do tratamento de nitretação, sendo a espessura média de 47, 86 e

135 μm para as temperaturas de 420 $^{\circ}\text{C}$, 460 $^{\circ}\text{C}$ e 500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A zona de difusão não pode ser medida, pois não havia uma fronteira clara entre camada de difusão e o substrato.

Com relação aos resultados de microdureza, o aço não tratado apresentou dureza média de 262 HV e após o tratamento apresentou dureza média de 1210 HV, 1204 HV e 1113 HV para as temperaturas de 420 $^{\circ}\text{C}$, 460 $^{\circ}\text{C}$ e 500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Sendo assim, verificou-se que o aumento da dureza superficial foi mais elevado para a temperatura mais baixa.

A figura 7 mostra os difratogramas de raios X obtido para o aço inoxidável martensítico AISI 410 tratado em diferentes temperaturas. Para as amostras não tratadas, surgiram apenas os picos referentes à fase ferrita (Fe- α). Para 420 $^{\circ}\text{C}$, a fase ϵ – Fe₃N apresenta maior intensidade, apresentando também as fases martensita expandida (α_N) e γ' - Fe₄N. Em 460 $^{\circ}\text{C}$, predomina a fase γ' - Fe₄N e aparecem também picos de nitreto de cromo (CrN). E em 500 $^{\circ}\text{C}$, a quantidade de γ' - Fe₄N e a de CrN são ainda mais acentuadas e a fase ϵ – Fe₃N é reduzida.

Figura 7 – Difratograma de raios X obtidos para as amostras de aço inoxidável tipo AISI 410 nitretadas a plasma em diferentes temperaturas: (a) não tratado, (b) nitretado a 420 $^{\circ}\text{C}$, (c) nitretado a 460 $^{\circ}\text{C}$ e (d) nitretado a 500 $^{\circ}\text{C}$ (LI e BELL, 2006).



Com relação à resistência a corrosão do aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, Li e Bell (2006), concluíram que a nitretação a plasma melhorou a resistência a corrosão dos aços em solução aquosa contendo 1% HCl e solução contendo 3,5% NaCl. A melhoria da resistência à corrosão foi atribuída à formação de nitreto de ferro (γ' - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N) na superfície do aço. Observa-se que a formação de nitreto de cromo não afetou a resistência à corrosão do aço.

Para Corengia et al. (2004), o aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma, a partir de uma fonte pulsada, com uma mistura gasosa contendo 25% N₂ + 75% H₂, apresentou maior sensibilização a corrosão na temperatura de tratamento de 500°C.

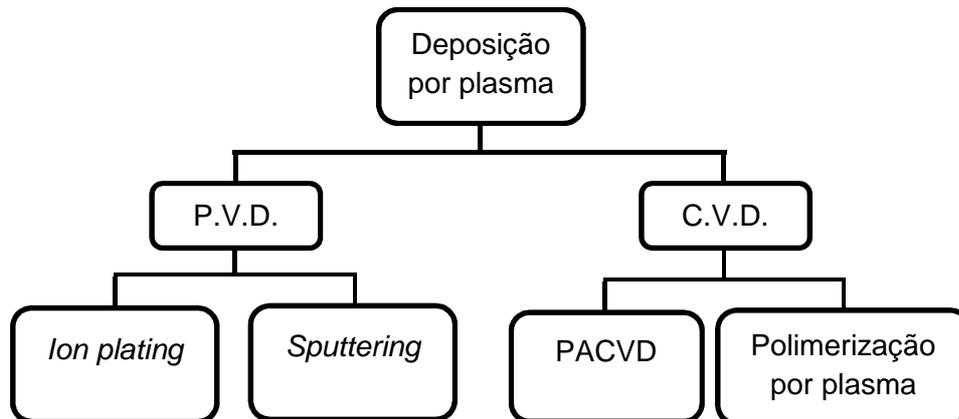
Marchev et al. (1998) investigaram as propriedades tribológicas do aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento de nitretação e concluíram que, a nitretação a plasma em baixa temperatura, em torno de 400°C, foi extremamente eficaz para melhorar as propriedades de atrito e resistência ao desgaste deste aço.

2.2.3 Técnicas de deposição a plasma

As técnicas de deposição a plasma podem ser divididas em dois grupos: Deposição Física de Vapor – PVD (*Physical Vapor Deposition*) e Deposição Química de Vapor – CVD (*Chemical Vapor Deposition*). A diferença entre as técnicas de PVD e CVD está fundamentalmente relacionada ao mecanismo de geração e transporte de vapor (material de revestimento), e na forma com que esse vapor é depositado sobre o substrato (PIERSON, 1987).

A figura 8 apresenta um diagrama mostrando os processos de deposição a plasma.

Figura 8 – Processos de deposição a plasma (Adaptado de ALVES JR, 2001).



O processo de Deposição Física de Vapor (PVD) é um processo atômico no qual um material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportado na forma de vapor através do vácuo, ou ambiente contendo um gás não reativo a baixa pressão, para um substrato onde se condensa (SANTOS, 2011).

Conforme Tavares (2002) as técnicas de PVD foram desenvolvidas para depositar materiais a temperaturas mais baixas em relação ao CVD, como também permitir uma maior gama de materiais a serem depositados que esta, pois não utilizam um gás precursor.

Dentre os inúmeros processos de PVD, o processo *sputtering* é caracterizado como sendo o principal processo de deposição física a vapor assistida por plasma (PAPVD). Neste processo, a geração da fase vapor, utilizada na deposição, ocorre através do bombardeamento do material alvo por íons e átomos, ou seja, por transferência de momento das partículas incidentes para átomos do alvo. A aplicação de um potencial elétrico negativo ao alvo, mantido em baixas pressões, promove a formação do plasma, e o consequente bombardeamento do alvo por íons e átomos energizados.

No processo de Deposição Química de Vapor (CVD), a deposição ocorre através da vaporização da substância a ser depositada, e este vapor é termicamente decomposto em átomos e moléculas, que podem reagir com outros gases, vapores ou líquidos a fim de produzir um filme sólido na superfície do substrato. Um processo comum de deposição química a vapor é a Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* - PACVD) e a

vantagem da utilização do plasma neste processo é a possibilidade de criar espécies reativas através do plasma, que permitem a obtenção de novos materiais e excelentes taxas de deposição, em baixas temperaturas (WASA et al., 2004).

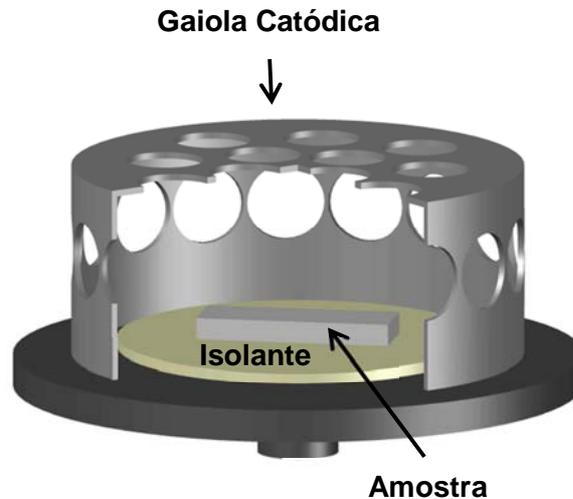
2.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

O processo de nitretação a plasma convencional tem grandes aplicações industriais e inúmeras vantagens quando comparado aos outros processos de nitretação (gasoso e banho de sais), porém, nos últimos anos esta técnica está em declínio devido a falhas inerentes e de difícil correção (GEORGES, 2001).

No processo de nitretação a plasma convencional, os componentes a serem tratados estão sujeitos a um alto potencial catódico para que o plasma se forme na superfície dos componentes. No entanto, este processo se torna eficiente para peças com formas simples ou pequenas quantidades de peças. Devido à dificuldade de manter uma temperatura uniforme na câmara, particularmente, com grande quantidade de amostras ou componentes de dimensões variadas, podem ocorrer danos, tais como aberturas de arco, efeito de bordas e efeito cátodo oco (LI e BELL, 2002). Vários esforços foram feitos no sentido de evitar esses defeitos. Um grande avanço nesse sentido foi à aplicação da tecnologia de nitretação a plasma em gaiola catódica (NGC), desenvolvida no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (Labplasma) com o objetivo de obter tratamentos superficiais sem defeitos e que possibilitem uma ampla aplicação industrial, que não possa ser feita com a utilização na nitretação convencional (RIBEIRO, 2007).

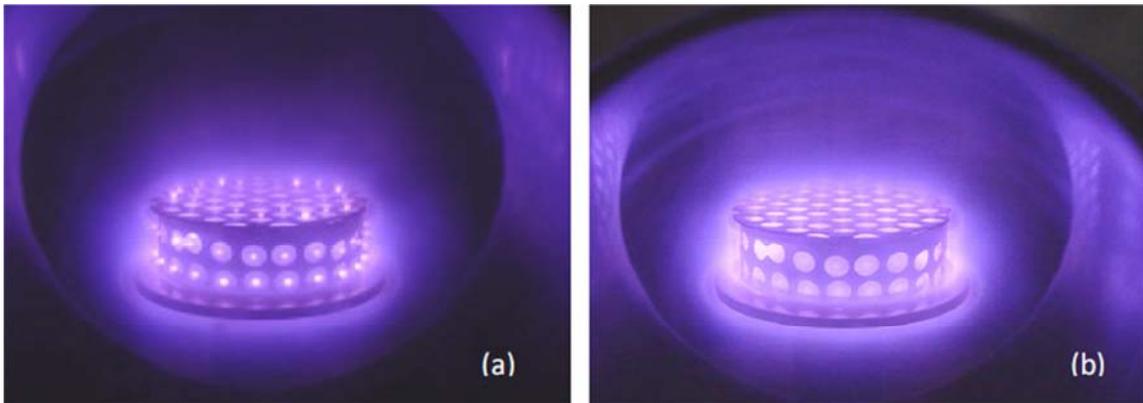
A gaiola catódica consiste em um cilindro vazado com furos e uma tampa circular, também com furos similares, conforme ilustrado da figura 9. No processo de nitretação a plasma em gaiola catódica, as amostras são eletricamente isoladas, devido à utilização de um disco de alumina, e envolvidas pela gaiola catódica, na qual um alto potencial catódico é aplicado. Dessa forma o plasma atua na gaiola catódica e não na superfície da amostra.

Figura 9 – Corte em perspectiva da gaiola catódica.



Neste sentido, Araújo (2006), utilizando uma gaiola catódica confeccionada em aço inoxidável austenítico AISI 316, investigou o regime de pressão de trabalho que produz a máxima intensidade luminosa na configuração em gaiola catódica, para a determinação do regime de cátodo oco em cada furo da gaiola e sua eficiência no tratamento e revestimento da superfície da amostra. A figura 10 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola catódica, sendo possível observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola, quando é atingida uma determinada pressão de trabalho. Este efeito, típico de cátodo oco, apresenta um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, devido à diferença de potencial entre essas regiões. Este fato indica que o *sputtering* dos átomos ocorre sobre a gaiola, o que evita que a superfície da amostra, que está em um potencial flutuante, sofra os mesmos danos causados na nitretação a plasma convencional. Os átomos arrancados da superfície da gaiola catódica podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Sendo assim, a gaiola catódica deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar.

Figura 10 – Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica em função da pressão de trabalho: (a) 250 Pa e (b) 500 Pa (ARAÚJO, 2006).

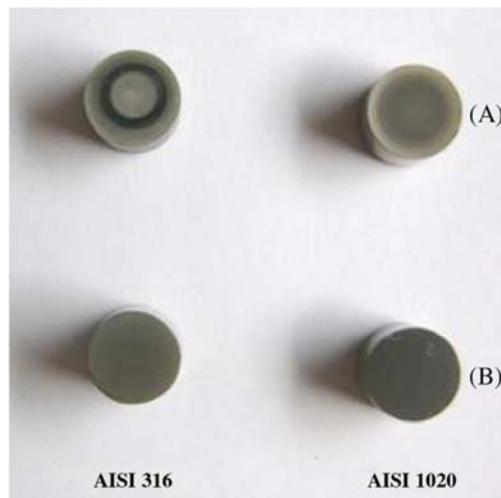


O efeito cátodo oco depende do diâmetro do furo e da pressão de trabalho, acontecendo em uma pressão específica para cada diâmetro do furo. Dessa forma, as espécies ativas podem atingir todos os pontos da superfície da amostra, permitindo a deposição de uma camada uniforme independente da geometria e da dimensão da amostra (SOUSA, 2006).

Conforme Sousa (2006), Alves Jr et al. (2006), Ribeiro (2007), Gallo e Dong (2009) a espessura e a morfologia da camada nitretada não apresentam variações com o método de nitretação utilizado, nitretação a plasma convencional ou em gaiola catódica, desde que sejam realizados na mesma temperatura.

Alves Jr et al. (2006), Ribeiro (2007) e Sousa (2007) observaram a ausência do efeito de borda nas amostras nitretadas a plasma por gaiola catódica, a qual foi comprovada pelas análises macroscópica e de microdureza superficial, conforme ilustrado na figura 11. Confirmando que esta técnica promove uma melhora significativa na qualidade e homogeneidade da superfície tratada.

Figura 11 – Aspecto visual de amostras de aço tratadas pela (a) técnica de nitretação a plasma convencional e (b) por gaiola catódica (ALVES JR et al., 2006).



Ribeiro (2007) utilizou a técnica de nitretação a plasma em gaiola catódica para nitretar amostras de aços utilizados para confecção de facas de corte e obteve superfícies com maior uniformidade superficial quando comparadas as amostras tratadas convencionalmente, podendo ser comprovada pela ausência de efeito de borda e uniformidade da dureza ao longo da superfície. Comparando as fases cristalinas obtidas nas amostras tratadas em ambas as técnicas, concluiu que nas amostras tratadas convencionalmente a fase de nitreto de ferro γ' – Fe_4N está presente em maior quantidade. Esse efeito deve-se ao *sputtering* que ocorre na amostra. Segundo Ruset et al. (2003) o *sputtering* provoca descarbonetização superficial em aços nitretados, favorecendo a estabilização de nitretos γ' – Fe_4N . Já para as amostras tratadas em gaiola catódica a fase ϵ – Fe_3N apresentou-se com maior intensidade. Com base nessas propriedades, Ribeiro (2007) afirmou que é viável o uso da técnica de gaiola catódica para nitretar facas de corte em escala industrial.

Sousa et al. (2012) avaliaram a influência da mistura gasosa nas propriedades das camadas produzidas em um aço inoxidável austenítico através da nitretação a plasma em gaiola catódica e concluíram que a espessura da camada nitretada aumenta com o aumento do teor de nitrogênio, até 80% N_2 . Demonstrou, ainda, que utilizando a técnica de gaiola catódica e controlando a quantidade de nitrogênio na mistura gasosa, pode-se produzir camadas com maior dureza e excelente resistência à corrosão.

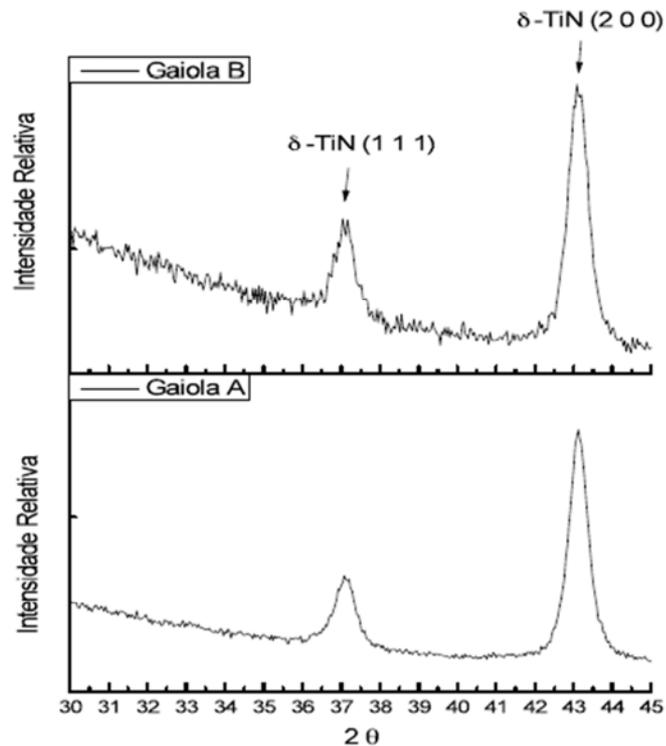
2.3.1 Deposição de filmes finos por plasma em gaiola catódica

Com o desenvolvimento e a investigação da técnica de nitretação a plasma por gaiola catódica, surgiu o interesse em investigar a possibilidade do uso da técnica para a deposição de filme fino, no qual foi comprovado que a técnica de gaiola catódica permite tanto a nitretação como a deposição de filme em um substrato, sendo possível, em algumas situações, nitretar uma amostra de aço e ao mesmo tempo depositar um filme fino de nitreto de titânio.

Conforme Araújo et al. (2008), independentemente das condições de tratamento, tais como pressão, temperatura, tempo e a razão da mistura de N_2/H_2 , é possível depositar filmes de nitreto de ferro em amostras de vidro através da técnica de deposição em gaiola catódica, no qual não ocorre difusão. Este fato confirma que a técnica de gaiola catódica é eficiente para nitretação e deposição de nitretos de ferro.

Daudt et al. (2011) estudou a viabilidade da técnica de nitretação a plasma em gaiola catódica para a obtenção de filmes de nitreto de titânio. Para tal estudo, foram utilizadas duas gaiolas catódicas de Ti, sendo diferenciadas pela quantidade de furos na tampa, a gaiola A e B possuem 9 e 17 furos, respectivamente. Em ambas as situações foram obtidos filmes de nitreto de titânio com alto grau de cristalinidade, conforme observado na figura 12. Além disso, comprovou-se, através da análise do MEV que quanto maior a quantidade de furos na tampa, mais espesso será o filme, ou seja, mais eficiente será o processo de deposição.

Figura 12 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ para os filmes de TiN depositados com a gaiola catódica, variando a quantidade de furos na tampa: gaiola A com 9 furos e a gaiola B com 17 furos (DAUDT et al., 2011).



Yazdani et al. (2011) investigaram a influência da razão da mistura gasosa na deposição de nanopartículas de nitreto de titânio, pela técnica de gaiola catódica, em substratos de aço ferramenta AISI H11. Os resultados mostraram que a proporção de H_2 na mistura gasosa foi um ponto fundamental para obtenção de um revestimento homogêneo. O tamanho de grão e espessura da camada é diretamente proporcional ao tempo de tratamento, conforme observado na figura 13. Com relação às fases cristalinas formadas, concluiu-se que o revestimento consiste das fases de TiN, conforme observado na figura 14.

Figura 13 – Imagens de MEV para a superfície de filmes depositados por gaiola catódica em diferentes tempos e na mistura gasosa contendo 25% N₂ + 75% H₂: (a) 5 horas, (b) 7,5 horas e (c) 10 h (YAZDANI et al., 2011).

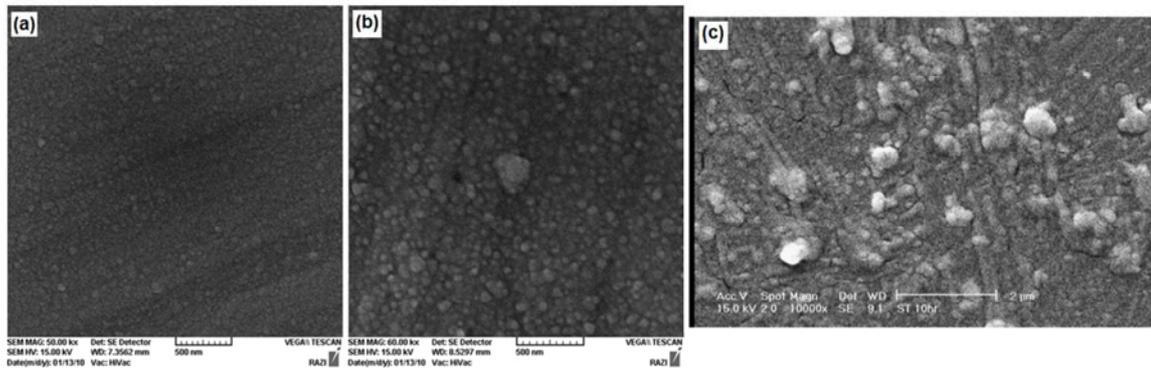
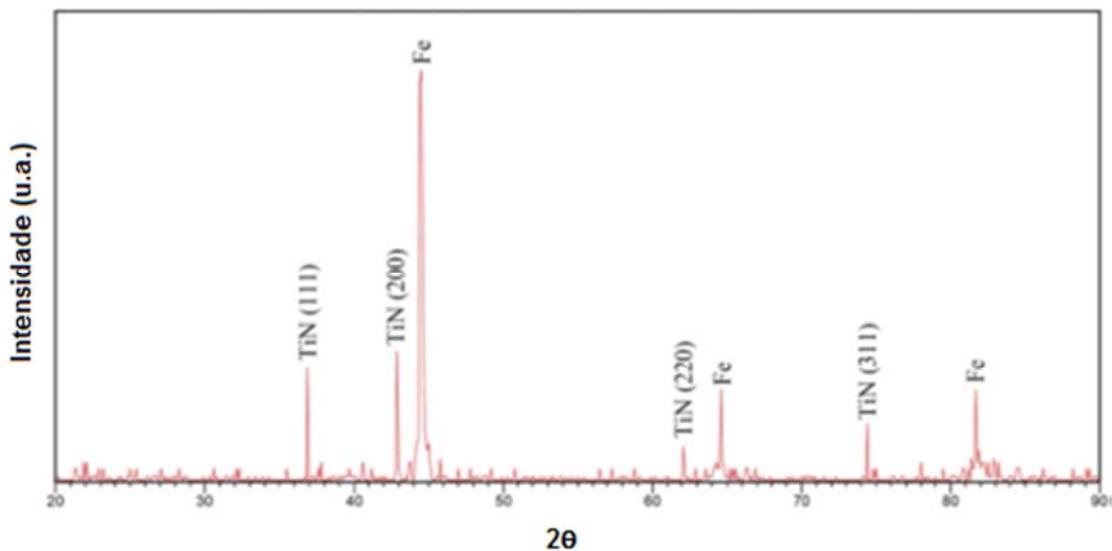


Figura 14 - Difratoograma de raios X para a superfície tratada por gaiola catódica numa atmosfera com 25% N₂ – 75% H₂ por 10 horas (YAZDANI et al., 2011).



Daudt (2012) estudou a influência de algumas variáveis de processo durante a deposição de filmes finos de nitreto de titânio, pela técnica de gaiola catódica, em amostras de vidro. A mistura gasosa utilizada foi composta por Ar, N₂ e H₂, sendo o fluxo de Ar e N₂ fixados em 4 e 3 sccm, respectivamente, e o fluxo de H₂ variando de 0 a 2 sccm. Com bases nos resultados encontrados, concluiu que os filmes obtidos nos fluxos de 1 e 2 sccm de H₂ obtiveram aspecto dourado e o difratograma apresentou picos característicos do TiN, sugerindo que com a presença de hidrogênio na mistura gasosa os filmes são mais estequiométricos e com maior cristalinidade.

2.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX

A combinação do tratamento termoquímico de nitretação a plasma seguido por um processo de deposição, normalmente um processo de deposição física de vapor (PVD) ou por um processo químico de vapor assistido por plasma (PACVD), resulta no tratamento superficial duplex (LEE et al., 2005).

O tratamento superficial duplex pode ser classificado, essencialmente, em dois tipos de processos, o processo híbrido (contínuo) e o em duas etapas (descontínuo). No processo híbrido, a nitretação a plasma e o revestimento são realizados no mesmo reator. Portanto, neste tipo de processo as peças tratadas não são retiradas do interior do reator, evitando, assim, contaminação da superfície durante os tratamentos, além de eliminar etapas existentes no processo em duas etapas, no qual os tratamentos termoquímicos de nitretação e o revestimento são realizados em reatores diferentes (DINGREMONT et al., 1995). No processo em duas etapas, o substrato pode ser contaminado com substância, tais como óxidos e materiais orgânicos, devido à exposição ao ambiente durante a transferência para o reator de deposição, após a nitretação a plasma. Neste caso, antes da deposição, os contaminantes devem ser removidos bombardeando a superfície com íons (BAEK et al., 2003).

Segundo Grün (1995), as principais desvantagens para realização do processo híbrido, em escala industrial, são:

1. Diferentes tempos de tratamento, 6-20 horas para a nitretação e 1-2 horas para a deposição do revestimento por PVD;
2. As pressões de trabalho dos dois tratamentos são muito diferentes;
3. Diferentes custos por tratamento, sendo a deposição por PVD muito mais cara que a nitretação, em um fator que pode variar entre 10 e 100 vezes. Assim, economicamente, não é viável o uso de equipamentos industriais extremamente caros para a realização da nitretação.

Por estas e outras razões que, industrialmente, o processo mais empregado é o processo em duas etapas.

Nas últimas décadas, os tratamentos superficiais duplex têm encontrado aplicação crescente na indústria. Neste sentido, o tratamento superficial duplex em

duas etapas utilizando a deposição por PVD em aços previamente nitretados é amplamente pesquisado e documentado, embora possam existir inúmeras combinações para o tratamento duplex.

Um fator importante a ser considerado no tratamento superficial duplex é a adesão do revestimento ao substrato previamente nitretado. Caso o filme depositado não tenha adesão adequada, o seu desprendimento prejudicará os ganhos que poderiam ser obtidos pela superfície duplex.

Neste caso, a nitretação como pré-tratamento, além de promover o endurecimento do substrato, determina também a dureza e as tensões residuais, que possuem uma relação direta com a aderência dos filmes depositados. Portanto, é interessante determinar até que ponto o aumento da dureza do substrato é realmente o principal fator responsável pela melhoria observada na aderência dos revestimentos produzidos sobre o substrato de aços nitretados, ou se existem outros fatores que influenciam os resultados.

Em seus estudos Braga et al. (2006) relatam que a possível falha na adesão do filme depositado sobre substrato nitretados está relacionada à formação da camada de compostos, formada por nitretos de ferro e elementos de liga, sendo caracterizada como uma camada frágil.

No que se refere às propriedades de resistência ao desgaste, Jacques e Reguly (2010) relatam que a nitretação a plasma em baixas pressões e posterior deposição de filmes finos, pode aumentar consideravelmente a resistência ao desgaste de matrizes de forjamento fabricadas em aço ABNT H13. A nitretação promove uma maior sustentação de carga e melhor adesão do filme fino, caso não ocorra à formação da camada de compostos.

Liscano et al. (2006) investigaram a influência do tratamento duplex na resistência a corrosão do aço AISI H13, sendo depositados revestimentos de TiAlN, pelo processo de PAPVD, em amostras previamente nitretadas, e concluíram que as amostras tratadas apresentaram resistência à corrosão superior quando comparadas as amostras não tratadas.

Ma et al. (2005) realizaram estudos com o aço H13 para aplicações em matrizes de trabalho a quente e observaram que houve um aumento na vida útil da ferramenta com o uso do tratamento superficial duplex em relação à matriz somente nitretada ou tratada termicamente. Neste trabalho foi utilizado a deposição de filmes de TiN.

O tratamento duplex com a deposição de filmes de TiN está sendo largamente estudada para diversas aplicações nas quais as ferramentas podem ser submetidas a diferentes tipos de solicitações. Os filmes de TiN proporcionam alta resistência ao desgaste, alta dureza e excelentes resistência corrosão.

Nesse trabalho, a técnica escolhida para obtenção de superfícies duplex foi à nitretação e deposição a plasma por gaiola catódica e o revestimento escolhido foi o nitreto de titânio (TiN).

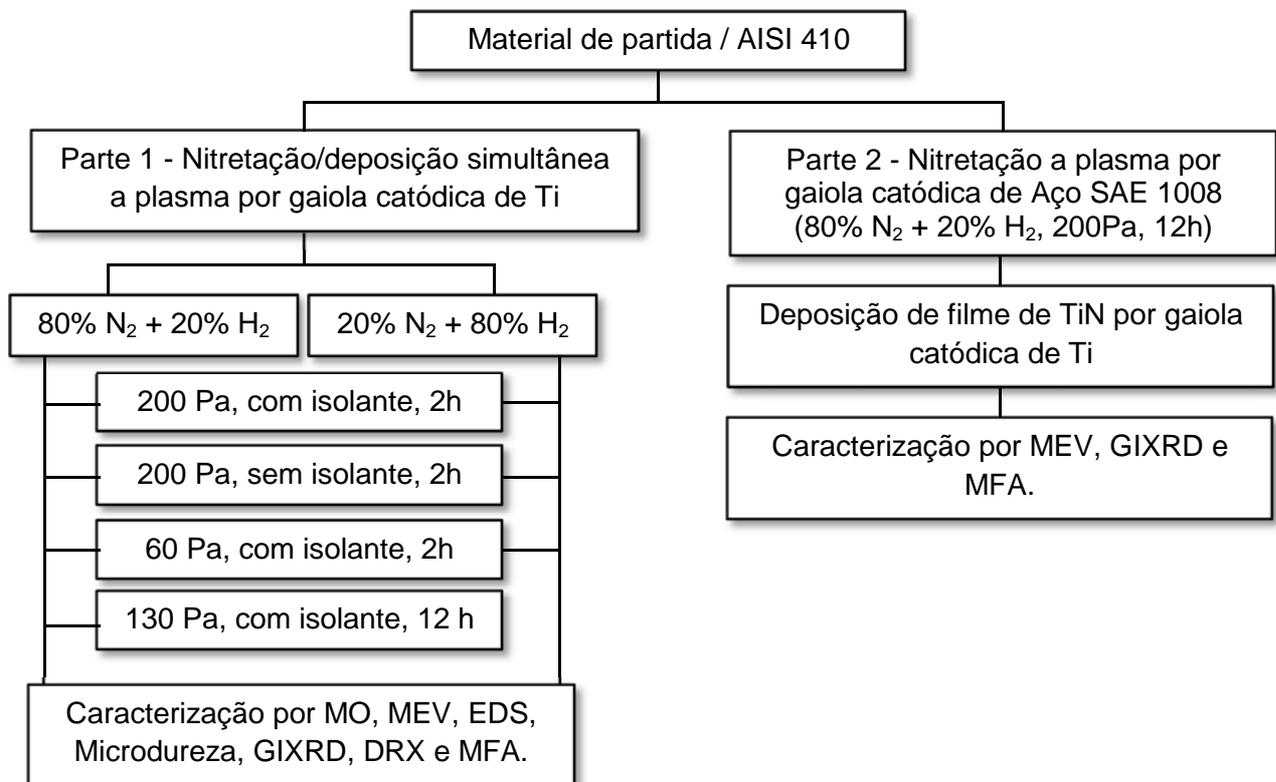
Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte foi realizado um estudo da viabilidade técnica para produção da superfície duplex através da nitretação e deposição simultânea a plasma, denominado tratamento superficial duplex híbrido. Na segunda parte foi produzida a superfície duplex através dos processos de nitretação e deposição separadamente, denominado tratamento superficial duplex em duas etapas. Para a primeira parte foi utilizado substrato de aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, no estado temperado e revenido, para ser nitretado numa atmosfera de N_2-H_2 , usando uma gaiola de titânio. Na segunda parte o substrato de aço inoxidável martensítico tipo AISI 410 foi previamente nitretado em gaiola de aço SAE 1008 e em seguida tratado em gaiola de titânio. O fluxograma das etapas realizadas na metodologia é mostrado na figura 15.

Figura 15 - Fluxograma das etapas realizadas na metodologia.



3.1 MATERIAL DE PARTIDA

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico 410 recebido na forma de barra redonda, com 260 mm de diâmetro, no estado temperado e revenido com 23 HRC de dureza. As temperaturas de têmpera e revenimento foram de 1020°C e 620°C, respectivamente. A composição química nominal do material é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química nominal do aço AISI 410 (% em massa).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
0,12	0,34	0,36	11,60	0,33	0,23	0,028	0,010

3.1.1 Caracterização do material de partida

O material recebido foi inicialmente caracterizado com relação às fases cristalinas e dureza. As fases cristalinas foram determinadas através da análise de difração de raios X. A dureza do material foi avaliada por medidas em escala Vickers, sendo os resultados apresentados referentes à média de cinco determinações.

3.1.2 Preparação das amostras

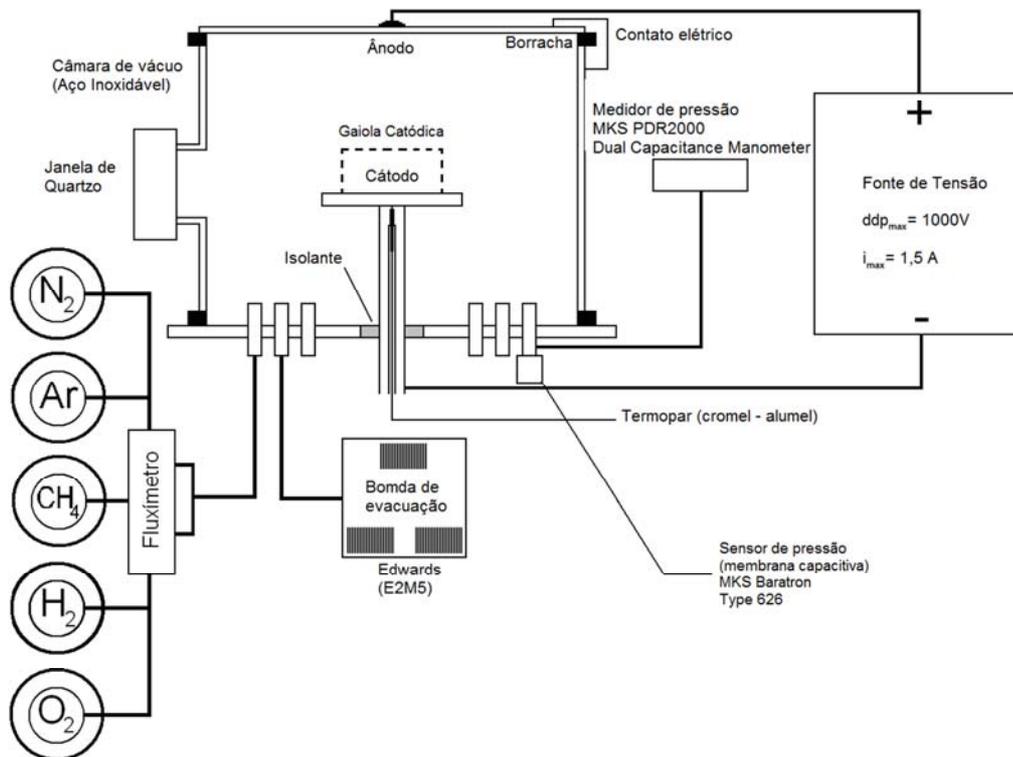
Inicialmente, a barra redonda foi cortada através de uma serra de fita horizontal (FM-500 da Franho), para obter as dimensões desejadas, 30 x 10 x 5 mm. O corte foi refrigerado com água. Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício com granulometria variando de 220 a 2000 MESH e polidas com solução de alumina com 0,3 e 0,03 μm . Após o procedimento metalográfico, as amostras foram lavadas por agitação ultra-sônica com acetona, detergente enzimático, água destilada e álcool isopropílico durante 10 min para cada substância.

3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX

3.2.1 O equipamento

Os tratamentos superficiais duplex foram realizados em um equipamento de nitretação a plasma desenvolvido no Labplasma (Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma) – UFRN. O equipamento consiste em uma câmara de vácuo, sistema de exaustão, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sensores eletrônicos. A figura 16 ilustra esquematicamente o sistema de nitretação a plasma.

Figura 16 – Representação esquemática do sistema de nitretação a plasma.



A câmara de nitretação consiste de um reator cilíndrico fabricado em aço inoxidável com 300 mm de diâmetro e 400 mm de altura. As extremidades do reator são fechadas por flanges de aço inoxidável e vedadas com gaxetas de “viton” em perfil L. O flange inferior dispõe de conexões para o sensor de pressão, entrada de gases e para o sistema de vácuo. O cátodo, que é utilizado como porta-amostra, tem inserido no seu centro um termopar do tipo cromel-alumel para monitoramento indireto da temperatura. A leitura da temperatura é feita através de um voltímetro

cuja sensibilidade é de 0,1 mV que corresponde a 2°C. O flange superior e a parede da câmara estão conectados ao terminal positivo da fonte de tensão. Todo o processo pode ser observado por meio de uma janela lateral confeccionada em quartzo.

A pressão de trabalho é obtida por uma bomba mecânica rotativa Edwards (modelo E2M5), com capacidade de sucção que promove a pressão mínima no interior do reator de até 0,2 mbar. O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de pressão de membrana capacitiva MKS, modelo Baratron Type 626. O acompanhamento da pressão é feito por um leitor multicanal Dual Capacitance Manometer PDR2000 da marca MKS.

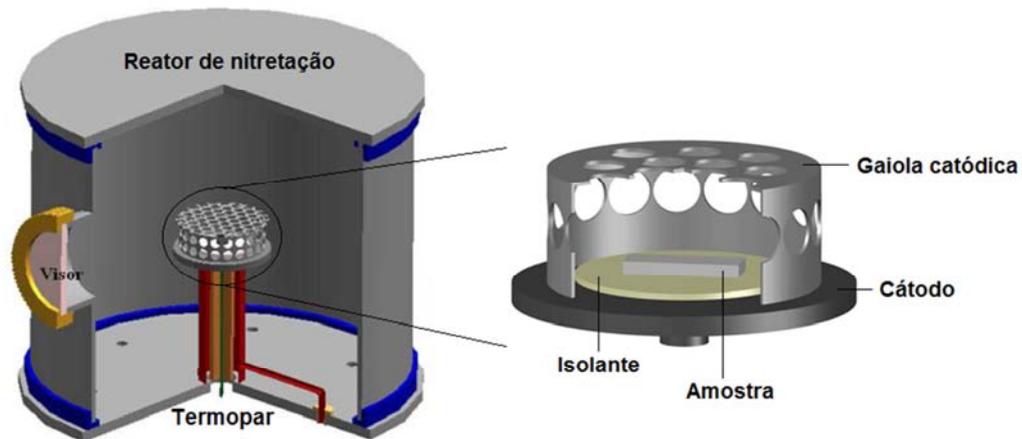
A potência necessária para formação da descarga luminescente característica do plasma, é fornecida por uma fonte de tensão, que consiste em um sistema de retificação que converte a tensão da rede elétrica convencional (corrente alternada, 220V) em corrente contínua (0–1200V). Uma corrente elétrica de até aproximadamente 1,0 A pode ser gerada por este sistema.

Para estabelecer uma vazão de gás de trabalho para o reator foi utilizado um controlador de fluxo de volume digital MKS, modelo 247. Os gases são inseridos na câmara individualmente por meio de fluxímetros 1179A. Os gases são misturados na linha de fluxo antes de chegarem à câmara de vácuo.

3.2.2 Gaiola catódica

Nos tratamentos superficiais duplex utilizando a técnica da gaiola catódica, a gaiola é posicionada sobre o cátodo do reator de nitretação, conforme mostrado na figura 17. O plasma é formado na gaiola catódica, que funciona como cátodo (a parede da câmara é o ânodo), e não diretamente na superfície da amostra, que permanece em um potencial flutuante, posicionadas em uma superfície isolante. O isolante consiste em dois discos de alumina posicionados um sobre o outro para garantir que, mesmo após a deposição, a amostra continue em potencial flutuante. O disco posicionado sobre o cátodo possui 30 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, e o disco de alumina posicionado sobre esse disco possui 55 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Figura 17 – Corte em perspectiva do reator de nitretação a plasma na configuração de gaiola catódica, mostrado em detalhe a gaiola.



Para o tratamento superficial duplex foram utilizados dois tipos de gaiolas catódicas, sendo uma confeccionada em aço SAE 1008 e outra confeccionada em titânio comercialmente puro grau II.

Antes dos tratamentos as gaiolas passaram por uma etapa de limpeza química, que consistiu em uma decapagem ácida por imersão em uma solução de água régia (33,3% em volume de água deionizada, 33,3% em volume de ácido clorídrico e 33,3% em volume de ácido nítrico) por 12 horas, seguida por lixamento com lixas de carbeto de silício com granulometria variando de 220 a 600 MESH. Por fim, as gaiolas foram submetidas a banho com acetona em um ultrassom por 15 min.

3.2.3 Etapas dos tratamentos superficiais duplex

Os tratamentos superficiais duplex foram divididos em quatro etapas: (i) limpeza do reator, (ii) limpeza em atmosfera de hidrogênio, “*sputtering*”, para eliminação do filme passivo, (iii) deposição e/ou nitretação e (iv) resfriamento. Os ciclos foram padronizados para os tratamentos de deposição e/ou nitretação a plasma em gaiola catódica, sendo diferenciados apenas no terceiro ciclo.

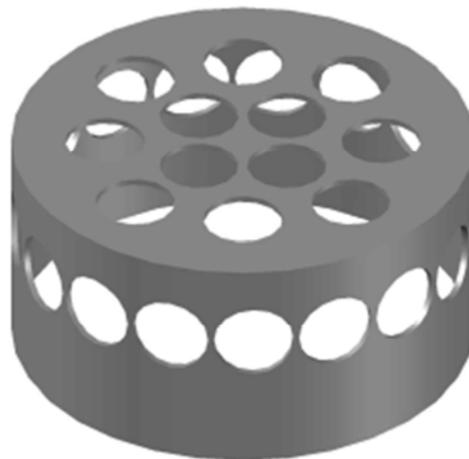
Na primeira etapa, referente à limpeza, o reator foi desmontado e submetido a uma limpeza mecânica utilizando lixas de carbeto de silício para remover resíduos de processos anteriores e em seguida limpos com álcool etílico 70%. Na segunda etapa, com o reator em funcionamento e as amostras devidamente preparadas e posicionadas, foi efetuada a limpeza utilizando plasma de hidrogênio, “*sputtering*”,

durante 30 minutos na temperatura de 200°C, com pressão de 200 Pa. Após a etapa de *sputtering*, inicia-se o tratamento de deposição e/ou nitretação. Todos os tratamentos foram realizados na temperatura de 420°C, pois, conforme a literatura, a temperatura de revenimento na faixa entre 420 e 600°C deve ser evitada, tendo em vista que o revenimento realizado entre essas temperaturas tende a produzir fragilidade e uma brusca queda da resistência à corrosão (Sousa, 2007). Na última etapa, o resfriamento, as amostras foram resfriadas dentro da câmara, sob o mesmo fluxo utilizado durante o tratamento, até a temperatura de 60°C.

3.2.4 Tratamento superficial duplex híbrido

Para o estudo dos parâmetros de processo durante o tratamento de nitretação/deposição simultâneo utilizando a técnica de gaiola catódica, foi utilizada uma gaiola confeccionada em titânio comercialmente puro grau II. A gaiola possui 70 mm de diâmetro, 34 mm de altura e 1,0 mm de espessura, com furos de 12,0 mm de diâmetro, conforme ilustrado na figura 18.

Figura 18 – Projeção em perspectiva da gaiola catódica fabricada em Ti.



Com o intuito de investigar os parâmetros do processo foi realizado um estudo com base na influência da mistura gasosa e da pressão de trabalho na deposição e/ou nitretação. Com o objetivo de investigar a obtenção da superfície duplex, simultaneamente, as amostras foram posicionadas em um potencial flutuante (com

isolante) e em um potencial catódico (sem isolante). Sendo em potencial catódico o plasma formado na amostra e na gaiola catódica.

Sendo assim, as amostras do aço inoxidável AISI 410 foram divididas em dois grupos. No grupo “8N2H” as amostras foram tratadas na atmosfera de plasma composta por 80% N₂ + 20% H₂ e no grupo “2N8H” as amostras foram tratadas na atmosfera de plasma composta por 20% N₂ + 80% H₂, variando em ambos os grupos a pressão de trabalho. A tabela 2 apresenta as condições dos tratamentos superficiais duplex híbrido utilizando a técnica de gaiola catódica, tais como pressão, tempo e a presença de isolante entre a amostra e o porta-amostra para os ambos os grupos.

Tabela 2 – Condições dos tratamentos superficiais duplex híbrido.

Identificação da amostra	Pressão (Pa)	Tempo (h)	Isolante
8N2H – 80% N₂ + 20% H₂			
8N2H-P200-T2	200	2	COM
8N2H-P200-T2-S	200	2	SEM
8N2H-P130-T12	130	12	COM
8N2H-P60-T2	60	2	COM
2N8H – 20% N₂ + 80% H₂			
2N8H-P200-T2	200	2	COM
2N8H-P200-T2-S	200	2	SEM
2N8H-P60-T2	60	2	COM

3.2.5 Tratamento superficial duplex em duas etapas

No tratamento superficial duplex em duas etapas, os tratamentos de nitretação e deposição foram realizados separadamente. Para o tratamento de nitretação a plasma em gaiola catódica foi utilizada uma gaiola confeccionada em aço SAE 1008, que possui 81 mm de diâmetro, 25 mm de altura e 1,5 mm de espessura, com furos de 8,0 mm de diâmetro uniformemente distribuídos. Ela é fechada por uma tampa com furos de 8,0 mm, também de aço SAE 1008, conforme mostrado na figura 19.

Figura 19 – Projeção em perspectiva da gaiola catódica fabricada em aço SAE 1008.



O tratamento de nitretação a plasma foi efetuado a temperatura de 420°C por 12 horas com uma atmosfera de plasma composta por 80% N₂ + 20% H₂ e pressão de trabalho constante de 200 Pa. As condições do tratamento de nitretação foram escolhidas com base em trabalhos anteriores obtidos no LabPlasma (Sousa, 2007; Ribeiro, 2007).

Após o tratamento de nitretação, as amostras foram submetidas ao tratamento de deposição utilizando uma gaiola catódica fabricada em Ti. Para a deposição de filmes de nitreto de titânio (TiN) utilizou-se a melhor condição de deposição obtida durante os tratamentos superficiais duplex híbrido.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DUPLEX

3.3.1 Preparação metalográfica

Após os tratamentos superficiais duplex híbrido e em duas etapas as amostras foram preparadas metalograficamente, sendo, cuidadosamente, seccionadas para observação da seção transversal e embutidas a frio em resina epóxi. As amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício com granulometria variando de 220 a 2000 MESH e polidas com solução de alumina com 0,3 e 0,03 µm.

3.3.2 Microscopia Óptica (MO)

A Microscopia Óptica (MO) foi utilizada com o intuito de observar a homogeneidade e as características superficiais do filme de nitreto de titânio (TiN). As análises foram realizadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60M com uma câmera *Express-Series* acoplada. A captura e a análise de imagem foram feitas através do *software* de análise de imagem *Image pro-plus* 4.5.0.29 da *Media Cybernetics, Inc.*

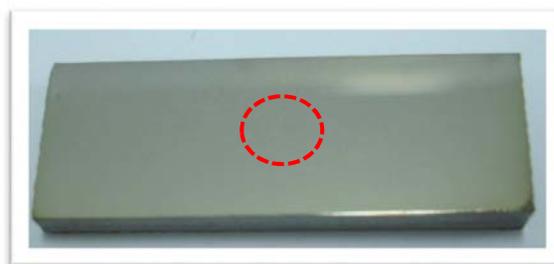
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) foi utilizada para avaliar a morfologia e composição química dos filmes de TiN, além de determinar a espessura do mesmo. As análises da morfologia foram realizadas em um MEV da marca *Shimadzu*, modelo SSX-550. A espessura do filme foi observada com auxílio de um MEV da marca *Philips*, modelo XL 30 ESEM.

A microanálise por EDS permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície do material. Para tal análise, utilizou-se um MEV de bancada da marca *Hitachi*, modelo TM-3000, acoplado com um detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) da marca *Oxford Instruments*, modelo SwiftED3000.

Na figura 20 tem-se a representação esquemática da região superficial analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Figura 20 – Representação esquemática da região analisada por EDS, em destaque.



3.3.4 Análise de microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados em um microdurômetro fabricado pela PANAMBRA marca PANTEC modelo HVS-1000. Foram realizadas microdurezas na superfície das amostras com carga de 50 gramas por 15 segundo com o intuito de avaliar o endurecimento superficial. Os valores obtidos são uma média de 03 medidas tomadas na região central de cada amostra.

3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Para a determinação das fases presentes nas amostras nitretadas e nas amostras sem tratamento a plasma foi utilizado um Difratômetro de Raios X, Shimadzu modelo XRD-7000, em simetria de Bragg-Bretano, operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas de difração foram obtidos usando passos de 0,02 e tempo de 0,24 segundos por passo, numa velocidade de varredura de 5^o/min, com ângulos varredura (θ) de 35 a 85^o. A identificação das fases foi feita com o auxílio do programa PMGR do pacote de programa *Shimadzu*, com base no banco de dados *International Center for Diffraction Data (ICDD)* fornecido pelo fabricante e informações disponíveis na literatura.

3.3.6 Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)

A análise de Difração de Raios X usando a geometria de Bragg-Bretano fornece informações sobre a composição, estrutura cristalina, tamanho de grão, grau de cristalinidade a partir das intensidades, posições e larguras dos picos de difração. No caso de filmes finos, cuja espessura está na ordem de 10⁻⁶ a 10⁻⁸ m, a geometria de Bragg-Bretano não se apresenta satisfatória, pois o caminho percorrido pelo feixe dentro do filme é muito pequeno, proporcionando uma relação sinal-ruído baixa e uma contribuição muito maior do substrato.

Uma das formas de obter mais informações sobre a superfície (filme fino), ao invés do substrato, é utilizada técnica de Difração de Raios X em Ângulo Rasante – GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*), onde o ângulo de incidência é rasante e fixo enquanto o detector faz a varredura 2 θ . Esta técnica promove um aumento no caminho ótico do feixe no interior do filme, de modo que a informação estrutural do

difratograma é principalmente oriunda deste filme. Como o feixe atenua-se ao adentrar na amostra, as camadas superficiais contribuem com o difratograma de maneira mais efetiva que as mais profundas.

Com o intuito de verificar as fases presentes na superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial duplex foi utilizado um Difratômetro de Raios X, *Bruker AXS* modelo *D8 Advance*, operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os difratogramas de raios X foram obtidos usando passos de 0,05 e tempo de 10 segundos por passo, com ângulos varredura (2θ) de 35 a 85° e ângulo rasante como incidência de feixe 5°. A identificação das fases foi feita com o auxílio do programa PMGR do pacote de programa Shimadzu, com base no banco de dados *International Center for Diffraction Data (ICDD)* fornecido pelo fabricante e informações disponíveis na literatura.

3.3.7 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*), além da topografia, fornece também dados de rugosidade. Dentre os parâmetros de rugosidade, pode-se destacar:

- Ra - Média aritmética do somatório dos valores absolutos das ordenadas $Z(x)$ em relação à linha média, no comprimento de amostragem.
- Rp - Altura máxima dos picos do perfil (Z_p) em relação à linha média, no comprimento da amostragem.
- Rv - Profundidade máxima do vale do perfil (Z_v) em relação à linha média, no comprimento da amostragem.
- Rz - Altura máxima do perfil: calculado pela soma da altura máxima dos picos com a profundidade máxima dos vales, no comprimento da amostragem.

O Ra é o parâmetro mais comumente utilizado, todavia ele possui uma desvantagem. A existência de picos ou vales não típicos numa superfície de avaliação poderá adulterar o valor da medição, por se tratar de um valor médio (Braz, 2010). Recomenda-se, portanto, pelo menos dois parâmetros diferentes para avaliação de rugosidade (Sá, 2009).

Para análise topográfica da superfície e obtenção de valores de rugosidade do filme de nitreto de titânio e das amostras nitretadas foi utilizado um Microscópio de Força Atômica da marca Shimadzu, modelo SPM 9600. O modo utilizado para a varredura da amostra foi o modo contato, obtendo imagens com áreas de 5 x 5 μm , analisando os valores de rugosidade citados acima.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

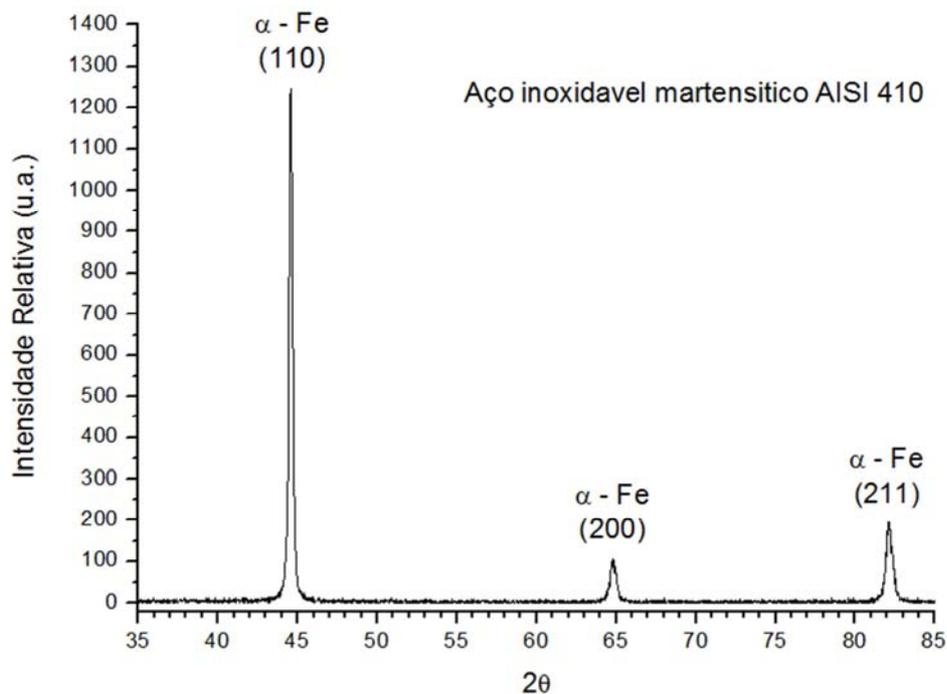
Para melhor entendimento, este capítulo foi dividido em três etapas listadas a seguir:

- Caracterização do material de partida;
- Tratamento superficial duplex híbrido;
- Tratamento superficial duplex em duas etapas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

A figura 21 apresenta o difratograma de difração de raios X, incidência θ - 2θ , obtido para o aço inoxidável martensítico AISI 410 no estado temperado e revenido, sem tratamento a plasma. Observa-se que o material apresenta três picos de difração na faixa de 35 - 85° referentes à fase α -Fe: o $\alpha(110)$, $\alpha(200)$ e $\alpha(211)$.

Figura 21 – Difração de raios X, incidência θ - 2θ , obtido para o aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, no estado temperado e revenido.



Para o aço inoxidável martensítico AISI 410, no estado temperado e revenido, a microdureza média obtida foi $272 \pm 9,25$ HV.

4.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX HÍBRIDO

4.2.1 Aspecto visual do plasma

Na figura 22 (a) e (b) é apresentado o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola catódica de titânio (Ti) para as mesmas condições de temperatura e atmosfera de plasma, variando a pressão de trabalho. Observa-se que para a menor pressão de trabalho, 60 Pa, houve a presença do efeito cátodo oco em alguns furos da gaiola catódica. Para a maior pressão de trabalho, 200 Pa, não houve a formação do efeito cátodo oco, confirmando que a formação do efeito cátodo oco depende da pressão de trabalho.

Figura 22 – Aspecto visual do plasma na superfície da gaiola para o processo de deposição com atmosfera de plasma composta por 20% N₂ + 80% H₂ e pressão de trabalho de (a) 200 Pa e (b) 60 Pa.

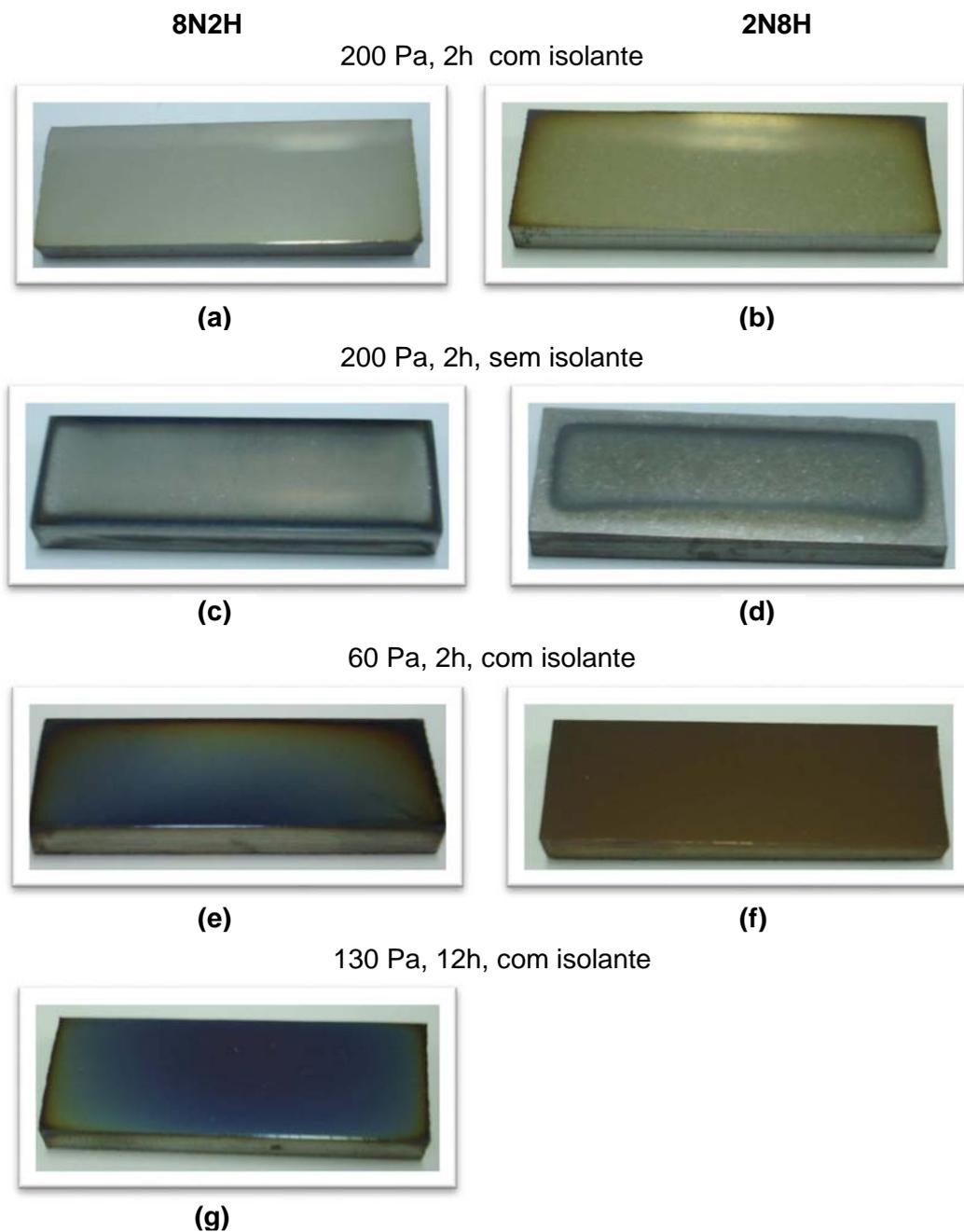


Na verdade, dois efeitos importantes dependem da pressão de trabalho, o efeito de cátodo oco e o livre caminho médio. Sabe-se que para uma distância entre cátodos fixa, haverá uma pressão ótima que ocorrerá o máximo do efeito de cátodo oco. Por outro lado, quanto menor a pressão de trabalho maior será o livre caminho médio das partículas que chegam à superfície do substrato. Portanto, haverá um compromisso entre o efeito de cátodo oco (maior número de íons e maior taxa de *sputtering*) e o livre caminho médio (maior chance de uma partícula saindo da gaiola chegue ao substrato) onde ocorrerá a maior taxa de deposição (BARBOSA, 2007; SOUSA 2007; DAUDT, 2012).

4.2.2 Análise macroscópica

Na figura 23 são apresentadas as imagens das amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento superficial a plasma utilizando a técnica da gaiola catódica para o grupo 8N2H e 2N8H, tratadas em atmosfera de plasma contendo 80% N₂ + 20% H₂ e 20% N₂ + 80% H₂, respectivamente.

Figura 23 – Aspecto visual das amostras de aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial a plasma.



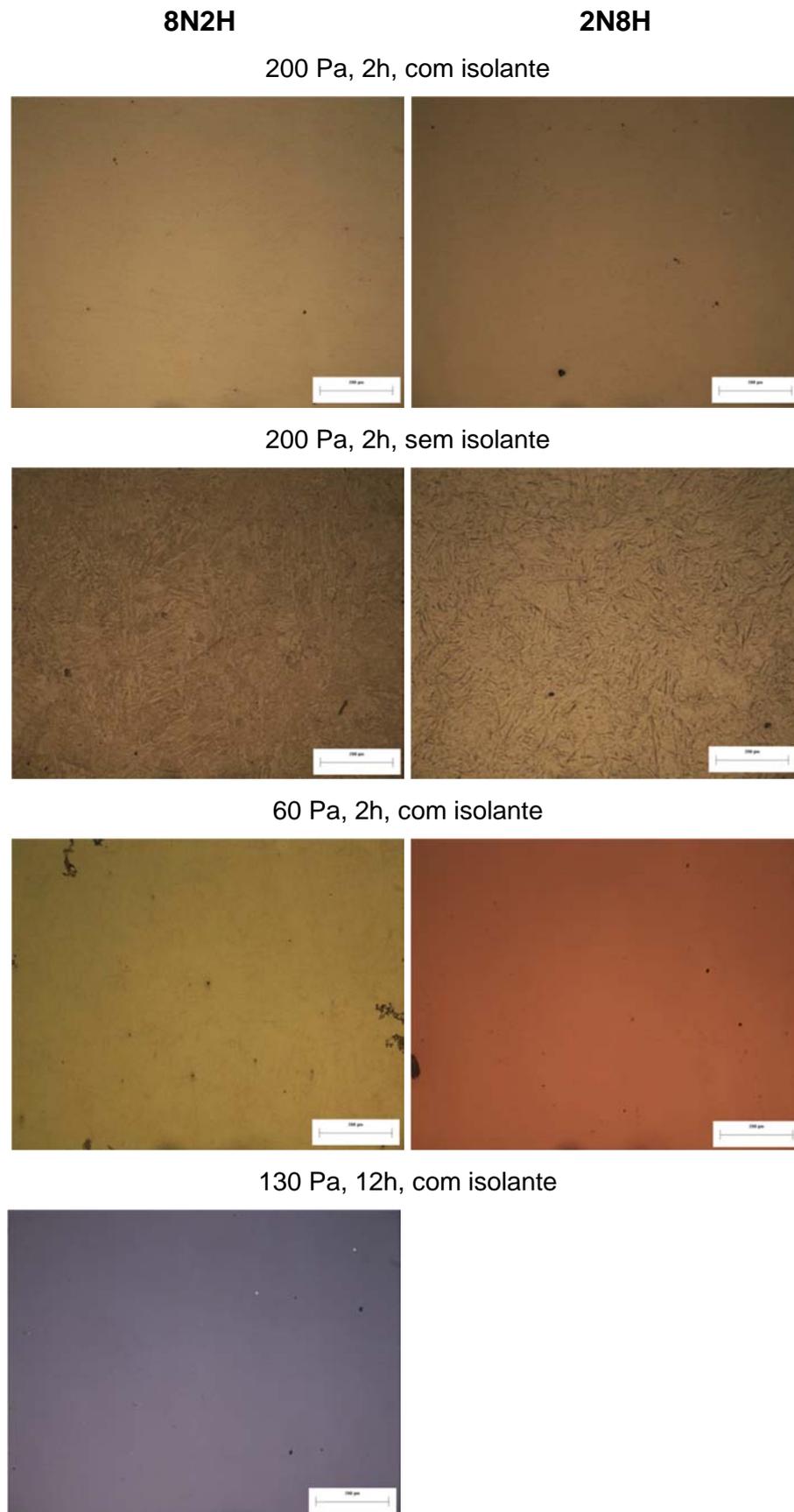
Comparando as superfícies das amostras após o tratamento superficial a plasma, observa-se que, independente da atmosfera de plasma, as amostras tratadas a baixa pressão (60 e 130 Pa) apresentaram um filme na superfície, caracterizado pelas alterações na coloração. Para a amostra 2N8H-P60-T2, tratada em maior quantidade de hidrogênio e menor pressão de trabalho, houve a formação de um filme homogêneo e com aspecto dourado, o que é característico do filme de TiN (NISHIMOTO et al., 2011).

No que se refere ao potencial catódico, observa-se que as amostras tratadas em potencial catódico (sem isolante), no qual o plasma atua diretamente na superfície da amostra, apresentaram anéis de restrição, característico do efeito de borda que ocorre devido ao *sputtering* não uniforme (Sousa, 2005). Para amostra 8N2H-P200-T2, figura 23 (a), tratada em potencial flutuante (com isolante), não se observa alterações significativas na superfície. Contrariamente para amostra 2N8H-P200-T2, figura 23 (b), tratada em potencial flutuante, porém com maior quantidade de hidrogênio na atmosfera de plasma, observa-se uma coloração dourada ao longo da amostra sendo mais intensas nas bordas, provavelmente, devido à deposição preferencial em determinadas regiões. Conforme Daudt (2012), a maior taxa de deposição da borda está relacionada com a maior proximidade da amostra com a gaiola, pois quanto mais próximo à amostra estiver da gaiola, menor a probabilidade das partículas arrancadas da gaiola se dissiparem.

4.2.3 Microscopia Óptica (MO)

As micrografias ópticas obtidas para as superfícies das amostras após o tratamento superficial a plasma são apresentadas na figura 24.

Figura 24 – Micrografias obtidas para as superfícies das amostras após o tratamento superficial a plasma nas diferentes condições do processo.



Observa-se que para as amostras tratada na pressão de 200 Pa, nas diferentes atmosferas de plasma, houveram modificações microestruturais na superfície das amostras provavelmente devido a difusão de nitrogênio, efeito que não foi observado nas amostras tratadas em menores pressões nas quais houve deposição de um filme.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Análise superficial

A análise química semi-quantitativa da superfície, após o tratamento superficial a plasma, realizada por EDS, indicou que para amostras tratada em uma atmosfera de plasma com maior concentração de hidrogênio houve a presença do elemento químico titânio. Já para as amostras tratadas em uma atmosfera de plasma com menor concentração de hidrogênio, houve a presença do Ti, apenas, para os tratamentos realizados nas condições de 60 e 130 Pa por 2 e 12 horas, respectivamente. A tabela 3 apresenta as percentagens relativas de todos os elementos químicos encontrados nas amostras.

Tabela 3 – Percentagem relativa (em peso) dos elementos presentes nas amostras de aço inoxidável martensítico AISI 410 após o tratamento superficial a plasma.

	C (%)	N (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Cr (%)	Fe (%)
8N2H – 80% N₂ + 20% H₂							
8N2H-P200-T2	2,496	0,000	0,036	0,553	0,000	12,081	84,833
8N2H-P200-T2-S	3,930	4,326	0,046	0,519	0,000	11,429	79,750
8N2H-P130-T12	3,848	2,959	0,000	0,541	4,109	10,662	77,882
8N2H-P60-T2	3,979	4,015	0,000	0,489	4,391	10,851	76,276
2N8H – 20% N₂ + 80% H₂							
2N8H -P200-T2	2,980	0,000	0,096	0,581	0,611	11,690	84,043
2N8H -P200-T2-S	4,043	4,897	0,094	0,525	0,723	11,970	77,748
2N8H-P60-T2	3,004	10,443	0,000	0,000	32,680	7,946	45,926

Os resultados de microanálise por EDS confirmam os resultados observados na análise macroscópica, mostrando que a alteração na coloração superficial da amostra está associada à presença do titânio em sua composição química.

Os elementos alumínio e silício estiveram presentes devido ao procedimento metalográfico de lixamento e polimento das amostras, os quais foram realizados com lixas de carbeto de silício e uma solução de alumina, respectivamente.

Análise da Seção Transversal

As micrografias obtidas por MEV a partir do corte transversal das amostras que apresentaram, na superfície, concentrações de titânio superiores a 1% (em peso) e suas respectivas análise químicas são mostradas nas figuras 25, 26 e 27. As regiões 1, 2 e 3 representam a resina epóxi, o filme depositado e a amostra do aço inoxidável martensítico AISI 410, respectivamente.

Figura 25 – Análise química em linha da seção transversal obtido para amostra 8N2H-P60-T2.

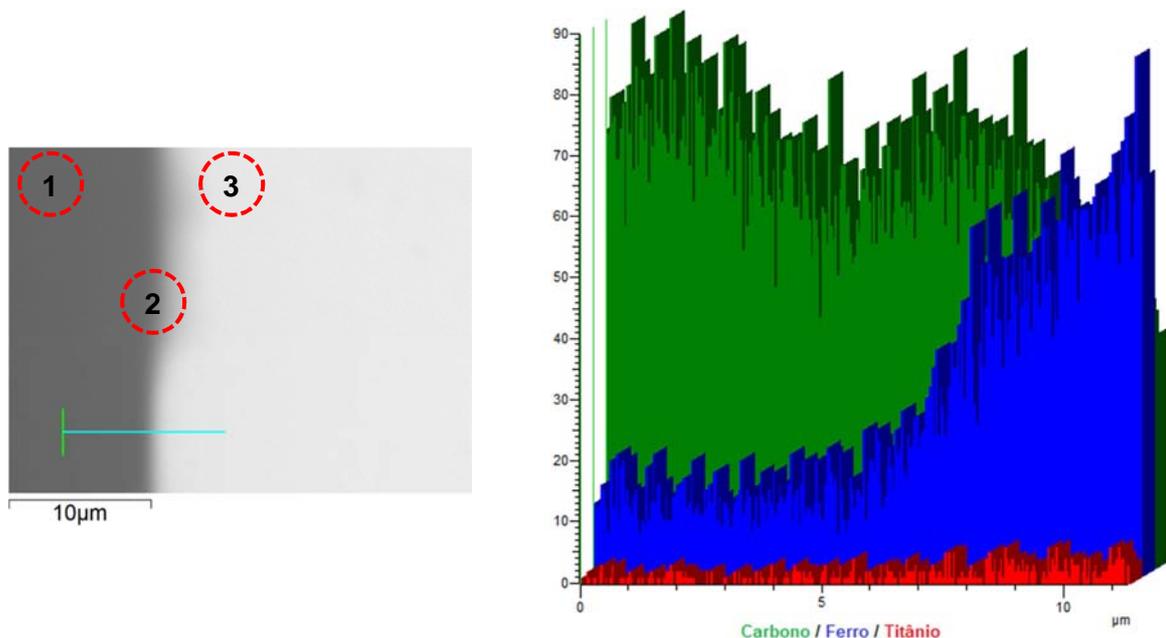


Figura 26 – Análise química em linha da seção transversal obtido para a amostra 2N8H-P60-T2.

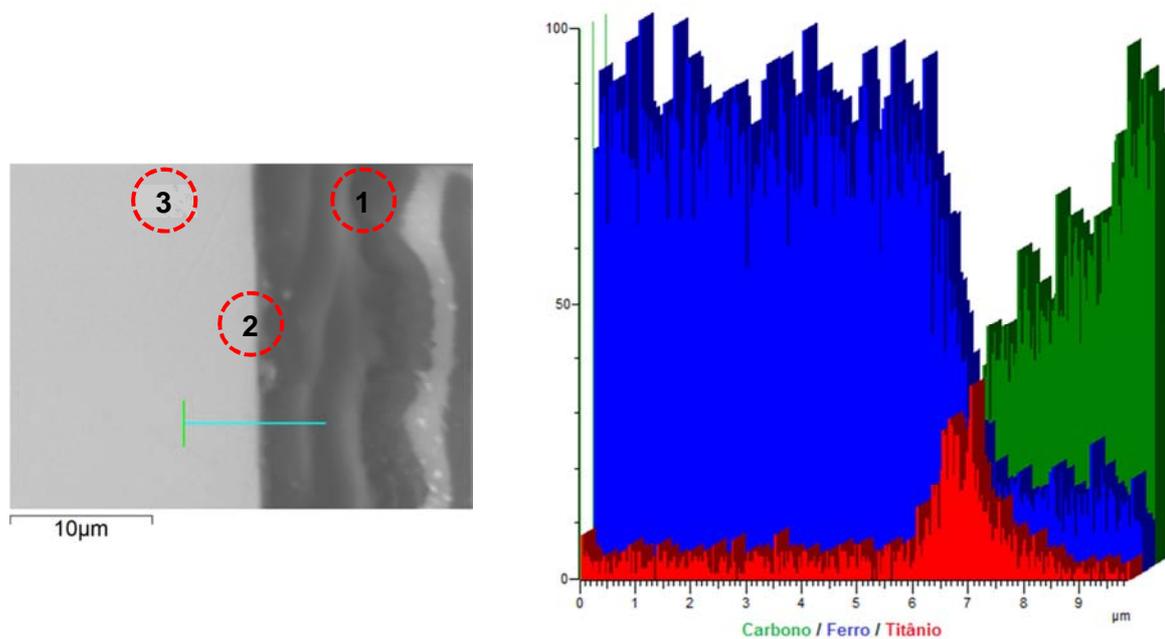
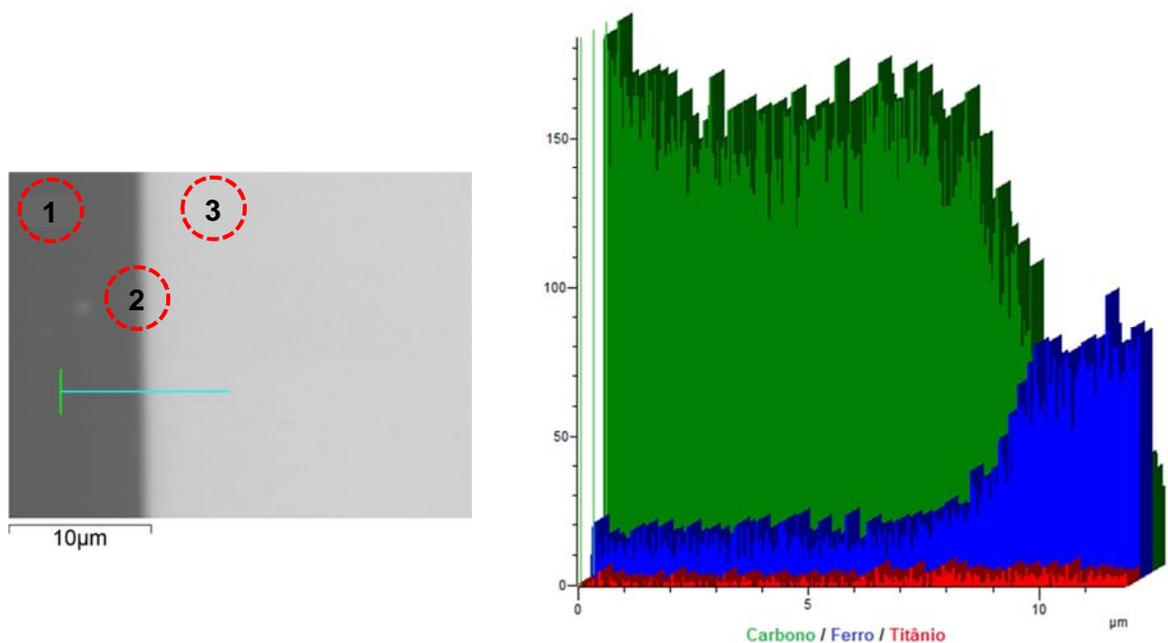


Figura 27 – Análise química em linha da seção transversal obtido para amostra 8N2H-P130-T2.

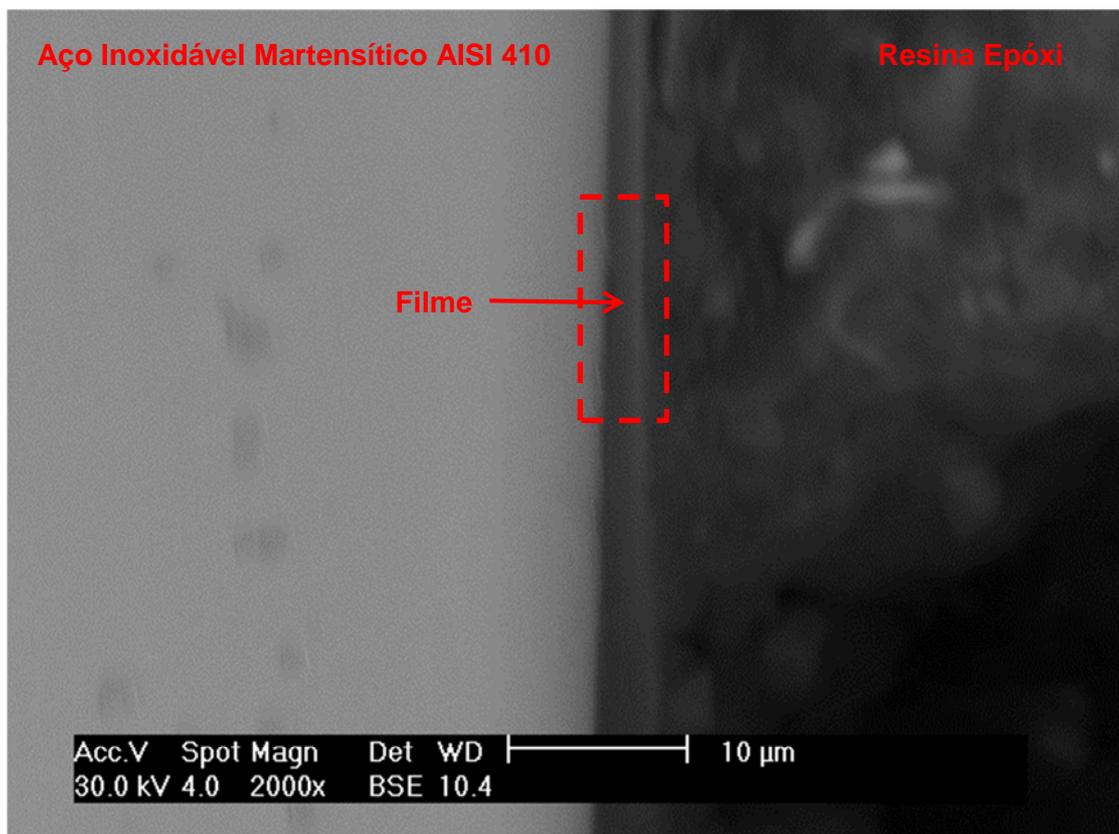


Na análise química em linhas foram observados três elementos químicos: o carbono, o ferro e o titânio. Estes elementos estão presentes na resina epóxi, no filme depositado e no aço, respectivamente. Observa-se que, apenas, para amostra 2N8H-P60-T2 houve uma elevação no pico característico do titânio na região 2

seguido pelo decréscimo do pico de carbono e ferro, indicando que nesta região houve maior concentração de titânio.

A figura 28 mostra a micrografia obtida por MEV com o intuito de observar a espessura do filme depositado na amostra 2N8H-P60-T2, uma vez que nas outras amostras não foi possível detectar, através desta técnica, a espessura do filme. A espessura média do filme para a amostra 2N8H-P60-T2 foi $2,04 \pm 0,43 \mu\text{m}$.

Figura 28 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra 2N8H-P60-T2.

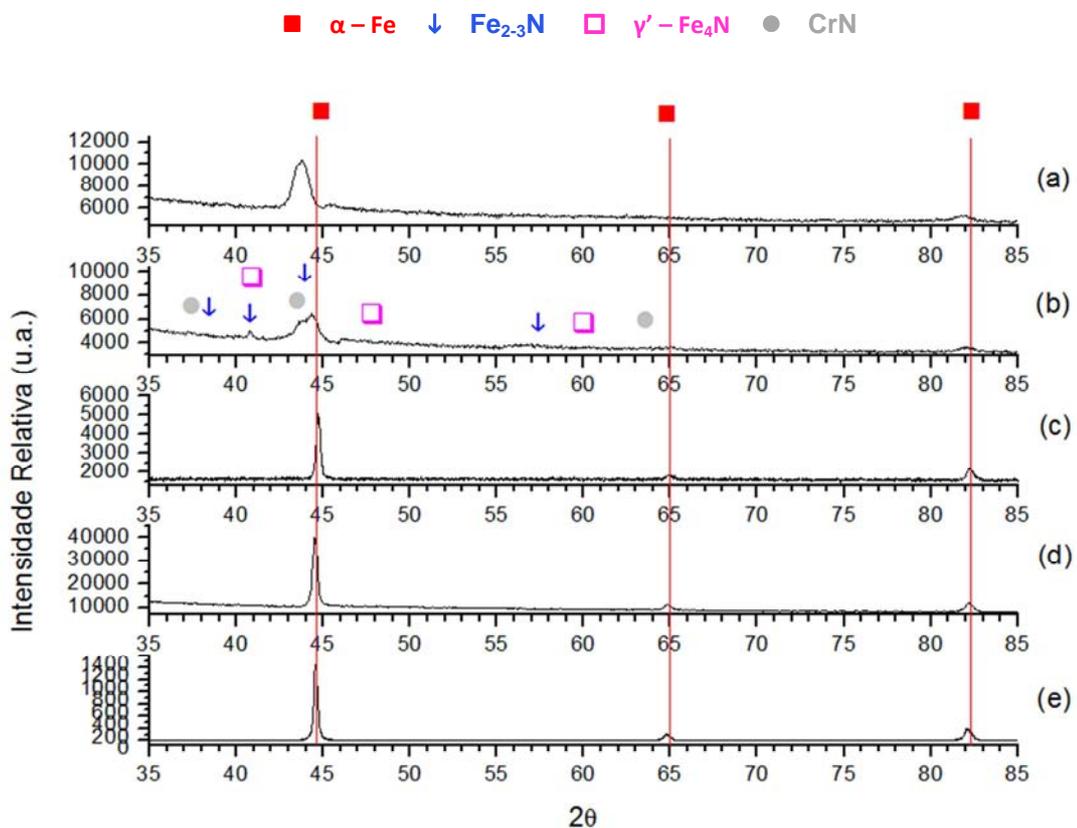


4.2.5 Difração de Raios X com Incidência Rasante (GIXRD)

O difratograma de raios X com ângulo de incidência rasante de 5° obtidos para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma em gaiola catódica de Ti e com atmosfera de plasma composta por $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ H}_2$ é mostrado na figura 29. A partir desse difratograma, observou-se que as amostras tratadas em baixas pressões, 60 e 130 Pa, apresentaram somente os picos característicos correspondentes à fase $\alpha\text{-Fe}$, original do aço AISI 410, mostrando que os filmes de nitreto existentes são bastante

finos para serem detectados pela técnica. Para as amostras tratadas em maior pressão, 200 Pa, observou-se um deslocamento e alargamentos dos picos das fases α -Fe para um ângulo de difração inferior, sendo que para a amostra tratada em potencial catódico observou-se, também, a precipitação de nitretos de ferro com a precipitação de nitreto de cromo.

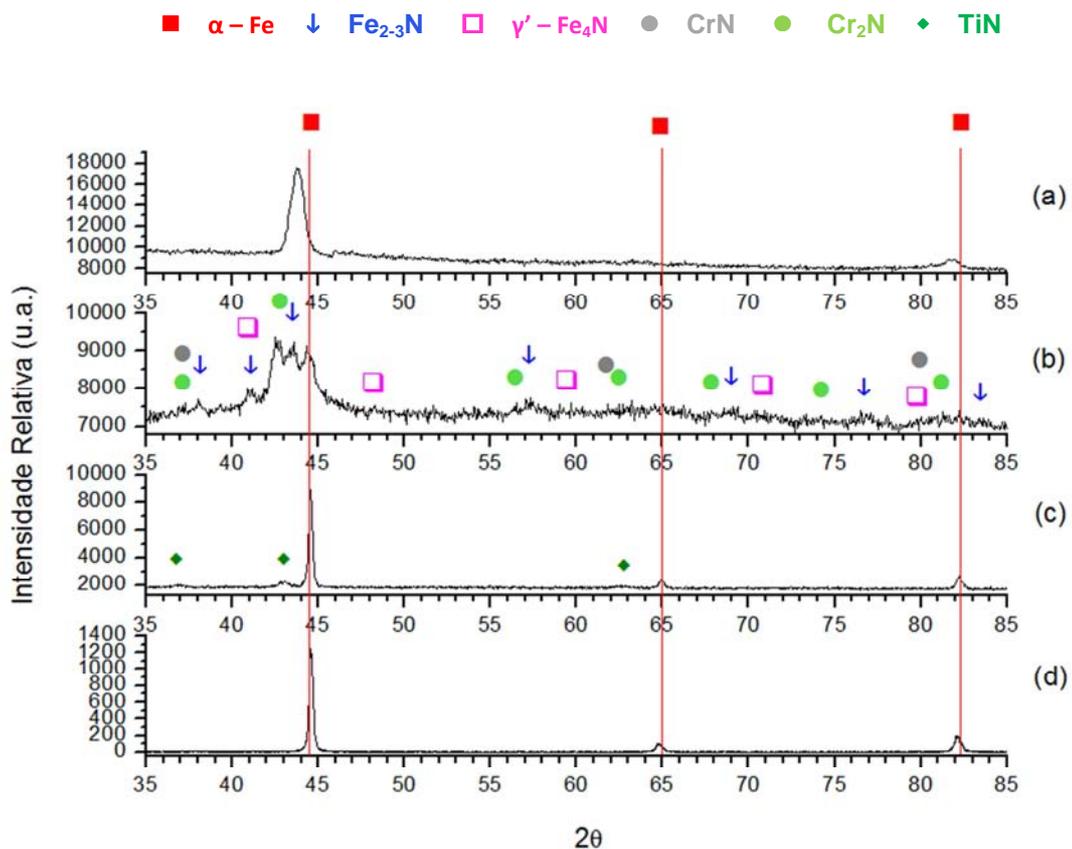
Figura 29 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 5° obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma na atmosfera de plasma com 80% N_2 + 20% H_2 : (a) 8N2H-P200-T2, (b) 8N2H-P200-T2-S, (c) 8N2H-P60-T2, (d) 8N2H-P130-T12 e (e) sem tratamento.



Na figura 30 é apresentado o difratograma de raios-X com ângulo de incidência rasante de 5° obtidos para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma em gaiola catódica de Ti com atmosfera de plasma composta por 20% N_2 + 80% H_2 . Para a amostra tratada em baixa pressão, 60 Pa, identificou-se três picos que caracterizam o nitreto de titânio e os picos correspondentes à fase α -Fe, original do aço AISI 410. Para as amostras tratadas em maior pressão, observou-se que houveram alterações microestruturais decorrentes da difusão do nitrogênio caracterizados pelo deslocamento e

alargamentos dos picos das fases α -Fe para um ângulo de difração inferior, além da precipitação das fases nitretos de ferro, Fe_{2-3}N e Fe_4N , e nitretos de cromo para a amostra tratada em potencial catódico

Figura 30 – Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 5° obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 antes e após o tratamento superficial a plasma na atmosfera de plasma com 20% N_2 + 80% H_2 : (a) 2N8H-P200-T2, (b) 2N8H-P200-T2-S, (c) 2N8H-P60-T2 e (d) sem tratamento.



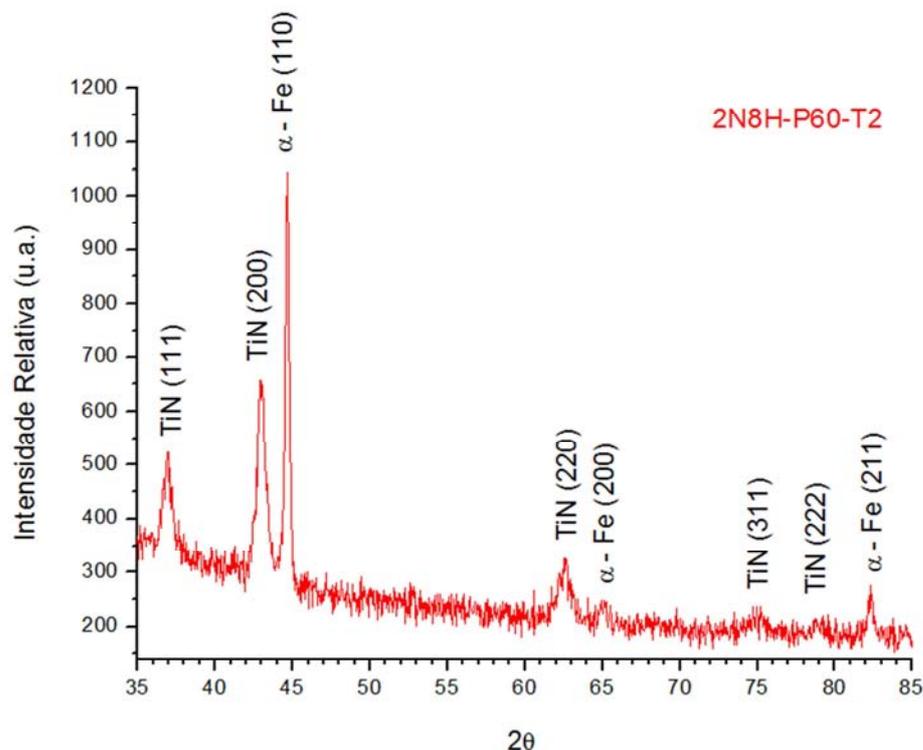
Comparando os difratogramas das amostras tratadas na pressão de trabalho de 200 Pa, independente da atmosfera de plasma e do potencial, com o difratograma da amostra sem tratamento a plasma é visível que ocorrem deslocamentos e alargamentos dos picos das fases α -Fe para um ângulo de difração inferior, sendo estas características determinantes para considerar a formação de martensita expandida (α_N) pelo nitrogênio, ou seja, a supersaturação no elemento intersticial nitrogênio. A formação da martensita expandida ainda não é muito discutida na literatura. Verifica-se, ainda, que os picos correspondentes à fase α -Fe

são mais acentuados para as amostras tratadas em potencial flutuante quando comparada as amostras tratadas em potencial catódico.

Com relação à precipitação de nitretos de cromo nas amostras tratadas em potencial catódico na pressão de 200 Pa, independente da atmosfera de plasma, está associada ao fato de que, por estar sendo submetida a um potencial catódico, a amostra foi tratada a um temperatura local superior a das outras amostras.

Conforme observado anteriormente foi possível identificar picos referentes à fase de TiN na amostra tratada em atmosfera de plasma com 20% N₂ + 80% H₂, pressão de 60 Pa por 2 horas. Sendo assim, na figura 31 é apresentado o difratograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 0,5° para o filme depositado, com o intuito de obter maiores informações do mesmo.

Figura 31 – Difratograma de raios X com ângulo de incidência rasante em 0,5° obtido para o filme depositado na atmosfera de plasma com 20% N₂ + 80% H₂, pressão de 60 Pa por 2 horas.



A análise por difração de raios X com ângulo de incidência rasante em 0,5° mostrou que a principal fase encontrada para a amostra 2N8H-P60-T2, além da fase α-Fe (ferrita), foi a fase de TiN (nitreto de titânio). As posições dos picos de TiN estão bem correlacionadas com a carta de referência PDF 87-0632.

4.2.6 Análise de microdureza

As figuras 32 e 33 apresentam a variação de microdureza superficial obtida para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410, antes e após o tratamento superficial a plasma em gaiola de Ti, nas diferentes condições estudadas. Verifica-se que, independente da atmosfera de plasma, a microdureza superficial para as amostras tratadas na pressão de 200 Pa foi elevada com relação à microdureza das amostras sem tratamento a plasma. Observa-se ainda que nas amostras tratadas a baixa pressão, 60 e 130 Pa, não houveram alterações consideráveis da microdureza superficial, devido a pequena espessura do filme. Para amostra 2N8H-P200-T2-S, tratada na atmosfera de plasma com maior concentração de hidrogênio e em potencial catódico, verificou-se que o potencial de endurecimento foi superior, atingindo valores próximos de 1220 HV.

Figura 32 – Microdureza superficial antes e após o tratamento superficial a plasma para as amostras tratadas na atmosfera de plasma com 80% N₂ + 20% H₂: (a) 8N2H-P200-T2, (b) 8N2H-P200-T2-S, (c) 8N2H-P130-T12, (d) 8N2H-P60-T2 e (e) sem tratamento.

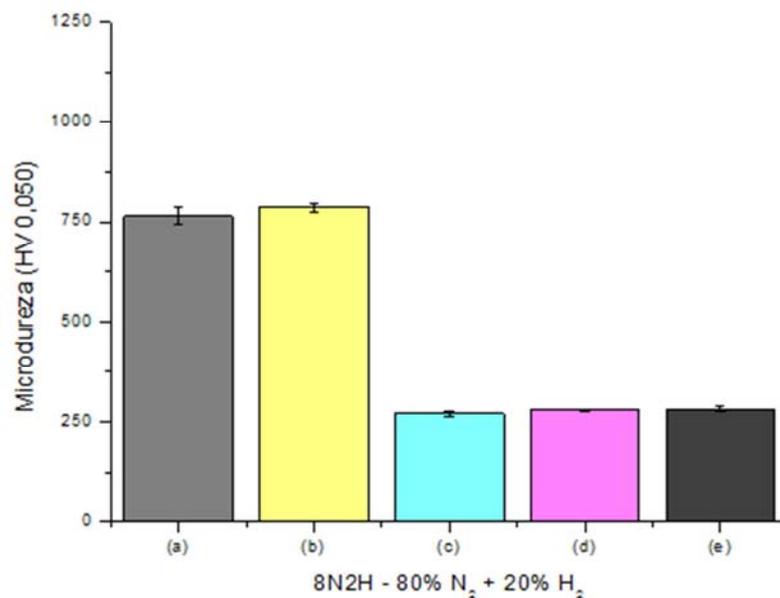
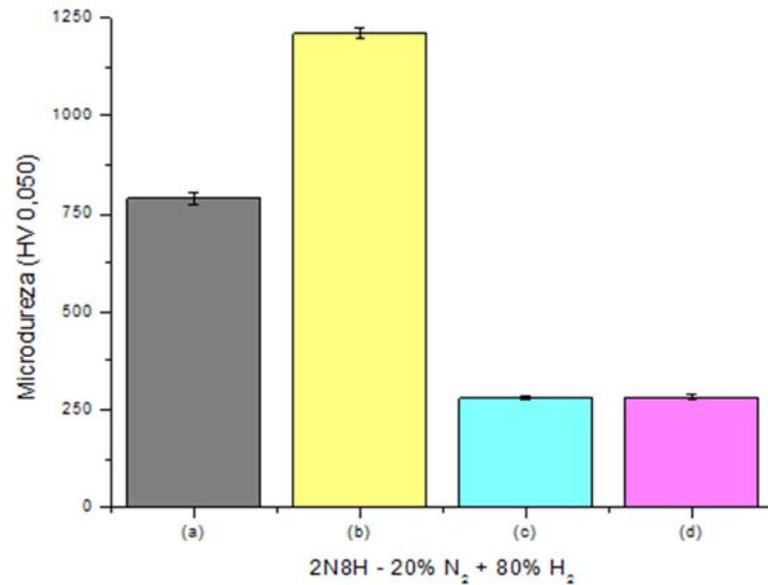


Figura 33 – Microdureza superficial antes e após o tratamento superficial a plasma para as amostras tratadas na atmosfera de plasma com 20% N₂ + 80% H₂: (a) 2N8H-P200-T2, (b) 2N8H-P200-T2-S, (c) 2N8H-P60-T2 e (d) sem tratamento.



Em conformidade com os resultados obtidos análise por difração de raios X, nas amostras tratadas em maior pressão, 200 Pa, a dureza da superfície foi elevada devido à formação de nitretos de ferro e martensita expandida.

4.2.7 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A tabela 4 mostra os valores para os parâmetros de rugosidade Ra, Rz, Rp e Rv obtidos antes e após o tratamento superficial a plasma em gaiola catódica de Ti, nas diferentes condições estudadas.

Tabela 4 – Valores obtidos para os parâmetros de rugosidade antes e após o tratamento superficial a plasma.

	Ra (nm)	Rz (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
Sem Tratamento	1,17	26,79	13,61	13,19
8N2H – 80% N₂ + 20% H₂				
8N2H-P200-T2	4,79	54,39	28,64	25,75
8N2H-P200-T2-S	16,75	145,23	94,23	50,99
8N2H-P130-T12	2,41	30,02	15,10	14,92
8N2H-P60-T2	1,98	25,38	14,31	11,07
2N8H – 20% N₂ + 80% H₂				
2N8H -P200-T2	4,19	52,20	34,58	17,62
2N8H -P200-T2-S	12,83	119,82	66,53	53,29
2N8H-P60-T2	3,64	40,42	22,83	17,59

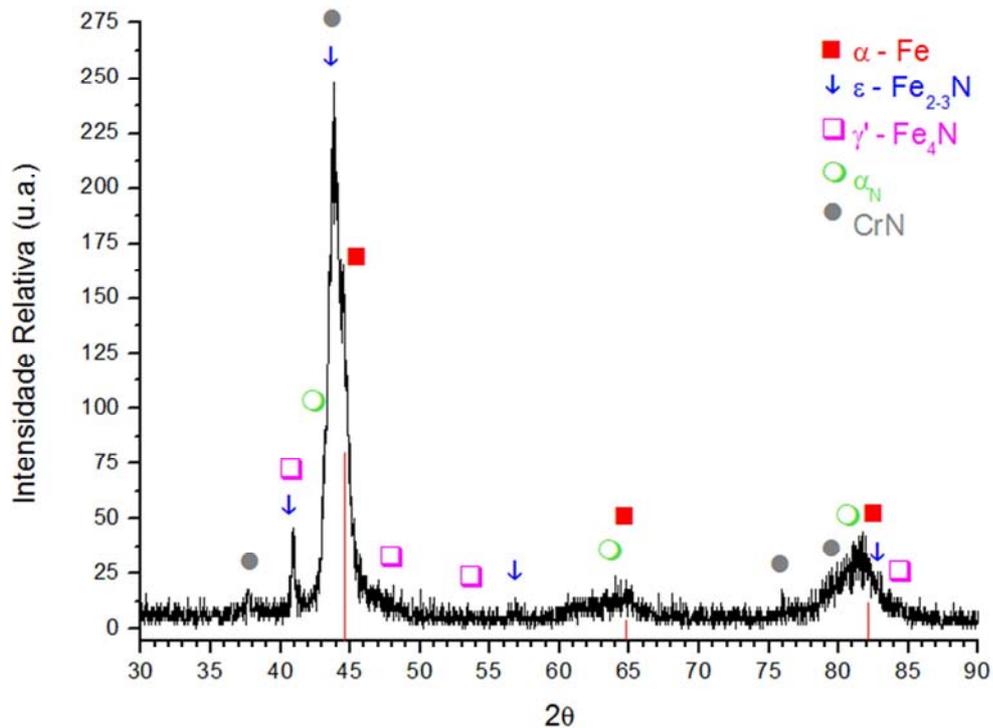
De acordo com os resultados da rugosidade superficial pode-se observar que após o tratamento a plasma todas as amostras apresentaram rugosidade superficial superiores a da amostra sem tratamento, sendo que para as amostras tratadas em potencial catódico, 8N2H-P200-T2-S e 2N8H-P200-T2-S, os valores da rugosidade superficial foram superiores a das amostras tratadas em potencial flutuante, devido ao fato que as amostras tratadas em potencial catódico sofreram bombardeamento direto das espécies do plasma.

4.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DUPLEX EM DUAS ETAPAS

4.3.1 Nitretação a plasma por gaiola catódica

Na figura 34 é mostrado o difratograma de raios X com incidência θ - 2θ , obtido para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretados a plasma por gaiola catódica (NGC-8N2H-P200-T12). Observa-se que para a amostra nitretada houve a precipitação de nitretos de ferro, γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, nitreto de cromo e a formação da martensita expandida, caracterizada pelo deslocamento e alargamento dos picos da fase α -Fe.

Figura 34 – Difratograma de raios X, incidência θ - 2θ , obtido para as amostras do aço inoxidável AISI 410 nitretados a plasma comparada a amostra sem tratamento.



A microdureza média superficial obtida após a nitretação foi $955,00 \pm 15,08$ HV.

4.3.2 Deposição a plasma por gaiola catódica

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia do filme de nitreto de titânio (TiN) depositado nas amostras sem tratamento a plasma (2N8H-P60-T2) e previamente nitretadas (TD2-2N8H-P60-T2), caracterizando neste último caso o tratamento superficial duplex em duas etapas. As micrografias obtidas por MEV para as amostras revestidas são mostradas nas figuras 35 e 36.

Figura 35 – Micrografia obtida por MEV o filme de TiN depositado no substrato sem tratamento a plasma, 2N8H-P60-T2.

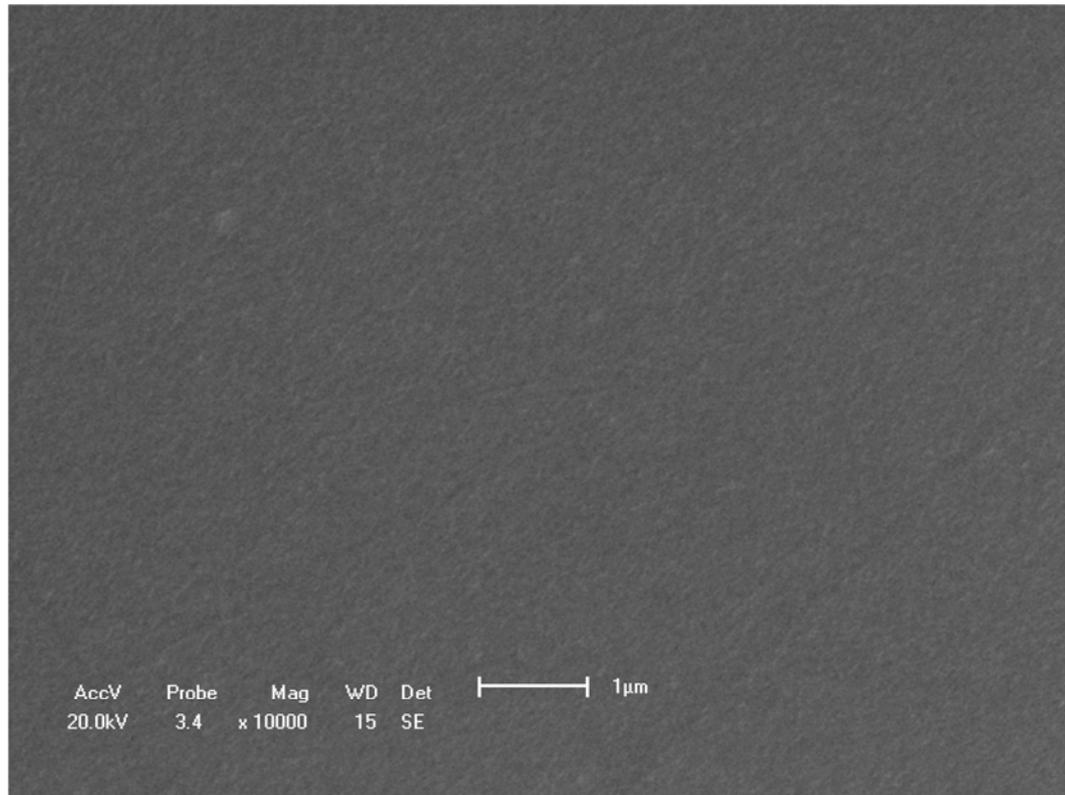
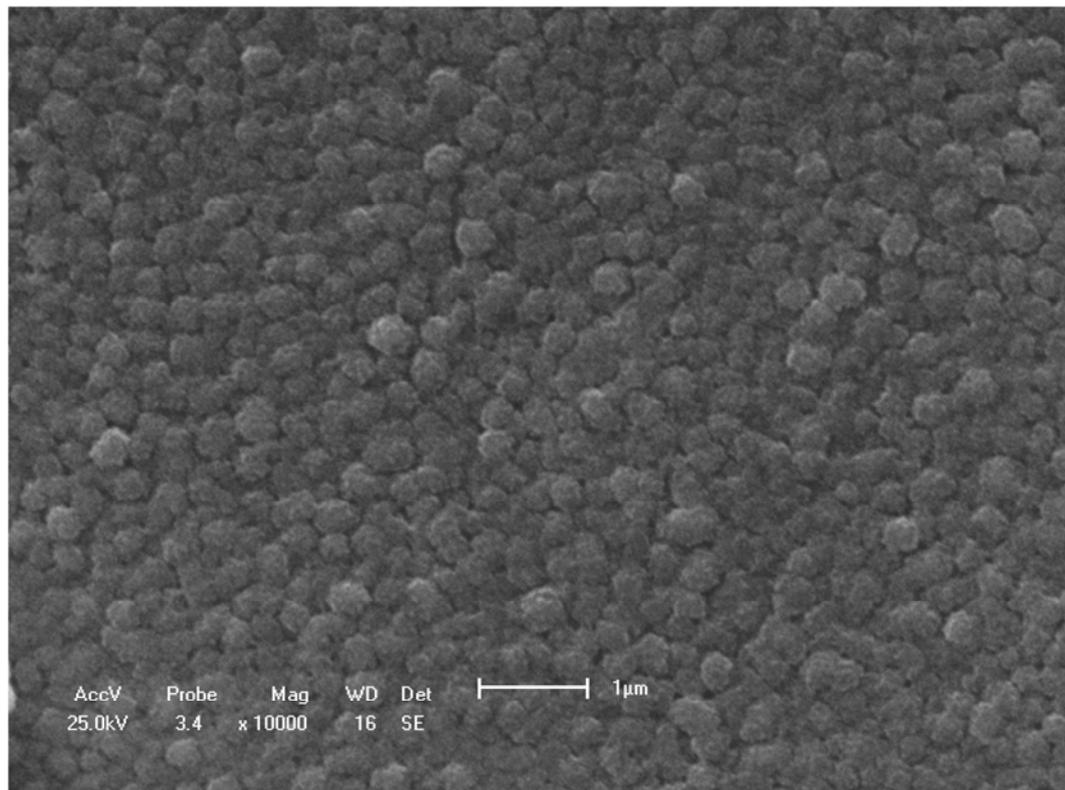


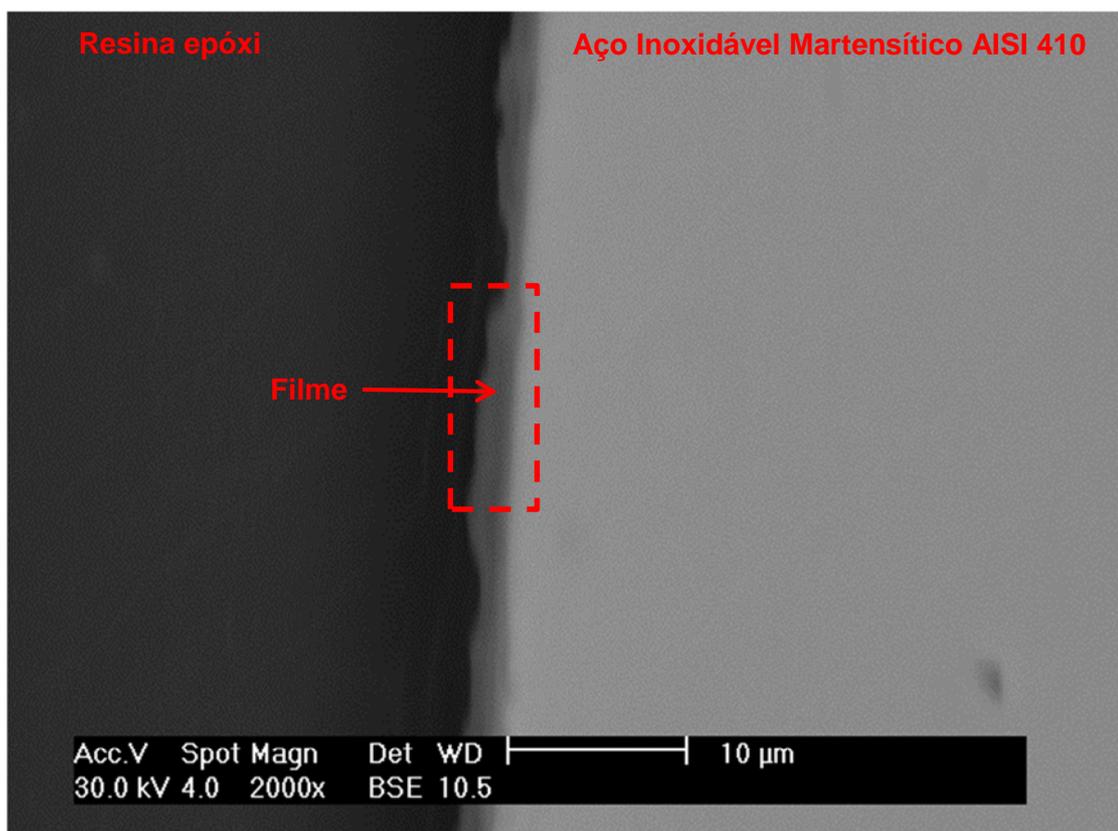
Figura 36 – Micrografia obtida por MEV o filme de TiN depositado no substrato previamente nitretado, TD2-2N8H-P60-T2.



Comparando as micrografias observa-se que o filme de TiN depositado na amostra sem tratamento a plasma (2N8H-P60-T2) apresentou tamanho de partículas menores quando comparado ao filme depositado na amostra previamente nitretada (TD2-2N8H-P60-T2). Para essa última, as partículas possuíam um diâmetro médio em torno de 350 nm, resultante provavelmente da primeira etapa, ou seja, do tratamento de nitretação.

A figura 37 mostra a micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra TD2-2N8H-P60-T2, com o intuito de observar a espessura do revestimento. A espessura média do revestimento foi $1,68 \pm 0,35 \mu\text{m}$.

Figura 37 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da amostra TD2-2N8H-P60-T2.

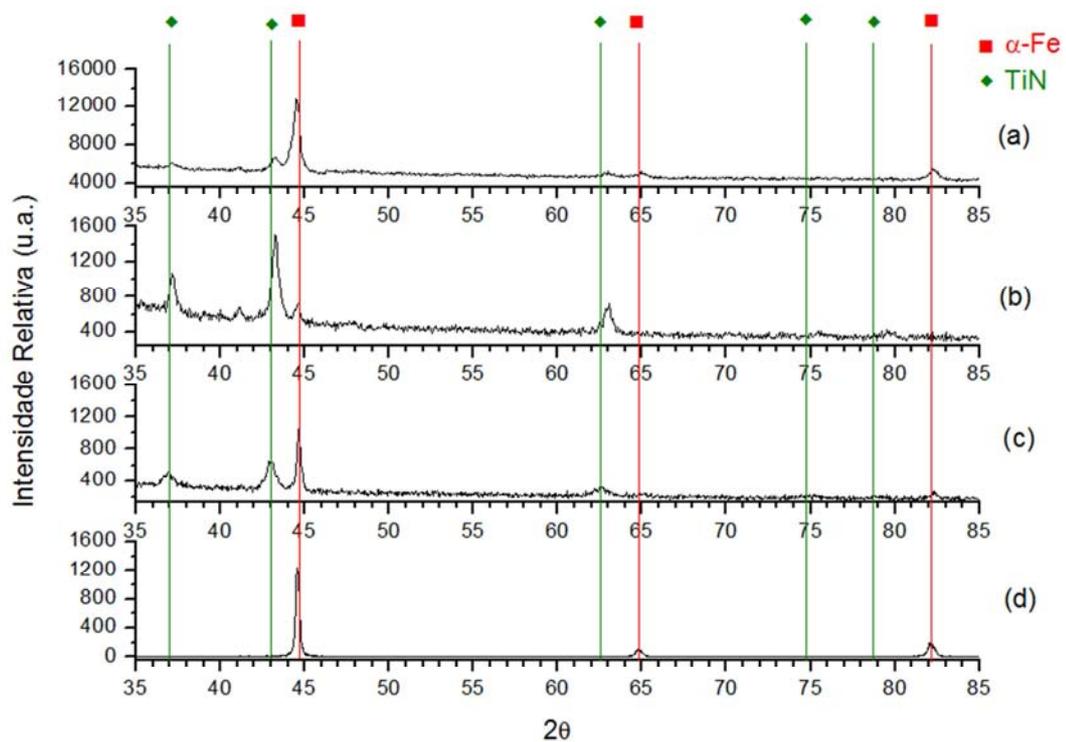


4.3.2.2 Difração de Raios X com Incidência Rasante (GIXRD)

O difratograma de raios X obtido para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 revestidas com o filme de TiN é mostrado na figura 38. A partir desse difratograma, observou-se que para o tratamento superficial duplex em duas

etapas, também, foi possível detectar as fases de nitreto de titânio na superfície da amostra além da fase de α -Fe, característico do aço AISI 410. Há um deslocamento nos picos para direita em relação à carta de referência que pode ser atribuído à presença de tensões residuais decorrentes do tratamento prévio de nitretação. Nota-se também que, com a análise de difração de raios X com ângulo de incidência rasante em 5° e $0,5^\circ$, não foi possível detectar as fases de nitretos de ferro presentes na camada intermediária entre o filme depositado e a superfície da amostra.

Figura 38 – Difrátograma de raios X com ângulo de incidência rasante obtido para os revestimentos de TiN: (a) TD2-2N8H-P60-T2, incidência rasante em 5° , (b) TD2-2N8H-P60-T2, incidência rasante em $0,5^\circ$, (c) 2N8H-P60-T2, incidência rasante em $0,5^\circ$ e (d) sem tratamento.



4.3.2.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A tabela 5 mostra os valores para os parâmetros de rugosidade R_a , R_z , R_p e R_v obtidos para a amostra sem tratamento a plasma, a nitretada a plasma por gaiola catódica (NGC-8N2H-P200-T12), para o filme de TiN depositado no substrato do aço sem tratamento a plasma (2N8H-P60-T2) e para a amostra que foi realizada o

tratamento superficial duplex em duas etapas, ou seja, a amostra previamente nitretada na qual foi depositado o filme de TiN (TD2-2N8H-P60-T2).

Tabela 5 – Valores obtidos para os parâmetros de rugosidade das amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 sem tratamento a plasma e tratadas a plasma.

	Ra (nm)	Rz (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
Sem Tratamento	1,17	26,79	13,61	13,19
NGC-8N2H-P200-T12	34,71	300,56	154,93	145,63
2N8H-P60-T2	3,64	40,42	22,83	17,59
TD2-2N8H-P60-T2	19,66	181,57	106,29	75,28

Analisando os valores da rugosidade superficial pode-se concluir que o tratamento prévio de nitretação favoreceu ao aumento de rugosidade para a amostra TD2-2N8H-P60-T2, considerando que o filme de TiN depositado na amostra sem tratamento a plasma apresentou rugosidade baixa e com valores próximos ao da amostra sem tratamento.

As figuras 39, 40 e 41 mostram as imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA) para as amostras 2N8H-P60-T2, NGC-8N2H-P200-T12 e TD2-2N8H-P60-T2.

Figura 39 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial duplex híbrido na atmosfera de plasma de 20% N₂ + 80% H₂ e pressão de trabalho de 60 Pa. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

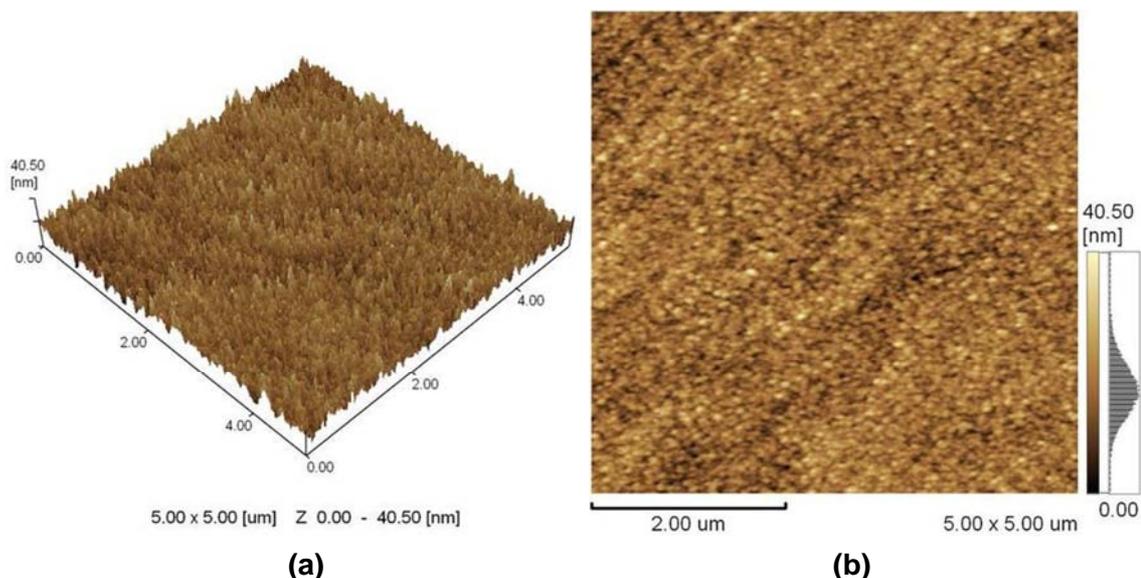


Figura 40 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento nitretação a plasma por gaiola catódica, NGC-8N2H-P200-T12. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

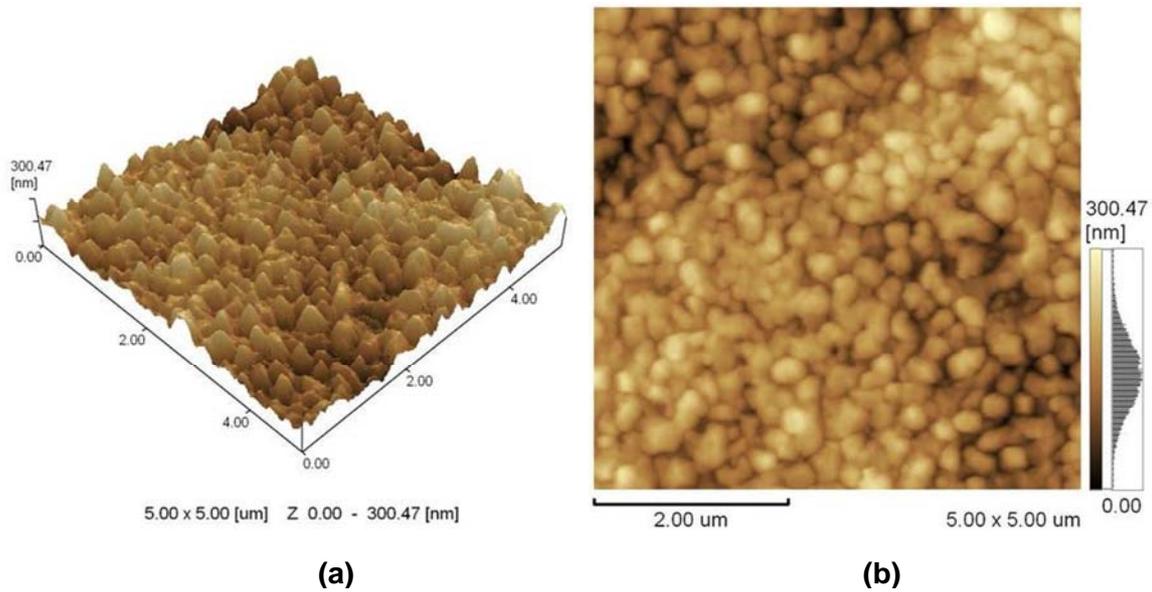
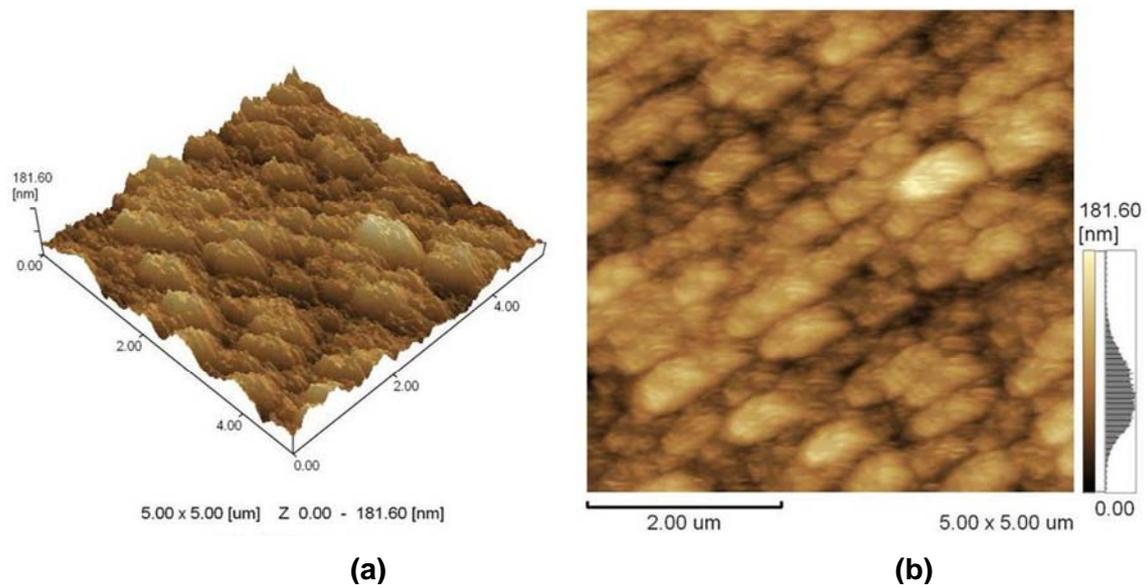


Figura 41 – Imagem topográfica obtida por MFA da superfície do aço inoxidável AISI 410 após o tratamento superficial duplex em duas etapas, TD2-2N8H-P60-T2. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.



Ao comparar as imagens das figuras 39, 40 e 41 notou-se que o aumento da rugosidade para a amostra TD2-2N8H-P60-T2, quando comparada à amostra 2N8H-P60-T2, está associado aos maiores tamanhos das partículas e ao tratamento prévio de nitretação.

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

Considerando a proposição do estudo para avaliar a viabilidade técnica do processo de deposição e nitretação a plasma por gaiola catódica na obtenção de superfícies duplex em aço inoxidável martensítico AISI 410, sem tratamento a plasma e previamente nitretados, pode-se concluir que:

- Não foi possível obter, simultaneamente, o revestimento de TiN e a camada de nitreto de ferro sobre a superfície da amostra através do tratamento superficial duplex híbrido, sendo comprovado pela análise de DRX e de microdureza.
- Com o tratamento superficial duplex híbrido foi possível obter filmes de TiN nas amostras tratadas em atmosfera de plasma contendo maior concentração de hidrogênio, 20% N₂ + 80% H₂, e em baixa pressão, 60 Pa, comprovado pela análise de difração de raios X.
- A análise química semi-quantitativa obtida por EDS, após o tratamento superficial duplex híbrido, confirmou a presença de titânio no filme superficial das amostras tratadas em baixas pressões de trabalho, 60 e 130 Pa, e independente da atmosfera de plasma.
- A atmosfera de plasma e a pressão de trabalho influenciam no processo de deposição de filmes finos por gaiola catódica.
- Foi possível constatar, através de difração de raios X, a formação da martensita expandida para as amostras tratadas em potencial flutuante, na pressão de 200 Pa e independente da atmosfera de plasma. Contudo, para as amostras tratadas em potencial catódico, na mesma pressão (200 Pa), além da martensita expandida, houve a precipitação de nitretos de ferro (Fe₂₋₃N e Fe₄N) e nitretos de cromo (CrN). Não identificando, nestas condições, a precipitação da fase de TiN.

- Para tratamento superficial duplex em duas etapas foi possível concluir que o tratamento prévio de nitretação favoreceu ao aumento da rugosidade superficial e ao crescimento de partículas.

Referências

REFERÊNCIAS

ALVES JR, C. **Nitreção a Plasma Fundamentos e Aplicações**. Natal: 2001

ALVES JR, C.; DA SILVA, E. F.; MARTINELLI, A. E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 1, p. 1-5, 2001.

ALVES JR, C. et al. Use of cathodic cage in plasma nitiding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2450-2454, 2006.

ARAUJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. 98f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ARAUJO, F. O. et al. Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 149-152, 2008.

BAEK, W. S. et al. Formation mechanism of a black layer between TiN and ion-nitrided steel treated in a duplex process. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1-2, p. 174-178, 2003.

BAGGIO-SCHEID, V. H.; ABDALLA, A. J.; DE VASCONCELOS, G. Effect of heating post-treatment on nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4058-4061, 2006.

BARBOSA, J. C. P. **Análise por meio de espectroscopia de emissão óptica das espécies ativas em nitreção iônica e gaiola catódica**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BARBOSA, J. C. P. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do Titânio**. 2011. 142 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BRAGA, D.; DIAS, J. P.; CAVALEIRO, A. Duplex treatment: W–Ti–N sputtered coatings on pre-nitrided low and high alloy steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 4861-4869, 2006.

BRAZ, D. C. **Tratamento termoquímico do titânio auxiliado por plasma de Ar-N₂-O₂**. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado). Pro Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: John & Sons 1980.

CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Principles of Plasma Processing**. Los Angeles: Plenum/Kluwer Publishers 2002.

CORENGIA, P. et al. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 1, p. 63-69, 2004.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 267-277, 2000.

DAUDT, N. F. et al. Estudo da viabilidade da técnica de plasma em descarga de gaiola catódica para obtenção de filmes de TiN para revestimentos biocompatíveis. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, 2011.

DAUDT, N. F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012. 122f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DINGREMONT, N. et al. Optimization of duplex coatings built from nitriding and ion plating with continuous and discontinuous operation for construction and hot working steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 72, n. 3, p. 163-168, 1995.

FRANCO JR, A. R.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Utilização da nitretação sob plasma como pré-tratamento ao revestimento TiN-PVD na geração de

superfícies duplex no aço AISI H13. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, n. 3, p. 179-185, 2009.

GALLO, S. C.; DONG, H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding. **Vacuum**, v. 84, n. 2, p. 321-325, 2009.

GEORGES, J. TC Plasma nitriding. **Heat treatment of metals**, v. 28, n. 2, p. 33-37, 2001.

GRÜN, R. Combination of different plasma assisted processes with pulsed d.c.: cleaning, nitriding and hardcoatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 74–75, Part 1, p. 598-603, 1995.

JACQUES, R. C., REGULY, A. Caracterização de amostras de H13 nitretadas a baixas pressões com diferentes misturas gasosas. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 6, n.4, p. 201-205, 2012.

LEE, S. Y.; KIM, S. D.; HONG, Y. S. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1–3, p. 266-271, 2005.

LI, C.X.; BELL, T.; DONG, H., A study of active screen plasma nitriding. **Surface Engineering**, v. 18, n. 3, p. 174 – 181, 2002.

LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1–4, p. 308-314, 2003

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science** , v. 46, n. 6 , p. 1527 – 1547, 2004.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 8, p. 2036-2049, 2006.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharge and materials processing**: John Willey and Sons, Inc. 1994.

LISCANO, S. et al. Corrosion performance of duplex treatments based on plasma nitriding and PAPVD TiAlN coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4419-4423, 2006.

MA, L.W. et al. Deformation mechanisms operating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrates. **Surface and Coating Technology**, v. 192, n.1 p. 11-18, 2005.

MARCHEV, K.; COOPER, C. V.; GIESSEN, B. C. Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, n. 3, p. 229-233, 1998.

NISHIMOTO, A. et al. Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, 2012.

OCHOA, D. M. L. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. 2007. 176f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PIERSON, H. CVD/PVD coatings. **Metals Handbook: Corrosion**, 9 ed., v. 13, ASM International, Metals Park, Ohio, p. 456-458, 1987.

PINEDO, C. E. **Decomposição isotérmica da austenita em um aço inoxidável martensítico AISI 410**. 1990. 133f. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade federal de São Paulo, São Paulo.

PINEDO, C. E. Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas. **Metalurgia e Materiais**, v. 60, n. 543, p. 162-164, 2004.

POIRIER, L.; CORRE, Y.; LEBRUN, J.P. Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance. **Surface Engineering**, v. 18, n. 6, p. 439–442, 2002.

RIBEIRO, K. J. B. **Nitreção em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte**. 2007. 92f.

Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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**, v. 174-175, p. 1201-1205, 2003.

SA, J. C. **Modificação de superfícies de titânio por plasma para uso odontológico**. 2009. 100f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SANTOS, H. W. L. **Síntese de nanopartículas metálicas por deposição física de vapor em líquidos iônicos e óleos vegetais**. 2011. 123f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N_2/H_2) on the nitride layers properties. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 2048-2053, 2012.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. 2006. 78f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. 2007. 168f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUSA, R. S. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma**. 2005. 105f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TAVARES, C. J. M. **Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo**. 2002. 198f. Tese (Doutorado). Universidade do Minho, Portugal.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Inc., Springer, 2004.

YASUMARU, N.. Low temperature ion nitriding of austenitic stainless steels. **Materials Transactions, JIM (Japan Institute of Materials)**, v. 39, n. 10, p. 1046–1052, 1998.

YAZDANI, A. et al. A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels. **Vacuum**, v. 86, n. 2, p. 131-139, 2011.