



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA,**  
**INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**  
**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
*SCRIPTO SENSU*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**EFEITO DO HIDROGÊNIO E MECANISMOS NA PÓS –**  
**OXIDAÇÃO POR PLASMA PULSADO DE LIGAS FERROSAS**  
**NITRETADAS**

**Ane Cheila Rovani**

Caxias do Sul

2010

ANE CHEILA ROVANI

**EFEITO DO HIDROGÊNIO E MECANISMOS NA PÓS – OXIDAÇÃO  
POR PLASMA PULSADO DE LIGAS FERROSAS NITRETADAS**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, agosto de 2010

---

**Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).**

**Ane Cheila Rovani**

**EFEITO DO HIDROGÊNIO E MECANISMOS NA PÓS – OXIDAÇÃO POR  
PLASMA PULSADO DE LIGAS FERROSAS NITRETADAS**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no curso de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli  
Universidade Federal de Santa Maria

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Rodrigo L.O. Basso  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa  
Orientador  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Materiais  
Universidade de Caxias do Sul

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter mostrado o caminho certo e ter aberto esta oportunidade de realizar o mestrado.

Agradeço imensamente e incondicionalmente aos meus pais Santino e Maria e ao meu irmão Alexandre por terem me guiado e sempre me apoiado na jornada em busca do conhecimento. Por terem acreditado em mim, e por estarem sempre ao meu lado, mesmo em jornadas difíceis.

Agradeço ao prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa pela paciência, apoio, orientação, pela valiosa contribuição para meu crescimento profissional, e por ter me dado a oportunidade de compartilhar de seu conhecimento científico ao realizar este trabalho.

Agradeço ao Leandro pelo amor, compreensão, apoio, carinho e por ter dividido comigo momentos importantes e que apesar da distância sempre está presente.

Agradeço a todos os colegas do LESTT pela amizade e carinho, em especial, Daiane, Gilmara, Cristiane e Jalma, onde juntas iniciamos uma valiosa jornada de trabalho e estudos, formando um círculo de amizade e companheirismo.

Agradeço também aos alunos de Iniciação Científica, por terem compartilhado no desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, agradecimentos são inúmeros, pois várias pessoas fizeram parte desta conquista. Agradeço a todos pelo carinho e por terem acreditado no meu potencial.

*“Não existem erros, apenas lições. O crescimento é um processo de tentativa e erro: experimentação. As experiências que não deram certo fazem parte do processo, assim como as bem-sucedidas. As respostas estão dentro de você. Tudo o que tens a fazer é analisar, ouvir e acreditar.”*

## Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo do efeito do hidrogênio, a influência da temperatura e do tempo no processo de pós-oxidação por plasma pulsado na liga ferrosa AISI 1045 previamente nitretada a plasma. O estudo das fases cristalinas presentes no sistema foi realizado pela técnica de difração de raios X (DRX). O método de refinamento por Rietveld foi utilizado para quantificar o conteúdo de fases presentes. A estrutura eletrônica da superfície oxidada foi estudada por espectroscopia de fotoelétron induzidos por raios X (XPS). A morfologia e espessura da camada do óxido foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). As propriedades mecânicas foram estudadas mediante ensaios de nanoindentação. Ensaios de névoa salina foram executados com o intuito de estudar a resistência à corrosão acelerada do sistema tratado. O hidrogênio controla a formação das fases oxidadas (hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)). Uma concentração de 25% de H<sub>2</sub> na mistura gasosa oxidante proporciona uma camada de óxido livre de hematita. Por um lado, a espessura do óxido segue um comportamento exponencial tipo Arrhenius em função da temperatura de tratamento típico de um processo termicamente induzido, com uma energia de ativação de 68±5 kJ/mol. Por outro lado, a espessura de óxido segue um comportamento tipo-parabólico com o tempo de tratamento típico de um processo de reação-difusão. Baixas temperaturas e curtos tempos de processo proporcionam camadas de óxidos mais homogêneas, compactas e com maior dureza. Os ensaios de corrosão mostraram que superfícies sem estruturas globulares, mais compactas e com poros fechados possuem uma maior resistência à corrosão, porém ainda não atende a especificação mínima para possível substituição do cromo duro em ligas ferrosas.

## Abstract

This work shows the hydrogen effect and the influence of processing temperature and time in the post-oxidation treatment by pulsed plasma on nitrided AISI 1045 ferrous alloy. The crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The Rietveld refinement method was used in order to quantify the present phases in the system. The electronic structure of the oxide layer was studied by X-ray photoemission electron spectroscopy (XPS). The morphology and oxide layer thickness were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The mechanical properties were studied by nanoindentation tests. In an effort to know the corrosion resistance of our systems, salt spray tests were executed. Hydrogen controls the formation of oxide phases (hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)). A 25 % H<sub>2</sub> concentration in the oxidation gas mixture leads to obtain a hematite-free oxide layer. On one hand, the oxide layer thickness follows an exponential Arrhenius-like behavior with processing temperature which is characteristic of a thermally induced-process with activation energy of 68±5kJ/mol. On the other hand, the oxide layer thickness follows a parabolic-like behavior with processing time which is characteristic of the reaction-diffusion process. Lower temperatures and shorter times of processing render more homogenous and compacts oxide layers with higher hardness. Although, corrosion tests show that surfaces without globular structures, more compacts and with closed-pores have higher corrosion resistances, our system does not attend the minimal specification in order to substitute hard chromium in ferrous alloys.

## Sumário

<b>CAPÍTULO I</b> .....	15
INTRODUÇÃO.....	15
<b>CAPÍTULO II</b> .....	19
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma.....	19
2.1.1 Nitretação a plasma.....	20
2.1.2 Oxidação a plasma .....	22
2.1.3 Processos dúplex de tipo difusivo.....	25
<b>CAPÍTULO III</b> .....	27
MÉTODOS E TÉCNICAS.....	27
3.1 Técnicas de caracterização.....	27
3.1.1 Difração de raios X (XRD).....	27
3.1.2 Análise pelo método de Rietveld .....	29
3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS).....	32
3.1.5 Nanodureza (Dureza).....	35
3.1.6 Microscopia de força atômica (AFM).....	37
3.1.7 Análise de Corrosão: ensaios de névoa salina ( <i>salt spray</i> ) .....	38
3.2 Métodos de preparação das amostras.....	40
3.2.1 Nitretação a plasma.....	40
3.2.2 Pós-oxidação a plasma.....	41
3.2.3 Preparação e caracterização da camada modificada .....	42
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	44
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1 Efeito do hidrogênio na pós-oxidação a plasma .....	44
4.1.1 Análise das fases cristalinas.....	44
4.1.2 Análise da camada modificada em seção transversal .....	48
4.1.3 Morfologia na superfície da camada oxidada.....	50
4.1.4 Propriedades mecânicas - Nanodureza.....	51
4.1.5 Análise dos estados de oxidação e das ligações químicas dos elementos.....	52



4.2 Influência da temperatura na pós-oxidação por plasma.....	55
4.2.1 Análise das fases cristalinas.....	55
4.2.2 Morfologia e espessura da camada oxidada.....	58
4.2.3 Propriedades mecânicas: nanodureza.....	61
4.3 Influência do tempo na pós-oxidação a plasma.....	63
4.3.1 Análise das fases cristalinas.....	63
4.3.2 Morfologia e espessura da camada oxidada.....	66
4.3.3 Propriedades mecânicas: nanodureza.....	68
4.4 Ensaio de corrosão acelerada.....	71
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>77</b>
CONCLUSÕES.....	77
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>79</b>
REFERÊNCIAS.....	79
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>82</b>
ANEXO I.....	82

## Lista de Figuras

- Figura 1** - Processo ilustrado esquematicamente (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica ..... [21]
- Figura 2** - Exemplos de materiais oxidados. .... [23]
- Figura 3** - Estrutura cristalina do óxido de magnetita. .... [24]
- Figura 4** - Estrutura cristalina do óxido de hematita ..... [25]
- Figura 5** - Representação geométrica da lei de Bragg..... [28]
- Figura 6** - Difração de raios X com incidência rasante ..... [29]
- Figura 7** - Imagem de MEV (modo SE) em seção transversal do aço AISI 1045 nitretado [32]
- Figura 8** - Ilustração do efeito fotoelétrico ..... [34]
- Figura 9** - Esquema do aparato experimental para XPS..... [34]
- Figura 10** - Representação esquemática de uma curva de carga e descarga ..... [36]
- Figura 11** - Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e interpretação gráfica da profundidade do contato..... [36]
- Figura 12** - Esquema experimental de uma medida de AFM.....[38]
- Figura 13** - Modelo de câmara utilizada para ensaios de névoa salina .....[39]
- Figura 14** - Equipamento de oxidação a plasma no LESTT da UCS.....[40]
- Figura 15** - Difratoogramas e a) ângulo normal e b) rasante a 2° com diferentes proporções de H<sub>2</sub> na pós-oxidação.....[45]
- Figura 16** - Razão da intensidade do pico que representa a fase pura de hematita (104) pela intensidade do pico que representa a fase pura de magnetita (100) em diferentes proporções de hidrogênio..... [46]
- Figura 17** - a) estrutura cristalina da hematita e b) estrutura cristalina da magnetita, mostrando os sítios tetraédricos e octaédricos..... [47]
- Figura 18** - Ajuste dos dados experimentais de difração de raios X pelo modelo de Rietveld das amostras realizadas variando a concentração de H<sub>2</sub> durante o processo de pós-oxidação ..... [48]
- Figura 19** - Microscopia eletrônica de varredura das amostras realizadas: a) aço somente nitretado, b) nitretado e pós-oxidado sem H<sub>2</sub>, c) nitretado e pós-oxidado com 5% de H<sub>2</sub>, d) nitretado e pós-oxidado com 15% de H<sub>2</sub>, e) nitretado e pós-oxidado com 20% de H<sub>2</sub> e f) nitretado e pós-oxidado com 25% de H<sub>2</sub>. .... [49]

<b>Figura 20</b> - Topografia por AFM da superfície das amostras com a) sem hidrogênio e b) 25% de hidrogênio .....	[51]
<b>Figura 21</b> - Características dos perfis das medidas de nanodureza em função da profundidade das amostras realizadas variando a concentração de hidrogênio durante o processo de oxidação 0% e 25% H <sub>2</sub> .....	[52]
<b>Figura 22</b> - Análise por XPS das amostras sem H <sub>2</sub> e com 20% de H <sub>2</sub> , energia de ligação do Fe2p <sub>3/2</sub> .....	[53]
<b>Figura 23</b> - Análise por XPS das amostras sem H <sub>2</sub> e com 20% de H <sub>2</sub> , energia de ligação do O1s.....	[53]
<b>Figura 24</b> - Difratomogramas a) em ângulo normal e b) rasante, variando a temperatura no processo de pós-oxidação. ....	[56]
<b>Figura 25</b> – Composição das fases presentes obtidas mediante o refinamento dos dados de difração de raios X pelo método de Rietveld variando a temperatura do processo de pós-oxidação .....	[57]
<b>Figura 26</b> - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE) das amostra realizadas variando a temperatura: a) 480°C, b) 495°C, c) 510°C, d) 530°C e d) 550°C .....	[59]
<b>Figura 27</b> - Evolução da espessura da camada de óxido em função da temperatura de pós-oxidação. ....	[60]
<b>Figura 28</b> - Ajuste da lei de Arrhenius da espessura da camada de óxido (em logaritmo neperiano), em diferentes temperaturas (inversa) do processo de pós-oxidação. A linha sólida é o ajuste para obter a energia de ativação.....	[60]
<b>Figura 29</b> - Medidas de nanodureza na profundidade de 1000nm variando a temperatura no processo de pós-oxidação.....	[61]
<b>Figura 30</b> - Características dos perfis das medidas de nanodureza em função da profundidade das amostra realizadas variando a temperatura durante o processo de oxidação: 480 e 550°C.. .....	[62]
<b>Figura 31</b> - Difratomogramas em a) ângulo normal e b) rasante a 2° variando o tempo durante o processo de pós-oxidação.....	[64]
<b>Figura 32</b> - Composição das feses presentes obtidas mediante o refinamento dos dados de difração de raios X pelo método de Rietveld variando o tempo de processo de pós-oxidação.....	[65]

<b>Figura 33</b> - Microscopia eletrônica de varredura das amostras, e seção transversal, realizadas variando o tempo durante o processo de oxidação: a) 45min, b) 90min, c) 120min, d) 150min e d) 180min.....	[66]
<b>Figura 34</b> - Evolução da espessura da camada de óxido variando o tempo de oxidação.....	[67]
<b>Figura 35</b> - Comparação entre o ajuste linear e quadrático aos pontos experimentais onde é considerada a raiz quadrada do tempo de ós-oxidação .	[68]
<b>Figura 36</b> - Medidas de nanodureza na profundidade de 1000nm das amostras variando o tempo durante o processo de oxidação.....	[69]
<b>Figura 37</b> - Perfis de nanodureza em função da profundidade das amostras realizadas em dois tempos característicos (45min e 180min) do processo de oxidação.....	[69]
<b>Figura 38</b> - Amostra a 550°C e 90min a) antes b) após 24h e c) após 48h de ensaio de corrosão. ....	[71]
<b>Figura 39</b> - Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 550°C – 90min a) antes do ensaio, b) c) e d) após 48h de ensaio de corrosão. ....	[72]
<b>Figura 40</b> - Amostra tratada a 480°C – 180min a) antes b), após 24h, c) após 48h, d) após 72h e e) após 96h de ensaio de corrosão. ....	[73]
<b>Figura 41</b> - Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 480°C e 180min a-b)antes do ensaio e c-d) após 96h de ensaios de corrosão.....	[74]
<b>Figura 42</b> - Amostra tratada a 480°C – 90min a) antes b), após 24h e c) após 48h de ensaio de corrosão.....	[75]
<b>Figura 43</b> - Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 480°C e 90min a-b) antes do ensaio,e c-d) após 24h de ensaio de corrosão.....	[75]

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma .....	[41]
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando a concentração de hidrogênio na mistura gasosa. ....	[41]
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando a temperatura .....	[41]
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando o tempo	[42]
<b>Tabela 5</b> – Composição química do aço carbono AISI 1045 .....	[42]
<b>Tabela 6</b> - Condições de ensaio de névoa salina utilizados para os testes de corrosão.....	[43]
<b>Tabela 7</b> – Reação de formação dos óxidos com suas respectivas energias livres de formação .....	[47]

## CAPÍTULO I

---

### Introdução

A crescente exigência das indústrias, principalmente a automobilística, na busca por materiais que possuam determinadas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas, tais como, elevada dureza, alta resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito, e ao mesmo tempo por processos que não sejam prejudiciais ao meio ambiente tem aumentado nos últimos anos [1-2]. Assim, motivam-se pesquisas de materiais ecologicamente corretos para serem submetidos a severas condições de trabalho e a ambientes agressivos.

Neste contexto, a correta seleção dos processos de tratamentos superficiais em peças torna-se um fator decisivo para a obtenção de materiais com propriedades específicas, tornando-os competitivos no mercado. As peças e ferramentas fabricadas a partir de ligas ferrosas estão sujeitas as ações deletérias da corrosão e do desgaste que não apenas reduzem a vida útil do produto, como também podem causar a falha catastrófica do mesmo, com danos proporcionais ao grau de responsabilidade de sua aplicação. Os tratamentos superficiais têm como característica proteger a superfície do material, formando uma barreira protetora proporcionando um aumento da resistência à corrosão e do desgaste, como também diminuir o atrito, podendo ainda agir ainda como auto-lubrificante [2-5].

Um dos processos bastante utilizados e difundidos na engenharia de superfícies que visa à proteção contra o desgaste e à corrosão é o processo de eletrodeposição do cromo duro. Porém é bem conhecida a agressão deste metal ao meio ambiente, pois em seu processamento há a formação de efluentes líquidos que gera o cromo hexavalente (VI), necessitando de um tratamento físico-químico antes do seu descarte. Assim, motivam-se novas pesquisas na busca por processos que sejam ecologicamente corretos e viáveis à substituição do processo de eletrodeposição do cromo duro, quando submetidos a severas e agressivas condições de trabalho.

Tratamentos duplex de nitretação ou carbonitretação e pós-oxidação a plasma são propostos como substitutos aos processos convencionais de oxidação e aos processos de eletrodeposição do cromo duro, devido a não liberação de gases tóxicos e pela qualidade e eficiência da técnica [6].

A nitretação a plasma é um processo bastante utilizado na área de engenharia de superfícies por plasma, devido à formação de uma camada nitretada que pode vir a conter as fases  $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$  e/ou  $\varepsilon$ -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , sendo que estas apresentam elevada dureza e melhoram efetivamente a resistência ao desgaste de uma grande variedade de ligas metálicas [2, 7]. Todavia, estas propriedades podem ser ainda diversificadas e melhoradas com o tratamento de pós-oxidação, onde uma fina camada compacta de óxido é formada sobre a camada nitretada, formando uma barreira de proteção contra a corrosão e conferindo um baixo coeficiente de atrito na superfície do material. A combinação de dureza e resistência ao desgaste obtida pela camada nitretada, com a resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito obtidos no processo de oxidação, proporcionam um alto desempenho em sistemas hidráulicos e mecânicos empregados na indústria automobilística [1, 7-8].

Embora, muitos estudos tem sido voltados para caracterizar o tratamento duplex de nitretação e pós-oxidação a plasma, este ainda não foi completamente entendido em termos de controlar a formação das fases de óxidos, como também a morfologia das camadas de óxidos em diferentes tipos de ligas ferrosas para obter uma camada compacta e espessa de 1 a 3  $\mu\text{m}$  [1, 3, 9-10].

A camada de óxido formada durante o processo de oxidação é determinada por duas fases, sendo a fase hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Estas fases formadas apresentam características individuais devido a sua composição química. A formação destas pode ser controlada pela composição da mistura gasosa, tempo e temperatura, possibilitando a formação de uma camada de óxido com propriedades desejadas [3, 7, 9, 11-13]. A presença

da fase hematita no material confere para o mesmo uma baixa resistência mecânica por ser uma fase mais porosa. Já a presença da fase magnetita confere ao material uma elevada estabilidade química, além de apresentar boa resistência à corrosão e um menor coeficiente de atrito [7, 9, 14-15].

Assim, buscam-se parâmetros de processos de pós-oxidação favoráveis para a formação apenas da fase magnetita na superfície do material. Além disso, há um grande número de trabalhos que relatam o processo de pós-oxidação a plasma com atmosfera de  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  com e sem adição de  $H_2$  ou Ar, onde a maioria deles não consegue obter uma camada de óxido compacta e sem a presença da fase hematita [1, 3, 9, 11, 16].

Por meio do controle da mistura gasosa é possível obter uma fase de óxido apenas com a presença da fase magnetita. Isto é possível devido à presença do hidrogênio na mistura durante o processo de pós-oxidação. O hidrogênio molecular na presença do plasma se dissocia, formando hidrogênio atômico, tendo este, propriedades redutoras com uma energia suficiente para a redução de alguns íons do óxido da fase hematita Fe (III) e formando a fase magnetita Fe (II e III) [17].

Para os aspectos cinéticos, energia de ativação e mecanismos possíveis para os processos de pós-oxidação, com a influência do tempo, estes não estão disponíveis de uma forma concreta na literatura. Como exemplo, o crescimento da camada de óxido foi proposta a seguir uma lei parabólica ( $t^{1/2}$ ), no entanto, os resultados publicados também podem seguir um comportamento linear [18].

A morfologia da camada de óxido e, conseqüentemente, sua resistência à corrosão, dependem fortemente do tempo de tratamento. Na verdade, tempos maiores de pós-oxidação degradam a camada do óxido por esfoliação em  $500^\circ C$  [9]. Além disso, o aumento da porosidade da camada de óxido é devido ao aumento da temperatura.



Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar um processo de pós-oxidação a plasma que gere uma camada oxidada livre de hematita em ligas ferrosas, mais especificamente no aço AISI 1045 previamente nitretado a plasma, e também um estudo detalhado da morfologia e dos mecanismos envolvidos como uma função do tempo e temperatura de tratamento. Este processo visa trazer alternativas aos revestimentos de cromo duro utilizados principalmente na indústria automobilística, para possíveis aplicações em molas e amortecedores a gás, bielas, eixos de transmissão e em materiais que exigem relativa alta dureza, resistência à corrosão e baixo atrito entre as peças [2]. É importante ressaltar que o foco principal deste trabalho não visa determinar um processo viável para os mecanismos de corrosão dos materiais, e sim o estudo da influência do hidrogênio e dos mecanismos que ocorrem durante o processo de pós-oxidação por plasma pulsado variando tempo e temperatura.

Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de: difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas presentes no material tratado; refinamento pelo método de Rietveld, para avaliar quantitativamente as fases cristalinas presentes no material; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a microestrutura e morfologia das amostras; espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) para identificar os estados de oxidação dos elementos químicos presentes na superfície do material; microscopia de força atômica (AFM) para avaliar a rugosidade e a morfologia na superfície material; ensaios de nanoindentação para avaliar a nanodureza superficial. Também foram realizados ensaios de corrosão com névoa salina (*salt spray*), para avaliar a resistência à corrosão do material tratado.

## CAPÍTULO II

---

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma

As técnicas assistidas por plasma oferecem as vantagens de obter resultados superiores aos convencionais devido a serem processos versáteis, reprodutíveis, não poluentes e que envolvem o uso de relativas baixas temperaturas durante o processo. Além disso, é possível um maior controle sobre a microestrutura do material tratado através do ajuste dos parâmetros de plasma, como por exemplo, a composição da atmosfera gasosa, a pressão, tensão e corrente [19-20]. Estes tratamentos são realizados em um processo catódico, caracterizado pelo bombardeamento de íons positivos. O material a ser tratado desempenha a função de um alvo, que normalmente serve como cátodo de uma descarga luminescente.

O termo “plasma” também referido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, átomos e moléculas [21]. Na média, um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos. Como exemplos de plasma pode-se citar: as estrelas (por exemplo, o Sol), a aurora Austral e Boreal, as lâmpadas fluorescentes e descargas atmosféricas (raios).

Atualmente existem inúmeras tecnologias para a geração de plasma em laboratório. Num plasma formado pela ionização de uma mistura gasosa de  $N_2-H_2$ , as reações mais freqüentes são aquelas determinadas pelas partículas individuais que interagem através de colisões elétrons-moléculas, podendo ser assim classificados que são descritas a seguir [22].

**Ionização:** Neste processo, as colisões entre elétrons e as moléculas do gás, causam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons.

Os dois elétrons produzidos pela colisão ionizante podem então ser acelerados pelo campo elétrico, adquirindo energia suficiente para provocar novas ionizações. A energia mínima necessária para que ocorra o processo de ionização é igual à energia para remover um elétron ligado ao átomo e é conhecida como potencial de ionização.

**Excitação:** Quando a energia de colisão do elétron com o átomo ou molécula for menor do que aquela necessária para ocorrer ionização, um elétron do átomo é transferido para um nível de energia elevado, tornando-o excitado.

**Relaxação ou Emissão:** Como os estados excitados destas espécies são instáveis, as moléculas tendem a retornar ao seu estado fundamental, através da transição dos elétrons para estados menos energéticos. Cada transição é acompanhada pela emissão de fótons de energia específica, com a mesma diferença de energia entre os níveis, produzindo uma luminescência característica. Através da análise espectroscópica desta luminescência é possível identificar e determinar a concentração de várias espécies no plasma.

**Recombinação:** Da mesma maneira que a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização e ocorre quando as espécies ionizadas colidem com uma superfície, liberando elétrons e neutralizando as espécies.

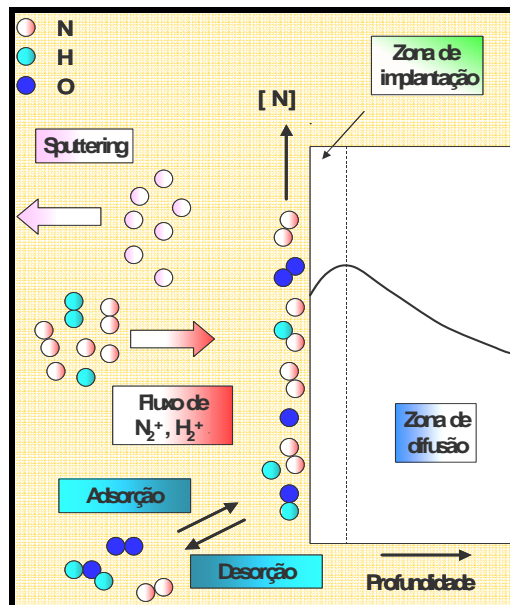
**Dissociação:** Neste processo, ocorre a ruptura de uma molécula, pela colisão com os elétrons no plasma. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de espécies neutras, excitadas ou ionizadas [23].

### 2.1.1 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é um processo utilizado para melhorar as propriedades tribológicas e mecânicas dos materiais, especialmente em ligas a base de ferro [24]. A nitretação a plasma consiste em um complexo mecanismo de difusão reativa conduzindo a

formação de compostos das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e/ou  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N na superfície do material [7, 16, 25-27].

O processo de nitretação a plasma é realizado em uma câmara de vácuo, onde é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo (porta-amostra) e o ânodo (carcaça) na presença de uma mistura gasosa, geralmente de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, em condições de pressão e temperatura específicas. Ocorre então a geração de uma descarga luminescente (*glow discharge*), denominada como plasma que recobre a superfície da peça. A energia proveniente deste bombardeamento iônico é suficiente para o aquecimento do material intensificando o processo de difusão do nitrogênio para o interior do material, formando uma camada de implantação e posterior difusão caracterizada pelos nitretos  $\alpha$ -Fe(N),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, como também precipitados de MeN (onde, Me = metais de transição que atuam como ligantes) [28-29]. A Fig.1 mostra esquematicamente (corte em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio sobre uma liga metálica [20].



**Figura1 – Processo ilustrando esquematicamente (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica.**

A nucleação dos nitretos é dependente da concentração do nitrogênio e da temperatura na superfície da amostra e por sua vez a concentração está relacionada com a distribuição espacial das espécies ativas, fluxo de gás e temperatura [30].

Durante o processo de nitretação a plasma os parâmetros de tratamento, como proporção da mistura gasosa, tensão, corrente, temperatura, tempo e pressão parcial dos gases podem ser facilmente controlados [15, 31-33]. Isso possibilita um maior controle sobre o crescimento e microestrutura da camada nitretada em relação à nitretação convencional [27].

A nitretação a plasma tem encontrado uma atenção crescente nas indústrias nos últimos anos, devido a uma série de vantagens tais como: menor temperatura de processo, menor tempo de tratamento, ausência de rejeitos poluentes, controle apurado da composição química e da camada nitretada, versatilidade de caracterização e mínima distorção das peças de trabalho comparada com as técnicas convencionais [2, 8, 20, 34-35].

### **2.1.2 Oxidação a plasma**

A oxidação é uma variação do tratamento termoquímico de nitretação a plasma em que ocorre a incorporação de oxigênio na superfície de materiais ferrosos e não ferrosos. O processo de oxidação a plasma proporciona para o material um baixo coeficiente de atrito, boa resistência à corrosão e alta estabilidade química [1-2, 8-9, 14, 16, 36].

O tratamento de pós-oxidação pode ser realizado por diferentes processos: térmicos, químicos, por banho de sais, a vapor, a gás ou a plasma [16, 37]. O processo a plasma é uma técnica versátil, pois permite realizar o processo de nitretação com posterior oxidação em um único equipamento. Outro fator importante que a diferencia dos outros processos é que há um maior controle de aplicação dos parâmetros de processo [1, 16, 36].

A combinação de algumas características obtidas pela nitretação a plasma, tais como, dureza e resistência ao desgaste, com as características obtidas pelo processo de pós-oxidação,

tais como, resistência a corrosão, baixo coeficiente de atrito e estabilidade química, conferem um melhor desempenho para o sistema hidráulico e mecânico de uma grande variedade de peças utilizadas na indústria automobilística [2, 11].

A camada formada geralmente consiste de duas fases, magnetita e hematita, sendo a primeira, um óxido com íons ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e ( $\text{Fe}^{3+}$ ), com boa estabilidade química, alta resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito [38]. A hematita é um óxido estável ( $\text{Fe}^{3+}$ ), com baixa resistência a corrosão por apresentar a superfície mais rugosa, além de ter baixa resistência mecânica [1, 35-36]. Por conseguinte, esta última fase deve ser evitada. Por um lado e segundo Alsaram, *et. al*, ensaios mecânicos de amostras que continham uma maior quantidade de magnetita, apresentaram uma dureza Vickers entre 500 – 530HV<sub>(0,025)</sub>, (4,9 – 5,19 GPa) enquanto que em amostras com maior quantidade de hematita a variação de dureza foi de 380 – 420HV<sub>(0,025)</sub>, (3,73 – 4,12 GPa). Isto mostra que a presença do óxido de magnetita confere ao material melhor resistência mecânica. Por outro lado o coeficiente de atrito também decresce quando o material passa por um processo de pós-oxidação. Se compararmos o coeficiente de atrito do material apresentando maior quantidade de hematita, este fica entre 0,3 – 0,32 e nas amostras com maior quantidade de magnetita (0,23 – 0,25). Assim, nota-se que com o tratamento de pós-oxidação, as propriedades tribológicas das ligas ferrosas também são melhoradas [3].

As condições dos parâmetros utilizados durante o processo de oxidação tais como, tempo, temperatura e proporção da mistura gasosa, podem formar a fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e/ou a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1-4, 8-9, 11-13, 18, 36, 38]. A Fig.2 mostra alguns exemplos de ligas ferrosas que passaram pelo processo de oxidação. Nota-se a presença de uma coloração escura na superfície dos materiais devido à presença do óxido na superfície dos mesmos.

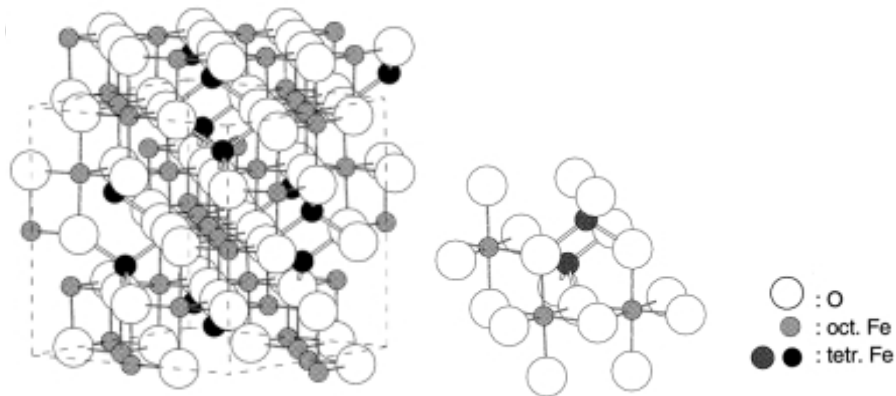


**Figura 2 – Exemplos de materiais oxidados.**

Nos últimos anos, a magnetita foi usada para produzir filmes resistentes ao desgaste e à corrosão devido à sua alta estabilidade química e ao seu baixo coeficiente de atrito, propriedades estas, não encontradas na hematita [3, 9, 11, 35].

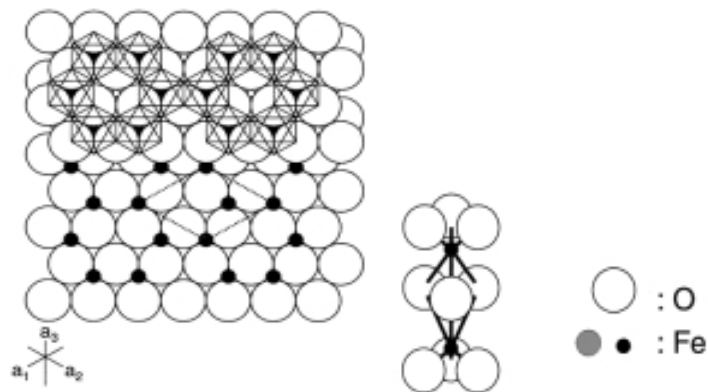
Os óxidos de ferro são compostos comuns. Estes são bastante generalizados na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Os óxidos de ferro são compostos de Fe juntamente com O e/ou OH. Em muitos compostos o ferro está no estado trivalente. A quase totalidade dos metais usados industrialmente, como suas ligas, são suscetíveis a sofrer corrosão quando expostos a agentes oxidantes como, por exemplo, oxigênio, vapor de água, SO<sub>2</sub>, gás sulfídrico e dióxido de enxofre. Esse comportamento resulta no fato de as reações com esses oxidantes serem termodinâmica e cineticamente possíveis, ainda em temperaturas elevadas [39-40].

A estrutura da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi estabelecida em 1915, como uma estrutura espinélio. Ela difere dos outros óxidos de ferro por conter ambos os íons, bivalente e trivalente como mostrado na Fig.3. Os íons bivalentes ocupam o sítio octaédrico, e os íons trivalentes ocupam ambos os sítios, tetraédrico e octaédrico. A estrutura consiste em uma mistura de camadas tetraédricas/octaédricas empilhadas ao longo do plano [111]. A magnetita representa uma fase de óxido não porosa [39].



**Figura 3 – Estrutura cristalina do óxido de magnetita**

A estrutura da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser descrita como um conjunto de matrizes hcp de íons oxigênio empilhados ao longo da direção do plano [001], como mostra na Fig.4. Dois terços dos sítios são preenchidos com íons de Fe III, que são arranjados regularmente seguidos por uma vacância no plano do sítio [001]. A hematita se apresenta com regiões de mesoporos vazios, indicando a porosidade desta fase.



**Figura 4 – Estrutura cristalina do óxido de hematita**

O tamanho das partículas, portanto, a área da superfície dos óxidos de ferro e a porosidade dependem fortemente das condições de crescimento da estrutura cristalina. Por exemplo, alta taxa de crescimento a baixas temperaturas podem levar a desordem dos cristais com a superfície, enquanto, os cristais de baixa área superficial podem crescer em temperaturas mais elevadas com baixas taxas de crescimento [39].



### **2.1.3 Processos dúplex de tipo difusivo**

Os processos dúplex de nitretação ou carbonitretação com posterior oxidação por plasma vêm sendo propostos a substituir os processos de revestimento de cromo duro, por motivos ambientais. Revestimentos de cromo são amplamente utilizados na indústria para a proteção de componentes mecânicos contra a corrosão e o desgaste [41].

Tendo em vista que a eletrodeposição do cromo não é um processo benéfico ao meio ambiente e à saúde humana, tem-se buscado alternativas para a substituição deste. O processo dúplex de nitretação com posterior oxidação a plasma tem sido um candidato à substituição dos revestimentos de cromo duro, por apresentar diversas vantagens, tais como: principalmente por ser um processo ecologicamente correto, por ter leis regulamentadas, melhor responsabilidade social, por ser uma técnica bastante versátil, pois, permite realizar o processo de nitretação com posterior oxidação em um único equipamento, além de exigir baixas temperaturas durante o processo não afetando o material tratado [1-2].

## CAPÍTULO III

---

### Métodos e Técnicas

#### 3.1 Técnicas de caracterização

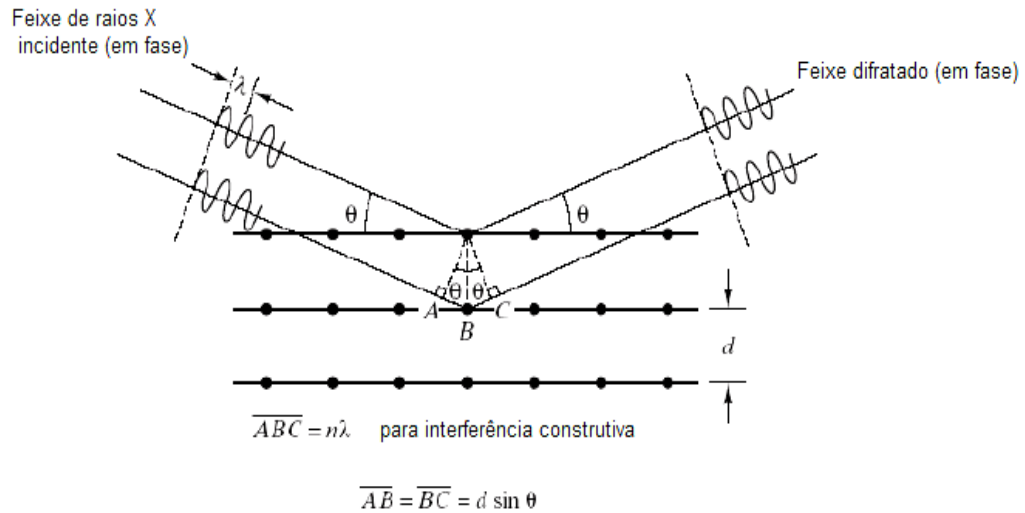
Nesta seção do trabalho são descritos os mecanismos de funcionamento das técnicas que foram utilizadas para a caracterização das amostras e os métodos utilizados para a realização das amostras.

##### 3.1.1 Difração de raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X permite estudar e caracterizar a estrutura cristalina dos materiais [22]. Ela nos fornece informações sobre as estruturas, fases, orientação preferencial dos cristais (textura) e outros parâmetros, tais como, tamanho médio de grãos, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal.

Esta técnica se baseia na incidência de uma radiação que possui um comprimento de onda comparável às separações interatômicas. Isso faz com que os raios X se difratem ao passar através de um cristal, pelas interferências das ondas construtivas que o atravessam. Os planos do cristal que espalham os raios X, pela sua natureza ondulatória, causando interferência construtiva e destrutiva. No espalhamento construtivo, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. Nos espalhamento destrutivo, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase e nem a energia. A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo) [42]. A ocorrência destes máximos e mínimos é regida pela lei de Bragg que pode ser deduzida da seguinte forma como ilustrado na Fig.5: consideremos que os planos atômicos de um material estejam separados por uma distância “ $d$ ” e que sobre estes planos incida um

feixe de raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ , fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície da amostra [43-44].



**Figura 5 - Representação geométrica da lei de Bragg**

Parte do feixe incidente é refletido pelo primeiro plano de átomos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido pelos planos sucessivos. Pela Fig.5 podemos ver que os caminhos óticos percorridos pelos raios X incidentes são diferentes. A diferença deste caminho percorrido é igual a  $2d \sin \theta$  e essa diferença de percurso gera uma diferença de fase entre as ondas refletidas, que determina a condição de interferência construtiva ou destrutiva.

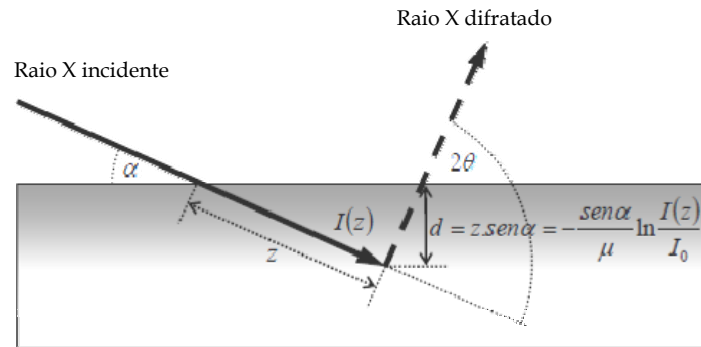
A lei de Bragg é a equação básica da cristalografia que dá o ângulo de reflexão com interferência construtiva quando a diferença de caminho percorrido pela onda é um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde  $n$  é o número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de reflexão [22, 42].

Com a difração de raios X também é possível analisar camadas superficiais fazendo o uso da incidência rasante. Neste tipo de medida o feixe de raios X atinge a superfície da

amostra em ângulos rasos que pode variar de 1 a 10 graus. Neste trabalho foram incididos feixes de raios X com ângulo rasante de 2 graus. A difração ocorre numa região mais próxima da superfície, permitindo obter difratogramas que fornecem informações sobre os compostos da superfície do material. Na Fig.6 é mostrado a difração de raios X com incidência rasante.



**Figura 6 – Difração de raios X com incidência rasante**

O ângulo  $\alpha$  entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra é fixo, enquanto o ângulo de varredura do detector varia em  $2\theta$ . Utilizando-se a equação:

$$I(z) = I_0 \exp(-\mu z)$$

onde é possível calcular a profundidade  $z$  de penetração. A intensidade do feixe de raios X atravessando um sólido decresce exponencialmente com a profundidade  $z$  de penetração, de acordo com a equação. Nesta,  $\mu$  depende da natureza do material e em geral da energia dos raios X. O coeficiente de absorção linear  $\mu$  para a radiação  $K\alpha$  do cobre é tabelada para a maioria dos elementos da Tabela Periódica [22].

### 3.1.2 Análise pelo método de Rietveld

O método de Rietveld tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitindo que muitas informações possam

ser extraídas dos difratogramas. O método permite o refinamento do ajuste das estruturas cristalinas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida.

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Rietveld se baseia na simulação de todo difratograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de células de perfil), mas também considera as características cristalográficas [45].

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações é por comparação do padrão de difração real de uma amostra com padrões de difração teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados [44]. Este é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis como, parâmetros estruturais, fator de escala, e coeficientes de background, parâmetros de perfil que descrevem a largura e a forma do pico, que são variadas em um procedimento dos mínimos quadrados até o cálculo padrão de pó, baseado no modelo estrutural [45]. A quantificação é feita calculando-se a área abaixo da curva referente a cada fase ajustada. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria. Os parâmetros de célula unitária podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ( $n\lambda=2d.\text{sen}\theta$ ), onde “ $d$ ” está relacionado com os índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de célula ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) [22].

### 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica.

Na microscopia eletrônica de varredura, os elétrons são gerados através de um filamento que está aquecido em alto vácuo. Em seguida, estes elétrons são acelerados e incidem em um ponto da amostra varrendo a superfície da mesma. O feixe interage com a amostra e gera sinais como: retroespalhamento dos elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons. Tanto os elétrons retroespalhados quanto os elétrons secundários são usados para modular o brilho, gerando uma imagem da amostra, que é produzida através da variação de intensidade dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos pela amostra [46].

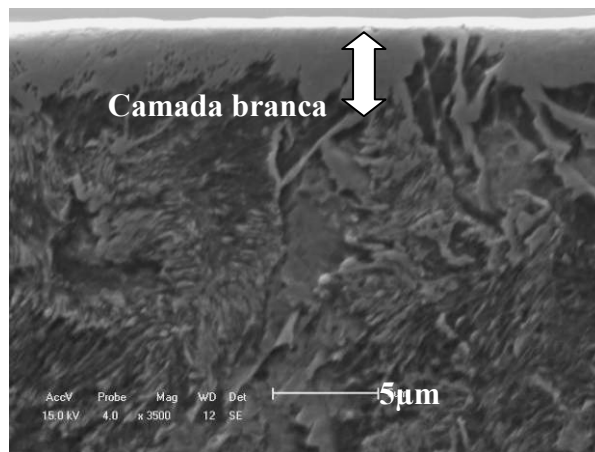
A imagem formada a partir do sinal capturado na varredura de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido, de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dentre os diferentes sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para a obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

**Elétrons secundários (SE):** Os elétrons secundários resultam da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $< 50\text{eV}$ ), e formarão imagens com alta resolução. Os elétrons secundários, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra tem um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

**Elétrons retroespalhados (BSE):** Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre  $50\text{eV}$  até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de alta energia são resultantes de uma colisão elástica com os núcleos dos

átomos constituintes da amostra. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também, obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [22, 44, 46].

A varredura está sincronizada com o feixe incidente, este podendo ser guiado em linhas paralelas de modo a varrer a superfície da amostra, possibilitando analisar a microestrutura, morfologia e espessura da mesma [46]. A Fig.7 mostra uma imagem típica por microscopia eletrônica de varredura no modo SE do aço AISI 1045 nitretado em seção transversal.



**Figura 7 – Imagem de MEV (modo SE) em seção transversal do aço 1045 nitretado.**

Um microscópio eletrônico de varredura fornece imagens de até 300.000 vezes, possibilitando uma análise mais detalhado que a microscopia ótica dos compostos e das fases formadas no material.

### 3.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, na sigla em inglês), também conhecida por espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) é uma técnica amplamente utilizada para determinar a composição química de superfícies incluindo os estados de oxidação e estados de hibridização das ligações químicas dos elementos [44]. Nesta técnica, a amostra é inserida em um ambiente em ultra alto vácuo (UHV, entre  $10^{-8}$  e  $10^{-12}$  mbar), e então é irradiada com fótons na faixa de raios X. Estes raios X incididos arrancam elétrons de níveis internos da amostra pelo efeito fotoelétrico como visto na Fig.8. Esse efeito pode ser observado quando se irradia uma superfície de um material com radiação eletromagnética. Os elétrons emitidos da superfície da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os separa em energia, e então são contados em um Channeltron. Uma representação do esquema experimental está mostrado na Fig.9 [47].

A absorção dos raios X por um átomo pode conduzir para uma excitação eletrônica do átomo. O processo de absorção do fóton conserva energia, partindo um elétron do átomo para a primeira aproximação com a energia cinética (KE) que é igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação inicial do elétron.

Quando a radiação eletromagnética atinge um átomo, seus elétrons podem ser arrancados caso a energia da radiação seja suficientemente alta. Se a energia do fóton for muito baixa nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. À medida que a energia do fóton é aumentada começará se observar, a partir de um valor limite, o processo de fotoemissão. Assim, a energia cinética dos elétrons crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. Essa energia é determinada pelo comprimento de onda da radiação. O princípio que rege o processo é descrito pela equação a seguir:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A$$



Na qual  $BE$  é a energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi,  $h\nu$  é a energia dos raios X incidentes,  $KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados, e  $\Phi_A$  é a função do trabalho do material. Dessa forma a energia de ligação que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu processo de fotoemissão é calculada a partir dos valores  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (determinado no experimento) e  $\Phi_A$  (conhecido).

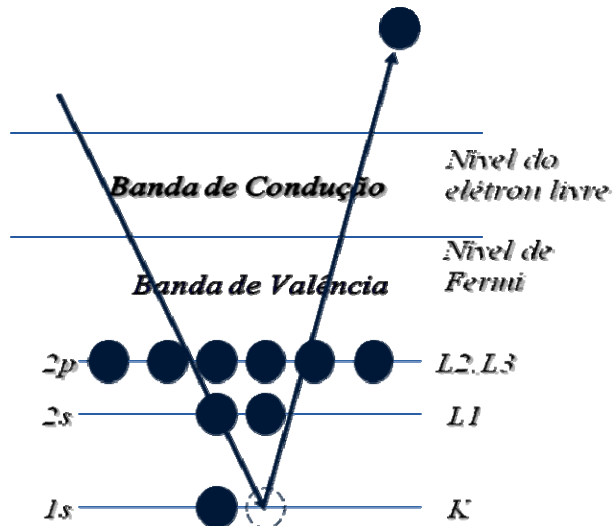


Figura 8 - Ilustração do efeito fotoelétrico

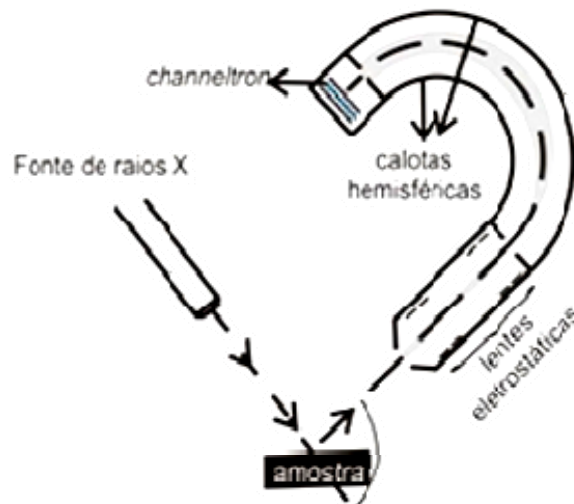


Figura 9 – Esquema do aparato experimental para XPS

Os deslocamentos químicos ou mudança de posição nas energias de ligação estão associados com a mudança das estruturas atômicas e eletrônicas, que trazem informações

sobre o ambiente químico do átomo emissor do fotoelétron. As energias dos picos de XPS são geralmente comparadas com padrões encontrados na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos [44, 47].

### 3.1.5 Nanodureza (Dureza)

A nanoindentação é uma técnica bastante versátil, pois pode ser utilizada para medir as propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequenas. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800nm até 10nm de profundidade. Esta técnica é utilizada para determinar as propriedades mecânicas dos materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos.

As duas propriedades mecânicas medidas mais frequentemente usando a técnica de indentação são: a dureza ( $H$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos onde os dados são obtidos em um ciclo completo de carga e descarga [48].

A técnica de nanoindentação consiste em penetrar uma ponta de diamante no material, controlando a carga e a profundidade de penetração. O valor de dureza, na técnica de nanoindentação é calculado a partir da curva carga e descarga como o da fig.10. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar a amostra.

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$  como visto na Fig. 11. Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer certo grau de

recuperação. As análises desta recuperação elástica após a retirada da carga fornecem uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra [49].

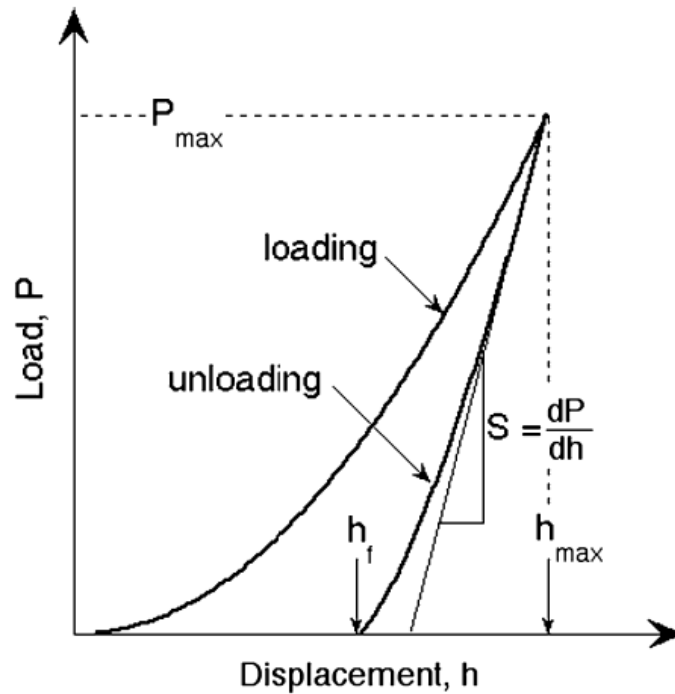


Figura 10 – Representação esquemática de uma curva de carga e descarga.

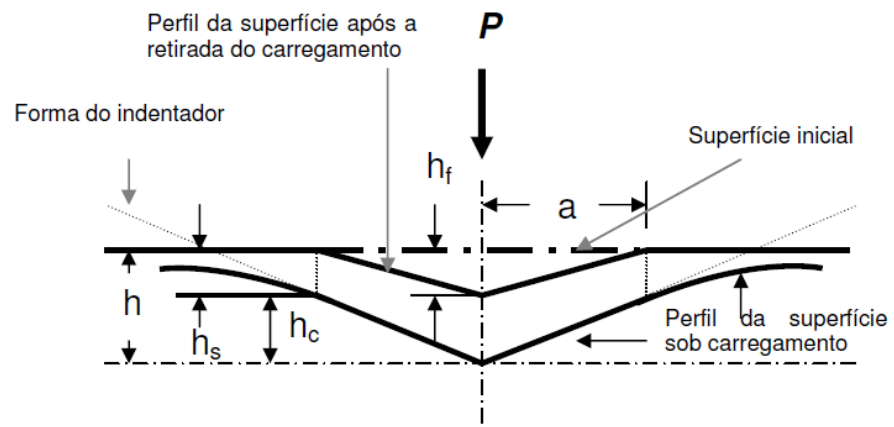


Figura 11 – Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato.

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza). A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio [20].

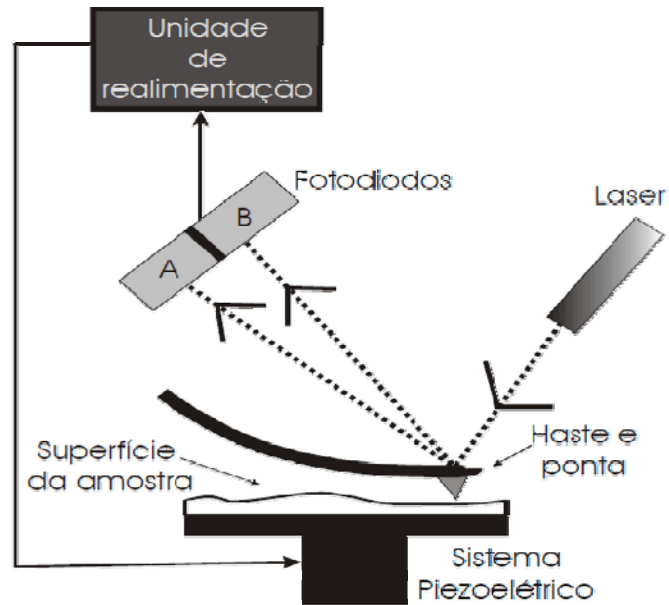
### 3.1.6 Microscopia de força atômica (AFM)

Um microscópio de força atômica é capaz de resolver estruturas na ordem de  $10^{-10}$  m (Å), de modo sua resolução seja aproximada  $10^6$  vezes superior aos melhores microscópios ópticos. Diversas informações podem ser extraídas de medidas de AFM, tais como, topografia e rugosidade da superfície analisada.

Em análise com AFM, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta (sonda) com dimensões atômicas que varrem a amostra. As forças de atração podem ter origem tanto em fatores físicos, como a capilaridade e a interação de Van der Waals, ou químicos, como a afinidade entre o cantiléver e a amostra. A força de repulsão deve-se à interação coulômbica [47].

A varredura é realizada por um sistema piezoelétrico, que desloca a amostra nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , com precisão de décimo de Å, controlado por uma unidade de realimentação. A Fig.12 mostra um esquema de medida de AFM. Estas fontes de interação entre a ponta e a superfície são medidas pela deflexão de uma haste que serve de suporte para a ponta.

A haste está posicionada em um cantiléver com baixa constante de mola, o que permite medições de forças que variam entre  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  N e impede que a superfície da amostra seja danificada. Portanto a interação da haste com a superfície da amostra gera uma deflexão que é detectada no cantiléver. A determinação da deflexão do cantiléver causada pela topografia da superfície é detectada por um sistema ótico [47].



**Figura 12 - Esquema experimental de uma medida de AFM**

Este sistema é composto por um feixe de laser focado na ponta do cantiléver e de um fotodetector. Portanto com os dados da deflexão da sonda dos eixos, a imagem é obtida através de um *software* específico. O componente mais importante em uma medida de AFM é a haste. Além de uma baixa constante elástica, uma alta frequência de ressonância é requerida para minimizar a sensibilidade à vibrações mecânicas, especialmente durante a varredura [49].

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para determinar a rugosidade média e a topografia da superfície das amostras nitretadas e pós-oxidadas com diferentes concentrações de hidrogênio, visando observar eventuais mudanças na superfície das amostras.

### **3.1.7 Análise de Corrosão: ensaios de névoa salina (*salt spray*)**

O teste de *salt spray* é um método de teste padronizado para verificar a resistência à corrosão das amostras. Este teste de corrosão acelerada produz um ataque corrosivo na amostra tratada de forma a prever sua adequação no uso como revestimento protetor. O

aparecimento de pontos de corrosão no material é avaliado através do tempo. Este tempo varia com a resistência à corrosão do material.

O equipamento para o teste consiste de uma câmara fechada, onde uma solução de cloreto de sódio é atomizada para a superfície da amostra tratada. Dessa forma, é produzido um ambiente corrosivo de névoa salina densa no interior da câmara, de modo em que as peças expostas estão sendo atacadas sob uma atmosfera de corrosão severa. Na Fig.13 é mostrado um modelo de câmara utilizada para ensaios de névoa salina.



**Figura 13 – Modelo de câmara utilizada para ensaios de névoa salina**

Os testes realizados com 5% de NaCl, obedecem a norma ASTM B117:2007. Esta descreve as condições consideradas críticas e necessárias para realização do teste, tais como: pressão constante do ejetor, temperatura da câmara, solução do cloreto de sódio, faixa de pH, volume de névoa coletada e a posição da amostra que é apoiada em ângulos entre 15° e 30° em relação à vertical.

## 3.2 Métodos de preparação das amostras

### 3.2.1 Nitretação a plasma

O processo de nitretação das amostras deste projeto foi realizado em um equipamento que gera uma descarga luminescente. Este foi projetado e construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A Fig.14 mostra o equipamento utilizado com o plasma ligado. Trata-se de uma câmara construída em aço inoxidável 304, operada com uma fonte CVD 041000-P, podendo ser operada no modo DC ou pulsada, sendo este último o modo escolhido para as amostras.



**Figura 14 - Equipamento de oxidação a plasma no LESTT da UCS**

A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a 1000V e corrente de pulso de intensidade contínua ajustável de 0 – 4A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 22 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada entre 5 a 90%. A pressão é medida por um sensor de pressão, Pirani. Para o aquecimento foram utilizadas resistências com uma potência de 350W fabricadas sob medida pela RESISTEC<sup>®</sup>, empresa de Caxias do Sul - RS.

As condições de operação do processo de nitretação a plasma estão descritas na tabela 1.

**Tabela 1: Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma**

Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$9,2 \times 10^{-1}$
Tempo de nitretação (h)	5
Temperatura (°C)	550
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> (sccm)	9:1
Corrente (mA)	200
Frequência (kHz)	10
Duração do pulso (%)	40
Fonte	DC pulsada

### 3.2.2 Pós-oxidação a plasma

Após o processo de nitretação, as amostras foram submetidas ao processo de pós-oxidação a plasma, realizado no mesmo equipamento demonstrado e descrito no item anterior. Com o intuito de estudar o efeito do hidrogênio e a influência da temperatura e do tempo de tratamento no processo de pós-oxidação a plasma, três séries de amostras foram realizadas. As tabelas 2, 3 e 4 mostram os parâmetros utilizados, respectivamente.

**Tabela 2 - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando a concentração de hidrogênio na mistura gasosa**

Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$1,12 \times 10^0$
Tempo de oxidação (min)	45
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (sccm)	7:1
Varição do H <sub>2</sub> (%)	0 - 25
Temperatura (°C)	510
Corrente (mA)	500
Frequência (kHz)	10
Duração do pulso (%)	40
Fonte	DC pulsada

**Tabela 3 - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando a temperatura**

Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$1,12 \times 10^0$
Tempo de oxidação (min)	90
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (sccm)	7:1
Varição do H <sub>2</sub> (%)	25
Temperatura (°C)	480 - 550
Corrente (mA)	500
Frequência (kHz)	10
Duração do pulso (%)	40
Fonte	DC pulsada



**Tabela 4 - Parâmetros de processo utilizados na pós-oxidação a plasma variando o tempo**

Pressão de Base (mbar)	$2,6 \times 10^{-2}$
Pressão de Trabalho (mbar)	$1,12 \times 10^0$
Tempo de oxidação (min)	5 - 180
Proporção dos gases N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (sccm)	7:1
Variação do H <sub>2</sub> (%)	25
Temperatura (°C)	480
Corrente (mA)	500
Frequência (kHz)	10
Duração do pulso (%)	40
Fonte	DC pulsada

### 3.2.3 Preparação e caracterização da camada modificada

As amostras de aço carbono AISI 1045 utilizadas para a realização deste projeto foram fornecidas pela Fábrica Nacional de Amortecedores (FNA) de Caxias do Sul – RS, sem tratamento térmico prévio. A composição química do material padrão foi dada pelo fornecedor e está descrita na tabela 5.

**Tabela 5 – Composição química do aço carbono AISI 1045**

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al	V
% (wt)	0,445	0,715	0,218	0,025	0,013	0,018	0,019	0,011	0,002	0,026	0,001

As amostras foram polidas seguindo técnicas metalográficas convencionais de lixamento e polimento com diferentes granulometrias e posterior limpeza. Para a limpeza as amostras ficaram imersas em acetona P.A. em banho de ultra-som durante 30 min. Após, as mesmas foram submetidas a testes de nitretação seguido de pós-oxidação em condições determinadas.

O estudo da estrutura cristalina das amostras foi realizado mediante análises de difração de raios X em ângulo normal e rasante em um Difratorômetro de raios X marca Shimadzu, modelo D-6000 com uma radiação Cu K $\alpha$ . Para análise quantitativa dos dados de DRX foi utilizado o método de refinamento pela análise de Rietveld, pelo programa FULL-PROFF. Para o estudo

da morfologia e da microestrutura do material foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX-550. Para estas amostras foram analisadas em seção transversal, passando por uma solução de Nital (5%) para revelar as fases presentes. Para avaliar a rugosidade e morfologia na superfície do material, foi utilizado um equipamento de microscopia de força atômica, AFM marca NT-MDT, modelo NTEGRA prima do Departamento de Física da PUC - RJ. Os ensaios de nanodureza das amostras foram realizados usando um nanodurômetro marca Micro Materials Ltd., modelo Nano Test 600. A análise dos estados de oxidação dos elementos presentes na superfície oxidada foi realizada pela técnica de XPS com equipamento marca Omicron SPHERA e usando uma radiação Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV), com um ângulo de 60° e uma resolução de energia de 0,9 eV. Esta análise foi realizada no Instituto de Química da UFRGS - RS. Para análise de corrosão, foram realizados ensaios de névoa salina (corrosão acelerada), utilizando uma câmara fechada de marca Bass, modelo USC-01/2004. O grau de intensidade e empolamento atende os requisitos da norma ASTM D714:2002 e o grau de enferrujamento atende aos requisitos da norma ASTM D610:2008. As condições de ensaio de névoa salina foram realizadas de acordo com a norma ASTM B117:2007 seguindo as condições da tabela 6.

**Tabela 6 – Condições de ensaio de névoa salina utilizados para os testes de corrosão**

Pressão constante do ejetor (kgf/cm <sup>2</sup> )	0,7 a 1,77
Temperatura da câmara (°C)	35 ± 2
Solução de cloreto de sódio (%)	5 ± 1
Faixa de pH	6,5 a 7,2
Volume névoa coletada (1mL/h)	1 a 2
Posição da amostra	Apoiada em ângulos entre 15° e 30° em relação à vertical

## CAPÍTULO IV

---

### Resultados e Discussões

#### 4.1 Efeito do hidrogênio na pós-oxidação a plasma

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos tratamentos realizados em diferentes concentrações de H<sub>2</sub> na mistura gasosa, como também as discussões, a fim de avaliar o efeito do hidrogênio na pós-oxidação a plasma.

##### 4.1.1 Análise das fases cristalinas

Primeiramente as amostras foram direcionadas para análise das fases cristalinas presentes no material tratado. A Fig.15 apresenta respectivamente em ângulo normal e rasante os picos de Bragg que representam as fases cristalinas presentes no material tratado variando a concentração de H<sub>2</sub> na mistura gasosa durante o processo de pós-oxidação. A análise dos difratogramas foi realizada através da consulta de padrões de difração (arquivo JCPDS). Os padrões utilizados foram: para a fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ficha 33-0664, para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ficha 11-0614, para a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, ficha 1-1236 e para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, ficha 6-627.

Nos difratogramas da Fig.15a foram identificadas 5 fases: dois tipos de nitretos de ferro ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N); dois tipos de óxidos de ferro (fases magnetita e hematita); e a fase original ferrita ( $\alpha$ -Fe) de aço. Notam-se mudanças na formação das fases à medida que a concentração de H<sub>2</sub> aumenta os picos correspondentes à fase hematita em 24,1° e 33,1° diminuem até desaparecerem. Já nos picos que correspondem à fase magnetita, em 30,1° e 35,4° observa-se um considerável aumento da intensidade relativa da fase com o aumento da proporção de hidrogênio.

Na amostra com 25% de H<sub>2</sub> nota-se apenas a presença da fase magnetita, sem a presença da hematita. A mesma relação das fases oxidadas também foi identificada na camada

mais externa no difratograma rasante a  $2^\circ$  da Fig.15b, com uma profundidade de informação aproximada de 800 a 900nm.

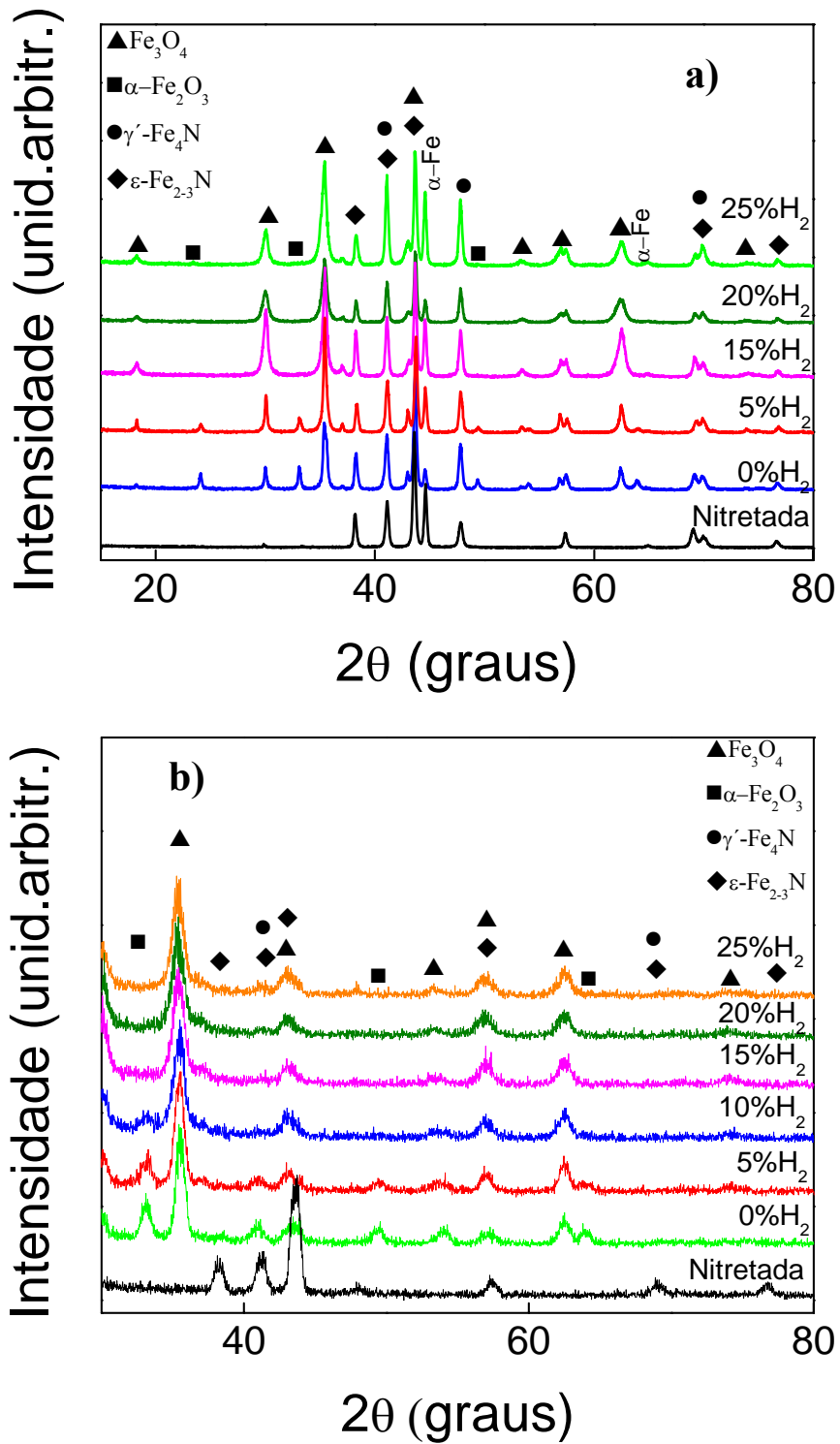
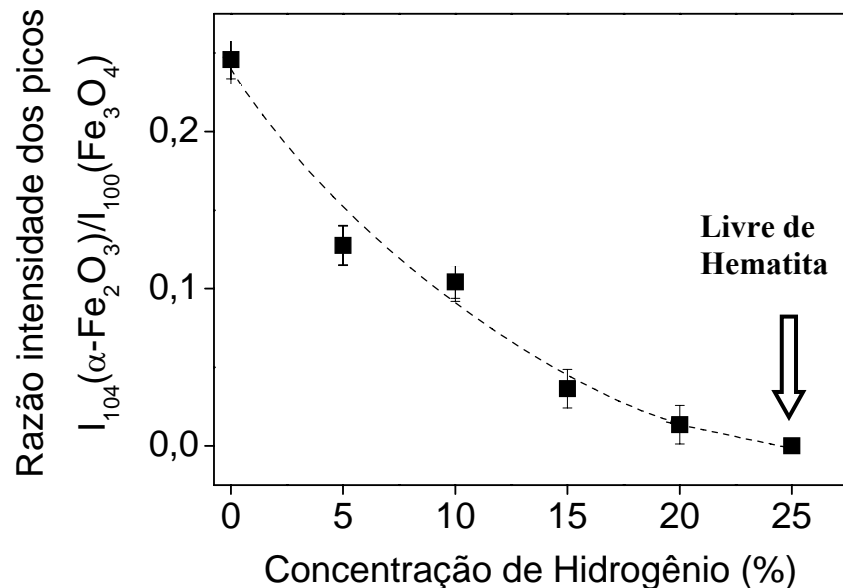


Figura 15 - Difratogramas em a) ângulo normal e b) rasante a  $2^\circ$  com diferentes proporções de  $\text{H}_2$  na pós-oxidação.

A Fig.16 mostra a razão da intensidade dos picos representando as contribuições das fases puras de hematita e magnetita em função da concentração de hidrogênio. O plano cristalino é dado pelos índices de Miller (h k l) da fase pura de hematita que representa o plano (1 0 4) e da magnetita que representa o plano (1 0 0).

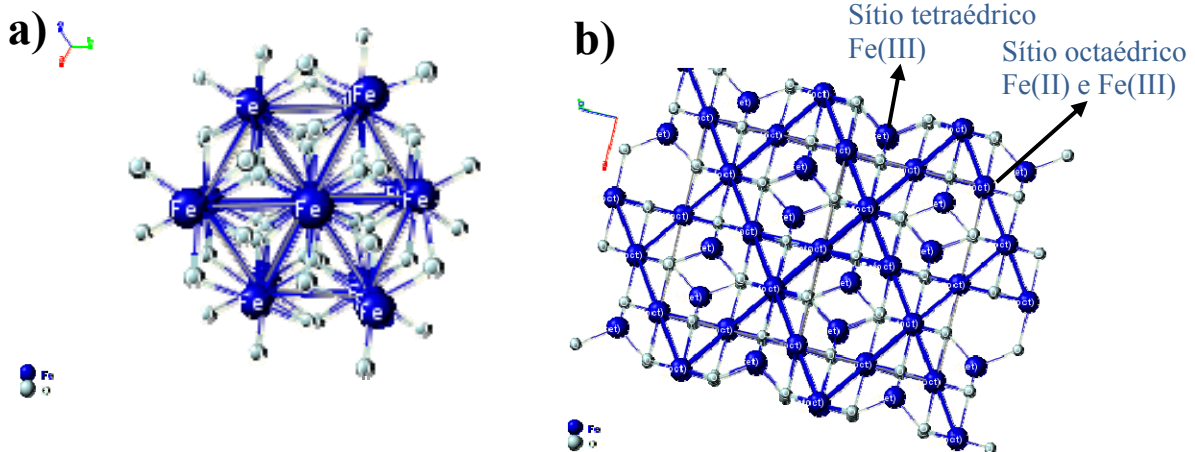


**Figura 16 – Razão da intensidade do pico que representa a fase pura de hematita (1 0 4) pela intensidade do pico que representa a fase pura da magnetita (1 0 0) em diferentes proporções de hidrogênio.**

Percebe-se que com o aumento da concentração de hidrogênio no tratamento de pós-oxidação há uma diminuição considerável na quantidade de hematita. Esta razão chega à zero com uma proporção de 25% de hidrogênio na mistura oxidante, condição na qual se obtém uma camada oxidada composta de 100% de magnetita sem a presença da fase hematita.

Isto se deve ao fato de que ao adicionar o hidrogênio molecular na mistura gasosa, este se dissocia na presença do plasma, ficando na forma de hidrogênio atômico (H), agindo como um agente redutor no processo de pós-oxidação. Seu fundamento se baseia no fato em que o H se encontra em um estado atômico de alta energia [17]. Como sabemos, a hematita é um óxido com íons ( $\text{Fe}^{3+}$ ), mostrado na Fig.17a, e a magnetita é um óxido com íons ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e

( $\text{Fe}^{3+}$ ), distribuídos da seguinte forma:  $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\}\text{O}_4$ , em que [ ] é o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico como mostrado na Fig.17b. Dessa forma o hidrogênio reduz alguns íons  $\text{Fe}^{3+}$  da hematita, formando assim um óxido de magnetita na superfície do material.



**Figura 17 – a) estrutura cristalina da hematita e b) estrutura cristalina da magnetita, mostrando os sítios tetraédricos e octaédricos.**

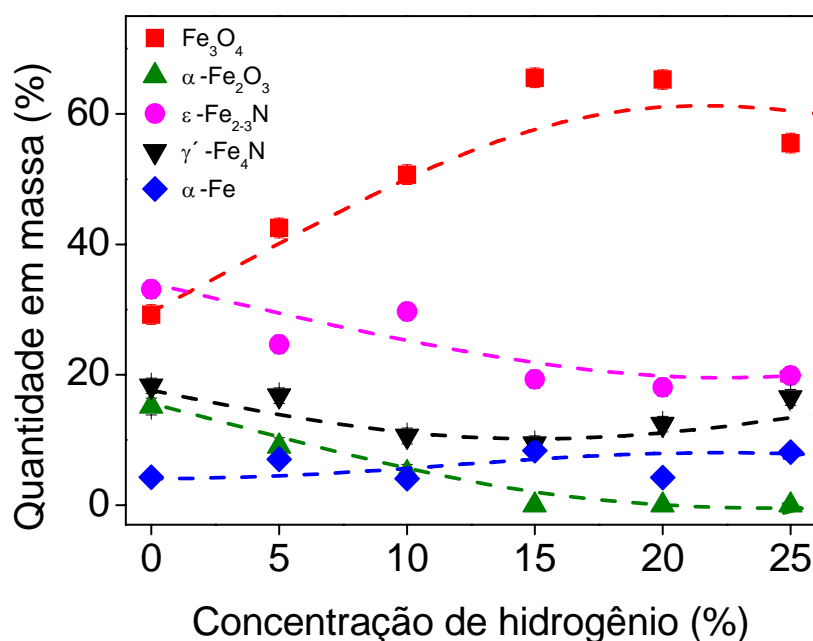
O hidrogênio atômico possui energia livre suficiente para transformar em espontânea a reação de redução da hematita para magnetita. Caso contrário, na presença de  $\text{H}_2$  molecular, a reação não é espontânea. A tabela 6 apresenta as energias livres de Gibbs para estas reações. Também apresenta as energias livres de formação da hematita e da magnetita a partir dos nitretos  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , verificando que são processos espontâneos e possíveis.

**Tabela 7: Reação de formação dos óxidos com suas respectivas energias livres de formação**

Reação para a formação dos óxidos	$\Delta G_f(773\text{K})$ da reação
$3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = +227,54 \text{ kJ/mol}$
$3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H} \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -158,36 \text{ kJ/mol}$
$2 \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -3841,73 \text{ kJ/mol}$
$3 \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + 8 \text{O}_2 + 4,5\text{H}_2 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{NH}_3$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -4855,10 \text{ kJ/mol}$
$2 \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + 6,5 \text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 4 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -4060,77 \text{ kJ/mol}$
$3 \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + 8,5 \text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1,5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -5088,44 \text{ kJ/mol}$
$2 \varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} + 4,5 \text{O}_2 \longrightarrow 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -2890,24 \text{ kJ/mol}$
$2 \varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} + 4,5\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -2662,69 \text{ kJ/mol}$
$2 \varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} + 4\text{O}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{NH}_3$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -2434,12 \text{ kJ/mol}$
$2 \varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} + 5\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_f(773\text{K}) = -3109,29 \text{ kJ/mol}$

A energia livre de Gibbs padrão de formação da magnetita é  $\Delta G^{\circ}_{(298)} = -1015,4$  KJ/mol e da hematita é de  $\Delta G^{\circ}_{(298)} = -742,2$  KJ/mol [50]. Ao elevarmos a temperatura a 773K (500°C), estes valores decrescem para  $\Delta G^{\circ}_{(773)} = -1223,5$  KJ/mol e  $\Delta G^{\circ}_{(773)} = -964,54$  KJ/mol, respectivamente, favorecendo ainda mais a formação destes óxidos a partir dos nitretos.

Utilizando o método de refinamento de Rietveld confirmou-se a presença de cinco fases presentes nas amostras como mostrado na Fig.18. Nota-se que com o aumento da proporção de  $H_2$  na mistura gasosa há um aumento acentuado na quantidade de magnetita no material e conseqüentemente um decréscimo no conteúdo das fases  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  e  $\gamma'$ - $Fe_4N$ .



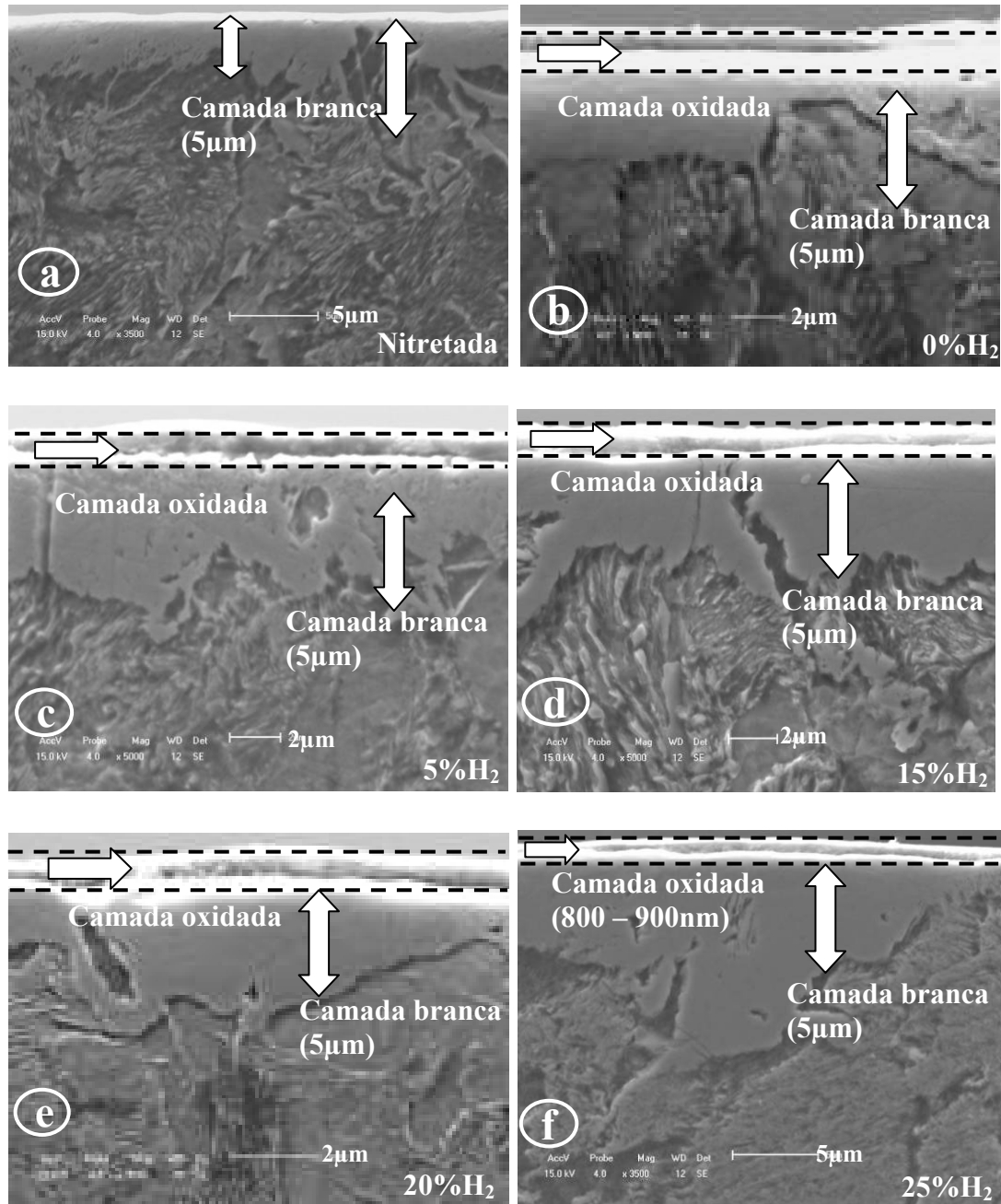
**Figura 18 – Ajuste dos dados experimentais de difração de raios X pelo modelo de Rietveld das amostras realizadas variando a concentração de  $H_2$  durante o processo de pós-oxidação.**

Nota-se também que a quantidade de hematita diminui com o aumento da quantidade de hidrogênio, sendo que a partir de 15% ela se mantém num valor constante igual a zero.

#### 4.1.2 Análise da camada modificada em seção transversal

A Fig.19 revela as microestruturas, em seção transversal, do aço AISI 1045, a) somente nitretado, b) nitretado e pós-oxidado sem  $H_2$ , c) nitretado e pós-oxidado com 5% de

H<sub>2</sub>, d) nitretado e pós-oxidado com 15% de H<sub>2</sub> e) nitretado e pós-oxidado com 20% de H<sub>2</sub> e f) nitretado e pós-oxidado com 25% de H<sub>2</sub>, mostradas em seção transversal.



**Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras realizadas: a) aço somente nitretado, b) nitretado e pós-oxidado sem H<sub>2</sub>, c) nitretado e pós-oxidado com 5% de H<sub>2</sub>, d) nitretado e pós-oxidado com 15% de H<sub>2</sub>, e) nitretado e pós-oxidado com 20% de H<sub>2</sub> e f) nitretado e pós-oxidado com 25% de H<sub>2</sub>.**



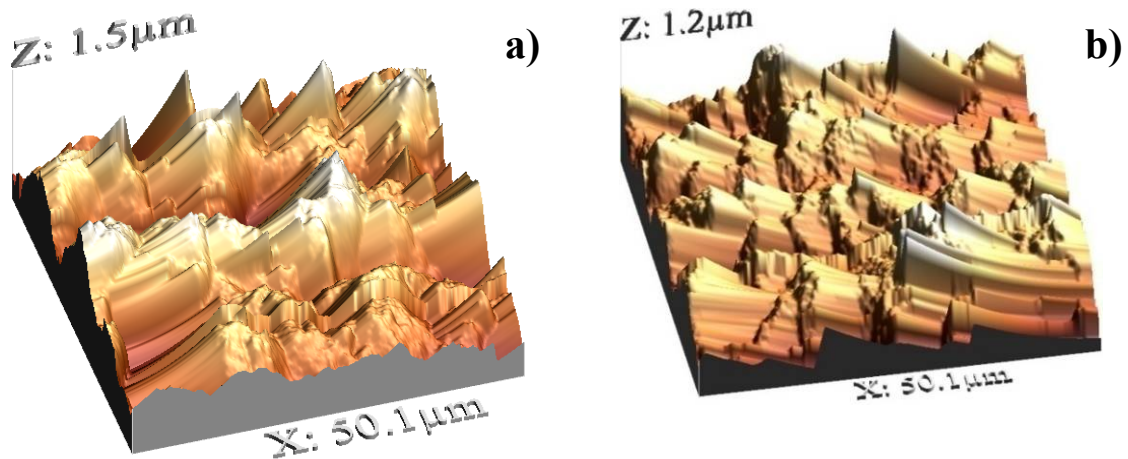
A Fig.19a mostra o material somente nitretado. Observa-se a presença de uma camada branca não muito espessa e também não muito uniforme medindo aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , formada pelos nitretos de ferro  $\gamma'$ -  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\varepsilon$ -  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ . Nas Fig.19 b-f observa-se a presença da camada de compostos, todas com aproximadamente a mesma espessura, obtida durante o processo de nitretação. Na parte mais externa da camada nitretada nota-se a presença de uma fina camada de óxido, com uma espessura aproximada de 800 a 900nm, que segundo difração de raios X rasante, é a camada oxidada composta pelas fases de hematita (caso existir) e magnetita.

Nota-se que as diferentes concentrações de hidrogênio na mistura gasosa não têm influência na espessura da camada oxidada.

#### **4.1.3 Morfologia na superfície da camada oxidada**

Através das análises por AFM foram estudadas as morfologias da superfície das amostras sem hidrogênio e com 25%  $\text{H}_2$  na mistura gasosa durante o processo de pós-oxidação, mostradas respectivamente na Fig.20.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) permitem quantificar a rugosidade na superfície do material, RMS (rugosidade quadrática média). De acordo com os valores de rugosidade, a amostra com 25% de hidrogênio apresenta um valor de  $\text{RMS}=0.188\mu\text{m}$ . A amostra sem  $\text{H}_2$  apresentou um valor de rugosidade de  $\text{RMS}=0.272\mu\text{m}$ . Nota-se que a amostra sem  $\text{H}_2$  apresentou um valor de rugosidade maior. Isto se deve ao fato de que a amostra sem hidrogênio tem a presença de duas fases de óxido, magnetita e hematita, na superfície do material, sendo que a hematita é uma fase mais porosa, aumentando a rugosidade no material. Já a amostra com 25% de  $\text{H}_2$  apresenta somente a fase magnetita, que segundo a literatura, apresenta as melhores propriedades tribológicas para o material [3-4, 9, 12].



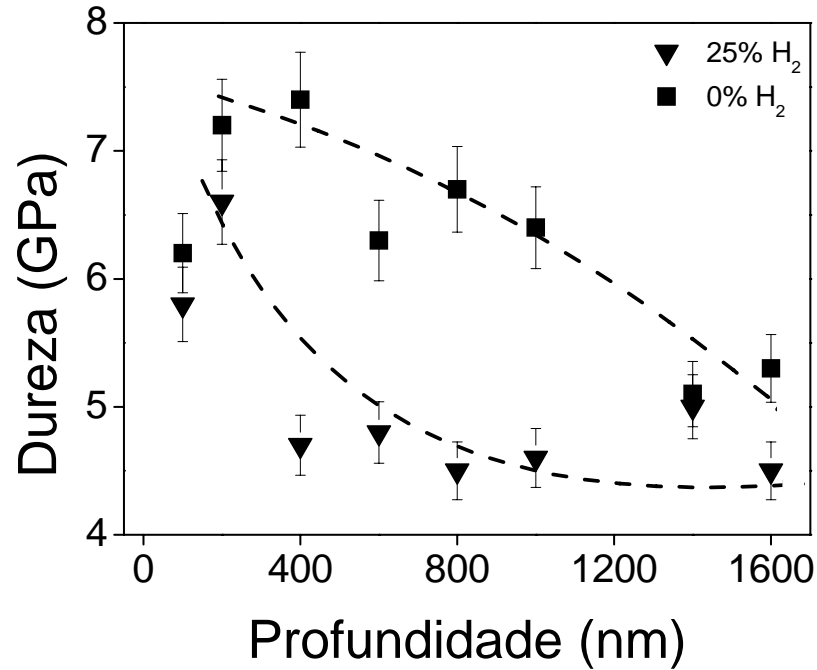
**Figura 20 - Topografia por AFM da superfície das amostras com a) sem hidrogênio e b) 25% de hidrogênio.**

#### **4.1.4 Propriedades mecânicas – Nanodureza**

A Fig. 21 mostra o perfil dos valores de dureza em diferentes profundidades das amostras sem hidrogênio e com 25% de hidrogênio durante o processo de pós-oxidação. Nota-se que a dureza se apresenta em valores maiores na amostra sem hidrogênio na mistura gasosa.

Isto pode ser explicado pelo fato de que a fim de se manter a mesma pressão de trabalho para todas as amostras, ao aumentar a quantidade de hidrogênio, tem-se uma redução na quantidade de nitrogênio e oxigênio na mistura gasosa, contribuindo assim para um decréscimo na incorporação de nitrogênio para a formação dos nitretos, como também interferindo na espessura da camada dos mesmos.

Esta hipótese pode ser verificada pela diminuição da intensidade dos nitretos (visto nos difratogramas rasantes da Fig.15b com o aumento da concentração de hidrogênio na mistura gasosa. Conseqüentemente, a concentração relativa dos nitretos de ferro diminui reduzindo assim a dureza do material.



**Figura 21 – Características dos perfis das medidas de nanodureza em função da profundidade das amostras realizadas variando a concentração de hidrogênio durante o processo de oxidação 0% e 25% H<sub>2</sub>.**

#### 4.1.5 Análise dos estados de oxidação e das ligações químicas dos elementos

A Fig.22 mostra a energia de ligação dos elétrons  $2p^{3/2}$  do Fe. Podemos observar que na curva sem hidrogênio o Fe contribui com um satélite de Fe (III) em 717 eV, que pertence à fase hematita [51].

A banda principal, onde estão ligados os átomos de Fe, não muda de posição para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>. Isso ocorre pois, o conteúdo de hematita é suficientemente baixo e se encontra dentro do erro da técnica.

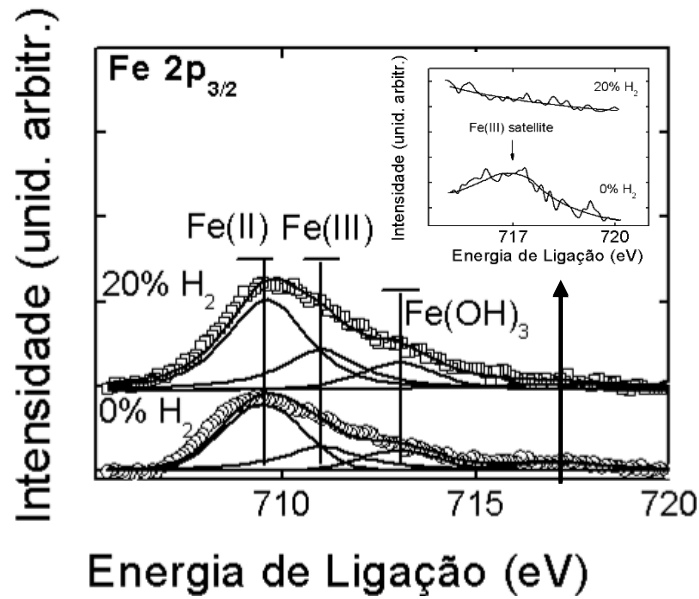


Figura 22- Análise por XPS das amostras sem H<sub>2</sub> e com 20% H<sub>2</sub>, energia de ligação do Fe 2p<sub>3/2</sub>.

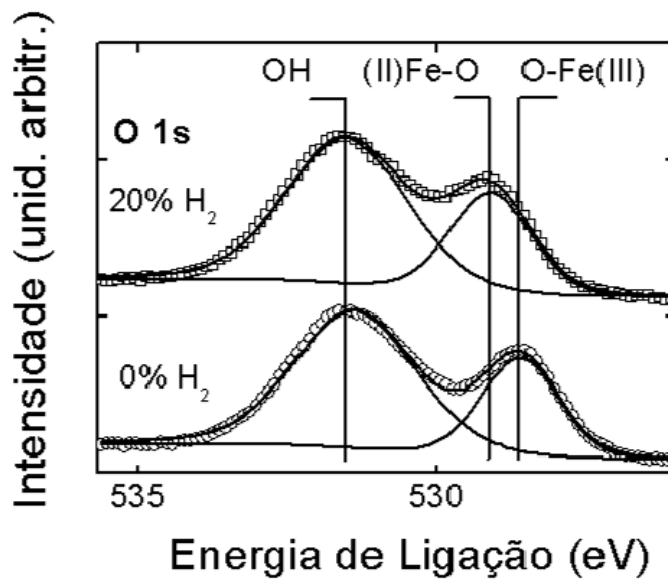


Figura 23 - Análise por XPS das amostras sem H<sub>2</sub> e com 20% H<sub>2</sub>, energia de ligação do O 1s.

O oxigênio é mais sensível e pode-se ver uma mudança pela adição do H<sub>2</sub>. A Fig.23 mostra a energia de ligação dos elétrons 1s do O [52].

Em uma energia de ligação de 531,6 eV observa-se a presença da hidroxila. Na região 528 – 529 eV, observam-se as contribuições do O associados a Fe (III) (528,5 eV) e Fe (II) (529,3 eV).

Na presença do  $H_2$  observa-se um deslocamento desta contribuição para maiores energias de ligação. Com isso nota-se que a adição de  $H_2$  na mistura gasosa provoca uma mudança na ligação do oxigênio pela redução de alguns íons de  $Fe^{+3}$  para  $Fe^{+2}$ , indicando a formação da fase magnetita na superfície da amostra com a adição de hidrogênio na mistura gasosa.

## 4.2 Influência da temperatura na pós-oxidação por plasma

Após a obtenção da melhor condição na concentração de  $H_2$  na mistura gasosa (25% de  $H_2$ ), em termos do tipo de fase oxidada, preparou-se uma série de amostras variando a temperatura do tratamento de pós-oxidação, mantendo o tempo constante em 90 min. A seguir, são apresentados os resultados obtidos e as conseqüentes discussões.

### 4.2.1 Análise das fases cristalinas

A Fig.24 representa em ângulo normal e rasante, respectivamente, os difratogramas das amostras realizadas, variando a temperatura de 480 a 550°C, no processo de pós-oxidação.

Nota-se a presença das fases dos nitretos,  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  e  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , obtidas durante o processo de nitretação. Tem-se também a presença da fase inicial, a ferrita  $\alpha$ -Fe. Durante o processo de pós-oxidação foi obtida apenas um tipo de óxido, a fase magnetita  $Fe_3O_4$ .

Observa-se que há uma redução da intensidade do pico da fase  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ , em 38,3 e em 43,7 graus, e um aumento na intensidade do pico da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  em 47,6 graus com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura de oxidação aumenta a difusividade dos átomos e facilita a dissociação da fase  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  e a geração da fase  $\gamma'$ - $Fe_4N$  [12]. Para a fase de óxido presente no material, não há mudança na intensidade dos picos com diferentes temperaturas.

A figura 24b mostra em ângulo rasante a 2° a composição da estrutura cristalina na superfície do material. Não há mudanças consideráveis de fases e na intensidade dos picos com o aumento da temperatura.

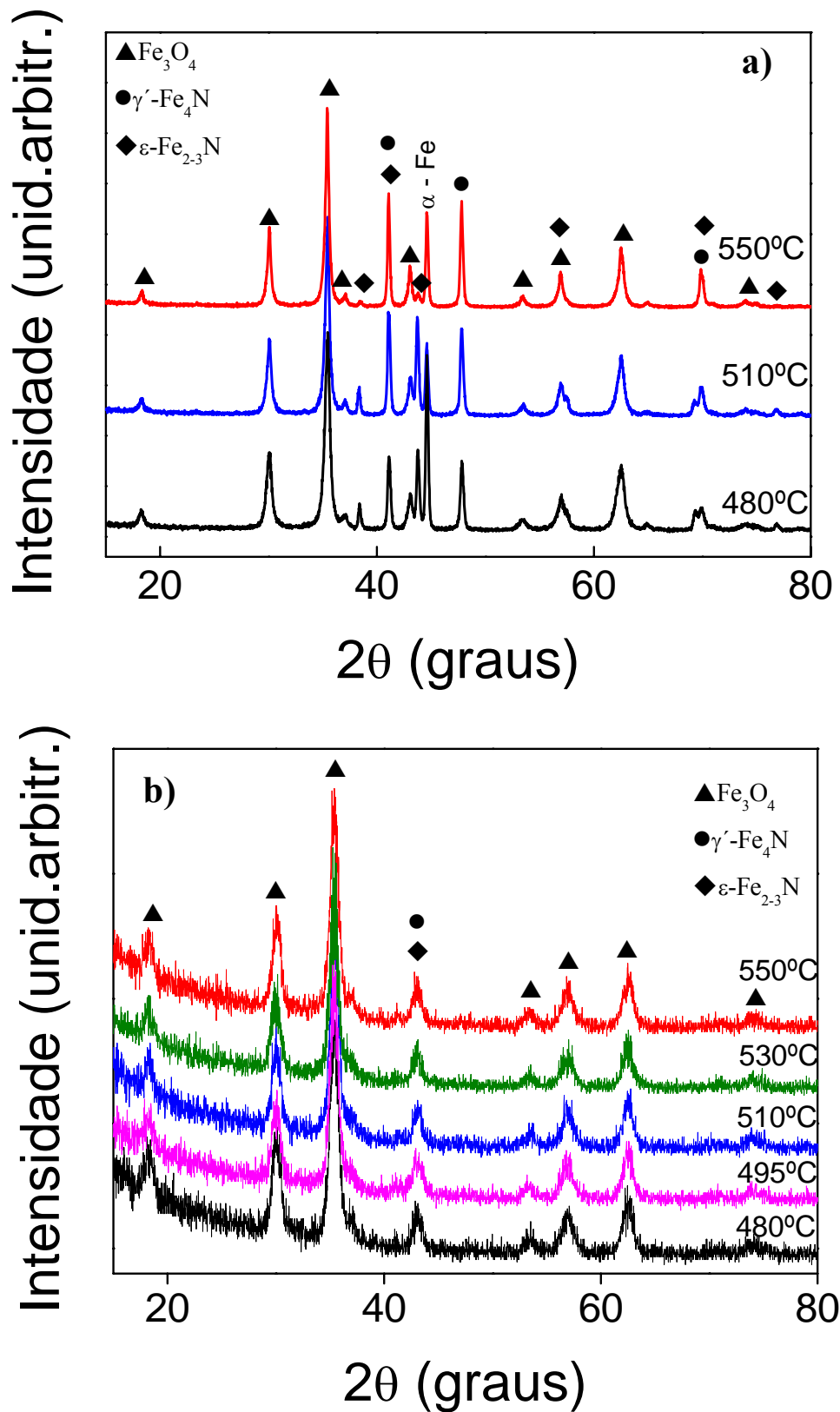
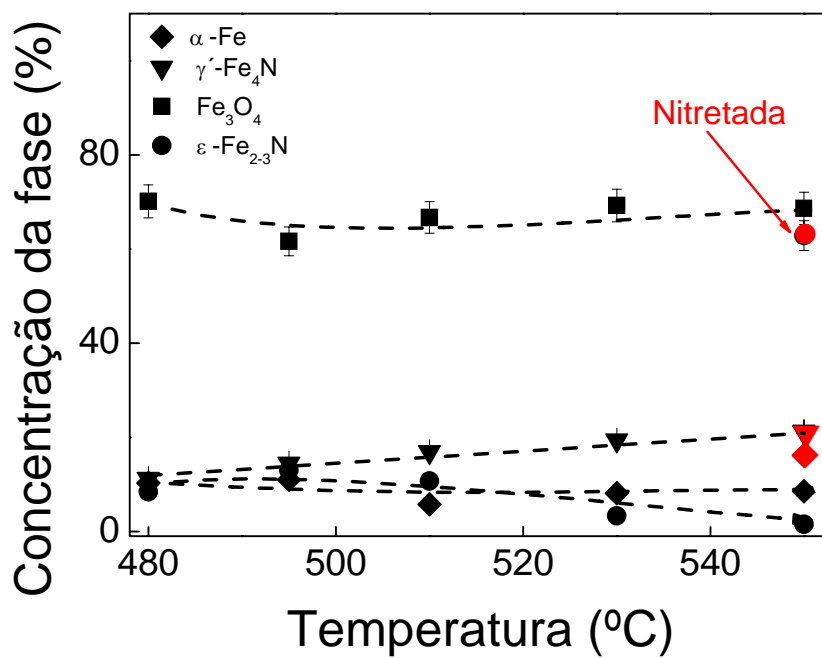


Figura 24 - Difratoqramas em a) ângulo normal e b) rasante variando a temperatura no processo de pós-oxidação.

A Fig. 25 mostra a evolução da concentração relativa das fases presentes com a temperatura realizando o refinamento dos dados de difração de raios-X mediante o método de Rietveld. Pode-se confirmar a presença de quatro fases presentes no material. As fases  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, obtidas durante o processo de nitretação. A fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtida durante o processo de pós-oxidação. Tem-se também a presença da ferrita ( $\alpha$ -Fe), fase inicial do material base. Para maior clareza, as fases cristalinas da amostra só nitretada estão incluídas em vermelho.

Nota-se que a fase magnetita apresenta-se em maior proporção em uma quantidade em massa variando de 61 a 70%, e se mantém constante dentro do erro com a mudança de temperatura. As outras fases apresentam-se com menores quantidades em massa no material.



**Figura 25 – Composição das fases presentes obtidas mediante o refinamento dos dados de difração de raios X pelo modelo de Rietveld variando a temperatura do processo de pós-oxidação.**

A fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N decresce com o aumento da temperatura enquanto há um aumento da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Como discutido anteriormente, isto ocorre pois, a temperatura aumenta a



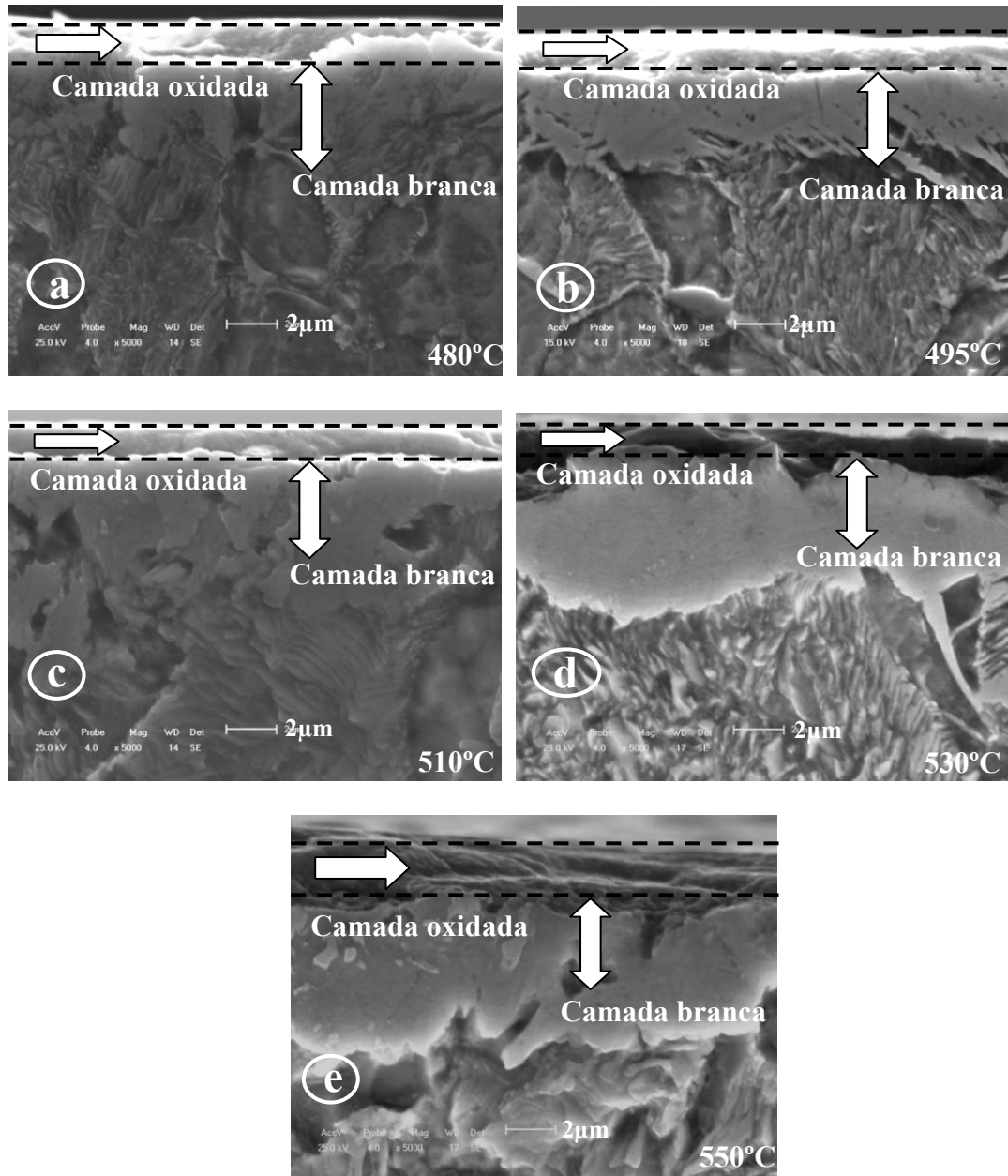
difusividade dos átomos na estrutura cristalina. Portanto o nitrogênio é capaz de difundir ainda mais a temperaturas mais elevadas, e os nitretos de ferro com elevado teor de nitrogênio são degradados em nitretos de ferro com baixos teores de nitrogênio. A fase  $\alpha$ -Fe se mantém constante ao longo de todos os processos.

#### **4.2.2 Morfologia e espessura da camada oxidada**

As imagens da Fig. 26 mostram em seção transversal as microestruturas das amostras nitretadas e pós-oxidadas, realizadas com diferentes temperaturas no processo de pós-oxidação.

Em todas as amostras tratadas, observa-se claramente que a microestrutura é dividida em três camadas bem definidas. As imagens revelam uma pequena camada de compostos, como é conhecida a camada branca, de espessura aproximada de  $5\mu\text{m}$  obtida durante o processo de nitretação. Observa-se também a presença de uma camada de óxido na superfície do material, obtida durante o processo de pós-oxidação. Finalmente, uma estrutura perlítica semelhante à presente no núcleo da liga ferrosa é detectada nas regiões mais profundas.

As diferenças morfológicas são observadas a diferentes tratamentos atribuídos durante o processo de pós-oxidação, sendo que a temperatura tem uma influência significativa em termos de qualidade de camada de óxido. Nota-se que a temperaturas mais elevadas a camada de óxido parece ser mais porosa, e a temperaturas intermediárias e mais baixas a camada de óxido apresenta-se mais compacta e homogênea. É importante notar que a espessura da camada de óxido varia com a temperatura, aumentando gradativamente com este parâmetro.



**Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura (modo SE) das amostras realizadas variando a temperatura de pós-oxidação: a) 480°C, b) 495°C, c) 510°C, d) 530°C e e) 550°C.**

A Fig.27 mostra a evolução da espessura da camada do óxido em função da temperatura durante o processo de pós-oxidação. Nota-se que a espessura da camada de óxido cresce com o aumento da temperatura, sendo que a evolução da espessura é uma função exponencial desta variável.

A equação de Arrhenius permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura e para a determinação da energia de ativação das reações, que é determinada por:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Onde: K = constante de velocidade

A = constante pré-exponencial

$E_a$  = energia de ativação

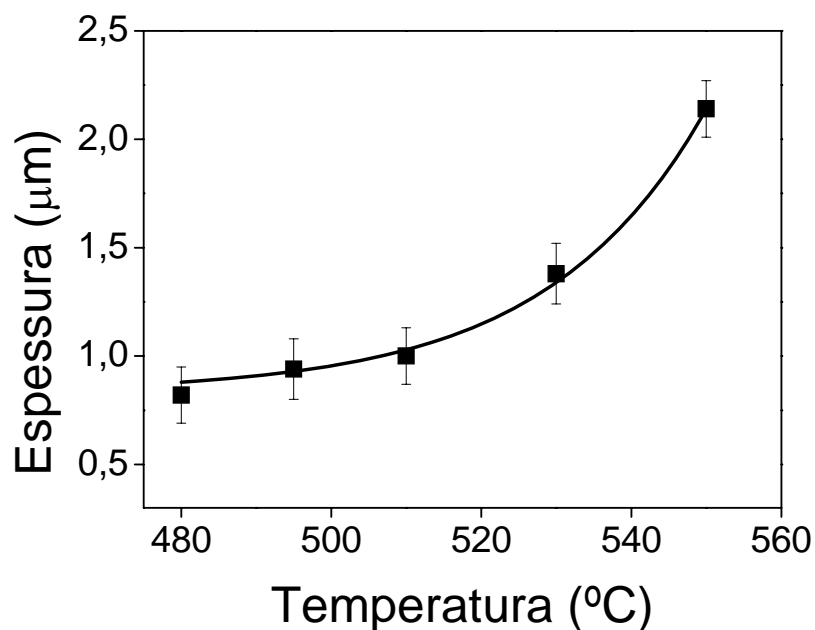
R = constante dos gases

T = temperatura

Escrevendo a expressão utilizando-se logaritmo natural, temos:

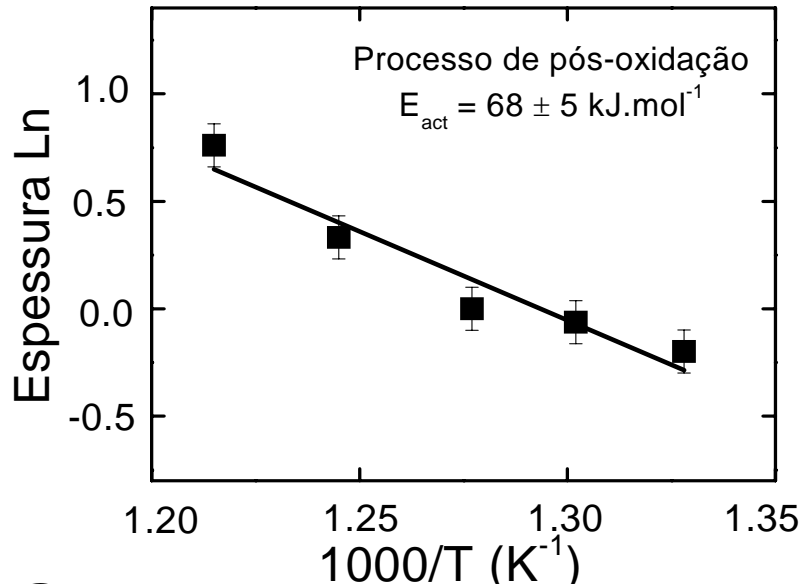
$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

A dependência do tipo Arrhenius para a espessura da camada de óxido com a temperatura é característica de um processo termicamente induzido.



**Figura 27 – Evolução da espessura da camada do óxido em função da temperatura de pós-oxidação.**

A Fig.28 mostra a lei exponencial do gráfico de Arrhenius que está de acordo com os pontos experimentais. A energia de ativação para o processo de pós-oxidação foi calculada em  $68 \pm 5$  kJ/mol.

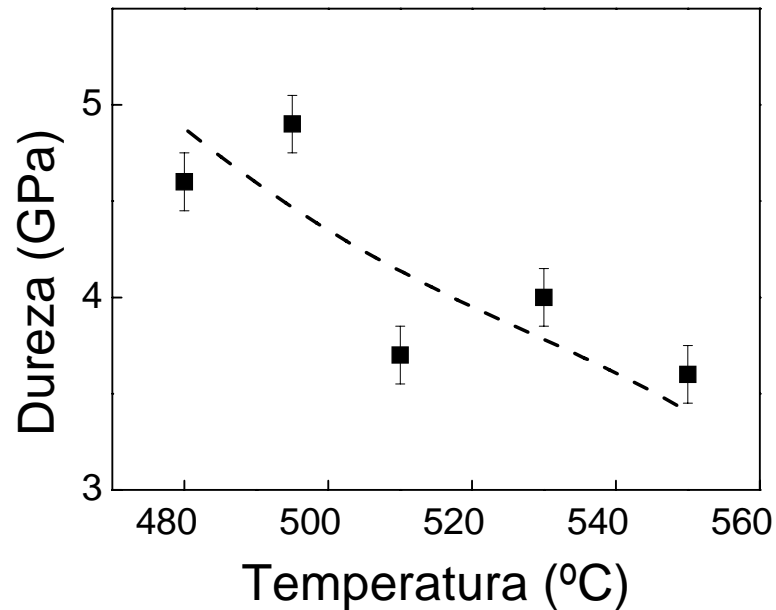


**Figura 28 – Ajuste da lei de Arrhenius na espessura da camada de óxido (em logaritmo neperiano) em diferentes temperaturas (inversa) do processo de pós-oxidação. A linha sólida é o ajuste realizado para obter a energia de ativação.**

Para o processo inverso, ou seja, a conversão de óxido de ferro em nitreto de ferro, a energia de ativação para obter a fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  é de  $63,4 \pm 5$  kJ/mol [53]. Assim, a energia de ativação para a oxidação do nitreto de ferro é comparável ao de nitretação do óxido de ferro e, portanto, os estados de transição para ambas as reações poderiam vir a ser semelhantes. É importante ressaltar que não foi assumido qualquer processo físico-químico específico, tais como, difusão e/ou reação química.

### 4.2.3 Propriedades mecânicas: nanodureza

A Fig.29 mostra as medidas de nanodureza em uma profundidade fixa de 1000nm como uma função da temperatura de tratamento de pós-oxidação. Do ponto de vista mecânico, nota-se que o maior valor de dureza é encontrado na amostra realizada a 495°C.

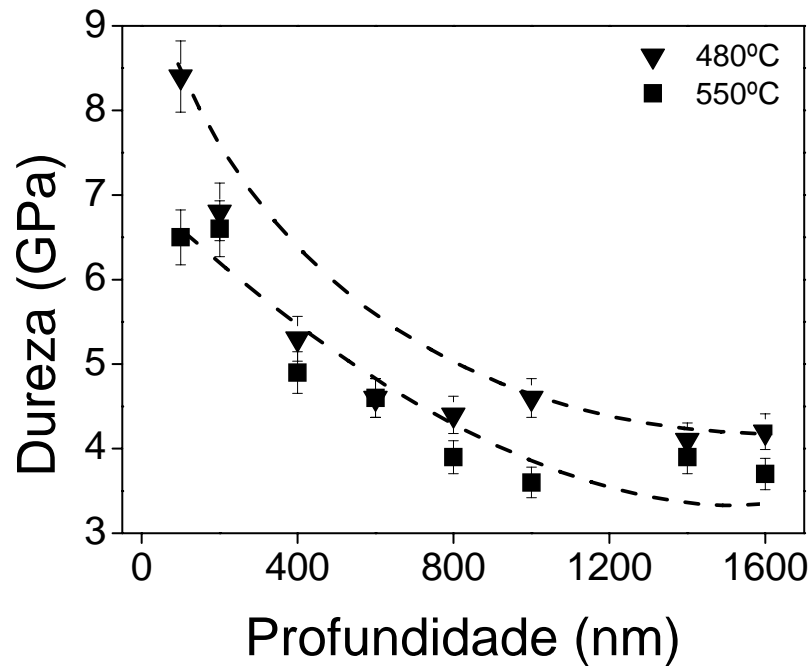


**Figura 29 - Medidas de nanodureza em uma profundidade fixa de 1000nm variando a temperatura no processo de oxidação.**

Tendo em conta que a dureza da fase magnetita é menor aos dois tipos de nitretos de ferro, sendo que a dureza dos nitretos de ferro tem uma dureza Vickers 945 – 1000 HV<sub>(0,025)</sub> (9,2 – 9,8GPa) [14], pode-se concluir que o processo de oxidação deve diminuir a dureza superficial do sistema mecânico composto por óxidos de ferro e nitretos. Além disso, a dureza diminui ainda mais com a degradação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N em função da temperatura, devido à maior dureza deste nitreto.

A Fig.30 mostra os perfis de dureza das amostras preparadas em duas temperaturas características (480°C e 550°C) utilizadas no processo de pós-oxidação. Percebe-se que em 480°C a dureza é maior que na temperatura de 550°C. Nota-se também que à medida que

aumenta a profundidade do material a dureza tende a se aproximar em valores iguais nas diferentes temperaturas. Isto ocorre quando termina a camada de óxido, e inicia a camada nitretada, onde os valores de dureza se assemelham devido ao processo compensatório de degradação/formação de nitretos.



**Figura 30 – Perfis de nanodureza em função da profundidade de amostras realizadas em duas temperaturas características (480°C e 550°C) no processo de pós-oxidação.**

### 4.3 Influência do tempo na pós-oxidação a plasma

Após a determinação da melhor condição para a temperatura de pós-oxidação em termos das características morfológicas da camada oxidada, preparou-se uma série de amostras variando o tempo de tratamento de pós-oxidação, mantendo constante a temperatura em 480°C e o fluxo de hidrogênio em 25%, com o intuito de estudar a evolução da espessura da camada oxidada. Na continuação são apresentados os resultados obtidos e as conseqüentes discussões.

#### 4.3.1 Análise das fases cristalinas

A Fig. 31 apresenta respectivamente em ângulo normal e rasante os difratogramas das amostras realizadas variando o tempo de tratamento de pós-oxidação.

Nota-se a presença dos nitretos, tais como as fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, obtidas durante o processo de nitretação. Tem-se também a presença da fase inicial, a ferrita  $\alpha$ -Fe. Durante o processo de pós-oxidação foi obtida apenas uma fase de óxido, a fase magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nota-se que com o aumento do tempo do processo de pós-oxidação houve um aumento na intensidade do pico correspondente à fase magnetita e uma redução na intensidade dos picos correspondentes às fases  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

A figura 31b mostra em ângulo rasante a 2° a composição da estrutura cristalina na superfície do material. Não há mudanças consideráveis na estrutura cristalina e na intensidade dos picos com o aumento do tempo de tratamento.

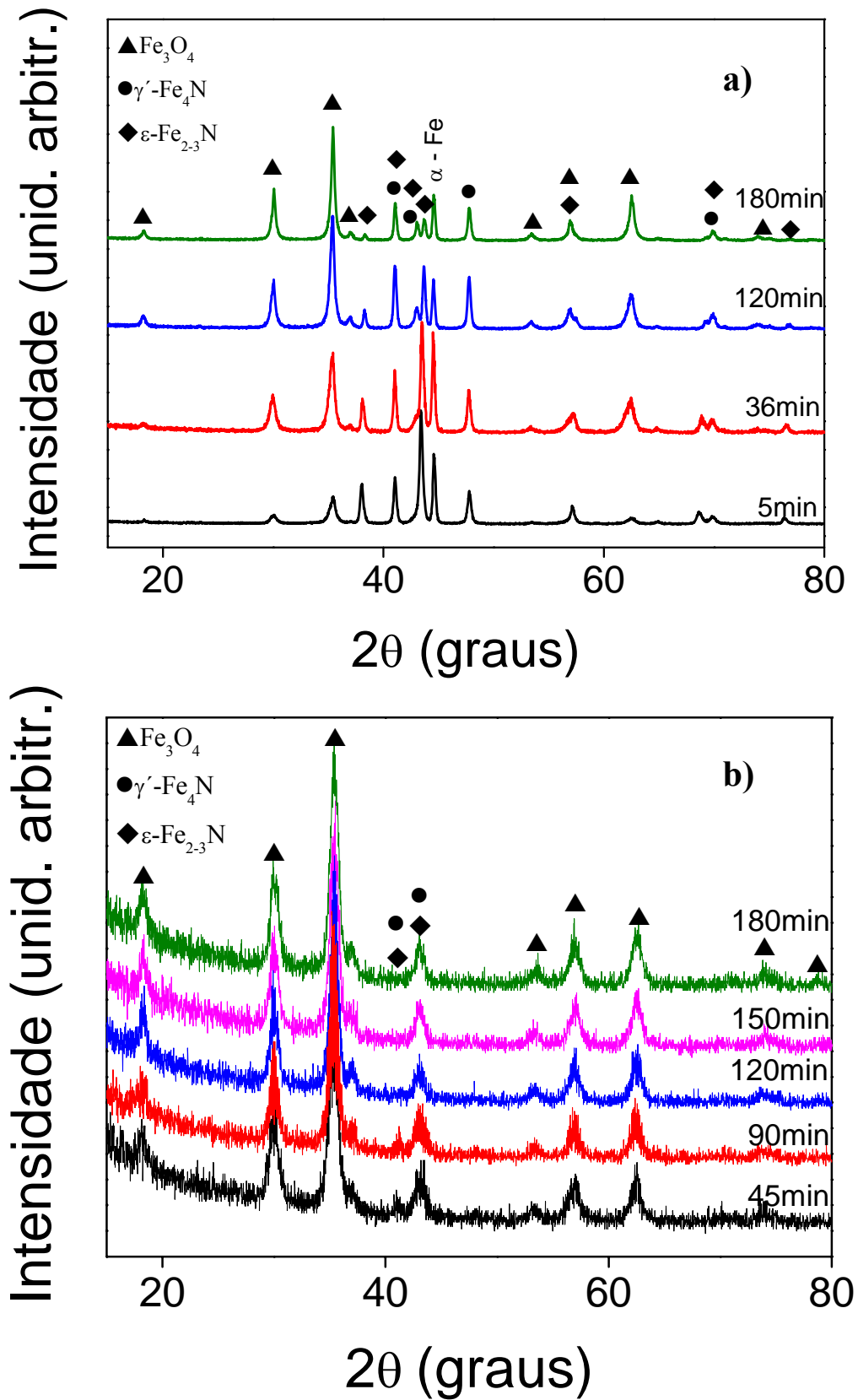
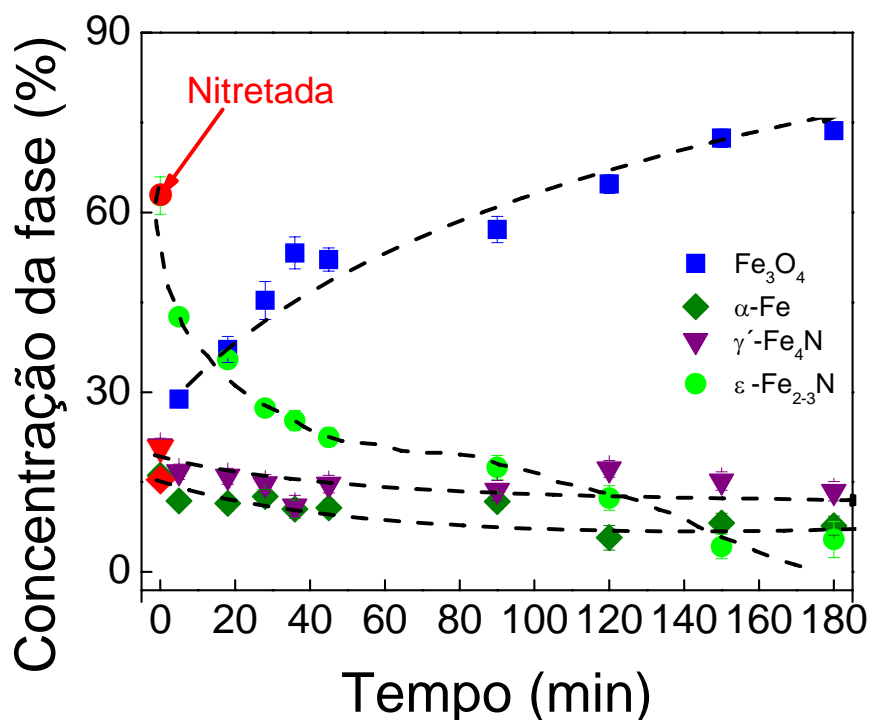


Figura 31 - Difratogramas em a) ângulo normal e b) rasante a  $2^\circ$  variando o tempo durante o processo de pós-oxidação.



A Fig.32 mostra a evolução da composição das fases presentes como uma função do tempo de pós-oxidação mediante o refinamento dos dados de difração de raios-X aplicando o método de Rietveld. Confirma-se a presença de quatro fases presentes no material, tais como as fases  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, obtidas durante o processo de nitretação, a fase magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtida durante o processo de pós-oxidação. Tem-se também a presença da  $\alpha$ -Fe, fase inicial do material base.



**Figura 32 – Composição das fases presentes obtidas mediante o refinamento dos dados de difração de raios X pelo modelo de Rietveld variando o tempo do processo de pós-oxidação.**

Nota-se que a concentração da fase magnetita aumenta com o tempo de pós-oxidação, enquanto que a fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N decresce. Esta tendência se estabelece em toda a faixa de tempos de pós-oxidação. Além disso, as fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\alpha$ -Fe se mantêm relativamente constante ao longo de todos os processos de pós-oxidação. Por conseguinte, o aumento na quantidade relativa da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se deve à oxidação da fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

### 4.3.2 Morfologia e espessura da camada oxidada

As imagens da Fig.33 revelam por microscopia eletrônica de varredura as microestruturas em seção transversal, das amostras nitretadas e pós-oxidadas variando o tempo do tratamento de pós-oxidação.

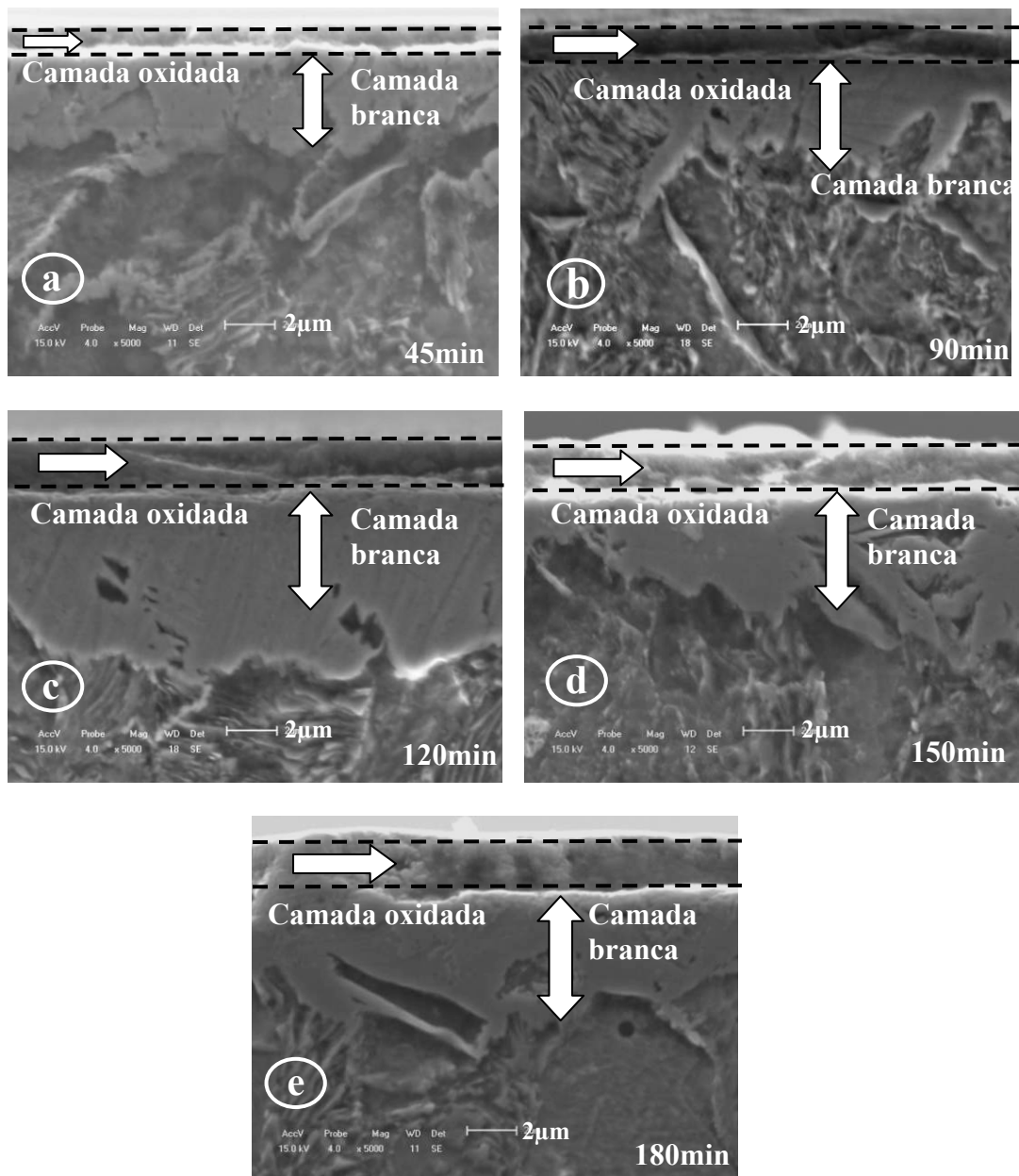
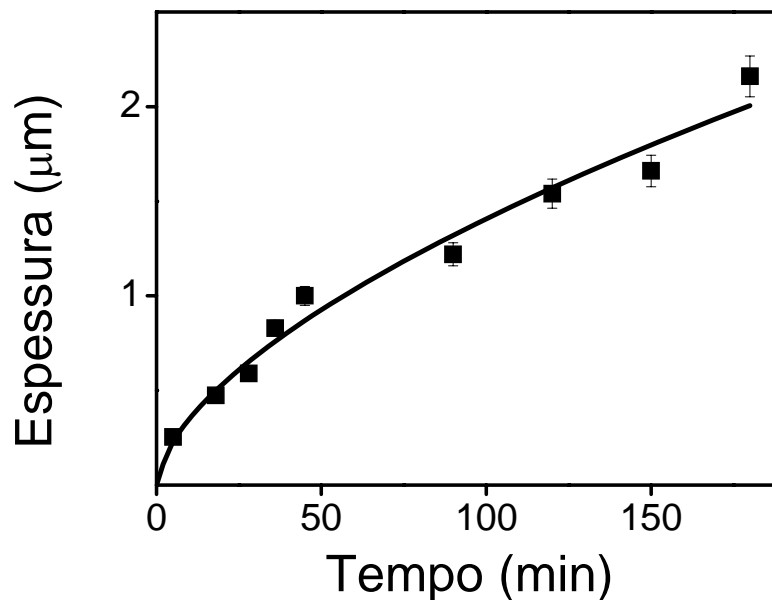


Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras, em seção transversal, realizadas variando o tempo de tratamento de pós-oxidação: a) 45min, b) 90min, c) 120min, d) 150min e e)180min.

Nota-se em todas as imagens a presença de três camadas bem definidas, onde a camada mais externa é a camada de óxido. Sob esta camada de óxido, a camada de compostos é identificada. Subseqüentemente, uma estrutura perlítica característica do núcleo da liga ferrosa da aço 1045 é detectada. Nota-se que o tempo tem influência na morfologia da camada de óxido. Em tempos menores a camada de óxido parece ser mais compacta do que em tempos maiores. O aumento do tempo também influencia na espessura da camada, sendo que com o aumento do tempo de oxidação tem-se um aumento gradual na espessura da camada oxidada.

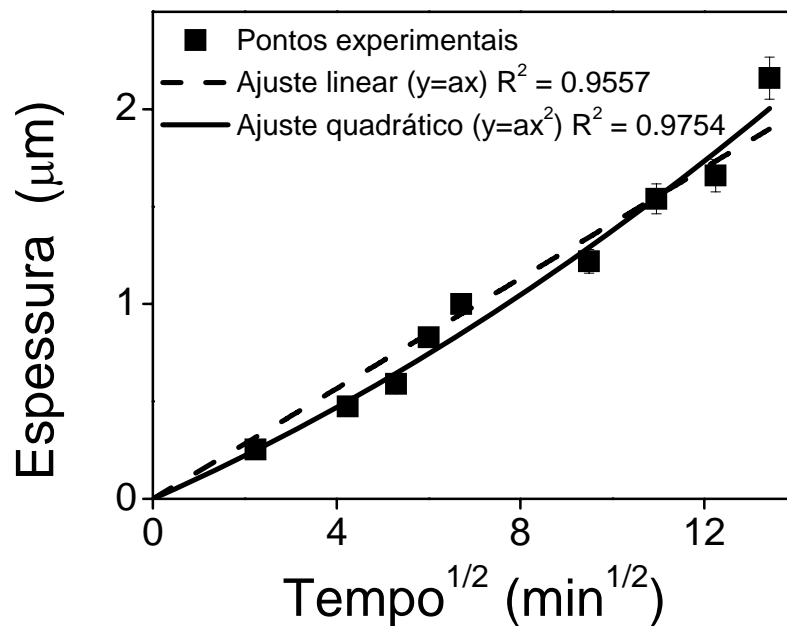
A Fig.34 mostra a evolução da espessura da camada de óxido como uma função do tempo de pós-oxidação. A espessura da camada de óxido aumenta gradualmente como uma função do tempo de pós-oxidação. A incerteza do fitting foi calculada através da média das medidas pelo desvio padrão. Os resultados experimentais são ajustados com uma função tipo-parabólica.



**Figura 34 – Espessura da camada de óxido em função do tempo de pós-oxidação**

A Fig. 35 mostra a espessura da camada de óxido em função da raiz quadrada do tempo de tratamento. Dois ajustes, um linear e outro quadrático, foram realizados. Se um

processo controlado por difusão pura estivesse em andamento, o melhor ajuste deveria ser linear. No entanto e com base na análise estatística, o ajuste quadrático é melhor do que o ajuste linear em termos de  $R^2$ , determinando que o processo de oxidação está controlado por um mecanismo de reação-difusão. De fato, a incorporação de nitrogênio em ferro e ligas não segue um processo controlado por difusão pura [54]. Além disso, um processo controlado por reação pura deve apresentar uma dependência linear da espessura da camada de óxido em função do tempo de processamento, tais como a incorporação de oxigênio em  $Al_2O_3$  e incorporação de NO em óxido de silício. Por conseguinte e devido a que não existe uma dependência linear pura (reação) nem uma parabólica pura (difusão), o processo de oxidação da liga ferrosa AISI 1045 está controlado por um mecanismo de reação-difusão.



**Figura 35 – Comparação entre o ajuste linear e quadrático aos pontos experimentais onde é considerada a raiz quadrada do tempo de pós-oxidação.**

#### 4.3.3 Propriedades mecânicas: nanodureza

A Fig.36 mostra medidas de nanodureza em uma profundidade fixa de 1000nm como uma função do tempo do tratamento de pós-oxidação. Nota-se que os valores de dureza

decrecem com o aumento do tempo de pós-oxidação, devido à oxidação dos nitretos, fase mais dura do material.

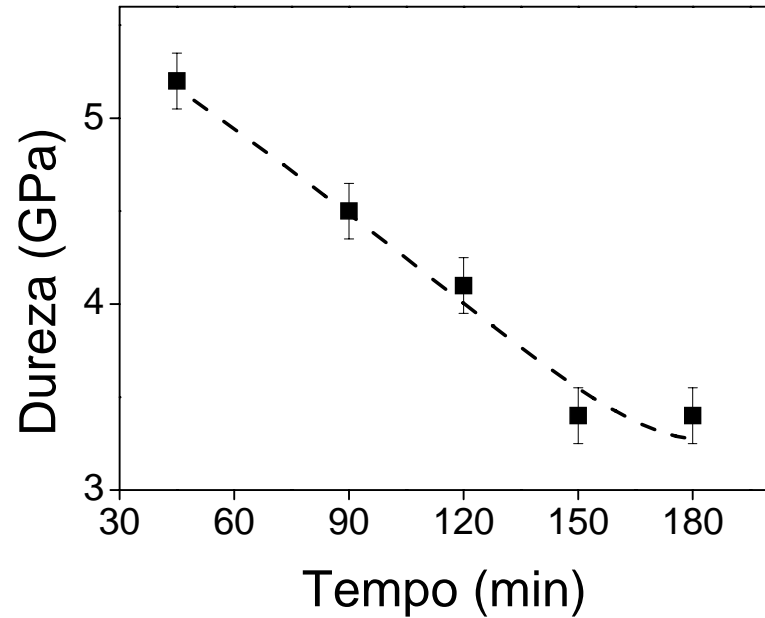


Figura 36 - Medidas de nanodureza em uma profundidade fixa de 1000nm variando o tempo no processo de oxidação.

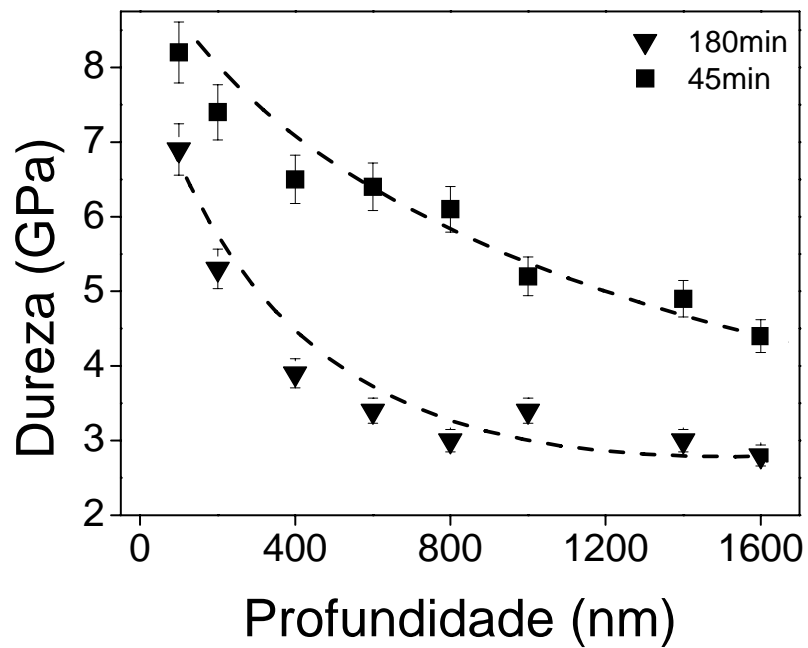


Figura 37 - Perfis de nanodureza em função da profundidade de amostras realizadas em dois tempos característicos (45min e 180min) do processo de pós-oxidação.

A Fig.37 mostra os perfis de dureza das amostras realizadas em dois tempos característicos (45 e 180 min) utilizados no processo de pós-oxidação. Nota-se que em tempos menores a dureza é maior em toda a faixa de profundidades.

Como discutido anteriormente com a mudança da temperatura, o tempo tem o mesmo efeito sobre a dureza do material. A dureza da fase magnetita é inferior à dureza das fases dos nitretos de ferro. Maiores espessuras da camada de óxido geram menores durezas.

#### 4.4 Ensaios de corrosão acelerada

Nesta seção do trabalho são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de corrosão acelerado realizados em 3 amostras representativas. Estes ensaios foram executados com o intuito de estudar a possível aplicação desta liga ferrosa nitretada e pós-oxidada como substituta do cromo duro.

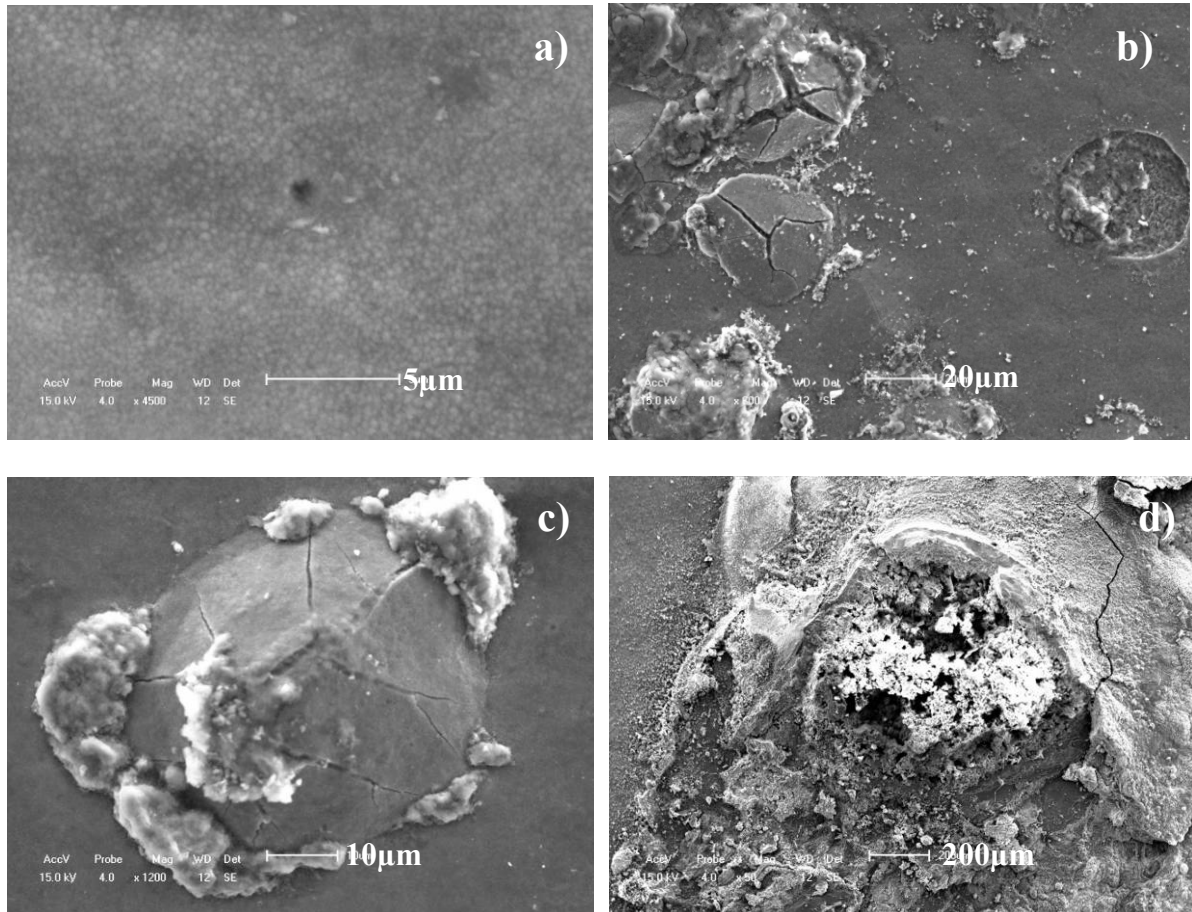
As Fig. 38 a-c mostram as imagens da amostra pós-oxidada em 550°C e 90min antes, após 24 e 48h de ensaio de corrosão, respectivamente. Nota-se que após 24h de ensaio a amostra apresentou pontos bem visíveis de corrosão com coloração laranja-avermelhada, presentes em pequenas áreas da superfície. Após 48h os pontos de corrosão aumentaram.



**Figura 38 – Amostra tratada a 550°C e 90min a) antes b) após 24h e c) após 48h de ensaio de corrosão.**

As imagens da Fig. 39 a-d revelam a morfologia da superfície analisada por MEV da amostra tratada em 550°C e 90min, antes do ensaio (a) e após 48 h de ensaio de corrosão (b-d). Antes do ensaio, a superfície da amostra está formada por um conjunto de glóbulos com a presença de poros abertos e dispersos (a Fig. 39 a apresenta um poro aberto). Nas imagens da Fig.39 b-d, pode-se observar, em detalhe, o estado final da superfície corroída. São identificadas fissuras ou rachaduras que abrem a camada de óxido, acelerando o processo de

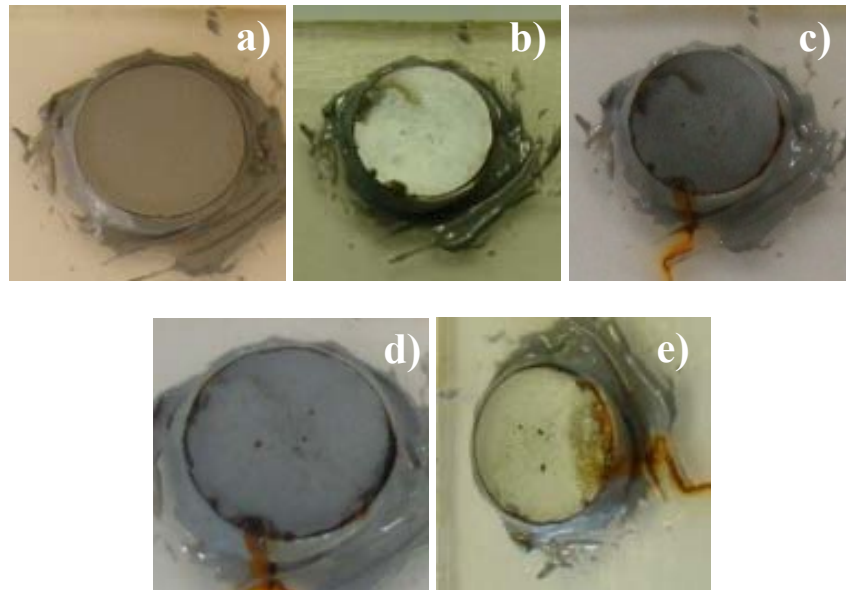
corrosão do material. Em seguida, a camada de óxido delamina formando uma cratera. Resultados semelhantes foram observados por [55].



**Figura 39 – Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 550°C e 90min a) antes do ensaio b) c) e d) após 48h de ensaio de corrosão.**

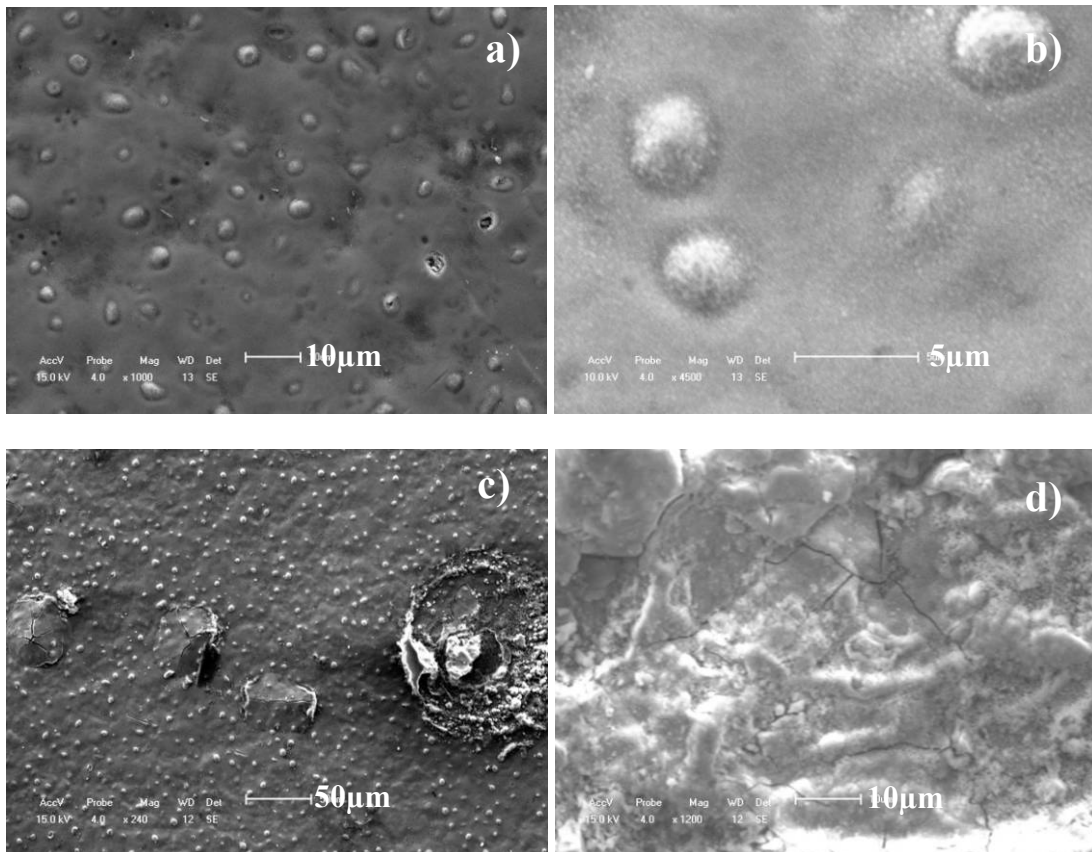
As Fig. 40 a-e mostram as imagens da amostra pós-oxidada em 480°C e 180min antes, após 24, 48, 72 e 96h de ensaio de corrosão, respectivamente. Nota-se que após 24h de ensaio a amostra apresentou pequenos pontos de corrosão em pequenas áreas da superfície, principalmente no centro da amostra, apresentando também um escorrimento do óxido provocado pela borda. Este mesmo efeito foi observado até 72h de ensaio. Em 96h a amostra apresentou pontos maiores de corrosão.





**Figura 40 – Amostra tratada a 480°C e 180min a) antes b) após 24h, c) 48h, d) 72 e e) 96h de ensaio de corrosão..**

As imagens das Fig. 41 a-b e c-d revelam a morfologia da superfície analisada por MEV da amostra tratada em 480°C e 180min, antes do ensaio e após 96h de ensaio de corrosão, respectivamente. Nota-se que a morfologia na superfície do material se apresenta com pequenas esferas em alto relevo e apresenta também poros na superfície (Fig. 41 a-b). A camada do óxido parece ser mais compacta e menos globular que na amostra com temperaturas mais elevadas. O modo de corrosão é semelhante à amostra realizada em 550°C e 90 min, porém existem muitos menos núcleos de corrosão com fissuras e crateras sensivelmente menores.



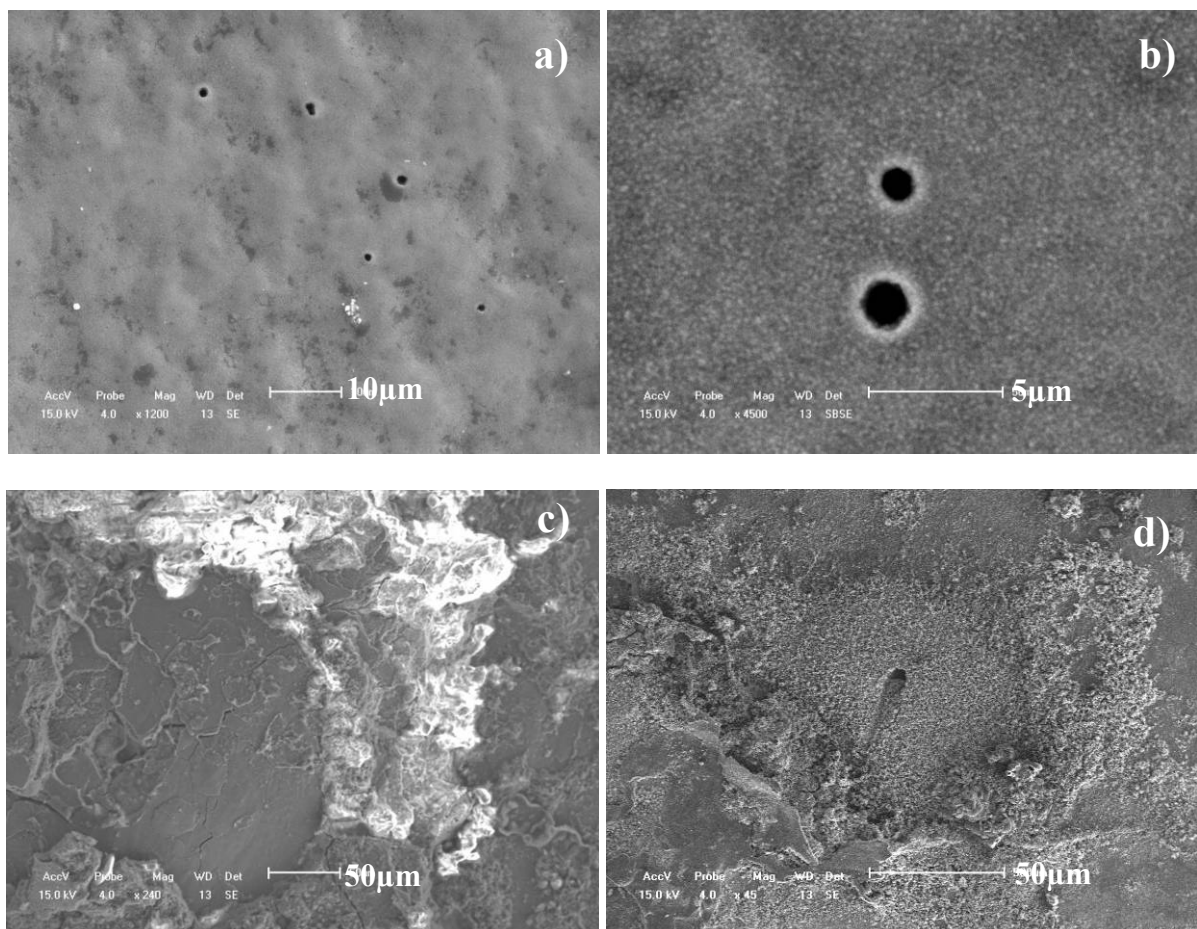
**Figura 41 – Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 550°C e 90min a-b) antes do ensaio e c-d) após 96h de ensaio de corrosão.**

As Fig. 42 a-c mostram as imagens da amostra pós-oxidada em 480°C e 90min antes, após 24 e 48h de ensaio de corrosão, respectivamente. Nota-se que após 24h de ensaio a amostra apresentou pontos bem visíveis de corrosão vermelha na superfície do material. Após 48h os pontos de corrosão aumentaram.

As imagens das Fig. 43 a-b e c-d revelam a morfologia da superfície analisada por MEV da amostra tratada em 480°C e 90min, antes do ensaio e após 48h de ensaio de corrosão, respectivamente. Antes do tratamento, a superfície apresenta uma morfologia globular, com grande quantidade de poros abertos na superfície (Fig. 43 a-b). Nota-se que o processo de corrosão inicia pelos poros presentes na superfície do material (Fig. 43 d) e que o modo de corrosão é semelhante aos outros sistemas anteriores.



**Figura 42 – Amostra tratada a 480°C e 90min a) antes b) após 24h e c) após 48h de ensaio de corrosão.**



**Figura 43 – Morfologia da superfície da amostra pós-oxidada a 480°C e 90min a-b) antes do ensaio e c-d) após 48h de ensaio de corrosão.**

Dos três sistemas estudados por ensaios de corrosão acelerada, os melhores resultados foram obtidos quando o processo de pós-oxidação foi executado em baixas temperaturas (480°C) e maiores tempos (180min). A resistência à corrosão depende diretamente da

qualidade da camada de óxido. Uma morfologia globular com poros abertos prejudica a resistência à corrosão, enquanto que uma superfície mais compacta e com poros fechados (relevos) inibe os mecanismos de corrosão.

Finalmente e desde um ponto de vista prático, o sistema liga ferrosa AISI 1045 nitretado e pós-oxidado obtido no presente trabalho de mestrado não atinge os requisitos mínimos, em termos da resistência à corrosão, para substituição do cromo duro. Novos estudos que visam interpretar a aplicação do mesmo tratamento em diferentes ligas ferrosas estão em andamento.

## CAPÍTULO V

---

### Conclusões

Neste trabalho estudamos o efeito do hidrogênio e os mecanismos da pós-oxidação por plasma pulsado na liga ferrosa AISI 1045 previamente nitretada.

O hidrogênio controla os tipos de óxidos que se formam na superfície do material. A oxidação sem hidrogênio forma dois tipos de óxidos (hematita e magnetita), enquanto que a presença do hidrogênio em concentrações de 15 % na mistura oxidante permite a formação de uma camada de óxido pura em magnetita. Na presença do plasma, o H<sub>2</sub> sofre dissociação formando assim H atômico, tendo esta energia suficiente para tornar a reação de redução da hematita para magnetita espontânea. Por conseguinte, os íons de Fe (III) podem ser reduzidos ou pode ser evitada a oxidação até Fe (III) devido ao caráter redutor do H nascente.

O mecanismo de oxidação envolvendo temperatura e tempo pode ser resumido da seguinte forma: o aumento da espessura da camada de óxido em função da temperatura segue uma forma exponencial, de acordo com a lei de Arrhenius, tendo uma energia de ativação de  $68 \pm 5$  kJ/mol. O crescimento da camada de óxido em função do tempo segue uma forma tipo-parabólica seguindo um processo de reação-difusão. Por um lado, elevadas temperaturas de pós-oxidação formam uma camada de óxido porosa, não compacta e de menor dureza devido à menor concentração da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Por outro lado, temperaturas mais baixas e tempos menores proporcionam uma camada de óxido homogênea, compacta e com maior dureza devido à maior concentração da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Altas temperaturas e tempos prolongados de tratamento degradam a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N devido à formação de maior quantidade de óxido e ao processo difusivo do nitrogênio que rende uma fase com menor teor de nitrogênio e menor dureza ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N).

Finalmente, os ensaios de corrosão acelerada mostraram que baixas temperaturas e longos tempos de tratamento de pós-oxidação proporcionam uma maior resistência à corrosão

devido a uma morfologia de superfície não globular, compacta e com poros fechados. Porém, o sistema liga ferrosa AISI 1045 nitretada e pós-oxidada por plasma pulsado no presente trabalho não atingiu o nível mínimo de 200h sem sinais de corrosão como recomendado para superfícies revestidas com cromo duro. Novos estudos devem ser executados visando estudar o tipo de liga ferrosas capaz de atingir esse nível de resistência e/ou o tipo de mistura nitretante-oxidante.

## CAPÍTULO VI

---

### Referências

- [1] Hong, J. M., et al, *Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer*. **Surface and Coating Technology**, 131: p. 548 - 552. 2000.
- [2] Mahboubi, F. a. F., M., *Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel*. **Vacuum**, 79: p. 1 - 6. 2005.
- [3] Alsaram, A., et al., *Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel*. **Surface and Coating Technology**, 176: p. 344 - 348. 2004.
- [4] Jeon, E., Park, M. I. and Lee, I., *Plasma post-oxidation of nitrocarburized SUM 24L steel*. **Materials Science and Engineering**, 449 - 551: p. 868 - 871. 2007.
- [5] Suzuki, T., et al., *Dominant species for oxidation of stainless steel surface in water vapor plasma*. **Thin Solid Films**, 506 - 507: p. 342 - 345. 2006.
- [6] Borges, J. N., Belmonte, T., Jaoul, C., Maliska, A., *Study of the transition from oxidation to nitriding in a single N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> post-discharge*. **Surface and Coating Technology**, 193: p. 132 - 136. 2005.
- [7] Huchel, U., et al., *Single cycle, combination layers with plasma assistance*. **Surface and Coating Technology**, 76 - 77: p. 211 - 217. 1995.
- [8] Zlatanovic, M., et al., *Plasma post oxidation of nitrocarburized hot work steel samples*. **Surface and Coating Technology**, 177 - 178: p. 277 - 283. 2004.
- [9] Lee, K. H., et al., *Effect of post-oxidizing time on corrosion properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel*. **Materials Letters**, 47: p. 2060 - 2065. 2003.
- [10] Sun, Y., *Unlubricated sliding frictional behaviour of oxide films on plasma nitrocarburised steel*. **Tribology**, 40: p. 208 - 215. 2007.
- [11] Esfahani, A., et al., *Effect of treating atmosphere in plasma post - oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel*. **Vacuum**, 82: p. 346 - 351. 2008.
- [12] Lee, I., *Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel produced by plasma nitrocarburizing*. **Surface and Coating Technology**, 188 - 189: p. 669 - 674. 2004.
- [13] Ramesh, R., Gnanamoorthy, R., *Effect of post oxidation on the fretting wear behavior of liquid nitrided En 24 steel*. **Surface and Coating Technology**, 200: p. 3926 - 3932. 2006.
- [14] Alsaram, A., et al., *Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel*. **Surface and Coating Technology**, 176: p. 344 - 348. 2004.
- [15] Karakan, M., Alsan, A., Çelik, A., *Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel*. **Materials Characterization**, 49: p. 241 - 246. 2003.
- [16] Borgioli, F., et al., *Glow-discharge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel*. **Surface and Coating Technology**, 162: p. 61 - 66. 2002.
- [17] Mozetic, M., Vesel, A., Mona, V., Ricard, A., *H density in hydrogen plasma post-glow reactor*. **Vacuum**, 71: p. 201 - 205. 2003.
- [18] Hoppe, S., *Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburising and oxidizing*. **Surface and Coating Technology**, 98: p. 1199 - 1204. 1998.

- [19] Balles, A. C., Schreiner, W. H., Maurílio da Silva, J., Fontana, L. C., , *Nitretação a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono*.
- [20] Figueroa, A. C., *Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio*, in *Departamento de Física aplicada - Instituto de Física "Gleb Wataghin"*. 2004, Universidade Estadual de Campinas Campinas: SP.
- [21] Rosnagel, M. S., Cuomo, J. J., Westwood, D. W., **Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions**, New Jersey, Noyes. 1989
- [22] Basso, R. L. d. O., *Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13*, in *Instituto de Física "Gleb Wataghin"*. 2003, Universidade Estadual de Campinas: Campinas - SP.
- [23] Alves, J. C. *Nitretação a plasma. Fundamentos e Aplicações*. acessado em 25/05/2009
- [24] Figueroa, C. A. a. A., F., *New pathways in plasma of metal alloys*. **Surface and Coating Technology**, 200: p. 498 - 501. 2005.
- [25] Durisic, Z., Kunosic, A., Trifunovic, J., *Influence of process parameters in pulse plasma nitriding of plain carbon steel*. **Surface Engineering**, 22(2): p. 147 - 152. 2006.
- [26] Ochoa, A., E., Figueroa, A., C., Alvarez, F., *Nitriding of AISI 4140 steel by a low energy broad ion source*. **Vacuum Science Technology**: p. 2113 - 2116. 2006.
- [27] Suzuki, Y. L., *Propriedades superficiais do aço AISI H13 após tratamento duplex (nitretação e TiAlN) para moldes de injeção de alumínio*. 2007, Pontificia Universidade do Paraná: Curitiba.
- [28] Balles, A. C., Schreiner, W. H., Maurílio da Silva, J., Fontana, L. C., *Nitretação a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono*
- [29] Pinedo, E., C. *Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas*. acessado em 05/03
- [30] Bernal, L. J., Salas, O., Figueroa, U., Oseguera, J., *Early stages of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> nucleation and growth in a post-discharge nitriding reactor* **Surface and Coating Technology**, 177 - 178: p. 665 - 670. 2004.
- [31] Figueroa, C. A., Wisnivesky, D., Hammer, P., Lacerda, G. R., Droppa Jr, R., Marques, C. F., Alvarez, F., *A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel*. **Surface and Coating Technology**, 146 - 147: p. 405 - 409. 2001.
- [32] Hirsch, T., Clarke, R. G. T., Rocha da Silva, A., *An in-situ study of plasma nitriding*. **Surface and Coating Technology**, 201: p. 6380 - 6386. 2007.
- [33] Salas, O., Figueroa, U., Palacios, M., Oseguera, J., *Mechanisms of phase formation during post-discharge nitriding*. **Surface and Coating Technology**, 86-87: p. 332 - 337. 1996.
- [34] Abdalla, A. J. a. B.-S., V. H., *Tratamentos Termoquímicos a plasma em aços carbono*. **Corros. Prot. Mater**, 25. 2006.
- [35] Ranalli, G. A., et al., *Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta*. **Matéria**, 14: p. 814 - 823. 2009.
- [36] Mandkarian, N. a. M., F., *Effect of gas mixture of plasma post-oxidation on corrosion properties of plasma nitrocarbured AISI 4130 steel*. **Vacuum**, 83: p. 1036 - 1042. 2009.



- [37] Balles, C. A., *Nitreção a plasma como meio alternativo o complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*, in *PIPE - Programa Interdisciplinar*. 2004, Universidade Federal do Paraná: Curitiba. p. 64.
- [38] Zlatanovic, M., Popovic, N., Bogdanov, Z., Zlatanovic, S., *Pulsed plasma-oxidation of nitrated steel samples*. **Surface and Coating Technology**, 174 - 175: p. 1220 - 1224. 2003.
- [39] Cornell, R. M., Schwertmann, U., **The iron oxides**, ed. 2. 2003
- [40] Gentil, V., **Corrosão**, ed. 3, Rio de Janeiro. 1996
- [41] Picas, J., A., Forn, A., Matthäus, G., *HVOF coatings as a alternative to hard chrome for pistons and valves*. **Wear**, 261: p. 477 - 484. 2006.
- [42] Bleicher, L., Sazaki, J. M., *Introdução à difração de raios-X em cristais*. 2000, Universidade Federal do Ceará.
- [43] Cullity, B. D., Stock, S. R., **Elements of X-ray diffraction**, ed. River, U. S., New Jersey. 2001
- [44] Kaufmann, E. N., **Characterization of Materials**. Vol. 2, New Jersey. 2003
- [45] Bish, D. L., Post, J.E., **Modern Powder Diffraction**, ed. Ribbe. Vol. 20, Washington, D.C. 1989
- [46] Dedavid, A. B., Gomes, I.C., Machado, G. , **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicação e preparação de amostras**, Porto Alegre - RS. 2007
- [47] Soares, G. V., *Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC*, in *Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química - Instituto de Informática*. 2008, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
- [48] Oliver, W. C., Pharr, G. M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Journal of Materials Research**, 7: p. 1564 - 1582. 1992.
- [49] Michél, D., M. , *Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2005, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
- [50] Lide, R. D., **Handbook of Chemistry and Physics**. 85 ed, ed. LLC, C. P., Boca Raton, New York washington, D.C. 2004-2005
- [51] Kendelewick, T. L., P. Doyle, C.S. Brown, G.E. Jr., *Spectroscopi study of the reaction of aqueous Cr (VI) with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) surfaces*. **Surface Science**, 469: p. 144 - 163. 2000.
- [52] Grundmeier, G. S., M., *Influence of oxygen and argon plasma treatments on the chemical structure and redox state of oxide covered iron*. **Applied Surface Science**, 141: p. 43 - 56. 1999.
- [53] Belmonte, T., Thiébaud, J. M., Michel, H., *Reduction of metallic oxides by late Ar-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> postdischarges. II. Applications to iron oxides*. **Journal Vacuum Science and Technology A**, 20: p. 1553. 2002.
- [54] Dimitrov, V. I., D'Haan, J., Knuyt, G., Quasyhaegens, C., Stals, L. M. , *A diffusion model of metal surface modification during plasma nitriding*. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 63: p. 475 - 480. 1996.
- [55] Chen, Y. Y., Tzeng, H.J., Wei, L.I., Wang, H.L., Oung, J.C., Shih, H.C., *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions* **Corrosion Science**, 47: p. 1001 - 1021. 2005.

## CAPÍTULO VII

---

### Anexo I

#### Produtividade Científica

##### *Artigos publicados em revistas internacionais indexadas com peer-review*

3. M.V. Leite, C.A. Figueroa, S. Corujeira Gallo, **A.C. Rovani**, R.L.O. Basso, P.R. Mei, I.J.R. Baumvol and A. Sinatora. “**Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel**” *Wear* (2010) no prelo.

2. **A.C. Rovani**, R.R. Fischer, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, R.L.O. Basso, C.L.G. Amorim, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, and C.A. Figueroa. “**Effect of hydrogen on plasma post oxidation of ferrous alloys**” *Scripta Materialia*, Volume 63: p. 863 – 866. 2010. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.024.

1. Felipe Cemin, Fernando G. Echeverrigaray, **Ane C. Rovani**, Cintia L.G. Amorim, Rodrigo L.O. Basso, Israel J.R. Baumvol, Carlos A. Figueroa. “**Influence of atomic and mechanical attrition on low temperature plasma nitriding of ferrous alloys**” *Materials Science and Engineering A*, Volume 527: p. 3206 – 3209. 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2010.02.012.

*Trabalhos em conferências nacionais e internacionais*

4. **A.C. Rovani**, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, A. E. Crespi, V. Sonda, C. L. G. Amorim, R. L. O. Basso, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, and C. A. Figueroa. “**The versatility of hydrogen in plasma diffusion processes for surface engineering**” *IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais*, Ouro Preto – Minas Gerais. Outubro – 2010.
  
3. **A.C. Rovani**, F. Cemin, F. G. Echeverrigaray, A. E. Crespi, V. Sonda, C. L. G. Amorim, R. L. O. Basso, G. V. Soares<sup>1</sup>, I. J. R. Baumvol, and C. A. Figueroa. “**The use of hydrogen in plasma diffusion processes**” *Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany Setembro - 2010.
  
2. **Ane Cheila Rovani**, Felipe Cemin, Fernando Graniero Echeverrigaray, Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso, Cintia Lugnani Gomes de Amorim, Gabriel Vieira Soares, Israel Jacob Rabim Baumvol, Carlos Alejandro Figueroa. “**The influence of hydrogen on plasma oxidation of ferrous alloys**” 18<sup>th</sup> Congress IFHTSE - International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Rio de Janeiro, Julho - 2010.
  
1. **A.C. Rovani**, R.R. Fischer, F. Cemin, F.G. Echeveregaray, R.Gaboardi, G.Dopcke, C.L.G.Amorim, R.L.O.Basso, I.J.R.Baumvol, and “**Plasma nitriding and post-oxidation mechanisms in ferrous alloys**” *11th International Conference on Advanced Materials e VIII Encontro SBPMat*, Rio de Janeiro, setembro - 2009.