Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, n. 4, 175-182, 2008 © 2008

# INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA EM PROCESSOS DE NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA

A.F.O. Skonieski[1]; E.S. Lima[2]; T. Hirsch[3]; A.S. Rocha[1*]
[1] *UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91.501-970, Porto Alegre, RS, Brasil*
[2] *Centro Universitário Metodista Ipa, Rua Cel. Joaquim Pedro Salgado 80, 90.420-060, Porto Alegre, RS, Brasil*
[3] *Institut fuer Werkstofftechnik, Badgasteiner 3, Bremen, Alemanha*

Palavras-chave: nitretação, plasma, temperatura..

## RESUMO

*A nitretação a plasma ou nitretação iônica é uma variação dos convencionais métodos de nitretação a gás, ao qual usa tecnologia de descarga luminescente para introduzir o nitrogênio na superfície de um material metálico para posterior difusão ao interior da peça. A microestrutura bem como as propriedades mecânico-metalúrgicas das camadas nitretadas a plasma são fortemente dependentes das variáveis empregadas no processo, entre elas, a mistura gasosa. É possível, dessa forma, uma prévia seleção de parâmetros tendo em vista a aplicação de determinado material. O presente trabalho apresenta o estudo de um caso ao qual se conseguiu caracterizar amostras com camadas nitretadas a plasma sob cinco diferentes parâmetros de processos utilizando-se microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microdurezas vickers, análises de GDOES e difração de raios X. Os resultados encontrados mostraram que variações nas proporções de $H_2$ e $N_2$ no interior da câmara, assim como a adição de gases hidrocarbonetos conduzem a grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas.*

## ABSTRACT

*Plasma nitriding or íon nitriding is a variation of conventional methods of gas nitriding which use luminescent discharge technology to introduce the nitrogen on surface of metallic material for after diffusion towards core piece. Microstructural as well as mechanical-metallurgical properties of plasma nitrided layers are strongly relationship with parameters employed in this process, among this, the gaseous mixture used. Is Possible, in this way, a parameters previous selection with aim applications to determinate material. This work present a case study whereas was got the characterization of five different parameters plasma nitrided samples using optical microscopy, scanning electronic microscopy, microhardness Vickers and x-ray and GDOES analysis. It was showed that large variations of morphological and microstructural properties in nitrided layers could be reach with changes in $H_2$ and $N_2$ proportion as well as the introduction of hydrocarbon gas.*

## 1. INTRODUÇÃO

A nitretação é o método de endurecimento superficial difusional em que o nitrogênio é introduzido na superfície do aço intersticialmente enquanto este se encontra em uma temperatura abaixo da linha subcrítica A1 do diagrama Fe-$Fe_3C$. Por não existir transformações de fase da matriz, como é o caso da posterior têmpera que ocorre no processo de cementação, esse processo destaca-se pela mínima distorção e excelente controle dimensional que proporciona às peças. Aços que são nitretados geralmente são médio carbono e contém elementos que são fortes formadores de nitretos como cromo, alumínio, vanádio e molibdênio [1].

A nitretação a plasma ou nitretação iônica é uma variação deste método que usa tecnologia de descarga luminescente em uma câmara com relativo vácuo, 1-10 mbar, para introduzir o nitrogênio na superfície de um material metálico e posterior difusão ao interior da peça. Os íons de nitrogênio são acelerados e colidem sobre o metal e, esse bombardeamento iônico aquece a peça, limpa a superfície e proporciona nitrogênio ativo [2,3]. Vantagens como: tempos reduzidos de tratamento [4], possibilidade de se nitretar a partir de 375ºC [5] (o que proporciona além da economia de energia, melhores resultados de tenacidade de camada para aços da série M [6]), bem como uma melhor possibilidade de controle da camada nitretada [7,8], têm tornado este método comercialmente competitivo a pelo menos três décadas.

A possibilidade de seleção microestrutural da camada nitretada é de fundamental interesse para a engenharia de superfície, pois abre espaço para o desenvolvimento de materiais com propriedades superficiais otimizadas em determinadas aplicações. Discussões com relação à interferência negativa da camada branca, por exemplo, em processos denominados DUPLEX (nitretação + deposição de filmes finos) têm sido realizadas nos últimos anos [9-11].

Na nitretação a plasma, a microestrutura da camada nitretada é dependente de parâmetros como: temperatura, tempo, densidade de corrente, pressão da câmara e fração molar dos gases que constituem a atmosfera da câmara, bem como das espécies químicas dos quais estes são formados. No entanto, apesar de que altas temperaturas aumentam a taxa de difusão do nitrogênio, não se pode ultrapassar determinados patamares para que não ocorram revenimentos indesejados que culminem na diminuição da dureza de núcleo das peças. A variável tempo também tem possibilidades de alterações li-

* adao.skonieski@ufrgs.br

mitadas, pois reflete diretamente na produtividade do processo em questão e, sabe-se de estudos anteriores, que a densidade de corrente é uma variável que depende de uma série de fatores como voltagem, geometria das peças que tornam difícil o seu controle. Uma vez que a nitretação a plasma permite o emprego de diversos tipos de gases, o tipo de mistura gasosa usado é um parâmetro que potencialmente pode ser melhor explorado como alternativa para a seleção de diferentes microestruturas em processos de nitretação a plasma, dependendo da aplicação desejada.

Para se entender a influência da variável "mistura gasosa" nos processos de nitretação a plasma, o presente trabalho procurou investigar as propriedades microestruturais de amostras nitretadas sob misturas gasosas com diferentes proporções entre os gases nitrogênio e hidrogênio bem como com a adição de metano (nitrocarbonetação). Para tanto, uma completa caracterização superficial foi realizada para cumprir esta meta, envolvendo diferentes técnicas. Realizou-se também, após os resultados encontrados inicialmente, uma posterior nitretação ao qual se variou unicamente o tempo de processo, mantendo-se os outros parâmetros constantes, inclusive a mistura gasosa, para um dos casos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de AISI 4140 com 30 mm de diâmetro e 8 mm de altura foram fabricadas a partir de uma mesma barra laminada. Posteriormente estas amostras foram temperadas e revenidas em fornos com atmosfera controlada ficando com uma dureza final de 350 HV e estrutura composta por martensita revenida. As amostras foram lixadas até a granulometria de 1200 mesh e, posteriormente, polidas com pasta de diamante de 1µm.

Todas as nitretações foram realizadas em uma câmara com capacidade de 280 l, sob a temperatura de 773K e a uma pressão constante de 3 mbar. Antes de cada processo, um sputtering de 30 minutos foi realizado para eliminar qualquer impureza remanescente da prévia limpeza realizada na câmara e nas amostras. Uma vez que em trabalhos anteriores [12,13], mostrou-se que a extração térmica a partir das paredes da câmara acaba por provocar variações de temperaturas, mesmo entre amostras com geometrias similares (com importantes heterogeneidades microestruturais resultantes), as amostras foram posicionadas simetricamente no interior da câmara em cada um dos experimentos (conforme mostra a Figura 1). Em cada processo, foram utilizadas cargas com três amostras, sendo uma delas designada para a aferição das temperaturas através da utilização de um termopar tipo K e as outras duas usadas para a realização das análises.

As misturas gasosas empregadas para este estudo são apresentadas na Tabela 1. As nitretações foram realizadas com um tempo total de 6 horas, com exceção da amostra $5N_2$-2h, a qual foi realizada posteriormente com duas horas.

Uma completa caracterização metalográfica foi realizada após as nitretações com o intuito de se verificar as propriedades mecânico-metalurgicas das camadas. Foram realizadas microscopias óticas nas seções transversais das amostras e microscopia eletrônica de varredura sobre a superfície destas com o intuito de se avaliar a morfologia superficial final.

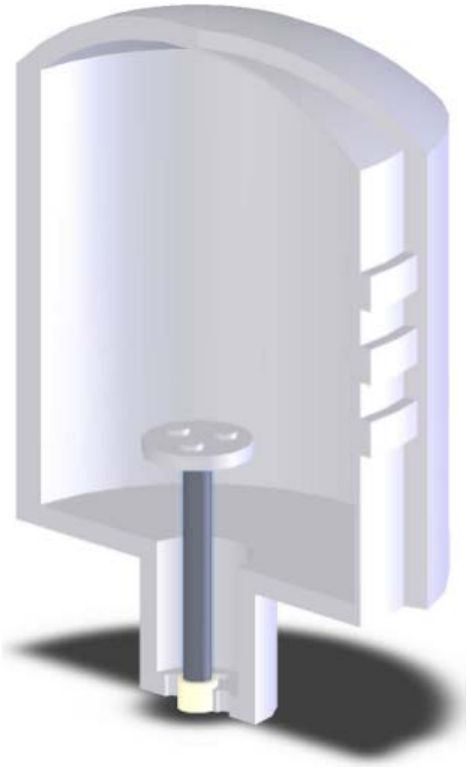

**Figura 1 - Esquematização da câmara e do posicionamento das peças para as nitretações.**

**Tabela 1 - Misturas gasosas empregadas nas nitretações**

| Nome da Amostra | $CH_4$-6h | $70N_2$-6h | $24N_2$-6h | $5N_2$-6h | $5N_2$-2H |
|---|---|---|---|---|---|
| Fluxo de $N_2$ (SCCM)/ % total | 350/70 | 350/70 | 120/24 | 50/3,3 | 50/3,3 |
| Fluxo de $H_2$ (SCCM)/ % total | 135/27 | 150/30 | 380/76 | 950/63,3 | 950/3,3 |
| Fluxo de $CH_4$ (SCCM)/ % total | 15/3 | - | - | - | - |
| Fluxo de Ar (SCCM)/ % total | - | - | - | 500/33,3 | 500/3,3 |

Perfis de microdurezas e estimativas da dureza superficial também foram aferidas. O perfil de microdurezas obedeceu a norma NBR-6672 ao qual estabelece que o centro de cada impressão e a borda da impressão contínua deve ser pelo menos 2,5 vezes o comprimento médio das duas diagonais. Como o objetivo dos perfis de microdurezas foi de demonstrar possíveis variações na zona de difusão, iniciou-se as medidas a partir de 50µm de distância à superfície uma vez que as análises metalográficas já haviam demonstrado que a máxima camada branca possuía cerca de 20µm de espessura. A estimativa da dureza superficial foi feita através de um método ao qual se variou cargas entre 0,5 kg até 0,025

kg em um microdurômetro vickers e, dessa forma, pôde-se estimar, para o caso hipotético onde se teria a carga 0 kg, a dureza superficial sem a influência do núcleo. Isso se deve por que quanto menor a carga, menores também são as influências do substrato devido à menor penetração do identador. Análises de raios X foram realizadas para se determinar as fases presentes na superfície e análises de GDOES foram realizadas para se estimar a composição química

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Análises das Fases e Perfis de Composição Química das Amostras

Foi possível notar que o aumento da espessura da camada branca é proporcional ao aumento da concentração de nitrogênio no forno. A amostra com percentual de 70% de $N_2$ ($70N_2$), apresentada na Figura 2, apresentou a formação de uma camada branca com aproximadamente 15 µm de profundidade em contraste com as amostras com menor porcentagem de $N_2$: 24% de $N_2$ ($24N_2$-6h, Figura 4) e 5% de $N_2$ ($5N_2$-6h, Figura 5) que apresentaram respectivamente 10 µm e 5 µm de camada branca. No entanto, no processo de nitretação em que se usou a mesma quantidade de $N_2$ que em $70N_2$-6h juntamente com o gás $CH_4$ (nitrocarbonetação), foi possível observar uma redução em termos de profundidade da camada branca para aproximadamente 10 µm (Figura 3). Este fato confirma, neste trabalho, os resultados de Chen e Chang [14], nos quais mostram que o aumento de $CH_4$ é inversamente proporcional à profundidade da camada branca na nitretação a plasma. Conforme sugerido por Chen et al [14], isto se deve provavelmente a uma diminuição da atividade do nitrogênio na atmosfera, similarmente ao que acontece na nitrocarbonetação gasosa descrito por Slycke, Sprogue e Bell para o caso da nitrocarbonetação gasosa [15].

A amostra com menor concentração de nitrogênio, $5N_2$-6h, apresentou uma significativa camada branca. Sabe-se que esta mesma mistura pode evitar a formação da camada branca em outros aços [6,16]. Tendo-se em vista este comportamento diferenciado do AISI 4140, realizou-se uma nitretação adicional com esta mistura gasosa variando-se o tempo de processo de 6 para 2 horas com o intuito de observar se a redução do tempo de processo poderia evitar a camada branca. A Figura 6 apresenta uma micrografia superficial onde nota-se claramente, além da não existência nítida de uma camada branca, uma descarbonetação superficial de aproximadamente 20µm (confirmada pelo GDOES).

Apesar de que somente a amostra $5N_2$-2h apresentou uma clara descarbonetação superficial, as demais amostras apresentaram invariavelmente um "vale" de concentração de carbono (redução) na região da camada branca, seguido de um "pico" (aumento) localizado na região de interface entre a camada branca e a zona de difusão. Uma possível explicação para o vale de concentração de carbono, bem como já mencionado por outros estudos [17,18], é que, devido ao fato de existir uma atmosfera com íons positivos de hidrogênio no plasma, este possa se combinar com o carbono localizado imediatamente as margens da superfície das amostras formando hidrocarbonetos, descarbonetando as peças. Tier et al. [19] evidenciou, da mesma forma que neste estudo, o pico de concentração de carbono na interface entre a camada branca e a zona de difusão para o aço AISI M2. Conforme sugerido por Tier et al. [18], esse fenômeno ocorre por que a camada branca já formada serviria como uma barreira para o carbono que difunde do núcleo em direção a superfície devido às diferenças de potenciais químicos de carbono (entre núcleo e superfície) derivados da descarbonetação.

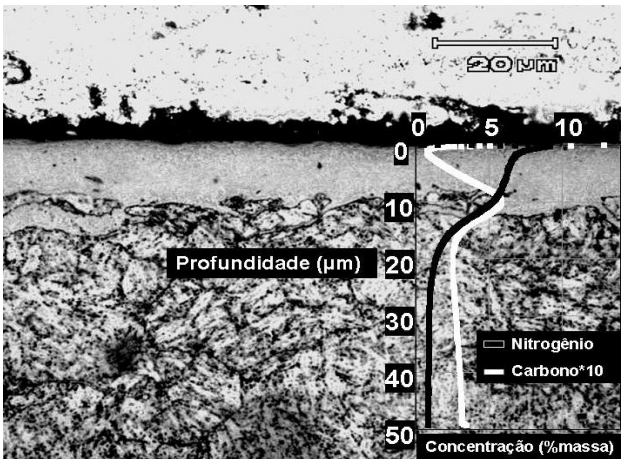


**Figura 2 - Microscopia óptica com sobreposição do perfil de GDOES da amostra $70N_2$-6h.**

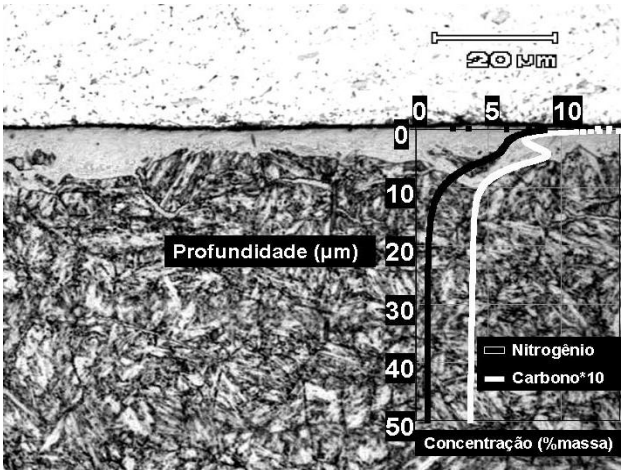


**Figura 3 - Microscopia óptica com sobreposição do perfil de GDOES da amostra $CH_4$-6h.**

É importante salientar que o pico de concentração de carbono logo abaixo da camada branca é relacionado com a formação de precipitados de cementita $Fe_3C$ em contornos de grão sendo este um fator de perda de tenacidade da camada [16-18].

Ainda com relação ao perfil de carbono, a amostra $CH_4$-6h (Figura 3) demonstra uma difusão paralela entre o carbono e o nitrogênio (apesar de também apresentar o primeiro vale), mostrando que a nitrocarbonetação de fato ocorreu. Entretanto pode-se ver que logo abaixo da camada branca, o teor de carbono ultrapassou 0,8% em massa de acordo com o GDOES o que poderia ser um indicativo de que alguma fase

cementita, ao qual é indesejável, poderia ter sido formada, dependendo da distribuição desse carbono na formação de outros carbonitretos bem como sua dissolução em solução sólida na camada.

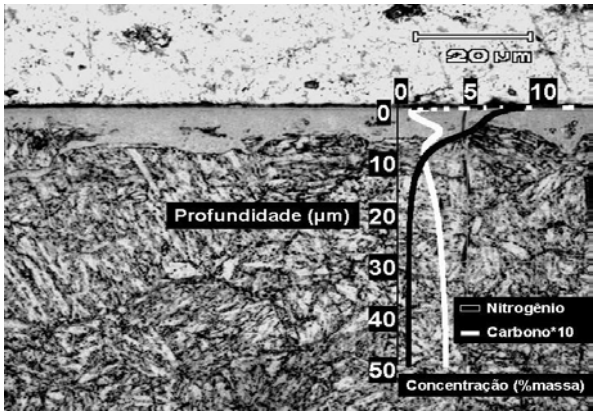


**Figura 4 - Microscopia óptica com sobreposição do perfil de GDOES da amostra $24N_2$-6h.**

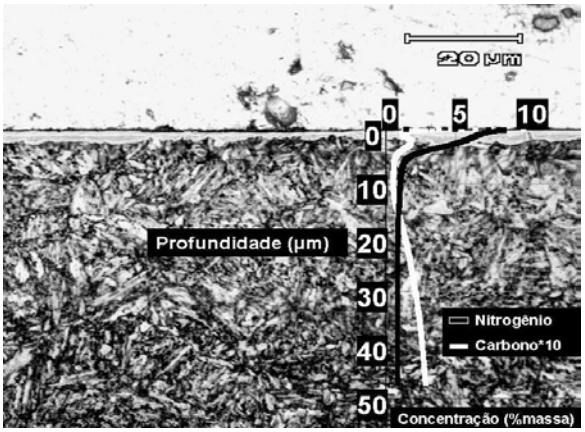


**Figura 5 - Microscopia óptica com sobreposição do perfil de GDOES da amostra $5N_2$-6h.**

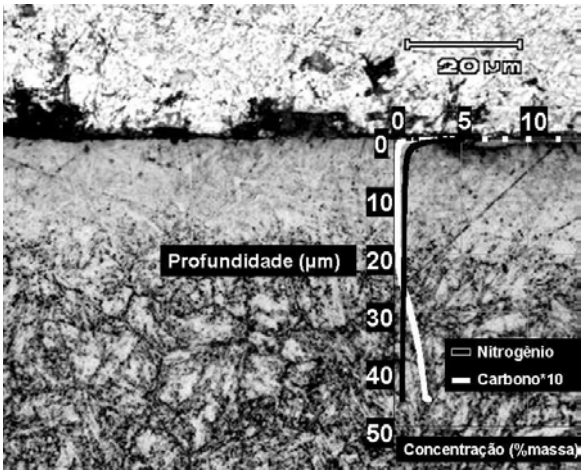


**Figura 6 - Microscopia óptica com sobreposição do perfil de GDOES da amostra $5N_2$-2h.**

A Figura 7 apresenta os gráficos das intensidades relativas captadas pelo detector de Raios X em função do ângulo de análise para todas as nitretações realizadas, além de uma amostra unicamente temperada e revenida. Nota-se que a amostra sem nitretação apresenta um único grande "pico" de intensidade no ângulo característico do ferro α, como já era de se esperar.

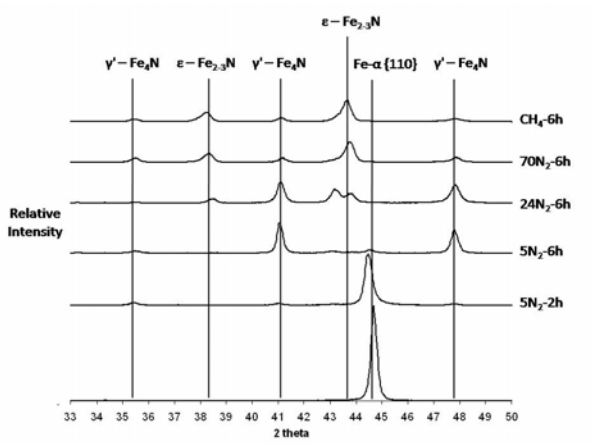


**Figura 7 - Difrações de raios X das amostras nitretadas com diferentes misturas atmosféricas.**

As amostras nitretadas com 5% de $N_2$ com os tempos de 6 e 2 horas, apresentaram diferenças entre si. É possível notar que em $5N_2$-2h o pico de intensidade do ferro permanece presente estando, porém, levemente deslocado para a esquerda e, além disso, a os picos relativos à fase $Fe_4N$-γ' (Figura 7/setas) parecem "iniciar" sua formação (embora com intensidades muito baixas). Esta análise concorda com o fato de que uma camada branca muito fina possa ter sido formada mesmo para a nitretação com 5% de $N_2$ durante 2 horas. A amostra $5N_2$-6h, no entanto, evidencia a formação de uma monofase $Fe_4N$-γ' com picos característicos bastante distintos e, com o pico do ferro praticamente ausente. Nota-se que neste caso, o "crescimento" da camada branca (confirmadamente monofásica γ') teve uma origem fundamentalmente cinética uma vez que ambas as temperaturas, misturas gasosas e demais variáveis correlatas foram constantes. As nitretações com mistura intermediária ($24N_2$) e com altas concentrações de $N_2$ ($70N_2$ e $CH_4$) apresentaram invariavelmente o pico característico das fases ε - $Fe_2$-3N e γ' - $Fe_4N$. Isto indica claramente que misturas intermediarias com concentrações acima de 24% de $N_2$ são ineficientes ao que se refere à formação da monofase γ' para períodos de tempo de até 6 horas e sob essas condições (sabidamente γ' é mais tenaz que ε) [2]. É preciso salientar que a mistura de 24% de $N_2$ foi escolhida por ter sido citada por Podgornik et al. [26], o qual usou esse mesmo aço em seus testes, como composição que formaria γ' puro. Por outro lado, mais recentemente Corengia et al. [21] (também usando o aço AISI 4140, 500°C e esta composição gasosa), concluiu que a monofase γ' surge para esse aço e essas condições somente acima de 15 horas de nitretação através da evolução ainda não muito bem compreendida (ε + γ') → γ'. O trabalho de Corengia [20] está de acordo tanto com Podgornik et al.

[27] quanto com os resultados encontrados neste estudo, uma vez que o tempo de tratamento no primeiro caso foi de 17 horas, enquanto que no segundo foi de 6 horas.
Outra constatação da análise de raios X é que a amostra com 70% de $N_2$ na qual foi adicionado 3% de $CH_4$, mesmo tendo aumentado a proporção de ε, não eliminou a presença da fase γ' e, por conseqüência, não se conseguiu produzir a monofase ε na superfície com essa atmosfera. Esses resultados mostram que a obtenção de uma única fase ε na camada branca em nitretações a plasma é mais complexa do que a forma mencionada por O'Brien [2] e concorda com trabalhos que não obtiveram êxito no que se refere a este objetivo com este tipo de gás [22-24] na nitretação a plasma.

### 3.2 Análises de Microdurezas e de Rugosidades

A diferença de valores de microdurezas entre as amostras $CH_4$-6h e $70N_2$-6h a 50μm da superfície foi de aproximadamente 150 HV ou, um aumento de 12%. Extrapolando-se as curvas da Figura 8 para uma carga imaginária "zero", ter-se-á uma medida de dureza sem influência do substrato. Dessa forma, continuando as comparações entre $CH_4$-6h e $70N_2$-6h temos respectivamente as durezas superficiais de 1400HV e 1200HV. Isso parece comprovar as expectativas a respeito do aumento dureza da camada tratada devido ao incremento simultâneo de carbono e nitrogênio na superfície em especial, na fase ε da camada branca. No entanto, observa-se que ambas as amostras ($CH_4$-6h e $70N_2$-6h) tiveram, a rigor, a mesma profundidade na zona de difusão (levando em conta a norma DIN 50 133 parte 2) com aproximadamente 350μm (Figura 9).

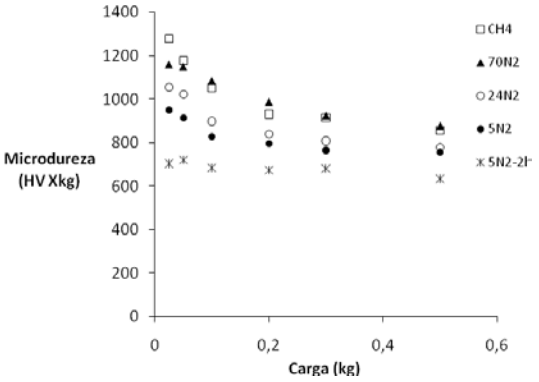


**Figura 8 - Estimativa das Microdurezas Superficiais das Amostras Nitretadas.**

Extrapolando-se para a carga "zero" as nitretações com atmosferas de 24% de $N_2$ e 5% de $N_2$ (com tempo de processo de 6 horas), encontraram-se as durezas superficiais de 1100HV e 1000HV respectivamente e, as profundidades de camada foram, nesta mesma ordem, de 350μm e 300μm. Comparando-se as três condições de nitretações: $70N_2$-6h, $24N_2$-6h e $5N_2$-6h tanto em termos de perfil de microdurezas quanto em termos de microdureza superficial, parece ter havido um decréscimo de ambas as medidas juntamente com o decréscimo de nitrogênio na atmosfera do forno. No entanto, essa diferença parece não ter sido tão significativa principalmente em relação ao perfil de microdureza, pois, a nitretação que formou uma camada branca composta de apenas γ' (segundo a literatura com maior tenacidade), apresentou uma zona de difusão muito próxima das demais. Entretanto, a nitretação com a mesma proporção de nitrogênio na atmosfera (5%), mas que durou 2 horas, mostrou uma zona de difusão consideravelmente abaixo das demais (aproximadamente 150μm). A dureza superficial dessa peça também não foi muito elevada segundo a técnica de estimativa de durezas anotada: em torno de 700HV. Este fato foi provavelmente acentuado devido à descarbonetação para esta amostra elucidado na Figura 6.

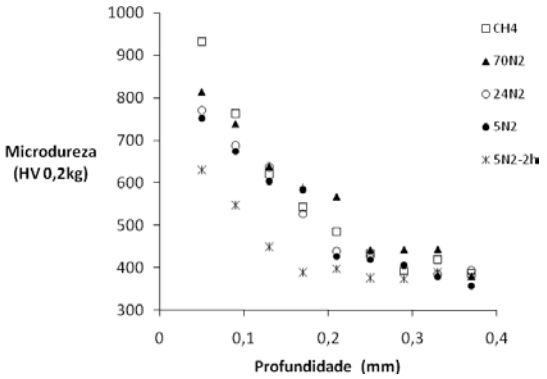


**Figura 9 - Perfis de Microdurezas das Camadas Nitretadas.**

Alsaran [25], por outro lado, já havia anteriormente tentado explicar o aumento da profundidade de camada nitretada com o aumento da proporção de hidrogênio em relação ao nitrogênio. Nitretações com mais hidrogênio necessitam de aplicações de maiores diferenças de potenciais para sustentar a mesma temperatura, uma vez que o átomo de hidrogênio, com menor massa, causa um menor momento linear, causando por conseqüência um menor aquecimento e, deste modo, deve ser mais "acelerado" com o aumento da voltagem. Como conseqüência desse aumento de voltagem, ocorre uma maior dissociação do nitrogênio na atmosfera tornando essa atmosfera potencialmente nitretante. A proposta de Alsaran parece fazer sentido com este trabalho ao que se refere a voltagem média dos processos em relação proporção de $H_2$ na atmosfera, ao qual foi maior para maiores razões de hidrogênio. Entretanto, não se verificou no presente estudo a efetividade dessa suposta maior dissociação de nitrogênio a ponto de promover perfis de microdurezas com valores maiores para proporções de gás com menos $N_2$.
É possível constatar através da Figura 10 que o acréscimo no teor de nitrogênio na atmosfera nitretada conduz a um aumento da rugosidade de forma bastante proporcional. Estes resultados concordam com as afirmações de Rocha [6] ao qual afirma em seu estudo o mesmo fenômeno para a nitretação a plasma. A Figura 10, além disso, mostra que o que foi encontrado neste trabalho coincide com os trabalhos de Podgornik [26] e Karakan [27] no que tange ao relação da rugosidade na nitretação com o tempo de processo. Nota-

se nesta ilustração que a rugosidade média aumenta consideravelmente da amostra tratada em duas horas para a amostra tratada em 6 horas. Outro fato importante a se considerar é que no caso da nitrocarbonetação (70% de $N_2$ + 3% de $CH_4$ + 27% de $H_2$) ocorreu um decréscimo na rugosidade média em relação a nitretação com a mesma proporção de nitrogênio (70% de $N_2$+ 30% de $H_2$). Aumento no tamanho e diminuição da quantidade dos "cones" superficiais foram vinculados ao aumento do tempo de processo por Podgornik [25] e ao aumento da espessura da camada branca por Alsaran [24].

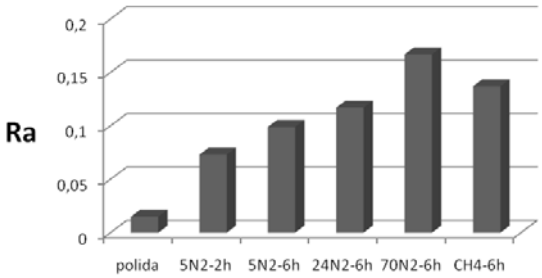


**Figura 10 - Rugosidades Médias (Ra) em função da mistura gasosa empregada.**

As alterações na rugosidade superficial podem ter direta influência sobre a adesão de filmes finos posteriormente depositados sobre a superfície nitretada em processos denominados DUPLEX. Podgornik [28], por exemplo, apresentou um estudo no qual destaca a importância do controle do tratamento de nitretação prévio para a aquisição de melhores propriedades de adesão e desgaste em filmes de TiN e TiAlN posteriormente depositados. O trabalho de Podgornik mostra que camadas brancas muito finas constituídas apenas de γ' proporcionam filmes finos com adesões similares a não presença de camada branca em nitretações prévias. É possível que o aumento da rugosidade superficial culmine por proporcionar ao filme depositado um melhor "ancoramento" (ver Figura 11: a, b, c, d), diminuindo o descolamento deste em relação a deposições sobre peças não nitretadas. Além disso, o fato de não possuírem a fase ε-$Fe_2$-3N evita que se tenha a interface γ'/ε que potencialmente poderia provocar falha frágil, por "falta de adesão".
Camadas com altíssima dureza e menor rugosidade superficial, por outro lado, também poderiam ser conseguidas simplesmente adicionando-se gases com alto potencial de carbono em pequenas proporções nos processos de nitrocarbonetação a plasma.

### 3.3 Síntese das Propriedades Obtidas em cada Nitretação

A partir dos resultados obtidos é apresentada a Tabela 2 onde é evidenciada a síntese das propriedades mecânico-metalúrgicas alcançadas na superfície das peças tratadas para cada mistura gasosa estudada, assim como a potencia média de cada processo.

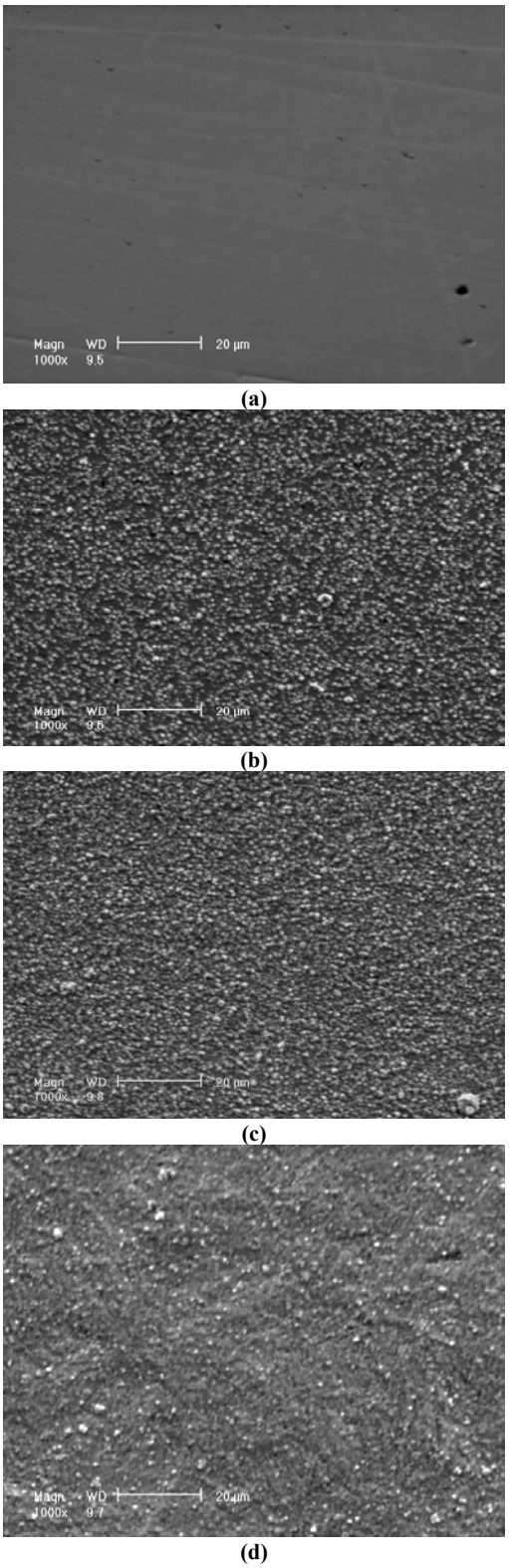


**Figura 11 - Microscopias Eletrônicas de Varredura sobre as superfícies nitretadas: a) amostra polida; b) 5N2-2h; c) 5N2-6h; d) 70N2-6h.**

**Tabela 1 - Principais resultados obtidos nos experimentos.**

| Mistura gasosa | $CH_4$-6h | $70N_2$-6h | $24N_2$-6h | $5N_2$-6h | $5N_2$-2h |
|---|---|---|---|---|---|
| *Dureza superficial (HV); Valores Estimados* | *1400* | *1200* | *1100* | *1000* | *700* |
| Profundidade da zona de difusão (μm) | 350 | 350 | 350 | 300 | 150 |
| Espessura da camada branca (μm) | 10 | 15 | 10 | 5 | <1 |
| Fases formadas na superfície | γ', ε | γ', ε | γ', ε | γ' | Fe-α, γ' |
| Aumento da rugosidade (%) | 813 | 1013 | 680 | 560 | 387 |
| Potência média do processo (W) | 229 | 236 | 307 | 368 | 320 |

## 4. CONCLUSÕES

Foi verificado que variações nas proporções de $H_2$ e $N_2$ no interior da câmara, assim como a adição de gases hidrocarbonetos tendo em vista a nitrocarbonetação a plasma, conduzem a grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas tendo isso implicações diretas nas propriedades mecânicas e características tribológicas dos produtos finais. Nitretações em que se utilizaram misturas gasosas com maiores proporções de $N_2$ conduziram a maiores camadas brancas, maiores zonas de difusão e maiores durezas. No entanto, a amostra nitretada com alta quantidade de $N_2$ e com a adição de metano, formou camada branca de espessura relativamente menor mas com maior dureza superficial.

Foi possível concluir que a única mistura gasosa ao qual produziu uma monofase na superfície foi a que usou a proporção de 5% de $N_2$ e que o crescimento desta esta relacionado com o tempo de processo. Paralelamente a este fato, observou-se que após a formação de uma camada branca consistente na superfície, esta serviu como uma barreira para a descarbonetação proveniente da atmosfera do plasma, promovendo uma redistribuição de carbono na superfície inicialmente descarbonetada.

Finalmente, foi possível supor através das análises de rugosidade e microscopia eletrônica que camadas brancas muito finas formadas apenas pela fase γ' (obtidas com baixas proporções de $N_2$), possam ser mais bem estudadas no que se refere a delaminação de filmes finos posteriormente depositados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do projeto de pesquisa e à CAPES pela bolsa de Doutorado de um aluno envolvido no trabalho. Agradecimento especial também ao Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS e ao Institut für Werkstofftechnik – IWT de Bremen na Alemanha.

## REFERÊNCIAS

1. KRAUSS, G., *Steels: Processing, Structure and Performance*, American Society for Metals, Ohio, 2005.
2. O'BRIEN, J.M;, GOODMAN, D., *Plasma (Ion) Nitriding.* In: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (Eds), *ASM Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, ASM, Utah, 1991.
3. DOSSETT, J.L.; BOYER, H.E., *Pratical Heat Treating*, Second Edition, American Society For Metals, Ohio, 2006.
4. EDENHOFER, B., *Physichal and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 1: Heat Treatments of Metals*, The Metals Society, London, 1974.
5. KNERR, C.H.; ROSE, T.C.; FILKOWSKI, J.H., *Gas Nitriding.* In: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (EDS), *ASM Handbook: Heat Treating*, Vol. 4, ASM, Utah, 1991.
6. ROCHA, A.S., *Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2*, Tese de Doutorado (2000), UFRGS, Porto Alegre (RS).
7. TIER, M.D., *Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma*, Tese de Doutorado (1998), UFRGS, Porto Alegre (RS).
8. OCHOA, E.A.; FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2165-2169.
9. RIE, K.T.; BROSZEIT, E., Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 425-436.
10. SPIES, H.J.; LARISCH, B.; HÖCK, K.; BROSZEIT, E.; SCHRÖDER, H.J., *Surface and Coatings Technology* 112 (1995) 178-182.
11. HÖCK, K.; SPIES, H.J.; LARISCH, B.; LEONHARDT, G.; BUECKEN, B., *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 44-49.
12. SKONIESKI, A.F.O.; LIMA, E.S.; HIRSCH, T.; ROCHA, A.S.. Estudos Tecnológicos (Online) 4 (2008) 37-43.
13. SKONIESKI, A.F.O.; HIRSCH, T.; ROCHA, A.S., *Considerações Sobre o Problema de Falta de Homogeneidade de Temperaturas na Nitretação a Plasma.* In: *63º. Congresso Anual da ABM,* Santos (SP), 2008, p. 3538-3544.
14. CHEN, F.; CHANG, C., *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 9-18.
15. SLYCKE, J.; SPROGE, L.; AGREN, J., *Scandinavian Journal of Metallurgy* 17 (1988) 122-125.
16. SKONIESKI, A.F.O.; NUNES, R.M.; ROCHA, A.S., *Caracterização e Avaliação do Atrito para Matrizes de Aço Ferramenta AISI H13 Nitretadas A Plasma*. In: *11ª Conferência Internacional de Forjamento*, Bento Gonçalves (RS), 2007, p. 327-341.
17. TIER M.A.; SANTOS, A.V.; KUHNEN, C.A.; BELL, T.; STROHAECKER, T., *Surface Modification Technologies* 15 (2002) 225-231.
18. ROCHA, A.S.; STROHAECKER, T.; TOMALA, V.; HIRSCH, T., *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 24-31.

19. TIER, M.A.D.; KIECKOW, F.; STROHAECKER, T.R.; ROCHA, A.S.; SANTOS, J.F.; BELL, T., *Tecnologia em Metalurgia e Materiais* 4 (2007) 6-11.
20. PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J.; WÄNDSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S., *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 502-508.
21. CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2391-2397.
22. LEE, I., *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 669-674.
23. CHEN, F.; CHANG, C., *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 9-18.
24. TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; HIROSE, Y., *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 309-313.
25. ALSARAN. A., *Materials Characterization* 49 (2002) 171-176.
26. PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J.; LESKOVŠEK, V., *Surface and Coating Technology* 108-109 (1998) 454-460.
27. KARAKAN, M.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A., *Materials & Design* 25 (2004) 349-353.
28. PODGORNIK, B.; VIŽINTIN, J.; WÄNDSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S., *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 502-508.