



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A PLASMA NO AÇO AISI O1 PARA
APLICAÇÃO EM PUNÇÕES DE COMPRESSÃO DE FÁRMACOS

Mestranda: Luciane Norberto Menezes de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes

Co-orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina - Piauí

2018

LUCIANE NORBERTO MENEZES DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A PLASMA NO AÇO AISI O1 PARA
APLICAÇÃO EM PUNÇÕES DE COMPRESSÃO DE FÁRMACOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR:

PROF. DR. LÍVIO CÉSAR CUNHA NUNES

CO-ORIENTADOR:

PROF. DR. RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA

Teresina-Piauí

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

A663i Araújo, Luciane Norberto Menezes de.
 Influência do tempo de nitretação a plasma no aço AISI O1 para
 aplicação em punções de compressão de fármacos / Luciane Norberto
 Menezes de Araújo. – 2018.
 80 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) –
 Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

 “Orientador: Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes”.

 “Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa”.

 1. Engenharia dos Materiais. 2. Nitretação a plasma. 3. Desgaste.
 4. Compressão e Fármacos. I. Título.

CDD 620.112

LUCIANE NORBERTO MENEZES DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO A PLASMA NO AÇO AISI O1 PARA
APLICAÇÃO EM PUNÇÕES DE COMPRESSÃO DE FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 20/02/2018

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Lívio César Cunha Nunes
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Co-orientador



Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Lúcia e Norberto, á minha querida irmã, Luane e ao meu amado esposo, Armystron.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, sempre, por tudo.

Ao meu amado esposo pela paciência, amor, dedicação e por ser sempre o melhor companheiro, além de ter contribuído de forma significativa para eu ter chegado até aqui.

Aos meus queridos pais e à minha irmã por toda a ajuda me foi dada quando precisei.

Agradeço a toda minha família, que entendeu os momentos ausentes para a dedicação da pesquisa, em especial à minha cunhada Maria Onaira, pelo exemplo, auxílio, além das preciosas orientações.

Aos professores Dr. Lívio César e Dr. Rômulo Ribeiro, pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação que foi fundamental para o desenvolvimento e concretização deste trabalho. Bem como a todos os professores do PPGCM, em especial ao professor Dr. Laécio Cavalcante.

Agradeço a todos os meus colegas da pós-graduação, pelas trocas de experiência e de conhecimentos.

À UFPI/CT/Laboratórios da Mecânica/LIMAV/Laboratório de Desenvolvimento de Formas Farmacêuticas Sólidas da UFPI, bem como aos seus excelentes técnicos e funcionários, em especial ao secretário Kelson, sempre solícito, que contribuíram de forma imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Instituto Federal do Maranhão – Campus Coelho Neto, assim como a todos os meus colegas de trabalho, pelo incentivo e apoio.

Agradeço ao Instituto Federal do Piauí – Campus Teresina Central, pela disponibilização dos laboratórios.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

Punções utilizados no processo de compressão de fármacos, mais precisamente para a produção de comprimidos são, muitas vezes, fabricados de aço ferramenta AISI O1. Porém, com o uso frequente, este sofre desgaste excessivo, sendo necessário a sua substituição. Para o melhoramento de suas propriedades mecânicas, tratamentos térmicos e termoquímicos são utilizados como, por exemplo, a nitretação a plasma. Esta confere uma camada de nitretos que aumenta a dureza superficial das ferramentas, empregando uma economia no custo de produção, e conseqüentemente, no valor do produto final. Esta dissertação teve como objetivo aumentar a microdureza superficial de amostras do aço ferramenta AISI O1 através da nitretação a plasma como uma forma de aumentar sua resistência ao desgaste. Para isto, amostras desse aço foram lixadas, polidas, limpas em ultrassom e nitretadas com variação no tempo em 4, 5 e 6 h. O tempo foi escolhido como parâmetro de estudo por influenciar no processo de difusão que ocorre durante a nitretação a plasma. Foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDS), bem como medições de microdureza para avaliar as propriedades do material, tais como a formação da camada de nitretos e microdureza, antes e após o tratamento. O resultado de EDS confirmou a presença de nitrogênio na superfície da amostra, bem como na camada formada revelada pelas imagens de MEV, além de corroborar com os percentuais dos elementos químicos apresentados na literatura e com os resultados de DRX. Estes confirmaram a formação das fases ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N na camada do substrato de todas as amostras nitretadas. A nitretação a plasma com tempo de 6 h conferiu maior dureza à amostra, em aproximadamente 46% com relação à amostra sem tratamento, bem como a camada mais espessa, com média de 7,22 μ m. Portanto, conclui-se que este tratamento termoquímico pode ser utilizado na indústria farmacêutica para melhoramento de suas ferramentas de compressão, devido o aumento de dureza e possível diminuição de desgastes, como

alternativa para a redução de custos no processo de fabricação de comprimidos e, conseqüentemente, reduzir o valor do produto final, beneficiando os consumidores/pacientes.

Palavras-Chaves: Nitretação a plasma, Desgaste, Compressão e Fármacos.

ABSTRACT

Punches used in the drug compression process, more precisely for production of tablets are often fabricated of AISI O1 tool steel. However, with frequent use, it has an excessive wear and is necessary the replacement. Thermal and thermochemical treatments, such as plasma nitriding, are used for improvement of mechanical properties. This gives a layer of nitrides that increases the surface hardness of the tools, cheapening production cost and, consequently, the value of the final product. This dissertation aims to increase the microhardness of the AISI O1 steel through plasma nitriding as a way to increase the wear resistance. For this, samples of AISI O1 steel were sanded, polished, cleaned in ultrasound and nitrided with time variation in 4, 5 and 6 h. The time was chosen because it is a parameter that influences the diffusion process. Analyzes of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were made, as well as microhardness measurements to evaluate material properties, such as nitrides and microhardness before and after treatment. The EDS results confirmed the presence of nitrogen at the sample surface, besides the layer formed, revealed by SEM images, and corroborated with the chemical elements percentage in literature and with XRD results, confirming a formation of ϵ -Fe₃N and γ' -Fe₄N phases in the substrate layer of all as nitrided samples. Plasma nitriding at 6 h gave the sample a greater hardness, approximately 46% with respect to the untreated sample, as well as the thicker layer, with an average of 7.22 μ m. Therefore, it is concluded that this thermochemical treatment can be used in the pharmaceutical industry for the improvement of its compression tools, due to the increase of hardness and the reduction of wear, as an alternative to reduce costs in the tablet manufacturing process and, consequently, reduce the value of the final product, benefiting consumers / patients.

Key words: Plasma nitriding, Wear, Compression and Drug.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência de produção de comprimidos em máquina compressora.....	17
Figura 2 - Máquina rotativa para produção de comprimidos	18
Figura 3 - Punções e matrizes utilizadas no processo de produção de comprimidos.....	19
Figura 4 – Defeito de capeamento em comprimidos gerados a partir do processo de compressão.	22
Figura 5 - Defeito de <i>picking</i> gerado a partir de desgaste em punções durante o processo de compressão.	23
Figura 6 - Esquema simplificado de dispositivo para nitretação a plasma.....	30
Figura 7 - Curva característica da densidade de corrente-voltagem aplicada entre dois eletrodos.	32
Figura 8 – Diagrama das reações que ocorrem durante a nitretação a plasma.....	34
Figura 9 - Amostras obtidas a partir do corte do corpo do punção apresentado, cedido pela UFPI.	41
Figura 10 - Plasma gerado em processo de nitretação a plasma no LABPLASMA – IFPI revestindo amostra dentro do reator.	44
Figura 11 – (A) amostra cortada transversalmente para embutimento (B) com finalidade de realizar perfil de microdureza da camada formada após nitretação a plasma.	47
Figura 12 - Padrão de DRX para amostras de aço AISI O1 sem tratamento de nitretação a plasma (AST).....	50
Figura 13 - Padrões de DRX para as amostras nitretadas com a) 6 h, b) 5 h e c) 4 h.	52
Figura 14 - Imagens da microestrutura com aumento de 10.000 vezes obtidas a partir de (MEV) para revelar a camada formada a partir do processo de nitretação a plasma com variação de (A) 4 h, (B) 5 h e (C) 6 h.....	54

Figura 15- Resultado de EDS para as amostras do aço AISI O1 sem tratamento de nitretação a plasma.....	56
Figura 16 - Resultado de EDS para amostra de aço AISI O1 tratado por nitretação a plasma com 4 h, onde: a) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos; b) tabela com a média dos percentuais dos pontos na camada e na região interna da amostra; c) e d) espectros de EDS para um ponto da camada e da parte inferior.	58
Figura 17 - Resultado das análises de microdureza nas superfícies das amostras sem tratamento (AST) e com nitretação a plasma (AN4H, AN5H, AN6H) variando em 4, 5 e 6 h, respectivamente.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em peso) do aço AISI O1.....	40
Tabela 2 - Parâmetros de pré-sputtering utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI O.	43
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI O1.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

° = Graus

°C = Grau Celsius

A = Ampéres

Å = Ângstron

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI = American Iron and Steel Institute

AN4H = Amostra nitretada durante 4 horas

AN5H = Amostra nitretada durante 5 horas

AN6H = Amostra nitretada durante 6 horas

AST - Amostra sem tratamento de nitretação a plasma

ASTM = American Society for Testing and Material

Cr = Cromo

d.c = Corrente contínua

DIN = Deutsches Institut für Normung - German Institute for Standardization

DRX = Difração de raios-X

e⁻ = Elétron

EDS = Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

Fe = Ferro

G⁺ = Íon

G⁰ = Átomo ou molécula do gás no estado fundamental

gf = Grama-força

H = Hidrogênio

h = Hora

HRC = Dureza Rockel C

HV = Microdureza Vickers

Hz = Unidade de medida de frequência

ICSD = Inorganic Crystal Structure Database

mBar = Milibar

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

min = Minuto

mm = Milímetro

Mn = Manganês

N = Nitrogênio

NBR = Norma Brasileira

O1 – Aço classificado segundo norma americana como aço temperado em óleo

PDF = Powder Drifraction File

sccm = Centímetros cúbicos por minuto

Si = Silício

torr = Unidade de medida de pressão

V = Vanádio ou voltagem

W = Tungstênio ou unidade de potência Watt

γ' = gama linha

θ = Theta

μm = Micrometro

ε = epsilon

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPRIMIDOS	17
2.2 DESGASTE DAS FERRAMENTAS DE COMPRESSÃO DE FÁRMACOS	19
2.2.1 Defeitos nos comprimidos devido ao desgaste das ferramentas de compressão de fármacos.....	22
2.2.1.1 Capeamento	22
2.2.1.2 <i>Picking</i>	23
2.3 AÇO AISI O1	24
2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOQUÍMICOS	26
2.5 NITRETAÇÃO A PLASMA	28
2.5.1 O processo de Nitretação a Plasma	29
2.5.2 Formação das espécies ativas no plasma N ₂ /H ₂	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 APARATO EXPERIMENTAL	39
3.2 MATERIAL	40
3.2.1 Preparação das amostras.....	41
3.3 PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA	42
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	45
3.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	46
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	46
3.4.3 Ensaios de Microdureza	47

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	50
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	56
4.4 MICRODUREZA.....	59
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os comprimidos são uma das formas de dosagem sólida mais comuns de ingredientes farmacêuticos ativos, devido à sua facilidade de uso e aceitação pelos pacientes, com uma produção anual em torno de bilhões de unidades (HARE et al., 2010; MAZEL et al., 2017).

Sua produção é realizada através de máquinas rotativas com um par de ferramentas, denominadas punções, que ficam dispostos na posição vertical, um na face superior e outro na inferior, com uma matriz entre eles, onde é colocado o pó que recebe a pressão dos punções (PAULA; RIBEIRO, 2001; PAUL; SUN, 2017; GOH et al., 2017).

Este par de punções deve ser de material resistente e não reagente com a droga a ser comprimida. Dessa forma, deve possuir um certo grau de dureza e propriedades para que não ocorra deformação e/ou corrosão.

Algumas indústrias utilizam o aço AISI O1 como matéria-prima desses punções, por serem aços de trabalho a frio, e que, após tratados termicamente, possuem uma dureza entre 57 e 62 HRC (GGDMETALS, 2017). Porém, estes ainda sofrem bastante desgaste com o uso, tornando o processo de fabricação dos comprimidos mais oneroso, sendo necessária a frequente substituição destas peças. Além disso, esse desgaste gera excesso de rugosidade nos punções levando a defeitos nos comprimidos como o capeamento (*capping*) ou descoroação, e o *picking* (SACHET, 2009).

Os custos do processo de fabricação estão diretamente ligados ao valor de comercialização do produto final. Segundo Jesus et al. (2006), o valor gasto com manufatura representa cerca de 40% do preço de venda de um produto e, para Salonitis e Kolios (2013), cerca de 50% deste montante está relacionado com os recursos e materiais necessários ao andamento do processo. Para uma indústria farmacêutica, esses custos estão relacionados

diretamente com os punções. Quanto maior sua durabilidade e vida útil, mais econômico se torna o processo, e, conseqüentemente, mais barato se torna o produto final, neste caso, os comprimidos.

Segundo o Centro de Informação Metal Mecânico (2018), a qualidade da superfície tem sido frequentemente o ponto chave para determinação da vida útil de componentes funcionais e peças mecânicas. É a área mais exposta aos ataques do ambiente, principalmente pela corrosão e o desgaste que causam enormes prejuízos a cada ano, o que explica os grandes esforços para protegê-la contra estes ataques. Para isso, a modificação da superfície dos materiais foi a consequência lógica para o combate ao desgaste e o desenvolvimento de materiais mais resistentes.

Para essa modificação na superfície, existem tratamentos térmicos e termoquímicos que aumentam a resistência ao desgaste dos materiais (ROSALES et al., 2013) como: têmpera, nitretação, carbonitretação, cementação e boretação (SUN et al., 2018; RIAZI et al., 2017; ZHAO et al., 2017; CHEN et al., 2015; POURALIAKBAR et al., 2015; HAFTLANG, HABIBOLAHZADEH e SOHI, 2014; SHAN et al., 2012; YILDIZ e ALSARAN, 2010).

Muitos trabalhos têm demonstrado que a nitretação por plasma, em temperaturas relativamente baixas (abaixo de 450 °C) resultam na obtenção de uma camada superficial de nitretos precipitados durante a difusão, responsável pelo aumento da dureza e resistência ao desgaste (OHTSU et al., 2017; LI et al., 2017; ROSALES, MARTINEZ e GUARDIAN, 2016; GONTIJO et al., 2007). Além disso, este é um processo com um tempo de tratamento mais curto e distorções mínimas, baixo consumo de gás, de energia e sem prejuízos para o meio ambiente, (ZHAO et al., 2006; BELAHSEN et al., 2014).

Tendo em vista o trabalho de Rosales, Martinez e Guardian, (2016), onde a nitretação a plasma melhorou as propriedades superficiais de amostras de aço AISI O1, a

aplicação desse tratamento termoquímico em punções de aço AISI O1 pode aumentar sua vida útil e reduzir as falhas que interferem na qualidade dos comprimidos. Portanto, isto pode otimizar e tornar menos oneroso o processo de fabricação da indústria farmacêutica e, conseqüentemente, possibilitar a redução do valor final repassado para os consumidores/pacientes, tornando o produto bem mais acessível.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo apresentar uma análise sobre a utilização da nitretação a plasma aplicada ao aço ferramenta AISI O1, com variação na duração do tratamento em 4, 5 e 6 horas para melhorar a resistência ao desgaste. Para isso, realizou-se a análise da composição química e estrutura do material, bem como a formação da camada de nitretos formada após a nitretação através de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDS), antes e depois do tratamento. Verificou-se também, o aumento da dureza através de microdurômetro.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos para se entender a utilização da nitretação a plasma como técnica de modificação da superfície de punções de aço AISI O1 para aplicação em processo de produção de comprimidos. Será visto como se dá a compressão dos fármacos, bem como as ferramentas necessárias, além do desgaste que estas sofrem durante o processo de compressão. Por causa desses desgastes nas ferramentas, há consequências na qualidade dos comprimidos e os principais defeitos serão apresentados. Uma breve apresentação sobre o aço ferramenta AISI O1 será mostrada, bem como alguns tratamentos térmicos e termoquímicos utilizados na indústria que podem aumentar a vida útil de punções de aço AISI O1 utilizados na compressão de fármacos ferramentas, com ênfase no processo de nitretação a plasma.

2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPRIMIDOS

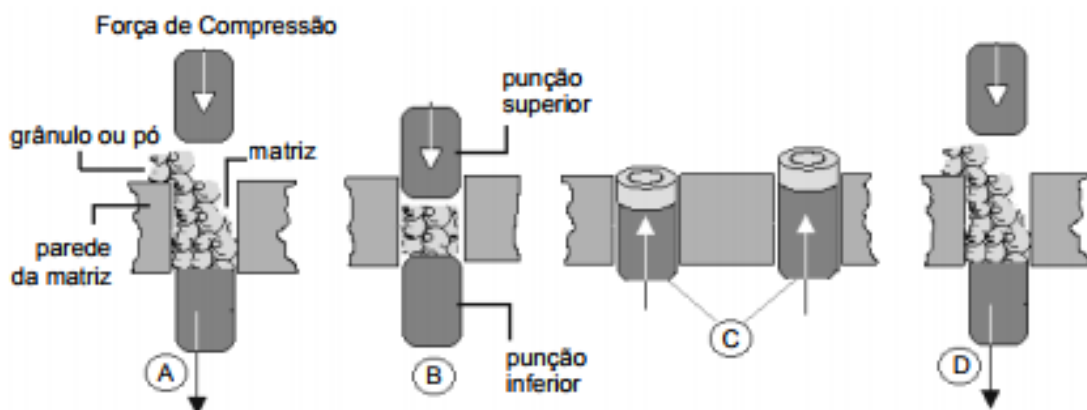
Os comprimidos farmacêuticos são comumente fabricados por compressão confinada de um pó (PERSSON e ALDERBORN, 2018).

No processo da compressão, o fármaco é comprimido por punções superiores e inferiores na direção vertical (axial), e são radialmente confinados por uma matriz rígida (PAUL; SUN, 2017).

De acordo com Sachet (2009), a compressão ocorre através de uma máquina, que comprime uma formulação em uma matriz pela ação de dois punções, o superior e o inferior, por meio dos quais uma força é aplicada. Devido a essa força há um aumento da proximidade das superfícies das partículas, formando assim pontes entre as mesmas, as quais concedem coesão ao material, isto é, forma-se um compacto, ou seja, o comprimido.

A Figura 1 apresenta um esquema da sequência da produção destes fármacos, geralmente produzidos por máquina compressora rotativa de comprimidos.

Figura 1 - Sequência de produção de comprimidos em máquina compressora.



Fonte: PAULA e RIBEIRO (2001).

A fabricação de comprimidos farmacêuticos envolve o enchimento de pós ou grânulos em matrizes, seguido de compactação (GOH et al., 2017). Pelo esquema apresentado, verifica-se que as matrizes são alimentadas com o pó ou grânulo contendo a droga (A), então o punção superior é levado ao encontro do punção inferior (B) com uma força de compressão determinada, pressionando e conformando as partes do comprimido de acordo com o formato dos punções. Na sequência, o punção inferior ejeta o comprimido (C) para finalizar o ciclo e se reiniciar a alimentação da matriz com uma nova carga de pós ou grânulos (D) (PAULA e RIBEIRO, 2001). Com avanços recentes em tecnologia, máquinas rotativas de fabricação de comprimidos permitem a fabricação de centenas de milhares de comprimidos por hora em operação normal (FURUKAWA et al, 2015). Um exemplo desta máquina pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 - Máquina rotativa para produção de comprimidos



Fonte: NEUBERGER (2017).

2.2 DESGASTE DAS FERRAMENTAS DE COMPRESSÃO DE FÁRMACOS

As ferramentas utilizadas no processo de produção dos comprimidos são os punções (superior e inferior) que dão forma ao comprimido, e a matriz, que confina o pó ou grânulo. A Figura 3 apresenta exemplos dessas ferramentas.

Figura 3 - Punções e matrizes utilizadas no processo de produção de comprimidos.



Fonte: DIRECT INDUSTRY (2018).

Durante o processo de compressão, essas ferramentas têm contato deslizante com o metal sólido durante parte da operação e podem estar sujeitas a esforços elevados por curtos períodos de tempo (SILVA e MEI, 2010), podendo ocasionar o seu desgaste, ou seja, a perda progressiva de substância da superfície do corpo sólido, devido à ação tribológica, que é a ação na superfície de um corpo sólido por contato e movimento relativo de um contra-corpo sólido, líquido ou gasoso (FARIA, 2007; MASSOLA, CHAVES e ALBERTIN, 2016; SANTOS et al., 2015).

Quando duas superfícies estão em contato, o contato real deve ser relacionado ao contato microscópico, pois por melhor que seja o acabamento, dificilmente a superfície será perfeitamente lisa, assim, é de se esperar, que a área real de contato seja muito menor que a área nominal, e que vá aumentando proporcionalmente com a aplicação de uma força externa no sentido normal à superfície, devido à deformação dos picos das heterogeneidades superficiais ou asperezas (FARIA, 2007).

No processo de compressão de fármacos, os punções têm o contato direto na superfície transversal com o pó ou grânulo que formarão o comprimido, além do contato deslizante com a matriz, longitudinalmente, como visto na Figura 1. Segundo Faria (2007), por causa desses contatos, pode haver o desgaste severo, devido ao contato metal-metal originando adesão, deformação plástica, formação de junções e transferência de materiais de modo a encruar as superfícies, bem como o desgaste moderado, que ocorre durante o contato deslizante de superfícies cobertas por camadas de óxidos ou outros produtos.

A causa e os mecanismos que provocam o desgaste em materiais são muito variados, e devem ser abordados pelo sistema tribológico, que engloba a superfície que sofre o desgaste, o agente de desgaste e o meio em que as partes envolvidas estão atuando.

A Norma DIN 50320 (1997) cita, dentre os mecanismos de desgaste, os seguintes: adesão, abrasão e fadiga, os quais de acordo com Mendes (2009) são os que mais influenciam em um processo de conformação mecânica.

O desgaste por adesão ocorre quando as forças atômicas de atração que surgem entre as superfícies dos materiais sob carregamento relativo são mais fortes que as propriedades inerentes de qualquer das superfícies, com subsequente quebra de ligação adesiva entre as superfícies em contato criando partículas de desgaste (SANTOS et al., 2015). A adesão de superfícies em metais pode causar transferência metálica, por exemplo, alumínio

em superfícies de polímeros (FARIA, 2007), o que se torna altamente prejudicial para a qualidade dos comprimidos.

Já o desgaste por abrasão, conforme Santos et al. (2015), ocorre entre superfícies de durezas diferentes, causado por partículas ou protuberâncias duras presentes entre as superfícies em contato sob movimento relativo ou por micro-irregularidades de tais superfícies. Tal desgaste pode ocorrer entre punção e matriz.

Faria (2007) afirma que o desgaste devido à fadiga é caracterizado pela formação de trincas e lascamento de material causados por carregamentos cíclicos na superfície do sólido. Estes carregamentos podem ser resultantes de rolamento, escorregamento de contato ou impacto de sólidos e/ou líquidos na superfície. E em escala microscópica este carregamento pode ser ocasionado pela rugosidade superficial de sólidos com movimento relativo.

Para o desgaste por fadiga, tensões e deformações cisalhantes cíclicas na região superficiais e subsuperficiais no material formam trincas que resultam na separação de material (SANTOS et al., 2015).

Estes mecanismos do desgaste, difusão, abrasão e adesão, podem atuar isoladamente ou em conjunto, promovendo desgastes através de deformação plástica por cisalhamento, por altas tensões de compressão ou entalhe (ALMEIDA, 2010).

Com o tempo de uso, esses mecanismos de desgaste promovem modificações na geometria das faces dos punções como sua curvatura para o centro do punção, e podem interferir na qualidade física dos comprimidos, bem como na formação de defeitos (NEWTON, et al., 2000; ANBALAGAN, HENG e LIEW, 2017).

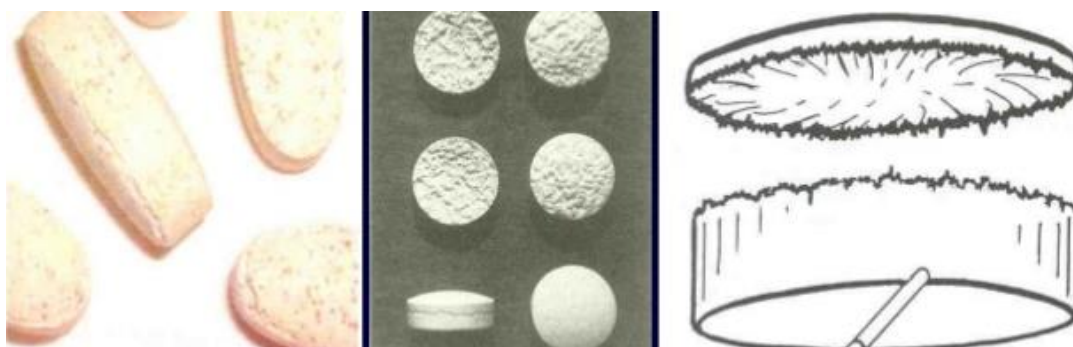
2.2.1 Defeitos nos comprimidos devido ao desgaste das ferramentas de compressão de fármacos

Devido aos desgastes, especificamente nos punções para a compressão dos fármacos, podem ocorrer alguns defeitos nos comprimidos que, muitas vezes, inviabilizam a produção, gerando grandes perdas para a indústria farmacêutica. Dentre as falhas em produção de comprimidos por causa de irregularidades nos punções estão: o capeamento e o *picking*.

2.2.1.1 Capeamento

O capeamento (*capping*) ou descoroação é um dos maiores problemas que podem ocorrer no processamento de comprimidos para a indústria farmacêutica, segundo Mazel, et al.(2017) e Furukawa, et al. (2015), e consiste na separação do comprimido em duas partes, ou na separação da parte superior ou inferior do comprimido durante ou depois da ejeção, como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Defeito de capeamento em comprimidos gerados a partir do processo de compressão.



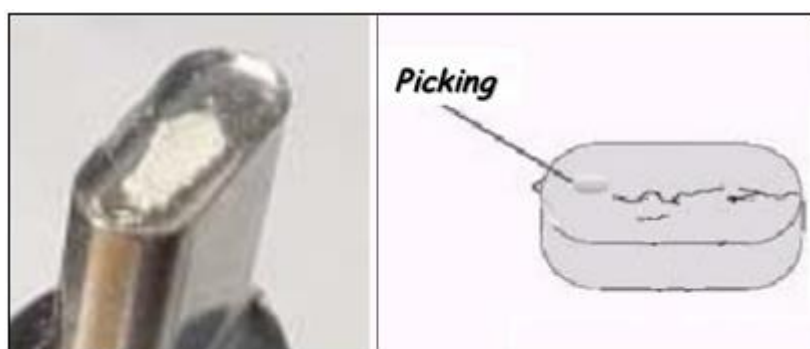
Fonte: VENTURINI (2018).

De acordo com Sachet (2009), a apresentação desses comprimidos lascados ou descabeçados, ocorre, dentre outras causas, devido a punções sujos ou rugosos.

2.2.1.2 *Picking*

Outro defeito é o *picking*, que é perda de material da superfície do comprimido devido à sua adesão à superfície dos punções superiores e inferiores (SACHET, 2009), conforme visualizado na Figura 5.

Figura 5 - Defeito de *picking* gerado a partir de desgaste em punções durante o processo de compressão.



Fonte: Adaptado de VILANOVA (2008) e VENTURINI (2018).

De acordo com Swaminathan et al. (2017), isso faz com que o comprimido tenha uma qualidade baixa e que potencialize sua rejeição, gerando perdas na indústria. Além disso, essa adesão faz com que se tenha que parar o processo produtivo para limpeza, o que consome tempo e aumenta os gastos de produção.

O acabamento superficial dos punções (SWAMINATHAN et al., 2017), bem como o surgimento de ranhuras e riscos durante o processo de compactação podem facilitar a

aderência dos comprimidos aos punções, causando sua dificuldade de ejeção e contribuindo ainda mais para a má qualidade dos comprimidos.

A utilização de ferramentas de materiais duros é uma alternativa que a indústria farmacêutica utiliza para melhorar seu processo produtivo, com ferramentas que sofram menos desgastes e, conseqüentemente, reduzam o surgimento desses defeitos indesejados nos comprimidos. Dentre os aços utilizados para fabricação dos punções, tem-se o aço ferramenta a frio AISI O1.

2.3 AÇO AISI O1

Os aços comumente empregados na fabricação de ferramentas, punções ou matrizes, para operações de conformação por estampagem e forjamento a frio fazem parte da categoria dos aços ferramenta (SAMPAIO, 2017).

Aços para trabalho a frio são utilizados para trabalhos que não envolvam aquecimento repetido ou prolongado em temperaturas acima de 205 a 260°C. As letras correspondentes a cada classe têm os seguintes significados: classe A para aços temperados em ar (do inglês Air), classe D para aços de alto carbono e alto cromo e grupo O para aços temperados em óleo (do inglês Oil). Os aços ferramentas da série O são fornecidos com dureza máxima de 220 HV pela indústria em forma de matriz ferrítica com carbonetos esferoidizados (CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, 2018).

O aço AISI O1 é um aço ferramenta de trabalho a frio e um dos principais aços da série O (temperável em óleo) e é caracterizado por teores baixos de Cr e V, aliados à adição de W (SILVA e MEI, 2010).

Também denominado de ASTM A 681 tipo O1, ABNT O1, WNr 1.2510 ou DIN 100 MnCrW4 (VILLARES METALS, 2003), este aço é caracterizado como aço duro, com alto teor de carbono (CALLISTER, 2017).

A sua aplicação se dá em ferramentas de cortes, especialmente machos, cossinetes, brochas, punções, facas para corte de papel, ferramentas para trabalho em madeira, pinos de guia, rolos laminadores de roscas, estampos e matrizes em geral, calibres, padrões, réguas (VILLARES METALS, 2003).

Porém, para a maioria destas aplicações, este aço geralmente passa por tratamento térmico de têmpera na indústria de transformação, pois apesar do carbono elevado, os elementos de liga em baixa quantidade o fazem um aço temperável em óleo, atingindo dureza de até 700 HV (BOURITHIS, PAPADIMITRIOU e SIDERIS, 2006) após o revenimento. Possui boas características de usinabilidade, resistência ao desgaste e resposta ao polimento (GGDMETALS, 2017).

Além disso, de acordo com Silva e Mei (2010), as principais características que o tornam importantes para a aplicação em ferramentas para o trabalho a frio são: pequena deformação na têmpera, elevada dureza após a têmpera, baixa tendência a trincas em seções complexas, manutenção do gume cortante e boa temperabilidade, que significa que este é um aço que endurece não apenas em sua superfície, mas em elevado grau ao longo de todo o seu interior após tratamento de têmpera (CALLISTER, 2017).

Sua temperabilidade é obtida, principalmente, pelo teor de manganês em torno de 1,2%. Além disso, a presença de cromo e tungstênio reduz a tendência ao crescimento de grãos (SILVA e MEI, 2010).

Além da têmpera, existem outros tratamentos térmicos e termoquímicos que permitem melhorar ainda mais algumas propriedades mecânicas, como o aumento da dureza, e que modifiquem a superfície de peças fabricadas com este material, com a finalidade de

torná-las mais resistentes ao desgaste gerado nos processos industriais a que são submetidas, como o processo de produção de comprimidos.

2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOQUÍMICOS

A modificação de superfície nos aços tem sido uma técnica comumente usada para obter melhorias da resistência ao desgaste em diferentes tipos de ligas e aços (ROSALES et al., 2013). Existem tratamentos térmicos e termoquímicos que realizam essa modificação e aumentam essa resistência ao desgaste de materiais como: têmpera, carbonitreção, cementação, boretação e nitreção (SUN et al., 2018; HAFTLANG, HABIBOLAHZADEH e SOHI, 2014; YILDIZ e ALSARAN, 2010; RIAZI et al., 2017; ZHAO et al., 2017; CHEN et al., 2015; SHAN et al., 2012; POURALIAKBAR et al., 2015).

Operações de aquecimento e resfriamento controlados, que visam afetar as características de aços e ligas especiais são denominadas tratamentos térmicos. Já os tratamentos termoquímicos são aqueles que visam a adição, por difusão, de carbono, nitrogênio ou boro na superfície do aço (POLLNOW et al., 2017), com o principal objetivo de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste da superfície, ao mesmo tempo em que o núcleo do material se mantém dúctil (SILVA e MEI, 2010).

A têmpera consiste em um tratamento térmico para a produção de aços martensíticos que envolvem normalmente o resfriamento rápido e contínuo de uma amostra austenizada em algum meio, como a água, o óleo ou o ar. Porém, durante o tratamento por têmpera, é impossível resfriar toda a amostra em uma taxa uniforme, a superfície sempre resfriará mais rapidamente do que as regiões internas (CALLISTER, 2017).

De acordo com Silva e Mei (2010), um dos tratamentos termoquímicos utilizados é a carbonitretação, também conhecido como cianetação seca, cianetação a gás ou nitrocarbnetação, que consiste em um processo de introduzir carbono e nitrogênio no aço a partir de uma mistura gasosa apropriada. Seu objetivo também é formar no aço uma camada resistente ao desgaste.

Já a cementação, ainda de acordo com Silva e Mei (2010), consiste na introdução de carbono na superfície do aço, de modo que este, depois de temperado, apresente uma superfície mais dura. Segundo Leitão, Mei e Libardi (2012), o processo ocorre a temperaturas acima de 900°C, com resfriamento brusco e mudança de fase, fazendo com que esse tratamento termoquímico ocasione, em geral, grandes deformações.

A boretação, por sua vez, é o tratamento termoquímico que consiste no enriquecimento superficial em boro no aço pela difusão química, com formação de boretos de ferro (Fe_2B e FeB). O boro preenche os espaços no substrato criando uma totalmente nova liga de boro e ferro. (SILVA e MEI, 2010; POLLNOW, 2017; CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, 2018).

A nitretação é um processo termoquímico que é tipicamente usado para difundir nitrogênio em materiais ferrosos (BELAHSEN et al., 2014). A Técnica de nitretação é amplamente utilizada para melhorar as propriedades tribológicas e resistência ao desgaste de aços e outras ligas (REIS, MALISKA E BORGES, 2008). Esse tratamento termoquímico é conseguido através de vários métodos, incluindo a nitretação em banho de sal, nitretação a gás e nitretação a plasma (SAEED et al, 2013).

Para Silva e Mei (2010), a solubilidade e difusão do elemento químico no aço e o potencial do meio (sólido, líquido ou gasoso) são fatores que influenciam diretamente nos tratamentos termoquímicos, e a solubilidade máxima do nitrogênio na austenita (2,8%) é

alcançada a 650°C, a do carbono (2,11%) é 1148°C e a do boro (0,1%) a 1149°C. Em vista disso, as temperaturas para a nitretação são menores que para a cementação ou boretação.

Além disso, a nitretação possui outras vantagens em relação às outras técnicas de tratamento térmico e termoquímico, como tempo de tratamento mais curto e distorções mínimas na peça nitretada, bem como reduzido consumo de gás, menor consumo de energia e sem prejuízos para o meio ambiente, (ZHAO et al., 2006; BELAHSEN et al., 2014).

2.5 NITRETAÇÃO A PLASMA

Dentre as diferentes tecnologias de processamento de superfície, a nitretação a plasma ou nitretação iônica tem sido amplamente utilizada para modificar a superfície metálica (ZHU et al., 2018; SAMANTA et al., 2018; BALLA et al., 2017; JIN, DUAN e LI, 2017; ZHU et al., 2016; HOSSEINI e AHMADI, 2013; SILVA et al., 2010; XIU, LI e HAN, 2008;).

Em geral a nitretação a plasma produz sobre a superfície do material tratado uma camada, conhecida como camada nitretada, composta por duas regiões. A mais externa é a camada branca ou de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão. Na camada de difusão o nitrogênio se encontra na forma intersticial e/ou na forma de precipitados de nitretos de ferro ou de elementos de liga. Esta camada é caracterizada pelo perfil de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma (REIS, MALISKA e BORGES, 2008).

De acordo com Fun et al. (2010) e Pouraliakbar et al. (2015), nitretos de metais de transição são comumente usados em aplicações tribológicas para melhorar a vida mecânica

dos componentes devido à sua maior dureza e ponto de fusão, excelente resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e boa resistência à corrosão.

2.5.1 O processo de Nitretação a Plasma

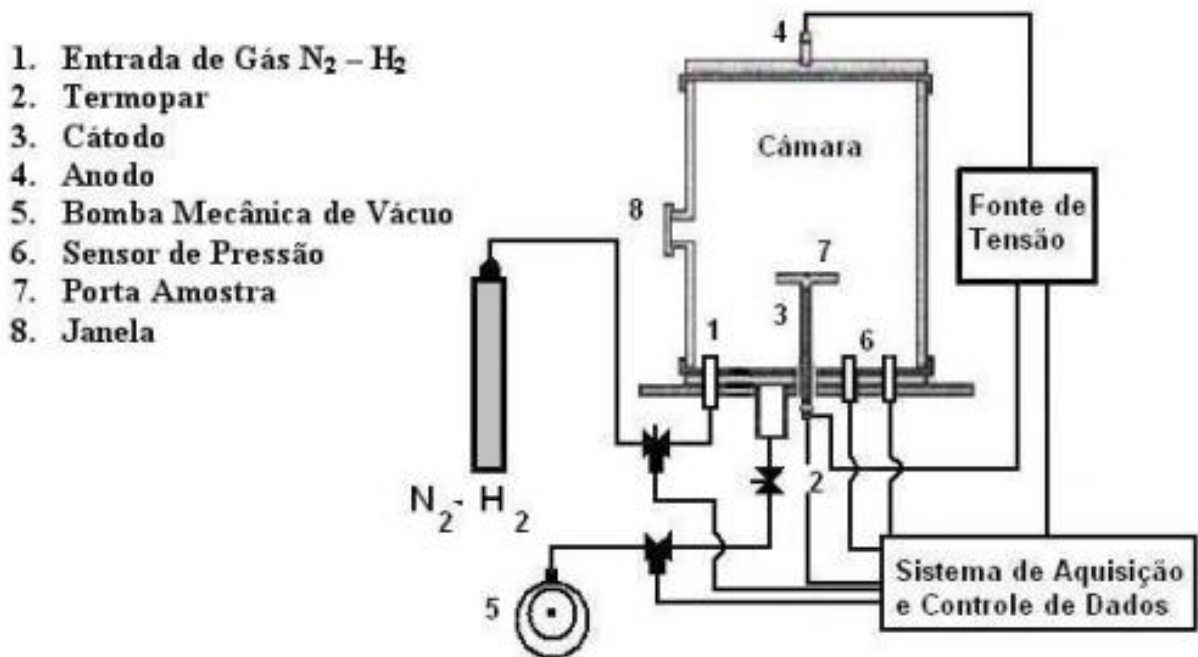
O processo conhecido como nitretação iônica (ion-nitriding), nitretação em descarga luminosa (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (ALVES Jr., 2001).

A técnica de nitretação a plasma consiste na aplicação de um alto potencial catódico em um ambiente contendo gás nitrogênio a baixa pressão para produzir plasma e este reagir com a superfície de componentes metálicos. Íons e as espécies neutras ativas são formadas e interferem na superfície de aços e ferros fundidos resultando na formação de camadas de nitreto e compostos metálicos que se difundem na superfície do material aumentando a dureza, a resistência ao desgaste e melhorando as propriedades tribológicas dos componentes. (SAMANTA et al., 2018; LU et al, 2017; SYKORA e ZETEK, 2015; ROUSSEAU et al., 2015; WUANG et al., 2014; NISHIMOTO et al., 2011; ALVES et al, 2006; ALVES Jr., SILVA e MARTINELLI, 2001).

O termo "plasma" também referido como "descarga elétrica", "descarga gasosa" ou "descarga luminescente" se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. O 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 (ALVES Jr, 2001).

Na Figura 6, ilustra-se um esquema do equipamento utilizado para a realização do processo de nitretação a plasma.

Figura 6 - Esquema simplificado de dispositivo para nitretação a plasma.



Fonte: MANFRINATO (2006).

Observa-se que este sistema é composto basicamente por: reator (câmara), fonte de tensão, misturador e controlador de fluxo dos gases (algumas vezes citado como fluxímetro) e o sistema de vácuo. O sistema ainda consta com instrumentos de medição de temperatura, pressão, corrente e tensão para aquisição e controle dos dados dos processos.

É dentro do reator que a descarga elétrica ocorre. Em seu interior se encontra o porta amostra que atua como o cátodo, e a própria câmara atua como anodo. O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} Torr de pressão e ser interligado com o sistema para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A bomba de vácuo do

sistema também é responsável pela retirada de impurezas que se desprendem das paredes internas do reator e se misturam com os gases insuflados. A fonte de potência possui uma saída d.c. com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500 V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600 °C. (ALVES Jr, 2001; ARAÚJO, 2015).

De acordo com Sykora e Zetek (2015) e Alves Jr. (2001), para iniciar o processo, um vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr deve ser produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V e então, introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de N_2/H_2) no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20 Torr).

O argônio também é usado nos estágios iniciais como um gás de pulverização de plasma para a limpeza da superfície do substrato a ser nitretado. Isso ocorre porque o argônio é um gás mais pesado do que o nitrogênio ou o hidrogênio e, portanto, quando os íons são acelerados, suas energias cinéticas são maiores, o que melhora a limpeza ao colidir com o substrato (BERNAL, 2006).

Os valores de voltagem, corrente e pressão devem ser ajustados até se atingir a área de descarga anômala, que é a região propícia para a nitretação, como pode ser visualizado na Figura 7 (RIOFANO, 2002). Desta forma, a descarga luminosa com alta ionização (plasma) cobrirá uniformemente a superfície do componente a ser nitretado (SYKORA e ZETECK, 2015).

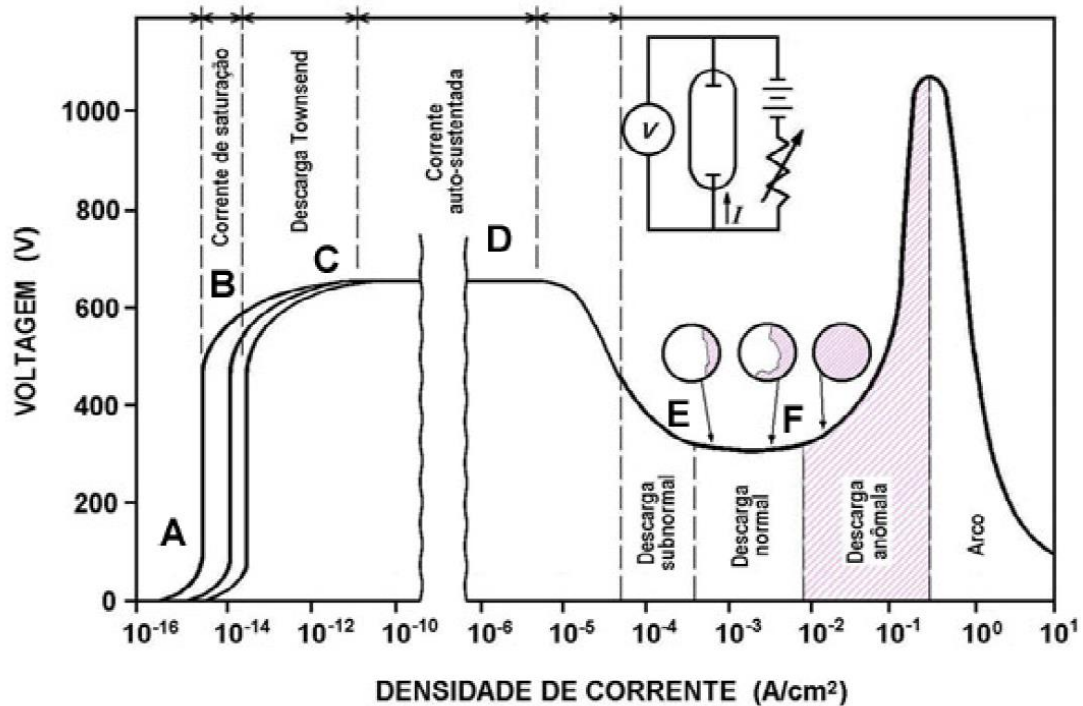
Segundo Manfrinato (2006), o gás deve possuir boa condutividade elétrica, pois a descarga luminescente ocorre quando as moléculas deste gás são ionizadas pelas colisões com os elétrons que vão do catodo (peça a ser tratada) para o anodo (paredes do reator). Os

elétrons e os íons produzidos são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim, mais íons e elétrons. De acordo com Alves Jr (2001), isso ocorre através da combinação apresentada na Equação 1.



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

Figura 7 - Curva característica da densidade de corrente-voltagem aplicada entre dois eletrodos.



Fonte: RIOFANO (2002).

Para pressões baixas a descarga luminosa possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do catodo (geralmente porta amostra de aço inoxidável) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do catodo (ALVES Jr., 2001).

Os íons deste plasma estão sendo acelerados para a superfície do catodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons (SYKORA e ZETEK, 2015; MANFRINATO, 2006). O bombardeamento de íons e átomos energizados na superfície do material é denominado de *sputtering* (SMENTKOWSKI, 2000). E para que haja a ocorrência do *sputtering* é necessário que os íons e átomos tenham energia maior ou igual à energia de ligação dos átomos da superfície que será tratada.

A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente (ARAÚJO, 2015).

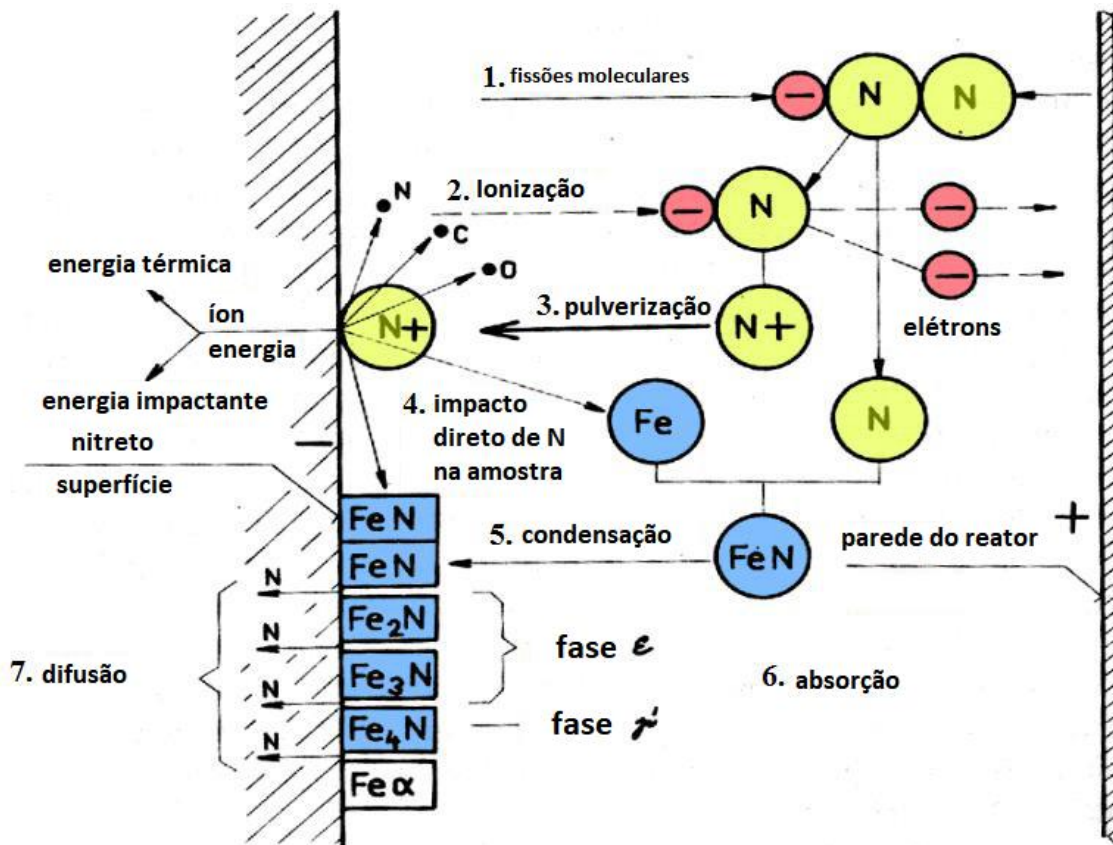
2.5.2 Formação das espécies ativas no plasma N₂/H₂

As espécies ativas num plasma são formadas principalmente pela colisão entre os elétrons energéticos e as moléculas ou átomos do plasma (CHAPMAN, 1980). A Figura 8 apresenta um diagrama das reações que ocorrem durante o processo de nitretação a plasma, devido a essa colisão, que provoca reações como ionização, relaxamento ou emissão e dissociação, discutidos mais adiante.

No plasma, os elétrons acelerados colidem com as partículas de nitrogênio. Em baixas energias, essas colisões são elásticas. Porém, à medida que a energia do elétron vai

umentando, como na região da descarga brilhante do plasma, as colisões tornam-se inelásticas. Essas colisões inelásticas com as moléculas de gás ou átomos resultam na sua excitação (BERNAL, 2006).

Figura 8 – Diagrama das reações que ocorrem durante a nitretação a plasma.



Fonte: Modificado de SYKORA e ZETEK (2015).

Durante a excitação, se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações (Alves, 2001):





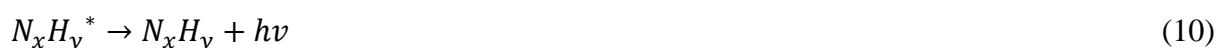
Onde * representa os estados excitados.

Quando a molécula é excitada, esta pode, espontaneamente, experimentar um dos seguintes processos: (1) ionização, (2) relaxamento ou emissão e a (3) dissociação. Esses fenômenos são os que explicam como um plasma pode melhorar o processo de nitretação a partir dos impactos entre elétrons e as moléculas de gás para criar íons e radicais livres, e para um meio nitretante com uma mistura de gases N_2/H_2 , essas reações mais frequentes determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, são demonstradas a partir das equações de número 5 à 13 (CHAPMAN, 1980; ALVES, 2001; ARAÚJO, 2015).

Na ionização, os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



O relaxamento ou emissão ocorre após a excitação das espécies, onde haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons ($h\nu$):



Na dissociação, dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados. Para o caso particular do nitrogênio, tem-se:



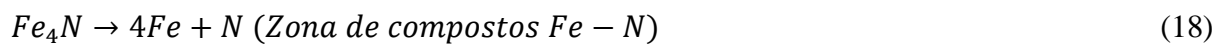
De acordo com Bernal (2006), a queda de tensão ocorre no que é chamado de bainha de plasma, que é uma área de carga positiva onde os íons são acelerados em direção a o cátodo e têm as suas mais altas energias cinéticas, como pode ser visualizado na Figura 8. Durante a nitretação a plasma, ocorrerão três reações na superfície do material tratado. Na primeira reação, o ferro e outros contaminantes são removidos da superfície trabalhada por uma ação conhecida como pulverização (*sputtering*) ou por uma reação redutora com hidrogênio. O impacto de íons de hidrogênio ou argônio bombardeando a superfície de trabalho retira o contaminante que será extraído pelo sistema de vácuo. A remoção destes contaminantes permite a difusão de nitrogênio na superfície.

Por ser um elemento intersticial, o nitrogênio se difunde através dos interstícios da rede cristalina do ferro (REED-HILL, ABBASCHIAN e ABBASCHIAN, 2008), já que, para Callister (2017), sob uma perspectiva atômica, a difusão é tão somente a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro sítio do retículo cristalino, ou, é o fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos.

Durante a segunda reação, como resultado do impacto dos átomos de íons pulverizados, inicia a formação de nitretos de ferro na superfície da peça.



Durante a terceira reação, uma ruptura do FeN começa sob a contínua pulverização do plasma. Este causa a instabilidade do FeN que começa a quebrar na fase ε seguida pela fase γ' e forma uma zona de compostos de Fe-N. Este processo é mostrado na Figura 8 e explicado pelas equações (15 – 18).



CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentado o material de objeto de estudo, assim como o dispositivo utilizado para realizar o tratamento de nitretação a plasma, a metodologia para a preparação das amostras e os ensaios de caracterização realizados.

3.1 APARATO EXPERIMENTAL

Para a realização deste tratamento, utilizou-se o conjunto de dispositivos montado no Laboratório de Plasma (LABPLASMA) do Departamento de Indústria e Produção Cultural do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI, Campus Teresina Central.– IFPI.

O reator é uma câmara cilíndrica de 150 mm de raio e 300 mm de altura, de aço inoxidável. Possui visor de material transparente para observar as amostras e o processo. Em seu interior se encontra o porta amostra, também de aço inoxidável. Em sua base estão os medidores de pressão e temperaturas, para o melhor controle do processo, e ainda se encontram as entradas dos gases, saída para a bomba de vácuo e conexões da fonte de tensão.

A fonte de tensão utilizada com saída d.c., possui uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e uma corrente de capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura de até 600° C. A tensão e a temperatura são reguladas no sistema através de regulador de tensão JNG TDGC2 – 5kVA e a temperatura é medida através de um termopar do tipo k (cromel-alumel) que é acoplado no porta amostra e fica isolado do potencial elétrico do catodo através de um isolante cerâmico.

O misturador e controlador de gases, fluxímetro, utilizado no sistema tem a função de misturar e controlar as quantidades desejadas dos gases contidos em cilindros (tipo B-50 para nitrogênio, e tipo B-47 para hidrogênio) e interligá-los ao reator.

O sistema de vácuo possui uma bomba de vácuo MLW tipo 2DSE 15-2, conectada ao reator através de uma mangueira de alta pressão e uma válvula do tipo abre-fecha. Essa válvula permite regular o fluxo de ar na câmara do reator para a bomba, trabalhando com pressões da ordem de 0,1 mBar.

3.2 MATERIAL

O material como objeto de estudo deste trabalho foi o aço AISI O1, também conhecido como ASTM A 681 tipo O1, ABNT O1, WNr 1.2510 ou DIN 100 MnCrW₄ (VILLARES METALS, 2003). Este possui, em média, 96,45 % em peso de Fe, com os elementos de liga apresentados na Tabela 1, o que o caracteriza como aço duro, com alto teor de carbono (CALLISTER, 2017). Amostras deste aço foram obtidas a partir de punções temperados, revenidos, retificados e polidos cedidos pelo Laboratório de Desenvolvimento de Formas Farmacêuticas Sólidas da UFPI.

Tabela 1 - Composição química (% em peso) do aço AISI O1.

C	Si	Mn	Cr	W	V
0,90	0,30	1,15	0,50	0,50	0,20

Fonte: ROSALES, MARTINEZ e GUARDIAN (2016).

3.2.1 Preparação das amostras

Amostras cilíndricas com 20 mm de diâmetro e 8 mm de altura foram cortadas de forma plana em cortadeira metalográfica constantemente resfriada Teclago CM 60 para não alterar suas características devido o aumento de temperatura. Tal processo foi realizado no Laboratório de Usinagem do Centro de Tecnologia da UFPI – Departamento de Engenharia Mecânica. A Figura 9 ilustra as amostras obtidas e um dos punções cedidos.

Figura 9 - Amostras obtidas a partir do corte do corpo do punção apresentado, cedido pela UFPI.



Fonte: Autoria própria (2017).

As amostras foram lixadas no Laboratório de Metalografia da UFPI, com a finalidade de nivelar a superfície e remover as irregularidades da peça devido ao corte. A técnica de lixamento seguiu a Norma ASTM E311, onde este processo é realizado através do contato da peça com papéis abrasivos, lixas, sucessivamente mais finas, usando água para lavar resíduos e atuar como um refrigerante. Para este trabalho, as lixas d'água utilizadas

foram as de 150 (para os casos em que havia muita irregularidade na peça), 220, 360, 400, 600 e 1200, nesta ordem.

Este processo foi realizado de forma automática, em equipamento politriz metalográfica de marca Skill-Tec PSK-2V, que consiste em uma roda rotativa coberta com o material abrasivo (lixas). Para a troca das lixas, a superfície do espécime deve exibir arranhões uniformes antes de avançar para o próximo passo. A limpeza com água entre estágios foi realizada para evitar a transição de abrasivos e contaminação de superfícies de preparação subsequentes.

Para o polimento da superfície, também se utilizou o equipamento politriz metalográfica Skill-Tec PSK-2V, porém, a roda agora foi recoberta por feltro e pasta de diamante, e obteve-se uma superfície espelhada. Após o polimento as mostras foram lavadas com água e álcool etílico 70, secas e armazenadas.

3.3 PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA

Para a realização do tratamento, primeiramente se fez uma limpeza ultrassônica em aparelho SONI-TECH modelo Soni-top 403, 40 kHz e 100 W, na amostra imersa em acetona durante 10 min. Depois, a amostra foi seca em soprador térmico industrial e introduzida no reator de plasma. Antes de iniciar o tratamento, realizou-se uma limpeza com gás argônio na câmara do reator e, para isso, esta foi despressurizada até atingir 0,4 mBar, aproximadamente, a partir do acionamento da bomba de vácuo que faz parte do dispositivo. Com o argônio no interior do reator, aumentou-se a pressão ao máximo, e então, desligou-se o fluxo de argônio e se despressurizou novamente até 0,4 mBar.

Após isso, foi realizado o processo de *pré-sputtering* com a liberação do gás hidrogênio para se atingir a temperatura desejada para o tratamento. As condições utilizadas para este processo estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros de pré-sputtering utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI O.

	Tempo de duração (h)	Pressão (mBar)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)	Gases de trabalho
Pré-sputtering	1	1,6	400	250	0,20	30 sccm de H ₂

Fonte: Autoria própria (2017).

Em seguida, após liberar o gás hidrogênio no sistema, regulou-se a pressão e então, acionou-se o gerador de tensão paulatinamente até atingir o regime de descarga anômala (SYKORA e ZETEK, 2015). Nestas condições o plasma já revestiu completamente o catodo e a amostra, como pode ser visualizado na Figura 10.

Após o *pré-sputtering*, alterou-se a liberação dos gases (20%N₂ e 80%H₂) no fluxímetro de acordo com os dados da Tabela 3 e se aumentou a corrente gradativamente até atingir a temperatura e pressão desejada para o tratamento. Levou-se um turno de 1 hora até que isto ocorresse, porém, a duração do tratamento é contada somente a partir de quando a temperatura é alcançada.

Figura 10 - Plasma gerado em processo de nitretação a plasma no LABPLASMA – IFPI revestindo amostra dentro do reator.



Fonte: Autoria própria (2017).

Tabela 3- Parâmetros utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI O1.

	Tempo de duração (h)	Pressão (mbar)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)	Gases de trabalho
Amostra 1	4	6	500	220	0,49	24 sccm de H ₂ + 06 sccm de N ₂

Amostra						24 sccm de H ₂
2	5	6	500	220	0,49	+ 06 sccm de N ₂
Amostra						24 sccm de H ₂
3	6	6	500	220	0,49	+ 06 sccm de N ₂

Fonte: Autoria própria (2017).

Ao final, os equipamentos foram desligados e a peça foi então resfriada dentro do reator em baixa pressão, para se evitar oxidação.

O processo foi realizado em duplicata para garantir a reprodutibilidade da técnica.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para a caracterização do aço AISI O1, bem como a conferência de melhora nas propriedades mecânicas do material após a nitretação a plasma, foram realizados os ensaios de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), além de medições de microdureza na superfície das amostras.

3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise estrutural do substrato e da camada formada após a nitretação foi realizada através de DRX. Esta caracterização foi realizada nas amostras de aço AISI O1, antes e depois da nitretação a plasma, no LIMAV – UFPI, através de equipamento SHIMADZU XRD-6000 operando a 4 kV e 10 mA, radiação Cu-K α com λ de 1,54060 nm. O ensaio foi realizado com varredura de 20 a 100°, com passo de 2 °/min em intervalos de 0,02° e tempo predefinido de 0,6 segundos.

As fases presentes na superfície das amostras, antes e depois da nitretação a plasma, foram identificadas através dos padrões de referência ICSD.

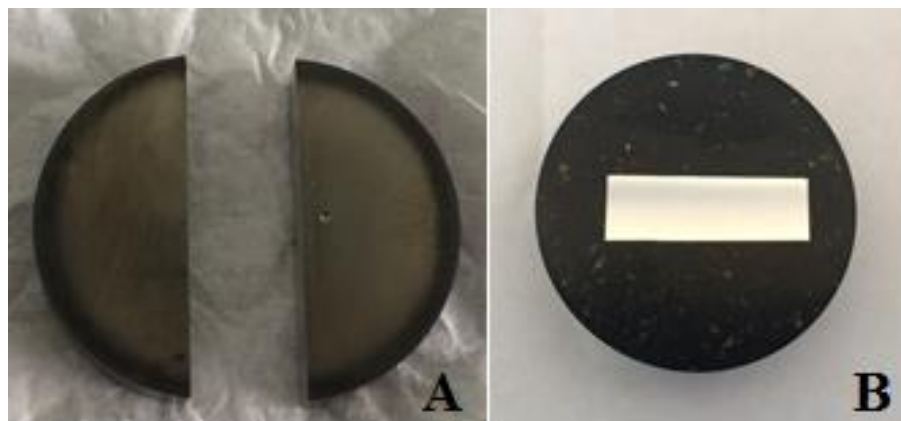
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

A microestrutura do material e a formação da camada de nitretos nas amostras durante o processo de nitretação a plasma foi examinada no LIMAV-UFPI através microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, resolução de 126 eV e detector Apollo X-SDD, para confirmação da composição química do material.

As imagens foram registradas com detector de elétrons retroespalhados, tensão de aceleração de 20 kV e aumento de 10.000 vezes.

Para esta observação, cortou-se as amostras transversalmente em cortadeira metalográfica sob resfriamento Teclago CM 60 e se fez o embutimento a quente com baquelite em equipamento Arotec PRE 30Mi, conforme Figura 11.

Figura 11 – (A) amostra cortada transversalmente para embutimento (B) com finalidade de realizar perfil de microdureza da camada formada após nitretação a plasma.



Fonte: Autoria própria (2017).

Depois, a superfície das amostras foram lixadas (lixas de 220, 360, 400, 600 e 1200), polidas, e imersas em Nital a 4% (96% de álcool etílico + 4% de HNO_3) por 40 segundos para contrastar e revelar a microestrutura da camada, zona e difusão e núcleo do material (VOORT, 2007).

No porta amostra do equipamento, as peças embutidas foram fixadas em adesivo de prata e aterradas com tinta de prata.

A medição das espessuras das camadas de cada amostra foi realizada através do programa ImageJ, onde se fez 10 medidas ao longo da camada e calculou-se a média.

3.4.3 Ensaios de Microdureza

As medições de microdureza na superfície das amostras, seguindo o padrão Vickers, foram realizadas no equipamento INSIZE HV 1000 do Laboratório de Metalografia

da UFPI, utilizando-se cargas de 25 gf e 15 s de impressão, com penetrador de diamante piramidal de base quadrada. Para cada amostra foram realizadas 12 impressões e obteve-se a média.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

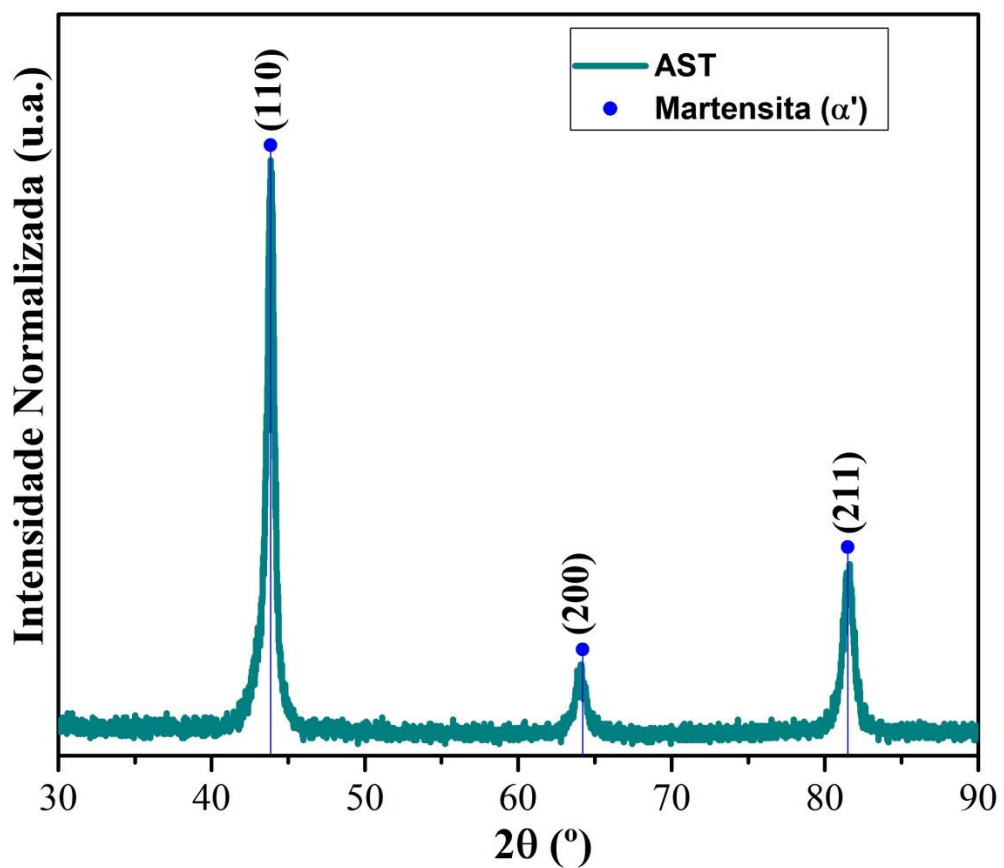
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações e ensaios realizados.

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 12 apresenta o resultado de DRX para a amostra de aço AISI O1 sem tratamento.

Figura 12 - Padrão de DRX para amostras de aço AISI O1 sem tratamento de nitretação a plasma (AST).



Fonte: Autoria própria (2018).

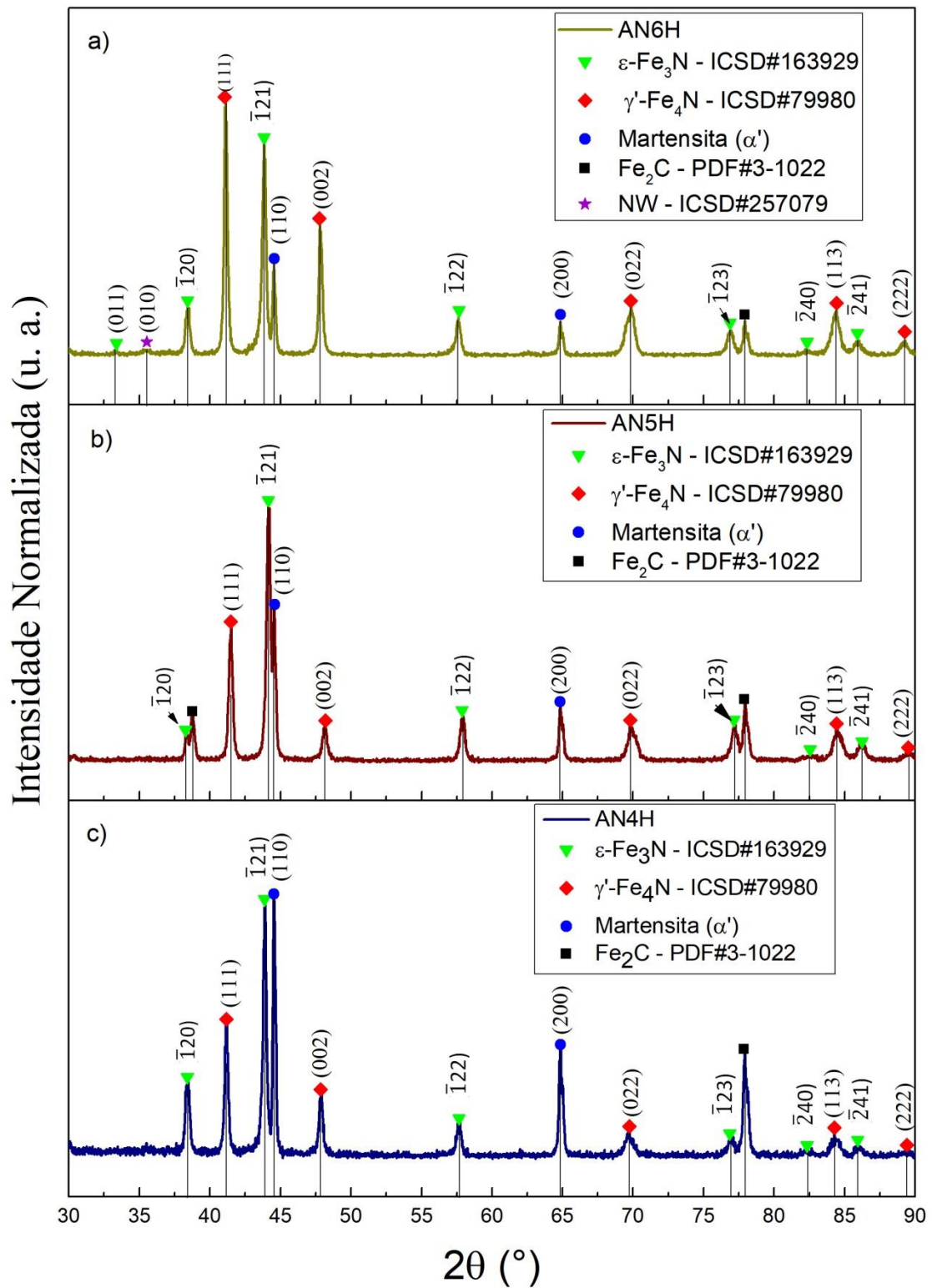
Verifica-se que os picos da amostra sem tratamento (AST) são referentes à fase martensita oriunda da transformação estrutural durante a têmpera do material. Essa identificação foi obtida também em trabalhos anteriores (BOURITHIS, PAPADIMITRIOU e SIDERIS, 2006; REIS, MALISKA E BORGES, 2008; ALVES, 2014; LUO, 2016).

De acordo com Callister Jr. (2016), a martensita é uma solução sólida, intersticial, supersaturada de carbono em ferro alfa, com estrutura tetragonal de corpo centrada (LUO, 2016) onde os átomos de ferro estão nos vértices e os de carbono estão nas faces e nas arestas, apresentando, portanto, uma rede distorcida.

No entanto, as amostras que foram nitretadas (AN4H – amostra nitretada durante 4 h; AN5H – amostra nitretada durante 5 h; e AN6H – amostra nitretada durante 6 h) apresentam fases distintas da AST, conforme DRX da Figura 13. As fases foram identificadas a partir dos padrões ICSD e PDF.

Verifica-se que todas as amostras que passaram pelo processo de nitretação a plasma, mesmo com a variação no tempo, apresentam picos característicos de nitretos de ferro nas fases ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N, segundo padrões de referência ICSD#163929 e ICSD#79980, respectivamente. Essas fases possuem alta dureza, boa resistência ao desgaste e excelente resistência à corrosão (SOUSA 1 et al., 2008; SOUSA et al., 2006). Portanto, pode-se inferir que ocorreram reações de ligações entre o N e o Fe (em maior percentual no substrato) de acordo com a literatura (SYKORA e ZETEK, 2015; ALVES Jr., 2001),

Figura 13 - Padrões de DRX para as amostras nitretadas com a) 6 h, b) 5 h e c) 4 h.



Fonte: Autoria Própria (2018).

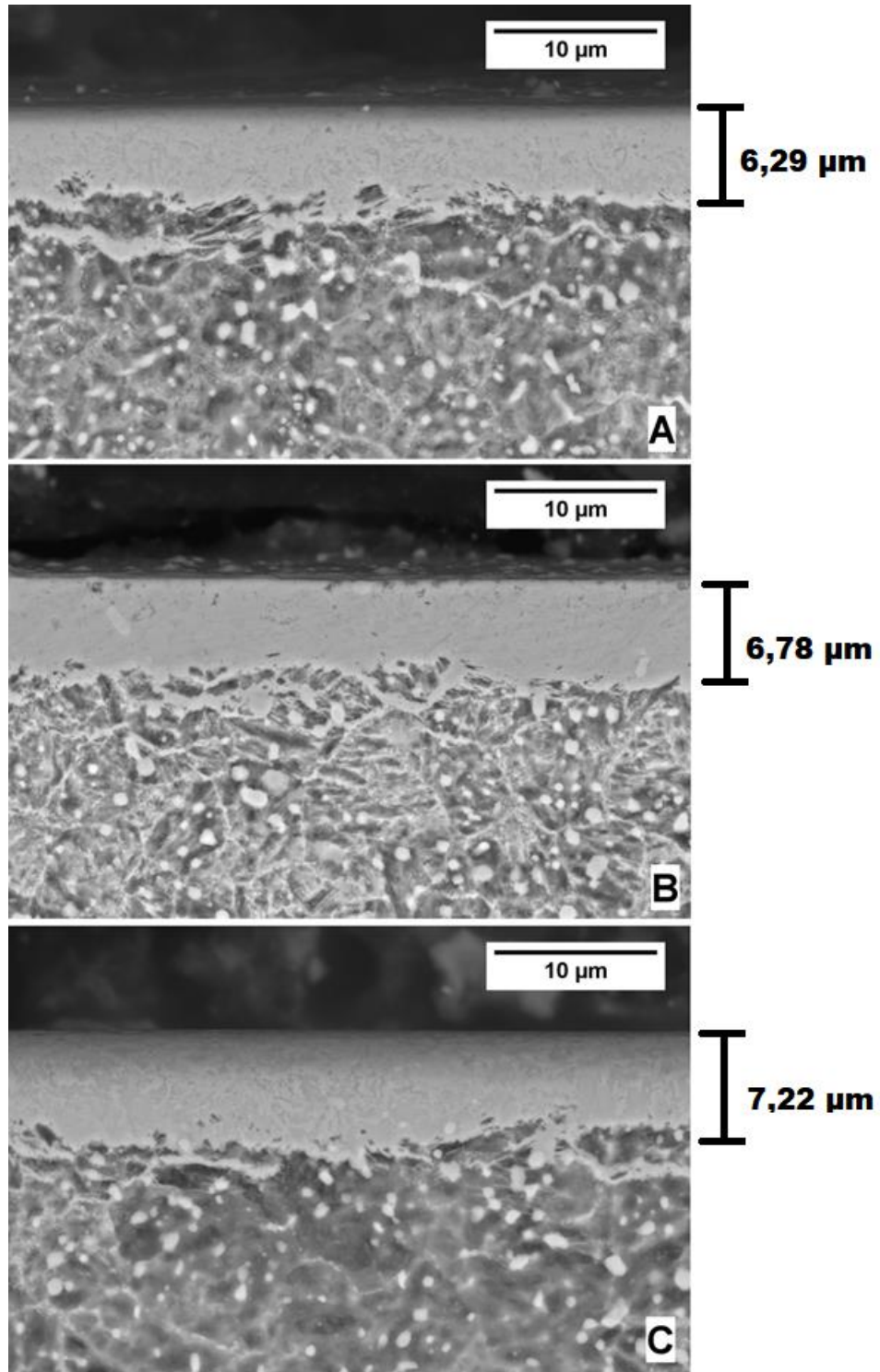
Observa-se que a fase martensítica (α') que compõe a amostra sem tratamento permanece em todas as amostras que foram nitretadas nos picos de $44,5^\circ$ e $64,8^\circ$. No entanto, após o processo de nitretação a plasma, há a formação do composto Fe_2C , conforme padrão PDF#3-1022. Estes são considerados duros e resistentes ao desgaste e à abrasão (CALLISTER Jr., 2016). Esta fase se mostra presente em todas as amostras nitretadas, em torno do pico $77,7^\circ$, com surgimento também no pico $38,8^\circ$, exclusivamente na amostra de 5 h.

Na amostra de 6 h, a fase referente a Fe_2C , em $38,8^\circ$, desaparece e começa a aparecer NW, em $35,6^\circ$. Esta fase foi identificada a partir do padrão ICSD#257079. Então, de fato, o nitrogênio reage com os elementos presentes no aço, gerando novos nitretos com os elementos de liga (ROSALES, MARTINEZ e GUARDIAN, 2016).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A partir das imagens de microscopia da Figura 14, confirma-se o resultado do DRX que houve a formação de uma camada de compostos metálicos na superfície de todas as amostras nitretadas, como é possível observar a região mais clara. A formação da camada depende principalmente do consumo da rede induzida pelos átomos de nitrogênio que tomam locais intersticiais na estrutura do ferro e do manganês (BA, Xu e WANG, 2015).

Figura 14 - Imagens da microestrutura com aumento de 10.000 vezes obtidas a partir de (MEV) para revelar a camada formada a partir do processo de nitretação a plasma com variação de (A) 4 h, (B) 5 h e (C) 6 h.



Fonte: Autoria própria (2018).

De acordo com Callister (2016), a difusão é um processo dependente o tempo, e isto fica claro com o aumento das espessuras dessas camadas formadas, onde, quanto maior a duração de tratamento, as camadas ficam mais espessas (REIS, BORGES e PANDOLFO, 2013; FONTES et al., 2015).

Portanto, observa-se na Figura 14 que a camada formada no processo de duração de 6 h foi maior que para o tratamento de 5 h e esta, por sua vez, foi maior que a do tratamento de 4 horas, com medidas de 6,29, 6,78 e 7,22 μm .

Ba, Xu e Wang (2015) afirmam que, à medida que se aumenta o período em que os feixes de íons incidem no substrato, estes ficam mais intensos e maior será a taxa de difusão dos átomos de nitrogênio, com rápida movimentação, o que favorece o aumento da espessura da camada.

Entretanto, não se consegue verificar, na imagem da microscopia, a zona de difusão, como apresentada em outros trabalhos (REIS, BORGES e PANDOLFO, 2013; ARAÚJO, 2015; HABIBOLAHZADEH e HAFTLANG, 2017). Reis, Borges e Pandolfo (2013) propõe que isto pode ocorrer porque, para as temperaturas usuais de processamento por plasma (350 a 550°C), tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão do nitrogênio são menores e rapidamente uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada, logo, esta camada funciona como uma barreira que impede o crescimento contínuo da camada composta, ou da zona de difusão.

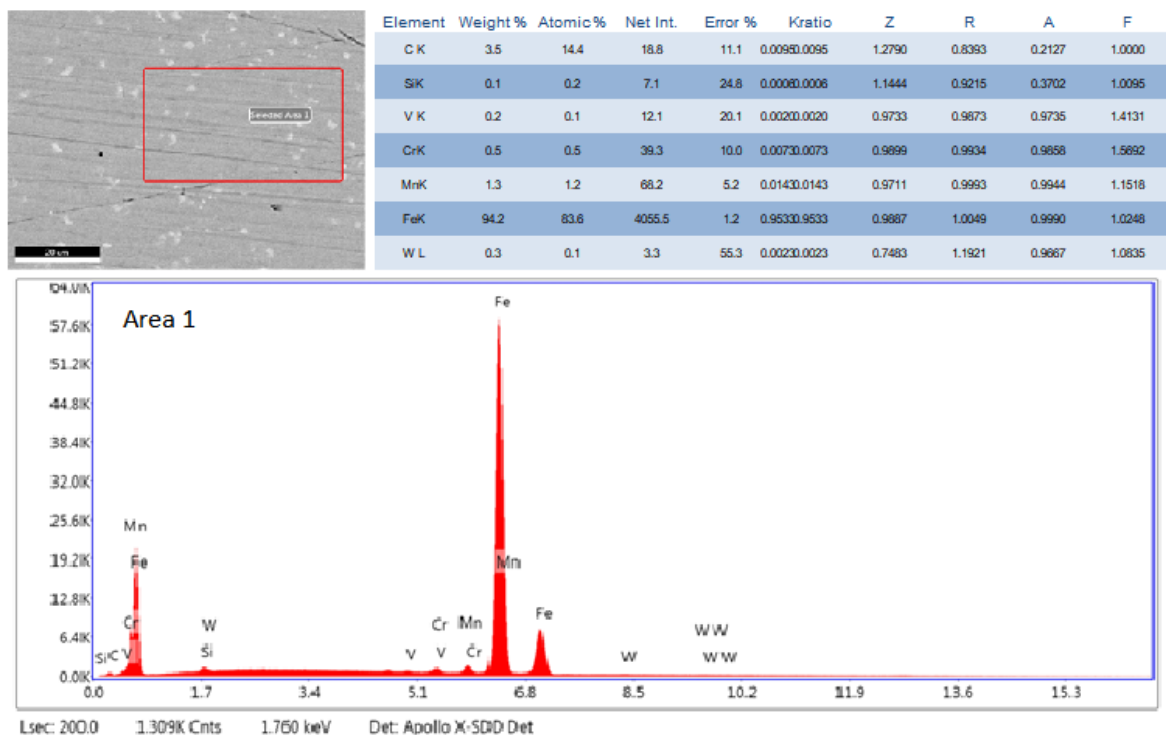
Além disso, a estrutura da fase martensita presente no substrato pode ter impedido a difusão do nitrogênio na rede, devido à sua estrutura distorcida.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

O resultado de EDS na Figura 15 ilustra os elementos presentes no substrato antes da nitretação a plasma.

Tal resultado confirma a presença dos elementos químicos do material apresentada na literatura, mesmo que com alguns percentuais divergentes, como o do carbono. Porém, isto não deixa de caracterizar o material como duro. Mostra que o material possui em maior quantidade o ferro, seguido de carbono, manganês, cromo, possuindo ainda tungstênio, vanádio e silício.

Figura 15- Resultado de EDS para as amostras do aço AISI O1 sem tratamento de nitretação a plasma.



Fonte: Autoria própria (2017).

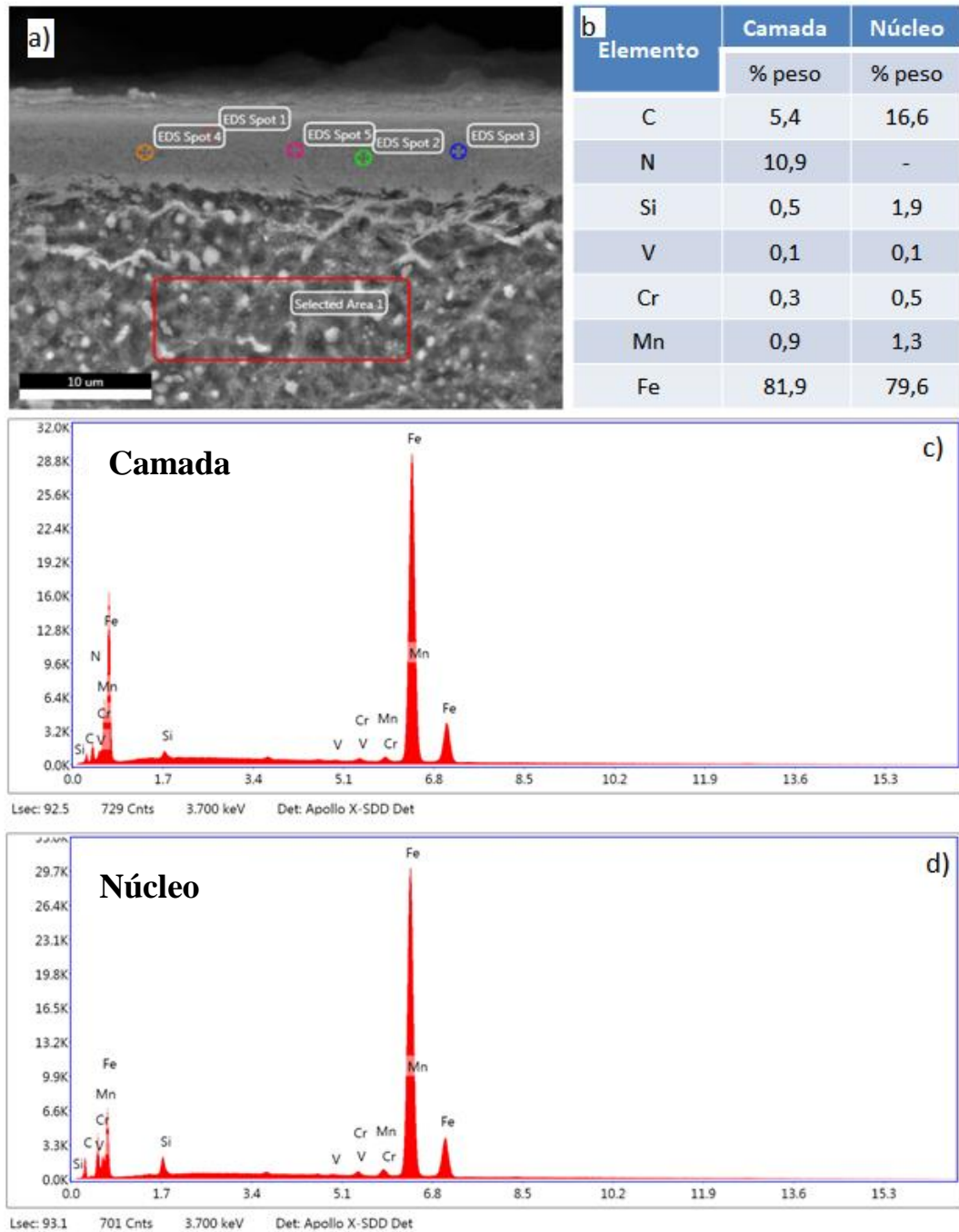
Estes percentuais podem justificar a formação dos compostos apresentados no DRX da Figura 13, onde os elementos com maiores percentuais tiveram mais facilidade em formar novos compostos, nitretos e carboneto de ferro.

A Figura 16 apresenta o resultado de EDS para a amostra nitretada durante 4 h. Pela imagem, observa-se, a presença do nitrogênio na camada formada, corroborando com o resultado de DRX e confirmando que o processo de nitretação a plasma modifica a superfície do material com as reações entre o nitrogênio e os elementos base do substrato.

Na tabela inserida na Figura 16 (b), em que se encontram os valores médios dos percentuais em peso de cada elemento detectado na camada, verifica-se um percentual de 10,9% de nitrogênio que foi ligado na superfície do material. E se confirma que o nitrogênio foi difundido apenas na camada formada, prevalecendo na região inferior a esta, a composição química do aço AISI O1 sem tratamento, conforme EDS da Figura 15.

Os resultados para as amostras de 5 h e 6 h de tratamento foram similares à de 4 h, com uma alteração apenas no percentual de W para a amostra AN6H, onde se conseguiu verificar pontos com maiores teores deste elemento, o que justifica o início da formação da fase NW no DRX da Figura 13 (a).

Figura 16 - Resultado de EDS para amostra de aço AISI O1 tratado por nitretação a plasma com 4 h, onde: a) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos; b) tabela com a média dos percentuais dos pontos na camada e na região interna da amostra; c) e d) espectros de EDS para um ponto da camada e da parte inferior.

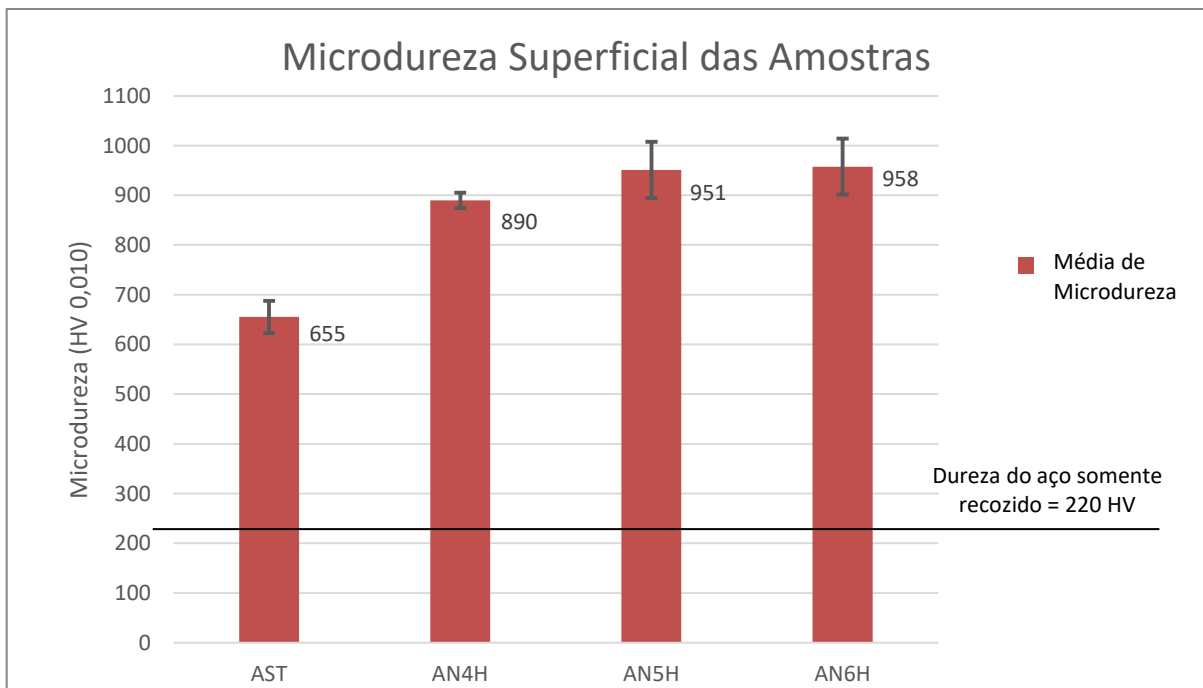


Fonte: Autoria própria (2018).

4.4 MICRODUREZA

A Figura 17 apresenta o gráfico com os valores medidos de microdureza nas superfícies das amostras, antes do tratamento de nitretação a plasma (AST – amostra sem tratamento) e depois do tratamento (AN4H – amostra nitretada com 4 h, AN5H – amostra nitretada com 5 h, AN6H – amostra nitretada com 6 h de duração).

Figura 17 - Resultado das análises de microdureza nas superfícies das amostras sem tratamento (AST) e com nitretação a plasma (AN4H, AN5H, AN6H) variando em 4, 5 e 6 h, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2018).

O aço AISI O1, em seu estado recozido, apresenta dureza somente de 220 HV (VILLARES METALS, 2003). Para a amostra em estudo, que passou por tratamento de têmpera e revenimento, mediu-se uma microdureza média de 655 HV, confirmando os valores

referenciais, de acordo com Bourithis, Papadimitriou e Sideris (2006), quando afirma que o valor máximo que este aço consegue atingir depois de tratado termicamente por têmpera, é de no máximo de 700 HV. Isso limita sua aplicação onde se necessita de uma maior resistência ao desgaste.

Entretanto, a partir do gráfico da Figura 17, percebe-se que o tratamento de nitretação a plasma pode ampliar a aplicação deste aço a partir de um aumento mais expressivo na microdureza superficial das amostras de aço AISI O1 em comparação com o tratamento de têmpera, chegando a aumentar cerca de 335%, em relação ao aço recozido.

Verifica-se também que, após a nitretação a plasma de 4 h para a amostra temperada, conseguiu-se aumentar a microdureza em 36%, chegando a um valor médio de 890 HV. Mantendo todos os parâmetros constantes e aumentando o tempo de tratamento para 5 h, o aumento de microdureza foi ainda mais significativo (951 HV) chegando a aproximadamente 45% a mais.

Porém, quando o tempo de tratamento passa para 6 horas, a microdureza média não obteve um aumento expressivo (958 HV), acrescentando apenas em torno de 1%, se comparado à amostra com 5 horas de tratamento.

A presença de elementos formadores de nitretos como o Fe e W, conforme os resultados de DRX e indexação dos difratogramas da Figura 13, influenciam diretamente as propriedades mecânicas dos aços nitretados, como, por exemplo, a dureza. Alves Jr. (2001) e Mashreghi, Soleimani, e Saberifar (2013) explicam que esse aumento de dureza é atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos na rede cristalina do material, como visto no DRX, além dos aumentos progressivos da espessura formada, conforme Ba, Xu e Wang (2015).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5 CONCLUSÃO

A partir do estudo proposto, nota-se que a nitretação a plasma é uma técnica eficaz e relativamente barata para melhorar as propriedades mecânicas do aço AISI O1, onde o tempo de tratamento é um parâmetro que influencia, principalmente, na difusão de nitrogênio na estrutura do material, resultando na formação de uma camada de nitretos, mais espessa com o passar do tempo, e responsável pelo aumento de microdureza superficial das amostras.

Portanto, verificou-se que após o tratamento com duração de 6 h, obteve-se uma melhora significativa na dureza do aço AISI O1, cerca de 335% em comparação com o aço comercializado no estado recozido, e 46% em comparação com o aço temperado. Isto pode aumentar a vida útil dos punções para compressão de fármacos.

Além disso, confirmou-se a formação dos nitretos a partir do DRX, principalmente nitretos de ferro nas fases ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N, presentes em todas as amostras nitretadas, bem como os compostos de nitretos de tungstênio NW na amostra com 6 h de tratamento, justificando o aumento da dureza superficial das amostras de aço AISI O1.

A partir das imagens do MEV foi possível verificar o crescimento da espessura da camada com o aumento do tempo de tratamento, corroborando com a literatura, e justificando, de certa forma, o aumento da microdureza nas superfícies com maior duração de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES Jr, C. **Fenomenologia da nitretação iônica: fundamentos e aplicações**. Natal: Ed. UFRN, 2001.

ALVES Jr., C., Silva, E.F. da, Martinelli, A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, 139, 1-5, 2001.

ALVES, C. J., Araújo, F.O., Ribeiro, K.J.B., Costa, J.A.P., Sousa, R.R.M., Sousa, R.S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, 201, 2450–24546, 2006.

ALVES, J. M. **Análise da Transformação Martensítica e Tensão Residual em um Aço Inoxidável 304L**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, 2014.

ARAÚJO, A. G. F. **Influência da temperatura na nitretação iônica aplicada a ferramentas de corte de aço rápido M2**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí, 2015.

AVELAR-BATISTA, J.C., SPAIN E., HOUSDEN J., MATTHEWS, A., FUENTES, G.G. Plasma nitriding of Ti₆Al₄V alloy and AISI M2 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration. **Surface & Coatings Technology**, 200, 1954 – 1961, 2005.

BA, D. C.; XU, L.; WANG, Q.; Effects of plasma nitriding ion beam flux density and time on the properties of CoCrMo alloy. **Vacuum**, v. 119, p. 214-222, 2015.

BALLA, V.K., SODERLIND, J., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, A. Microstructure, mechanical and wear properties of laser surface melted Ti₆Al₄V alloy J. Mech. **Behavior Biomedical Materials**, 32, 335-344, 2014.

BELAHSEN, O.; CHALA, A.; BENRAMACHE, S.; DJAMELB, B.; FOUED, CH. Effect of Gas Mixture H₂-N₂ on Microstructure and Microhardness of Steel 32CDV13 Nitrided by Plasma. **Ije Transactions A: Basics**. v. 27, n. 4, p. 621-624, 2014.

BERNAL, A. Investigation on Nitriding with emphasis In Plasma Nitriding Process, Current Technology and Equipment: Review Article. Materials Processing Royal Institute Of Technology – KTH. Stockholm, 2006. Disponível em <http://ionheat.com/wpcontent/uploads/2016/10/investigation_in_plasma_nitriding_process.pdf>. Acessado em 30 de janeiro de 2018.

BOURITHIS, L., PAPADIMITRIOU, G.D., SIDERIS, J. Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness. **Tribology International**, 39, 479–489, 2006.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC. Pag. 623, 2016.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. Aços para trabalho a frio, identificados pelas letras A, D e O. Disponível em < <https://www.cimm.com.br>>. Acessado em 29 de janeiro de 2018.

CHAPMAN, B. **Glow discharges process**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, Z.-K., ZHOU, T., ZHAO, R.-Y., ZHANG, H.-F., LU, S.-C., YANG, W.-S., ZHOU, H. Improved fatigue wear resistance of gray cast iron by localized laser carburizing. **Materials Science and Engineering: A**, 644, 1-9, 2015.

DIRECT INDUSTRY. **Punção para comprimido**. Disponível em: <http://www.directindustry.com>. Acesso em: 27 de janeiro de 2018.

FAN, X.S., YANG, Z.G., ZHANG, C., ZHANG, Y.D., CHE, H.Q. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. **Surface and Coating Technology**, 205, 641–646, 2010.

FARIA, M. A. **Análise da vida útil e da geometria da ponta do punção de aço AISI D2 utilizado na furação de chapas de aço LNE600**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P.A.P. **Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroidação**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. v. 34, n. 2, p. 54-59, 2015.

GGDMETALS. **Aço Ferramenta O1**. Disponível em <<http://www.ggdmets.com.br>>. Acessado em 07 de novembro de 2017.

GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E; NASCENTE, P.A.P. Comparação entre os Componentes dos Aços Inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L Nitretados a Plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 26, 145-150, 2007.

HABIBOLAHZADEH, A., HAFTLANG, F. Duplex surface treatment of AISI 1045 steel via pack boriding and plasma nitriding: characterization and tribological studies. **Journal**

of Tribology, 2017. Disponível em <doi:10.1115/1.4037465>. Acessado em 21 de novembro de 2017.

HAFTLANG, F., HABIBOLAHZADEH A., SOHI, M. H. Duplex treatment of AISI 1045 steel by plasma nitriding and aluminizing, **Vacuum**, 107, 155-158, 2014.

HARE, C., BONAKDAR, T., GHADIRI, M., STRONG, J. Impact Breakage of Pharmaceutical Tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.066>>. Acessado em 01 de dezembro de 2017.

HOSSEINI, S.R., AHMADI, A. Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti₆Al₄V alloy. **Vacuum**, 87, 0-39, 2013.

HUI, P. G., PAUL, W. S. H., CELINE, V. L. Understanding die fill variation during mini-tablet production. **International Journal of Pharmaceutics**, 534, 279-286, 2017.

KWIETNIEWSKI, C., FONTANA, W., MORAES, C., ROCHA, A.S., HIRSCH, S. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface and Coatings Technology**, 179, 27-32, 2004.

LEITÃO, C. J.; MEI, P. R.; LIBARDI, R. Efeitos da Cementação e da Nitretação no Custo e na Qualidade de Engrenagens Produzidas com Aços ABNT 4140 e 8620. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. v. 9, n. 3, p. 257-263, 2012.

LI, Y., HE, Y., XIU, J., WANG, W., ZHU, Y., HU, B. Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, 329, 184-192, 2017.

LU, S., ZHAO, X., WANG, S., LI, J., WEI, W., HU, J. Performance enhancement by plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel. **Vacuum**, 145, 334 – 339, 2017.

LUO, Q. A new XRD method to quantify plate and lath martensites of hardened medium-carbon steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 6, p. 2170-2179, 2016.

MANFRINATO, M. D. **Influência da Nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, 2006.

MASHREGHI, A.R., SOLEIMANI, S.M.Y., SABERIFAR, S. The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel. **Materials and Design**, 46, 532–538, 2013.

MASSOLA, C. P., CHAVES, A. P., ALBERTIN, E. A discussion on the measurement of grinding media wear, **Journal of Materials Research and Technology**, 5, 282-288, 2016.

MAZEL, V., DIARRA, H., BUSIGNIES, V., TCHORELOFF, P. Shear strength of pharmaceutical tablets: Theoretical considerations, evaluation and relation with the capping tendency of biconvex tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, 532, 421-426, 2017.

MENDES, M. A. R. S. **Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimentos de filmes finos utilizadas em operação de conformação a frio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo, 2009.

NEUBERGER FERRAMENTAS. Máquinas Rotativas. Disponível em <<https://www.neuberger.com.br>>, Acessado em 12 de dezembro de 2017.

NEWTON, J.M., HARIRIAN, I., PODCZECK, F. The influence of punch curvature on the mechanical properties of compacted powders. **Powder Technology**, 107, 79–83, 2000.

NISHIMOTO, A.; NAGATSUKA, K.; NARITA, R.; NII, H; AKAMATSU, K. Effect of Gas Pressure on Active Screen Plasma Nitriding Response. **Journal of ASTM International**. v. 8, n. 3, 2011.

NORMA DIN 50320: Análise Sistemática dos Processos de Desgaste. Classificação dos Fenômenos de Desgaste. Metalurgia e Materiais. 1997; v. 53, p.619-622.

OHTSU, N., KOZUKA, T., SHIBATA, Y., YAMANE, M. Effect of plasma nitriding on the structural stability and hydrogen absorption capability of Pd-coated Nb during thermal treatment, **Applied Surface Science**, 423, 680-685, 2017.

PAULA, I. C. DE, RIBEIRO, J. L. D. Problemas de scaling up no desenvolvimento de produtos farmacêuticos em empresas brasileiras, **Produto & Produção**, 5, 3, 17-32, 2001.

PERSSON, G.; ALDERBORN, A-S. A hybrid approach to predict the relationship between tablet tensile strength and compaction pressure using analytical powder compression. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 125, p. 28-37, 2018.

POLLNOW, E. N.; OSÓRIO, A. G.; ARAÚJO, D. B.; PASSOS, T. A.; SOUZA, D. Avaliação microestrutural de um aço de baixo carbono submetido ao tratamento de boretação pré e pós-soldagem GTAW. **Revista Matéria**. v. 22, n. 02, 2017.

POURALIAKBARA, H., KHALAJ, G.,N, GOMIDŽELOVIĆ, L., KHALAJ, M., NAZERFAKHARI, M. Duplex ceramic coating produced by low temperature thermo-reactive deposition and diffusion on the cold work tool steel substrate: Thermodynamics, kinetics and modeling, **Ceramics International**, 41, 9350–9360, 2015.

REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L. **Physical Metallurgy Principles**. 4^a ed. United States: Cengage Learning, 2008.

REIS, R. F. DO, BORGES, P. C., PANDOLFO, V. Nitretação por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo “SHTPN”. **Revista Matéria**, v. 18, p. 1525-1540, 2013.

REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 304 – 315, 2008.

RIAZIA, H., ASHRAFIZADEHA, F., RAHMAN H. S., GHOMASHCHIC, R., LIUD, R. Characterization of simultaneous aged and plasma nitrided 17-4 PH stainless steel. **Materials Characterization**, v 133, 33–43, 2017.

RIOFANO, R. M. M. **Efeito dos teores de Si em aço ultra resistentes e do V em aços ferramentas sintetizados nitretados ionicamente**. Tese de doutorado, IFSC/IQSC/EESC, São Carlos, 2002.

ROSALES, I.; MARTINEZ, H.; GUARDIAN, R. Mechanical performance of thermally post-treated ion-nitrided steels. **Applied Surface Science**, 371, 576–582, 2016.

ROSALES, I.; MARTINEZ, H.; GUARDIAN, R.; SOSA-COETO, B.A. Effect of double source Titanium deposited in nitriding steels on their mechanical properties. **Applied Surface Science**, 270, 39–43, 2013.

ROUSSEAU, A.F., PARTRIDGE, J.G., MAYES, E.L.H., MCCULLOCH, D.G., DOYLE, E.D. Microstructural and tribological characterisation of a nitriding/TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 403-408, 2015.

SACHET, M. U. **Desenvolvimento e Caracterização de Comprimidos de Captopril 25 mg**. Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Farmácia da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, 2009.

SAEED, A.; KHANA, A. W.; JAN, F.; ABRAR, M.; KHALID, M.; ZAKAULLAH, M. Validity of “sputtering and re-condensation” model in active screen cage plasma nitriding process. **Applied Surface Science**. v. 273, p. 173– 178, 2013.

SAMANTA, A., BHATTACHARYA, M., RATHA, I., CHAKRABORTY, H., DATTA, S., GHOSH, J., BYSAKH, S., SREEMANY, M., RANE, R., JOSEPH, A., MUKHERJEE, S., KUNDU, B., ANOOP, M., MUKHOPADHYAY, Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, n. 584-599, 2018.

SAMPAIO, W. R. V. **Deposição de Filmes Carbonosos em Aço AISI D2 pela Técnica de Gaiola Catódica**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí, 2017.

SANTOS, W. C.; PEREIRA NETO, J. O.; SILVA, R. O.; RODRIGUÊS, G.; MORETO, J. A., MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Desenvolvimento de dispositivo e estudo

do comportamento ao micro desgaste abrasivo do aço AISI 420 temperado e revenido.

Revista Matéria, v. 11598, p.304-315, 2015.

SHAN, Z.J., PANG, Z.G., LUO, F.Q., WEI, F.D. Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique. **Surface & Coating Technology**, v. 206, p. 4322–4327, 2012.

SILVA, A. L. V. da C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, G., UEDA, M., OTANI, C., MELLO, C. B., LEPIENSKI, C. M. Improvements of the surface properties of Ti6Al4V by plasma based ion implantation at high temperatures. **Surface & Coating Technology**, v. 204, p. 3018–3021, 2010.

SIRIN, N. S.Y., SIRIN, K., KALUC, E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 351–358, 2008.

SOUSA 1, R.R.M., ARAÚJO, F.O., RIBEIRO, K.J.B., COSTA, J.A.P., SOUSA, R.S., ALVES JR, C. Uniformity of temperature in cathodic cage technique in nitriding of austenitic stainless steel AISI 316. **Surface Engineering**, v. 24, p. 313, 2008.

SOUSA 2, R.M. I, ARAÚJO, F.O. DE, BARBOSA, J.C.P., OLIVEIRA, R.S., RIBEIRO, K.J.B., MENDES, M.W.D., ALVES JUNIOR, C. Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, p. 119 – 124, 2008.

SOUSA, R.R.M., GALVÃO, N.K.A.M., RIBEIRO, K.J.B., BRITO, R.A., MENDES, M.W.D., ALVES JR, C. Evaluation of ionic nitriding in travellers of the textile industry. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, p. 193-196, 2006.

SUN, C., LIU, S.L., MISRA, R.D.K., LI, Q., LI, D.H. Influence of intercritical tempering temperature on impact toughness of a quenched and tempered medium-Mn steel: Intercritical tempering versus traditional tempering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 711, p. 484-491, 2018.

SWAMINATHAN, S., RAMEY, B., HILDEN, J., WASSGREN, C. Characterizing the powder punch-face adhesive interaction during the unloading phase of powder compaction. **Powder Technology**, v. 315, p. 410–421, 2017.

SYKORA, R., ZETEK, M. Increasing Cutting Tool Efficiency When Machining Regulatory Spindles Made from Ion Nitrided Nimonic 901 for Steam Turbine Valves. **Procedia Engineering**, v. 100, p. 1424 – 1433, 2015.

VENTURINI, C. L. **Tecnologia Farmacêutica IV: Granulados e Comprimidos**. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/ranielhalima/comprimidos-200>>. Acesso em 29 janeiro de 2018.

VILANOVA, J. (2008). **Tecnologia Farmacêutica: formas farmacêuticas sólidas**. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/janavilla/formas-farmacuticas-slidas-janainavillanova>>. Acessado em 29 de janeiro de 2018.

VILLARES METALS: Aços rápidos. Catálogo técnico. Jul. 2003. Disponível em: <<http://www.villaresmetals.com.br>>. Acesso em: 02 outubro de 2017.

VOORT, V. **Metallography: principles and practice**. (4th ed.) New York: ASM International, (Appendix I). Pag. 632., 2007.

WANG, X.A., YAN, M.F., ZHANG, C.S., ZHANG, Y.X. Microstructure and mechanical properties of surface layer of M50NiL steel plasma nitride. **Surface Engineering**, v. 30, p. 218-223, 2014.

XI, Y.-T., LIU, D.-X., HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p. 2577–2583, 2008.

ZHANG J.; WU, C.-Y.; STOREY, D.; BYRNE, G. Interfacial strength of bilayer pharmaceutical tablets. **Powder Technology**, 2017. Disponível em <doi:10.1016/j.powtec.2017.12.025>. Acessado em 02 de dezembro de 2017.

ZHAO, C.; LI, C. X.; DONG, H.; BELL, T. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2320–2325, 2006.

ZHAO, J.; WANG , G.-X.; YE, C.; DONG, Y. A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials. **Computational Materials Science**, v. 136, p. 243–252, 2017.

ZHU, Y. D. J. W.; YAO, M. F.; YAN, Y. X.; ZHANG Y. X.; WANG Y.; YANG L. High temperature plasma nitriding to modify Ti coated C17200 Cu surface: Microstructure and tribological properties. **Vacuum**, v. 147, p. 163-171, 2018.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros, realizar o estudo de desempenho em máquina rotativa de compressão de punções de aço AISI O1 nitretados e verificar o aumento de sua vida útil.

Além de realizar testes de rugosidade e atrito para avaliar a adesão e as características tribológicas desses punções para a produção de comprimidos.