



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO MORFOLÓGICO E CINÉTICO DA NITRETAÇÃO
POR PLASMA PULSADO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO AISI 420**

CARLOS EDUARDO PINEDO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro
Co-orientador:
Dr. Jan Vataavuk

São Paulo
2000

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO MORFOLÓGICO E CINÉTICO DA
NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO
DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420**

CARLOS EDUARDO PINEDO

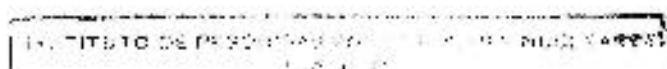


Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área: Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro
Co-orientador:
Dr. Jan Vatauk

SÃO PAULO

2000



À minha esposa Maria Cecília e aos meus filhos,
Fernanda e Jorge.

Aos meu pais,

Jorge Armando Pinedo (in memorian)

e Assumpta Parisi Pinedo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela valiosa orientação e amizade demonstrada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, pela possibilidade de realização desta Tese de Doutorado.

À Fundação de Amparo ao Ensino e Pesquisa da Universidade de Mogi das Cruzes pelo suporte financeiro fornecido através do Programa de Apoio à Qualificação Docente.

À Fundação de Amparo ao Ensino e Pesquisa da Universidade de Mogi das Cruzes, pelo suporte financeiro fornecido para a capacitação de infra-estrutura.

À Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade de Mogi das Cruzes, na pessoa do Prof. Dr. Isaac Roitman e Prof. Dr. Jair Ribeiro Chagas, pela confiança depositada neste trabalho.

Aos professores Carlos Rivera Ferreira e Sérgio Akio Segawa, responsáveis pela minha volta à atividade acadêmica em período integral na Universidade de Mogi das Cruzes.

Aos doutores; José Barbosa, Alain Isoré, Hélio Goldenstein e Ivan Gilberto Sandoval Falleiros que em muito contribuíram para a minha carreira de pesquisador na indústria e na academia.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pelas valiosas discussões.

Aos técnicos metalurgistas; Sr. Geleci Ribeiro da Silva e Sr. Fabiano José da Silva que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Em particular ao meu amigo, Sandro Diniz de Oliveira pelo companheirismo e auxílio nas mais diferentes etapas desta tese.

À Sra. Rosana Aparecida F. L. Pereira e à Srta. Nívea Maria Dias da Motta, secretárias do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas.

Aos meus colegas no Núcleo de Pesquisas Tecnológicas e do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade de Mogi das Cruzes.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 O Sistema Fe-C-Cr	3
1.2 Características do Aço AISI 420	5
1.3 Tratamento Superficial de Nitretação	11
1.3.1 Transformações de Fase na Nitretação	13
1.3.2 Formação da Camada de Compostos	19
1.3.3 Formação da Zona de Difusão	23
1.3.4 Influência do Carbono na Nitretação	27
1.3.5 Efeito dos Elementos de Liga na Nitretação	29
1.3.6 Nitretação em Ligas Fe-C-X	32
1.4 Processo de Nitretação por Plasma Pulsado	34
1.5 Metalurgia de Superfícies Nitretadas sob Plasma.....	46
2. Materiais e Métodos Experimentais	50
2.1 Material de Partida	50
2.2 Resposta ao Tratamento Térmico	51
2.3 Tratamentos Térmicos <i>Prévios</i> à Nitretação	52
2.4 Tratamentos de Nitretação por Plasma Pulsado	53
2.4.1 O Reator de Nitretação	53
2.4.2 Amostras para Nitretação	55
2.4.3 Ciclos de Nitretação	57
2.5 Análise Metalográfica das Superfícies Nitretadas	61

2.6 Caracterização da Superfície Nitretada por Metalografia Quantitativa ..	61
2.7 Determinação do Endurecimento Superficial	63
2.8 Determinação da Profundidade de Nitretação por Microdureza	65
2.9 Determinação do Coeficiente de Difusão do Nitrogênio	66
2.10 Determinação da Energia de Ativação	66
2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
2.12 Difração de Raios-X	68
3. Resultados	69
3.1 Caracterização do Material de Partida	69
3.1.1 Resposta ao Tratamento Térmico	76
3.2 Nitretação por Plasma pela Série 1 – Isotérmica	82
3.2.1 Morfologia da Superfície Nitretada	82
3.2.2 Características de Endurecimento da Superfície Nitretada	89
3.2.3 Cinética da Nitretação por Plasma	95
3.2.3.1 Cálculo do Coeficiente de Difusão do Nitrogênio	95
3.3 Nitretação por Plasma pela Série 2 – Isócrona	101
3.3.1 Microestrutura da Superfície Nitretada	101
3.3.2 Caracterização por Difração de Raios-X	107
3.3.2.1 Camada de Compostos	107
3.3.2 Características de Endurecimento Superficial	113
3.3.3 Análise Composicional de Nitrogênio	118
3.3.3.1 Análise por Energia Dispersiva em MEV	118

3.3.4 Cinética da Nitretação por Plasma – Série Isócrona	124
3.3.4.1 Determinação dos Coeficientes de Difusão do Nitrogênio	124
3.3.4.2 Determinação da Energia de Ativação	125
3.3.4.3 Variação do Coeficiente de Difusão com a Temperatura	127
4. DISCUSSÃO	129
4.1 Caracterização do Material de Partida	129
4.1.1 Caracterização da Ferrita na Estrutura Recozida por DRX	129
4.1.2 Caracterização de Carbonetos na Estrutura Recozida por DRX ..	130
4.1.3 Resposta ao Tratamento Térmico	132
4.1.3.1 Resposta ao Tratamento Térmico de Têmpera	132
4.1.3.2 Resposta ao Tratamento Térmico de Revenimento	134
4.1.3.3 Resposta ao Superenvelhecimento	135
4.2 Nitretação por Plasma	140
4.2.1 Morfologia da Superfície Nitretada	140
4.2.2 Caracterização por Difração de Raios-X	143
4.2.3 Características de Endurecimento Superficial	146
4.2.4 Análise Composicional de Nitrogênio	150
4.2.5 Cinética da Nitretação por Plasma	151
4.2.5.1 Coeficiente de Difusão do Nitrogênio	151
4.2.5.2 Energia de Ativação na Nitretação por Plasma	156
4.3 Considerações Finais	159
5. CONCLUSÕES	162

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 166

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 167

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.01** – Diagrama pseudobinário do sistema ternário Fe-C-Cr para um teor fixo de 13,0%Cr [11]. 7
- Figura 1.02** – Curva de Transformação sob Resfriamento Contínuo de um aço similar ao Tipo AISI 420, condições de ensaio e resultados [13]. 8
- Figura 1.03** – Curva de Revenimento do aço tipo AISI 420 [8]. 10
- Figura 1.04** – Ilustração das transformações de fase que ocorrem durante o revenimento de aços alta liga, como o AISI 420 [17]. 11
- Figura 1.05** – Diagrama de fases binário Fe-N [24]. 14
- Figura 1.06** – Diagrama de Lehrer considerando a atividade de nitrogênio no sólido e a pressão parcial de equilíbrio no gás [27-28]. 18
- Figura 1.07** – Relação entre o diagrama de fases Fe-N e o perfil composicional no crescimento da camada de compostos dupla com nitretos tipo ϵ e γ' no substrato de ferro α [30]. 20
- Figura 1.08** – Representação esquemática das monocamadas de nitreto presentes na camada de compostos em função do gradiente de nitrogênio difundido [31]. 21
- Figura 1.09** – Perfis de composição do nitrogênio em uma camada de compostos bifásica, após a nitretação gasosa a 843 K por 120 minutos, obtido experimentalmente por microanálise e pelo modelamento matemático [31]. 23

- Figura 1.10** – Variação da profundidade de nitretação em função da raiz quadrada do tempo para diferentes tipos de aço [33]. 25
- Figura 1.11** – Endurecimento superficial do aço ferramenta AISI H13, após Nitretação por Plasma em tempos crescentes [35]. 26
- Figura 1.12** – Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa a 520°C. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn [41]. 30
- Figura 1.13** – Influência dos elementos de liga na profundidade da camada nitretada. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn [41]. 31
- Figura 1.14** – Influência do tipo de elemento de liga na forma do perfil de dureza após a nitretação [36,42]. 33
- Figura 1.15** – Superfície nitretada a gás de uma liga Fe-0,94%Ti. (a) 9 horas e (b) 25 horas [36]. 34
- Figura 1.16** – Esquema de um reator de Nitretação por Plasma [20]. 37
- Figura 1.17** – Relação entre a tensão de descarga brilhante, “glow discharge” e a densidade de corrente [21]. 38
- Figura 1.18** – Fotografia da bainha de plasma, descarga brilhante, na superfície de uma engrenagem durante o processo de nitretação por plasma. 39
- Figura 1.19** – Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma [47]. 40
- Figura 1.20** – Comparação entre o perfil de temperatura em reatores de parede fria e de parede quente [33]. 42
- Figura 1.21** – Configurações da metalurgia da superfície nitretada em função da composição gasosa presente no plasma [53]. 47

- Figura 1.22** – Potencial de nitrogênio limite para a formação de nitreto tipo γ' na camada de compostos de um aço AISI 4140, nitretado por plasma na temperatura de 480°C. 48
- Figura 2.01** – Reator de Nitretação por Plasma Pulsado, ELTROPULS, utilizado nos experimentos. 54
- Figura 2.02** – Dispositivo para nitretação utilizado nos experimentos. 56
- Figura 2.03** – Ciclo térmico utilizado nos experimentos de Nitretação por Plasma Pulsado para tempos de 1, 4, 8, 12 e 16 horas. 59
- Figura 2.04** – Ilustração do funcionamento do reator de Nitretação por Plasma. 60
- Figura 2.05** – Representação esquemática da determinação da profundidade de nitretação NHT de acordo com a Norma DIN. 65
- Figura 3.01** – Microestrutura do aço Tipo 420 no estado recozido. Meio-Raio. Longitudinal. Reagente de Vilella. 70
- Figura 3.02** – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado recozido. 71
- Figura 3.03** – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado recozido. Ampliação do espectro apresentado na Figura 3.02. 73
- Figura 3.04** – Curva de revenimento do aço AISI 420 após têmpera em óleo a partir de 1025°C. Revenimentos duplos de duas horas cada. 76
- Figura 3.05** – Microestrutura na condição temperada em óleo a partir de 1025°C. Longitudinal. Reagente de Vilella. 78

- Figura 3.06** – Microestrutura do aço Tipo 420 no estado temperado a partir de 1025°C e revenido a 520°C (a) e a 580°C (b). Meio-Raio. Longitudinal. Reagente de Vilella. 79
- Figura 3.07** – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado temperado e revenido para uma dureza de 36 HRC. 80
- Figura 3.08** – Ampliação do espectro de DRX da Figura 3.07. 81
- Figura 3.09** – Comparação entre os espectros de DRX obtido no aço AISI 420 no estado recozido e temperado e revenido. 81
- Figura 3.10** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 1 hora em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 84
- Figura 3.11** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 4 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 85
- Figura 3.12** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 8 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 85
- Figura 3.13** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 12 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 86
- Figura 3.14** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 16 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 86
- Figura 3.15** – Detalhe da zona de difusão formada no aço AISI 420 nitretado a 520°C por 16 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 87
- Figura 3.16** – Curva de crescimento da zona de difusão após nitretação por plasma a 520°C e mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1. 88

- Figura 3.17** – Perfis de microdureza para os tempos de 1,0 e 4,0 horas.
Etapa de nitretação: 520° C / N₂:H₂ = 3:1. 91
- Figura 3.18** – Perfis de microdureza para os tempos de 8,0 e 12,0 horas.
Etapa de nitretação: 520° C / N₂:H₂ = 3:1. 92
- Figura 3.19** – Perfis de microdureza para o tempo de 16,0 horas. Etapa de nitretação: 520° C / N₂:H₂ = 3:1. 93
- Figura 3.20** – Conjunto dos perfis de microdureza para todos os tempos testados. Etapa de nitretação: 520° C / N₂:H₂ = 3:1. 93
- Figura 3.21** – Variação da dureza máxima na superfície nitretada e da dureza do substrato com o tempo de nitretação na temperatura de 520° C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1. 94
- Figura 3.22** – Comparação entre a curva de crescimento experimental e a calculada a partir do coeficiente de difusão médio.
Nitretação a 520° C com mistura gasosa N₂:H₂ = 3:1. 97
- Figura 3.23** – Linearização das medidas de profundidade da zona de difusão, obtidas por metalografia quantitativa, na forma $x^2 = f(t)$, e resultados da análise por regressão linear para a nitretação a 520° C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1. 98
- Figura 3.24** – Comparação entre as curvas de crescimento, experimental e construída a partir do D_N obtido na análise por regressão linear. Nitretação a 520° C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1. 100
- Figura 3.25** – Comparação entre as curvas de crescimento obtidas experimentalmente, pelo D_N médio e pela Regressão Linear. 100

- Figura 3.26** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 480°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 101
- Figura 3.27** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 500°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 102
- Figura 3.28** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 520°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 102
- Figura 3.29** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 540°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 103
- Figura 3.30** – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 560°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%. 103
- Figura 3.31** – Micrografias de MEV nas superfícies nitretadas a 480 e 560°C, por 4 horas com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1. Elétrons retroespalhados. Nital 4%. 105
- Figura 3.32** – Detalhe em MEV do crescimento da camada de compostos na amostra nitretada a 560°C por 4 horas com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1. Elétrons retroespalhados. Nital 4%. 106
- Figura 3.33** – Variação da profundidade de nitretação em função da temperatura, para tratamentos realizados por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. 106
- Figura 3.34** – Espectro de difração de Raios-X na superfície de amostras Nitretadas a 500 e 560°C por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Radiação $Cu K\alpha$. 108

- Figura 3.35** – Posicionamento qualitativo dos picos referentes ao carboneto $M_{23}C_6$. Espectro de DRX na amostra nitretada a 560°C por 4 horas em mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:1$. Radiação $\text{Cu K}\alpha$. 110
- Figura 3.36** – Comparação entre os espectros de DRX antes e após a nitretação por plasma. 111
- Figura 3.37** – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 480°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 115
- Figura 3.38** – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 500°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 115
- Figura 3.39** – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 520°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 116
- Figura 3.40** – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 540°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 116
- Figura 3.41** – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 560°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 117
- Figura 3.42** – Conjunto de perfis de microdureza obtidos nos tratamentos de nitretação isócronos, 4 horas, com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ de 3:1. 117
- Figura 3.43** – Micrografias obtidas em MEV, imagens de elétrons retroespalhados, mostrando a marcação dos pontos de microanálise por EDS. Ataque de Nital 4%. 120

- Figura 3.44** – Espectros de EDS mostrando a diferença da quantidade de nitrogênio presente na zona de difusão, na profundidade de 80 μm , em amostras nitretadas a 480 e 560°C, por tempo de 4 horas e mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:1$. 121
- Figura 3.45** – Comparação entre os perfis de composição obtidos por EDS, nas temperaturas de nitretação de 480 e 560°C, por tempo de 4 horas e mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:1$. 123
- Figura 3.46** – Determinação da Energia de Ativação por regressão linear. 127
- Figura 3.47** – Variação do coeficiente de difusão com a temperatura de nitretação por plasma para um tempo fixo de 4 horas em atmosfera gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:1$. 128
- Figura 4.01** – Distribuição de carbonetos no estado recozido (a) e no estado temperado (b), após ataque seletivo com Ácido Crômico 4%, eletrolítico. 133
- Figura 4.02** – Curvas de superenvelhecimento do aço AISI 420, após revenimento duplo de duas horas cada a 520°C. 136
- Figura 4.03** – Curvas de superenvelhecimento a 520°C após revenimento duplo de duas horas cada nas temperaturas indicadas. 138
- Figura 4.04** – Curvas de superenvelhecimento a 540°C após revenimento duplo de duas horas cada nas temperaturas indicadas. 139
- Figura 4.05** – Planos referentes aos nitretos de cromo no espectro de DRX correspondente à Figura 3.34. 145

- Figura 4.06** – Comparação da resposta ao endurecimento com o perfil de composição de nitrogênio, na nitretação por plasma do aço inoxidável AISI 410. Adaptado de [82]. 147
- Figura 4.07** – Comparação entre a queda de dureza do substrato, revenido a 520°C, no tratamento de nitretação a 520°C, com a queda de dureza prevista para o envelhecimento do aço na mesma condição de temperatura. 148
- Figura 4.08** – Comparação entre a queda de dureza na nitretação a 520°C em substratos com diferentes durezas de partida, 49 e 36 HRC. 150
- Figura 4.09** – Perfis de composição na superfície do aço AISI 410 nitretado por plasma a 510°C por 96 horas, com mistura gasosa 65%N₂:35%H₂. (Adaptado de 82) 151
- Figura 4.10** – Variação da energia de ativação com a composição gasosa na nitretação por plasma entre 500 e 600°C. Adaptado de [85]. 158
- Figura 4.11** – Características da superfície nitretada em aços contendo elementos de liga formadores de nitreto [42]. 160
- Figura 4.12** – Adaptação do modelo de crescimento de camadas bifásicas na para a nitretação por plasma do aço AISI 420. 161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.01 – Principais carbonetos formados no sistema ternário Fe-C-Cr [7].	4
Tabela 1.02 – Composição química nominal aço Tipo AISI 420, % em massa [8].	6
Tabela 1.03 – Fases do diagrama Fe-N abaixo de 590°C [24-25].	15
Tabela 1.04 – Fases presentes na camada de compostos após a nitrocarburação a plasma. Análises por Difração de Raios-X [39].	28
Tabela 1.05 – Características principais dos nitretos formados com diferentes elementos de liga [40].	29
Tabela 1.06 - Comparação entre os três processos de nitretação [20].	43
Tabela 1.07 – Ilustração esquemática da influência dos parâmetros de Nitretação por Plasma e do teor de carbono do substrato sobre a microestrutura da superfície nitretada [33].	49
Tabela 2.01 – Ciclos de Nitretação por Plasma realizados.	57
Tabela 2.02 – Programa básico utilizado nos tratamentos de Nitretação por Plasma.	58
Tabela 2.03 – Verificação do deslocamento da mesa do Microdurômetro, através da medida das distâncias utilizadas na mesa micrométrica e posteriormente medidas em Analisador de Imagens.	64

Tabela 3.01 – Composição química do Aço Inoxidável Martensítico Tipo AISI 420. (% em massa)	69
Tabela 3.02 – Análise do espectro de DRX no estado recozido, com relação ao Fe-alfa puro [61].	72
Tabela 3.03 – Determinação do parâmetro de reticulado da ferrita.	72
Tabela 3.04 – Análise do espectro de DRX no estado recozido, com relação ao carboneto $Cr_{23}C_6$ [62].	74
Tabela 3.05 – Determinação do parâmetro de reticulado do carboneto $M_{23}C_6$.	75
Tabela 3.06 – Resposta ao tratamento térmico de têmpera e revenimento.	77
Tabela 3.07 – Variação da profundidade da zona de difusão em função do tempo de nitretação por plasma a 520°C em mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1.	88
Tabela 3.08 - Resultados de microdureza HV0,1 na superfície nitretada. Nitretação a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1.	90
Tabela 3.09 - Resultados médios de microdureza HV0,1 na superfície nitretada e no substrato em função do tempo na etapa de nitretação a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1.	95
Tabela 3.10 – Cálculo do coeficiente de difusão médio e da profundidade de nitretação recalculada para a nitretação a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1.	96
Tabela 3.11 – Análise por Regressão Linear para o cálculo do coeficiente de difusão médio e recálculo da profundidade de nitretação. Nitretação a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1	99

- Tabela 3.12** – Profundidade da zona de difusão obtida por metalografia quantitativa em analisador de imagens. Nitretação por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1. 104
- Tabela 3.13** – Análise do espectro de DRX na superfície da amostra nitretada a $560^\circ C$ por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. 109
- Tabela 3.14** – Determinação do parâmetro de rede do nitreto CrN a partir do espectro de DRX da camada de compostos após nitretação por plasma. 112
- Tabela 3.15** - Resultados de microdureza HV 0,025 na superfície nitretada, nos tratamentos por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1. 114
- Tabela 3.16** - Resultados da profundidade de nitretação obtidos a partir dos perfis de microdureza utilizando o critério NHT da norma DIN [57]. 118
- Tabela 3.17** – Valores de composição determinados por EDS em diferentes profundidades, % em massa, e valores relativos calculados com base no valor máximo de 19,8% igual a 1. 122
- Tabela 3.18** – Variação do coeficiente de difusão do nitrogênio com a temperatura de nitretação. Tratamentos realizados por 4 horas com composição da mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. 124
- Tabela 3.19** – Determinação da Energia de Ativação e recálculo dos coeficientes de difusão do nitrogênio por Regressão Linear. Nitretação por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1. 126

Tabela 4.01 – Comparação entre os resultados de identificação da ferrita por DRX com dados da literatura [61].	129
Tabela 4.02 – Comparação entre os resultados de identificação dos carbonetos por DRX com dados da literatura.	131
Tabela 4.03 – Variação da dureza durante o superenvelhecimento na temperatura de 520°C.	137
Tabela 4.04 – Variação da dureza durante o superenvelhecimento na temperatura de 540°C.	138
Tabela 4.05 – Análise do espectro de DRX mostrado na Figura 3.34, com sua correspondência na literatura.	144
Tabela 4.06 – Comparação entre valores do coeficiente de difusão do nitrogênio na nitretação.	152
Tabela 4.07 – Coeficientes de difusão do nitrogênio calculados pela equação (8), para a nitretação a isotérmica 520°C.	154
Tabela 4.08 – Comparação entre os coeficientes de difusão do nitrogênio obtidos com os valores calculados com a correção para o CrN e Cr ₂ N para a série de nitretação Isócrona.	155
Tabela 4.09 – Comparação entre a energia de ativação para a nitretação por plasma do aço AISI 420 e resultados da literatura.	156
Tabela 4.10 – Comparação entre a energia de ativação para a nitretação por plasma do aço AISI 420 utilizando os diferentes coeficientes de difusão de nitrogênio da Tabela 4.08.	157

**ESTUDO MORFOLÓGICO E CINÉTICO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA
PULSADO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420**

CARLOS EDUARDO PINEDO

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as características morfológicas e cinéticas da aplicação do processo de Nitretação por Plasma Pulsado na modificação superficial do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420. Este aço possui diversas aplicações que exigem elevado desempenho com relação ao desgaste e/ou à corrosão.

Os tratamentos de nitretação foram realizados após a caracterização da resposta ao tratamento térmico de tempera e revenimento. O condicionamento do substrato por tratamento térmico objetivou obter uma microestrutura de partida próxima da projetada para componentes reais. Com isto foram utilizados substratos com dureza de partida de 49 e 36 HRC.

Dois ciclos de nitretação foram estudados. O primeiro, isotérmico na temperatura de 520°C por tempos entre 1 e 16 horas. O segundo, isócrono, por tempo de 4 horas nas temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560°C.

Os resultados mostram que a modificação superficial do aço AISI 420 na nitretação conduz a formação de uma zona de difusão com interface plana com o

substrato, para todas as condições. Da mesma forma, não são observados nitretos intergranulares. A formação da camada de compostos depende das condições de temperatura e tempo de nitretação.

A cinética de crescimento da camada nitretada obedece um comportamento parabólico. Os coeficientes de difusão determinados nas diferentes condições são inferiores ao do Fe-alfa puro. A energia de ativação, por sua vez, é superior a descrita para o Fe-alfa puro.

Estas características cinéticas são creditadas a reações complexas na interface de nitretação, para a formação de nitretos de liga, basicamente CrN e Cr₂N. Além a formação direta destes nitretos, acredita-se que reações de dissolução de carbonetos e reprecipitação na forma de nitretos complexos contribuam para os baixos valores de coeficiente de difusão obtidos e para a elevada energia de ativação do processo.

Finalmente, conclui-se que a cinética de nitretação seja controlada pela difusão volumétrica de nitrogênio na martensita revenida. Entretanto, a necessidade de reações na interface diminuem sua cinética global de crescimento. Desta forma, os coeficientes de difusão do nitrogênio obtidos neste trabalho não podem ser considerados como intrínsecos ou efetivos. Propõe-se que este coeficiente de difusão seja aparente, englobando os fatores cinéticos da difusão volumétrica de nitrogênio e a cinética das reações na interface.

**MORPHOLOGICAL AND KINETIC STUDY OF PULSED PLASMA NITRIDING
AN MARTENSITIC STAINLESS STEEL AISI 420**

CARLOS EDUARDO PINEDO

ABSTRACT

The morphological and kinetics characteristics on pulsed plasma nitriding process was studied for the martensitic stainless steel type AISI 420. This steel is used for many applications where wear and corrosion resistance are required.

Before the nitriding treatments the response to quenching and tempering was studied in order to define the previous conditioning heat treatment for the substrate. The substrate hardness was defined thinking on those used for components on real applications. The substrate was hardened for 49 and 36 HRC.

Two nitriding cycles were studied. The first, isothermal, was carried out at 520°C, using times ranging from 1 to 16 hours. The second, isochronal, was carried out using the time of 4 hours at temperatures of 480, 500, 520, 540 e 560°C.

After plasma nitriding, the surface modification result on a diffusion zone with a flat interface with the substrate for all the studied conditions. By the same

way, no grain boundaries nitrides were observed. A time temperature dependence was observed for the compound layer formation.

The growth of the nitrided case obeys a parabolic law. The calculated nitrogen diffusion coefficients are lower than that for the pure alpha-iron. The activation energy is high than that for the pure alpha-iron.

The kinetics characteristics are credited to complex precipitation reactions at the nitriding interface, with the formation of complex alloy nitrides, basically CrN and Cr₂N. The alloy nitrides may be formed by direct reaction between nitrogen and the alloy elements. However, dissolution of existing carbides with following precipitation of alloy nitrides are believed to contribute for the found lower nitrogen diffusion coefficient and higher activation energy for the process.

Finally, it is concluded that the nitriding kinetics is controlled by the volume diffusion of nitrogen in the tempered martensite matrix. However, the complex nitrides precipitation reactions that take place at the interface lower the overall kinetic for the process. Therefore, the nitrogen diffusion coefficients calculated in this work are not valid as intrinsic or effective. The diffusion coefficients are apparent, combining both nitrogen volume diffusion and precipitation reactions rate at the interface.

1. INTRODUÇÃO

A ação do desgaste e a corrosão de superfícies tem sido um dos principais fatores de fim de vida de diferentes componentes dentro dos mais diversos segmentos industriais, principalmente na indústria Metal-Mecânica. Historicamente, a solução de problemas de desempenho em solicitações tribológicas extremas tem sido buscada com modificações de projeto, otimização do material de trabalho e de seu tratamento térmico ou pelo uso de técnicas de lubrificação.

A modificação do material de trabalho, seja pela troca de material ou pelo desenvolvimento de novas composições, com propriedades otimizadas, requer na maioria das vezes uma elevada quantidade de investimento em P&D e um tempo de desenvolvimento, nem sempre compatíveis com a necessidade do usuário. Recentemente, vem sendo realizado um esforço crescente para solucionar problemas de desgaste pelo uso de tratamentos superficiais como uma técnica eficiente de elevar as propriedades tribológicas de componentes utilizando materiais tradicionais como substrato.

Assim, excluindo-se as propriedades intrínsecas do material e as condições operacionais de trabalho, existem meios de se atuar na propriedade da superfície de componentes mecânicos com objetivo de elevar suas propriedades tribológicas [1,2]. A Engenharia de Superfície tem se desenvolvido rapidamente tanto no setor industrial quanto acadêmico e processos tradicionais de cementação e nitretação, aliados a novos processos como os de revestimento

por PVD, CVD, aspersão térmica, modificação superficial por laser, entre outros são amplamente estudados e utilizados.

Não obstante as vantagens oferecidas pelos diferentes tratamentos superficiais, ocasionando um aumento de desempenho de componentes, o setor produtivo vem sendo pressionado para utilizar em suas rotas produtivas processos que sejam ambientalmente favoráveis e atendam às exigências da norma ISO 14.001 [3].

Neste novo cenário de defesa ambiental, processos de tratamentos superficiais que utilizam atmosferas, líquidos e/ou geram resíduos tóxicos estão sendo questionados e substituídos. Desta forma, os tratamentos de nitretação convencionais, por atmosfera gasosa de amônia craqueada e em banhos de sais, a base de cianetos, estão perdendo rapidamente espaço para tecnologias ambientalmente favoráveis como a nitretação por plasma, principalmente na Europa e Estados Unidos

Fica evidente que a utilização de processos que utilizem tecnologia de plasma aos materiais tradicionais, bem como a pesquisa para a aplicação deste processo no tratamento de materiais não nitretáveis convencionalmente, é de extrema importância do ponto de vista tecnológico para as indústrias de manufatura, do ponto de vista acadêmico, no desenvolvimento de novas superfícies modificadas por tratamentos de difusão e/ou recobrimentos, e do ponto de vista ambiental.

Este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação do tratamento superficial de Nitretação por Plasma Pulsado no aço inoxidável martensítico similar ao AISI 420, utilizado em uma ampla gama de produtos em diferentes setores industriais [4]. Por meio de tratamentos isotérmicos e isócronos serão estudadas as características de formação da camada nitretada no que se refere a sua morfologia, endurecimento e cinética de crescimento.

1.1 O Sistema Fe-C-Cr

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C causa modificações nas características de transformações de fase como por exemplo: expansão/contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, aumento/diminuição da temperatura M_S/M_F , deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo, formação de novas fases/intermetálicos, etc. [5].

O conhecimento destas modificações são importantes para o entendimento da microestrutura de aços ligados, de suas características de tratamento térmico e da relação entre a microestrutura e suas propriedades.

Quando adiciona-se cromo ao sistema Fe-C ocorre a diminuição da extensão do campo monofásico de estabilidade da austenita [5-6] e a formação de carbonetos complexos de elemento de liga.

De acordo com Kuo [7] no sistema Fe-C-Cr podem ser formados carbonetos complexos ligados ao cromo. O cromo pode ser dissolvido na cementita formando o carboneto $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ ou M_3C ou formar mais dois tipos de carbonetos de cromo com novas estequiometrias, dissolvendo ferro simultaneamente, como: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ e $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, ou M_{23}C_6 e M_7C_3 , onde $\text{M} = \text{Cr,Fe}$ ou outro elemento de liga formador de carboneto presente na composição da liga em menor concentração. A Tabela 1.01 mostra as principais características dos carbonetos deste sistema.

Tabela 1.01 – Principais carbonetos formados no sistema ternário Fe-C-Cr [7].

Carboneto	Estrutura Cristalina	Parâmetro de Reticulado (Å)	Símbolo	Observações
M_3C	Ortorrômbica	a = 4,414 b = 5,079 c = 6,730	K_C	Dissolve até 18% de cromo.
M_{23}C_6	Cúbica	a = 10,640	K_1	Dissolve até 35% de ferro.
M_7C_3	Hexagonal	a = 13,980 b = 4,523	K_2	Dissolve entre 30 - 50% de Fe.

1.2 Características do Aço AISI 420

O aço inoxidável martensítico tipo AISI 420 é amplamente utilizado em aplicações de cutelaria, moldes para injeção de polímeros e componentes mecânicos que combinem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão.

Este aço sempre é fornecido no estado recozido, com dureza máxima de 200 HB [8,9], a partir do qual são confeccionadas os mais diferentes tipos componentes. Após a usinagem inicial dos componentes, deve ser realizado o tratamento térmico de têmpera e revenimento para se condicionar a dureza ao nível de resistência especificado em cada aplicação, seguido da usinagem final.

A Tabela 1.02 mostra a composição química nominal do aço inoxidável martensítico Tipo AISI 420, desenvolvido especificamente para o setor de fabricação de moldes para injeção de polímeros [8], em comparação com a composição regular. Os principais elementos de liga deste aço são o cromo e o vanádio. O cromo é o elemento que garante a formação do filme passivo ao aço. Juntos, cromo e vanádio, são elementos que permitem uma melhor resposta ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, intensificando o fenômeno de endurecimento secundário [10].

Tabela 1.02 – Composição química nominal aço Tipo AISI 420, % em massa.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
Tipo VP 420 [8]	0,40		0,80	13,5		0,25
Tipo AISI 420 Regular [9]	0,15 min.	1,00 máx.	1,00 máx.	12,00 – 14,00	0,60 máx. (opcional)	-----

A Figura 1.01 apresenta um corte vertical do sistema ternário Fe-C-Cr para a composição fixa de 13,0% de cromo [11]. As principais transformações de fase que ocorrem na composição base Fe-0,4%C-13%Cr, podem ser observadas pela linha tracejada marcada no diagrama para o teor de 0,4% em massa de carbono.

No aço AISI 420 a solidificação se inicia pela formação de ferrita. No estado sólido, a característica mais importante é a presença do campo monofásico de estabilidade da austenita, bifásico de austenita/carboneto $M_{23}C_6$ e trifásico de austenita/ $M_{23}C_6$ / M_7C_3 , em uma ampla faixa de temperatura, que permite a têmpera do aço. Na temperatura ambiente, a microestrutura é composta de uma matriz ferrítica com carbonetos tipo $M_{23}C_6$.

É importante salientar que apesar do diagrama pseudobinário informar os campos de estabilidade de fases e os pontos de transformações, não é possível obter a fração das fases em equilíbrio ou sua composição, sendo para isto necessária a utilização de seções isotérmicas [12].

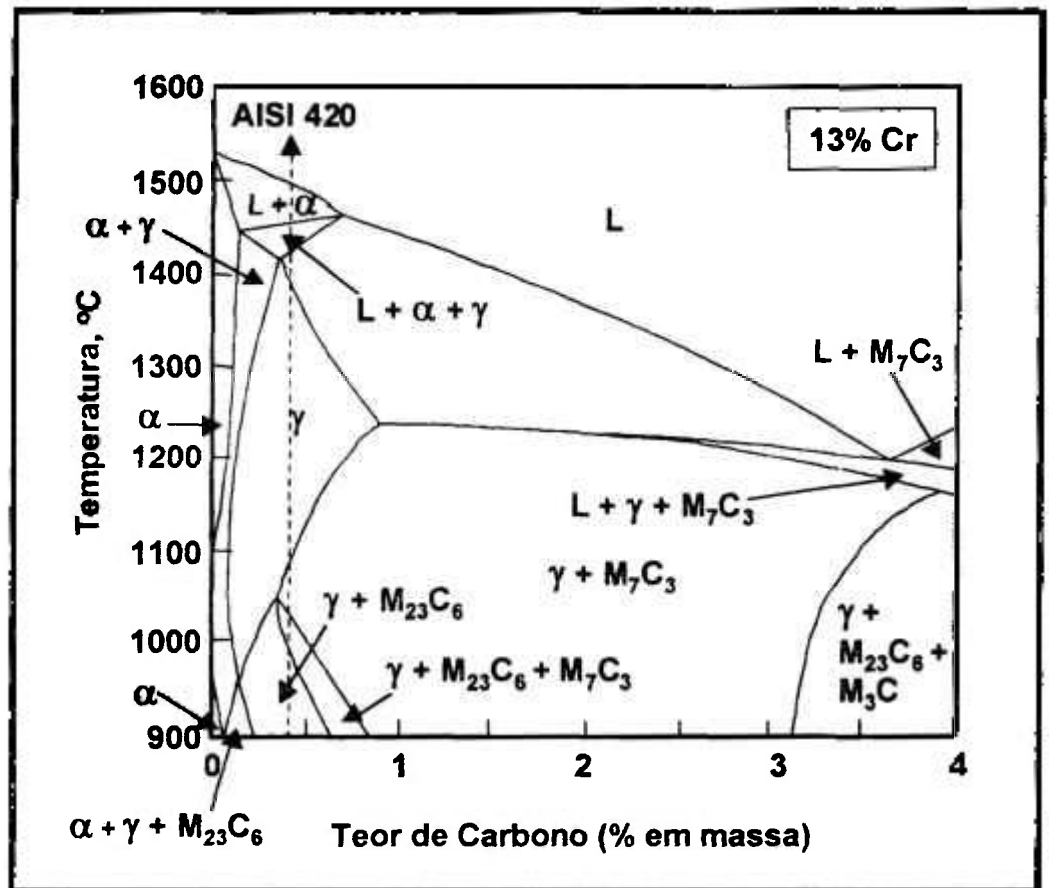


Figura 1.01 – Diagrama pseudobinário do sistema ternário Fe-C-Cr para um teor fixo de 13,0%Cr [11].

Este aço possui excelente temperabilidade, garantida principalmente pelo elevado teor de cromo. A Figura 1.02 apresenta a curva de transformação sob condições de resfriamento contínuo, onde se verifica que este aço pode ser

temperado mesmo sob condições de resfriamento ao ar, dependendo do tamanho e geometria da peça [13].

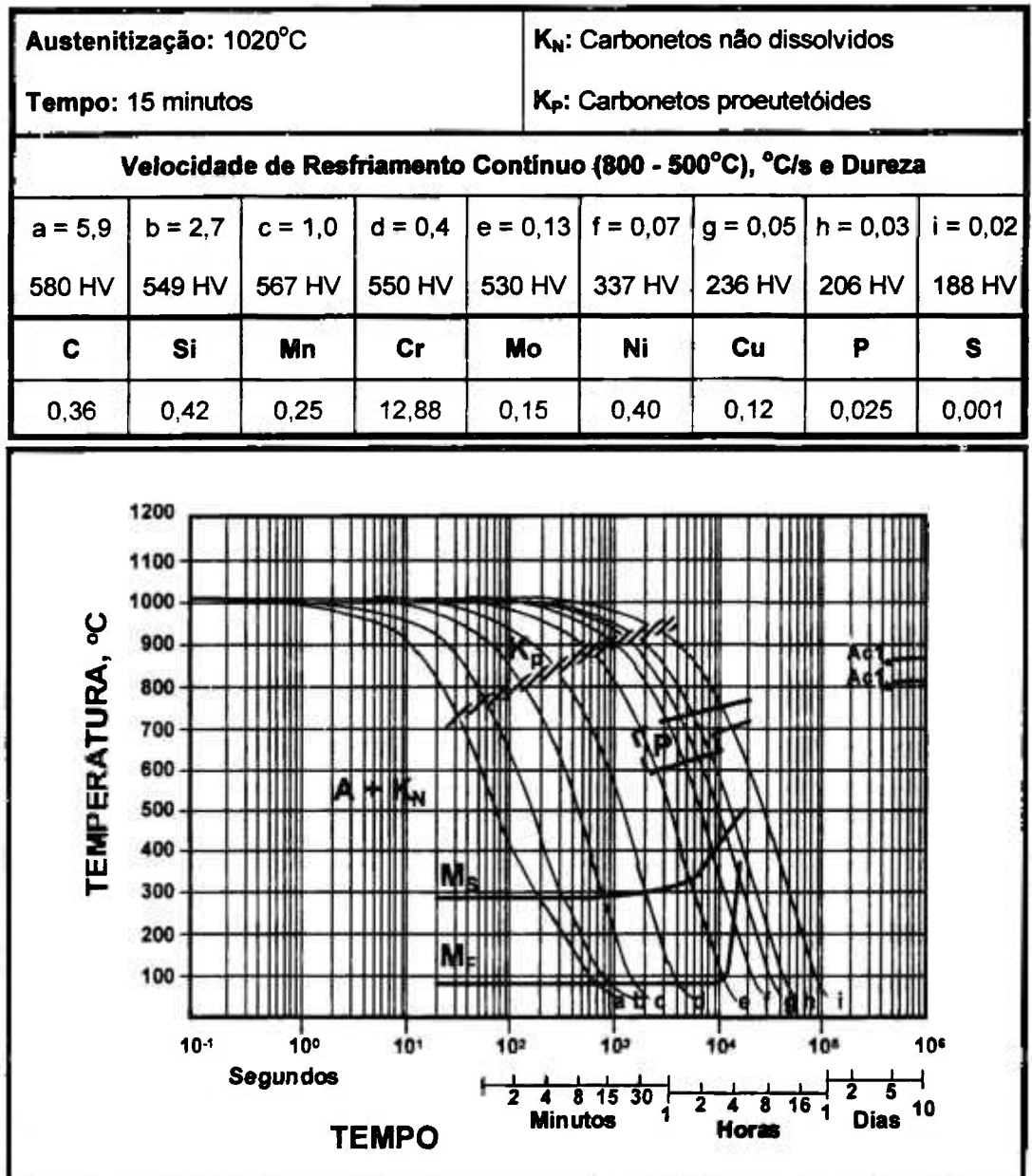


Figura 1.02 – Curva de Transformação sob Resfriamento Contínuo de um aço similar ao Tipo AISI 420 [13].

Em geral, a prática de tratamento térmico recomendada, utiliza banhos de sais para a austenitização e o resfriamento é realizado com martêmpera a 500°C, seguida de resfriamento em óleo ou ao ar. Tratamentos em fornos a vácuo também podem ser realizados, desde que se disponha de pressão positiva de nitrogênio superior a 2 bar. É importante mencionar que a prática de tratamento térmico depende de diversos fatores relacionados à(s) peça(s) tratada(s) como; dimensão, geometria, quantidade de peças, etc..

O tratamento de revenimento deve ser realizado imediatamente após a têmpera, sendo projetado para adequar o nível de dureza e tenacidade às condições exigidas no projeto. A curva de revenimento fornecida pela literatura para o aço Tipo AISI 420 é mostrada na Figura 1.03. Observa-se que este aço possui endurecimento secundário na faixa de 500°C. O endurecimento secundário é decorrente de uma precipitação fina e homogênea de carbonetos de elemento de liga [14], no caso de aços inoxidáveis martensíticos os carbonetos são do tipo M_7C_3 [15].

Com o aumento da temperatura de revenimento, após o endurecimento secundário, ocorre uma queda acentuada de dureza pela transformação do carboneto M_7C_3 em $M_{23}C_6$, seguida do processo de coalescimento deste carboneto [10,15]. Via de regra, o tratamento de revenimento é realizado em temperaturas superiores à do pico de endurecimento secundário, onde se obtém a melhor combinação entre resistência e tenacidade [16].

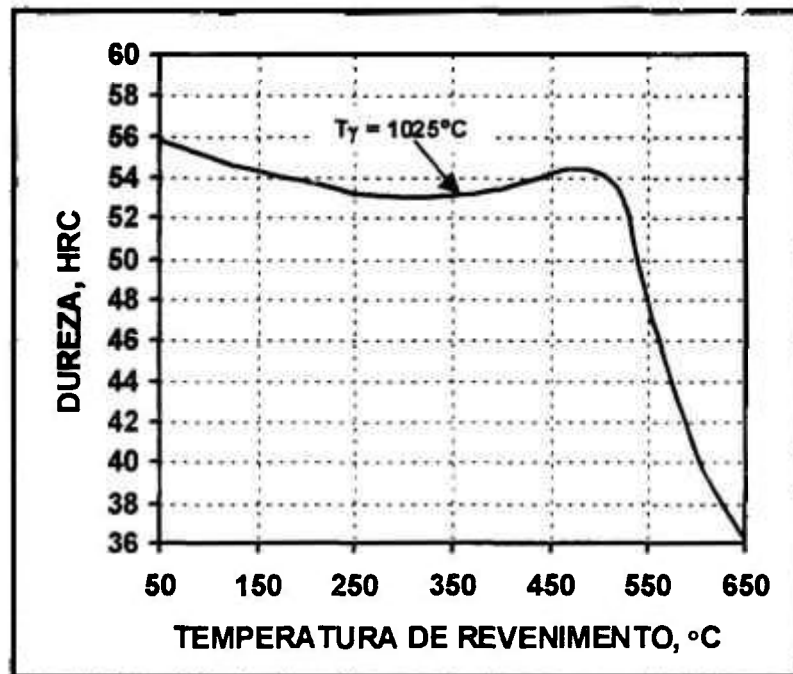


Figura 1.03 – Curva de Revenimento do aço tipo AISI 420 [8].

Não deve ser desconsiderado que, nos aços de alta liga, o nível de austenita retida após a têmpera é elevado. Na presença de austenita retida após o tratamento térmico de têmpera, é necessário considerar que esta fase será desestabilizada e se transformará em martensita virgem no resfriamento após o revenimento. Desta forma, é necessário realizar mais de um revenimento para transformar a maior quantidade de austenita retida em martensita virgem e promover o revenimento da martensita virgem formada. A Figura 1.04 ilustra as reações de revenimento neste tipo de aço.

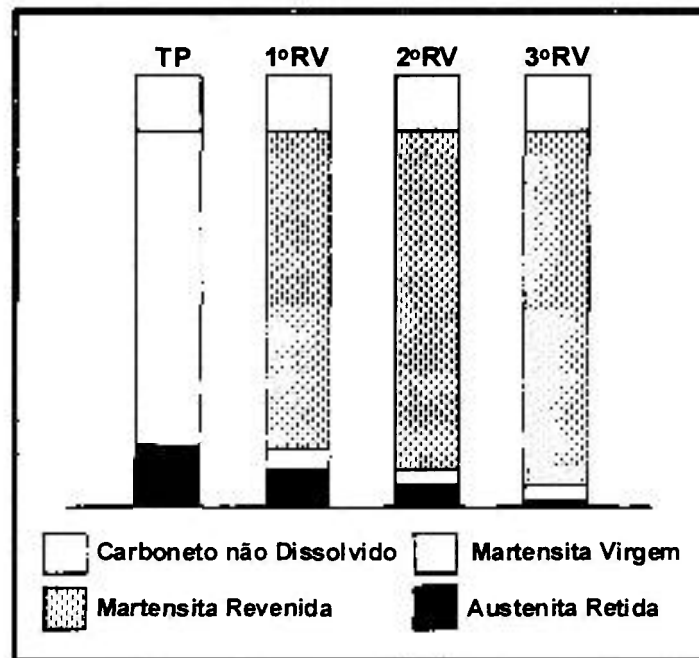


Figura 1.04 – Ilustração das transformações de fase que ocorrem durante o revenimento de aços alta liga, como o AISI 420 [17].

1.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DE NITRETAÇÃO

Historicamente, o desenvolvimento do processo de endurecimento superficial pela introdução de nitrogênio por difusão no estado sólido é creditado a Adolph Machlet que depositou a primeira patente em 1908, reconhecida em 24 de junho de 1913, referente ao desenvolvimento do processo de endurecimento em atmosfera gasosa de amônia para aços e ferros fundidos em temperaturas de 480 a 980°C [18].

Em 1921, Adolph Fry depositou efetivamente a primeira patente de um processo de endurecimento superficial denominado de nitretação [18]. Em seus trabalhos [18-19], Fry descreve o processo de nitretação gasosa como um meio de endurecimento superficial em temperaturas próximas a 580°C, no campo monofásico da ferrita, gerando superfícies nitretadas com as características conhecidas até hoje.

Os processos mais utilizados industrialmente são a nitretação em banhos de sais fundidos, denominado de Nitretação Líquida, e a nitretação com atmosfera gasosa de amônia, denominado de Nitretação Gasosa. A Nitretação por Plasma é um processo desenvolvido recentemente e de extremo impacto tecnológico [20-22], por diversos fatores vantajosos a serem relacionados posteriormente.

O tratamento superficial de nitretação é definido como um tratamento termoquímico que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, no campo de estabilidade da ferrita, em temperaturas normalmente na faixa de 500 a 590°C. Conseqüentemente, no processo de nitretação não ocorre nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos, quando presente também o carbono na liga ou no meio nitretante [23].

Nas condições usuais empregadas nos processos comerciais de nitretação, a microestrutura da superfície nitretada é normalmente formada por

duas regiões distintas, a partir da superfície: (i) a camada de compostos, denominada também de camada branca, por seu aspecto ao microscópio óptico, mais externa, e (ii) a zona de difusão, logo abaixo da camada de compostos que se estende em direção ao núcleo do substrato [23]. De uma forma geral, as principais melhorias de propriedades obtidas com o uso do tratamento termoquímico de nitretação em aços, que se refletem em um aumento do desempenho de peças, são as seguintes:

- ✓ Elevada dureza superficial e resistência ao desgaste;
- ✓ Alta resistência ao revenimento e elevada dureza a quente;
- ✓ Melhoria na resistência à corrosão;
- ✓ Elevação da resistência à fadiga.

É importante salientar que em aços inoxidáveis a resistência à corrosão é afetada pela presença da camada nitretada. As características morfológicas da região nitretada como presença de camada de compostos, presença apenas de zona de difusão e precipitação de nitretos de cromo, podem em certos casos diminuir a resistência à corrosão, inibindo ou diminuindo as características de passivação.

1.3.1 Transformações de Fase na Nitretação

O uso do diagrama de fases Ferro-Nitrogênio, apresentado na Figura 1.05 [24] é indispensável para entendimento das transformações de fase que ocorrem na superfície das peças durante a nitretação, a medida que a concentração de nitrogênio difundida no substrato aumenta.

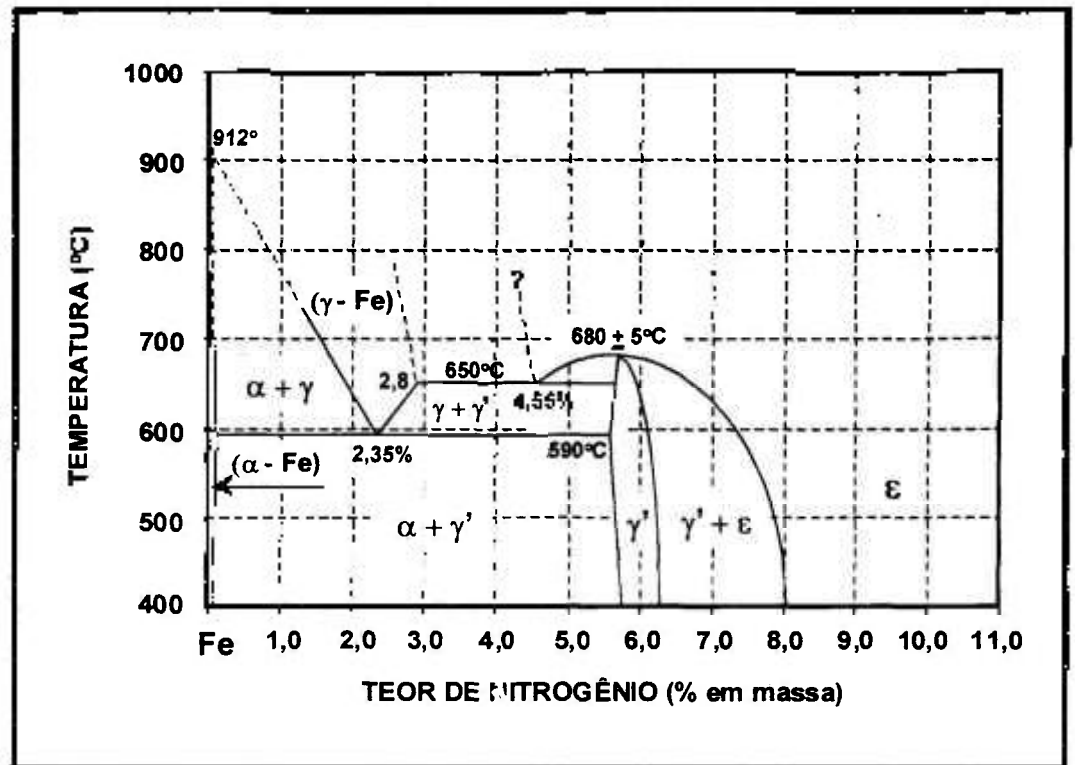


Figura 1.05 - Diagrama de fases binário Fe-N [24].

Nas temperaturas usuais de nitretação, a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita, é da ordem de 0,1 % em massa. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade ocorre a precipitação de compostos intermetálicos denominados nitretos. Conforme mostrado no diagrama de fases Fe-N, o primeiro nitreto a se formar é denominado de γ' , de estequiometria Fe_4N , com reticulado cristalino Cúbico de Face Centrada e com uma composição de nitrogênio próxima de 5,9% em massa, estável até a temperatura de 680°C .

Caso o teor de nitrogênio exceda o valor de 6,1% em massa, ocorre a precipitação simultânea do nitreto ϵ , de estequiometria $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, com estrutura

cristalina Hexagonal Compacta. Para teores de nitrogênio acima de 8%, o único nitreto presente será o tipo ϵ . No ferro pode ocorrer a precipitação do nitreto metaestável α'' . O campo de estabilidade do nitreto tipo ζ não é definida com precisão na literatura. As características principais das fases presentes no sistema Fe-N são apresentadas na Tabela 1.03 [24-25].

Tabela 1.03 – Fases do diagrama Fe-N abaixo de 590°C [24-25].

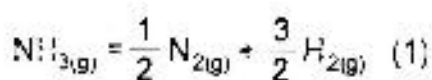
Fase	Estequiometria	% massa de N	Reticulado Cristalino	Parâmetro do Reticulado, Å
Ferrita (α)	Fe	0,1 máximo	CCC	2,8664
α''	Fe ₁₆ N ₂	3,0	TCC	a = 5,72 c/a = 1,10
γ'	Fe ₄ N	5,77 - 5,88	CFC	a = 3,795
ϵ	Fe ₂₋₃ N	7,5 - 11,0	HCP	a = 2,764 c/a = 1,599
ζ	Fe ₂ N	11,0	Ortorrômico	a = 5,530 b = 4,480 c = 4,425

A precipitação destes nitretos ocorre de duas formas: (i) na formação da camada de compostos, que se situa na superfície mais externa do material. Neste caso, pode ocorrer a formação de uma camada de compostos que contenha apenas um tipo de nitreto, ou, como é mais usual, pode ocorrer a precipitação simultânea dos dois nitretos e (ii) na zona de difusão, onde estes nitretos se

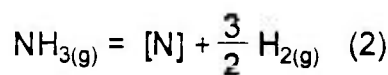
precipitam de forma intragranular fina e homogênea e na forma de nitretos intergranulares.

O diagrama de fases Fe-N não é, entretanto, suficiente para descrever o equilíbrio entre as fases durante o tratamento de nitretação. A condição de equilíbrio do sistema sólido/gás na nitretação deve ser também analisada em função do potencial de nitretação. O modelamento termodinâmico que descreve o equilíbrio de fases em função do potencial de nitrogênio encontra-se formalizado na literatura a partir do processo de Nitretação Gasosa [26-28].

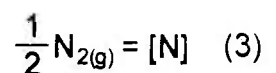
De forma simplificada, o modelo assume que na condição de equilíbrio os potenciais químicos do nitrogênio nas fases sólida e gasosa sejam iguais. Considera-se que ocorra o equilíbrio químico entre as reações de decomposição da amônia e a dissolução de nitrogênio na matriz metálica. As principais reações existentes no sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-Fe-}\alpha$ são descritas abaixo:



$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}}$$



$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} a_{[\text{N}]}}{p_{\text{NH}_3}}$$



$$K_3 = \frac{a_{[\text{N}]}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}}$$

Considerando o equilíbrio entre o N_2 e o Fe- α , de acordo com as equações (1) e (3) a fugacidade do nitrogênio pode ser calculada a partir da constante de equilíbrio da reação K_1 , considerando a fugacidade igual a pressão parcial de nitrogênio. Ainda, a atividade do nitrogênio dissolvido pode ser calculada pela constante de equilíbrio K_2 e relacionada à fugacidade no estado padrão de referência, considerando $p_{N_2}^0 = 0$. Desta forma:

$$f_{N_2}^{1/2} = K_1 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad (4) \quad \text{e} \quad a_{[N]} = K_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad (5)$$

Portanto:

$$a_{[N]} = f_{N_2}^{1/2} \quad (6)$$

As considerações de equilíbrio termodinâmico entre a pressão parcial de N_2 , existente na fase gasosa NH_3-H_2 , e a atividade do nitrogênio dissolvido nas fases sólidas: Fe- α e nitretos γ' e ϵ , podem ser descritas pelo diagrama de Lehrer [28], apresentado na Figura 1.06.

O diagrama de Lehrer permite entender como pode ser realizado o controle sobre a metalurgia da superfície nitretada utilizando como variável a pressão parcial de nitrogênio, ou do Potencial de Nitretação. Verifica-se, na Figura 1.06, que nas temperaturas usuais de nitretação, por exemplo na linha tracejada, o equilíbrio de fases depende do potencial de nitrogênio de forma que um aumento na pressão parcial de nitrogênio ou da atividade do nitrogênio

dissolvido, desloca o equilíbrio de Fe- α para nitreto tipo γ' e de nitreto γ' para de nitreto tipo ε .

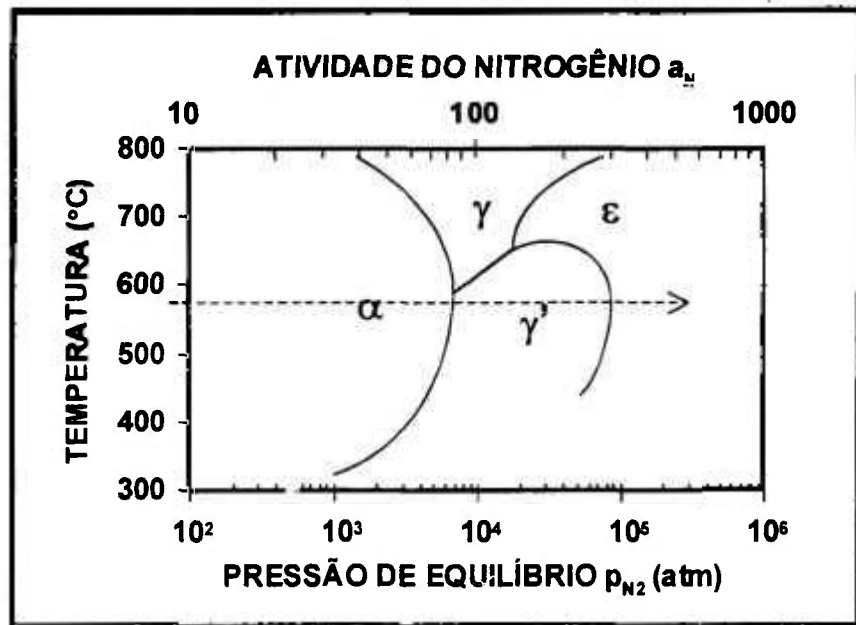


Figura 1.06 – Diagrama de Lehrer considerando a atividade de nitrogênio no sólido e a pressão parcial de equilíbrio no gás [28].

A possibilidade de nitretação sem o aparecimento de camada de compostos é importante principalmente no que se refere ao comportamento sob fadiga. Por um estudo minucioso, Bell e colaboradores [29] determinaram as condições em que a nitretação pode ocorrer com ou sem a formação da camada de compostos. O tratamento de nitretação em que se elimina a camada de compostos é denominado de nitretação brilhante.

Existem uma condição limite de potencial de nitrogênio e tempo de tratamento para a obtenção de superfícies isentas de camada de compostos. A nitretação brilhante é favorecida por baixos potenciais de nitretação e/ou tempos curtos de tratamento, o que deve influenciar diretamente no tempo de incubação necessário para a nucleação da camada de compostos.

1.3.2 Formação da Camada de Compostos

De acordo com o diagrama de fases Fe-N, Figura 1.05, apenas os nitretos tipo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe_{2,3}N podem ser formados nas temperaturas usuais de nitretação e apenas uma quantidade limitada de nitrogênio pode ser dissolvida intersticialmente na matriz ferrítica. A camada de compostos situa-se na região mais externa da superfície nitretada, em contato com a atmosfera gasosa, sendo constituída pelos nitretos de ferro.

Esta camada de compostos é formada pela nucleação e crescimento dos nitretos estáveis a medida que se atinge concentração crítica na interface. Os diferentes nitretos presentes apresentam-se na forma de camadas individuais, em função da concentração de nitrogênio difundida e da estequiometria do nitreto. A Figura 1.07 apresenta esquematicamente a seqüência de formação das monocamadas de nitretos na camada de compostos em função do perfil da concentração de nitrogênio difundido [30].

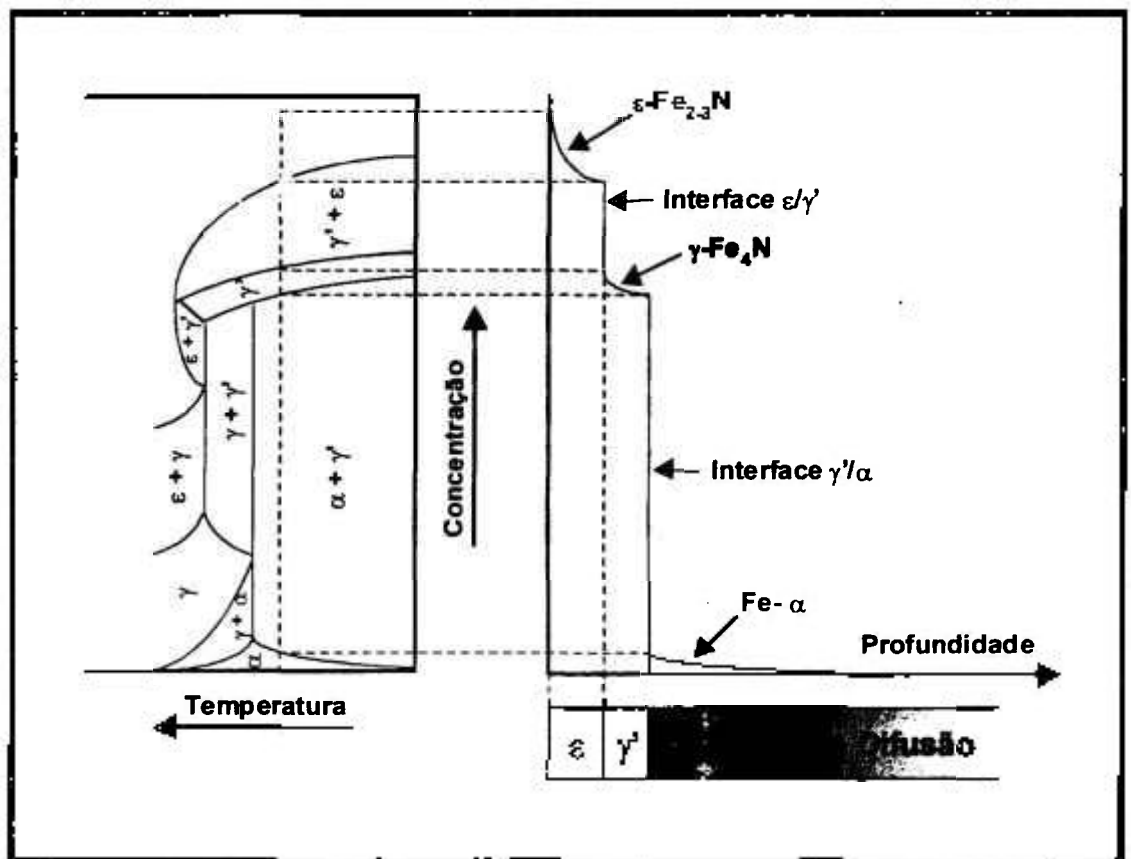


Figura 1.07 – Relação entre o diagrama de fases Fe-N e o perfil composicional no crescimento da camada de compostos dupla com nitretos tipo ϵ e γ' no substrato de ferro α [30].

A nucleação do nitreto de ferro na interface gás-sólido ocorre após a concentração de nitrogênio na interface exceder um valor crítico. O acúmulo de nitrogênio na interface é decorrente de uma competição entre o fornecimento de nitrogênio pela fase gasosa e a remoção de nitrogênio por difusão no substrato. Isto explica a existência de um tempo de incubação para a nucleação do nitreto da camada de compostos [31].

A representação esquemática do crescimento de camadas duplas de nitreto ϵ e γ' na nitretação é mostrada na Figura 1.08. Observa-se nesta figura o perfil de composição de nitrogênio durante a variação da espessura das camadas de uma quantidade $d\xi$ para o nitreto ϵ e $d\zeta$ para o nitreto γ' , em um intervalo de crescimento dt .

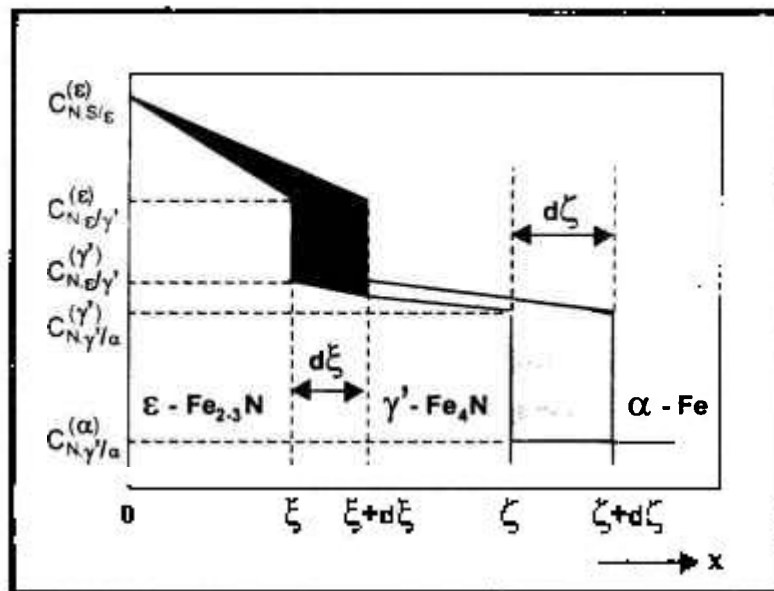


Figura 1.08 – Representação esquemática das monocamadas de nitreto presentes na camada de compostos em função do gradiente de nitrogênio difundido [31].

A Figura 1.08 mostra nas áreas pretas a quantidade de soluto por unidade de área acumulada na camada de nitreto ϵ necessária para deslocar a interface ϵ/γ' de uma distância $d\xi$ dentro da monocamada γ' . A área cinza, por sua vez, corresponde a quantidade de soluto por unidade de área acumulada na monocamada de nitreto γ' necessária para deslocar a interface γ'/α , de uma

distância $d\zeta$, para dentro do substrato, ferrita (Fe- α). O processo de crescimento é contínuo e se mantém como apresentado no modelo de maneira a manter constante a composição na interface.

Um modelo cinético detalhado por Mittemeijer e Somers [31,32] permite calcular o perfil de composição de nitrogênio na nitretação do ferro α . Este modelo considera que o crescimento da camada de compostos depende exclusivamente da difusão do elemento intersticial e que a composição de equilíbrio na interface deve sempre ser mantida, ocasionando assim um acúmulo de nitrogênio na interface durante seu crescimento.

Após experiências de nitretação em ferro puro, realizadas a 570°C por 120 minutos, os autores verificaram que o modelo possui grande aplicabilidade para a previsão da cinética de crescimento de camada de compostos bifásica na nitretação [31]. A Figura 1.09 compara o perfil de composição obtido no modelamento matemático e os resultados obtidos por microanálise química, onde observa-se a boa concordância entre os resultados.

É importante salientar que a natureza da camada de compostos em ligas de ferro depende não apenas da quantidade de nitrogênio difundida no material, mas também da composição química da liga. Portanto, a presença de carbono e de elementos de liga formadores de nitretos e de carbonetos afetam as características dos nitretos formados camada de compostos e precipitados na zona de difusão.

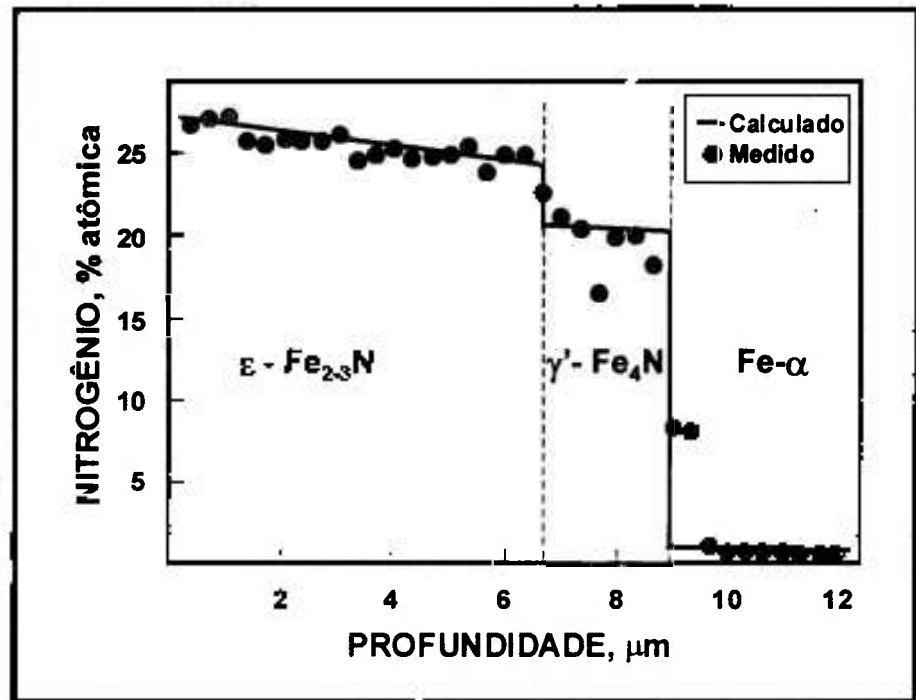


Figura 1.09 – Perfis de composição do nitrogênio em uma camada de compostos bifásica, após a nitretação gasosa a 843 K por 120 minutos, obtido experimentalmente por microanálise e pelo modelamento matemático [31].

1.3.3 Formação da Zona de Difusão

Como consequência da difusão constante de nitrogênio da superfície para o núcleo do substrato, ocorrem uma série de reações simultâneas que originam a Zona de Difusão. As principais reações incluem: supersaturação da matriz ferrítica, precipitação de nitretos intragranulares, geração de tensões residuais, redistribuição de carbono e precipitação de nitretos em contornos de grão [33].

Considerando que a solubilidade de nitrogênio na matriz ferrítica é limitada em aproximadamente 0,1% em massa, o fluxo crescente deste elemento para a zona de difusão permite que o limite de solubilidade da matriz seja excedido com a conseqüente precipitação de nitretos a partir da matriz supersaturada. A quantidade, tamanho e forma dos precipitados de nitretos depende da temperatura de nitretação, da composição química do substrato e do potencial de nitretação.

O crescimento da zona de difusão é um processo controlado por difusão. Na nitretação gasosa, o crescimento da zona de difusão pode ser baseado no modelo da cinética de oxidação interna. O crescimento obedece um comportamento do tipo parabólico, com um aumento linear da profundidade de nitretação em função da raiz quadrada do tempo [32-34].

Aplicando as leis de Fick, verifica-se que a dependência da profundidade de nitretação com o tempo de nitretação e com o coeficiente de difusão do nitrogênio no substrato pela é descrito pela equação (7).

$$x = \sqrt{D t} \quad (7)$$

A penetração de nitrogênio no substrato não depende apenas das características de processo como temperatura, tempo e potencial de nitrogênio. Na Figura 1.10 observa-se a variação da profundidade de nitretação em diferentes aços [33]. A medida que a quantidade de elementos de liga formadores

de nitretos aumenta, ocorre uma diminuição na cinética de crescimento da zona de difusão.

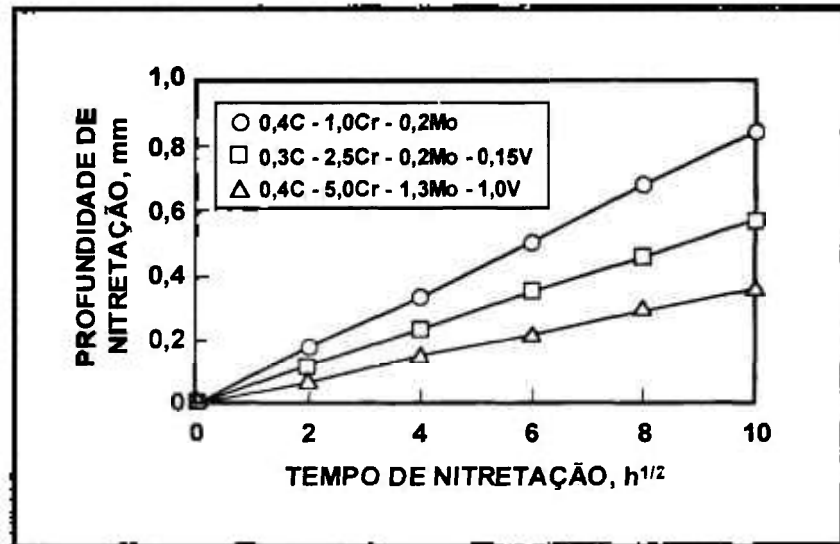


Figura 1.10 – Variação da profundidade de nitretação em função da raiz quadrada do tempo para diferentes tipos de aço [33].

O principal efeito da difusão de nitrogênio no substrato é refletido por seu endurecimento. O endurecimento do substrato é proporcional a quantidade, tamanho e distribuição dos precipitados de nitretos e diminui gradualmente em direção ao núcleo do substrato, como consequência da diminuição no teor de nitrogênio difundido. A profundidade de endurecimento é proporcional ao tempo de nitretação, decorrente da dependência da difusão de nitrogênio para o interior do substrato. A Figura 1.11 mostra a influência do tempo de nitretação no endurecimento do aço ferramenta AISI H13 no tratamento pelo processo de plasma [35]. A medida que se aumenta o tempo de nitretação a profundidade de endurecimento também aumenta.

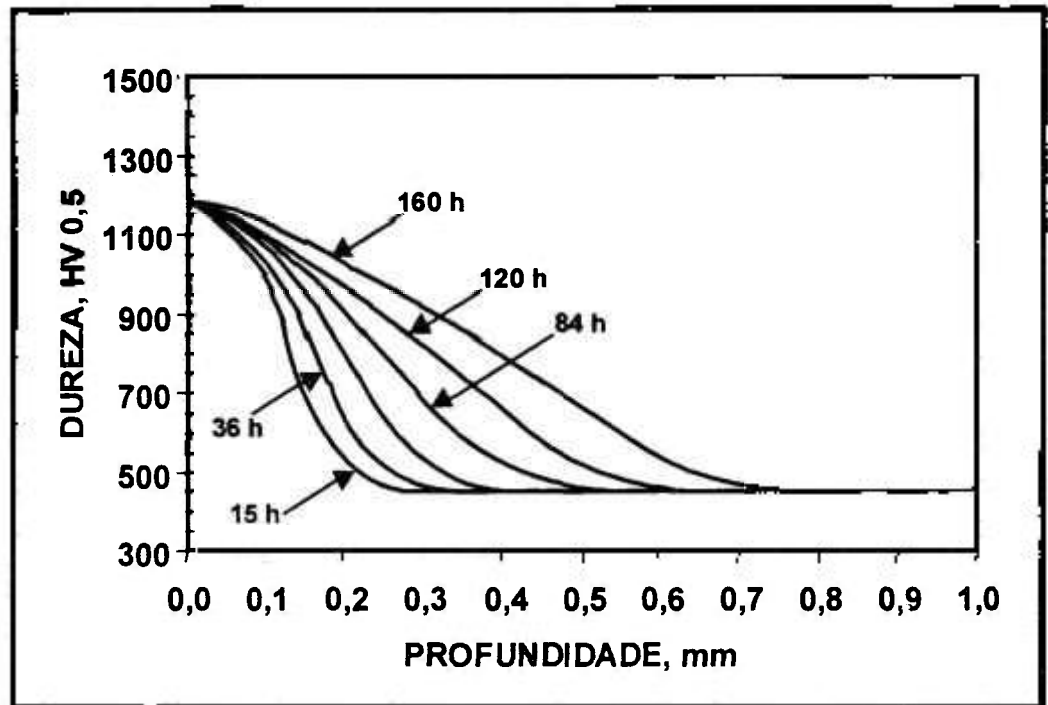


Figura 1.11 – Endurecimento superficial do aço ferramenta AISI H13, após Nitretação por Plasma em tempos crescentes [35].

O perfil de microdureza resultante do tratamento de nitretação é um parâmetro fundamental para a especificação e avaliação da eficiência deste tratamento. Este efeito endurecedor depende não apenas da introdução de nitrogênio, mas também da composição química do substrato com a possibilidade de formação de nitretos complexos.

1.3.4 Influência do Carbono na Nitretação

Em muitos processos comerciais de nitretação ocorre a introdução simultânea de carbono em adição àquele já presente nos aços. Em geral, este carbono advindo do processo ocorre em menor quantidade em relação ao nitrogênio, colaborando também com mudanças nas fases presentes. Uma elevação do teor de carbono na superfície causa o deslocamento do equilíbrio do nitreto tipo γ' para o nitreto tipo ϵ , passando a camada branca a ser constituída por uma mistura de nitretos tipo γ' e ϵ , com predominância de nitreto tipo ϵ [36,37]. Neste nitreto, ocorre a substituição parcial do nitrogênio pelo carbono, mantendo-se a estequiometria entre os intersticiais e os átomos de ferro, na forma do carbonitreto: $Fe_{2-3}(C_xN_y)$.

De acordo com Cho [38], na presença de carbono na matriz metálica, a formação da camada de compostos ocorre, parcialmente, pela reação do nitrogênio com a cementita para a formação do nitreto/carbonitreto tipo ϵ : $Fe_3C \Rightarrow Fe_3CFe_4N \Rightarrow Fe_3CFe_3N \Rightarrow Fe_{2-3}(N,C)$. Este processo tende a elevar a espessura da camada de compostos, mas estas reações tendem a diminuir a profundidade da zona de difusão, em decorrência da diminuição do fluxo de nitrogênio para o substrato.

A natureza da camada de compostos também depende da quantidade de carbono adicionada a mistura gasosa [38]. Quando se adiciona até 0,5% at., a camada de compostos é constituída predominantemente de nitreto tipo γ' .

Entretanto, teores acima de 0,7% atômico a formação do nitreto γ' tende a ser severamente inibida e a formação das fases ε e Fe_3C torna-se dominante. A espessura da camada de compostos tende a aumentar para adições até 0,5% at. Teores superiores de adição tendem a diminuir a cinética devido a competição na formação dos diferentes intermetálicos.

A Tabela 1.04 mostra a variação do tipo de nitreto formado na camada de compostos, durante a nitretação por plasma de ligas de ferro com carbono crescente e em função da quantidade de carbono presente na mistura gasosa [39]. Verifica-se que existe uma forte dependência da natureza dos nitréticos com a introdução do carbono.

Tabela 1.04 – Fases presentes na camada de compostos após a nitrocarburação a plasma. Análises por Difração de Raios-X [39].

Teor de carbono no Gás, % at.	Tipo de Liga			
	Ferro Puro	Aço 1035	Aço 4140	Ferro Fundido
0,00	γ'	$\gamma', (\varepsilon)$	γ'	$\gamma', (\varepsilon)$
0,25	γ', ε	-----	-----	$\gamma', (\varepsilon)$
0,50	γ', ε	-----	-----	$\varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$
1,00	γ', ε	$(\gamma') \varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	$\gamma', \varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	-----
2,00	$\varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	$\varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	$\varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	-----
4,00	$\varepsilon, \text{Fe}_3\text{C}$	$(\varepsilon), \text{Fe}_3\text{C}$	$(\varepsilon), \text{Fe}_3\text{C}$	-----

1.3.5 Efeito dos Elementos de Liga na Nitretação

A presença de elementos de liga nos aços também afeta as características de formação das camadas nitretadas, tanto da camada de compostos quanto da zona de difusão. Este efeito deve-se a interação entre o elemento substitucional e o nitrogênio para a formação de nitretos de elemento de liga. Os elementos de liga que influenciam na nitretação são basicamente aqueles que formam nitretos como: Ti, Al, Cr, Mo, V e W. A Tabela 1.05 apresenta as características principais dos nitretos de elementos de liga normalmente encontrados em aços nitretados [40].

Tabela 1.05 – Características principais dos nitretos formados com diferentes elementos de liga [40].

FASE	RETICULADO CRISTALINO	PARÂMETROS DE REDE (Å)	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (kcal/mol)
TiN	C.F.C.	a = 4,244	- 80,0
AlN	H.C.	a = 3,110 c = 4,975	- 72,0
VN	C.F.C.	a = 4,139	- 52,0
CrN	C.F.C.	a = 4,149	- 30,0
Mo ₂ N	C.F.C.	a = 4,169	- 19,5
W ₂ N	C.F.C.	a = 4,126	- 17,0

O efeito de elementos de liga sobre a dureza após a nitretação, obtidos em aços contendo composição base: 0,35%C, 0,30%Si, 0,70%Mn é mostrado na Figura 1.12. Observa-se que elementos como Ti, Al e Cr promovem um aumento crescente da dureza, enquanto que o Mo e o Ni passam a diminuir a dureza após uma determinada concentração [41].

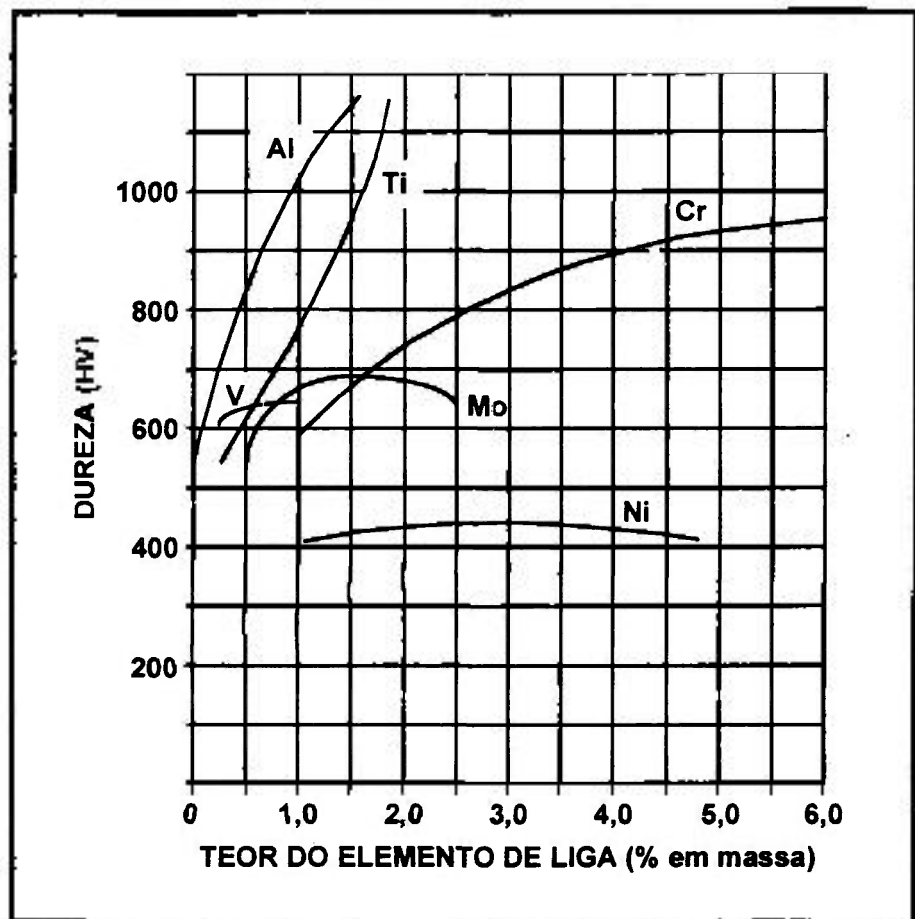


Figura 1.12 - Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa a 520°C. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn [41].

Pode-se observar na Figura 1.12, que de todos os elementos de liga estudados, apenas o Níquel não é formador de nitretos. Os outros elementos, que formam nitretos complexos geram um aumento de dureza na zona de difusão, sendo que o maior incremento de dureza se dá com os elementos Al e Ti. A profundidade da camada nitretada no mesmo aço, indica uma redução para os elementos formadores de nitretos, já que estes fixam o nitrogênio nos nitretos complexos [41]. O Alumínio se constitui em uma exceção, quando em baixos teores como aponta a Figura 1.13.

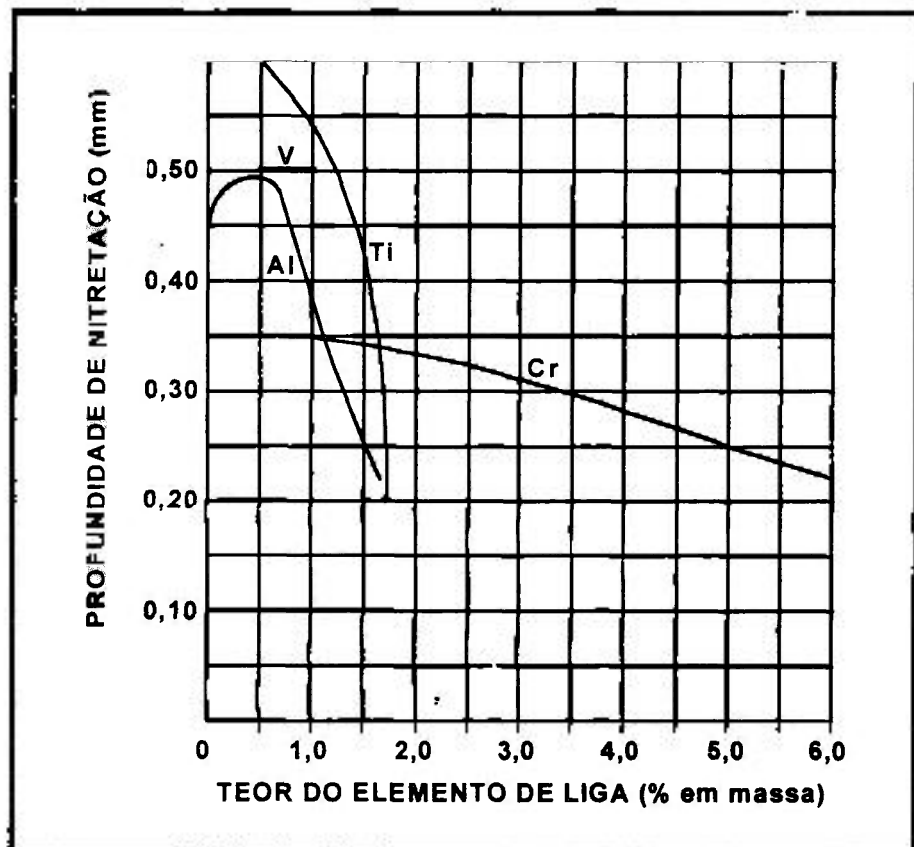


Figura 1.13 - Influência dos elementos de liga na profundidade da camada nitretada. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn [41].

1.3.6 Nitretação em Ligas Fe-C-X

Em ligas Fe-C-X onde X é um elemento de liga substitucional que interage com o nitrogênio, a cinética de nitretação da liga depende da força de interação entre X e N, ou seja: (i) da facilidade de nucleação e crescimento do precipitado, (ii) da concentração do elemento de liga, (iii) do potencial de nitretação da mistura gasosa e (iv) da temperatura de nitretação. Nos aços, o tratamento térmico prévio da liga também pode afetar a resposta à nitretação [36,42].

A adição de elementos de liga, tais como o alumínio, cromo, molibdênio e vanádio, formadores de nitretos, influencia as características de endurecimento verificada na zona de difusão. O endurecimento depende da afinidade entre o elemento de liga e o nitrogênio, para a formação de nitretos complexos. Esta diferença de afinidade leva a interações do tipo: forte (Al, Ti), intermediária (Cr) e fraca (Mo).

A intensidade de interação é também determinada pela concentração do elemento de liga no aço. Por exemplo, o Cr possui uma interação classificada como intermediária até a concentração de aproximadamente 5,6% em massa. Acima desta concentração a interação entre Cr e N é considerada forte.

A Figura 1.14 mostra a influência da característica de interação do elemento de liga com o nitrogênio no perfil de endurecimento após a nitretação. Em ligas com elementos que possuem interação tipo forte, o perfil sofre uma

queda de dureza abrupta entre a superfície nitretada e o núcleo do substrato, **denominado do tipo plano**. Por outro lado, quando os elementos de liga possuem interação intermediária ou fraca, o perfil de dureza apresenta uma queda branda em direção ao núcleo, sendo **denominado do tipo difuso**.

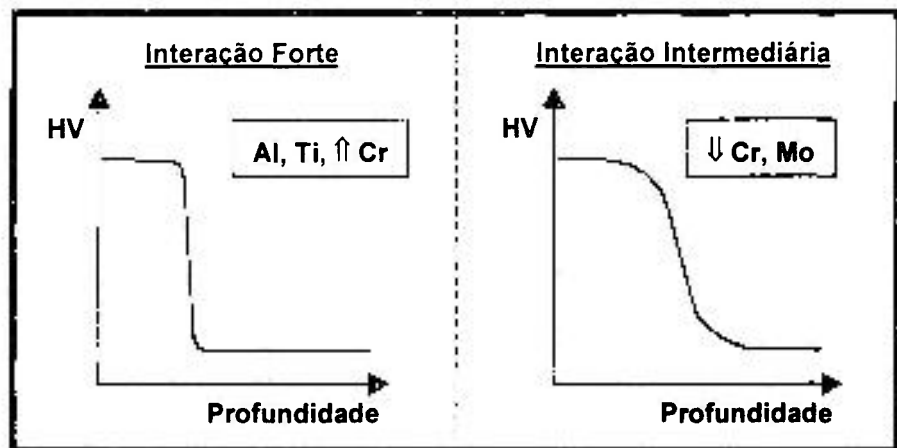


Figura 1.14 – Influência do tipo de elemento de liga na forma do perfil de dureza após a nitretação.

Em ligas Fe-Ti, por exemplo, a nitretação conduz a formação de uma interface de nitretação do tipo plana, nitidamente observada por microscopia óptica. A Figura 1.15 mostra a microestrutura de uma liga Fe-0,94%Ti nitretada a 580°C em atmosfera de 8%NH₃/92%H₂. Observa-se que a zona de difusão possui a máxima dureza e que a interface entre a zona de difusão e o substrato é do tipo

plana. Na região da interface ocorre uma queda brusca da dureza para o valor inicial do substrato. Uma elevação no tempo de nitretação leva a um aumento na profundidade da zona de difusão, sendo a dureza máxima mantida no mesmo patamar, constante por toda a extensão da zona nitretada e caindo abruptamente na interface.

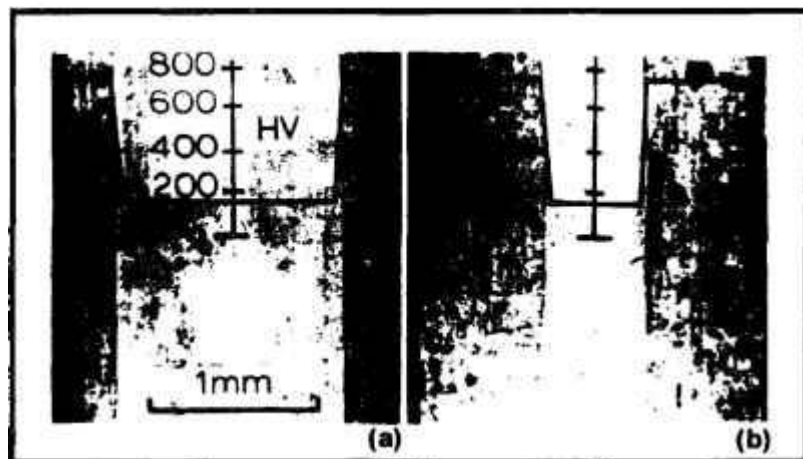


Figura 1.15 – Superfície nitretada a gás de uma liga Fe-0,94%Ti.

(a) 9 horas e (b) 25 horas [36].

1.4 PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO

O tratamento superficial de nitretação é realizado pela indústria principalmente pelos processos convencionais de Nitretação Gasosa e Nitretação Líquida em Banho de Sais. Nos últimos anos, a Nitretação por Plasma, apesar de menos freqüente a nível industrial, vem recebendo atenção crescente em

decorrência de seu potencial metalúrgico, de processo e ambiental. O Brasil dispõe atualmente apenas de duas unidades industriais em operação.

Devido sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, baixo custo de operação e adequação a legislação ambiental, o processo de Nitretação por Plasma deve possibilitar que o tratamento termoquímico de nitretação venha a manter uma posição de destaque dentre os tratamentos superficiais modernos.

Esse processo foi desenvolvido por Berghaus [21,23] no início dos anos 30, não tendo sido continuado em função das dificuldades encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma a partir da década de 80.

Neste contexto, a nitretação por plasma de aços de baixa liga e de aços ferramenta atingiu um nível de maturidade, ampliando sua utilização industrial. Entretanto, a utilização deste processo em aços de alta liga e em metais não ferrosos tem recebido menos atenção [43].

Esse processo termoquímico é denominado comumente de:

- ⇒ Nitretação por Plasma
- ⇒ Nitretação Assistida por Plasma
- ⇒ Nitretação Iônica ou Ionitretação

O princípio do processo de Nitretação por Plasma consiste na produção do nitrogênio nascente, pela aceleração de elétrons através de um campo elétrico, conferindo-lhes energia suficiente para permitir a reação [44].



O processo de Nitretação por Plasma [20,45,46], esquematizado na Figura 1.16, utiliza os gases: nitrogênio, hidrogênio, argônio e metano, em misturas específicas entre si. Uma vez ionizada, a mistura gasosa atua como meio nitretante e agente de aquecimento.

No reator de plasma a energia é fornecida ao sistema por uma fonte de tensão pulsada. Os pulsos tem duração entre 50-200 μs e repetição do ciclo entre 50-2000 μs , com forma de onda quadrada. O controle da pressão interna do reator é realizado por uma válvula conectada ao sistema de vácuo.

O processo de nitretação inicia-se pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Os eletrodos são compostos pela parede do reator, que atua como anodo (+) e pelo substrato, peça a ser nitretada, que atua como catodo (-).

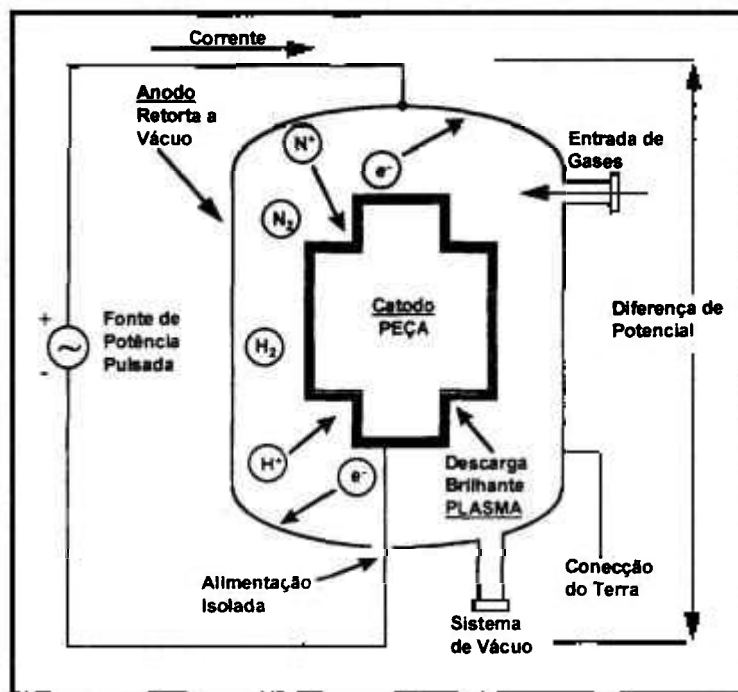


Figura 1.16 - Esquema de um reator de Nitretação por Plasma [20].

Quando uma determinada diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos, posicionados dentro de uma mistura gasosa em condições de temperatura e pressão específicas, pode ocorrer a geração de uma descarga brilhante, "*glow discharge*", que determina a ocorrência do plasma. A Figura 1.17 apresenta a relação existente entre tensão e corrente, seus diferentes efeitos e a região de formação da descarga brilhante, na zona de descarga anormal [21.44].

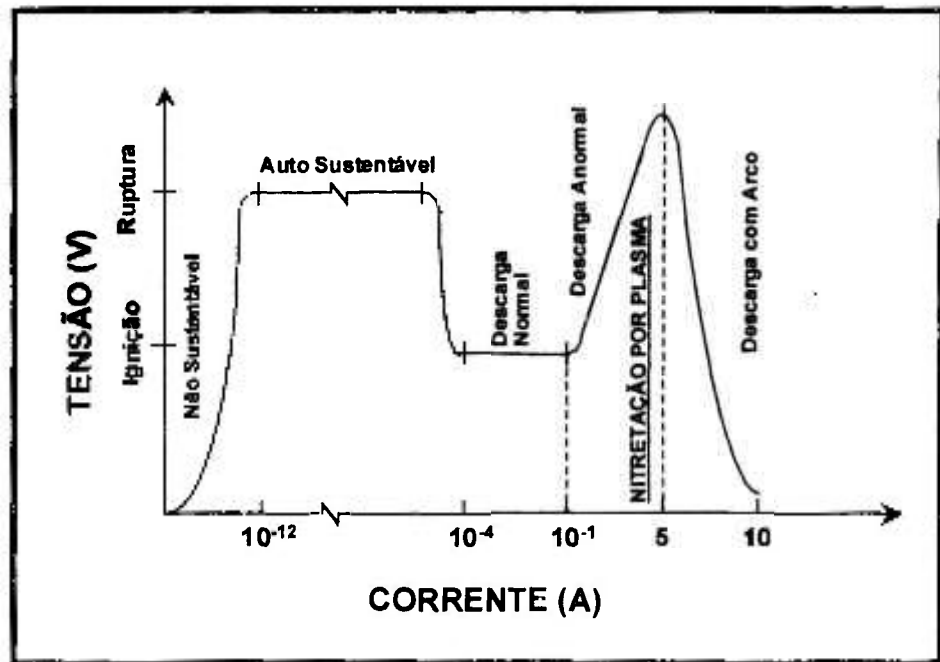


Figura 1.17 - Relação entre a tensão de descarga brilhante, "glow-discharge" e a densidade de corrente [21].

Na zona de descarga anormal a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio injetada na câmara do reator encontra-se ionizada. A mistura de gases ionizados e elétrons livres, com aproximadamente o mesmo número de partículas carregadas positiva e negativamente é denominada plasma. Na ionização das moléculas são emitidos fótons que geram o efeito luminoso que caracteriza a descarga brilhante, visível ao redor da peça durante a nitretação e denominado de bainha de plasma. A Figura 1.18 mostra a fotografia da bainha de plasma, descarga brilhante, formada na nitretação de uma engrenagem. A espessura da bainha é nítida e envolve os dentes da engrenagem de forma homogênea do topo a raiz, permitindo a nitretação por igual em toda a superfície.

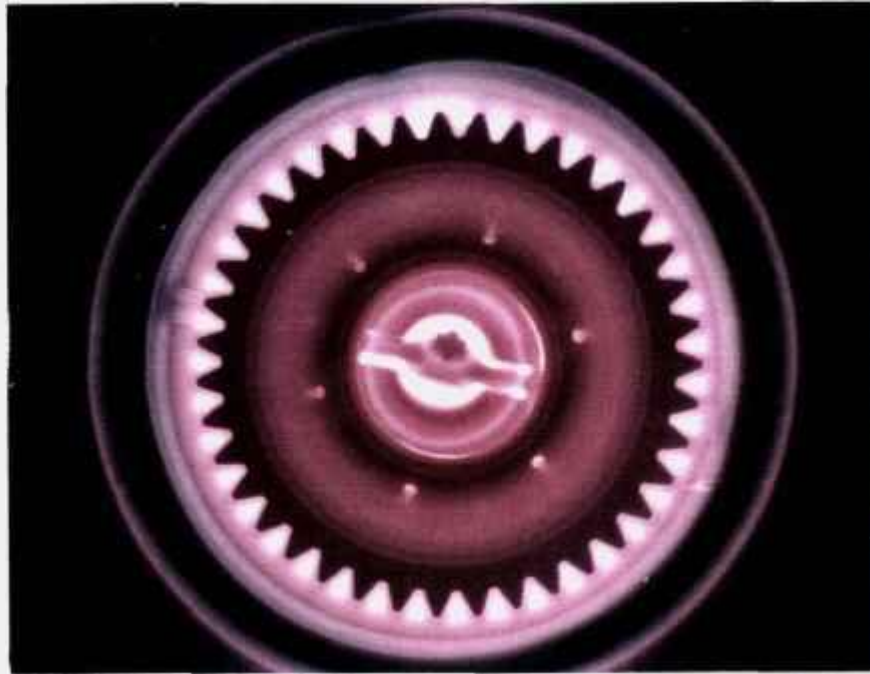


Figura 1.18 – Fotografia da bainha de plasma, descarga brilhante, na superfície de uma engrenagem durante o processo de nitretação por plasma.

É importante notar que esta camada visível de gás ionizado, plasma, cobre cada parte da peça envolvendo-a como uma "luva", atingindo da mesma forma superfícies planas, fendas estreitas e furos profundos, de uma forma homogênea, não conseguida nos processos convencionais. Esta homogeneidade garante a obtenção de uma zona nitretada com a mesma qualidade metalúrgica em qualquer parte da peça, independente de sua geometria. Por estas características, um grande número de peças, algumas, ou uma única peça, podem ser corretamente nitretadas para as necessidades esperadas de performance.

Após a dissociação das moléculas, os ions carregados positivamente são acelerados para a superfície do catodo e os elétrons são direcionados para o anodo. A Figura 1.19 apresenta de forma esquemática os fenômenos que ocorrem no processo de nitretação por plasma de acordo com Kölbel [47].

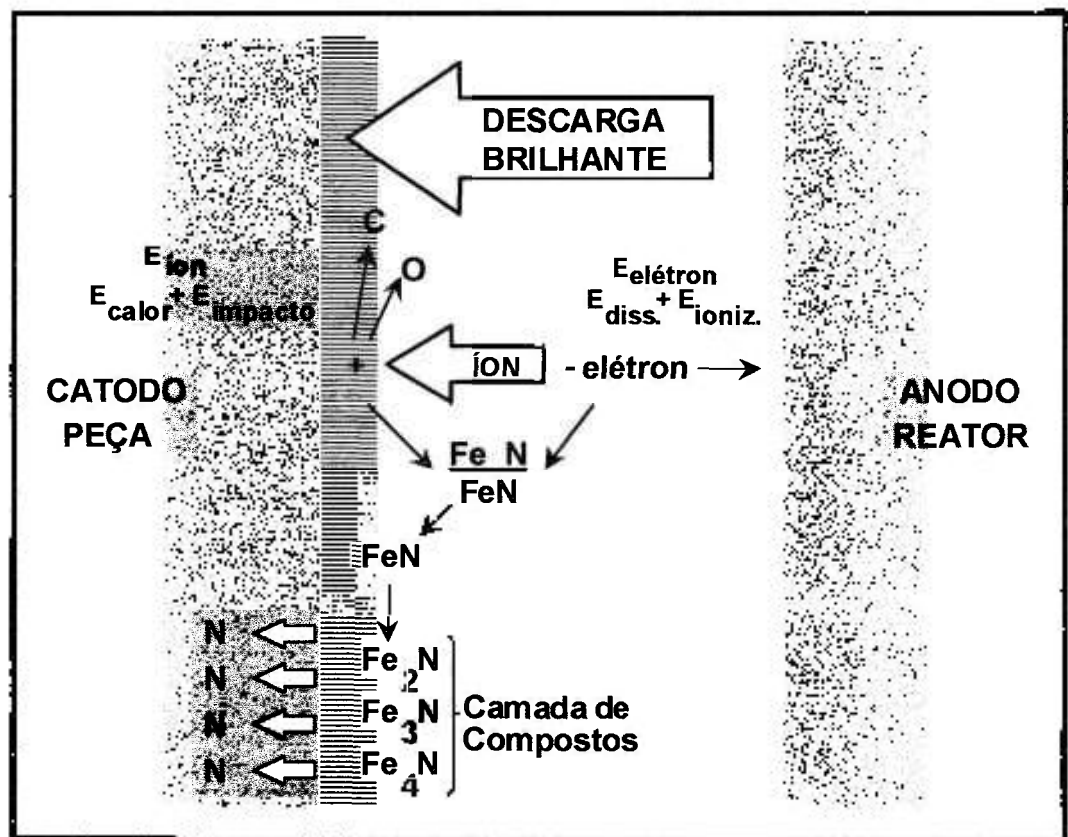


Figura 1.19 - Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma [47].

Existem diferentes tipos de reatores de nitretação por plasma. Uma diferença importante entre estes é a característica energética com relação a temperatura necessária para o aquecimento das peças. Dois são os tipos básicos

de reatores: (i) reatores de parede fria, onde a energia térmica advém apenas da energia gerada pelo plasma e (ii) reatores de parede quente, onde a energia para o aquecimento das peças é compartilhada entre a parede do reator, um forno tipo mufla, e a energia térmica gerada pelo plasma.

O uso de reatores de parede quente tem como primeira vantagem a uniformidade de temperatura dentro da câmara. Nestes reatores o perfil térmico é muito homogêneo, principalmente através da seção transversal. Nos reatores de parede fria o perfil térmico é altamente dependente da quantidade, tamanho e distribuição da carga, pois apenas nela é gerada temperatura pela ação do plasma. A Figura 1.20 mostra a diferença entre o perfil térmico nos dois tipos de reatores [33]. Por estas razões, os fornos de parede quente são especialmente aplicados para o tratamento de qualquer quantidade, peso e/ou geometria de peças.

É importante salientar ainda que em fornos de parede fria a intensidade de energia necessária para aquecimento da carga, da temperatura ambiente até a temperatura de nitretação, e sua manutenção no tempo desejado deve ser proveniente do plasma, necessitando de elevada energia da fonte de tensão. Nos reatores de parede quente o aquecimento é partilhado. A carga é aquecida basicamente pela mufla na câmara do reator e a intensidade de energia referente ao plasma é restrita apenas a parcela necessária para a geração e manutenção do gás ionizado de forma estável. O uso de plasma de menores intensidades, por fonte DC pulsada, minimiza ou elimina problemas de superaquecimento, abertura

de arco e/ou de catodo oco, garantindo a integridade física e metalúrgica das peças e levando a um menor consumo de energia elétrica [48].

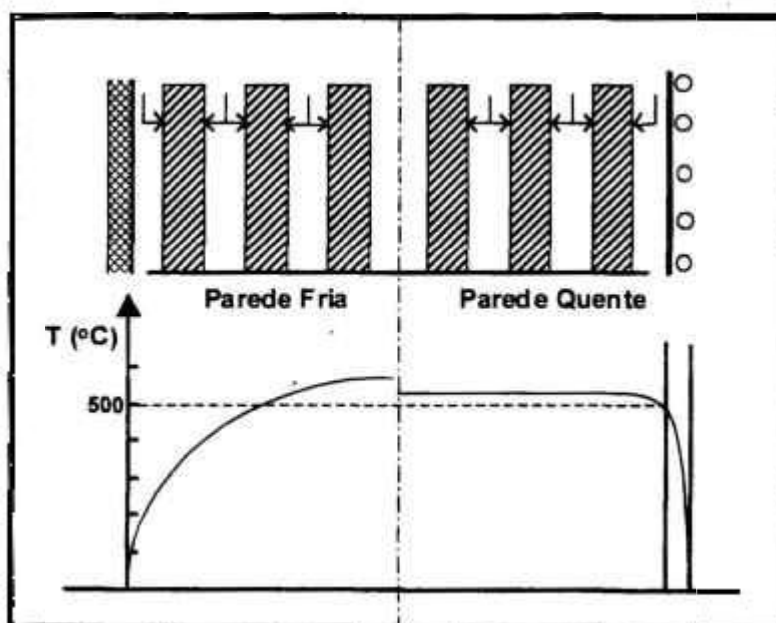


Figura 1.20 – Comparação entre o perfil de temperatura em reatores de parede fria e de parede quente [33].

Avaliações mostraram que reatores de parede quente tem uma eficiência energética 20% superior aos de parede fria [49], considerando a necessidade de manter um processo na temperatura de 570°C.

Com relação aos processos convencionais de nitretação, líquida e gasosa, a nitretação por plasma possui uma série de vantagens de processo e relacionadas ao controle sobre a metalurgia da camada nitretada. A Tabela 1.06

mostra a comparação entre as principais características dos diferentes processos de nitretação, onde observa-se a versatilidade do processo de Nitretação por Plasma com relação aos convencionais [20].

Tabela 1.06 - Comparação entre os três processos de nitretação [20].

Processo de Nitretação	Nitretação em Banho de Sal	Nitretação a Gás	Nitretação por Plasma
Tipo de Forno	Cadinho	Gás	Vácuo
Meio de Tratamento	Sais de Cianetos e Cianatos	Amônia, Nitrogênio e Adições de Hidrogênio	Nitrogênio, Hidrogênio e Adições de Metano
Limite de Temperatura, °C	550 - 570	510 - 570	350 - 600
Tempo, horas	0,1 - 4,0	10,0 - 100,0	0,1 - 30,0
Camada de Compostos (Camada Branca)	$Fe_{2-3}N$ ($Fe_{2-3}C_xN_y$)	$Fe_4N + Fe_{2-3}N$ ($Fe_{2-3}C_xN_y$)	Nenhum, Fe_4N , $Fe_{2-3}N$, ($Fe_{2-3}C_xN_y$), Livre de Mistura de Fases
Zona de Difusão	Carbonitreto	Nitreto, Carbonitreto	Nitreto, Carbonitreto, Livre de Nitretos em Contornos de Grão

Dentre as diversas vantagens da Nitretação por Plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada é, sem dúvida, o mais importante. Um sistema computadorizado permite a introdução individual precisa dos gases de processo (H_2 , N_2 , Ar e CH_4) em frações volumétricas diversas, de modo a compor uma

atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação. Os parâmetros temperatura, tempo e composição do substrato também são importantes na formação da superfície nitretada. Em linhas gerais, a metalurgia da superfície nitretada pode ser controlada utilizando os seguintes procedimentos [50,51].

a) Baixo potencial de nitretação, com atmosferas compostas predominantemente por hidrogênio ou argônio. O baixo potencial de nitrogênio leva a uma camada nitretada isenta de camada de compostos, camada branca.

b) Elevado potencial de nitretação, com atmosferas compostas predominantemente de nitrogênio. Em casos de aços com baixo teor de carbono, menor do que 0,3%, forma-se uma camada branca composta formada apenas de nitreto tipo gama linha; em casos de aços com teor de carbono superiores a 0,3%, a camada de compostos é predominantemente formada por nitreto tipo gama linha, com uma pequena fração de nitreto épsilon.

c) Elevado potencial de nitrogênio com introdução de metano. Estas superfícies, por ação do carbono do metano, terão camadas de compostos formadas predominantemente por nitreto tipo épsilon, nitrocarburação.

A profundidade da camada nitretada, incluindo a zona de difusão é controlada pela temperatura e tempo de processo, sendo dependente também do potencial de nitrogênio para a nitretação.

Portanto, o processo de Nitretação por Plasma destaca-se dos demais por ser o único processo que possibilita um controle completo sobre as características metalúrgicas da zona nitretada, permitindo variar o tipo dos nitretos que compõe a camada composta, γ' e/ou ϵ , a profundidade da camada de difusão, com a possibilidade de eliminação dos nitretos de contorno de grão.

A Nitretação por Plasma é ainda, um processo compatível às novas exigências ambientais [52]. Este processo não causa dano ambiental e não produz misturas gasosas explosivas ou prejudiciais à saúde, podendo ser instalado em áreas normais do fluxo produtivo sem qualquer preocupação adicional. No futuro, este processo terá um papel importante por ser um processo que não causa qualquer impacto negativo ao meio ambiente e ao ser humano, portanto dentro da filosofia da NBR ISO 14.001 [3].

Dentre as diferentes vantagens oferecidas pela utilização do processo de Nitretação por Plasma, podem ser listadas as seguintes:

- não causa dano ambiental,
- não utiliza componentes nocivos à saúde,
- fácil variação nos parâmetros do processo,
- boa reprodutibilidade,
- alta flexibilidade e fácil automação,
- eliminação da presença de poros na camada de compostos,

- possibilidade de influenciar no tipo da camada composta (γ' e/ou ϵ),
- possibilidade de nitretar aços com baixa resistência ao revenimento, utilizando temperaturas de processo próximas de 350°C,
- baixa variação dimensional,
- possibilidade de nitretação localizada.

1.5 METALURGIA DE SUPERFÍCIES NITRETADAS SOB PLASMA

A versatilidade do processo de Nitretação por Plasma em permitir a obtenção de superfícies nitretadas com características metalúrgicas projetadas é talvez sua principal vantagem, principalmente quando comparada aos processos tradicionais [22]. Com uma seleção adequada dos principais parâmetros de nitretação é possível combinar os nitretos formados na camada de compostos de maneira a se adaptar a superfície ao uso específico de cada componente a ser tratado.

O otimização da microestrutura, espessura da camada de compostos, microdureza e profundidade da zona de difusão dependem, fundamentalmente do controle de quatro variáveis do processo: temperatura, composição gasosa, pressão, tempo de nitretação, além da composição química do substrato [33,53].

Dentre os diferentes fatores relacionados acima, a composição gasosa é o parâmetro mais utilizado no controle microestrutural da superfície nitretada, de

modo a adequar as fases presentes às diferentes solicitações dos componentes como: desgaste, corrosão e fadiga.

O controle da composição gasosa reside na possibilidade de gerar plasmas a partir de misturas controladas de nitrogênio, hidrogênio, argônio e metano. A Figura 1.21 mostra as principais modificações da superfície nitretada por plasma a partir do controle destes elementos. Observa-se que uma elevação da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa leva a formação da camada de compostos e controla qual o tipo de nitreto que a compõe. A adição de metano ao gás estabiliza o nitreto tipo ϵ .

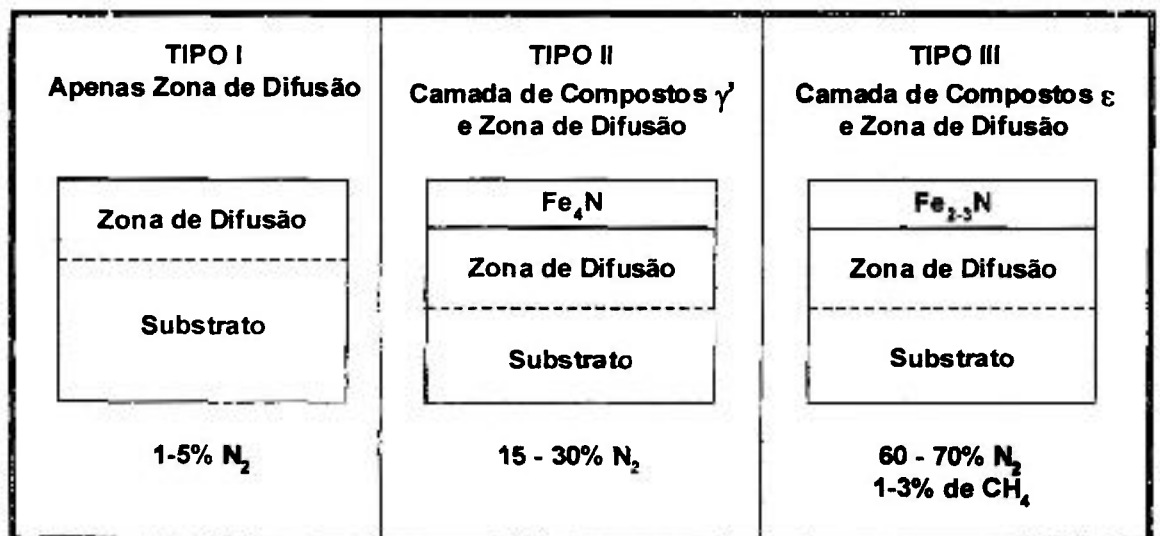


Figura 1.21 – Configurações da metalurgia da superfície nitretada em função da composição gasosa presente no plasma [53].

O controle preciso da concentração de nitrogênio na mistura gasosa possibilita, portanto, obter uma superfície nitretada sem a presença de camada de compostos ou controlar qual o nitreto a ser formado nesta camada, direcionando assim, as propriedades da superfície para as diferentes solicitações.

Deve-se observar ainda, que o tempo de nitretação também influencia na formação ou não da camada de compostos. De acordo com Sun e Bell [33,54,55], o potencial de nitrogênio limite para a formação da camada de compostos no aço para construção mecânica AISI 4140 depende não apenas da concentração de nitrogênio no gás, mas também do tempo de nitretação, Figura 1.22.

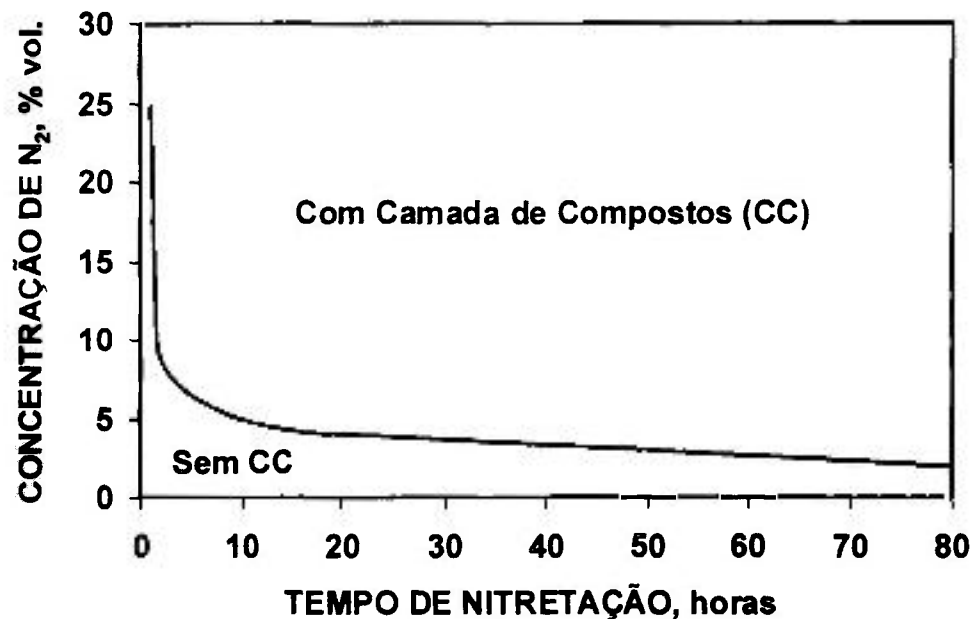


Figura 1.22 – Potencial de nitrogênio limite para a formação de nitreto tipo γ' na camada de compostos de um aço AISI 4140, nitretado por plasma na temperatura de 480°C.

A Figura 1.22 mostra que a formação da camada de compostos é favorecida por elevados potenciais de nitrogênio e tempos crescentes de nitretação.

A Tabela 1.07 ilustra esquematicamente a influência dos parâmetros do processo de nitretação e da composição química do substrato, com relação ao teor de carbono, sobre as características de formação da camada de compostos e da zona de difusão em aços carbono e para construção mecânica [33].

Tabela 1.07 – Ilustração esquemática da influência dos parâmetros de Nitretação por Plasma e do teor de carbono do substrato sobre a microestrutura da superfície nitretada [33].

	Camada de Compostos		Zona de Difusão	
	$\epsilon : \gamma'$	$\delta_{c.c.}$	HV	$\delta_{z.d.}$
↑ Temperatura	↓	↑	↑	↑
↑ Tempo	↓	↑	↑	↑
↑ $N_2:H_2$	↑	↑	↑	↑
↑ %C no Plasma	↑	-----	-----	-----
↑ %C no Substrato	↑	↑	↓	↓

δ = espessura

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Material de Partida

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico similar ao Tipo AISI 420, procedente de lote industrial, recebido na forma de uma barra redonda, recozida, com 200 mm de diâmetro. O material procede de lingote ESR, "*electro-slag-remelting*", refundido a partir de eletrodos procedentes de corrida de forno a arco e posterior tratamento por metalurgia de panela ASEA-SKF. O lingote ESR foi previamente homogeneizado antes do processo de forjamento,. A barra forjada foi recozida em tratamento de esferoidização.

A barra recebida foi inicialmente caracterizada com relação à microestrutura e dureza. A composição química das barras foi determinada por métodos instrumentais e fornecida pelo fabricante. A dureza do material foi avaliada por medidas em escala Brinell, sendo os resultados apresentados referentes à média de cinco determinações. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica em um banco metalográfico OLYMPUS BH 60.

As amostras metalográficas foram preparadas nas direções longitudinal e transversal da barra e analisadas na região do meio raio. A preparação metalográfica seguiu os procedimentos convencionais de corte, embutimento, lixamento até grana 600 e polimento com pasta de diamante até 1 μm , seguido de

suspensão de alumina 0,03 μm . Após polimento as amostras foram atacadas Reagente de Vilella [56].

2.2 Resposta ao Tratamento Térmico

As características de resposta ao tratamento térmico do aço AISI 420 foram avaliadas através do estudo da resposta a têmpera e ao revenimento. A resposta ao super-envelhecimento também foi estudada. O objetivo destes tratamentos foi determinar as condições de têmpera e revenimento prévios aos tratamentos de nitretação e avaliar a resistência ao revenimento do aço.

Os tratamentos térmicos de têmpera, de têmpera seguida de revenimento e de super-envelhecimento, foram realizados em fornos tipo mufla com sistema de retorta a vácuo para eliminar os efeitos de oxidação e descarbonetação superficial. Com isto procurou-se garantir a integridade superficial das amostras. O vácuo foi realizado por uma bomba mecânica Edwards M18 em retorta com 50,0 mm de diâmetro e 500,0 mm de comprimento. As temperaturas de tratamento foram sempre aferidas por termopar externo, Tipo K, ligado a um indicador digital de temperaturas com junta fria eletrônica, YOKOGAWA.

Para avaliar a resposta ao tratamento térmico de têmpera, foi utilizada uma temperatura de austenitização de 1025°C por um tempo de patamar de 30 minutos, seguido de têmpera em óleo. Os revenimentos foram duplos de duas horas cada, realizados imediatamente após a têmpera, nas temperaturas de: 450, 480, 500, 520, 540, 580, 620 e 680°C, seguidos de resfriamento ao ar.

Amostras revenidas a 520°C foram envelhecidas nas temperaturas de 500, 520, 540°C por tempos de 1, 4, 8, 12, 16 e 20 horas, seguidas de resfriamento ao ar. Amostras revenidas a 580, 620 e 680°C foram envelhecidas a 520 e 540°C pelos mesmos tempos utilizados anteriormente.

Após os tratamentos térmicos foram determinados os valores de dureza Rockwell C em cada condição, sendo os resultados a média de cinco determinações. O exame metalográfico, de amostras selecionadas, seguiu os procedimentos convencionais de preparação metalográfica, com ataque realizado por imersão utilizando Reagente de Vilella [56].

2.3 Tratamentos Térmicos Prévios à Nitretação

Para o condicionamento do substrato do material destinado aos tratamentos termoquímicos de nitretação por plasma, as amostras do aço AISI 420 foram temperadas e revenidas utilizando como base os resultados obtidos no estudo da resposta ao tratamento térmico. Foram selecionados dois ciclos de tratamento térmico: (i) têmpera em óleo a partir de 1025°C e revenimentos duplos por duas horas cada a 520°C, objetivando uma dureza entre 47-51 HRC e (ii) têmpera em óleo a partir de 1025°C e revenimentos duplos por duas horas cada a 580°C, objetivando uma dureza entre 34-38 HRC.

Todas as amostras foram tratadas sob vácuo para garantir ausência de oxidação superficial e principalmente de descarbonetação. A presença de descarbonetação influencia diretamente a resposta à nitretação.

2.4 Tratamentos de Nitretação por Plasma Pulsado

2.4.1 O Reator de Nitretação

Os tratamentos foram realizados em um Reator de Nitretação por Plasma Pulsado ELTROPULS, pertencente ao Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes. O reator, mostrado na Figura 2.01, é composto de uma câmara com aquecimento próprio com dimensões úteis de 450 mm de diâmetro e 850 mm de altura. A câmara externa é dotada de um sistema de aquecimento e a fonte de tensão apresenta um sistema de pulso, fornecendo uma tensão com forma de onda quadrada.

Este reator é completamente automatizado com relação aos principais parâmetros do processo. Simultaneamente são controlados os seguintes parâmetros: pressão interna, vazão individual dos 4 gases de processo (N_2 , H_2 , CH_4 e Ar), temperatura de três termopares da parede do forno, temperatura dos dois termopares da carga, tempo de tratamento, duração e repetição do pulso de tensão, tensão de trabalho, corrente média e de pico, taxa de aquecimento da câmara e da peça e condições de resfriamento.

Com o objetivo de garantir com precisão as temperaturas e as taxas de aquecimento selecionadas durante o tratamento, todos os termopares são comparados entre si durante o processo. Os termopares de carga e parede devem ser comparados entre si para que o aquecimento das amostras provocado pelo surgimento do plasma, seja compensado pela diminuição automática da

temperatura da parede, garantindo assim que a temperatura selecionada para a carga e a taxa de aquecimento sejam mantidas.



Figura 2.01 – Reator de Nitretação por Plasma Pulsado, Eltropuls, utilizado nos experimentos.

2.4.2 Amostras para Nitretação

As amostras para a nitretação foram retiradas por corte em máquina de serra de fita circular, na posição do meio raio da barra, em geometria retangular com 5 x 20 x 30 mm. Após o corte as amostras foram usinadas em plaina para garantir um paralelismo entre as faces. O paralelismo é importante para as medidas de dureza após tratamento térmico e para garantir um corte perpendicular de amostras metalográficas após a nitretação.

A espessura final das amostras foi de aproximadamente 4 mm. Na região superior de cada amostra foi realizado um furo centralizado, acabado com rosca de 6 mm para a fixação no dispositivo de nitretação. Antes e após os tratamentos térmicos as amostras foram lixadas até grana 600.

Antes da montagem da carga de nitretação, as amostras foram devidamente limpas e desengraxadas. Os termopares do reator foram posicionados em duas amostras de dimensões iguais as das amostras em estudo. É importante garantir que a temperatura lida nos termopares seja aquela efetivamente existente nas amostras de trabalho. A Figura 2.02 mostra o dispositivo de nitretação com as amostras para tratamento e com as amostras de referência para controle da temperatura do processo.

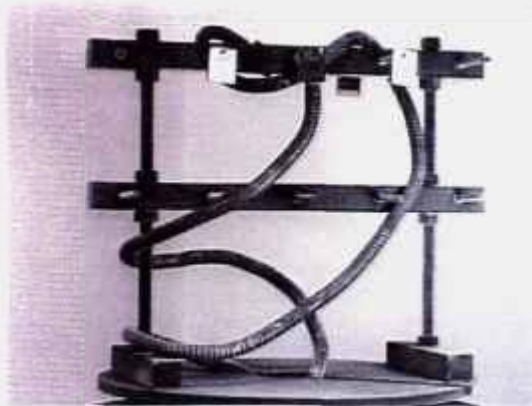


Figura 2.02 – Dispositivo para nitretação utilizado nos experimentos.

2.4.3 Ciclos de Nitretação

Os experimentos projetados para a nitretação por plasma são apresentados na Tabela 2.01. As séries em que os tratamentos foram divididos tem a finalidade de estudar os seguintes parâmetros:

- Série 1 - ISOTÉRMICA: Influência do tempo de nitretação.
- Série 2 - ISÓCRONA: Influência da temperatura de nitretação.

Tabela 2.01 – Ciclos de Nitretação por Plasma realizados.

SÉRIE 1	SÉRIE 2
Dureza 49 e 36 HRC	Dureza 36 HRC
520°C/1h/75N ₂ :25H ₂	480°C/4h/75N ₂ :25H ₂
520°C/4h/75N ₂ :25H ₂	500°C/4h/75N ₂ :25H ₂
520°C/8h/75N ₂ :25H ₂	520°C/4h/75N ₂ :25H ₂
520°C/12h/75N ₂ :25H ₂	540°C/4h/75N ₂ :25H ₂
520°C/16h/75N ₂ :25H ₂	560°C/4h/75N ₂ :25H ₂

O programa de nitretação é composto por 8 passos divididos em: (i) 3 passos de limpeza da atmosfera do forno, (ii) 3 passos de bombardeamento sob plasma de hidrogênio, "sputtering", para eliminação do filme passivo e ativação

da superfície, (iii) 3 passos de nitretação e (iv) 1 passo de resfriamento. O esquema básico do programa utilizado é mostrado na Tabela 2.02.

Tabela 2.02 – Programa básico utilizado nos tratamentos de Nitretação por Plasma.

Parâmetro ↓ - Etapa ⇒	0	1	2	3	4	5	6	7	8	R
Tempo (h)	0	0	0	0	0	2	0	0	X	V Á C U O
Tempo (min)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Pressão (Pa)	0	1000	0	50	250	250	200	200	250	
Temperatura da Carga (°C)	100	160	190	250	300	450	XXX	XXX	XXX	
Temperatura da Parede (°C)	350	450	500	500	500	500	520	5XX	5XX	
Tensão (V)	----	----	----	450	500	550	500	500	470	
G1 - H ₂ (l/h)	----	10	----	10	10	10	3	3	3	
G2 - N ₂ (l/h)	----	----	----	----	----	----	18	18	18	

Em todos os tratamentos foi utilizado um ciclo padronizado. As etapas 0 a 2 referem-se à purga da atmosfera do forno. As etapas 3 a 5 são as etapas de bombardeamento com hidrogênio, realizadas durante o aquecimento das amostras de 190 até 450°C, com manutenção por 1 hora na temperatura constante de 450°C. Após o bombardeamento iniciam-se as etapas 6 e 7 com

aquecimento para a nitretação, seguidas da Etapa 8 de nitretação. Dependendo da temperatura de nitretação, as temperaturas de carga e parede nas etapas 6 e 7 foram adequadas especificamente. Terminada a nitretação as amostras foram resfriadas vácuo, com pressão final de nitrogênio de 100 Pa. A abertura do forno foi realizada sempre com as amostras em temperatura inferior a 50°C. O ciclo do tratamento termoquímico utilizado é mostrado na Figura 2.03.

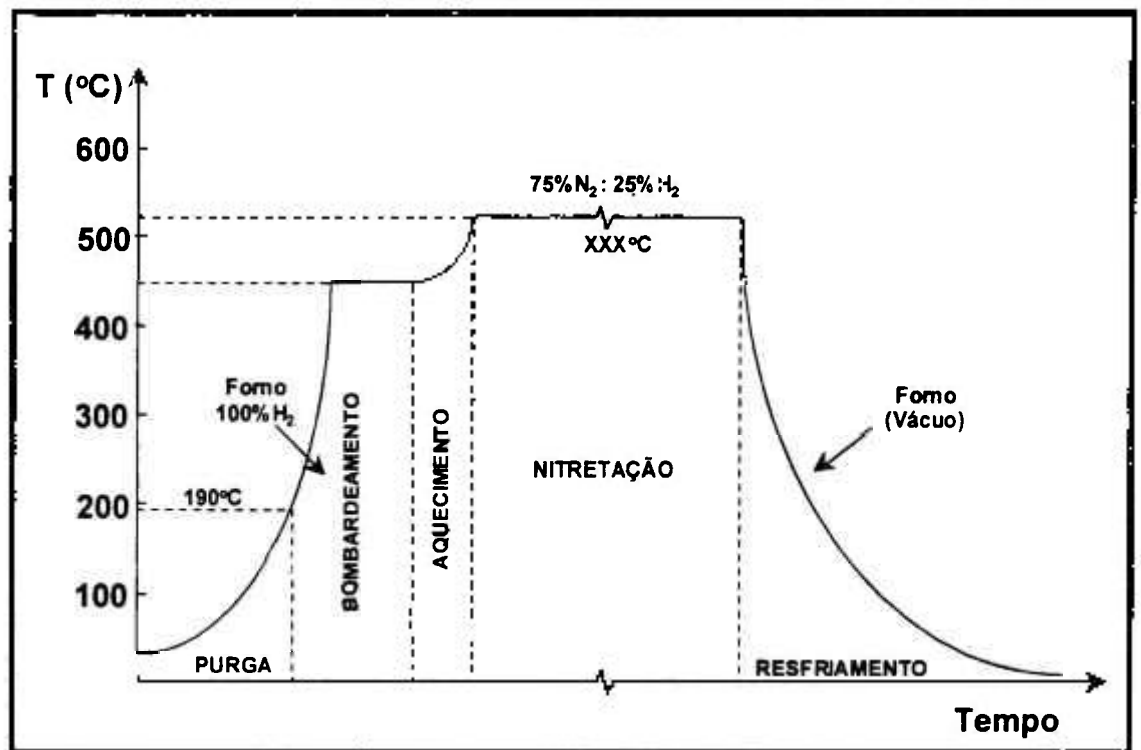


Figura 2.03 - Ciclo térmico utilizado nos experimentos de Nitretação por Plasma Pulsado para tempos de 1, 4, 8, 12 e 16 horas.

Como mencionado anteriormente, o reator utilizado nos experimentos permite o controle o monitoramento simultâneo de todos os parâmetros listados no programa, como ilustrado pela Figura 2.04. O controle pode ser realizado no

gabinete do reator e/ou por meio do microcomputador em diferentes telas. É possível ainda, modificar instantaneamente qualquer dos parâmetros definidos originalmente. Uma carta de processo é impressa durante o tratamento superficial.

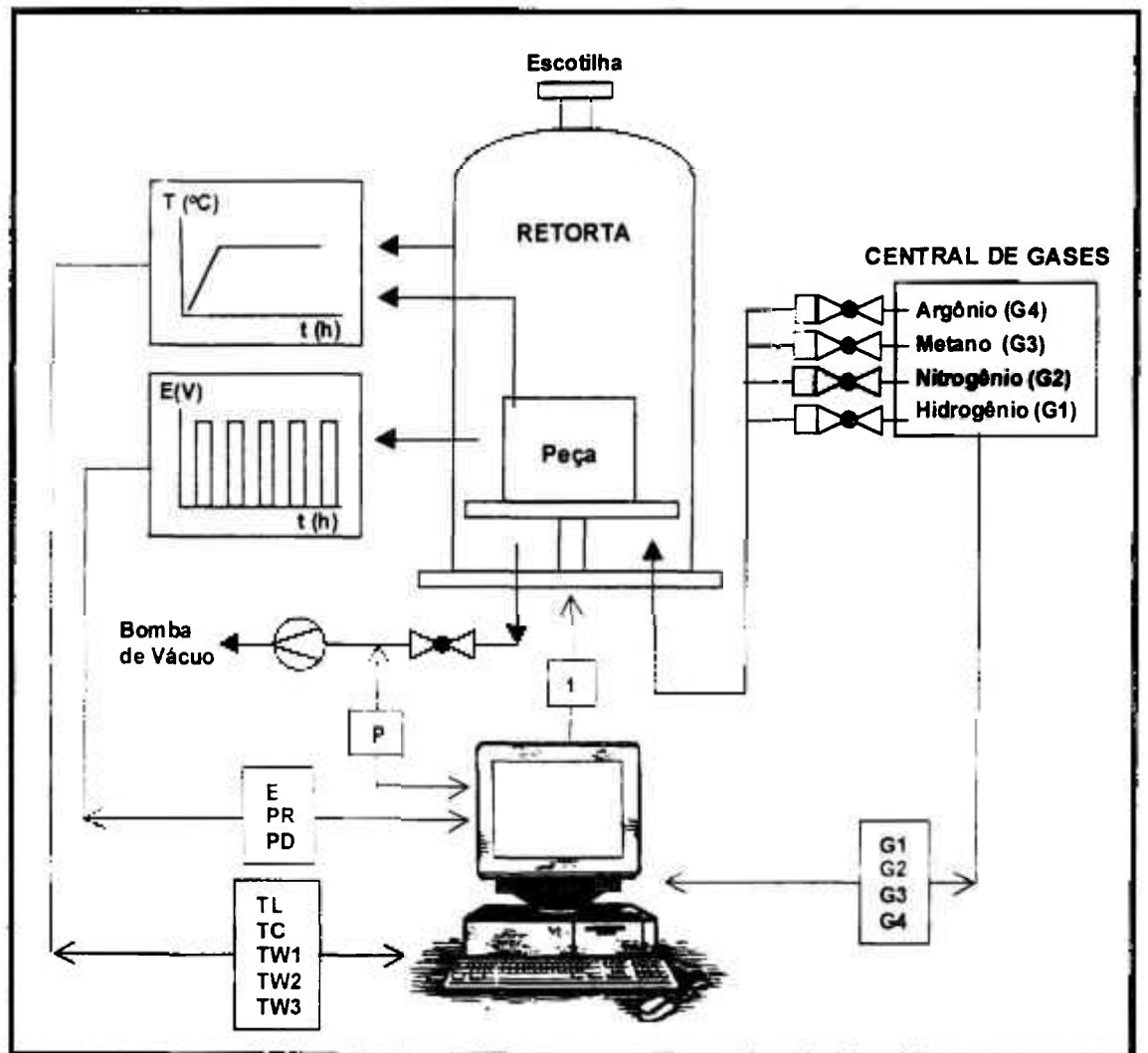


Figura 2.04 – Ilustração do funcionamento do reator de Nitretação por Plasma.

2.5 Análise Metalográfica das Superfícies Nitretadas

Após a nitreção, as amostras foram seccionadas para a observação da seção transversal da superfície nitretada. Para o corte foi utilizado um disco abrasivo especial para superfícies tratadas que minimiza efeitos deletérios à superfície. As amostras foram embutidas em baquelite especial de elevada dureza, baquelite verde, para otimizar o efeito de retenção de borda na superfície nitretada. As amostras também foram envolvidas por um anel de aço juntamente com a colocação de esferas de aço entre o anel e as amostras, para otimizar a planicidade no momento da preparação.

Para as observações metalográficas as amostras foram lixadas e polidas pelos processos convencionais descritos anteriormente. As observações foram realizadas em amostras após ataque com Nital 4%. Utilizando Nital 4%, apenas a região da superfície nitretada é atacada. O não evidenciamento da microestrutura da matriz é um fator importante para facilitar a observação e delimitar com maior precisão as características da interface e a profundidade de nitreção. O uso de reagente de Vilella ataca a zona de difusão e a matriz simultaneamente.

2.6 Caracterização da Superfície Nitretada por Metalografia Quantitativa

A profundidade total de nitreção foi determinada pela medida da espessura total da superfície nitretada, incluindo a zona de difusão e a camada de compostos, quando presente. As medidas foram realizadas em Analisador de Imagens LEO 500 MC.

Para a realização das medidas foi utilizada uma rotina desenvolvida pela LEO disponível em um programa para caracterização de materiais metálicos chamado Q-Metals[©]. Esta rotina faz a medida automática da espessura de camadas obtidas por tratamentos superficiais em metais. A utilização desta rotina foi possível devido a excelente diferenciação entre superfície nitretada/substrato e da interface de nitretação obtidos após o ataque com Nital 4%.

Uma vez detectada a superfície nitretada, por diferença de tonalidade de cinza, a rotina faz 48 medidas de espessura em cada região selecionada e considera a média como o valor da espessura local da camada. Para cada amostra foram realizadas medidas em 15 regiões diferentes por amostra, selecionadas aleatoriamente, perfazendo um total de 720 medidas individuais de espessura. O programa fornece ainda os resultados estatísticos com a profundidade média das 15 determinações e σ desvio padrão.

Como não foi possível diferenciar a camada de compostos da zona de difusão para uma análise automática, a espessura da camada de compostos foi determinada, quando necessário, pela medida direta. Em cada região da amostra foram realizadas 3 medidas de espessura, tendo sido analisados 5 regiões diferentes por amostra. O resultado refere-se à média de quinze determinações. Do mesmo modo, o programa fornece o valor médio e seu desvio padrão ao final das medidas.

2.7 Determinação do Endurecimento Superficial

O endurecimento superficial na superfície nitretada foi determinado pelo levantamento do perfil de dureza Vickers em um Microdurômetro SHIMADZU, aferido, calibrado e certificado. Este Microdurômetro possui uma escala micrométrica para a medida da impressão com menor divisão igual a $1,0 \mu\text{m}$. A mesa de movimentação possui um sistema micrométrico X-Y, com divisão de escala mínima de $0,010 \text{ mm}$. O equipamento permite realizar medidas com cargas de 25g até 1000g.

Para evitar a interferência entre uma medidas vizinhas, as impressões foram realizadas em diagonal. Nas medidas de microdureza foram utilizadas cargas de 25 e 100 g. As medidas com 25 g mostraram-se mais eficientes em delinear o perfil de dureza da superfície nitretada, principalmente nas posições mais próximas a superfície externa.

As medidas utilizando carga de 100 g, foram realizadas em profundidades de 0,05 até 0,40 mm em intervalos de 0,05 mm. Na região mais próxima da superfície foram realizadas medidas a 0,02 e 0,07 mm, com objetivo de melhor delinear o perfil de dureza.

As medidas utilizando carga de 25 g, foram realizadas em profundidades entre 0,02 e 0,8 mm. Entre 0,02 e 0,10 mm as medidas foram realizadas a cada 0,01 mm, otimizando o delineamento do perfil. Uma medida foi realizada a

0,12 mm. Entre 0,15 e 0,40 mm as medidas foram realizadas a cada 0,05 mm. Após 0,40 mm foi realizada a última medida na posição de 0,80 mm.

Para testar a precisão de movimentação da mesa micrométrica do Microdurômetro, foi realizada uma verificação do deslocamento da mesa com medidas em Analisador de Imagens LEO 500 MC. As medidas foram realizadas entre o centro da indentação e a superfície da amostra. A Tabela 2.03, mostra uma comparação entre as distancias da mesa e as medidas no Analisador de Imagens. Verifica-se que a precisão no uso do sistema micrométrico da mesa do Microdurômetro é elevada.

Tabela 2.03 – Verificação do deslocamento da mesa do Microdurômetro, através da medida das distâncias utilizadas na mesa micrométrica e posteriormente medidas em Analisador de Imagens.

Distância Seleccionada na Mesa do Microdurômetro, (μm)							
50	100	150	200	250	300	350	400
Distância Medida no Analisador de Imagens, (μm)							
49,9	101,0	150,9	199,5	249,4	299,2	347,8	401,2

2.8 Determinação da Profundidade de Endurecimento por Microdureza

A determinação da profundidade de endurecimento na nitretação foi realizada utilizando o critério NHT, "*Nitrierhärtetiefe*", previsto pela norma DIN 50.190 [57]. Este método prevê que a profundidade de endurecimento seja determinada através da determinação de perfis de microdureza. Para a determinação efetiva da profundidade NHT, utiliza-se a dureza do núcleo do substrato "DN", último ponto do perfil, como referência para o cálculo da dureza limite de nitretação "DL". O valor de "DL" é calculado por: $DL = DN + 50HV$.

A partir do valor de DL é determinada a profundidade NHT pelo intercepto com o perfil encontrado. A Figura 2.05 ilustra este procedimento. Neste trabalho, os perfis de microdureza foram construídos utilizando a planilha de cálculo MICROSOFT EXCEL®. Com isto determinou-se diretamente o valor de DN e DL e por meio de interpolação o valor da profundidade NHT.

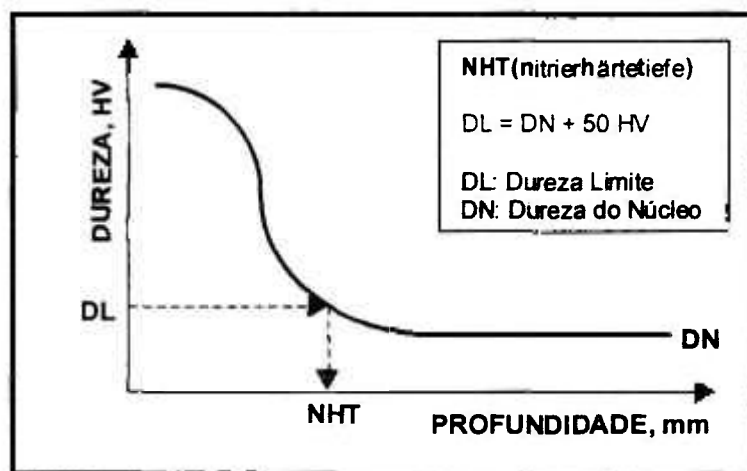


Figura 2.05 – Representação esquemática da determinação da profundidade de nitretação NHT de acordo com a Norma DIN [57].

2.9 Determinação do Coeficiente de Difusão do Nitrogênio

Com os dados de espessura de camada de compostos e de profundidade de nitretação foram realizados os estudos das características cinéticas de nitretação, utilizando a equação $x = \sqrt{D_N t}$, onde: "x" é a profundidade de nitretação, "D_N" é o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita e "t" é o tempo da etapa de nitretação [34].

O valor do coeficiente de difusão do nitrogênio foi determinado pela média dos coeficientes de difusão calculados para cada tempo de nitretação e por método analítico. Para a determinação analítica, considera-se que a cinética de nitretação obedece uma lei de crescimento parabólico [31]. Com isto, os resultados de espessura da camada de compostos e da profundidade de nitretação foram linearizados na forma $x^2 = f(t)$ e a análise estatística decorrente da linearização, realizada por Regressão Linear, fornece o coeficiente de difusão e o ajuste estatístico dos pontos experimentais.

2.10 Determinação da Energia de Ativação

A energia de ativação foi determinada utilizando os resultados da série de tratamentos isócronos, nas temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560°C. Para cada temperatura de tratamento foi determinado o coeficiente de difusão do nitrogênio pela equação $x = \sqrt{D_N t}$. Os resultados foram então tratados

considerando que o coeficiente de difusão varia com a temperatura de acordo com uma equação do tipo Arrhenius [31].

Após a linearização dos valores de coeficiente de difusão e de temperatura de nitretação na forma: $\ln D_N = f(1/T)$, os pontos experimentais foram ajustados por regressão linear. Pelo coeficiente angular da reta foi calculada a Energia de Ativação e pelo valor do intercepto foi determinada a constante da equação.

2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Seguindo recomendações [58], para a observação em MEV as amostras foram preparadas metalograficamente utilizando embutimento em baquelite condutor de eletricidade a base de cobre. Com isto, evitou-se a utilização do conjunto de baquelite com cola prata para o contato elétrico da amostra com o porta amostra. Como a observação foi realizada na superfície, em especial junto ao baquelite, a utilização baquelite não condutor pode prejudicar a qualidade da imagem nas regiões superficiais.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO 1450 VP, com sistema de microanálise química quantitativa por EDS. As observações foram realizadas em condição de elétrons retroespalhados. Na análise química de microregiões, foram realizadas medidas pontuais por EDS ao longo da superfície nitretada em intervalos de 10 μm . Como o equipamento não

foi previamente calibrado com padrões de composição, os valores de concentração em massa obtidos tem validade qualitativa ou semi-quantitativa.

2.12 Difração de Raios-X

Amostras nitretadas foram cortadas para adequação de dimensão com o porta amostra do difratômetro. As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios-X PHILLIPS, utilizando um intervalo de varredura 2θ entre 20 e 80° e entre 20 e 120°. Foi utilizada radiação Cu-K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. As condições de análise foram mantidas próximas para todas as amostras.

A partir dos espectros de difração obtidos foram determinadas as distâncias interplanares "d", em função dos ângulos referentes aos picos dos planos com interferência construtiva e do comprimento de onda característico da radiação utilizada, utilizando a lei de Bragg [59], pela equação $\lambda = 2 d \sin\theta$.

Os planos (h k l) referentes a cada pico de difração foram indexados utilizando-se como referência os cartões do JCPDS – "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" [60] das fases identificadas. Após a indexação foram calculados os parâmetros de rede das estruturas cristalinas de cada fase [59].

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização do Material de Partida

A composição química do material recebido é apresentada na Tabela 3.01. Verifica-se que o material estudado apresenta diferenças com relação a composição química nominal especificada pela Norma ASTM para o aço AISI 420 regular. Este aço em particular, foi desenvolvido especialmente para o setor de moldes para injeção de polímeros. Para isto, foi adicionado o elemento vanádio como agente endurecedor no revenimento. O teor de enxofre, obtido por refusão em ESR (*electroslag remelting*) também é objetivado com teor mínimo para otimizar a propriedade de polimento dos moldes.

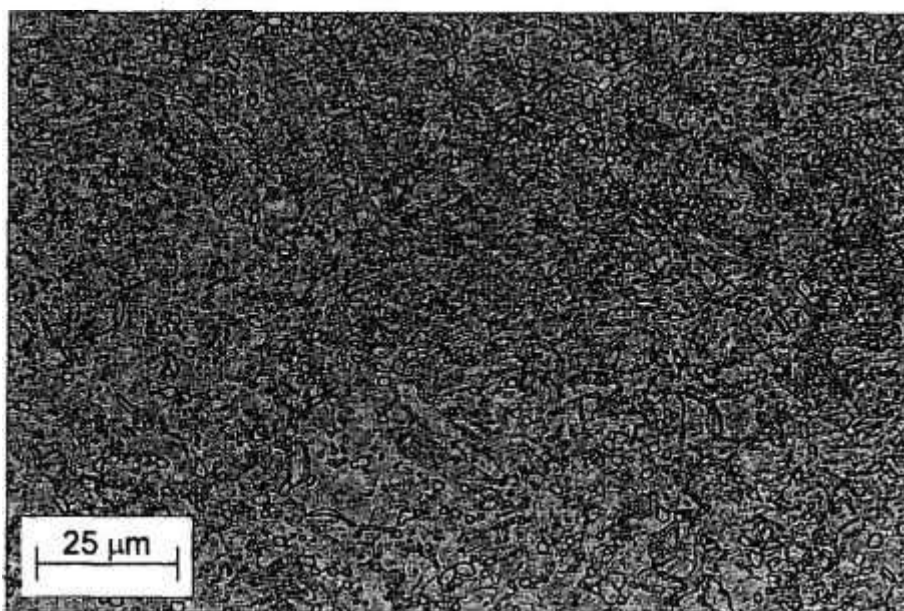
Tabela 3.01 – Composição química do Aço Inoxidável Martensítico

Tipo AISI 420. (% em massa)

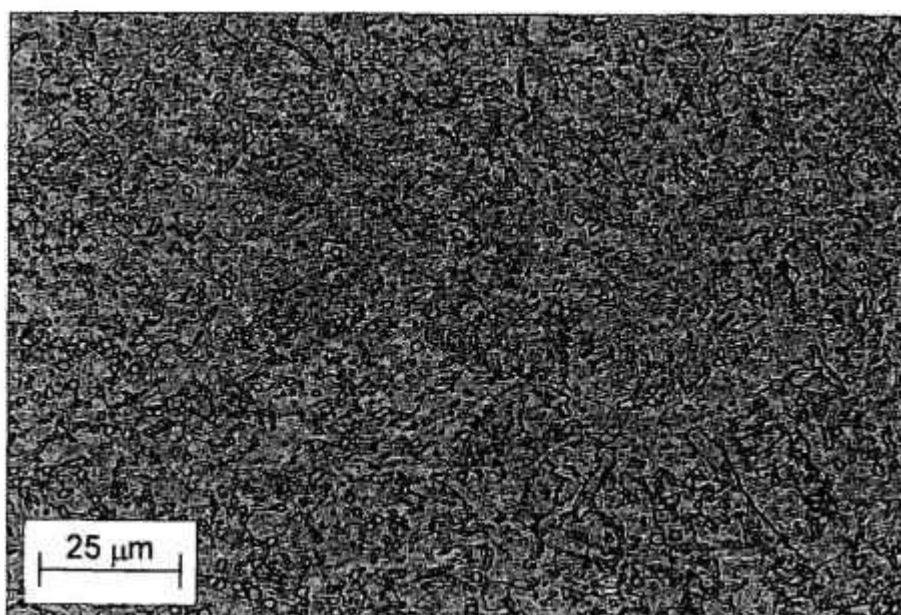
	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	N	P	S
	0,40	0,50	0,95	13,5	0,21	0,27	0,0350	0,027	0,001
ASTM	0,15 mín.	1,00 máx.	1,00 máx.	12,0 14,0	—	—	—	0,040 máx.	0,030 máx.

A microestrutura da barra, recebida no estado recozido, é apresentada na Figura 3.01. Observa-se que a microestrutura é constituída de uma matriz ferrítica com uma dispersão de carbonetos esferoidizados tipo $M_{23}C_6$. Com menor

aumento é possível observar bandas tênues de microsegregação alinhadas na direção da conformação a quente. Com maior aumento observa-se claramente a distribuição de carbonetos e a sua homogeneidade, mesmo nas regiões microsegregadas. A dureza média medida no material é de 200 HB.



Longitudinal



Transversal

Figura 3.01 – Microestrutura do aço Tipo 420 no estado recozido.

Meio-Raio. Longitudinal. Reagente de Vilella.

O espectro de difração de Raios-X obtido no material recozido é mostrado na Figura 3.02. A indexação dos picos com interferência construtiva é mostrada na Tabela 3.02. Neste espectro de DRX observa-se apenas os picos com maior intensidade de interferência construtiva referentes à fase alfa, ferrita. Picos referentes aos carbonetos não são observados. O parâmetro de reticulado da ferrita calculado pela média obtida para cada pico, como mostrado pela Tabela 3.03, é de 2,869 Å com desvio padrão de 0,002.

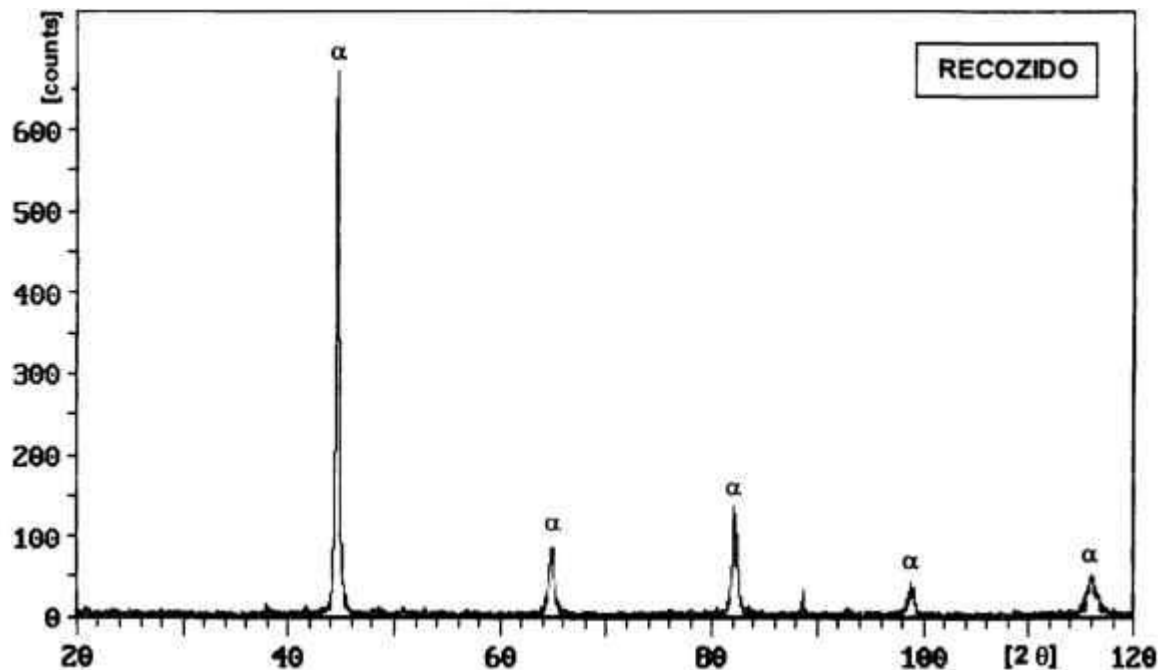


Figura 3.02 – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado recozido.

Tabela 3.02 – Análise do espectro de DRX no estado recozido, com relação ao Fe-alfa puro [61].

Difração de Raios X			Identificação de Fases	
2 θ	d (Å)	I (%)	d (Å)	(h k l)
44,683	2,026	100	2,0268	(1 1 0)
64,903	1,436	12,3	1,4332	(2 0 0)
82,202	1,172	15,8	1,1702	(2 1 1)
98,819	1,014	4,2	1,0134	(2 2 0)
116,347	0,907	6,3	0,9064	(3 1 0)

Tabela 3.03 – Determinação do parâmetro de reticulado da ferrita.

d (Å)	h	k	l	a (Å)
2,026	1	1	0	2,865
1,436	2	0	0	2,872
1,172	2	1	1	2,870
1,014	2	2	0	2,865
0,907	3	1	0	2,867
Média =				2,869
Desvio Padrão =				0,002

No espectro de DRX mostrado na Figura 3.02 observa-se a presença de picos de baixa intensidade, menores do que 100 contagens. Uma ampliação deste espectro de DRX, para intensidade entre 0 e 30 contagens, mostra a presença nítida de picos de baixa intensidade, conforme mostrado na Figura 3.03. Estes picos podem ser indexados como sendo referentes a interferências construtivas do carboneto tipo $M_{23}C_6$, dispersos na matriz ferrítica.

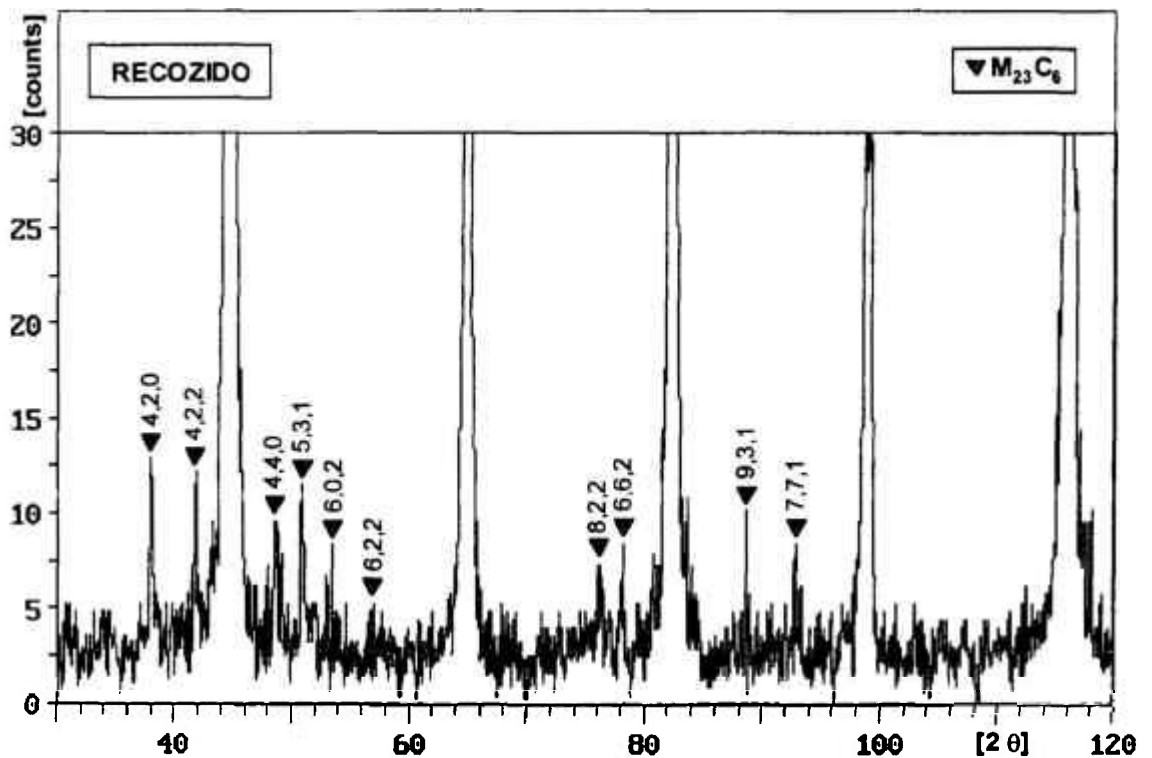


Figura 3.03 – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado recozido.

Ampliação do espectro apresentado na Figura 3.02.

A análise destes picos é apresentada na Tabela 3.04. O parâmetro de rede para o carboneto $M_{23}C_6$, calculado pela média aritmética dos valores encontrados para cada pico com interferência construtiva, Tabela 3.05, é igual a 10,632 Å, com desvio padrão de 0,08.

Tabela 3.04 – Análise do espectro de DRX no estado recozido, com relação ao carboneto Cr_{23}C_6 [62].

Difração de Raios X		Identificação de Fases	
2θ	d (Å)	d (Å)	(h k l)
37,875	2,3735384	2,3830	4 2 0
41,801	2,1592384	2,1761	4 2 2
48,630	1,870782	1,8840	4 4 0
50,849	1,794227	1,8016	5 3 1
53,410	1,7140748	1,6857	6 2 0
56,995	1,6144771	1,6066	6 2 2
75,945	1,2519438	1,2560	8 2 2
78,165	1,2218475	1,2227	6 6 2
88,549	1,1034288	1,1174	9 3 1
92,847	1,0632826	1,0712	7 7 1

Tabela 3.05 – Determinação do parâmetro de reticulado do carboneto $M_{23}C_6$.

d (Å)	h	k	l	a (Å)
2,3735	4	2	0	10,615
2,1592	4	2	2	10,578
1,8707	4	4	0	10,583
1,7942	5	3	1	10,615
1,7140	6	2	0	10,841
1,6144	6	2	2	10,709
1,2519	8	2	2	10,623
1,2218	6	6	2	10,652
1,1034	9	9	1	10,526
1,0632	7	7	1	10,579
				Média = 10,632
				Desvio Padrão = 000,08

3.1.1 Resposta ao Tratamento Térmico

Considerando que o aço inoxidável AISI 420 sempre é utilizado no estado beneficiado, temperado e revenido, antes dos tratamentos de nitretação foi avaliada a resposta ao tratamento térmico do aço. A determinação da curva de revenimento do aço AISI 420, após têmpera em óleo a partir da temperatura de austenitização de 1025°C por 30 minutos, é mostrada na Figura 3.04. Os valores de dureza obtidos em cada tratamento são apresentados na Tabela 3.06.

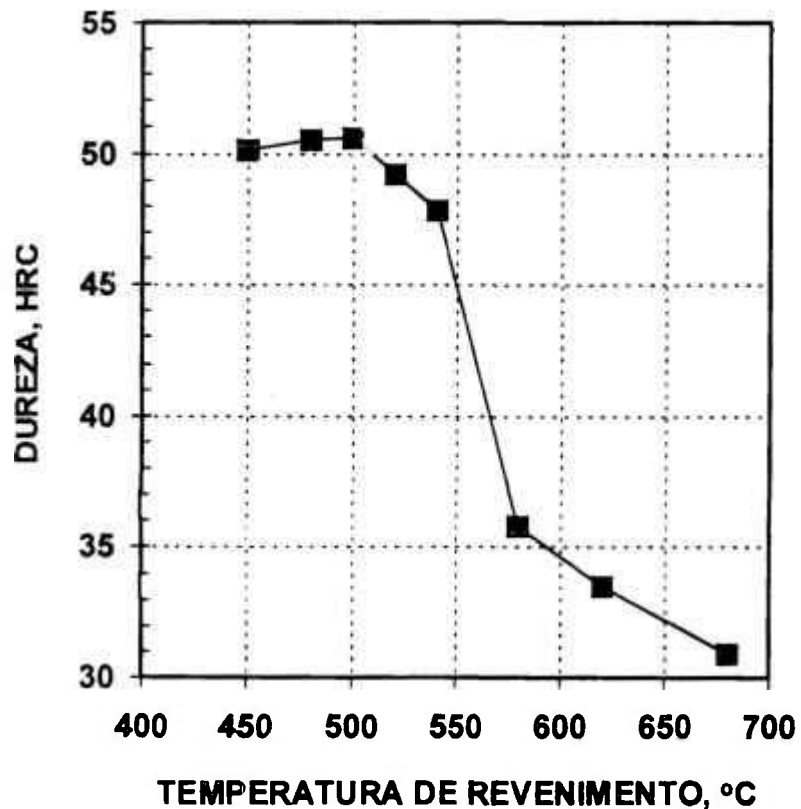


Figura 3.04 – Curva de revenimento do aço AISI 420 após têmpera em óleo a partir de 1025°C. Revenimentos duplos de duas horas cada.

Tabela 3.06 – Resposta ao tratamento térmico de têmpera e revenimento.

TEMPERADO (HRC) = $52,0 \pm 0,3$	
REVENIDO	
TEMPERATURA (°C)	DUREZA (HRC)
450	$50,1 \pm 0,3$
480	$50,5 \pm 0,5$
500	$50,6 \pm 0,2$
520	$49,2 \pm 0,2$
540	$47,8 \pm 0,2$
580	$35,8 \pm 0,2$
620	$33,5 \pm 0,3$
680	$30,9 \pm 0,2$

Verifica-se que a dureza após revenimento a 450°C é inferior a dureza após a têmpera. A partir desta temperatura, a dureza aumenta atingindo seu valor máximo em torno de 500°C, correspondendo ao endurecimento secundário. Após o endurecimento secundário a dureza diminui rapidamente com a elevação da temperatura pelo efeito do super-revenimento.

Os tratamentos térmicos a serem utilizados no condicionamento do substrato das amostras destinadas aos tratamentos de Nitretação por Plasma foram definidos a partir da curva de revenimento como sendo:

- 1) Têmpera em óleo a partir de austenitização a 1025°C por 30 minutos, seguida de revenimentos duplos de duas horas cada a 520°C. A faixa de dureza objetivada foi fixada entre 48-50 HRC.
- 2) Têmpera em óleo a partir de austenitização a 1025°C por 30 minutos, seguida de revenimentos duplos de duas horas cada a 580°C. A faixa de dureza objetivada foi fixada entre 34-38 HRC.

Na condição temperada a microestrutura é composta de matriz martensítica com uma dispersão de carbonetos não dissolvidos. A morfologia da martensita é mista entre martensita do tipo escorregada e do tipo maclada, Figura 3.05.

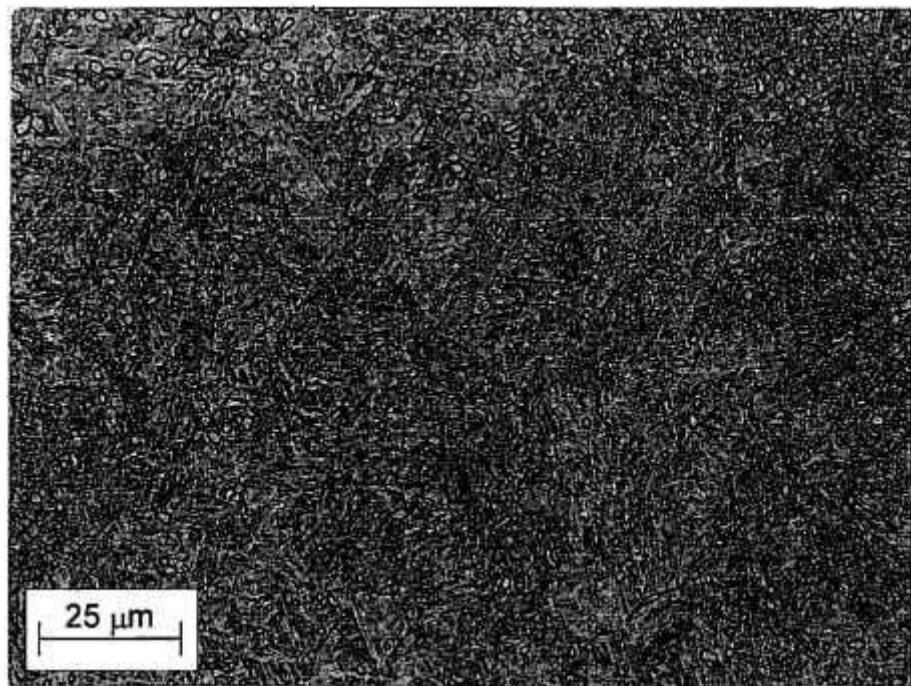


Figura 3.05 – Microestrutura na condição temperada em óleo a partir de 1025°C.
Longitudinal. Reagente de Vilella.

As microestruturas nas duas condições de tempera e revenimento são mostradas na Figura 3.06. Nesta condição, a microestrutura é composta de martensita revenida e carbonetos não dissolvidos durante a austenitização.

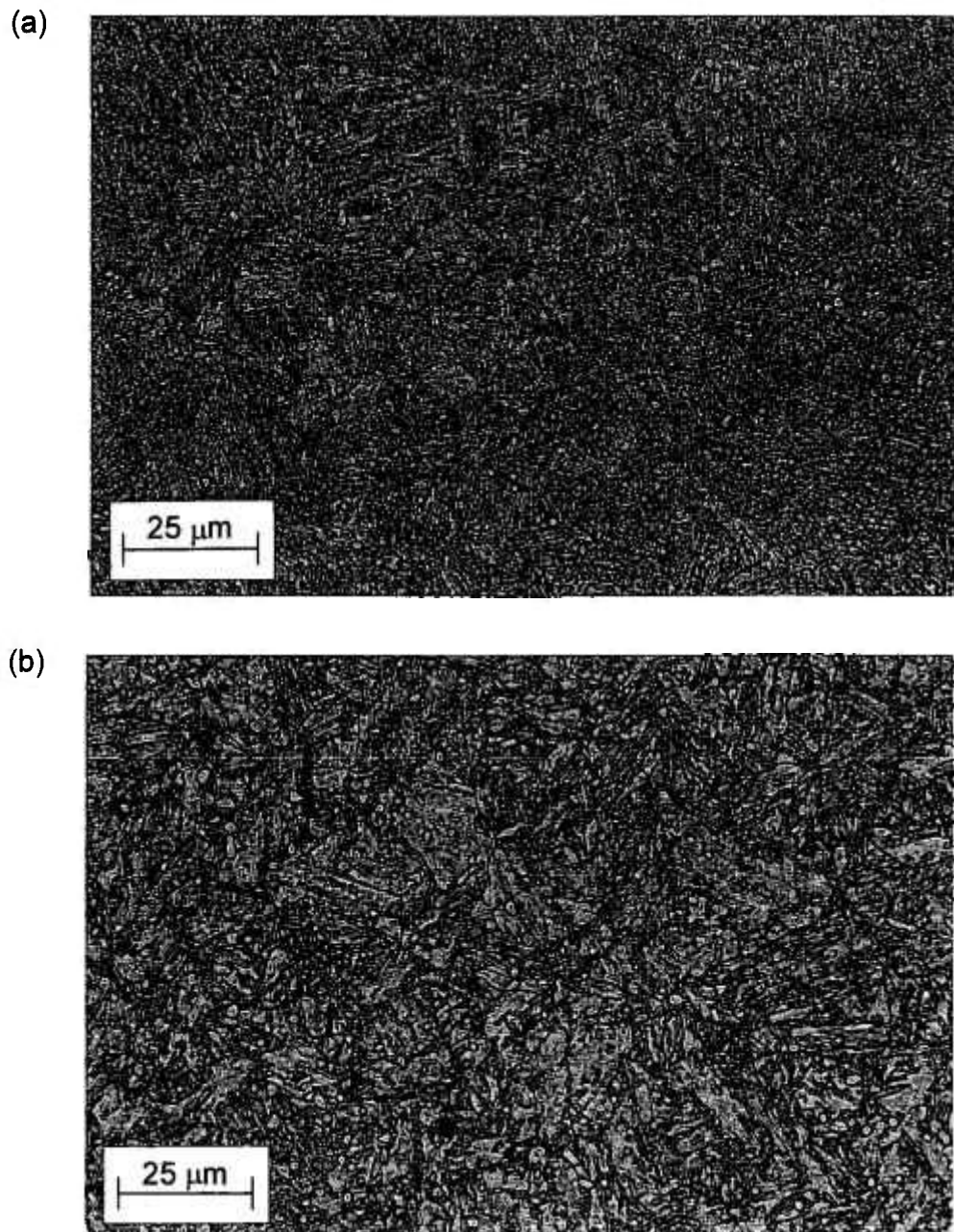


Figura 3.06 – Microestrutura do aço Tipo 420 no estado temperado a partir de 1025°C e revenido a 520°C (a) e a 580°C (b). Meio-Raio. Longitudinal. Reagente de Vilella.

O espectro de DRX obtido na amostra temperada e revenida para dureza de 36 HRC é mostrado na Figura 3.07. Da mesma forma que na amostra recozida, neste espectro observa-se apenas os picos referentes à martensita revenida. Com a ampliação do espectro para intensidade entre 0 e 30 contagens os picos referentes aos carbonetos são observados, Figura 3.08.

A Figura 3.09 compara os espectros de DRX nos estados recozido e temperado e revenido. Observa-se que a amostra temperada e revenida apresenta um leve deslocamento dos picos para a esquerda e um alargamento dos picos, em função do estado de tensões da martensita revenida.

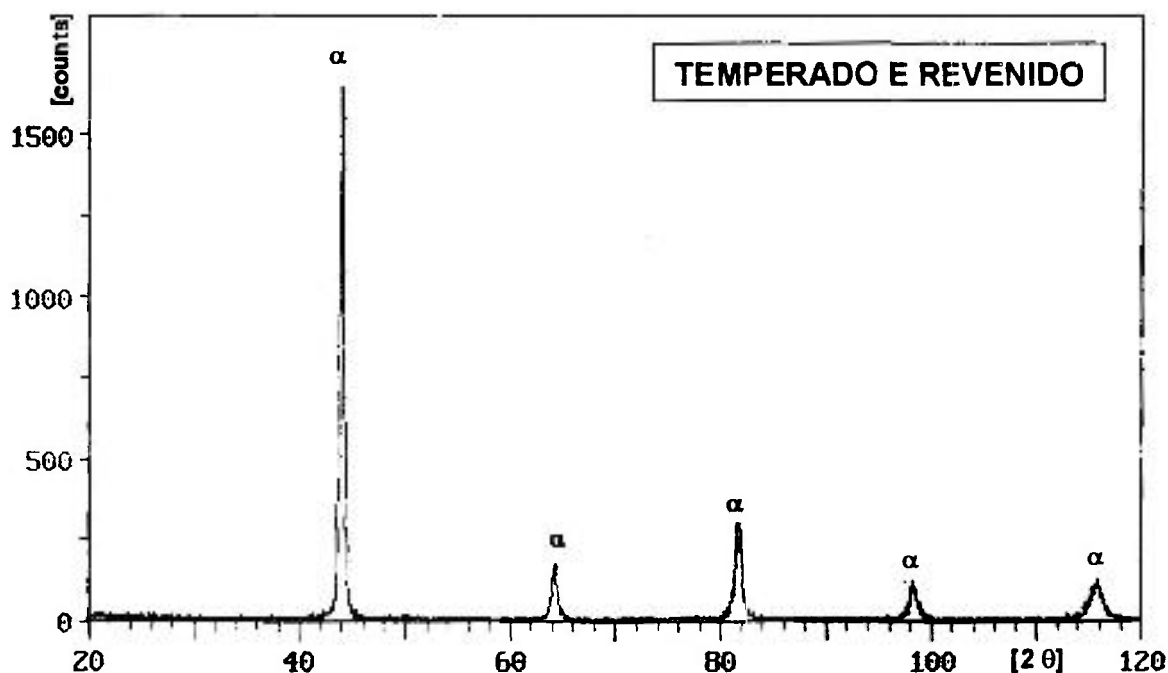


Figura 3.07 – Espectro de DRX obtido no aço AISI 420 no estado temperado e revenido para uma dureza de 36 HRC.

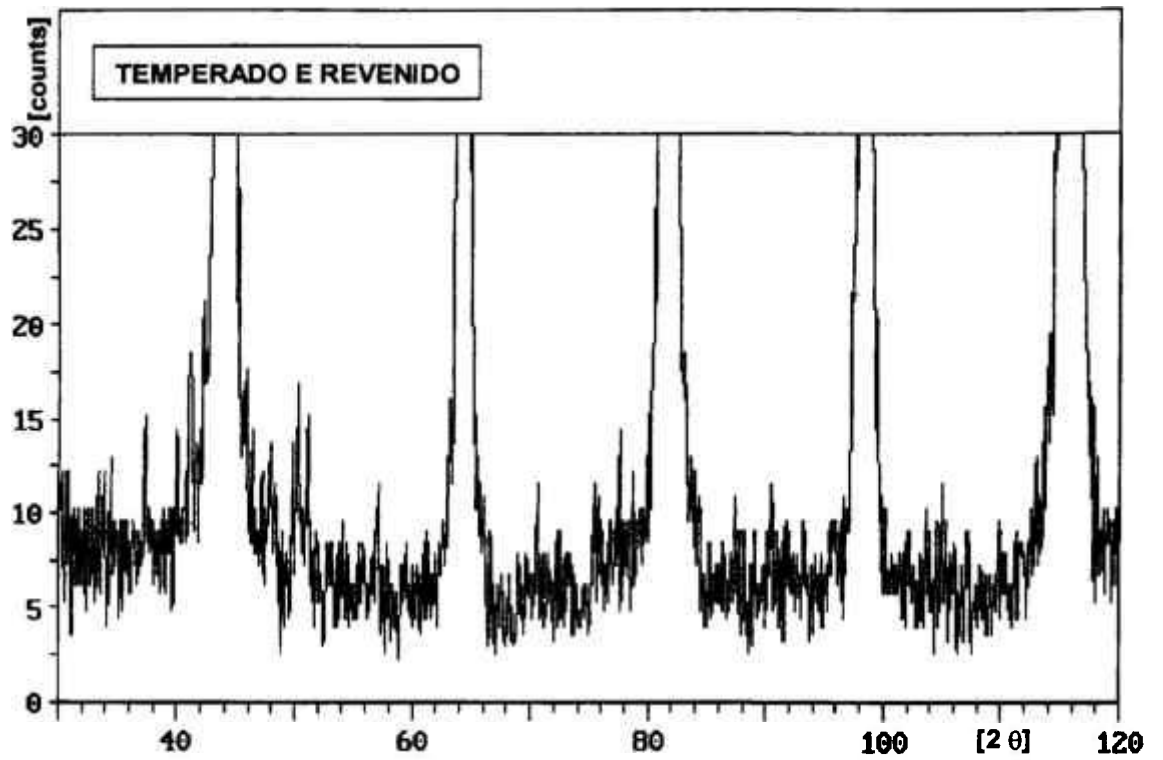


Figura 3.08 – Ampliação do espectro de DRX da Figura 3.07.

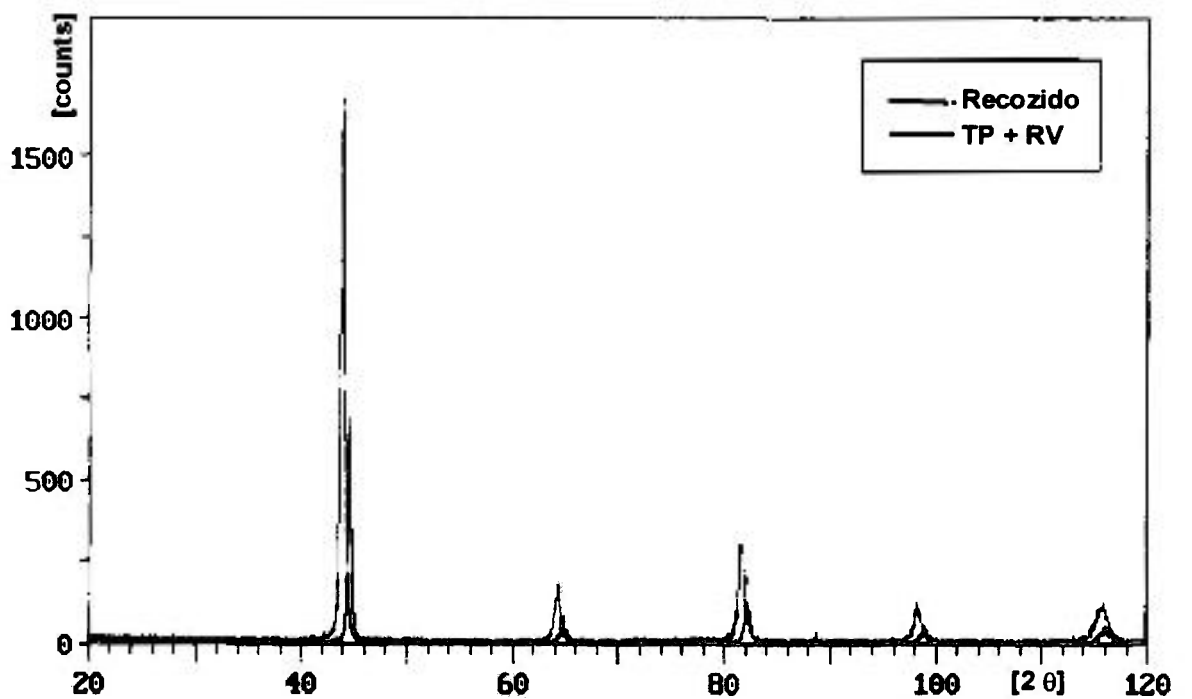


Figura 3.09 – Comparação entre os espectros de DRX obtidos no aço AISI 420 no estado recozido e temperado e revenido.

3.2 Nitretação por Plasma pela Série 1 - Isotérmica

3.2.1 Morfologia da Superfície Nitretada

As microestruturas formadas na superfície do aço AISI 420 após o tratamento de nitretação por plasma a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1, por diferentes tempos são mostradas nas Figuras 3.10 a 3.14. Observa-se que a superfície nitretada é formada pela camada de compostos e pela zona de difusão. A camada de compostos, de tonalidade mais clara que se localiza na região mais externa da amostra, em contato direto com a atmosfera nitretante. A zona de difusão, região escurecida após ataque com Nital 4%, é formada em seguida à camada de compostos crescendo em direção ao núcleo do substrato.

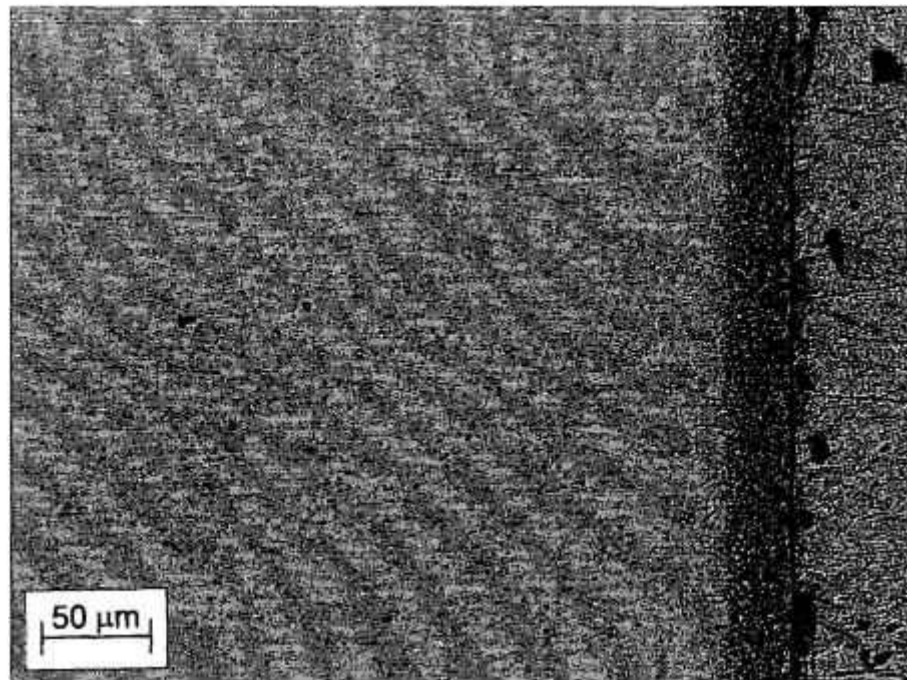
Verifica-se que a camada de compostos já é formada a partir de uma hora de nitretação, Figura 3.10 (b). A camada de compostos cresce com o tempo de nitretação. Para tempos maiores verifica-se que a camada de compostos apresenta ramificações na zona de difusão, preferencialmente ao longo dos contornos de grão.

Para tempos curtos de tratamento, 1,0 e 4,0 horas, observa-se que a formação da zona de difusão ocorre sem a precipitação de nitretos intergranulares. A partir de 8,0 horas de nitretação inicia-se a precipitação de nitretos nos contornos de grão, e regiões próximas da camada de compostos. Para os tempos de 12 e 16 horas de nitretação os nitretos de contornos de grão se estendem por toda a profundidade da zona de difusão.

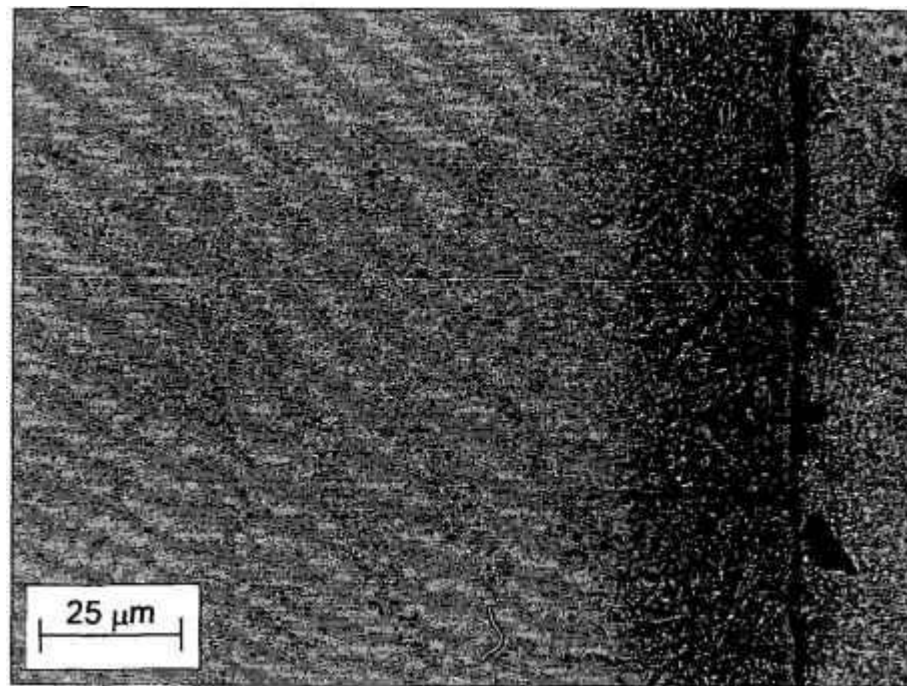
Nestes tratamentos observa-se que a zona de difusão apresenta uma interface com o substrato muito definida e plana. Após a região escura, mais definida da zona de difusão, observa-se uma região mais clara de menor espessura.

A Figura 3.15 mostra em detalhe a zona de difusão da amostra nitretada por 16 horas. Observa-se que a menos dos nitretos formados em contornos de grão, outros nitretos não são observados por Microscopia Óptica, mas sua presença é traduzida pelo efeito endurecedor e pela possibilidade de ataque desta região com Nital 4%. Observa-se que os carbonetos mais grosseiros, não dissolvidos na austenitização para a tempera, ainda são observados na zona de difusão. A interface plana da zona de difusão e a região mais clara que se segue são claramente observadas.

A profundidade da zona de difusão aumenta com o aumento do tempo de nitretação. Medidas da profundidade da zona de difusão, realizadas por metalografia quantitativa em analisador de imagens, são apresentadas na Tabela 3.07.



(a)



(b)

Figura 3.10 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 1 hora em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

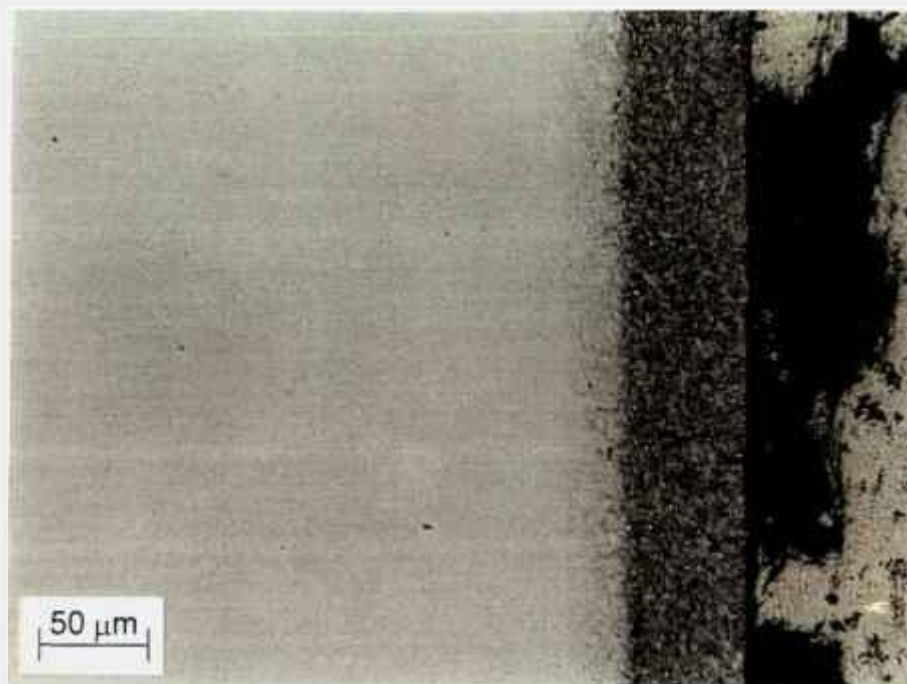


Figura 3.11 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 4 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

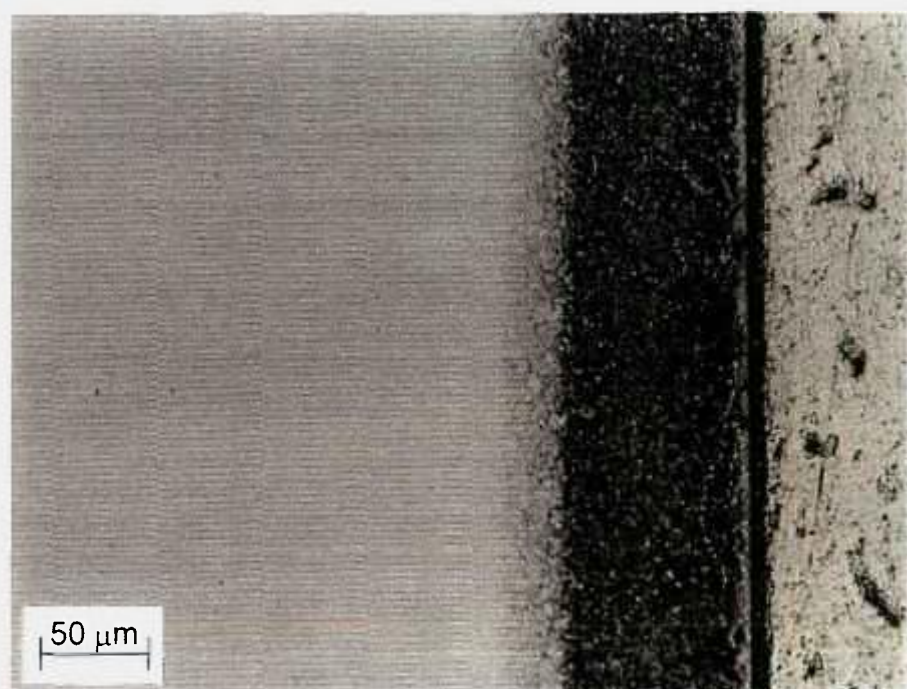


Figura 3.12 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 8 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

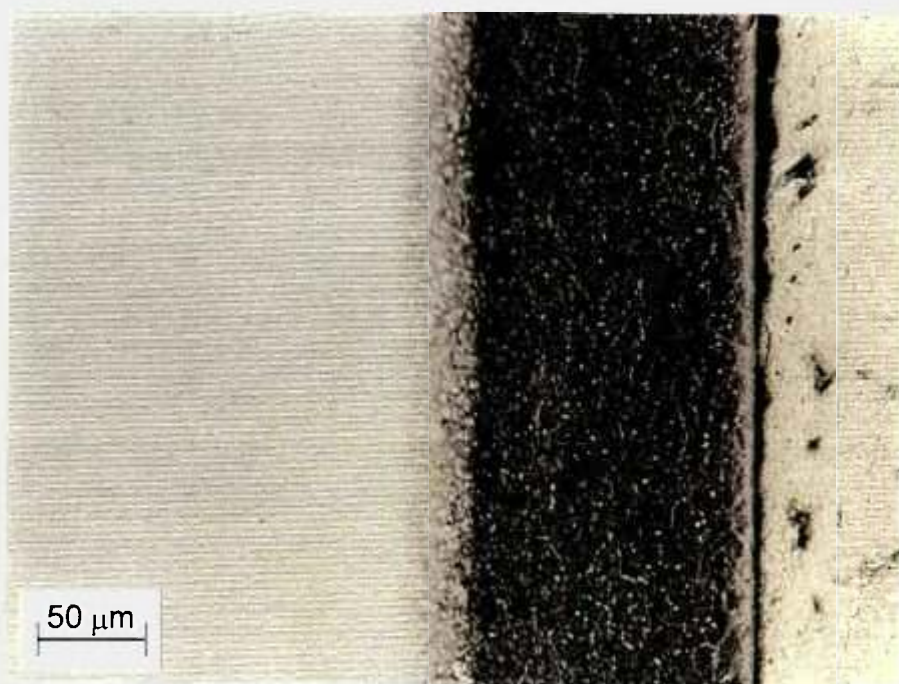


Figura 3.13 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 12 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

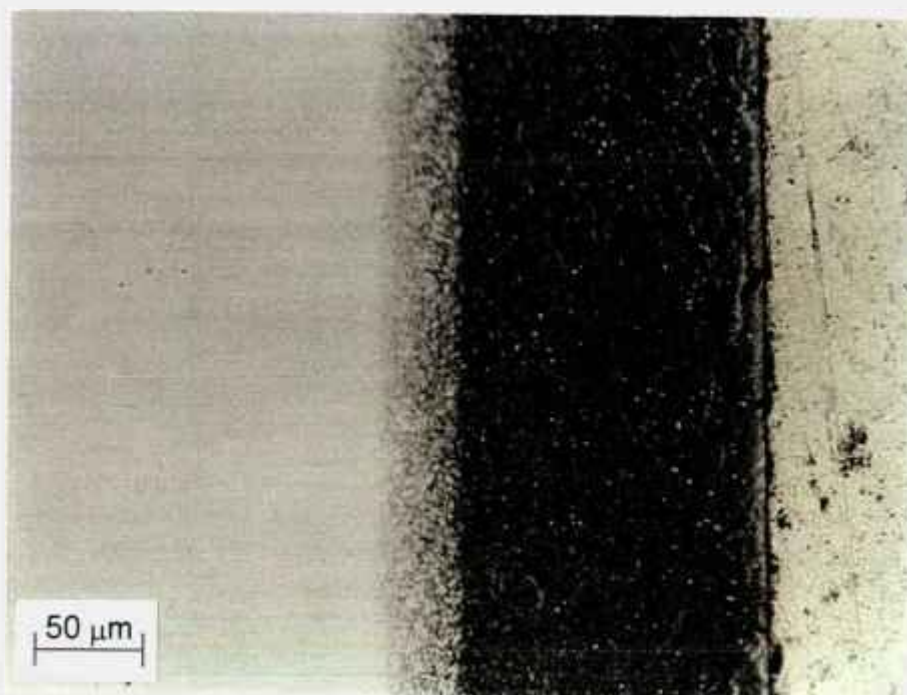


Figura 3.14 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado a 520°C por 16 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

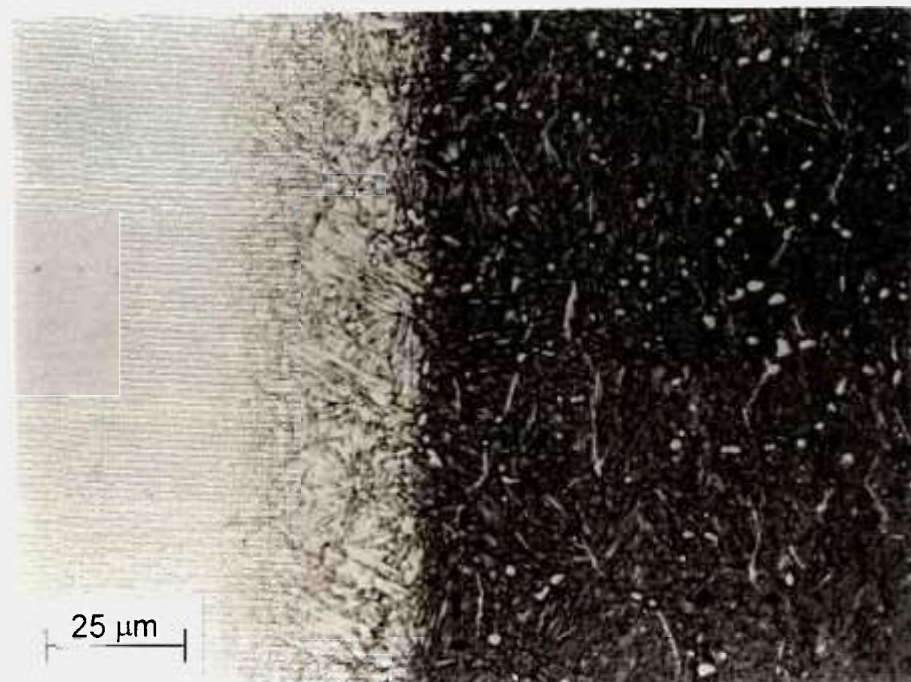


Figura 3.15 – Detalhe da zona de difusão formada no aço AISI 420 nitretado a 520°C por 16 horas em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

Tabela 3.07 – Variação da profundidade da zona de difusão em função do tempo de nitretação por plasma a 520°C em mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

Tempo, h	1,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Profundidade, μm	25,8 ± 2,8	76,6 ± 1,1	114,0 ± 1,9	152,3 ± 1,7	166,2 ± 2,3

No crescimento da zona de difusão, conforme mostrado na Figura 3.16, verifica-se que a profundidade da zona de difusão aumenta com o aumento do tempo de nitretação, com um comportamento tipicamente parabólico.

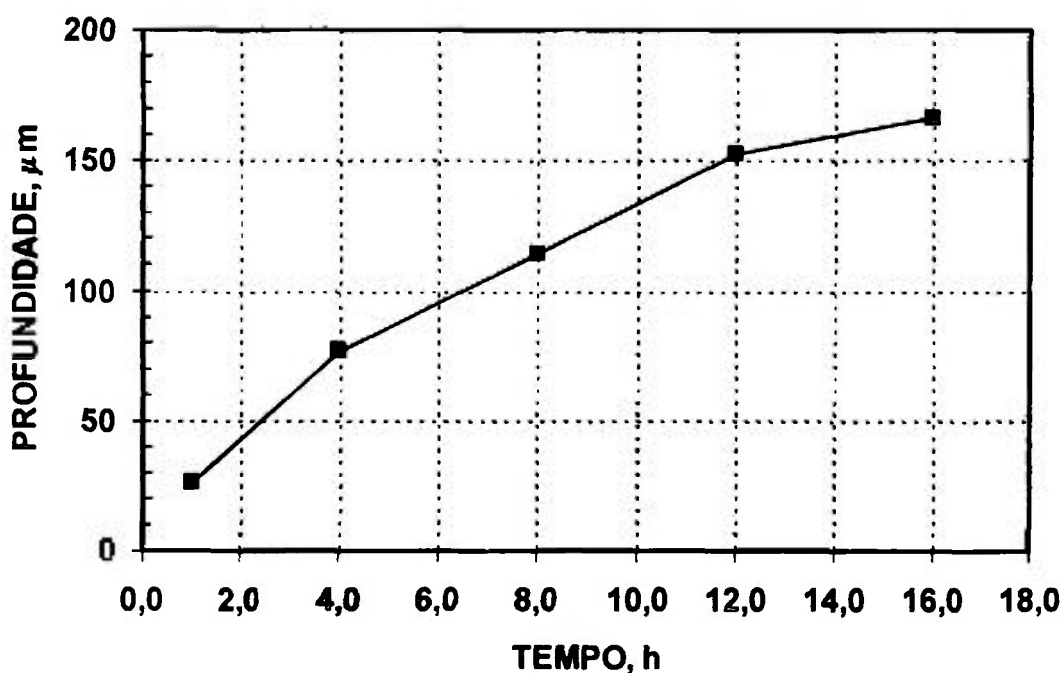


Figura 3.16 – Curva de crescimento da zona de difusão após nitretação por plasma a 520°C e mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

3.2.2 Características de Endurecimento da Superfície Nitretada

Os valores das medidas de microdureza realizadas nas amostras para a determinação do endurecimento ao longo da profundidade da zona de difusão são apresentadas na Tabela 3.08. Os perfis de dureza obtidos nos diferentes tempos de nitretação, construídos de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.08, são apresentados na seqüência de Figuras 3.17 a 3.19.

Na Figura 3.20, observa-se o conjunto das curvas obtidas nos diferentes tempos de nitretação a 520°C, onde observa-se um comportamento anormal da dureza máxima e da profundidade de endurecimento, em tempos crescentes de nitretação.

Verifica-se que com o aumento do tempo de nitretação de 1,0 para 4,0 horas ocorre uma elevação sensível da dureza máxima, neste trabalho considerada como a dureza correspondente à medida referente a 0,02 mm de profundidade, Figura 3.20. Simultaneamente, o perfil de 4 horas sofre um deslocamento para a direita, denotando uma maior profundidade de endurecimento com o aumento do tempo.

Para tempos de nitretação superiores a 4,0 horas, entretanto, verifica-se que os valores da dureza máxima diminuem com o aumento do tempo de nitretação. Apesar disto, para os tempos de 8,0 e 12,0 horas, Figura 3.20, os perfis de dureza continuam sofrendo um deslocamento para a direita, evidenciando a difusão crescente de nitrogênio com o aumento do tempo nas temperaturas de nitretação.

No tratamento realizado por 16,0 horas a dureza máxima sofre uma queda adicional e o perfil de microdureza sofre um deslocamento para a esquerda com relação ao de 12 horas, Figura 3.20.

Tabela 3.08 - Resultados de microdureza HV0,1 na superfície nitretada.

Nitretação a 520°C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1.

DISTÂNCIA (mm)	TEMPO DE NITRETAÇÃO (h)				
	1,0	4,0	8,0	12,0	16,0
0,02	777,0	1354,0	1236,0	1180,0	1123,5
0,05	609,5	1298,0	1196,0	1033,0	967,0
0,07	551,0	748,0	1106,0	1018,0	888,0
0,10	539,0	466,0	459,0	953,0	882,0
0,15	500,5	466,0	394,0	459,0	459,5
0,20	490,5	461,5	390,0	376,0	366,5
0,25	488,0	464,0	386,0	366,0	358,5
0,30	488,0	464,0	385,0	361,0	358,5
0,35	483,0	464,0	376,0	358,0	352,5
0,40	480,0	464,0	368,0	357,0	351,0
0,45	478,0	N.D.	370,0	351,0	351,0
0,50	N.D.	N.D.	370,0	346,0	349,5
0,55	N.D.	N.D.	368,0	343,0	N.D.
0,60	N.D.	N.D.	368,0	342,0	N.D.
0,80	475,5	464,0	368,0	342,0	349,5

N.D. = Não Determinada

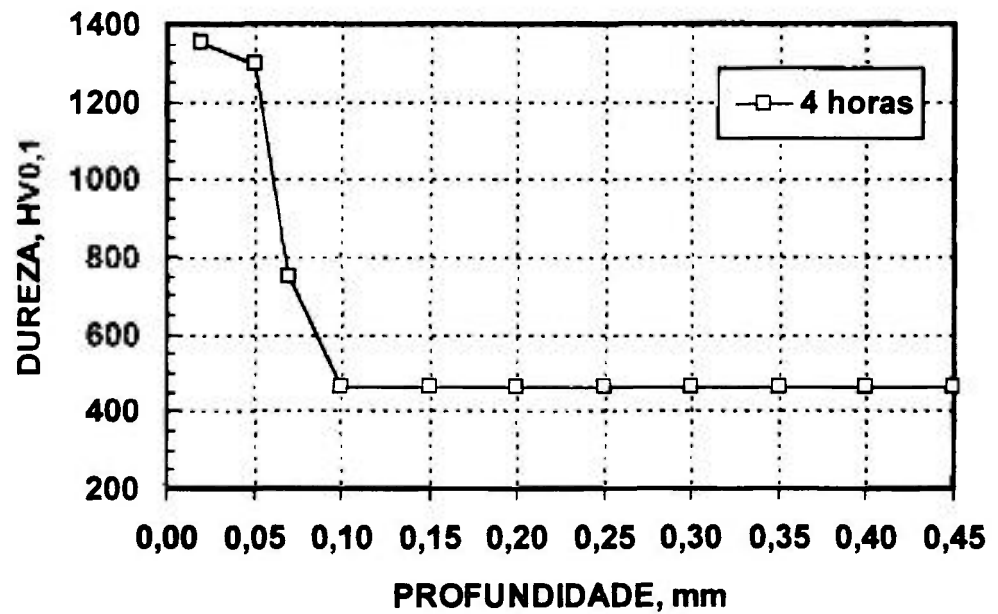
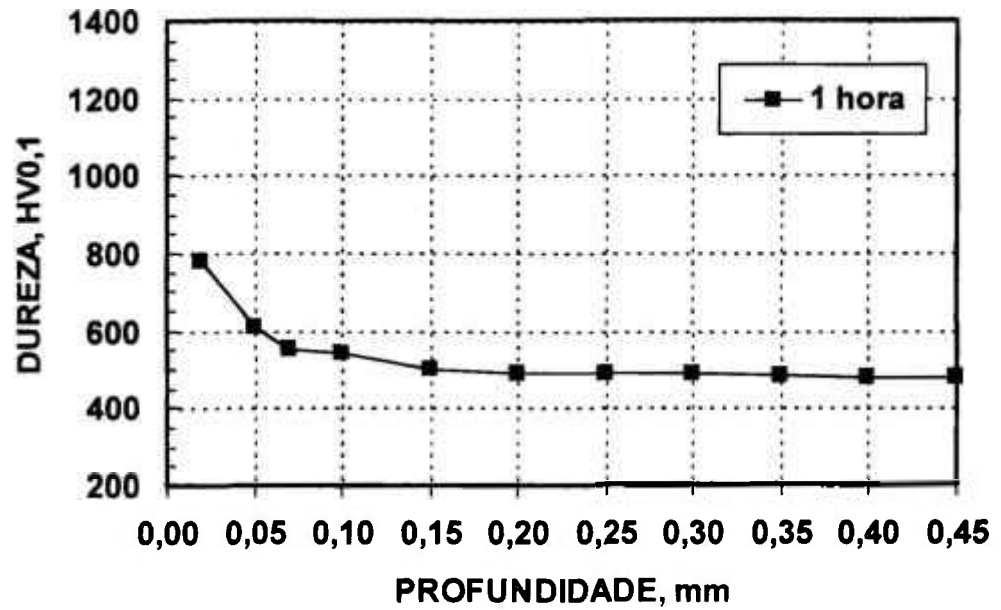


Figura 3.17 – Perfis de microdureza para os tempos de 1,0 e 4,0 horas.
Etapa de nitretação: 520°C / N₂:H₂ = 3:1.

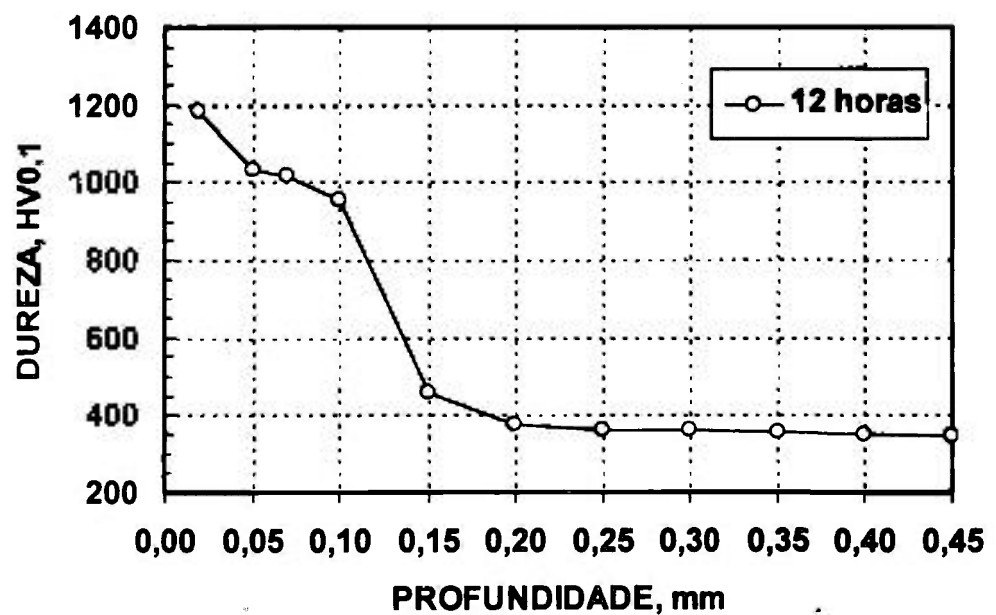
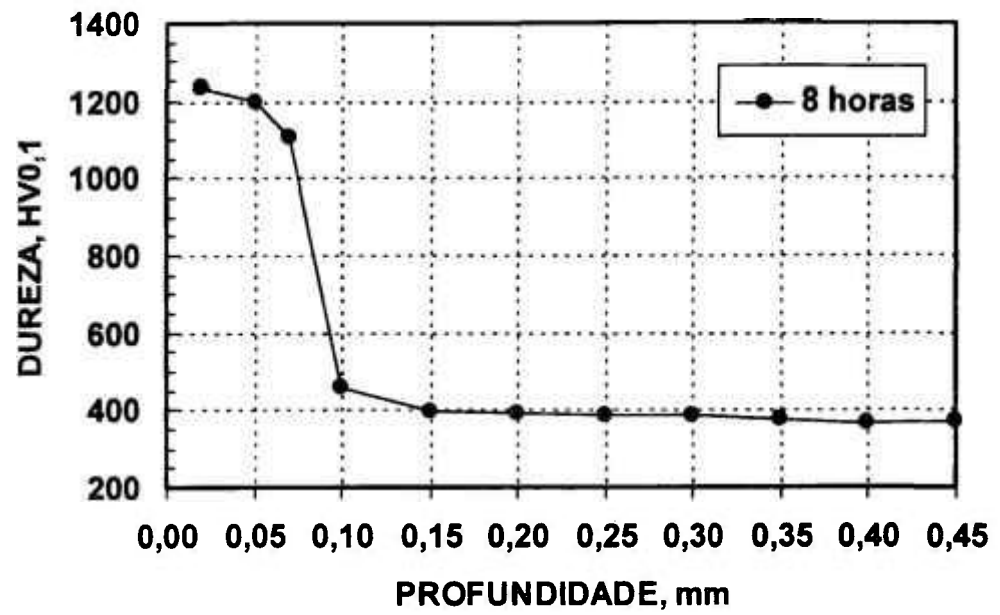


Figura 3.18 – Perfis de microdureza para os tempos de 8,0 e 12,0 horas.

Etapa de nitretação: 520°C / N₂:H₂ = 3:1.

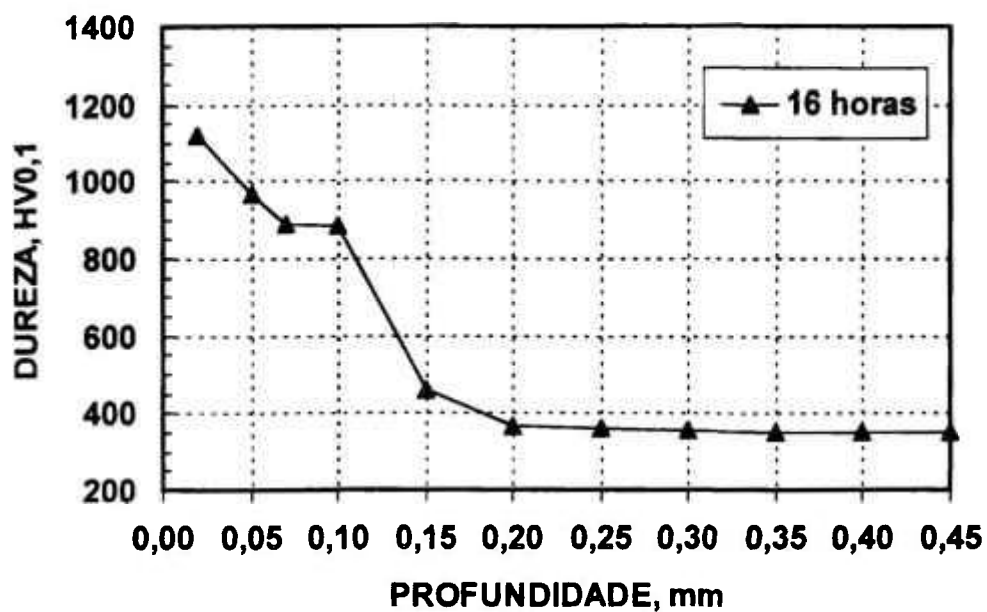


Figura 3.19 – Perfis de microdureza para o tempo de 16,0 horas.
 Etapa de nitreção: 520° C / N₂:H₂ = 3:1.

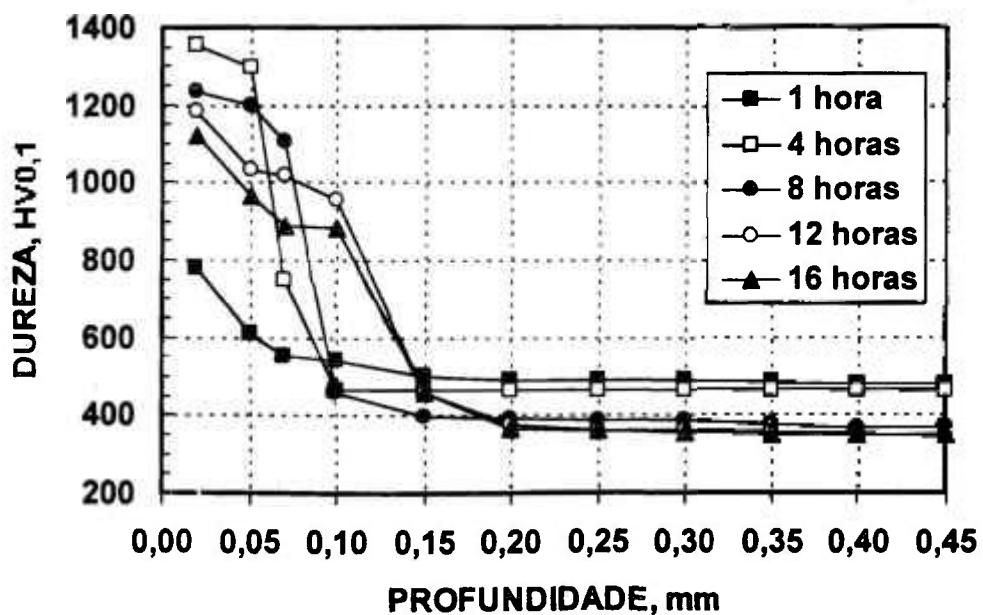


Figura 3.20 – Conjunto dos perfis de microdureza para todos os tempos testados. Etapa de nitreção: 520° C / N₂:H₂ = 3:1.

A variação da dureza máxima na superfície nitretada e da dureza do substrato com o tempo de nitretação, para o substrato revenido e nitretado a 520°C, são apresentadas na Figura 3.21 e na Tabela 3.09. Verifica-se que a dureza do substrato diminui sensivelmente com o aumento do tempo de nitretação a partir de 4,0 horas de tratamento, o que coincide com a queda da dureza máxima da superfície.

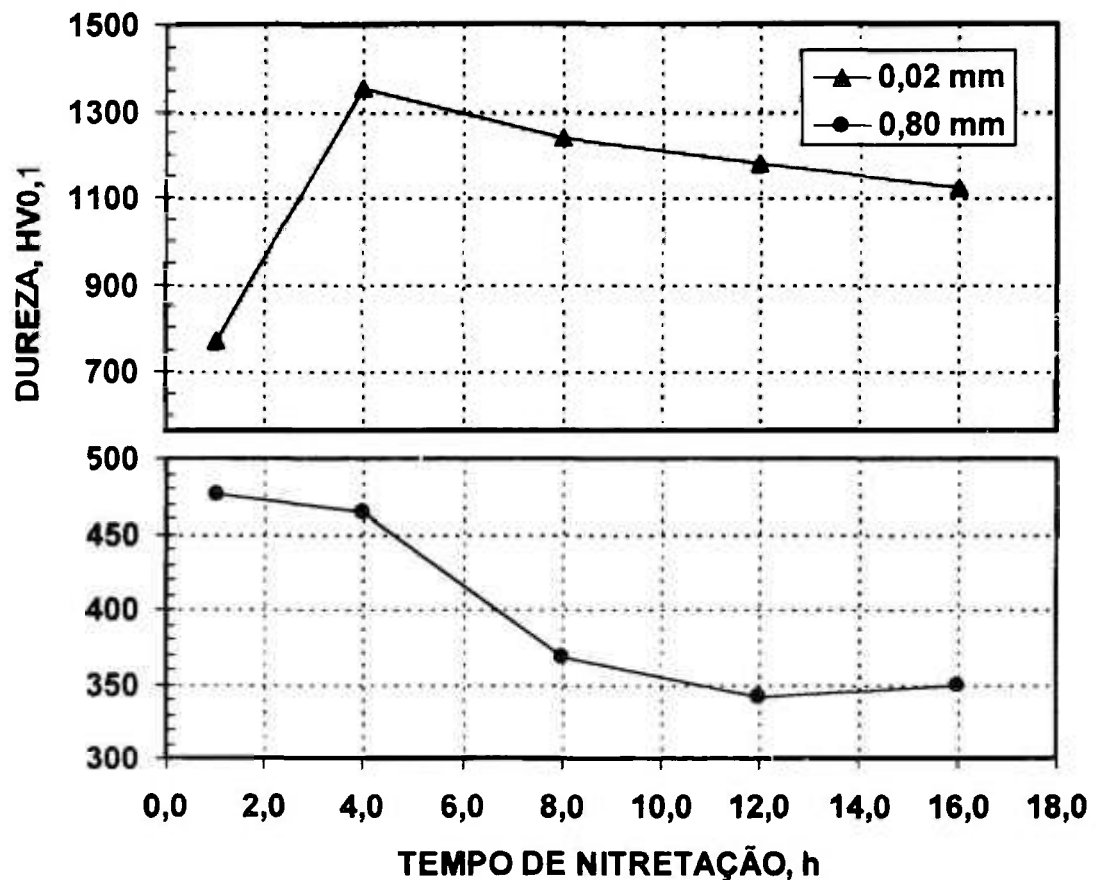


Figura 3.21 – Variação da dureza máxima na superfície nitretada e da dureza do substrato com o tempo de nitretação na temperatura de 520°C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1.

Tabela 3.09 - Resultados médios de microdureza HV0,1 na superfície nitretada e no substrato em função do tempo na etapa de nitretação a 520°C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1.

DISTÂNCIA (mm)	TEMPO DE NITRETAÇÃO (h)				
	1,0	4,0	8,0	12,0	16,0
0,02	777,0	1354,0	1236,0	1180,0	1123,5
0,80	475,5	464,0	368,0	342,0	349,5

3.2.3 Cinética da Nitretação por Plasma

3.2.3.1 Cálculo do Coeficiente de Difusão do Nitrogênio

Os cálculos do coeficiente de difusão foram realizados considerando um crescimento do tipo descrito pela equação $x = \sqrt{D_N t}$. Com isto, o coeficiente de difusão do nitrogênio foi calculado para cada ponto experimental, a partir dos quais determinou-se o coeficiente de difusão médio. Os valores de profundidade utilizados nos cálculos foram aqueles determinados metalograficamente. Os resultados apresentados na Tabela 3.10 mostram que existe uma boa concordância entre os valores obtidos para cada ponto, principalmente para tempos superiores a 4 horas de nitretação.

Tabela 3.10 – Cálculo do coeficiente de difusão médio e da profundidade de nitretação recalculada para a nitretação a 520°C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1.

Tempo de Nitretação (horas)	Profundidade de Nitretação Experimental (μm)	Coeficiente de Difusão - D _N (m ² s ⁻¹)	Profundidade de Nitretação Calculada (μm)
1,0	25,83	1,853 x 10 ⁻¹³	38,52
4,0	76,57	4,071 x 10 ⁻¹³	77,04
8,0	114,05	4,516 x 10 ⁻¹³	108,95
12,0	152,32	5,371 x 10 ⁻¹³	133,44
16,0	166,24	4,798 x 10 ⁻¹³	154,09
D_N médio = 4,122 x 10⁻¹³ m²s⁻¹			

A Figura 3.22 apresenta as curvas de crescimento da zona de difusão nos tratamentos isotérmicos a 520°C para todos os tempos avaliados. Verifica-se que existe uma boa concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e a curva construída a partir do coeficiente de difusão médio do nitrogênio.

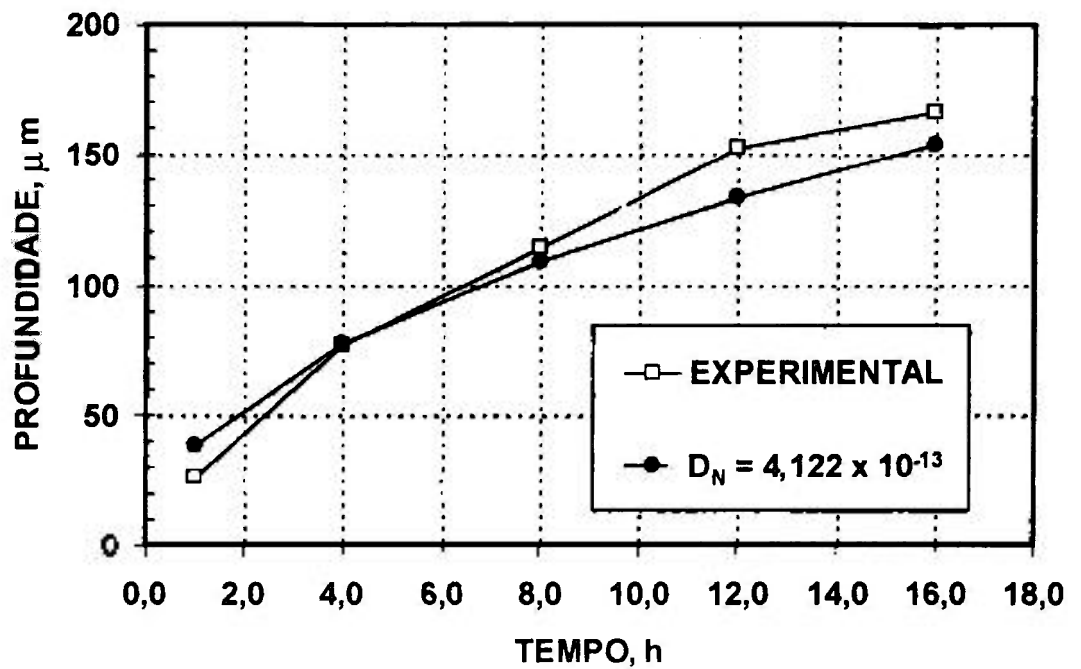


Figura 3.22 – Comparação entre a curva de crescimento experimental e a calculada a partir do coeficiente de difusão médio. Nitreção a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$.

Considerando que a literatura considera que o crescimento da zona obedece uma lei de crescimento parabólico, o comportamento cinético da zona de difusão, foi estudado pela linearização dos resultados de profundidade em função do tempo, na forma de $x^2 = f(t)$. Este procedimento permite determinar o coeficiente de difusão médio do nitrogênio na martensita revenida pelo uso de regressão linear.

O coeficiente angular da reta encontrada na regressão fornece o valor do coeficiente de difusão médio do nitrogênio. Além disto, os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R^2) são parâmetros estatísticos importantes

que mostram o ajuste dos resultados experimentais nas diferentes condições testadas e mostram a tendência parabólica da curva inicial.

A Figura 3.23 mostra a reta obtida pela análise de $x^2 = f(t)$, enquanto que a Tabela 3.11 mostra os resultados obtidos na análise com os valores recalculados de profundidade a partir do D_N obtido. Verifica-se que a reta encontrada possui excelente ajuste estatístico: 0,9944 e 0,9884, para R e para R^2 respectivamente.

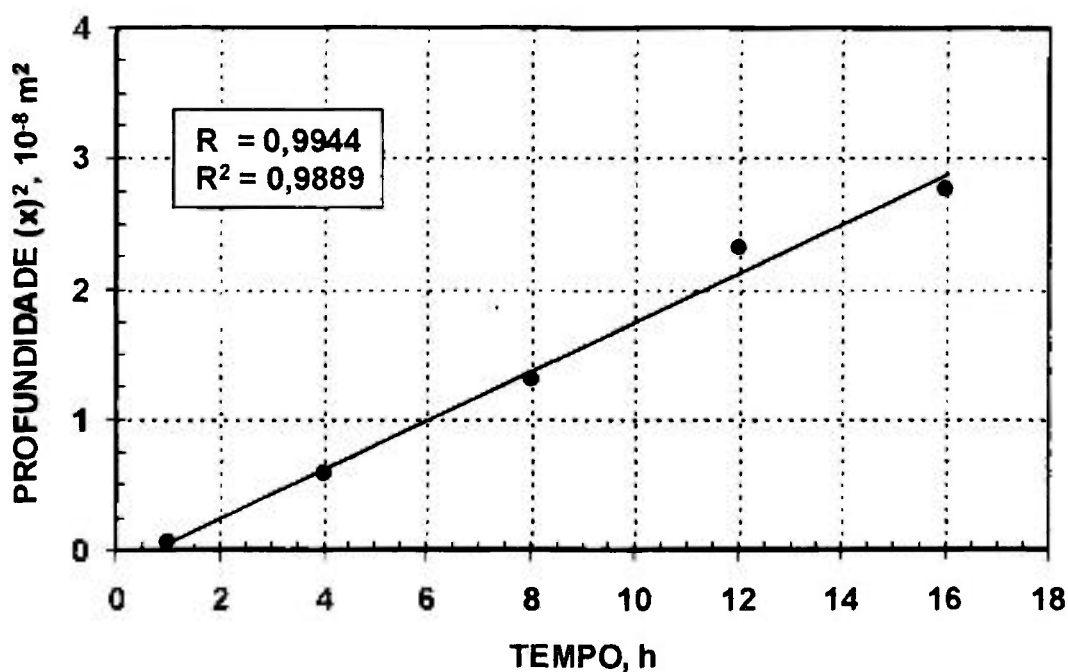


Figura 3.23 – Linearização das medidas de profundidade da zona de difusão, obtidas por metalografia quantitativa, na forma $x^2 = f(t)$, e resultados da análise por regressão linear para a nitretação a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1

Tabela 3.11 – Análise por Regressão Linear para o cálculo do coeficiente de difusão médio e recálculo da profundidade de nitretação. Nitretação a 520°C com mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1

Profundidade da Zona de Difusão (mm)	Tempo de Nitretação (s)	Profundidade ao x ² (m ²)	Profundidade Calculada (mm)
0,02583	3600	6,672 x 10 ⁻¹⁰	0,0238
0,07657	14400	5,863 x 10 ⁻⁰⁹	0,0787
0,11405	28800	1,301 x 10 ⁻⁰⁸	0,1170
0,15232	43200	2,320 x 10 ⁻⁰⁸	0,1456
0,16624	57600	2,763 x 10 ⁻⁰⁸	0,1694
$D_N = 5,212 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$			
Correlação (R) = 0,9944			
Determinação (R²) = 0,9889			

A Figura 3.24 compara a curva de crescimento experimental com a construída utilizando o coeficiente de difusão médio do nitrogênio obtido na análise por regressão linear. Verifica-se que existe uma excelente concordância para todos os pontos experimentais. Comparando este resultado com a curva obtida pelo cálculo de D_N pelo método das médias, observa-se uma boa concordância entre os dois métodos de determinação de D_N , sendo que a utilização da regressão linear oferece resultados mais satisfatórios, Figura 3.25. Mesmo com as diferenças encontradas, o cálculo de D_N pela média aritmética simples não induz a erros significativos. Como esperado a relação $x = \sqrt{D t}$, deve ser mantida ponto a ponto.

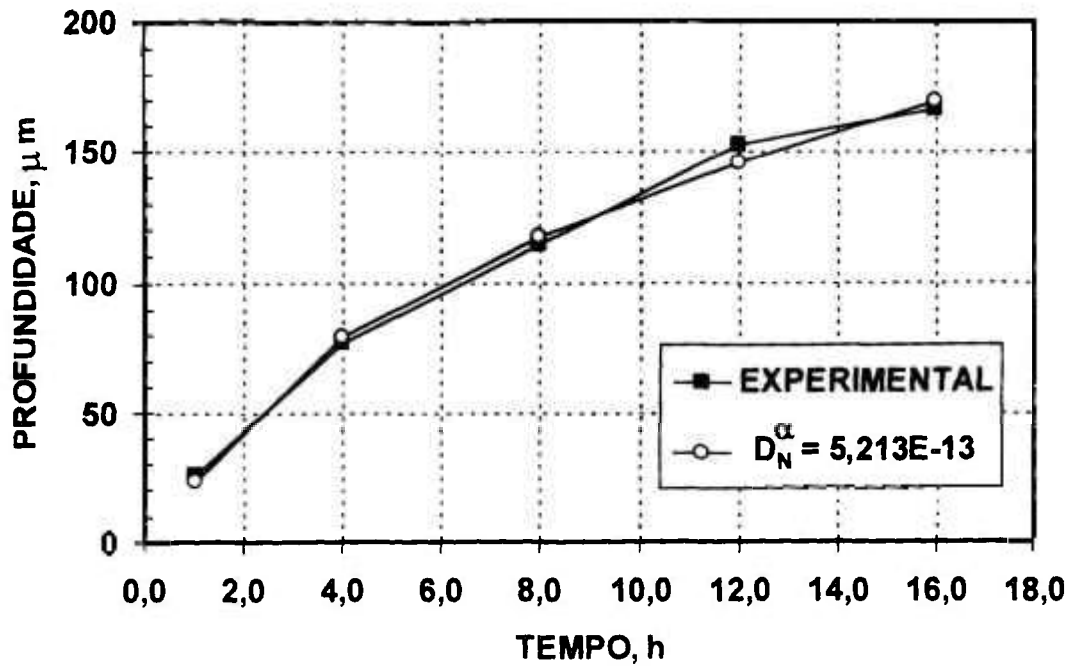


Figura 3.24 – Comparação entre as curvas de crescimento, experimental e construída a partir do D_N obtido na análise por regressão linear. Nitretação a 520°C com mistura gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2$ igual a 3:1.

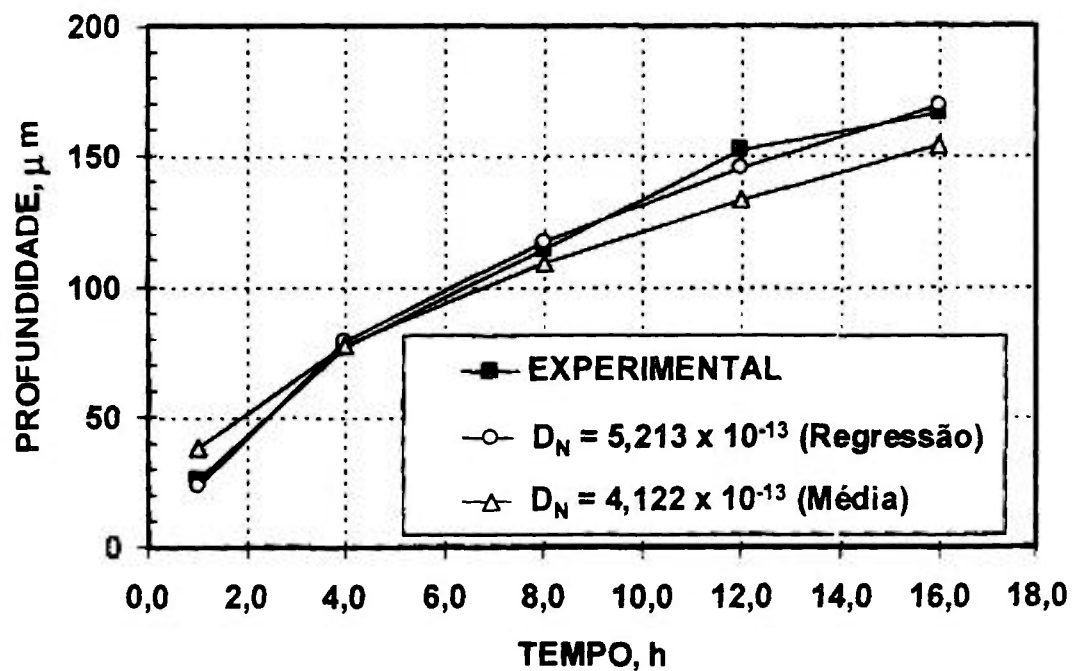


Figura 3.25 – Comparação entre as curvas de crescimento obtidas experimentalmente, pelo D_N médio e pela Regressão Linear.

3.3 Nitretação por Plasma pela Série 2 – Isócrona

3.3.1 Microestrutura da Superfície Nitretada

Na série 2, com nitretação por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1, nas temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560°C, as observações microestruturais mostraram que a zona de difusão também possui a interface plana com o substrato, Figuras 3.26 a 3.30. A presença da camada de compostos, é observada nitidamente por microscopia óptica apenas para temperaturas de nitretação superiores a 500°C. A precipitação de nitretos intergranulares não foi observada em nenhuma das temperaturas estudadas.

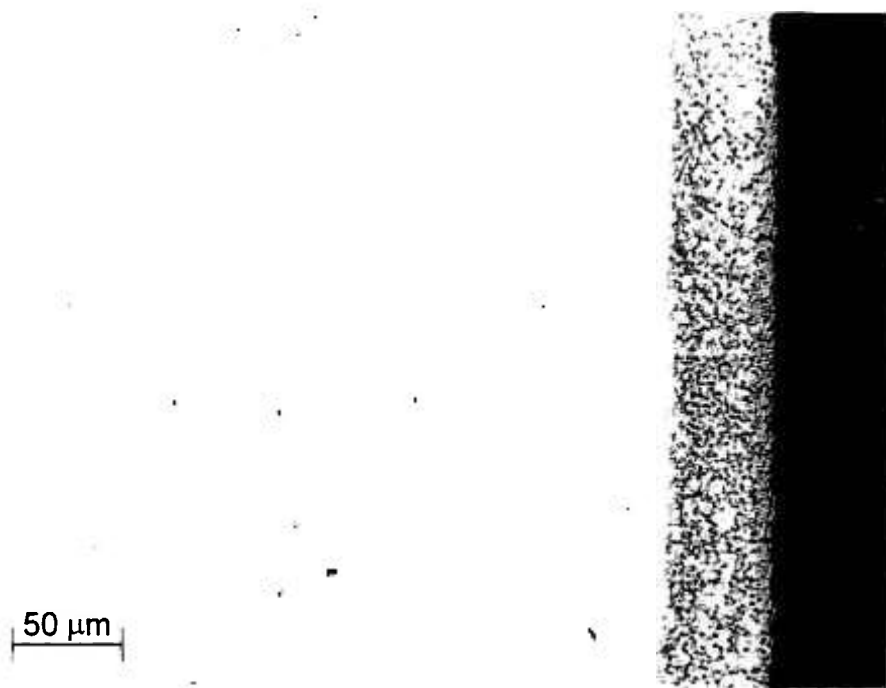


Figura 3.26 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 480°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

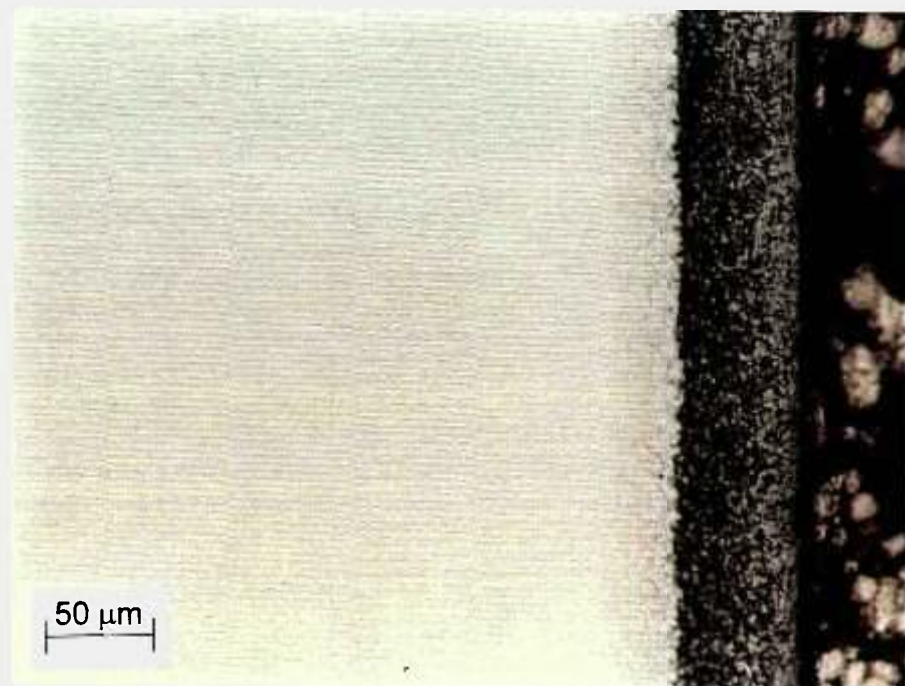


Figura 3.27 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 500°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

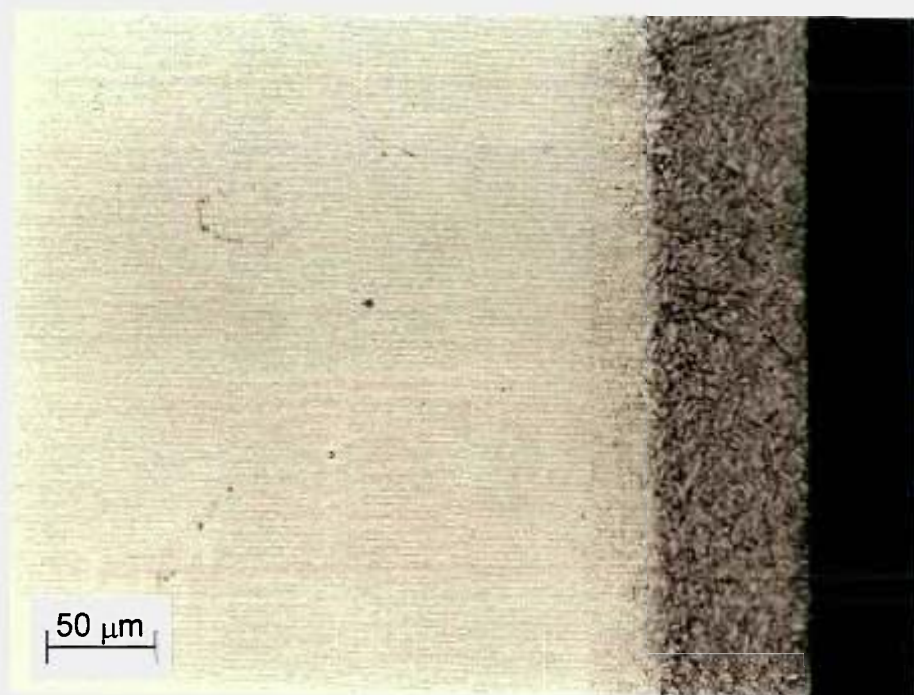


Figura 3.28 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 520°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

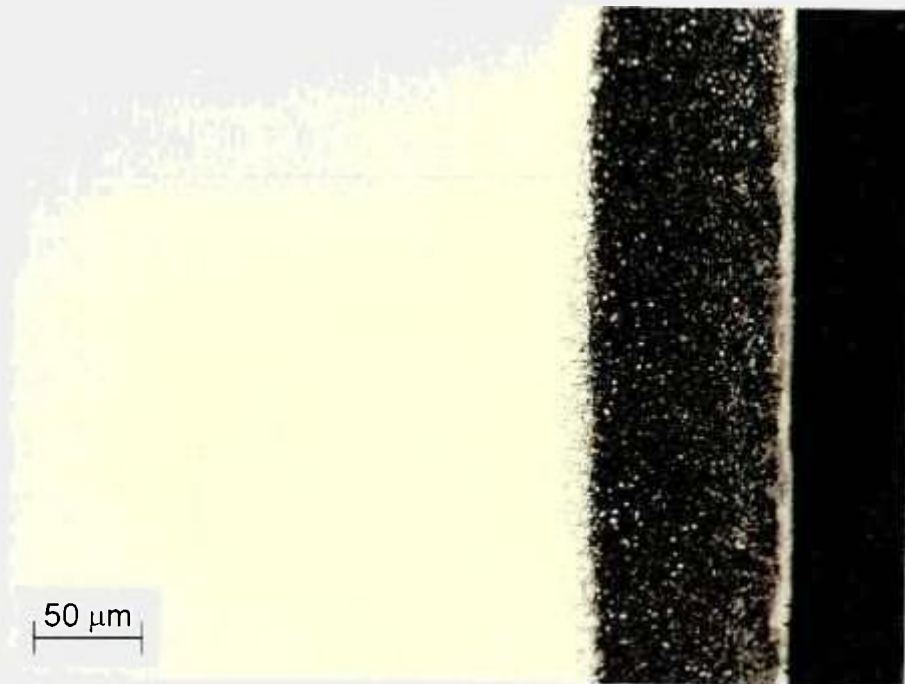


Figura 3.29 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 540°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

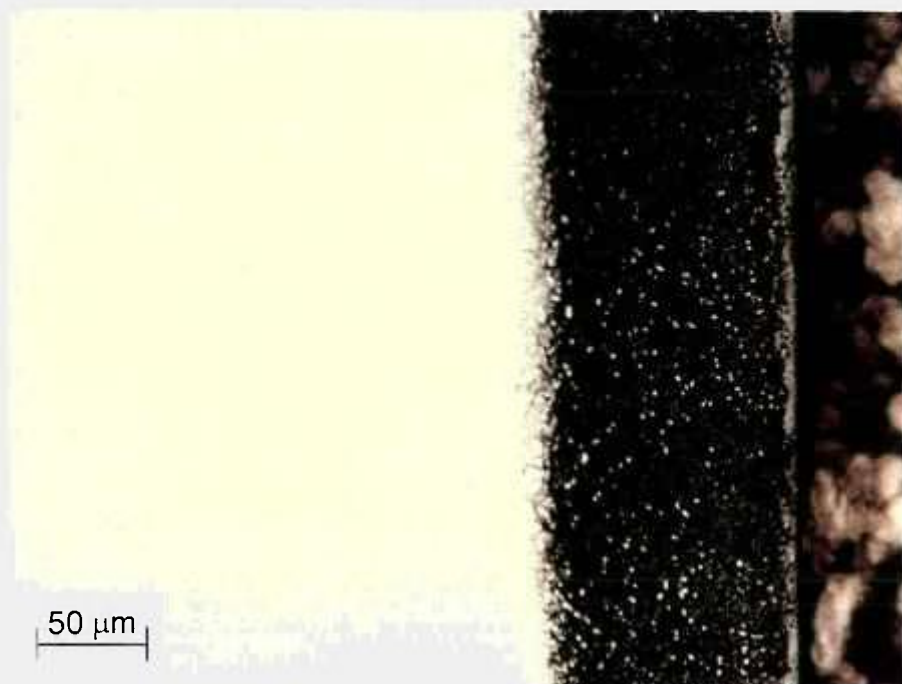


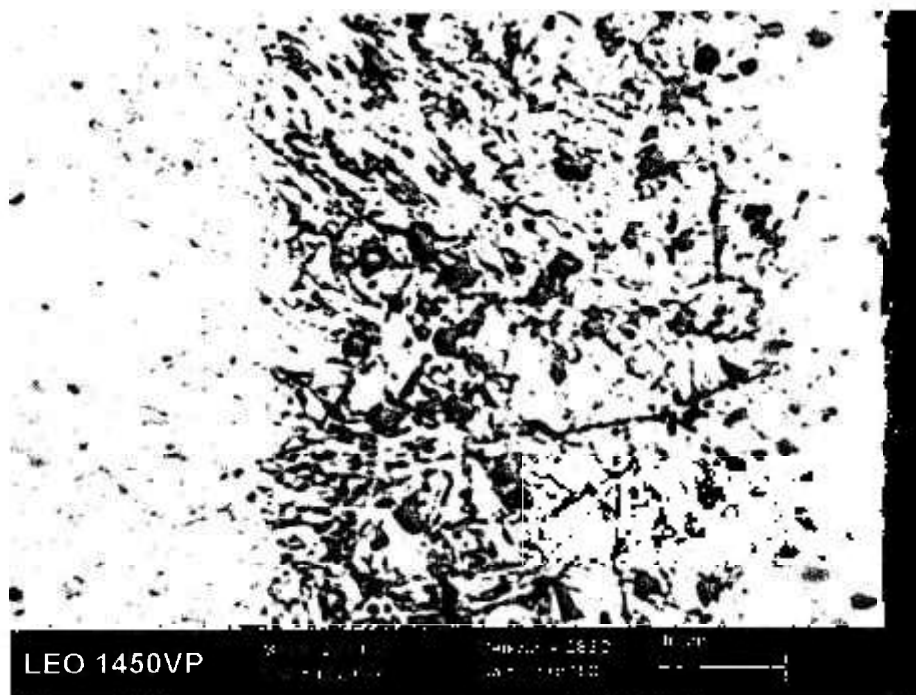
Figura 3.30 – Microestrutura do aço AISI 420 nitretado por 4 horas a 560°C em uma mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Nital 4%.

Utilizando observação em MEV, Figura 3.31, verifica-se claramente a morfologia plana da interface frente de nitretação com o substrato, confirma-se que não ocorre a precipitação de nitretos intergranulares e observa-se a presença da camada de compostos na temperatura de nitretação até 560°C. Na Figura 3.32 observa-se um detalhe da camada de compostos na amostra nitretada a 560°C. Verifica-se que a camada de compostos cresce para o interior do substrato e que, a medida que o crescimento se procede, os carbonetos secundários vão sendo incorporados a esta camada. É clara na micrografia a presença das partículas de carbonetos secundários em diversas posições da camada de compostos.

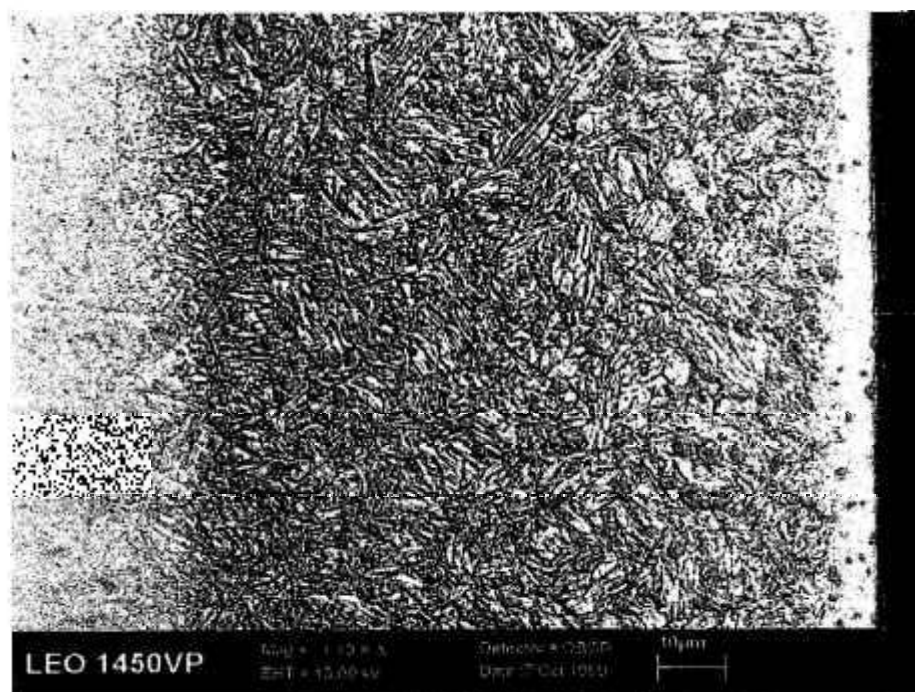
Pelas microestruturas verifica-se claramente o aumento da profundidade da zona de difusão com o aumento da temperatura de nitretação. A Tabela 3.12 apresenta a espessura da zona de difusão obtida por medidas de metalografia quantitativa em analisador de imagens. A variação da espessura de nitretação em função da temperatura de tratamento é apresentada na Figura 3.33.

Tabela 3.12 – Espessura da zona de difusão obtida por metalografia quantitativa em analisador de imagens. Nitretação por 4 horas em mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

	480°C	500°C	520°C	540°C	560°C
Profundidade(μm)	41,7 ± 1,4	58,6 ± 1,7	70,7 ± 1,1	87,8 ± 2,1	112,9 ± 1,8



480°C



560°C

Figura 3.31 – Micrografias de MEV nas superfícies nitretadas a 480 e 560°C, por 4 horas com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1. Elétrons retroespalhados. Nital 4%.

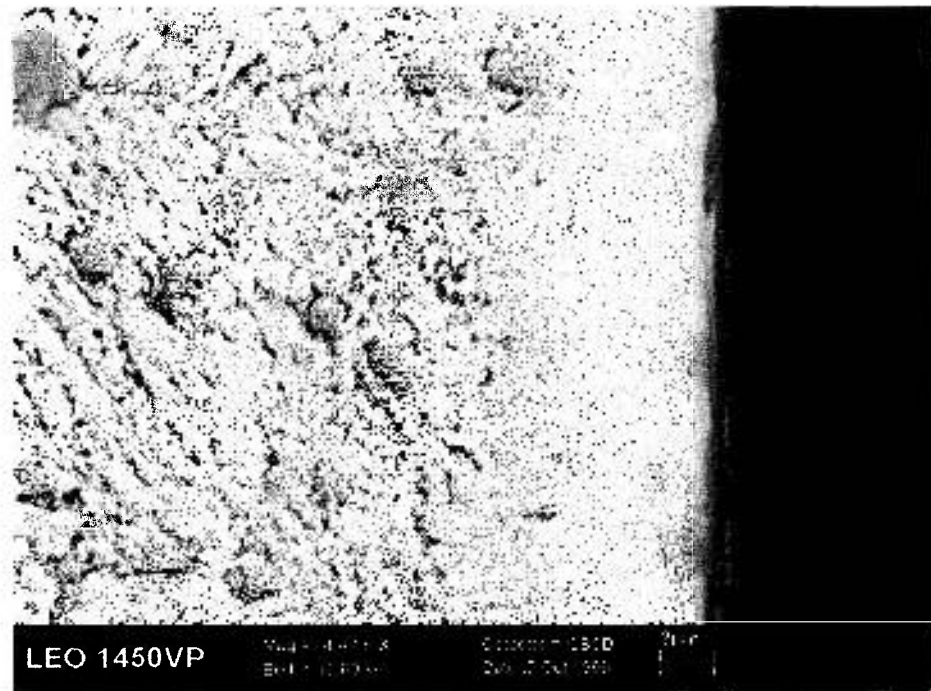


Figura 3.32 – Crescimento da camada de compostos na amostra nitretada a 560°C por 4 horas com mistura gasosa $N_2:H_2$ igual a 3:1. Elétrons retroespalhados. Nital 4%.

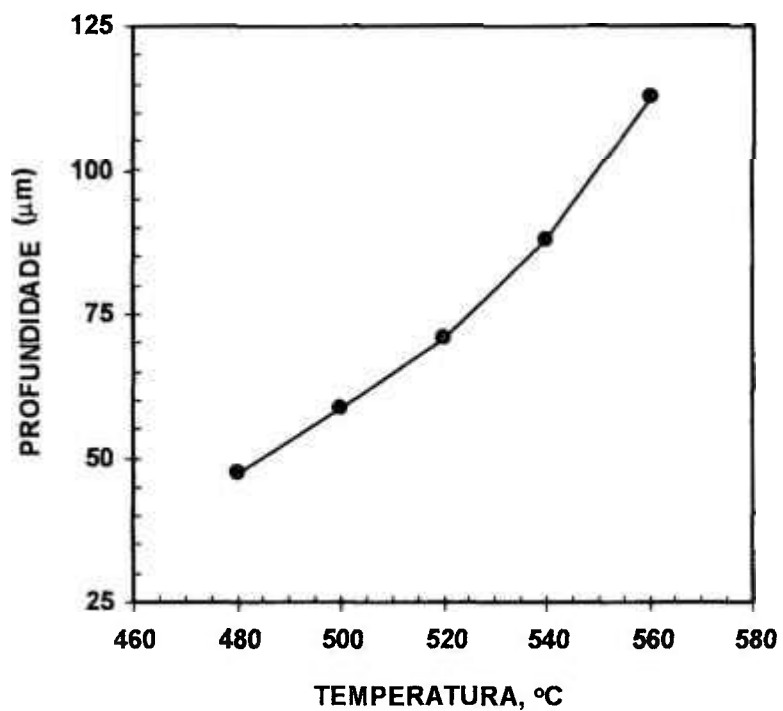


Figura 3.33 – Variação da profundidade de nitretação em função da temperatura. Tratamentos realizados por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$.

3.3.2 Caracterização por Difração de Raios-X

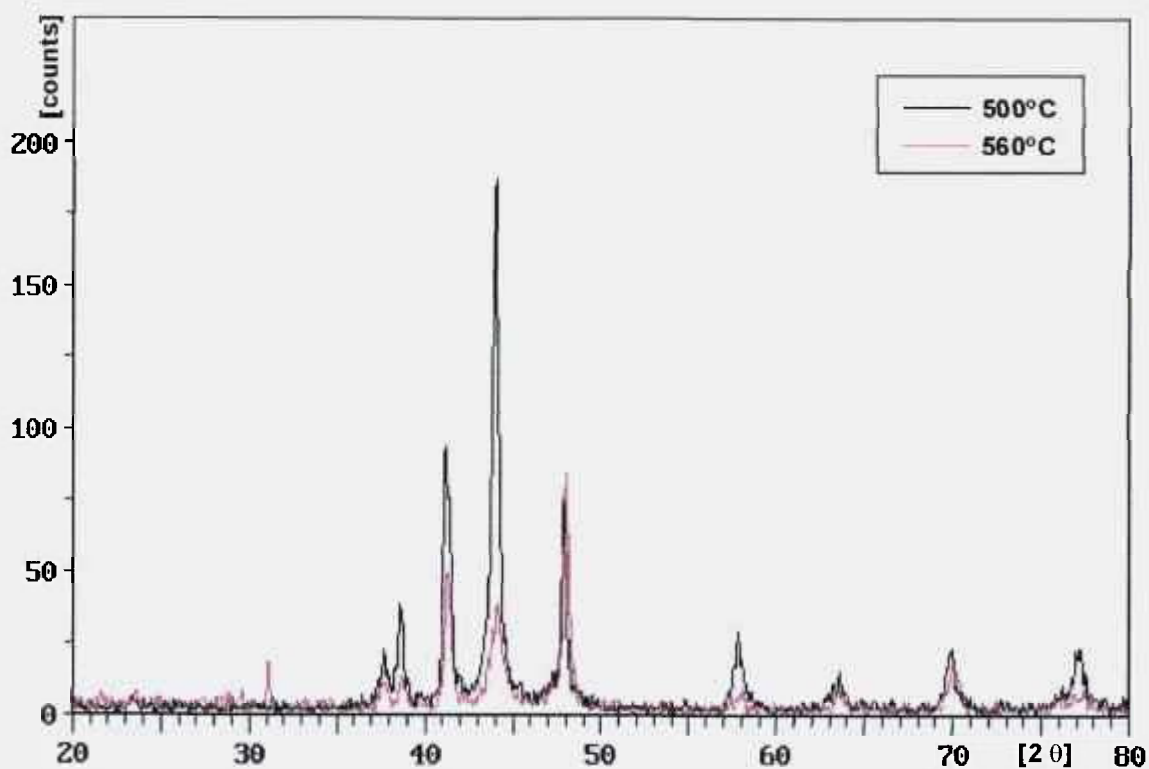
3.3.2.1 Camada de Compostos

Os espectros de DRX na superfície das amostra nitretadas a 500 e 560°C por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$ são mostrados na Figura 3.34 (a). Apesar da análise de DRX ter sido realizado com diferentes intensidade de contagem nas duas amostras, os picos com interferência construtiva recaem sobre o mesmo ângulo 2θ .

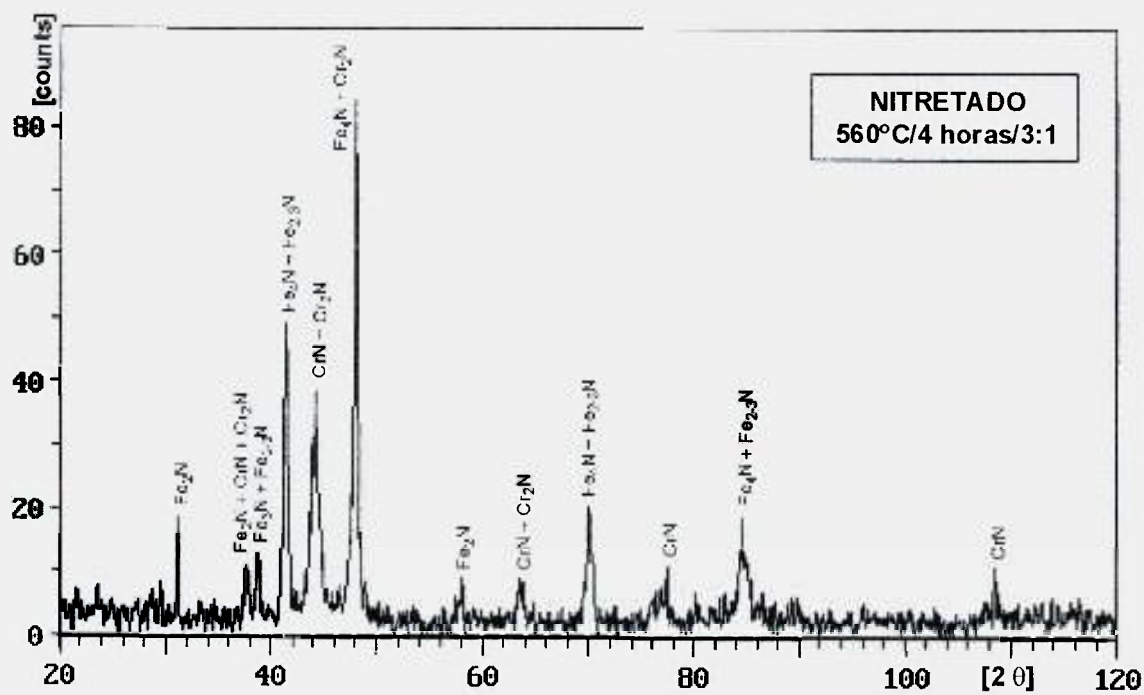
A indexação dos picos com interferência construtiva, realizada com auxílio da base de dados da JCPDS, apresentada na Figura 3.34 (b), mostra a existência de nitretos de ferro tipo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N e picos referentes aos nitretos de cromo CrN e Cr₂N. A Tabela 3.13 apresenta a indexação dos picos obtidos no espectro de difração da amostra nitretada a 560°C.

Por interferência do ruído de fundo, a presença dos picos referentes aos carbonetos M₂₃C₆ não é identificada com precisão suficiente para permitir sua indexação. Entretanto, a Figura 3.35 mostra de forma qualitativa quais picos seriam referentes ao carboneto.

Pelos resultados obtidos, observa-se ainda que não existem picos referentes a matriz do substrato, martensita revenida, o que indica que o volume irradiado na DRX corresponde apenas a região da camada de compostos. A Figura 3.36 compara os espectros de DRX antes a após a nitretação.



(a)



(b)

Figura 3.34 – Espectro de difração de Raios-X na superfície de amostras Nitretadas a 500 e 560°C por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Radiação $Cu K\alpha$.

Tabela 3.13 – Análise do espectro de DRX na superfície da amostra nitretada a 560°C por 4 horas em mistura gasosa N₂:H₂ = 3:1.

Difração de Raios X			Identificação de Fases		
2 θ	d (Å)	I (%)	Fase	d (Å)	(h k l)
31,095	2,873	18	Fe ₂ N	2,804	(1 1 1)
37,625	2,388	9,9	Fe ₂ N	2,404	(2 1 0)
			Cr ₂ N	2,405	(1 1 0)
38,725	2,319	8,0	Fe ₂₋₃ N	2,350	(1 0 0)
41,229	2,188	53,0	Fe ₄ N	2,191	(1 1 1)
			Fe ₃ N	2,190	(0 0 2)
43,840	2,063	37,1	CrN	2,068	(2 0 0)
47,995	1,895	100,0	Cr ₂ N	1,888	(2 0 1)
			Fe ₄ N	1,897	(2 0 0)
58,070	1,587	5,2	Fe ₂ N	1,600	(3 1 1)
63,450	1,464	8,0	CrN	1,460	(3 1 1)
			Cr ₂ N	1,483	(2 1 1)
70,015	1,342	21,8	Fe ₄ N	1,342	(2 2 0)
			Fe ₂₋₃ N	1,350	(1 1 0)
			CrN	1,388	(3 0 0)
77,422	1,232	2,0	CrN	1,249	(3 1 1)
84,706	1,143	12,9	Fe ₄ N	1,144	(3 1 1)
			Fe ₂₋₃ N	1,150	(1 1 2)
108,38	0,949	15,3	CrN	0,949	(3 3 1)

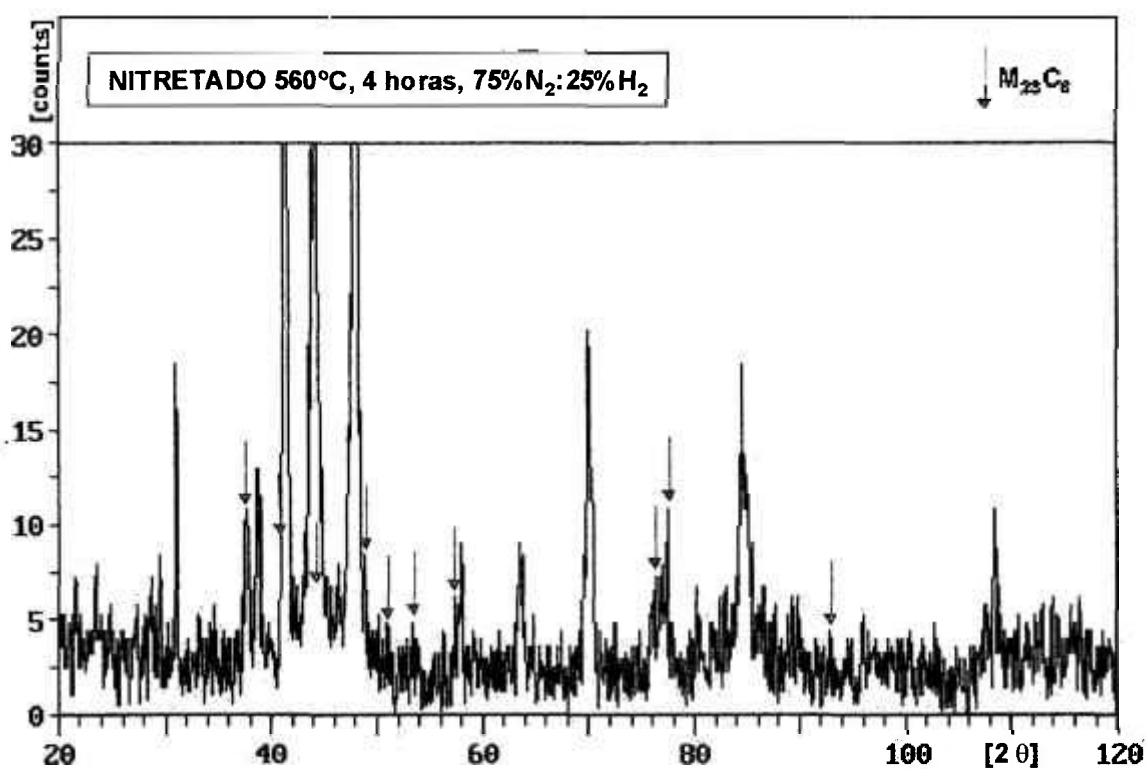


Figura 3.35 – Posicionamento qualitativo dos picos referentes ao carboneto $M_{23}C_6$. Espectro de DRX na amostra nitretada a 560°C por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Radiação $Cu K\alpha$.

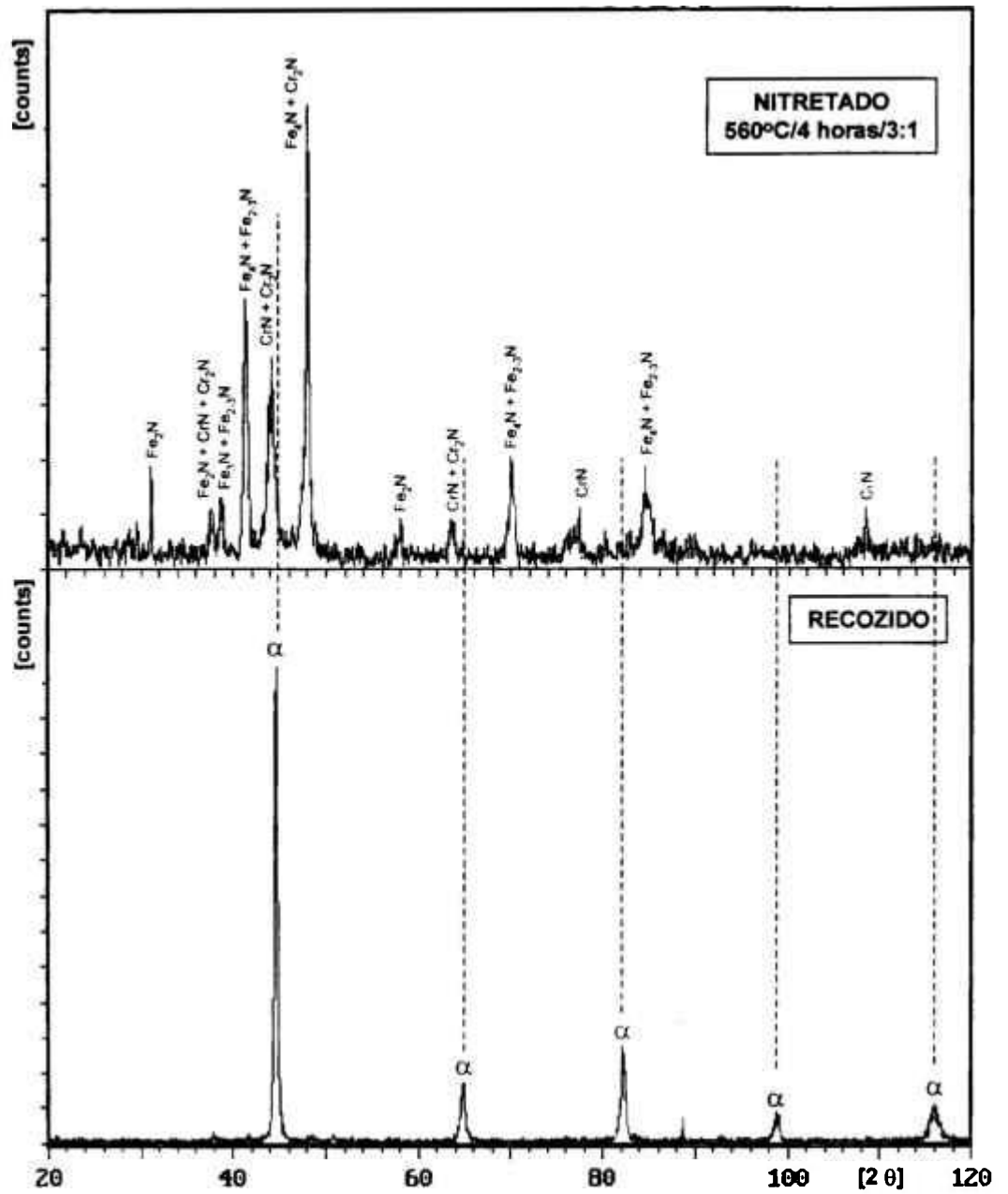


Figura 3.36 – Comparação entre os espectros de DRX antes e após o tratamento de nitretação por plasma.

Utilizando os picos indexados neste trabalho como sendo provenientes do nitreto CrN, foi possível determinar o parâmetro do reticulado deste nitreto como sendo igual a 4,101 Å, Tabela 3.14. Este valor é próximo ao existente na base de dados da JCPDS [60] para o nitreto CrN estequiométrico, de 4,140 Å. A diferença encontrada pode ser referente a inclusão de outros elementos de liga substitucionais formadores de nitreto na estrutura cristalina do nitreto, principalmente o Fe. Considera-se aqui, que os nitretos de cromo existentes na camada de compostos devem ser do tipo M_xN_y , onde $M = (Cr, Fe)$.

Tabela 3.14 – Determinação do parâmetro de rede do nitreto CrN a partir do espectro de DRX da camada de compostos após nitretação por plasma.

d (Å)	d (Å) JCPDS	h	k	l	a (Å)
2,319	2,394	1	1	1	4,017
2,063	2,068	2	0	0	4,126
1,464	1,463	2	2	0	4,141
1,232	1,249	3	1	1	4,086
0,949	0,949	3	3	1	4,136
Média = 4,101 ± 0,05 Å					
JCPDS(11-0065) = 4,140 Å					

3.3.2 Características de Endurecimento Superficial

Os perfis de microdureza obtidos para os tratamentos de nitretação isócronos, por 4 horas, realizados nas temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560°C, são apresentados na Figura 3.37 a 3.41. Os valores de microdureza referente a cada perfil são apresentados na Tabela 3.15.

A dureza máxima obtida, em todos os tratamentos, foi de 1532,6 HV0,025. A dureza máxima de nitretação se mantém na forma de um patamar, por uma extensão que corresponde aproximadamente a região escurecida observadas por metalografia, cuja profundidade máxima aumenta com o aumento da temperatura de nitretação.

Em todas as condições, a dureza sofre uma queda brusca após o patamar de dureza máxima, fato relacionado com o mecanismo de endurecimento na nitretação. A dureza do substrato, medida a 0,80 mm de profundidade, HV0,025 = 383,14, coincide com a medida a 0,40 mm, o que mostra que este valor pode ser considerado como a dureza do substrato não endurecido na nitretação.

Com o aumento da temperatura de nitretação ocorre um deslocamento dos perfis de dureza para a direita, indicando uma maior profundidade de nitretação, mostrado no conjunto dos perfis de microdureza apresentado na Figura 3.42. Os resultados de profundidade de endurecimento obtidos pelo critério NHT, apresentados na Tabela 3.16 confirmam este comportamento.

Tabela 3.15 - Resultados de microdureza HV0,025 na superfície nitretada, nos tratamentos por 4 horas em mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

Profundidade (mm)	TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO (°C)				
	480	500	520	540	560
	MICRODUREZA (HV0,025)				
0,02	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6
0,03	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6
0,04	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6
0,05	1287,8	1532,6	1532,6	1532,6	1532,6
0,06	541,8	881,9	1097,3	1532,6	1532,6
0,07	479,8	551,3	945,9	1287,8	1532,6
0,08	420,5	479,8	771,9	1097,3	1532,6
0,09	383,1	448,2	541,8	724,4	1287,8
0,10	383,1	383,1	487,7	513,7	1064,3
0,12	383,1	383,1	383,1	383,1	724,4
0,15	383,1	383,1	383,1	383,1	404,9
0,20	383,1	383,1	383,1	383,1	393,8
0,30	383,1	383,1	383,1	383,1	383,1
0,40	383,1	383,1	383,1	383,1	383,1
0,80	383,1	383,1	383,1	383,1	383,1

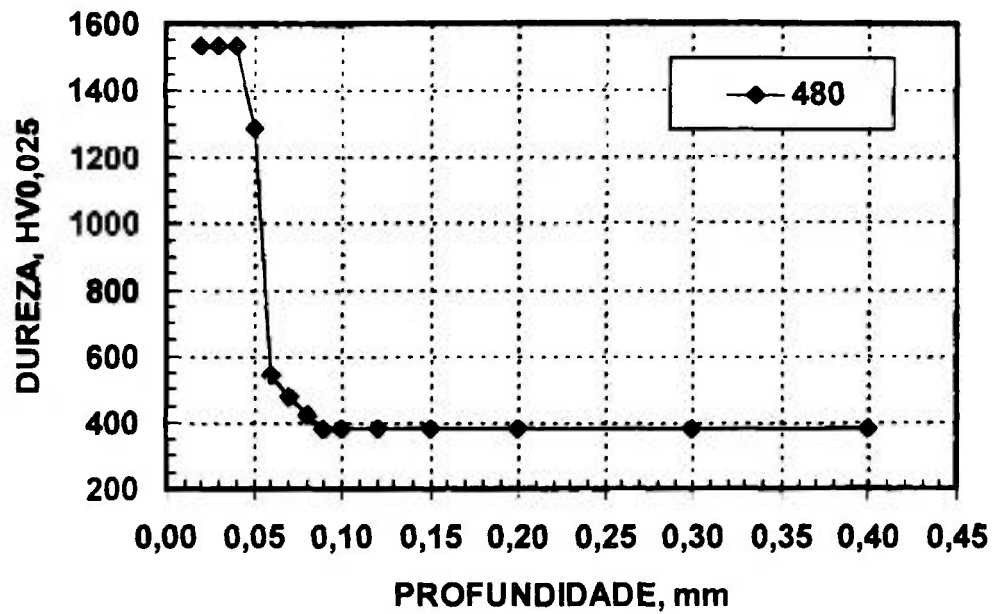


Figura 3.37 – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 480°C com mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

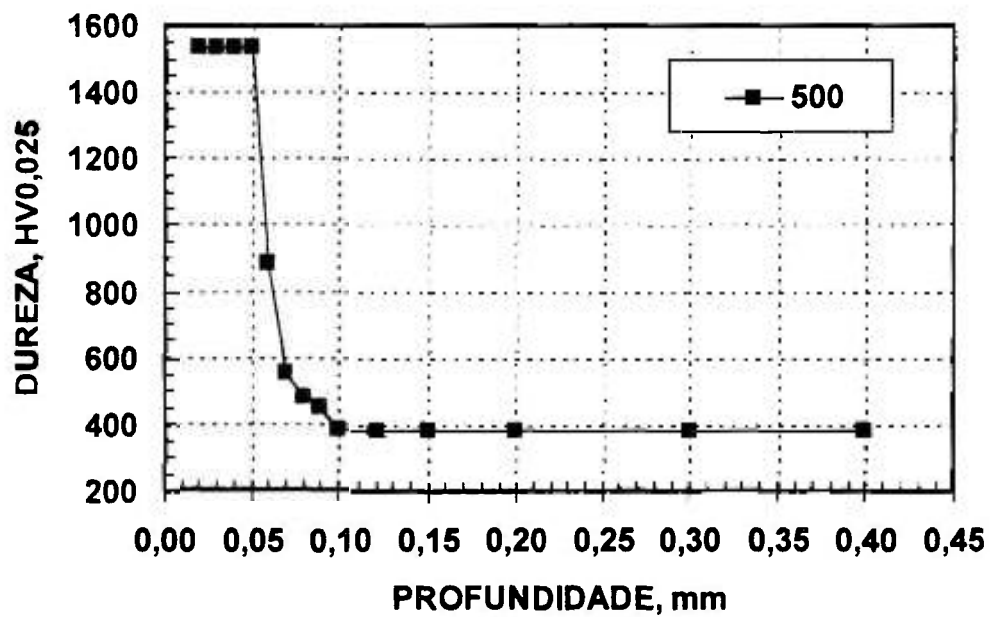


Figura 3.38 – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 500°C com mistura gasosa N₂:H₂ de 3:1.

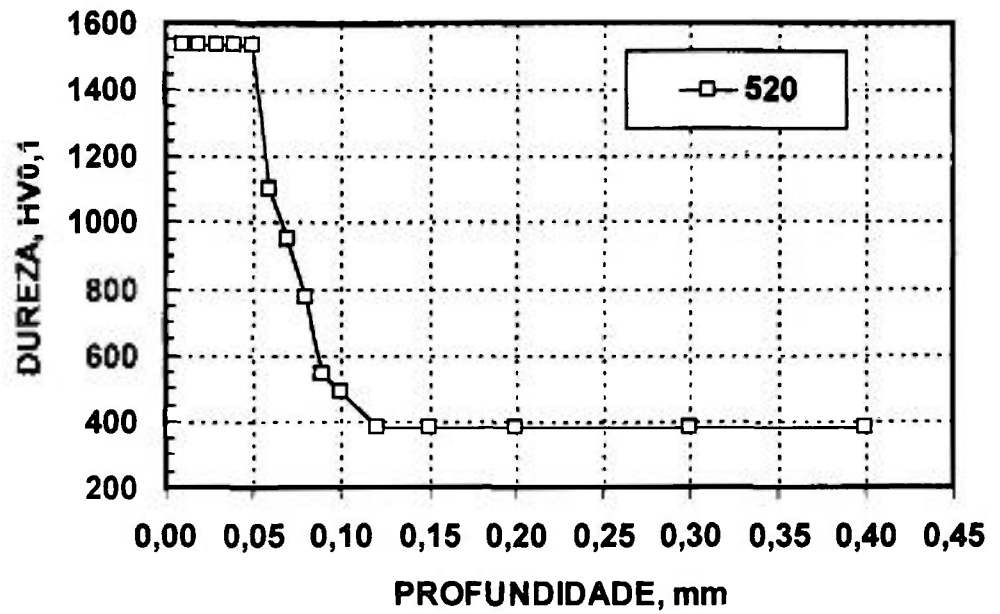


Figura 3.39 – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 520°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1.

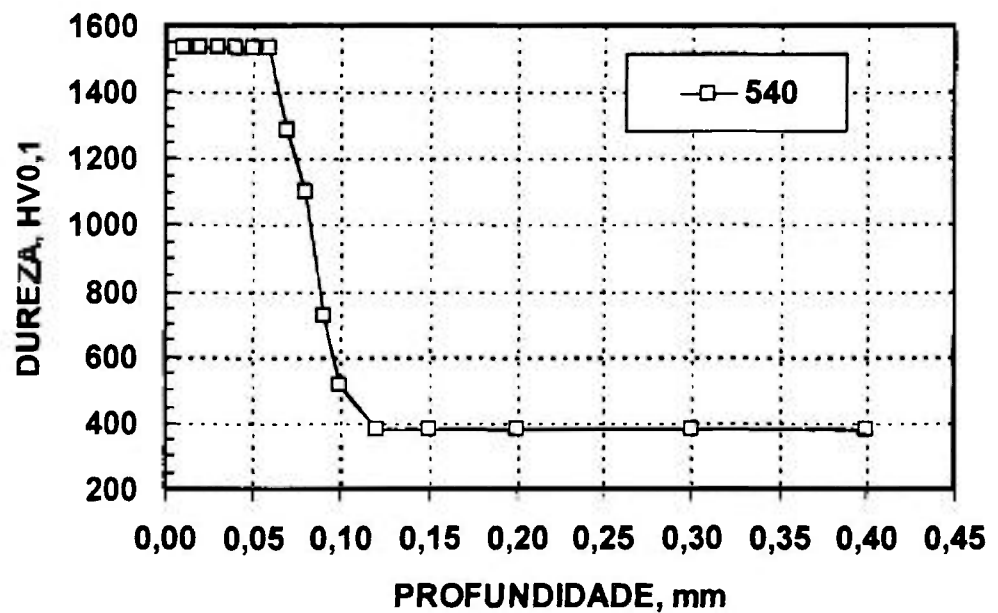


Figura 3.40 – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 540°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1.

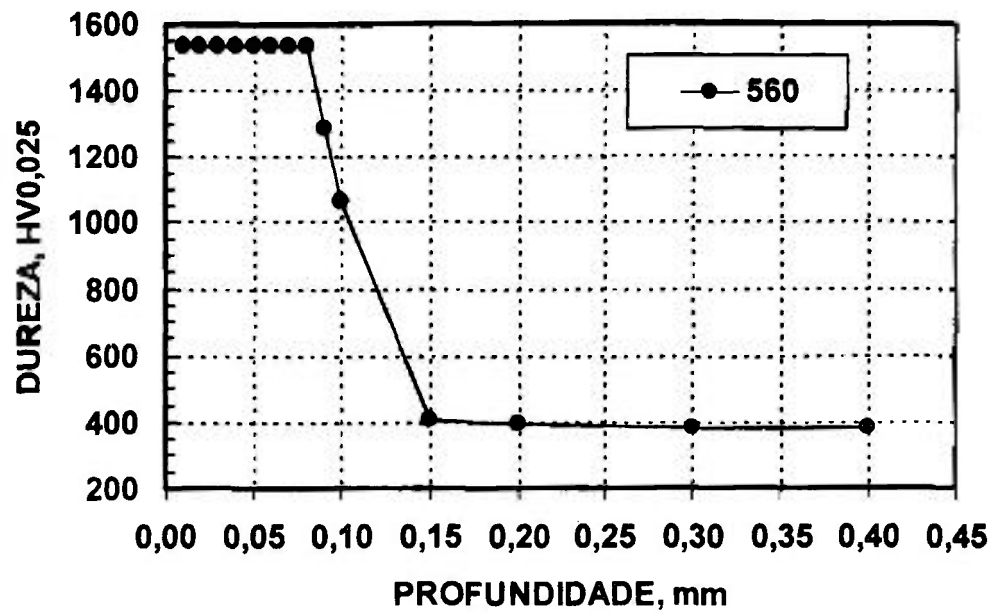


Figura 3.41 – Perfil de microdureza obtidos no tratamento de nitretação por 4 horas a 560°C com mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1.

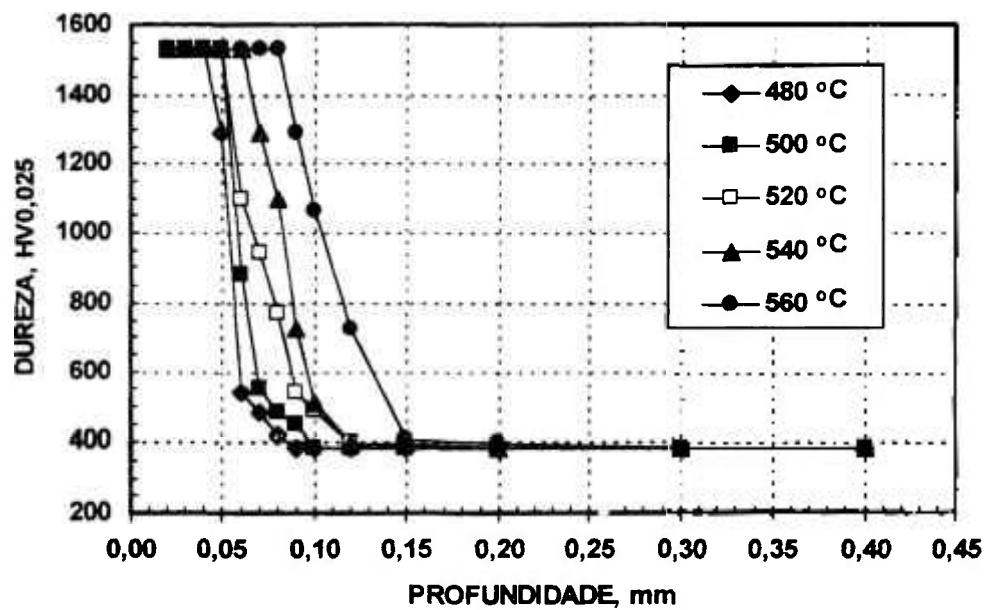


Figura 3.42 – Conjunto de perfis de microdureza obtidos nos tratamentos de nitretação isócronos, 4 horas, com mistura gasosa $N_2:H_2$ de 3:1.

Tabela 3.16 - Resultados da profundidade de endurecimento obtidos a partir dos perfis de microdureza utilizando o critério NHT da norma DIN [57].

		TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO (°C)				
		480	500	520	540	560
NHT (μm)		77,87	92,31	99,72	112,34	147,35

3.3.3 Análise Composicional de Nitrogênio

3.3.3.1 Análise por Energia Dispersiva em MEV

A difusão de nitrogênio foi verificada pela análise composicional da superfície nitretada utilizando técnica de EDS em MEV, em amostras tratadas a 480 e 560°C por 4 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. As análises foram realizadas de modo pontual em diferentes posições ao longo da superfície nitretada. Os valores obtidos nas análises não podem ser considerados quantitativos porque não foram utilizados padrões de análise para calibrar o equipamento.

Entretanto, apesar das análises não serem quantitativas, os resultados podem ser analisados de forma semi-quantitativa, considerando que os erros envolvidos são reproduzidos de forma sistemática entre os diferentes pontos analisados.

A Figura 3.43 mostra as regiões analisadas, obtida em MEV, com a marcação de cada análise por EDS realizada. Comparando-se os espectros de EDS das amostras nitretadas a 480 e 560°C na mesma profundidade de análise, 80µm, Figura 3.44, verifica-se que enquanto a amostra nitretada a 480°C praticamente não apresenta pico referente ao nitrogênio, a amostra nitretada a 560°C apresenta este pico em intensidade elevada.

Na Tabela 3.17, são apresentados os resultados obtidos de % em massa de nitrogênio para as duas amostras. Para efeito de comparação, a Tabela também apresenta os valores relativos de composição, reduzidos a unidade, considerando o valor máximo obtido como base e igual a um (1).

Estes dados, apresentados na Figura 3.45, mostram o perfil de composição do nitrogênio nas duas condições de tratamento termoquímico. Verifica-se a maior difusão do intersticial com o aumento da temperatura de nitretação e a queda acentuada na região da interface de nitretação.

Nas duas temperaturas, a concentração de nitrogênio ao longo da zona de difusão é aproximadamente constante. Nesta região não existe diferença significativa entre o perfil para 480 e para 560°C. Este patamar de concentração máxima justifica o aparecimento do patamar de endurecimento nas amostras tratadas pelo ciclo isócrono. À esta queda acentuada de nitrogênio na região da interface de nitretação associa-se a morfologia plana da interface de nitretação com o substrato e a queda brusca de dureza encontrada após a interface.

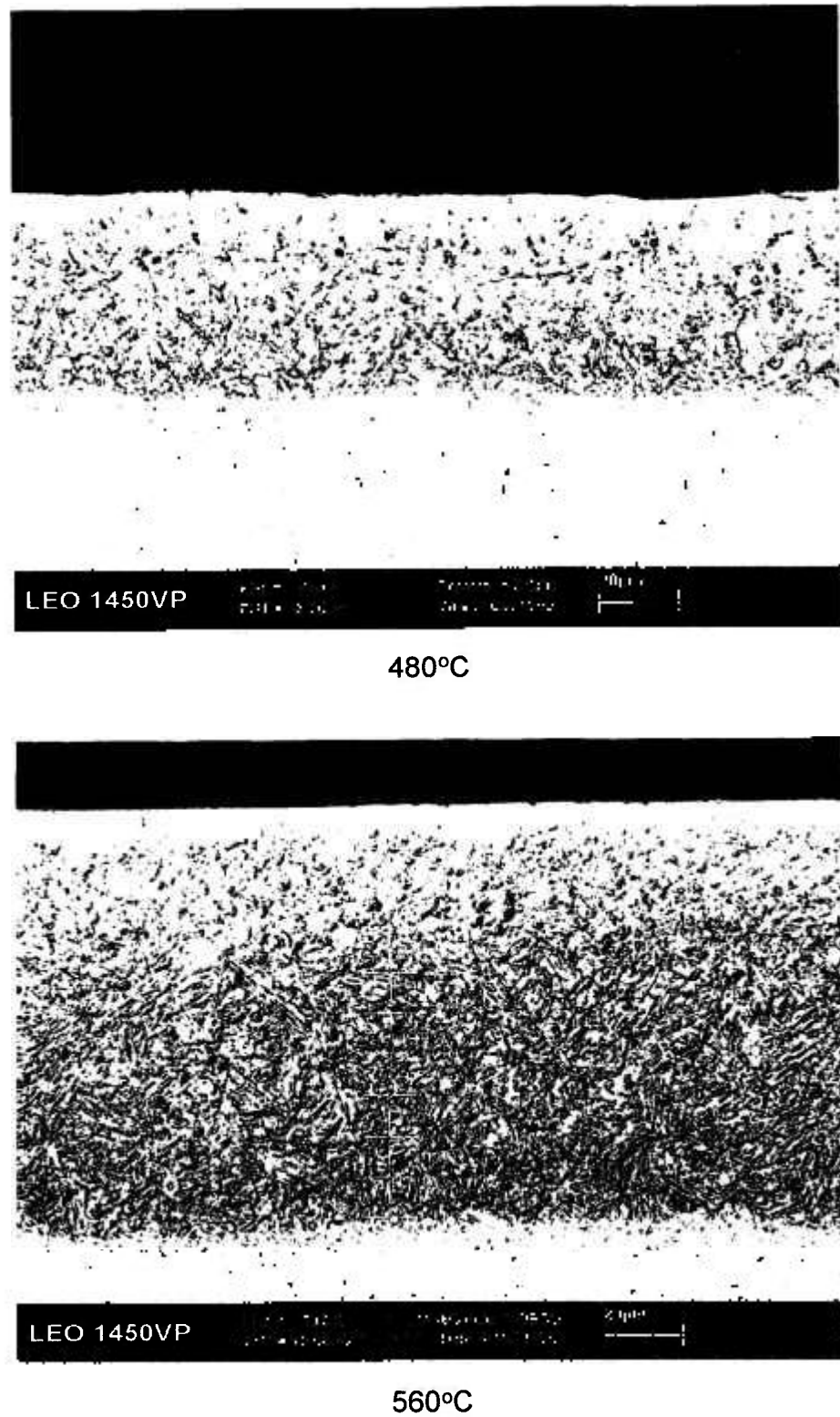


Figura 3.43 – Micrografias obtidas em MEV, imagens de elétrons retro-Espalhados, mostrando a marcação dos pontos de microanálise por EDS. Ataque de Nital 4%.

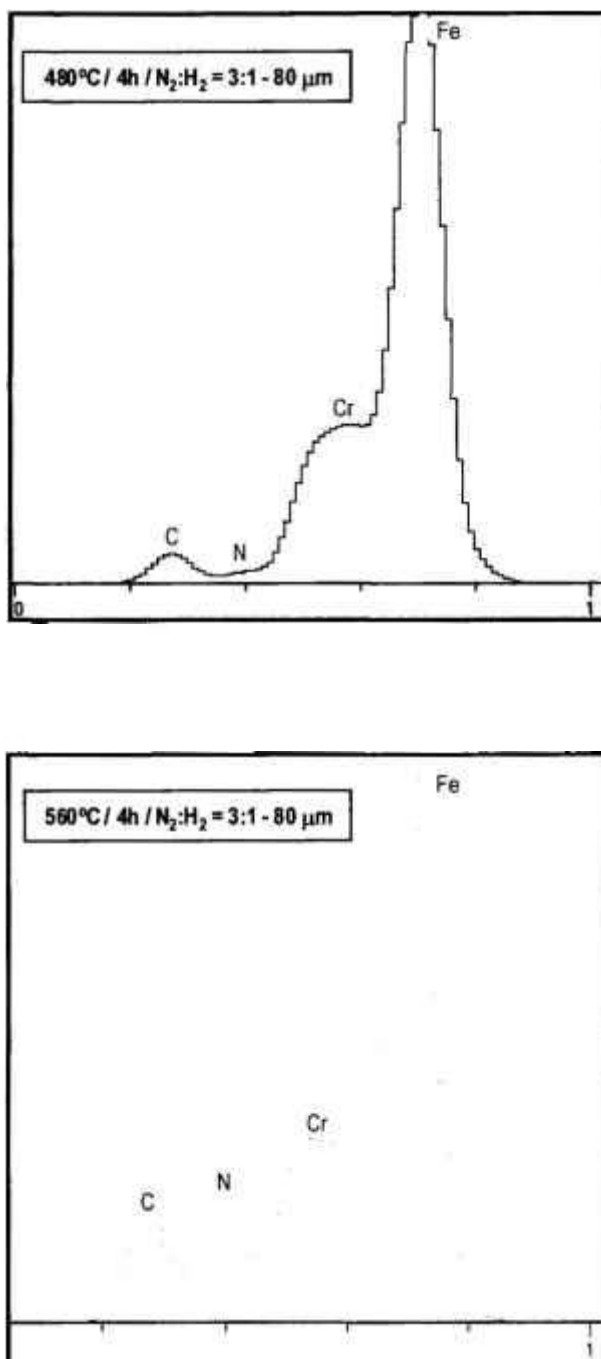


Figura 3.45– Espectros de EDS mostrando a diferença da quantidade de nitrogênio presente na zona de difusão, na profundidade de 80 μm, em amostras nitretadas a 480 e 560°C, por tempo de 4 horas e mistura gasosa N₂:H₂ = 3:1.

Tabela 3.17– Valores de composição determinados por EDS em diferentes profundidades, % em massa, e valores relativos calculados com base no valor máximo de 19,8% igual a 1.

Profundidade (μm)	480°C		560°C	
	Medido	Relativo	Medido	Relativo
10	18,5	0,89	19,8	0,96
20	16,7	0,81	15,3	0,74
30	14,2	0,69	13,4	0,64
40	20,7	1,00	15,4	0,74
50	7,3	0,35	14,9	0,72
60	N.A.	-----	N.A.	-----
70	N.A.	-----	16,3	0,79
80	2,8	0,14	15,2	0,73
90	N.A.	-----	20,3	0,98
100	N.A.	-----	16,8	0,81
110	N.A.	-----	11,4	0,55
120	N.A.	-----	5,3	0,25

N.A.: Não Analisado

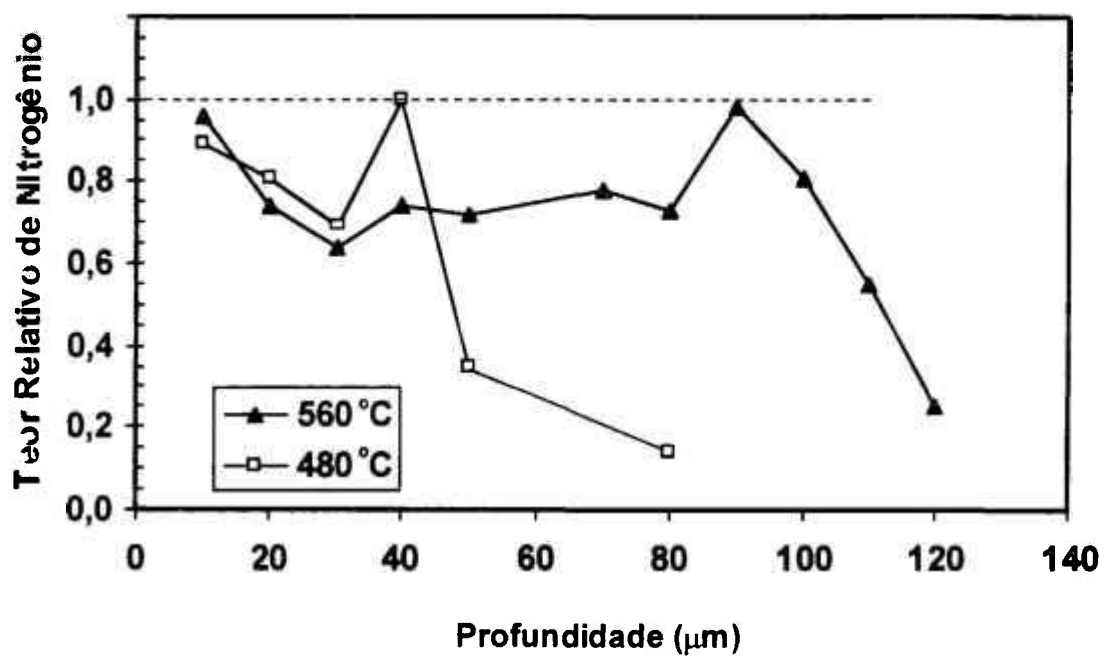


Figura 3.46 - Comparação entre os perfis de composição obtidos por EDS, nas temperaturas de nitreção de 480 e 560°C, por tempo de 4 horas e mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$.

3.3.4 Cinética da Nitretação por Plasma – Série Isócrona

Os resultados cinéticos da nitretação por plasma em condições isócronas, serão apresentados pelo cálculo dos coeficientes de difusão em cada temperatura testada, seguido da determinação da energia de ativação do processo, considerando que o coeficiente de difusão varia com a temperatura de acordo com uma equação do tipo de Arrhenius. Finalmente será mostrada a variação do coeficiente de difusão do processo de nitretação por plasma com a temperatura, nas condições fixas de 4 horas e mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$.

3.3.4.1 Determinação dos Coeficientes de Difusão do Nitrogênio

Utilizando a relação $x = \sqrt{D t}$, foram calculados os coeficientes de difusão para cada temperatura de nitretação utilizada. Os resultados são apresentados na Tabela 3.18 e mostram um aumento no coeficiente de difusão com o aumento da temperatura do processo.

Tabela 3.18 – Variação do coeficiente de difusão do nitrogênio com a temperatura de nitretação. Tratamentos realizados por 4 horas com composição da mistura gasosa $N_2:H_2 = 3:1$.

	Temperatura de Nitretação (°C)				
	480	500	520	540	560
Profundidade (μm)	41,7	58,6	70,7	87,8	112,9
D_N ($10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	1,210	2,387	3,475	5,358	8,863

3.3.4.2 Determinação da Energia de Ativação

A energia de ativação foi determinada pela regressão linear dos dados de $\ln D_N = f(1/T)$, a partir dos dados de coeficientes de difusão calculados para cada temperatura de nitretação pela Série 2 - Isócrona, Tabela 3.18. Os valores convertidos de D_N , $1/T$ e os resultados da análise por regressão linear realizada são apresentados na Tabela 3.19. A Figura 3.46 mostra a reta encontrada nesta determinação e o valor determinado para a energia de ativação do processo, igual a $125.132 \text{ Jmol}^{-1}$.

Verifica-se que os valores experimentais possuem um excelente ajuste estatístico por regressão linear, fato demonstrado pelos valores de R e R^2 , muito próximos da unidade. A equação da reta encontrada fornece os valores da energia de ativação e da constante da equação de Arrhenius.

Para este estudo, a equação Arrhenius pode ser escrita da forma apresentada abaixo. A partir desta equação foram calculados os valores teóricos do coeficiente de difusão, os quais encontram-se apresentados na Tabela 3.19. Verifica-se, como esperado pela correlação encontrada na regressão linear, que os valores teóricos são muito próximos aos experimentais.

$$D_N = 6,0668 \times 10^{-05} \exp\left(\frac{-125.132}{RT}\right)$$

Tabela 3.19 – Determinação da Energia de Ativação e recalculo dos coeficientes de difusão do nitrogênio por Regressão Linear. Nitretação por 4 horas em mistura gasosa N₂:H₂ igual a 3:1

Temperatura (°C)	D _N (m ² s ⁻¹)	1/T (10 ⁻³ K ⁻¹)	Ln D _N	D _N , Calculado (m ² s ⁻¹)
480	1,210 x 10 ⁻¹³	1,213	-29,34	1,284 x 10 ⁻¹³
500	2,387 x 10 ⁻¹³	1,294	-29,06	2,153 x 10 ⁻¹³
520	3,475 x 10 ⁻¹³	1,261	-28,69	3,517 x 10 ⁻¹³
540	5,358 x 10 ⁻¹³	1,230	-28,25	5,608 x 10 ⁻¹³
560	8,863 x 10 ⁻¹³	1,2005	-27,75	8,744 x 10 ⁻¹³
Q = 125.132,8 J mol⁻¹				
Correlação (R) = 0,9964				
Determinação (R²) = 0,9929				

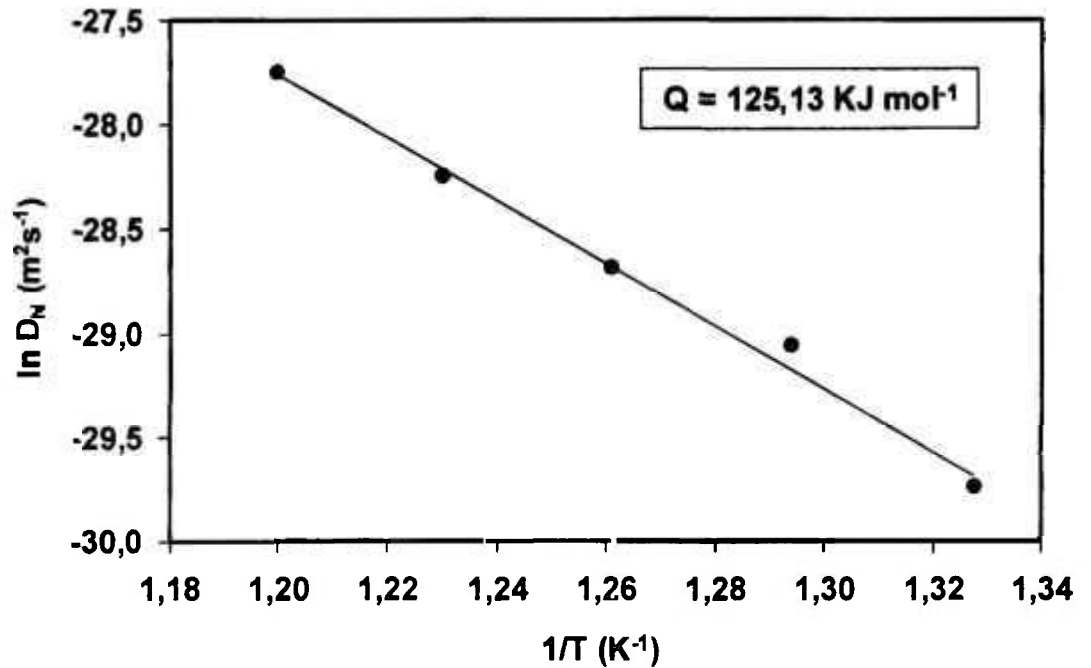


Figura 3.46 – Determinação da Energia de Ativação por regressão linear.

3.3.4.3 Variação do Coeficiente de Difusão com a Temperatura

Com os resultados de coeficientes de difusão e energia de ativação foi determinada a variação do coeficiente de difusão do processo de nitretação por plasma, por um tempo fixo de 4 horas em atmosfera gasosa $N_2:H_2 = 3:1$. Verifica-se pela Figura 3.47, o aumento exponencial do coeficiente de difusão com a temperatura de nitretação e o excelente ajuste entre os pontos experimentais e a curva obtida a partir da equação.

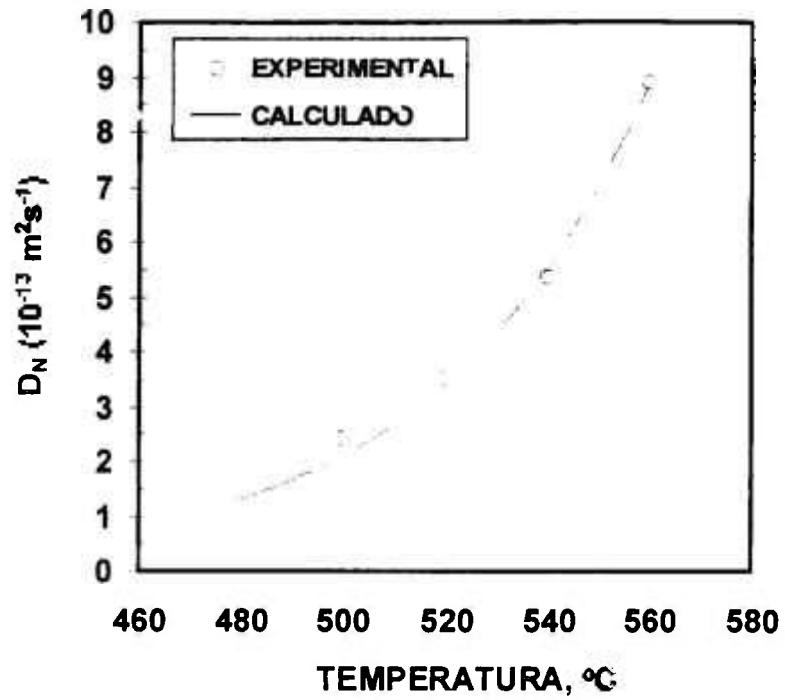


Figura 3.47 – Variação do coeficiente de difusão com a temperatura de nitretação por plasma para um tempo fixo de 4 horas em atmosfera gasosa $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:1$.

4. DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Material de Partida

4.1.1 Caracterização da ferrita na estrutura recozida por DRX

O espectro de DRX na amostra recozida apresenta picos com interferência construtiva de alta intensidade indexados como sendo da ferrita, Figura 3.02. Uma comparação com dos resultados com os dados da JCPDS é mostrada na Tabela 4.01. Verifica-se que os valores da distância interplanar calculada diretamente pela indexação, d_c , apresenta boa concordância com o encontrado na ficha da ferrita [61]. Esta concordância também é observada quando a distância interplanar é recalculada, d_R , com base no parâmetro de reticulado médio, 2,869 Å.

Tabela 4.01 – Comparação entre os resultados de identificação da ferrita por DRX com dados da literatura [61].

Este Trabalho			JCPDS
2θ	d_c (Å)	d_R (Å)	d (Å)
44,683	2,026	2,028	2,0268
64,903	1,436	1,434	1,4332
82,202	1,172	1,171	1,1702
98,819	1,014	1,014	1,0134
116,347	0,907	0,907	0,9064

O parâmetro do reticulado da ferrita calculado como 2,869 Å possui um desvio padrão pequeno, de 0,002, o que demonstra a precisão da medida. Comparando com o valor fornecido pela JCPDS [61], igual a 2,866 Å, o valor obtido encontra-se muito próximo.

O valor superior do parâmetro de reticulado calculado neste trabalho, comparado com o do ferro puro, pode ser inferido a presença da elevada quantidade de elemento substitucional, principalmente o cromo. Sabe-se que a presença de elementos substitucionais altera o parâmetro do reticulado da ferrita, devido à diferença entre o diâmetro atômico destes elementos com relação ao ferro, no caso do cromo ocorre um aumento no parâmetro do reticulado [64].

4.1.2 Caracterização de carbonetos na estrutura recozida por DRX

O resultado de difração de Raios-X na amostra recozida, como mostrado na Figura 3.02, evidenciam nitidamente apenas os picos referentes à ferrita, discutidos anteriormente. Como a intensidade referente aos picos dos carbonetos é muito baixa com relação ao da ferrita, foi necessária a ampliação do espectro de DRX para um intervalo de contagens entre 0 e 30, contra 0 a 700 originalmente recebido. Este procedimento permitiu indexar 10 picos com interferência construtiva referentes ao carboneto do tipo $M_{23}C_6$, Figura 3.03 e Tabela 3.04.

Esta limitação também foi verificada anteriormente [65,66], na difração de Raios-X em superfície polida do aço inoxidável martensítico tipo AISI 410, mas a ausência de recursos computacionais na época inviabilizaram uma análise do tipo

da realizada neste trabalho. Naquela ocasião, os carbonetos foram caracterizados por DRX após extração de precipitados por dissolução seletiva da matriz [65,66].

A Tabela 4.02 compara os resultados obtidos com a caracterização de carbonetos $M_{23}C_6$, na forma de partículas isoladas [65,66] e com os dados para o carboneto $Cr_{23}C_6$ da JCPDS [62]. Os valores de d_R referem-se ao valor da distância interplanar recalculada a partir do parâmetro de reticulado médio obtido nesta análise. Verifica-se a excelente concordância entre os resultados com a literatura, confirmando a identificação do carboneto $M_{23}C_6$.

Tabela 4.02 – Comparação entre os resultados de identificação dos carbonetos por DRX com dados da literatura.

Este Trabalho			Literatura [65,66]		JCPDS [62]
2θ	d_c (Å)	d_R (Å)	2θ	d_R (Å)	d (Å)
37,875	2,3735	2,3774	37,7	2,3789	2,3830
41,801	2,1592	2,1703	41,7	2,1717	2,1761
48,630	1,8708	1,8795	48,5	1,8807	1,8840
50,849	1,7942	1,7972	50,8	1,7983	1,8016
53,410	1,7141	1,6811	-----	-----	1,6857
56,995	1,6145	1,6028	57,4	1,6039	1,6066
75,945	1,2519	1,2530	75,9	1,2538	1,2560
78,165	1,2218	1,2196	77,7	1,2204	1,2227
88,549	1,1034	1,1145	-----	-----	1,1174
92,847	1,0633	1,0686	-----	-----	1,0712

Andrés e colaboradores [67,68] caracterizaram os carbonetos presentes no aço AISI 420, em análise de DRX em superfície polida, como sendo correspondentes ao $M_{23}C_6$. Da mesma forma que o verificado neste estudo, os picos referentes ao carbonetos $M_{23}C_6$ também são de baixa intensidade quando comparados aos da ferrita.

O parâmetro de rede do $M_{23}C_6$ calculado neste trabalho, igual a 10,632 Å, é muito próximo do determinado na literatura [65,66], de 10,639 Å, e comparável ao fornecido pela JCPDS [62], de 10,65 Å, para o $Cr_{23}C_6$. Com isto fica claro que a microestrutura no estado recozido é composta de uma matriz ferrítica com dispersão de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Uma análise metalográfica utilizando ataque eletrolítico seletivo de carbonetos, ácido crômico 1% em água [69], mostra a dispersão dos carbonetos tipo $M_{23}C_6$, Figura 4.01 (a). Como esperado pelo corte vertical no sistema ternário Fe-C-13%Cr, na temperatura ambiente, a composição do aço AISI 420 deve obedecer ao equilíbrio bifásico: $\alpha + M_{23}C_6$ [11].

4.1.3 Resposta ao Tratamento Térmico

4.1.3.1 Resposta ao Tratamento Térmico de Têmpera

Após a têmpera verifica-se que ocorre uma diminuição na fração volumétrica dos carbonetos dispersos na matriz, em comparação com a condição recozida. Na temperatura de austenitização ocorre a dissolução parcial destes carbonetos e a elevada taxa de resfriamento mantém a mesma fração volumétrica existente na temperatura de austenitização, resultando em uma menor fração

volumétrica após a têmpera [67], Figura 4.01 (b). As frações volumétricas medidas na região da fotomicrografia são indicadas por FV. A presença de carbonetos remanescentes após a têmpera também é esperada pelo equilíbrio ternário na temperatura de 1025°C [11].

A dissolução dos carbonetos na austenitização é responsável pelo endurecimento observado na transformação martensítica que ocorre na tempera, elevando a dureza do material para 52 HRC. A morfologia da martensita é intermediária entre martensita tipo escorregada e tipo maclada, típica de aços de médio carbono [70].

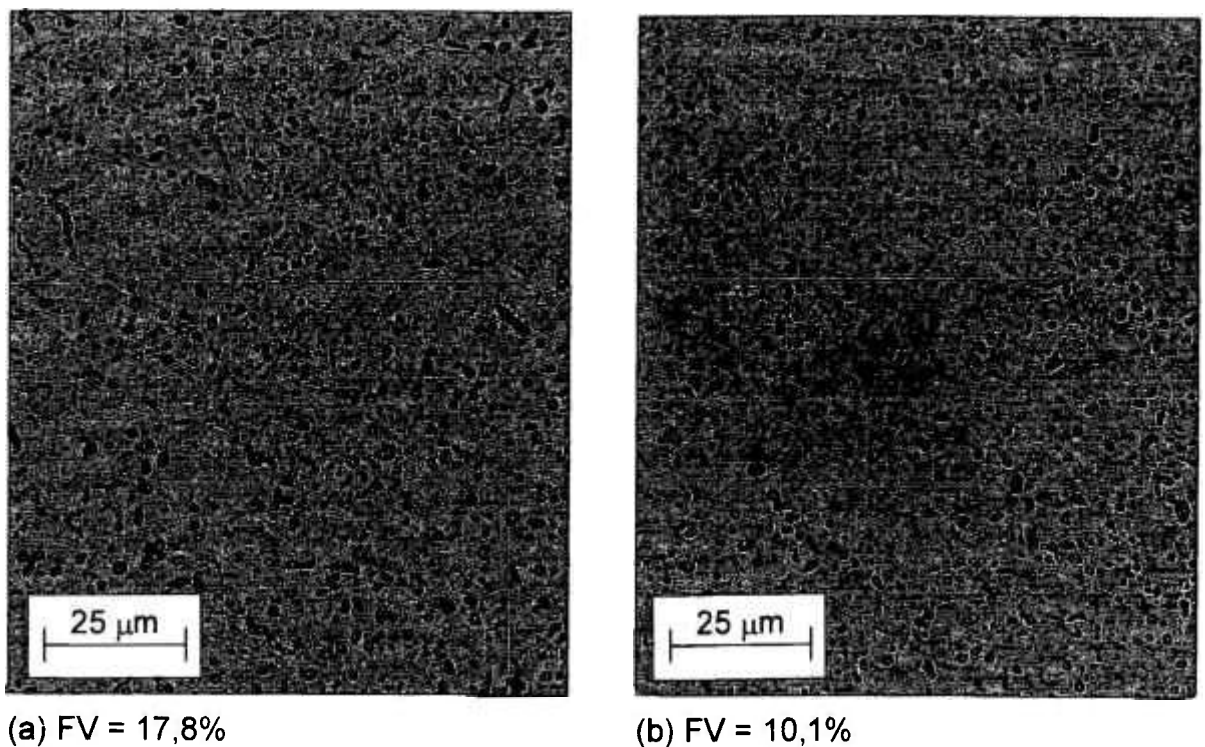


Figura 4.01 – Distribuição de carbonetos no estado recozido (a) e no estado temperado (b), após ataque seletivo com Ácido Crômico 4%, eletrolítico.

4.1.3.2. Resposta ao Tratamento Térmico de Revenimento

No revenimento do aço AISI 420 verificou-se que o endurecimento secundário ocorre na faixa de temperatura de 480 – 500°C. Para aços de alta liga o endurecimento secundário ocorre para a temperatura de aproximadamente 500°C [10].

Na caracterização da resposta ao revenimento dos aços inoxidáveis martensíticos, Hauser [71] e Honeycombe [10] mostram que a seqüência de precipitação se inicia pela formação de carbonetos do tipo M_3C , provocando uma queda inicial de dureza. O endurecimento secundário ocorre pela precipitação fina e homogênea de carbonetos do tipo M_7C_3 . Com o aumento de temperatura, após o endurecimento secundário, a dureza sofre uma queda provocada pela formação do carboneto $M_{23}C_6$ e de seu coalescimento. Como o aço estudado também contém V, este elemento deve contribuir para o endurecimento pela formação de carbonetos do tipo V_4C_3 [10].

No espectro de DRX obtido na amostra revenida a 580°C, os picos referentes aos carbonetos não dissolvidos só podem ser observados com a modificação da escala de intensidade de contagem. Não é possível avaliar se os carbonetos que precipitam durante o revenimento participam de interferências construtivas no espectro de DRX obtido. Entretanto, a baixa fração volumétrica destes carbonetos deve ser a causa da não identificação. Um estudo mais aprofundado deverá ser realizado em trabalho futuro.

4.1.3.3 Resposta ao Superenvelhecimento

Durante a nitretação utilizando amostras revenidas a 520°C, com 49 HRC, verificou-se a ocorrência de uma diminuição da dureza do substrato, crescente com o aumento no tempo de nitretação a 520°C. Esta queda de dureza deve estar relacionada a reações de envelhecimento da estrutura de martensita revenida, que ocorrem simultaneamente com as reações de nitretação e afetam tanto a dureza máxima quanto a posição dos perfis de dureza com relação ao comportamento esperado.

O fenômeno do superenvelhecimento em aços ferramenta e rápido como do tipo AISI H13 e AISI M2, mostra que a queda de dureza é mais acentuada nas primeiras 20 horas de superenvelhecimento e que quanto maior for a quantidade de elementos de liga forte formadores de carbonetos como Mo, V e W, o superenvelhecimento ocorrerá de forma menos acentuada [72].

Por conseqüência da forte dependência entre a resposta à nitretação e o superenvelhecimento do substrato, foi realizado um estudo sobre a resposta ao superenvelhecimento do aço AISI 420 para se entender como as condições de tratamento térmico prévio afetam a nitretação.

A variação da dureza com o tempo de permanência nas temperaturas de 500°, 520° e 540° C, para as amostras previamente temperadas a partir de 1025°C e revenidas a 520°C, é mostrada na Figura 4.02.

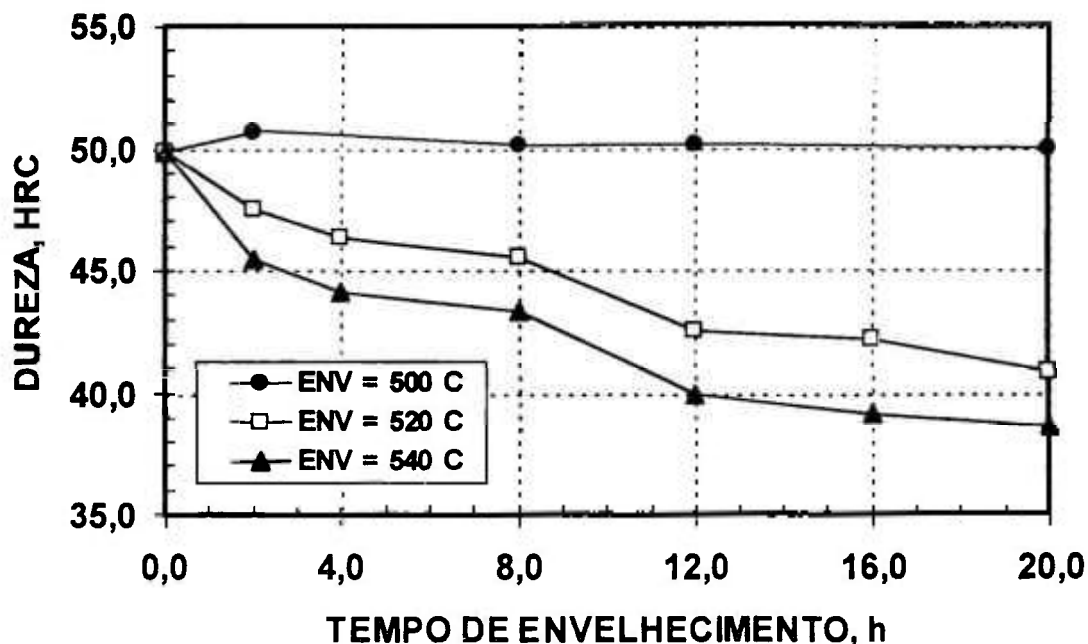


Figura 4.02 – Curvas de superenvelhecimento do aço AISI 420, após revenimento duplo de duas horas cada a 520°C.

Verifica-se que para a temperatura de 500°C a queda de dureza é desprezível, enquanto que para as temperaturas de envelhecimento de 520° e 540° C ocorre uma queda sensível de dureza do aço com o aumento do tempo de permanência na temperatura. A queda de dureza é mais significativa quanto maior a temperatura de envelhecimento. Este comportamento frente ao superenvelhecimento mostra a causa da queda de dureza do substrato nos tratamentos de nitretação a 520°C por tempos entre 4 e 16 horas. Fica claro que substratos beneficiados a 520°C não possuem resistência ao revenimento suficiente para a nitretação na mesma temperatura por tempos prolongados.

Entretanto, mesmo com a queda de dureza observada, o uso destes ciclos de nitretação devem ser considerados em função da aplicação do componente. Em moldes para injeção de polímeros as tensões envolvidas na operação não são

elevadas o bastante para necessitar de um substrato com 49 HRC. O benefício da nitretação pode então ser utilizado, mesmo em detrimento da dureza do substrato.

Frente a estas constatações, foi estudada a nitretação por plasma em substratos com dureza de partida inferiores a 48-52 HRC, viabilizando a aplicação deste tratamento superficial em uma gama maior de componentes sem queda de dureza do substrato. O comportamento do aço AISI 420 no superenvelhecimento de amostras duplamente revenidas por duas horas a 580, 620 e 680°C e posteriormente superenvelhecidas a 520 e a 540°C em tempos crescentes é mostrado nas Tabelas 4.03 e 4.04 e nas Figuras 4.03 e 4.04.

Tabela 4.03 – Variação da dureza durante o superenvelhecimento na temperatura de 520°C.

	Tempo de Envelhecimento, horas						
	0	2	4	8	12	16	20
Revenimento, °C	Dureza, HRC						
580	35,8	35,1	35,4	35,3	35,6	35,4	35,5
620	33,5	33,1	33,3	33,5	33,2	33,5	33,9
680	30,9	30,3	30,1	30,6	30,0	30,7	31,0

Tabela 4.04 – Variação da dureza durante o superenvelhecimento na temperatura de 540°C.

Revenimento, °C	Tempo de Envelhecimento, horas						
	0	2	4	8	12	16	20
580	35,8	35,5	35,6	35,6	35,7	35,5	35,8
620	33,5	33,5	33,3	32,5	33,0	32,5	32,7
680	30,9	30,5	30,8	30,6	31,1	31,0	30,8

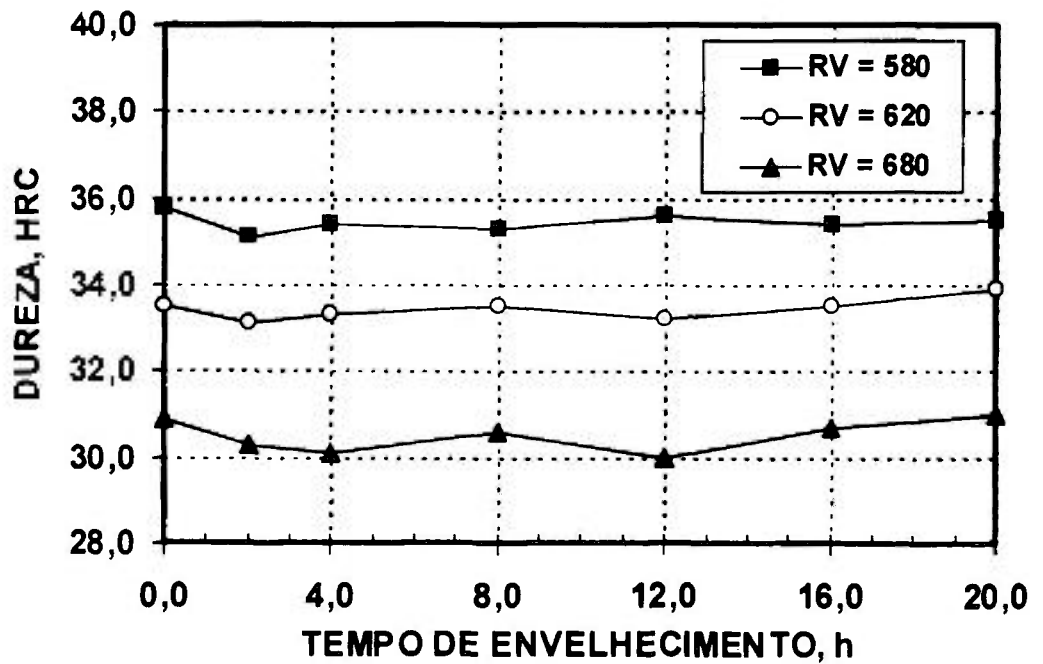


Figura 4.03 – Curvas de superenvelhecimento a 520°C após revenimento duplo de duas horas cada nas temperaturas indicadas.

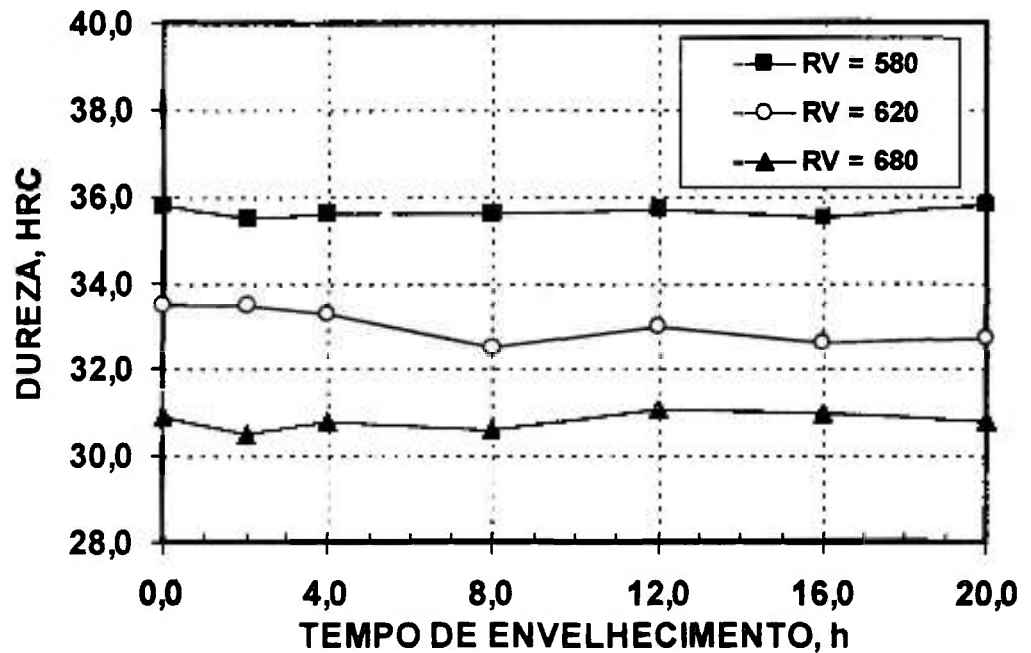


Figura 4.04 – Curvas de superenvelhecimento a 540°C após revenimento duplo de duas horas cada nas temperaturas indicadas.

Verifica-se que nas novas condições estudadas, o fenômeno do superenvelhecimento não ocorre. Isto se deve ao fato de que as reações de revenimento que ocorrem em temperaturas superiores as de superenvelhecimento formam precipitados estáveis o bastante, fazendo com que estes não sejam afetados quando o material é exposto a temperaturas inferiores, mesmo para tempos prolongados de 20 horas.

Com isto, temperaturas superiores de revenimento podem ser utilizadas de modo a permitir a nitretação sem o problema de superenvelhecimento do substrato. Componentes mecânicos que necessitem de dureza na faixa de 36-40 HRC podem ser revenidos e posteriormente nitretados sem deterioração das propriedades de resistência do núcleo.

4.2 Nitretação por Plasma

4.2.1 Morfologia da Superfície Nitretada

Tanto os tratamentos de nitretação realizados a temperatura constante, Série Isotérmica, quanto os tratamentos realizados em tempos constante, Série Isócrona, forneceram superfícies nitretadas com características morfológicas semelhantes. Após a nitretação todas as amostras apresentaram uma interface entre a superfície nitretada e o substrato com morfologia plana. A presença de nitretos precipitados em contornos de grão, na zona de difusão, depende da temperatura e do tempo de nitretação.

Camada de Compostos

Nos tratamentos realizados em temperatura constante de 520°C, a camada de compostos é formada já nas amostras nitretadas por uma hora. Por outro lado, quando o tempo é fixado em 4 horas, a camada de compostos forma-se apenas em temperaturas de nitretação superiores a 500°C.

A literatura mostra que a formação da camada de compostos é função básica dos parâmetros: temperatura, tempo e composição da mistura gasosa [33,53-55]. Os tratamentos termoquímicos isotérmicos realizados a 520°C, mostram que a mistura gasosa empregada, 75%N₂:25%H₂, possui um potencial de nitrogênio suficientemente elevado para gerar a camada de compostos para o tempo mais curto utilizado. Para verificar a condição limite de formação da camada de compostos, deveriam ser testados tempos inferiores a uma hora.

Para o tempo de 4 horas de nitretação, a condição limite para a formação da camada de compostos situa-se entre 500 e 520°C. A determinação mais exata da condição limite necessitaria de mais experimentações nesta faixa de temperatura.

Zona de Difusão

Na nitretação do aço inoxidável AISI 420, o crescimento da zona de difusão é discutido com base no sistema Fe-Cr-N, no qual a formação da superfície nitretada está relacionada à interação existente entre o nitrogênio e o cromo e sua influência na precipitação de nitretos de elemento de liga, basicamente nitretos de cromo. Quando presente em teores acima de 5,6% em massa, o cromo apresenta uma interação com o nitrogênio de característica forte [36,42].

Estudando a nitretação gasosa de um aço contendo 9,1%Cr-1,45%Ti, Laing e Hendry [73] verificaram a presença de uma superfície nitretada com interface plana, associada à precipitação de nitretos de titânio e nitretos de cromo. Apesar dos autores não discutirem especificamente os mecanismos de formação desta camada, os resultados metalográficos apresentados mostram características morfológicas da interface similares às encontradas na nitretação por plasma do aço AISI 420.

A formação da interface plana é um reflexo da cinética de crescimento da zona de difusão e depende fundamentalmente da precipitação de nitretos de cromo na interface de nitretação. No sistema Fe-Cr-N os nitretos de elemento de

liga são do tipo CrN e Cr₂N, ou MN e M₂N, onde M = (Cr,Fe). Para ligas Fe-Cr, em temperaturas de nitretação inferiores a 575°C, o nitreto CrN é mais estável que o Cr₂N e é formado preferencialmente. Em ligas Fe-Cr o nitreto formado depende não apenas da concentração de cromo e da temperatura, mas também do potencial de nitrogênio. Condições de elevado potencial de nitrogênio favorecem a formação simultânea de Cr₂N [36].

Outro fator importante presente no crescimento da camada nitretada, é a possibilidade de interação entre os carbonetos existentes na matriz e o nitrogênio durante o deslocamento da interface de nitretação. Conforme proposto por Lightfoot e Jack [42], em aços contendo cromo como elemento de liga majoritário, a precipitação de CrN faz com que a cementita ou um carboneto complexo como o tipo (Fe,Cr)₇C₃ torne-se instável. A dissolução do carboneto para a precipitação do nitreto promove a difusão do carbono livre em direção do núcleo rico em cromo, onde ocorre novamente a precipitação destes carbonetos ricos em elemento de liga. Este fenômeno promove a formação de um acúmulo de carbono a frente da interface de nitretação.

Experimentalmente não foi possível verificar este fenômeno diretamente, mas as microestruturas observadas por microscopia óptica sempre mostram uma região levemente mais escurecida que o substrato a frente da interface de nitretação. Estudando a nitretação por plasma de ligas Fe-Cr, Alves Jr. [74] observa, de forma diferenciada, a presença de uma interface de difusão a frente da interface de transformação. Isto pode indicar que a região intermediária entre a zona de difusão e o substrato possa ser aquela enriquecida em carbono.

4.2.2 Caracterização por Difração de Raios-X

Diferentes trabalhos da literatura apresentam resultados de difração de Raios-X na identificação de nitretos em superfícies modificadas por recobrimento, nitretação, ou outros [79-83]. A Tabela 4.05 mostra as fases identificadas neste trabalho e sua relação com resultados da literatura. Verifica-se que a maioria dos nitretos aqui identificados encontram correspondência na literatura.

Resultados de difração de Raios-X na camada de compostos de um aço carbono nitretado por plasma [75] e em um aço ferramenta endurecível por precipitação [76], mostram picos indexados como referentes ao nitreto de ferro tipo γ -Fe₄N, para os planos: (111) (200) (220) (311) e (222), os quais concordam com os picos aqui determinados. Nestes trabalhos [75,76], apenas os picos do nitreto ϵ -Fe₂₋₃N referentes aos planos (210) (002) e (112) possuem correspondência com os resultados obtidos.

A Figura 4.05 apresenta o espectro de DRX apenas com a indexação dos picos referentes aos nitretos de cromo. Verifica-se picos com interferência construtiva para o CrN (111) (200) (220) (311) (331) e para o Cr₂N (110) (200) (201) (211). Nos picos referentes a $2\theta = 37,62^\circ$ e $43,84^\circ$ os picos do CrN e Cr₂N aparecem sobrepostos.

Na nitretação por plasma de um inoxidável austenítico além dos picos referentes aos nitretos de ferro são observados picos referentes aos nitretos de cromo CrN e Cr₂N [75,77,78,85]. No aço tipo AISI 316, Berg [75] e Kringhoj [78]

reportam os picos referentes ao CrN (200) (220) (222) e ao Cr₂N (002) (220) (222), enquanto que Gonçalves [77,79] reporta os picos do CrN (111) (200) (311) e do Cr₂N (110) (002) (201) (222) (114). Dos picos mencionados existe concordância com os encontrados para o aço AISI 420 em sete ocasiões para o CrN e Cr₂N.

Tabela 4.05 – Análise do espectro de DRX mostrado na Figura 3.34, com sua correspondência na literatura.

Identificação de Fases				Identificação de Fases			
Fase	d (Å)	(h k l)	Literatura	Fase	d (Å)	(h k l)	Literatura
Fe₂₋₃N	2,604	(1 1 1)	[82]	CrN	2,394	(1 1 1)	[79,81]
	2,404	(2 1 0)	[79,83]		2,068	(2 0 0)	[79,80,81]
	2,350	(1 0 0)			1,463	(2 2 0)	[80,81]
	2,190	(0 0 2)	[79]		1,249	(3 1 1)	[79,81]
	1,600	(3 1 1)			0,949	(3 3 1)	
	1,350	(1 1 0)		Cr₂N	2,405	(1 1 0)	[79,81]
	1,150	(1 1 2)	[79]		2,083	(2 0 0)	
Fe₄N	2,191	(1 1 1)	[79,80,83]	1,888	(2 0 1)	[79,80]	
	1,897	(2 0 0)	[79,80,83]	1,483	(2 1 1)	[80]	
	1,342	(2 2 0)	[80,83]				
	1,144	(3 1 1)	[79,80,83]				

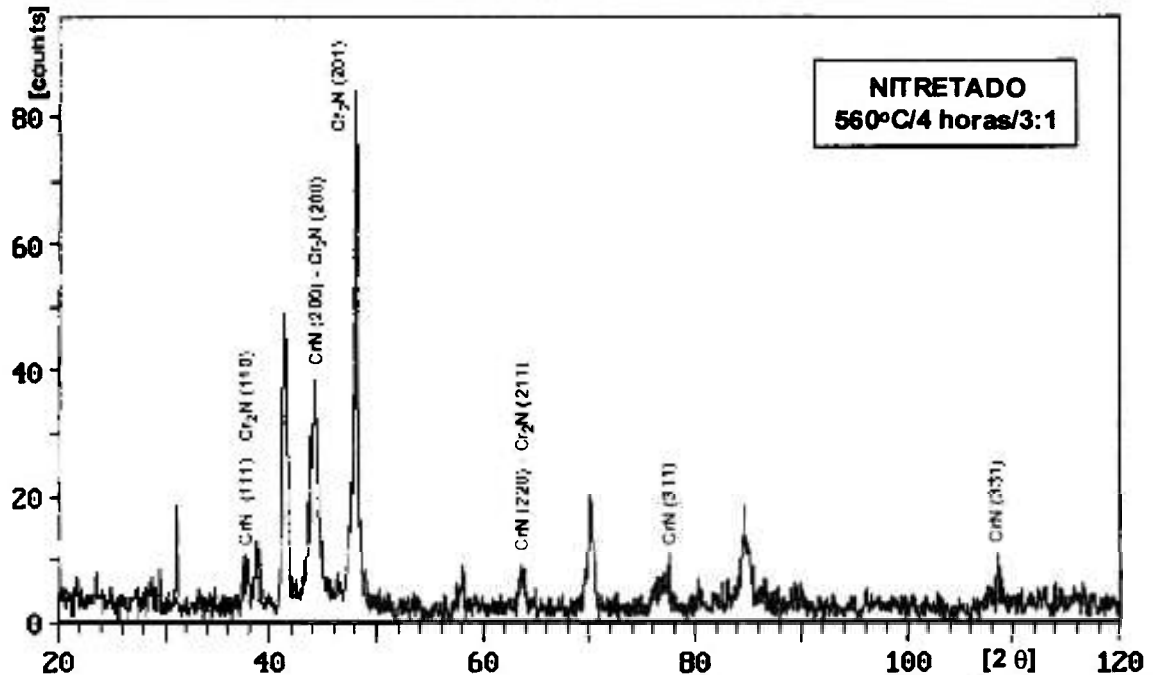


Figura 4.05 – Planos referentes aos nitretos de cromo no espectro de DRX correspondente à Figura 3.34.

Na formação de revestimentos a base de nitretos de cromo, por diferentes processos, Meunier [80] e Ren [81] mostram a formação de nitretos do tipo CrN e Cr₂N. Nestes trabalhos, a análise por difração de Raios-X evidencia os picos referentes do CrN (111) (200) (220) (311) e o pico referente ao Cr₂N (110). Estes picos de difração também são encontrados neste trabalho. Embora outros picos obtidos, como o CrN (331) e Cr₂N (200) (201) (211) não são relatados nas referências anteriores.

Resultados recentes obtidos na formação de revestimentos de nitreto de cromo em substrato de aço inoxidável mostram que na interação entre Cr e N são formados dois compostos estequiométricos tipo Cr₂N e CrN. A estrutura cristalina

do Cr_2N é considerada como sendo composta de camadas hexagonais de átomos de cromo, separadas alternadamente por camadas triangulares de átomos de nitrogênio. O CrN possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. A mudança na estrutura cristalina do nitreto depende de sua composição, sendo que a medida que a fração de nitrogênio aumenta ocorre uma transformação da estrutura hexagonal para a cúbica [81].

Utilizando os picos indexados neste trabalho como sendo provenientes do nitreto CrN, foi possível determinar o parâmetro do reticulado deste nitreto como sendo igual a $4,101 \text{ \AA}$. Este valor é muito próximo ao existente na base de dados da JCPDS [63] para o nitreto CrN estequiométrico, de $4,140 \text{ \AA}$. A diferença encontrada pode ser referente a inclusão de outros elementos de liga substitucionais formadores de nitreto na estrutura cristalina do nitreto, principalmente o Fe. Considera-se aqui, que os nitretos de cromo existentes na camada de compostos deve ser do tipo MxNy , onde $\text{M} = (\text{Cr}, \text{Fe})$.

4.2.3 Características de Endurecimento Superficial

Trabalhos recentes em nitratação por plasma do aço inoxidável martensítico tipo AISI 410 mostram uma elevação significativa da dureza na zona de difusão [82,33]. Stagno [84] verificou um aumento de dureza de 3 a 6 vezes na nitratação/sinterização por plasma do aço 410, sendo esta elevação atribuída a um efeito combinado ao N dissolvido e à presença de precipitação contínua de partículas coerentes de CrN.

O aparecimento do patamar de dureza máxima também é observado por Marchev [82] e Stagno [84]. Após estudo composicional da superfície nitretada, verificou-se que este patamar de dureza máxima reflete a concentração constante de nitrogênio obtido no perfil composicional, como exemplificado nos resultados de Marchev, Figura 4.06.

Na nitretação por plasma de um aço inoxidável martensítico tipo AISI 440C, utilizado na fabricação de anéis para motores de combustão interna, também se verifica o aparecimento deste patamar de dureza máxima seguido de uma queda acentuada de dureza na região da interface zona de difusão/substrato [85]. Nos anéis, a extensão do patamar de dureza máxima aumenta proporcionalmente ao aumento do tempo de nitretação, indicando seu relacionamento com a difusão crescente de nitrogênio com o tempo.

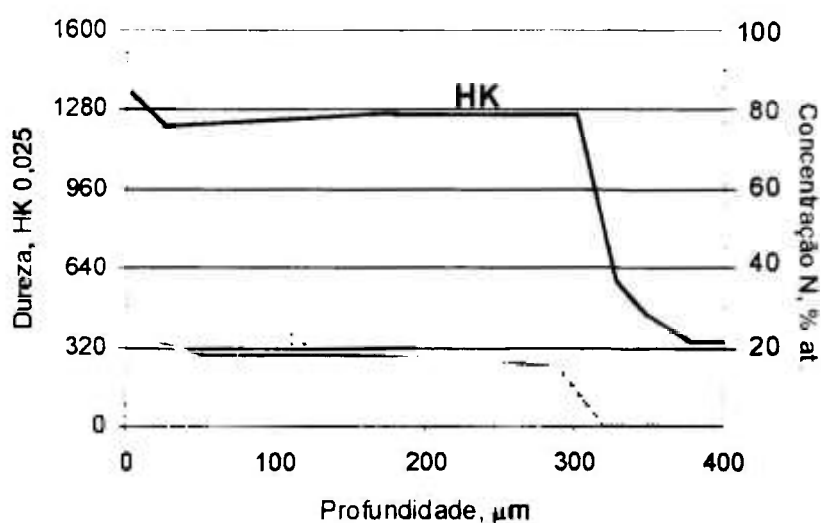


Figura 4.06 – Comparação da resposta ao endurecimento com o perfil de composição de nitrogênio, na nitretação por plasma do aço inoxidável AISI 410. Adaptado de [82].

A queda de dureza do substrato, verificada na nitretação de amostras na série isotérmica a 520°C, para substratos revenidos na mesma temperatura de nitretação, é explicada pelo efeito do superenvelhecimento da martensita revenida durante o tratamento termoquímico. Este efeito mostrou-se mais acentuado quanto maior o tempo de nitretação, Figura 4.07.

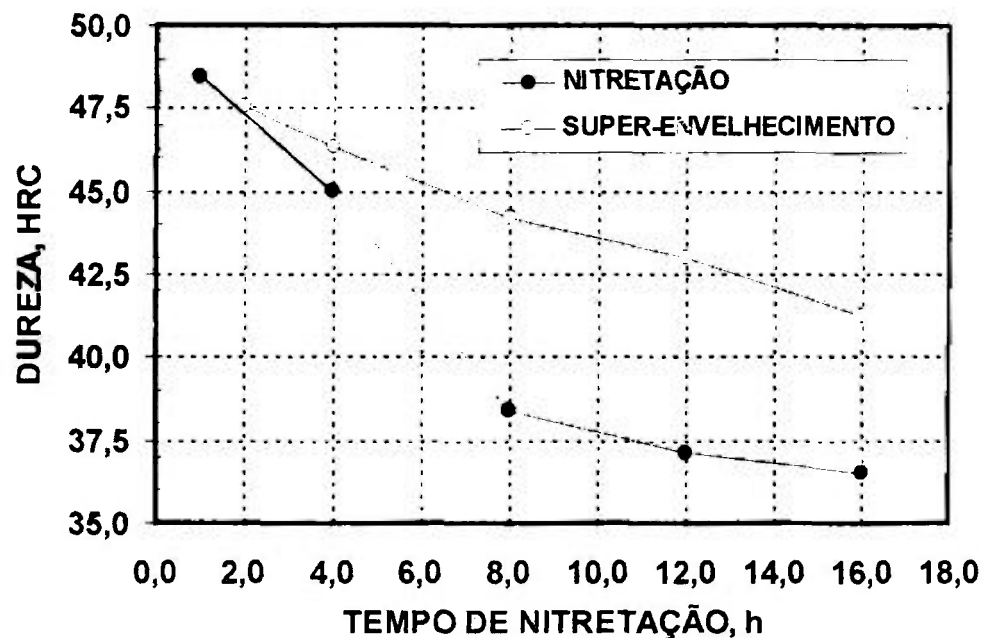


Figura 4.07 – Comparação entre a queda de dureza do substrato verificada no tratamento de nitretação por plasma a 520°C e nos tratamentos de envelhecimento a 520°C.

O ciclo térmico global do tratamento termoquímico: aquecimento, bombardeamento, nitretação e resfriamento, também afeta a dureza do substrato e da superfície nitretada. A Figura 4.07 compara a queda de dureza do substrato após a nitretação com a queda prevista nos experimentos de superenvelhecimento. Verifica-se que a queda de dureza no tratamento de nitretação é maior do que a prevista. Portanto, o ciclo térmico global do tratamento deve ser considerado de modo a resguardar a dureza do substrato.

Estes resultados demonstram a importância do condicionamento prévio do substrato na resposta ao endurecimento na nitretação. Na nitretação por plasma de anéis de pistão fabricados a partir do aço inoxidável martensítico tipo AISI 440C, por exemplo, com dureza de partida de 38 HRC, o efeito do superenvelhecimento não é verificado [85], o que demonstra a dependência entre a temperatura de revenimento e a temperatura de nitretação.

Isto é verificado na nitretação do aço AISI 420 com substrato revenido a 580°C com dureza de partida de 35-37 HRC. A Figura 4.08 compara as curvas de endurecimento para o substrato com as duas durezas de partida. O substrato com 49 HRC sofre uma queda de dureza com o tempo, de 4 para 16 horas, e acarreta uma queda de dureza da superfície nitretada. Quando o substrato é condicionado por têmpera e revenimento para a dureza 36 HRC, a queda de dureza na nitretação não é verificada e a forma do perfil mantém sua característica normal, com o aparecimento do patamar de dureza máxima.

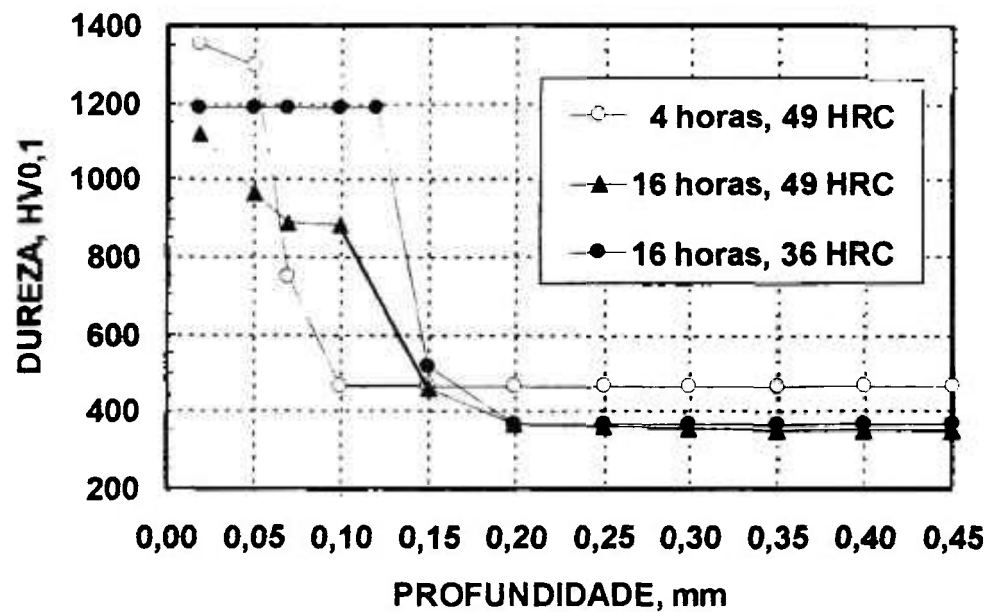


Figura 4.08 – Comparação entre a queda de dureza na nitretação a 520°C em substratos com diferentes durezas de partida, 49 e 36 HRC.

4.2.4 Análise Composicional de Nitrogênio

Apesar dos perfis de composição de nitrogênio obtido pelas análises por EDS representarem resultados semi-quantitativos, fica claro que a concentração de nitrogênio apresenta um patamar que se estende por toda a profundidade da zona de difusão. Na região da interface, a concentração de nitrogênio sofre uma queda acentuada em direção do substrato.

Este comportamento é o esperado pela literatura, considerando uma interação forte entre cromo e nitrogênio, possibilitando um crescimento de camada com a precipitação de nitretos complexos de cromo na interface.

Nos perfis de concentração apresentados por Marckev [82] para a superfície nitretada por plasma no aço AISI 410, a concentração de nitrogênio na superfície tem um comportamento semelhante ao verificado neste estudo, como mostrado na Figura 4.09.

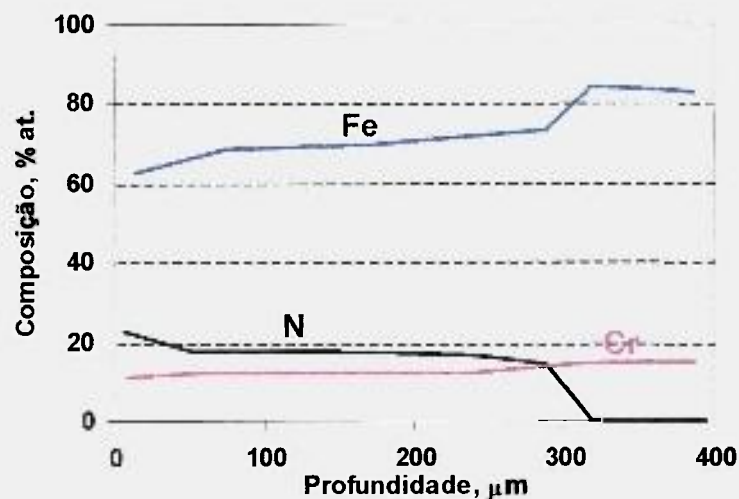


Figura 4.09 – Perfis de composição na superfície do aço AISI 410 nitretado por plasma a 510°C por 96 horas, com mistura gasosa 65%N₂:35%H₂. (Adaptado de 82)

4.2.5 Cinética da Nitretação por Plasma

4.2.5.1 Coeficiente de Difusão do Nitrogênio

O método para a determinação do coeficiente de difusão do nitrogênio durante a nitretação encontrado em diferentes trabalhos da literatura segue o mesmo procedimento utilizado neste trabalho [30,83,84]. A Tabela 4.06 apresenta uma comparação entre o coeficiente de difusão D_N encontrado, com resultados apresentados por diferentes autores em diferentes substratos. Verifica-se que os

aços inoxidáveis martensíticos possuem coeficientes de difusão próximos e sempre inferiores ao reportado para o ferro alfa puro.

Tabela 4.06 – Comparação entre valores do coeficiente de difusão do nitrogênio na nitretação.

Processo de Nitretação	Liga	D_N (m^2/s^{-1})	Referência
Plasma (520°C/75%N ₂ :25%H ₂)	AISI 420	$4,122 \times 10^{-13} *$	Este trabalho
Plasma (520°C/65%N ₂ :35%H ₂)	AISI 410	$2,669 \times 10^{-13}$	[83]
Plasma (520°C/75%N ₂ :25%H ₂)	AISI 440	$4,764 \times 10^{-13}$	[85]
Gasosa	Fe-Puro	$4,918 \times 10^{-12}$	[30]

Entretanto, o coeficiente de difusão aqui determinado não discrimina as reações que ocorrem na interface entre a zona de difusão e o substrato. A relação entre a profundidade de difusão e o tempo de processo é utilizada diretamente para difusão do intersticial sem considerar a ocorrência reações na interface, como no processo de cementação [34].

A necessidade de dissolução de carbonetos de liga para a precipitação de nitretos de liga também deve ser considerada na cinética de nitretação. Neste caso, a cinética de nitretação torna-se, em parte, dependente da taxa com que o cromo é fornecido para a matriz pela dissolução dos carbonetos.

Na nitretação, quando o avanço da interface ocorre pela difusão do intersticial e com a presença de reações na interface, a literatura propõe uma

correção na equação de difusão que leva em consideração a precipitação do intermetálico [46,42], descrita pela equação (8):

$$\xi^2 = \left[\frac{2[N]}{r[X]} \right] Dt \quad (8)$$

onde:

ξ = profundidade de nitretação.

t = tempo.

$[N]$ = concentração de nitrogênio na superfície, % atômica.

$[X]$ = concentração original do elemento de liga X, % atômica.

r = relação entre N:X no nitreto de liga.

D = coeficiente de difusão do nitrogênio.

Este modelo para o crescimento da superfície nitretada assume que:

- A difusão do elemento substitucional é desprezível.
- Os elementos de liga na interface entre a região nitretada e não nitretada devem reagir antes que a frente de nitretação se mova.
- Quando existe a precipitação homogênea do nitreto de liga o produto de solubilidade, $K_s = [\%N] [\%X]$, é considerado desprezível.
- O nitrogênio é retirado rapidamente da atmosfera nitretante para manter a concentração de equilíbrio de nitrogênio na superfície como mostrado pela equação: $[\%N] = k (pNH_3/pH_2)^{3/2}$, no caso da nitretação gasosa, equação 5.

Nestes termos, a determinação direta do coeficiente de difusão do nitrogênio realizada pelo ajuste dos resultados de profundidade de nitretação em função do tempo não considera o fator de correção relacionado com a

precipitação na interface, $2[N]/r[X]$. É importante notar, entretanto, que este fator de correção assume a precipitação de um único nitreto e os espectros de DRX mostram que o aço AISI 420, na nitretação por plasma, possui mais de um nitreto, CrN, Cr₂N, γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N.

Para utilizar a equação (8) no cálculo do coeficiente de difusão do nitrogênio, os valores da concentração de nitrogênio e cromo na superfície nitretada foram extraídos de um perfil de composição em superfície nitretada por plasma no aço AISI 410, apresentado por Marchev [83].

Considerando que as concentrações de nitrogênio e cromo na superfície nitretada são $[N] = 18\%$ at. e $[Cr] = 12\%$ at., Os coeficientes de difusão do nitrogênio na série de tratamentos Isotérmica e isócrona podem ser calculado pela equação (8), considerando a precipitação dos nitretos de cromo CrN e Cr₂N separadamente. Os valores médios do coeficiente de difusão do nitrogênio são mostrados nas Tabela 4.07 e Tabela 4.08, em comparação com os calculados neste trabalho.

Tabela 4.07 – Coeficientes de difusão do nitrogênio calculados pela equação (8), para a nitretação a isotérmica 520°C.

	Coeficiente de Difusão D_N ($m^2 s^{-1}$)
Cálculo para o CrN	$1,374 \times 10^{-13}$
Cálculo para o Cr ₂ N	$0,687 \times 10^{-13}$
Este trabalho (520°C)	$4,122 \times 10^{-13}$

Tabela 4.08 – Comparação entre os coeficientes de difusão do nitrogênio obtidos com os valores calculados com a correção para o CrN e Cr₂N para a série de nitretação Isócrona.

Temperatura (°C)	D _N (m ² s ⁻¹)	D _{N, CrN} (m ² s ⁻¹)	D _{N, Cr₂N} (m ² s ⁻¹)
480	1,210 x 10 ⁻¹³	0,402 x 10 ⁻¹³	0,201 x 10 ⁻¹³
500	2,387 x 10 ⁻¹³	0,795 x 10 ⁻¹³	0,397 x 10 ⁻¹³
520	3,475 x 10 ⁻¹³	1,157 x 10 ⁻¹³	0,578 x 10 ⁻¹³
540	5,358 x 10 ⁻¹³	1,784 x 10 ⁻¹³	0,892 x 10 ⁻¹³
560	8,863 x 10 ⁻¹³	2,951 x 10 ⁻¹³	1,475 x 10 ⁻¹³

Nestas condições, os valores dos coeficientes de difusão do nitrogênio calculados pela equação (8) são inferiores aos obtidos neste trabalho, tanto para o nitreto CrN quanto para o nitreto Cr₂N, mantendo-se a mesma ordem de grandeza, 10⁻¹³ m²s⁻¹.

Desta forma, os coeficientes de difusão de nitrogênio calculados na nitretação por plasma do aço AISI 420, pelas séries Isotérmica e Isócrona, não podem ser considerados como um valor *intrínseco* ou *efetivo*. Os valores calculados devem ser considerados como um valor **aparente**, englobando a difusão do intersticial e as reações na interface.

4.2.5.2 Energia de Ativação na Nitretação por Plasma

Como reflexo dos resultados de coeficiente de difusão do nitrogênio, a energia de ativação obtida neste trabalho é maior que a reportada na literatura para a nitretação do ferro alfa puro, independente do processo de nitretação por plasma ou gasoso [30,86]. A Tabela 4.09 compara resultados da literatura com o encontrado neste trabalho.

A proposta deste trabalho, é que a diminuição no valor calculado do coeficiente de difusão do nitrogênio, e conseqüentemente o aumento da energia de ativação, seja a necessidade de reações na interface de nitretação com o substrato, para a precipitação dos nitretos de elemento de liga, basicamente (Cr,Fe)N e (Cr,Fe)₂N. A taxa de deslocamento da interface seria não apenas controlada pela difusão de nitrogênio, mas também pela taxa das reações de precipitação de nitretos de liga na interface de nitretação.

Tabela 4.09 – Comparação entre a energia de ativação para a nitretação por plasma do aço AISI 420 e resultados da literatura.

Processo de Nitretação	Liga	Q (kJ mol ⁻¹)	Referência
Plasma (480-560°C/75%N ₂ :25%H ₂)	AISI 420	125,1	Tese
Plasma (500 – 600°C / 80%N ₂ :20%H ₂)	Fe-puro	53,4	[86]
Plasma (500 – 600°C / N ₂ puro)	Fe-puro	59,3	[86]
Gasoso	Fe-puro	77,9	[30]

No caso de se considerar os coeficientes de difusão calculados a partir da correção para a precipitação dos nitretos CrN ou Cr₂N, a energia de ativação pode ser calculada com base nos dados fornecidos pela Tabela 4.08. Os resultados, apresentados na Tabela 4.10 mostram que os valores de energia de ativação calculada com base nos valores corrigidos mantêm-se na ordem de 125 KJ/mol, confirmando a forte influência das reações de precipitação dos nitretos de liga na cinética de nitretação.

Tabela 4.10 – Comparação entre a energia de ativação para a nitretação por plasma do aço AISI 420 utilizando os diferentes coeficientes de difusão de nitrogênio da Tabela 4.08.

Método de Cálculo	Q (J mol⁻¹)
Geral ($x = \sqrt{D t}$)	125.138
Corrigido para o CrN	125.598
Corrigido para o Cr ₂ N	125.199

A influência da precipitação de nitretos sobre o valor calculado da energia de ativação para o processo de nitretação por plasma foi discutido por Metin e Inal [85]. Estes autores verificaram uma diminuição no valor da energia de ativação quando da nitretação por plasma é realizada em misturas gasosas de 80%N₂:20%H₂ comparado com uma atmosfera de nitrogênio puro, Figura 4.10. Na atmosfera de nitrogênio pura ocorre a precipitação de nitretos tipo ϵ em maior intensidade do que em uma atmosfera de N₂:H₂, sendo esta a causa atribuída pelos autores para o aumento da energia de ativação.

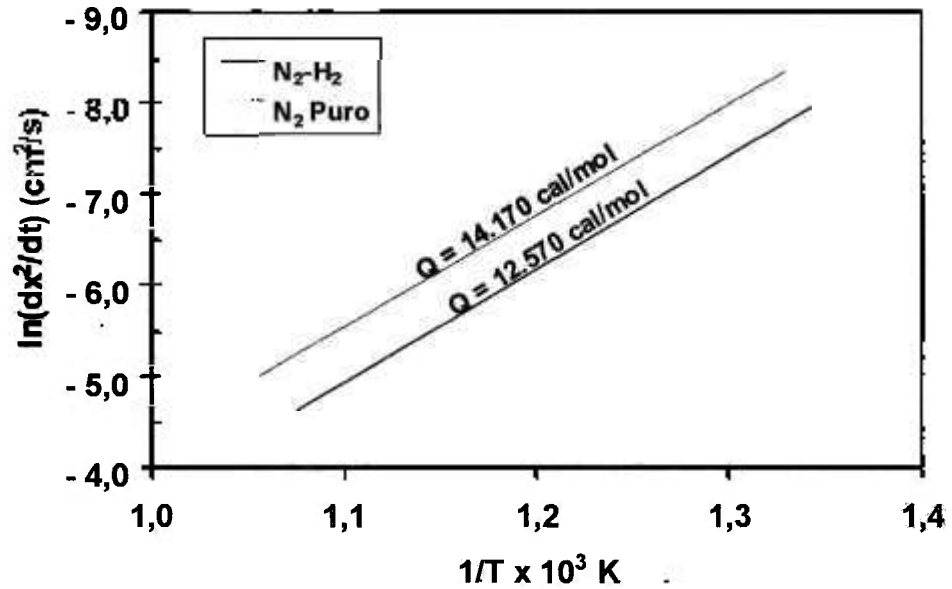


Figura 4.10 – Variação da energia de ativação com a composição gasosa na nitretação por plasma entre 500 e 600°C. Adaptado de [86].

É importante salientar que neste trabalho o coeficiente de difusão é determinado com base na posição final da interface, medida por microscopia óptica, sendo difícil separar experimentalmente as contribuições individuais da difusão volumétrica intrínseca do nitrogênio e da taxa de precipitação na interface. Deste modo, o valor do coeficiente de difusão e da energia de ativação refletem uma condição global de processo, ainda que este seja controlado pela difusão volumétrica de nitrogênio, de modo a garantir a oferta deste elemento para as reações de precipitação com o conseqüente deslocamento da interface de nitretação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na nitretação por plasma do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, as modificações sofridas pela superfície no que se refere a morfologia, endurecimento e cinética são interdependentes. A precipitação de nitretos complexos na interface de nitretação parece ser o parâmetro que determina estas características.

Quando existe uma interação forte entre o nitrogênio e o elemento substitucional, a nitretação se processa com a precipitação contínua de nitretos de liga na interface, preferencialmente nitretos de cromo. Esta precipitação contínua de nitretos é a responsável pela elevação considerável da dureza do substrato, pela formação do patamar de dureza máxima e pela queda acentuada de dureza na região da interface.

A morfologia da superfície nitretada é um "espelho" de seu perfil de dureza. A zona de difusão se estende de maneira uniforme em direção ao núcleo, sendo interrompida por uma interface do tipo plana. A frente desta interface, observa-se uma região intermediária com o substrato, provavelmente formada pela segregação de carbono à frente da interface em movimento.

A cinética do processo deve levar em consideração a necessidade de precipitação dos nitretos de liga. A velocidade de avanço da interface depende não apenas da difusão de nitrogênio para a interface de nitretação, mas também pela taxa de precipitação na interface, fornecendo um perfil de composição de

nitrogênio aproximadamente plano. O conjunto destas observações é mostrado na Figura 4.11, onde $\Delta x/\xi$ indica o quanto a interface de nitretação é difusa e depende da característica de interação entre o elemento de liga substitucional e o nitrogênio [42].

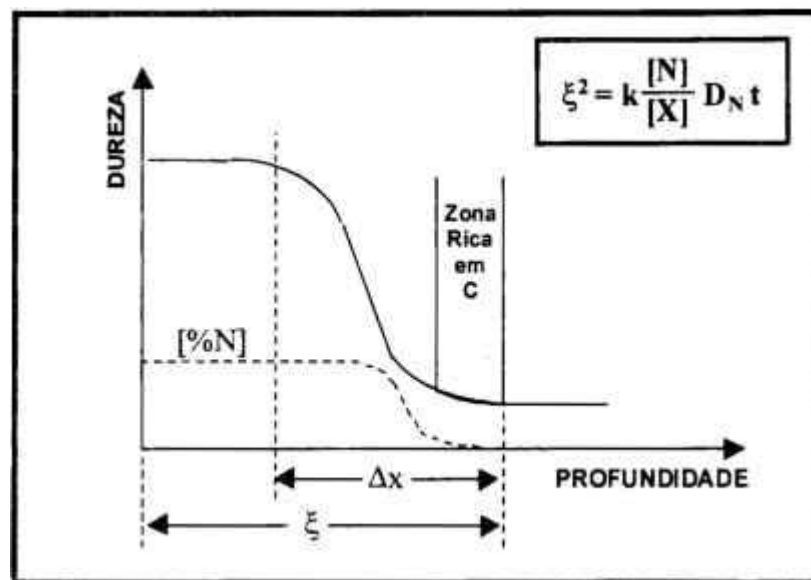


Figura 4.11 – Características da superfície nitretada em aços contendo elementos de liga formadores de nitreto [42].

Da mesma forma, o modelo de crescimento de camada bifásica, desenvolvido por Mittemeijer e Somers [31,32], pode ser adaptado para este estudo, considerando que a nitretação por plasma do aço inoxidável AISI 420 pode formar a camada de compostos, seguida da zona de difusão crescendo com interface plana em decorrência das reações complexas de precipitação de nitretos de liga na interface, conforme mostrado na Figura 4.12.

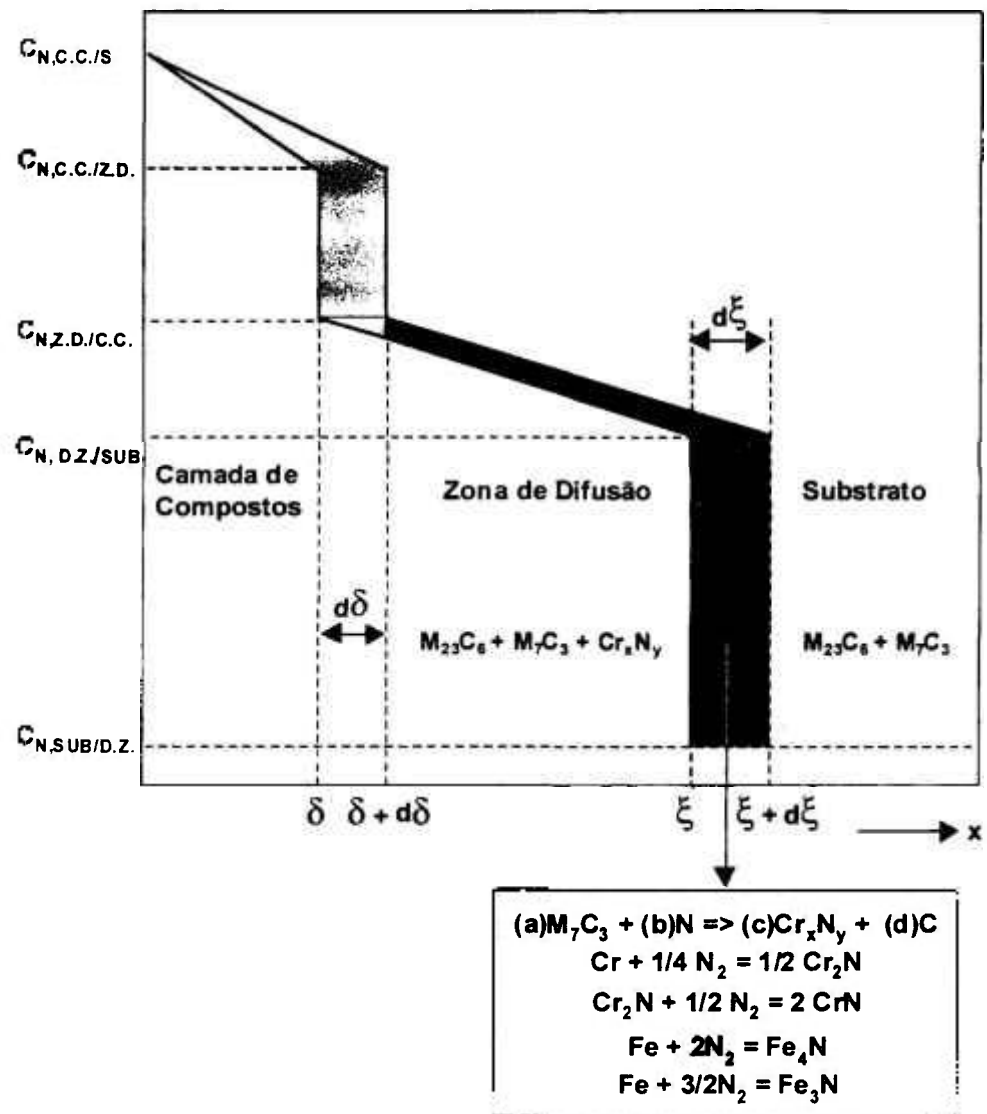


Figura 4.12 – Adaptação do modelo de crescimento de camadas bifásicas na para a nitreção por plasma do aço AISI 420.

6 CONCLUSÕES

Tratamentos isotérmicos a 520°C conduzem a formação da camada de compostos a partir de 1 hora de nitretação. Nos tratamentos isócronos, por tempo de 4 horas, a camada de compostos forma-se apenas para temperaturas superiores a 520°C. A camada de compostos é homogênea e caracterizada por ramificações na zona de difusão. Os carbonetos secundários ficam retidos na camada de compostos.

A profundidade da zona de difusão aumenta com o tempo de nitretação, a 520°C, de acordo com um comportamento parabólico. Para a nitretação por 4 horas, o crescimento se dá de forma exponencial.

A interface entre a zona de difusão e o substrato tem morfologia plana, gerada pelo mecanismo de crescimento desta interface. O elevado teor de cromo no aço AISI 420 promove um crescimento com características de interação forte entre o cromo e o nitrogênio, levando a necessidade de precipitação contínua de nitretos de liga, CrN e Cr₂N, na interface que são responsáveis pelo surgimento da morfologia plana.

A precipitação de nitretos em contornos de grão na nitretação isotérmica a 520°C é verificada para tempos superiores a 4 horas. Nos tratamentos isócronos por 4 horas não ocorre a precipitação de nitretos intergranulares.

Resultados de Difração de Raios-X mostram a formação de nitretos de liga tipo CrN e Cr₂N. Nitretos do tipo γ' e ϵ também são encontrados. O parâmetro de rede do nitreto CrN é de 4,101 Å.

Com a nitretação ocorre um endurecimento acentuado na zona de difusão. O perfil de dureza exhibe um patamar de dureza máxima que se estende por toda a zona de difusão, nitidamente observado na série de tratamento isócrona de substratos com 36 HRC. Ao final do patamar a dureza sofre uma queda acentuada.

Na nitretação isotérmica de substratos com dureza de partida de 49 HRC, revenidos a 520°C, os perfis de dureza são influenciados pelo efeito do superenvelhecimento do substrato que diminui o potencial de endurecimento promovido pela nitretação. Este efeito é mais pronunciado quanto maior o tempo de nitretação. Quando se utilizam substratos revenidos a 580°C, com dureza de partida de 36 HRC, o efeito do superenvelhecimento não é observado.

Por efeito do superenvelhecimento, não é possível determinar a profundidade de endurecimento na série isotérmica. Na série isócrona, a profundidade de endurecimento, determinada pelo critério NHT, aumenta com o aumento da temperatura de nitretação denotando um aumento na difusão do nitrogênio.

Os coeficientes de difusão do nitrogênio calculados nas séries de nitretação isotérmica e isócronas são inferiores ao do ferro puro. Este comportamento está associado à necessidade de reações de precipitação de nitretos de liga na interface de nitretação. Na série isócrona o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura.

A energia de ativação calculada para a nitretação do aço inoxidável AISI 420, de $125,13 \text{ KJ mol}^{-1}$ é inferior a energia de ativação para a nitretação do ferro puro pelos processos gasoso e de plasma. Este valor reflete a influência das reações de precipitação de nitretos de liga na interface de nitretação.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como a nitretação é influenciada principalmente pelo tempo, temperatura e potencial de nitrogênio. Um estudo complementar de nitretação com diferentes composições gasosas deve ser realizado para dar continuidade a este trabalho.

O uso de técnicas experimentais não utilizadas, tais como MET, GDOS/QDP, deverão ser exploradas no futuro para confirmar os aspectos principais evidenciados pelos resultados obtidos. A determinação do perfil de concentração quantitativo de nitrogênio é de fundamental importância e poderia ser estudado por técnica de GDOS/QDP (Glow Discharge Optical Spectrometry/Quantitative Depth Profiling). O uso de Microscopia Eletrônica de Transmissão também será importante para caracterizar os precipitados presentes na zona de difusão.

Considerando que na nitretação por plasma ocorre a retirada de cromo de solução sólida para a formação de nitretos, seria importante avaliar a modificação no comportamento anódico do aço inoxidável AISI 420 em diferentes condições microestruturais da superfície, principalmente na presença e na ausência da camada de compostos.

Em continuação da avaliação das propriedades da camada nitretada devem ser realizados ensaios de desgaste para avaliar o comportamento das superfícies nas diferentes condições.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INTRODUÇÃO

- [01] **ASM HANDBOOK** – Surface Engineering, Ed. ASM International, Vol. 5, 1039 p., 1996.
- [02] **HOLMBERG, K. & MATTHEWS, A.** – **Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**, Ed. Elsevier Science B.V., 442 p., 1994.
- [03] **NBR ISO 14001** - “Sistemas de Gestão Ambiental – Especificação e Diretrizes para Uso”, Ed. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996.
- [04] **AÇOS VILLARES** – Aços Inoxidáveis: Aços Martensíticos, Aços Austeníticos e Aços Endurecíveis por Precipitação, Catálogo Técnico.
- [05] **BAIN, E. C. & PAXTON, H. W.** – “Effects of Alloying Elements in Forming Austenite”, in **Alloying Elements in Steel**, 2ª Ed., Ed. ASM, Cap. 4, pp.: 88-122, 1966.
- [06] **HONEYCOMBE, R. W. K.** – The Effect of Alloying Elements on Iron-Carbon Alloys, in **Steels Microstructures and Properties**, Ed. Edward Arnold Ltd, Cap. 4, pp.: 55-75, 1981.
- [07] **KUO, K.** – “Carbides in Chromium, Molybdenum and Tungsten Steels”, **J.I.S.I.**, 173(4):363-375, 1953.
- [08] **VILLARES METALS** – Aço Inoxidável para Moldes – VP 420 IM, Aços Ferramenta Villares, Catálogo Técnico, 1ª Ed., Abril, 1997.

- [09] UNTERWISER, P. M., BOYER, H. E. & KUBBS, J. J. – **Heat Treater's Guide. Standard Practices and Procedures for Steel**, Ed. ASM International, pp.: 257-400, 1983.
- [10] HONEYCOMBE, R. W. K. – **Structure and Strength of Alloy Steels**, Climax Molybdenum Co Ltd, 36 p., 1973.
- [11] BUNGARDT, V. K. – “Untersuchungen über der Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff”, **Arch. Eisenhüttenwesen**, 29(3):193-203, 1958.
- [12] RHINES, F. N. – “Ternary Isomorphous Systems”, in *Phase Diagrams in Metallurgy*, Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y., Cap. 12, pp.: 110-114, 1956.
- [13] **BÖHLER EDELSTHAL GMBH** – Böhler M330 – Glass Moulding Steel, Catálogo Técnico, novembro, 1995.
- [14] SPEICH, G. R. & LESLIE, W. C. – “Tempering of Steel”, **Metallurgical Transactions A**, V.3, N° 5, pp.: 1043-1054, 1972.
- [15] RICKETT, R. L. et. alli – “Isothermal Transformation, Hardenability and Tempering of 12% Chromium Steel”, **Transactions ASM**, V. 44, pp.: 139-175, 1952.
- [16] LULA, R. A. – **Stainless Steel**, Ed. ASM International, 2nd Printing, April, pp.: 50-52, 1988.
- [17] **ABB POWDERMET BV**, “APM Powdermetallurgy HSS”, Catálogo Técnico, 1993.

- [18] McQUAID, H. W. & KETCHAM, W. J. – “Some Practical Aspects of the Nitriding Process”, in **Source Book on Nitriding**, Ed. ASM International, pp.: 1-25, 1977. Publicado originalmente em Transactions of ASST, V.14, 1928.
- [19] FRY, A. – “The Nitriding Process”, in **Source Book on Nitriding**, Ed. ASM International, pp.: 99-106, 1977. Publicado originalmente em ASST Nitriding Symposium, 1929.
- [20] PINEDO, C. E. - “Nitretação por Plasma”, **Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície**, Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, pp.: 13-26, 1995.
- [21] EDENHOFER, B. – “Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding”, **Heat Treatment of Metals**, Vol. 1, Part 1, pp.: 23-28, 1974.
- [22] EDENHOFER, B. – “Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding”, **Heat Treatment of Metals**, Vol. 1, Part 2, pp.: 59-67, 1974.
- [23] THELNING, K. E. – “Case Hardening”, in **Steel and Its Heat Treatment**, Ed. McGraw-Hill, 1975.
- [24] **METALS HANDBOOK** - Metallography, Structures and Phase Diagrams, Ed. ASM International, 8ª Ed., Vol. 8, p. 303 e 360, 1973.
- [25] MRIDHA, S. & JACK, D. H. - “Characterisation of 3% Chromium Steel”, **Metal Science**, V. 16, N° 8, pp.: 398-404, 1982.
- [26] DARKEN, L. S. & GURRY, R. W. – **Physical Chemistry of Metals**, Cap.15 – Nitrogen in Iron and Steel, Ed. McGraw-Hill Book Co., pp.: 372 – 395, 1953.

- [27] MITTEMEIJER, E. & SLYCKE, J. T. – **Surface Engineering**, V.12, pp.:152-162, 1996.
- [28] LEHRER, E.- **Z. Elektrochem**, V. 36, p. 383, 1930. Citado em [26]
- [29] BELL, T. et al. – “Controlled Nitriding in Ammonia-Hydrogen Mixtures”, **Proc. Conf., Heat Treatment’73**, 12-13 December, London – UK, Ed. The Metals Society, pp.: 51-57, 1973
- [30] TORCHANE, L., BILGER P., DULCY, J. & GANTOIS, M. – “Control of iron Nitride Layers Growth Kinetics in the Binary Fe-N System”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 27, No 7, pp.: 1823 - 1835, 1996.
- [31] SOMERS, M. A. J. & MITTEMEIJER, E. J. – “Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides”, **Metallurgical Transactions A**, V.26, No 1, pp.: 57-74, 1995.
- [32] MITTEMEIJER, E. J. & SOMERS, M. A. J. – “Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding”, **Surface Engineering**, V. 13, No 6, pp.: 483-497, 1997.
- [33] SUN, T. & BELL, T. - “Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel”, **Materials Science and Engineering**, V. 140, pp.: 419-434, 1991.
- [34] SHEWMON, P. G. – **Transformations in Metals and Alloys**, Ed. McGraw Hill, Cap. 2, pp.: 37-62, 1969.
- [35] HABERLING, E. & RASCHE, K. – “Plasma Nitriding of Tool Steels”, in **International Conference on Tooling Materials**, Proc. Conf. , 7-9 September, Interlaken, Suíça, pp.: 369-392, 1992.

- [36] JACK, D. H. - "Nitriding", in **Heat Treatment'73**, Proc. Conf., 12-13 December, London – UK, Ed. The Metals Society, pp.: 39-50, 1973.
- [37] CHATTERJEE, R. et alli - **Warmebehandlung von Eisenwerkstoffen Nitrieren und Nitrocarburieren**, Ed. Expert Verlag, 1986.
- [38] CHO, K. S. & LEE, C. O. – "The Effect of Carbon on Ion Nitriding", **Journal of Engineering Materials and Technology**, Vol. 102, pp.: 229-233, 1980.
- [39] LAMPE, TH., EISENBERG, ST. E LAUDIEN G. – "Verbindungsschichtbildung Während der Plasmanitrierung und-Nitrocarburierung", **HTM**, V. 46, N° 5, pp.: 308 - 316, 1991.
- [40] GOLDSCHIMIDT, H. J. – **Interstitial Alloys**, Ed. Butterworths, London, 1967.
- [41] BARKER, R. & SMITH, P. K. - "Response to Gas Nitriding of 1%Cr - Mo Steel", **Proc. Conf.**, Heat Treating Committee of Iron and Steel Institute of London, December, 1973.
- [42] LIGHTFOOT, J. & JACK, D.H. - "Kinetics of Nitriding With and Without White Layer Formation", in **Heat Treatment'73**, Proc. Conf., 12-13 December, London – UK, Ed. The Metals Society, pp.: 59-65, 1973.
- [43] RIE, K. –T. – "Recent Advances in plasma Diffusion Processes", **Surface and Coatings Technology**, V. 112, pp.: 56-62, 1999.
- [44] HUCHEL, U. & DRESSLER, S. - "Pulsed Plasma Nitriding for The Automotive Industry Production Experience", **Proc. Conf., Heat Treatment Conference**, Chicago/Illinois, April, Ed. ASM International, 1994.
- [45] VERMA, R. & PODOB, M. - "Plasma Nitriding: State-of-the-Art", **Industrial Heating**, September, pp.: 14-17, 1985.

- [46] JONES, C.K. E COLABORADORES – “Ion Nitriding”, in **Heat Treatment'73**, Proc. Conf., London, 12-13 December, Ed. The Metals Society, pp.: 71 – 77, 1973.
- [47] KÖLBEL, J. - "Die Nitridschichtbildung bei der Glimmnitrierung", **Forschungsbericht des Landes NRW - Nr. 115**, Köln, Opladen: Westdeutscher Verlag, 1965. Citado em 39.
- [48] DRESSLER, S. – “Plasma Parameter Control for Industrial Situations: The Role of Hot Wall Plasma Nitriding Furnaces”, **Ion Nitriding and Ion Carburizing**, Proc. Conf., Ed. ASM International, 18-20 September, Cincinnati-OH, USA, pp.: 183 - 193, 1989.
- [49] **METALS HANDBOOK**, Vol. 4, 9^a Edition, Ed. ASM International, pp.: 213-216, 1989.
- [50] REMBGES, W. & OPPEL, W. – “Process Control of Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing in Industry”, **Surface and Coatings Technology**, V. 59, pp.: 129-134, 1993.
- [51] HUSMAIN, G. – “How to Improve Plasma Nitrocarburizing”, **Advanced Materials and Process**”, V. 148, No 7, pp.: 48AA - 48CC, 1995.
- [52] STRÄMKE, S. & DRESSLER, S. - “Plasma Nitriding Using Pulsation - a Surface Treatment Without Pollution”, **Industrial Heating**, September, pp.:18-20, 1985.
- [53] SPALVINS, T. – “Advantages and Directions of Ion Nitriding/ Nitrocarburizing”, Ion Nitriding and Ion Carburizing, **Proc. Conf., ASM 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing**, Cincinnati – OH, USA, 18-20 September, 1-4, 1989.

- [54] SUN, Y & BELL, T. – “Modelling of Plasma Nitriding of Low Alloy Steel”, **Surface Engineering**, V. 11, N° 2, pp.: 146-148, 1995.
- [55] BELL, T., et alli – “Modelling Plasma Nitriding”, **Advanced Metals & Materials**, V. 152, N 8, pp.: 40Y - 40BB, 1996.
- [56] VANDER VOORT, G. F. & JAMES, H. M. – “Wrought Stainless Steels”, in **ASM Handbook - Metallography and Microstructures**, Ed. ASM International, pp.: 279-296, 1992.
- [57] DIN 50190 – “Häteteife Wärmebehandelter Teile – Ermittung der Nitriehätetiefe”, Teil 3, März, 1979.
- [58] COLOSIO, M. – **Comunicação Pessoal**, 1999.
- [59] CULLITY, B. D. – **Elements of X-Ray Diffraction**, Ed. Addison-Wesley Publishing Co Inc., 2ª Ed., 1978.
- [60] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Reference Cards.
- [61] JCPDS - N° 06-0696 – Swanson, et alli – National Bureau of Standards (U.S.), Circ. 539,4,3, 1955., citado em JCPDS Database files.
- [62] JCPDS - N° 12105-81-6 – National Bureau of Standards (U.S.), Nomography 25.21.62, 1984, citado em JCPDS Database files.
- [63] JCPDS - N° 11-0065 – Turkdogan & Ignatowisk, J.I.S.I., V.188, p. 242, citado em JCPDS Database files.
- [64] LESLIE, W. C. – “Iron and Its Dilute Substitutional Solid Solutions”, **Metallurgical Transactions A**, 3(1):5-26, 1972.

- [65] PINEDO, C. E. - "Decomposição Isotérmica da Austenita em um Aço Inoxidável Martensítico do Tipo AISI 410", **Dissertação de Mestrado**, 133 p. EPUSP, 1990.
- [66] PINEDO, C. E. & GOLDENSTEIN, H. - "Isothermal Decomposition of Austenite of Type 410 Stainless Steel", Proc.Conf., **International Conference on Stainless Steels'91**, Chiba, Japão, pp.: 589-594, 1991.
- [67] ANDRÉS, C. G., CARUANA, G. & ALVAREZ, L. F. - "Control of $M_{23}C_6$ carbides in 0.45C-13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representative Heat Treatment Parameters", **Material Science and Engineering A**, V. 241, pp.: 211-215, 1998.
- [68] ANDRÉS, C. G., JIMÉNEZ, J. A. & ALVAREZ, L. F. - "Splitting Phenomena Occuring in the Martensitic Transformation of Cr13 and CrMoV14 Stainless Steels in the Absence of Carbide Precipitation", **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 27, pp.: 1799-1805, 1996.
- [69] ANDREIJAUSKAS, P. S. - **Comunicação Pessoal**, abril de 2000.
- [70] KRAUSS, G. - **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**, Ed. ASM International, Fifth printing, 1997.
- [71] HAUSER, J. J. - "Submicroscopic Structures in Tempering of 410 Martensitic Steel", **Transactions ASM**, V. 54, pp.: 514-515, 1961.
- [72] PINEDO, C. E. & BARBOSA, C. A. - "Development of a Warm Work Tool Steel", Proc.Conf., **International Conference on Tooling Materials**, Interlaken, Suíça, pp.: 89-96, 1992.
- [73] LAING, K.C. & HENDRY, A. - "Gaseous Nitriding of a 9%Cr, 1,5%Ti Steel", **in High Nitrogen Steels**, Proc. Conf. pp.: 343-356.

- [74] ALVES Jr., C., RODRIGUES, J. A. & Martinelli, A. E. "Growth of Nitrided Layers on Fe-Cr Alloys", **Material Science and Engineering A**, V.279, pp.: 10-15, 2000.
- [75] BERG, M., et alli – "On Plasma Nitriding of Steels", **Surface and Coatings Technology**, V. 124, p.: 25-31, 2000.
- [76] OLIVEIRA, S. D. – "Tratamento Duplo de Envelhecimento e nitretação por Plasma Pulsado em um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação", **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, 147 p., 1999.
- [77] PINEDO, C. E. , et alli- "Solid State Alloying Using Plasma Nitriding Technology and Diffusion Treatment for the AISI 316 Stainless Steel", **Material Science Forum**, V. 318-320, pp.: 233-240, 1999.
- [78] KRINGHOJ, P. – Institute of Physics and Astronomy, Aarhus University, **Comunicação Pessoal**, 23 de fevereiro de 2000.
- [79] PINEDO, C. E., Et alli - "Tratamento de Nitretação por Plasma Pulsado do Aço Inoxidável Austenítico AISI 316", **Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, São Paulo, SP, Anais em CD-ROM, 1997.
- [80] MEUNIER, C., VIVES, S. & BERTRAND, G. – "X-Ray Diffractometry Analysis of R.F.-Magnetron-Sputtered Chromium/Chromium Nitride Coatings", **Surface and Coatings Technology**, V. 107, p.: 149-158, 1998.
- [81] REN, R., YANG, Z. & SHAW, L.L. – "Synthesis of Nanostructured Chromium Nitrides Through Mechanical Activation Process", **NanoStructured Materials**, V. 11, No 1, pp.: 25-35, 1999.

- [82] EMERY, C., CHOURASIA, A.R. & YASHAR, P. – “A Study of C₁N_x Thin Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, V. 104, p.: 91-97, 1999.
- [83] MARCHEV, K., COOPER, C. V. & GIESSEN, B. C. – “Observation of a Compound Layer With Very Low Friction Coefficient in Ion-Nitriding Martensitic 410 Stainless Steel”, **Surface and Coatings Technology**, V. 99, pp.: 229-233, 1998.
- [84] STAGNO, E., et alli – “Behaviour of Sintered 410 Low Carbon Steel Towards Ion Nitriding”, **Journal of Alloys and Compounds**, V. 247, pp.: 172-179, 1997.
- [85] PINEDO, C. E., PANONNI, F. D. & VATAVUK, J. – “Utilização do Processo de Nitretação por Plasma para o Tratamento Superficial de Anéis de Pistão em Motores ciclo Otto e Diesel”, **Relatório Final FAPESP – Programa Jovens Pesquisadores em Centros Emergentes**, Processo N° 96/10411-0, 61 p., 1999.
- [86] METIN, E. & INAL, O. T. - "Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding", **Journal of Materials Science**, V. 22, pp.: 2783-2788, 1987.