



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE ATAQUE  
METALOGRÁFICO PARA AÇOS-CARBONO NITRETADOS**

**HERBERT JAKSTAS TOTH**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr Ricardo Mendes Leal Neto**

**São Paulo  
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE ATAQUE  
METALOGRÁFICO PARA AÇOS-CARBONO NITRETADOS**

HERBERT JAKSTAS TOTH



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:  
Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

**São Paulo  
2002**

**À meus pais  
e irmãos**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pela sua valiosa amizade e orientação, sempre com muita paciência e dedicação.

Ao Prof. Dr. Jan Vatauvuk, pela amizade e incentivo na elaboração deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, pela oportunidade de realização desta dissertação de Mestrado.

À Capes, pelo apoio financeiro (bolsa) durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. MSc. Antonio S. Magnabosco e a técnica Margarete C. Moreira da Escola de Engenharia Mauá, pelo fornecimento dos aços e reagentes químicos, respectivamente.

Ao MSc. Maurício D. M. das Neves, por ter possibilitado o recozimento das amostras.

A Paulo S. Freitas da empresa Brasimet Comércio e Indústria S.A. e Eng. João C. Vendramim da empresa de consultoria Tecnologia de Materiais e de Superfícies, por terem possibilitado a nitretação das amostras.

Ao laboratório de difração de raios X do CCTM, particularmente, a Eguiberto Galego e Marilene Morelli Serna, pela realização das análises de difração de raios X.

Ao Dr. Hercílio Rechenberg pela permissão de uso do laboratório de Espectroscopia Mössbauer, e a Dra. Eneida da Graça Guilherme, pela sua dedicação na interpretação dos espectros Mössbauer.

Aos colaboradores do IPEN, Edson S. de Jesus, Edilson R. B. de Jesus, Glauson A. F. Machado, Marina F. Pillis, Renê R. de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira e Celso V. Morais.

Aos amigos Adayr Borro Júnior, Claudemir J. Papini, Cícero Suari, Carlos Ricciardi, Daniel R. Domingues, Fabiana Buracovas, Leonardo Calicchio, Leonardo L. de Carvalho, José A. Pereira, Kelly N. Pinto, Maurício Dalzochio, Nátali C. Alves e Valeria de Sá Gonçalves.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1 Processos de Nitretação .....	5
2.1.1 Diagrama de Fases Fe-N e Fe-N-C .....	7
2.1.2 Nitretação a Gás .....	12
2.1.3 Nitretação em Banho de Sais .....	19
2.1.4 Nitretação por Plasma .....	22
2.2 Aspectos Metalúrgicos das Camadas Nitretadas (Camada de Compostos e Zona de Difusão) .....	28
2.2.1 Aços Carbono e Ferros Fundidos .....	33
2.2.2 Aços Ligados com Elementos Formadores de Nitretos .....	37
2.3 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica da Camada Nitretada ( Camada de Compostos Zona de Difusão .....	41
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	56
3.1 Tratamento Termoquímico .....	56
3.2 Análise Metalográfica das Superfícies Nitretadas .....	57
3.2.1 Microscopia Óptica .....	57
3.2.1.1 Preparação Metalográfica .....	57
3.2.1.2 Avaliação das Técnicas de Ataque Metalográfico .....	60
3.2.1.3 Medição da Espessura da Camada de Compostos .....	61
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	61
3.3 Técnicas Complementares de Caracterização Microestrutural .....	62
3.3.1 Difração de Raios X .....	62
3.3.2 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão .....	63
3.3.3 Método de Remoção da Camada Nitretada para Análise de Difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer .....	64

	<b>Página</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	67
4.1 Resultados das Técnicas de Ataque Metalográfico Observados no Microscópio Óptico .....	67
4.2 Avaliação das Técnicas de Ataque Metalográfico .....	116
4.3 Características da Camada de Compostos .....	116
4.3.1 Espessura da Camada de Compostos .....	116
4.3.2 Zona Porosa da Camada de Compostos .....	118
4.3.3 Microestrutura da Camada de Compostos .....	121
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	133
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	134
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	135
<b>8 ANEXO</b> .....	147

**ESTUDO COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE ATAQUE METALGRÁFICO  
PARA AÇOS-CARBONO NITRETADOS**

**Herbert Jakstas Toth**

**RESUMO**

O conhecimento do tipo e da distribuição de nitretos presentes na camada de compostos de aços nitretados é de grande interesse quando se pretende correlacionar parâmetros do processo de nitretação com as propriedades e desempenho da camada. Logo, a utilização de um método expedito, de baixo custo e relativa simplicidade, como a metalografia óptica, torna-se bastante oportuno, particularmente no ambiente industrial.

Neste trabalho são apresentados uma revisão e um estudo sistemático de quatorze técnicas de ataque empregadas em metalografia óptica para a identificação das diferentes fases da camada de compostos de aços nitretados. O estudo foi realizado em dois tipos de aços, SAE 1012 e 1045, nos estados recozido e normalizado, nitretados por quatro diferentes processos, a saber, nitretação a gás (Deganit<sup>®</sup>), em banho de sais (Tenifer<sup>®</sup>), por plasma e a gás controlada (Nitreg<sup>®</sup>). As técnicas de ataque foram avaliadas e classificadas de acordo com determinados critérios, como a obtenção de um bom contraste entre os nitretos. As quatro melhores, em ordem decrescente, foram aquelas que utilizaram os seguintes reagentes: Nital 2% seguido pelo Nital 1% Modificado (com HCl), Nital 5% Mod., de Villela, e o Nital 2% seguido pela solução Meyer-Eichholtz.

Na tentativa de se obter um melhor resultado do que os obtidos com as técnicas levantadas na literatura, foi desenvolvido um novo reagente de ataque, Nital 1% Modificado com HF, que se mostrou mais vantajoso que os demais sob vários aspectos.

Métodos complementares de caracterização, como a difração de raios X e a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão, foram empregados para confirmar a identificação e para quantificar as fases presentes na camada de compostos. Os resultados obtidos atestaram a eficiência das técnicas de ataque quanto à identificação de tais fases.

## COMPARATIVE STUDY OF METALLOGRAPHIC ETCHING TECHNIQUES FOR NITRIDED CARBON STEELS

Herbert Jakstas Toth

### ABSTRACT

Knowing the kind and distribution of nitrides present in the compound layer of nitrided steels is of major interest if one wants to correlate process parameters of nitriding with properties and performance of the layer. Thus, a low cost and relatively simple method, like optical metallography, becomes very helpful, particularly for the industrial practice.

In this work, fourteen etching techniques for optical metallography of nitrided carbon steels were reviewed and systematically studied. These techniques were used here to identify nitrided phases in the compound layer of SAE 1012 and 1045 steels, in the annealed and normalized conditions. Samples of both steels were treated by gas (Deganit<sup>®</sup>), salt bath Tenifer<sup>®</sup>), plasma and controlled gas nitriding (Nitreg<sup>®</sup>). Etching techniques were evaluated and ranked according to specific criteria, like a good contrast between nitrided phases. The first four best ones were those that utilized the following reagents: Nital 2% followed by Modified Nital 1% (with HCl), Mod. Nital 5%, Villela, and at last Nital 2% followed by Meyer-Eichholtz solution.

In order to get a better result than those attained with the previously reported techniques a new etchant was developed, Modified Nital 1% (with HF), which under many aspects is found to be more advantageous than the others.

Additional characterization methods, like X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were also performed to confirm the identification and to quantify the

phases present in the compound layer. The results proved that the etching techniques were efficient for the identification of the phases.

## 1 INTRODUÇÃO

A nitretação é um processo de tratamento termoquímico amplamente utilizado na indústria por possibilitar melhorias nas propriedades superficiais de aços-carbono, aços ligados e ferros fundidos, tais como resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão (exceto aços inoxidáveis), além de oferecer algumas vantagens, tanto no ponto de vista técnico quanto no ponto de vista econômico, em relação aos demais processos de endurecimento superficial (cementação, têmpera por indução e endurecimento por chama direta) [1-5]. Dentre estas vantagens estão:

- a baixa temperatura de tratamento (460-600°C), o que minimiza distorções e variações dimensionais, bem como alterações das propriedades do núcleo de um componente;
- a não necessidade de um tratamento térmico posterior, devido ao fato de que a dureza da camada superficial é atribuída à formação de compostos inerentemente duros, enquanto que a cementação, por exemplo, depende sobretudo de um tratamento térmico posterior, após a mudança na composição superficial (aumento do teor de carbono na superfície), para se alcançar a dureza desejada na superfície;
- a obtenção de uma combinação de propriedades superficiais (alta dureza, resistência ao desgaste, resistência à fadiga e resistência à corrosão);
- a não necessidade, em maioria dos casos, de um acabamento final posterior (*finish grinding*), ou seja, o componente após este tratamento já está pronto para ser aplicado em serviço.

Os processos de nitretação mais comuns são a nitretação a gás, nitretação em banho de sais e a nitretação por plasma.

A nitretação em aços e em ferros fundidos produz uma camada de nitretos denominada camada de compostos ou camada branca, responsável pelas propriedades tribológicas e anti-corrosivas, e uma segunda camada, logo abaixo daquela, chamada zona de difusão, responsável pelo aumento na resistência à fadiga de alto ciclo [2,6,7].

A camada de compostos pode ser constituída de nitretos do tipo  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$  de estrutura cúbica de face centrada) ou nitretos/carbonitretos do tipo  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}/\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$  de estrutura hexagonal compacta) ou uma mistura das duas fases [1,2,6,8]. A zona de difusão é constituída por nitrogênio em solução sólida intersticial ou na forma de precipitados  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) (estrutura tetragonal de corpo centrado), dependendo da velocidade de resfriamento após o tratamento, e outros tipos de nitretos para o caso dos aços ligados [8].

A formação de um tipo de camada de compostos, monofásica ( $\varepsilon$  ou  $\gamma'$ ) ou polifásica ( $\varepsilon + \gamma'$ ), depende do processo de nitretação e de seus parâmetros bem como da composição do aço, particularmente do elemento carbono que favorece a formação do carbonitreto  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ ) [2,9,11].

A seleção de uma estrutura da camada de compostos de um aço nitretado para ser empregado em um determinado serviço é de considerável importância, já que dependendo do tipo da camada, diferentes propriedades superficiais são obtidas [1,2,9,12].

Segundo vários autores [1,12,13], a elevada fragilidade da camada de compostos, além da fragilidade intrínseca dos nitretos, é atribuída à presença das duas fases de nitretos ( $\varepsilon$  e  $\gamma'$ ), devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica e à fraca ligação na interface comum a elas. No entanto, a camada de compostos de estrutura monofásica, ou seja, que consiste apenas de uma fase ou outra ( $\varepsilon$  ou  $\gamma'$ ), produz propriedades superficiais geralmente superiores àquelas de dupla fase. Ainda segundo os mesmos autores, a camada de compostos de fase  $\varepsilon$  tem maior resistência ao desgaste (em razão de sua alta dureza) e à corrosão em relação à camada de fase  $\gamma'$ . Entretanto, a fase  $\varepsilon$  apresenta um comportamento

mais frágil quando sujeita a altas cargas de impacto e a altas tensões localizadas, o que justifica a preferência da camada de fase  $\gamma'$  em muitas aplicações, onde se requer resistência ao impacto e à fadiga, juntamente com uma boa resistência ao desgaste.

O conhecimento da composição de nitretos da camada de compostos, bem como a sua distribuição, é necessário para que se possa correlacionar parâmetros do processo de nitretação com as propriedades e desempenho da camada nitretada. Neste contexto, a análise metalográfica por microscopia óptica de aços nitretados é de fundamental importância na indústria, pois é um método rápido e eficaz na avaliação dos parâmetros dos processos de nitretação e da nitretabilidade de diferentes aços, tendo em vista principalmente o tipo e a espessura da camada de compostos.

O fato de haver um único trabalho publicado [14] voltado a uma investigação comparativa dos reagentes metalográficos para aços nitretados, e poucos trabalhos [9,10,15,16] relacionados especificamente à análise por metalografia óptica das duas fases de nitretos da camada de compostos, motivou a realização desta dissertação, cujos objetivos são:

- Revisar, estudar e avaliar sistematicamente as técnicas de ataque que visam a identificação das duas fases de nitretos da camada de compostos de aço nitretados;
- Desenvolver um reagente metalográfico que seja mais vantajoso, sob ponto de vista técnico, em relação àqueles indicados pela literatura.

Além disso, este trabalho tem como objetivo secundário contribuir com a realização de um atlas metalográfico de aços-carbono nitretados, útil tanto para a comunidade científica quanto para a industrial.

A opção de realizar os estudos em aços-carbono se deve ao fato da ampla utilização destes materiais nitretados na indústria, principalmente na automobilística [6,17], além da importância da caracterização microestrutural da camada de compostos, sobretudo para estes aços. Para tanto, foram utilizados dois tipos de aços-carbono, um de baixo carbono (SAE 1012; 0,12% de C) e um de médio carbono (SAE 1045; 0,45% de C), de modo que se pudesse comparar os vários ataques nos dois aços, nitretados por diferentes técnicas.

A título de comparação quanto às condições metalúrgicas, foi realizada a análise metalográfica por microscopia óptica dos referidos aços porém no estado recozido, muito embora esta condição não seja muito utilizada na indústria (apenas no campo científico). Tal estudo foi complementado com a aplicação de outras técnicas de caracterização microestrutural como difração de raios X e Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processos de Nitretação

O desenvolvimento do processo de endurecimento superficial pela introdução de nitrogênio por difusão no estado sólido é creditado a Adolph Machlet, que registrou a primeira patente em 1908, reconhecida em 1913, referente ao desenvolvimento do processo de endurecimento superficial em atmosfera gasosa de amônia para aços e ferros fundidos em temperaturas de 480° a 980°C [18-20]. A camada nitretada produzida naquela época, embora fosse muito dura, era apenas superficial, tendo assim uma aplicação muito limitada [21]. Somente após a publicação do trabalho do alemão Adolph Fry em 1929, que consistiu no desenvolvimento de aços especiais para nitretação, aços contendo alumínio, cromo e molibdênio (elementos forte formadores de nitretos), que deu origem a série "Nitalloy", o processo tornou-se comercialmente viável [20,21]. Assim, alguns anos após este fato, a nitretação tornou-se um dos principais processos de endurecimento superficial e os aços Nitalloy alcançaram aceitação universal [21].

O tratamento superficial de nitretação é definido como um tratamento termoquímico, que consiste na introdução de nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, onde a ferrita é mais estável, em temperaturas normalmente na faixa de 500-590°C [5]. A difusão do nitrogênio combinando-se com o ferro e elementos de liga presentes, forma microconstituintes (nitretos) que modificam as propriedades físicas e mecânicas das superfícies das peças [5]. Quando presente também o elemento carbono no meio nitretante, o processo é comumente chamado de nitrocarbonetação ferrítica [7,15,17,22-24].

Os processos de nitretação mais utilizados industrialmente são a nitretação a gás, a nitretação em banho de sais ou nitretação líquida e a nitretação por plasma, sendo que este último está em ampla expansão na indústria devido às suas vantagens frente aos dois primeiros [25].

A camada nitretada pode consistir de uma camada externa, denominada de camada de compostos ou camada branca, devido ao seu aspecto no microscópio óptico, quando atacada com o reagente Nital, e uma camada interna, logo abaixo daquela, denominada zona de difusão [1,12,24]. A figura 2.1 está representada uma microestrutura típica da camada nitretada de ferro puro e aços ligados, obtida através da nitretação/nitrocarbonetação [16].

Na zona de difusão do ferro puro e aços-carbono, o nitrogênio, dependendo da taxa de resfriamento após a nitretação e o subsequente envelhecimento, pode estar em solução sólida na matriz ou já precipitado como nitretos  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) e  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Na presença de elementos de liga na composição do aço, tais como, Al, Cr, Mo, V, W e Ti (elementos fortemente formadores de nitretos), o nitrogênio já estará precipitado na forma de nitretos nas temperaturas de nitretação [2,16].

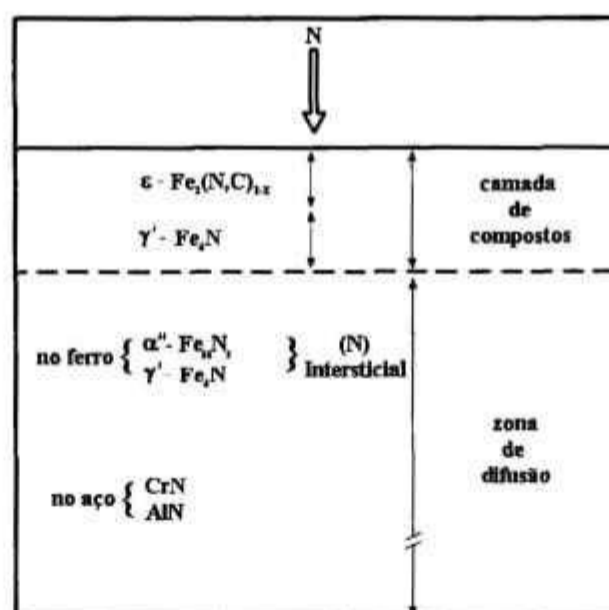


Figura 2.1 – Representação esquemática da constituição da camada de compostos e da zona de difusão de ferro e aço ligado nitretado/nitrocarbonetado, segundo Colijn *et al.* [16].

A camada de compostos no ferro puro e nos aços-carbono pode ser constituída pelas fases de nitretos/carbonitretos  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}/\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ ) ou  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), ou uma mistura das duas, distribuídas ao acaso ou em subcamadas [9,14,15,26,27]. Quando em subcamadas, aquela junto à superfície é constituída pela fase  $\epsilon$ , e a subcamada adjacente à zona de difusão é constituída pela fase  $\gamma'$  [9,14]. Já para os aços ligados, a camada de compostos contém, além de nitretos/carbonitretos de ferro  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , nitretos de elementos de liga, como por exemplo,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$  etc [2,28,29].

O aspecto metalúrgico das camadas nitretadas (microestrutura, profundidade, zona porosa da camada de compostos) e as propriedades obtidas são os mais diversos e dependem da composição do aço a ser nitretado, bem como da seleção de um determinado processo de nitretação, juntamente com os seus parâmetros (composição do gás, tempo, temperatura, etc.) [2]

De uma maneira geral, as principais melhorias de propriedades obtidas com o uso dos processos de nitretação em aços, que se refletem em um aumento do desempenho das peças, são [1,5]:

- ✓ Elevação da dureza superficial e da resistência ao desgaste;
- ✓ Redução do coeficiente de atrito;
- ✓ Elevação da resistência à corrosão (exceto aços inoxidáveis);
- ✓ Elevação da resistência à fadiga;
- ✓ Elevação da resistência ao revenimento e da dureza a quente.

### 2.1.1 Diagrama de Fases Fe-N e Fe-N-C

Os diagramas de equilíbrio Fe-N e Fe-N-C têm grande importância prática na compreensão das transformações de fases que ocorrem nas superfícies das peças durante a nitretação e nitrocarbonetação, respectivamente, à medida que se aumenta o teor de nitrogênio e carbono. Descreve-se, a seguir, as fases presentes no diagrama de equilíbrio Fe-N da figura 2.2, além de  $\text{Fe} - \alpha'$  e  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2 - \alpha''$ , não mostrados no diagrama:

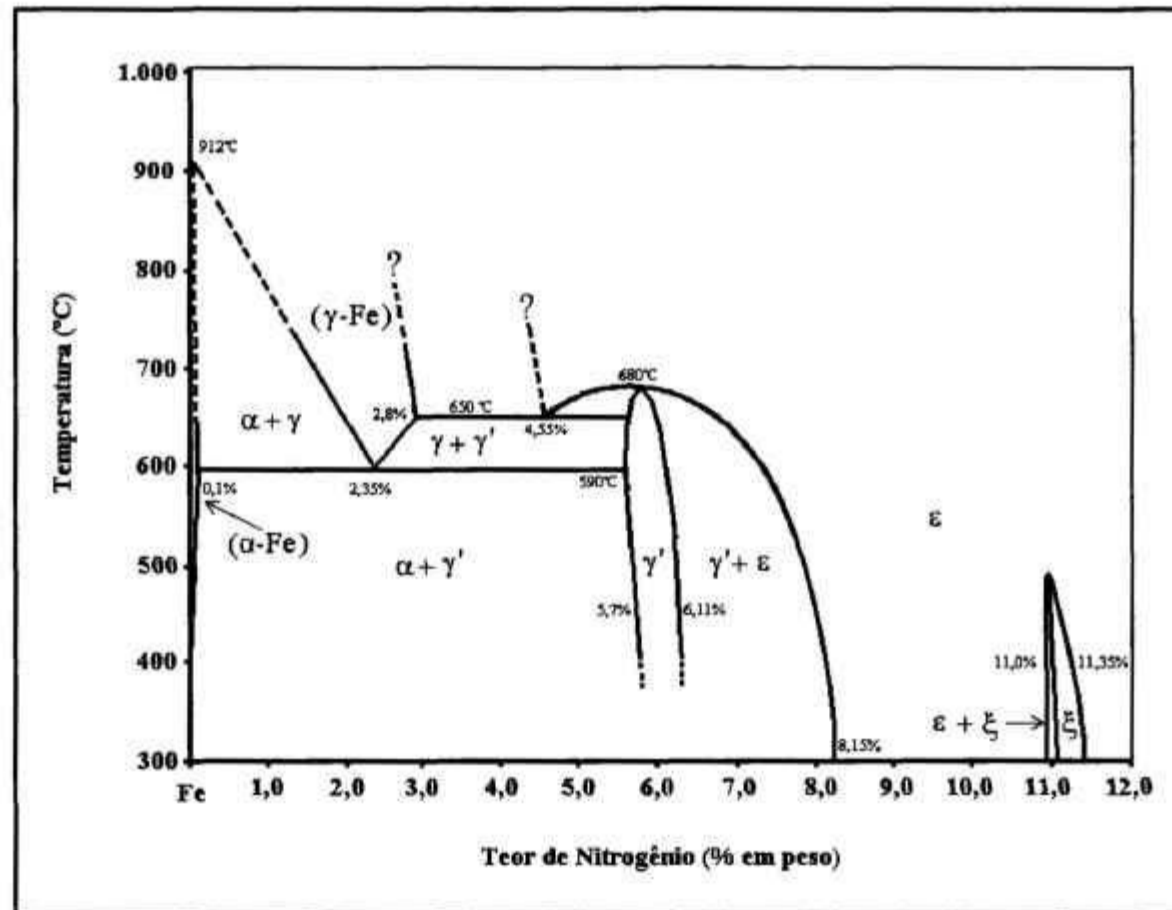


Figura 2.2 - Diagrama de Equilíbrio Fe-N. [30,31]

**Fase Fe -  $\alpha$  (Cúbica de Corpo Centrado):** é uma solução sólida contendo pouco nitrogênio com um limite máximo de solubilidade de 0,10% em peso a 590°C [30,31]. Quando a temperatura decresce para 100 °C, a solubilidade decai para aproximadamente 0,001% em peso [31].

**Fase Fe -  $\gamma$  (Cúbica de Face Centrada):** é uma solução sólida estável acima de 590°C, com um limite máximo de solubilidade de 2,8% de nitrogênio em peso a 650°C [30].

**Fase Fe -  $\alpha'$  (Tetragonal de Corpo Centrado):** é chamada de martensita nitrogenada e se forma através do resfriamento muito rápido a partir da fase Fe- $\gamma$ , não havendo tempo para a nucleação de nitretos [8,32].

**Fase  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  -  $\alpha''$  (Tetragonal de Corpo Centrado):** a precipitação deste nitreto ocorre na matriz durante o resfriamento lento a partir da solução sólida supersaturada de nitrogênio na ferrita [33], durante o envelhecimento da ferrita rica em nitrogênio (menor do que 0,10 % em peso), mesmo a temperatura ambiente [32,34], e também através do revenimento da martensita nitrogenada  $\alpha'$  (neste caso, foi observado que  $\alpha''$  é precipitado em temperaturas inferiores à 200 °C). Este nitreto precede a precipitação das agulhas de nitretos  $\gamma'$  na zona de difusão [8,32].

**Fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  -  $\gamma'$  (Cúbica de Face Centrada):** esta fase possui uma pequena faixa estequiométrica, situando-se entre 5,7 e 6,11% em peso de nitrogênio a 450°C, e apresenta estabilidade térmica até 680°C [30,35]. A formação do nitreto  $\gamma'$  durante o revenimento da martensita nitrogenada é precedida pela formação do nitreto  $\alpha'$  [32].

**Fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  -  $\varepsilon$  (Hexagonal Compacta):** pode conter nitrogênio em quantidade amplamente variável, dissolvendo no máximo cerca de 11,1% em peso em temperaturas inferiores a 500°C [31]. O menor limite de solubilidade de nitrogênio nesta fase foi encontrado a 700 °C, sendo inferior ao encontrado na fase  $\gamma'$  [36].

**Fase  $\text{Fe}_2\text{N}$  -  $\xi$  (Ortorrômbica de Face Centrada):** Apresenta uma estreita faixa estequiométrica, 11,1 a 11,3% em peso de nitrogênio (quantidade máxima de nitrogênio observada no diagrama Fe-N), sendo estável entre aproximadamente 320 a 500 °C [36,37].

Na tabela 2.1 estão resumidas as principais características das fases do sistema Fe-N, segundo Lightfoot and Jack [8,38].

Tabela 2.1 - Fases do sistema Fe-N abaixo da temperatura eutetóide [8,38].

Fase	Estequiometria	N (% em massa)	Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)
$\alpha$	Fe	0,10 máx. a 590°C	CCC	2,8864
$\alpha''$	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	3,0	Tetrag. CC	$a=5,72$ ; $c/a=1,10$
$\gamma'$	$\text{Fe}_4\text{N}$	5,77-5,88 a 500°C	CFC	$a=3,795$
$\epsilon$	$\text{Fe}_{2,3}\text{N}$	7,5-11,0 a 500°C	HC	$A=2,764^*$ ; $c/a=1,599$
$\xi$	$\text{Fe}_2\text{N}$	11,14	Orto. FC	$a=5,53$ ; $b=4,48$ ; $c=4,425$

\* Parâmetro de rede para célula unitária na composição limite  $\text{Fe}_2\text{N}$ .

Na figura 2.3 está apresentada a secção isotérmica (575°C) do diagrama ternário Fe-C-N, publicado por Naumann e Langenscheid em 1965 [30]. Através deste diagrama, observa-se que a solubilidade de carbono na fase  $\epsilon$  é bem superior à encontrada na fase  $\gamma'$ . Esta última fase dissolve a 550°C apenas 0,2% em peso de carbono, ao passo que a fase  $\epsilon$  dissolve, nesta mesma temperatura, 3,8% em peso de carbono [30].

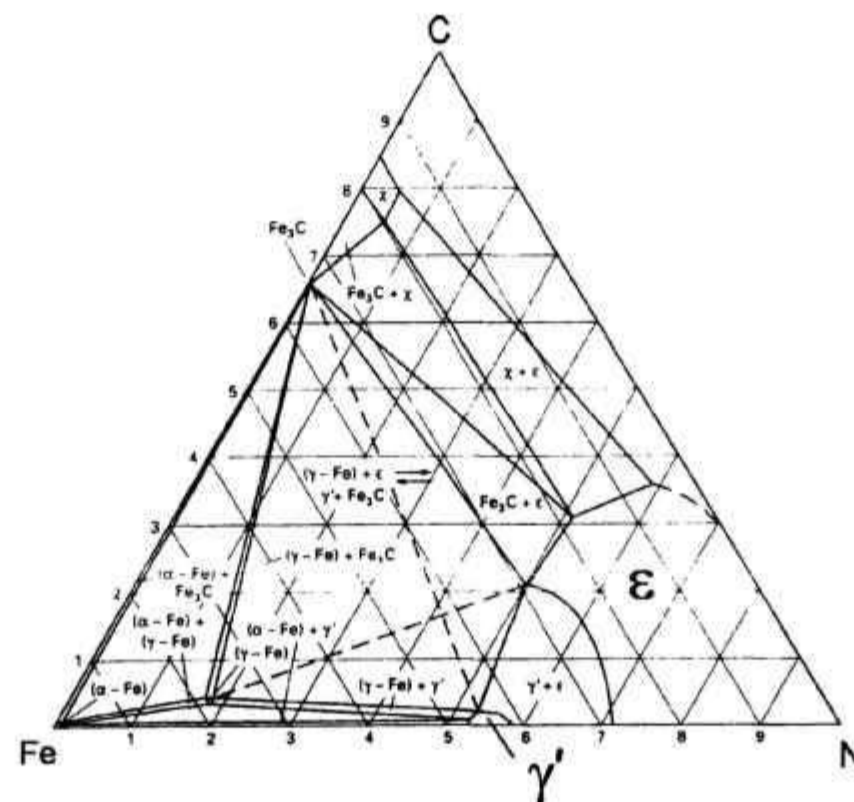


Figura 2.3 - Isoterma do diagrama de fases Fe-N-C relativa a temperatura de 575°C [30].

A maioria das análises relacionadas ao desenvolvimento microestrutural durante a nitrocarbonetação está baseada no diagrama Fe-N-C da figura 2.3. Contudo, nos últimos 20 anos, houve um grande número de observações experimentais, revisado por Slycke *et al.* [39], em conflito com este diagrama. Alguns dos exemplos mencionados pelo autor [39] foram os trabalhos de Mittemeijer *et al.* [11] e de Somers e Mittemeijer [26]. No primeiro trabalho [11] observou-se que, durante a nitretação de ferro contendo carbono, a cementita  $\theta$  ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) da perlita foi transformada em fase  $\varepsilon$  sob condições nitretantes, nas quais somente  $\gamma'$  teria sido formada na ferrita  $\alpha$  (Fe). Conseqüentemente, na frente de transformação,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  e  $\theta$  estavam em contato entre si, indicando a existência de um campo trifásico  $\alpha + \theta + \varepsilon$ . No segundo trabalho [26], foi observado a nucleação da fase  $\varepsilon$  na interface  $\gamma'/\alpha$  durante a nitrocarbonetação gasosa de ferro puro, evidenciando, um campo trifásico  $\alpha + \varepsilon + \gamma'$ .

Com base nestas e outras informações experimentais, Slycke *et al.* [39] realizaram uma reavaliação termodinâmica do sistema Fe-N-C, sugerindo um novo diagrama de fases a temperatura de 570-580°C (figura 2.4). Este novo diagrama permite o equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\varepsilon$ , consolidando, assim, o contato  $\alpha/\varepsilon$ , freqüentemente observado durante a nitrocarbonetação, como poderá ser visto posteriormente no capítulo referente às técnicas de caracterização microestrutural da camada nitretada por microscopia óptica.

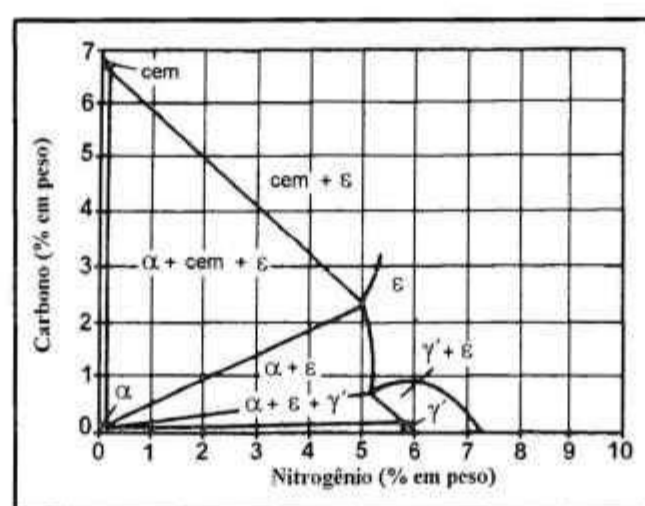


Figura 2.4 – Esquema do diagrama de fases Fe-N-C a 570-580°C [39]. Os tamanhos dos campos  $\alpha$ ,  $\gamma'$  e  $\theta$  não estão em escala.

Portanto, o carbono presente no aço, assim como no meio nitretante, no caso da nitrocarbonetação, exerce grande influência na microestrutura da camada de compostos e conseqüentemente nas propriedades superficiais, pois este elemento favorece a formação do carbonitreto de fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ ) [40].

### 2.1.2 Nitretação a Gás

A nitretação a gás é realizada numa atmosfera de gás de amônia em temperaturas da ordem de 480 a 560 °C por períodos que variam entre 10 a 100 horas, dependendo da profundidade da camada requisitada [1,41,42].

O princípio do processo está baseado na dissociação de moléculas de gás de amônia adsorvidas na superfície do metal aquecido, liberando conseqüentemente átomos de nitrogênio (nitrogênio nascente) e átomos de hidrogênio [3,41,43], conforme ilustra a figura 2.5.

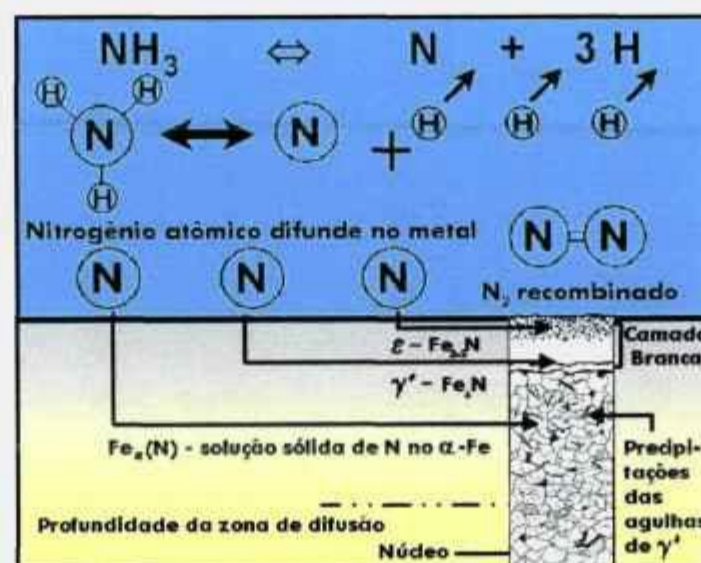


Figura 2.5 - Dissociação da amônia e difusão do nitrogênio no aço [4,43].

Uma pequena fração dos átomos de nitrogênio produzidos pela dissociação catalítica é absorvida pelo  $\text{Fe-}\alpha$ , ao passo que o restante se recombina para formar o nitrogênio molecular  $\text{N}_2$ , que, por sua vez, é inerte ao processo de nitretação [3,41,44].

À medida que o processo prossegue, a concentração de nitrogênio atômico dissolvido intersticialmente no reticulado cristalino do Fe- $\alpha$  se eleva gradativamente. Quando esta concentração exceder a máxima solubilidade de nitrogênio, iniciar-se-á a nucleação de nitretos de ferro (com aproximadamente 5,9% em peso de nitrogênio). Os primeiros núcleos de nitretos a se formarem no ferro puro são os do tipo  $\gamma'$ , e em seguida os do tipo  $\varepsilon$  (com pelo menos 6,2% em peso de nitrogênio). Estes nitretos compõem a camada de compostos ou camada branca, situada na superfície de um componente nitretado [3,43].

A atividade de nitrogênio atômico durante a nitretação a gás é controlada através do fluxo de amônia dentro do forno, determinado pelo grau de dissociação resultante. O grau de dissociação da amônia é medido pelo gás de saída da câmara de nitretação, através de uma bureta de dissociação (figura 2.6). O princípio da medição é que o gás de amônia se dissolve na água e os gases de hidrogênio e nitrogênio não. [1,5,45]. Portanto, quando se lê, por exemplo, 30% de grau de dissociação, significa que o gás de exaustão contém 70% de gás de amônia ( $\text{NH}_3$ ) [41,45].

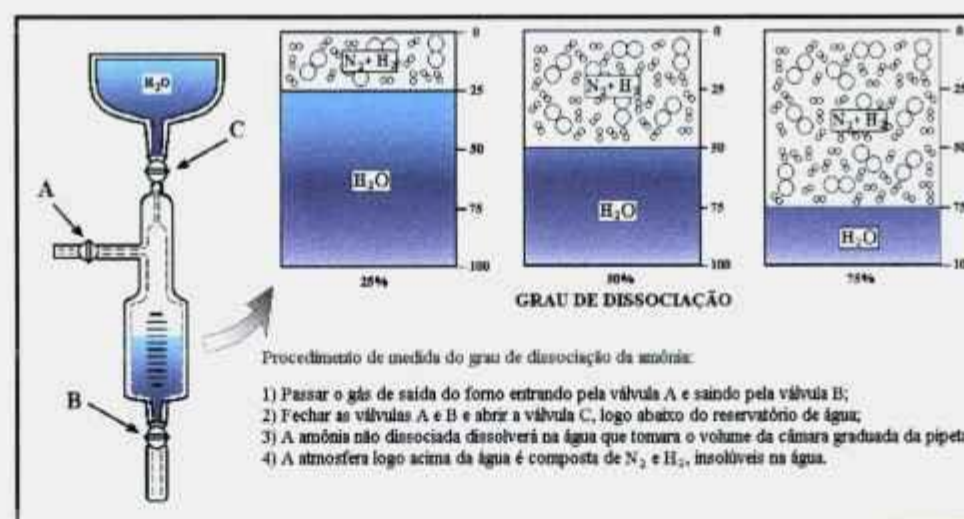


Figura 2.6 - Esquema da bureta de dissociação utilizada na medição da amônia dissociada, nos processos de nitretação gasosa, e as medidas do grau de dissociação da amônia, no gás de saída da câmara de nitretação. A amônia não dissociada dissolve-se na água, enquanto o nitrogênio e o hidrogênio, que não são solúveis em água, encontram-se acima da coluna de água [1,5].

Como a vida do nitrogênio atômico é curta, é necessário o seu reabastecimento na superfície do metal pelo fornecimento contínuo de amônia fresca [41]. Logo, uma alta taxa de fluxo de amônia dentro do forno propicia uma alta atividade de nitrogênio atômico, ou seja, a nitretação, neste caso, é mais acentuada. Em contrapartida, o grau de dissociação medido pelo gás de saída do forno é baixo [5,41,45].

Dentre as desvantagens dos processos de nitretação a gás tradicionais estão os longos períodos de tratamento, a limitação quanto ao emprego em aços especiais - aços contendo elementos formadores de nitretos (Al, Cr, Mo, V e Ti) - e, sobretudo, a formação da frágil ( $\epsilon+\gamma'$ ) e espessa (podendo chegar a 50  $\mu\text{m}$  de espessura) camada de compostos, que pode esboroar-se durante o serviço, levando a falhas e desgastes prematuros [1,5,12,13,42,46]. Desde o advento deste processo, diversas pesquisas têm se voltado à tentativa de minimizar e até evitar a camada. Dentre os métodos usados para estes propósitos, destacam-se o processo de "duplo estágio", desenvolvido por Floe [41], o processo que aplica um tratamento termoquímico complementar e o processo que utiliza o potencial de nitretação como principal parâmetro de controle, todos descritos a seguir.

Segundo Knerr *et al.* [1], a nitretação a gás tradicional pode ser realizada por dois processos, "estágio simples" ou "duplo estágio". No processo de estágio simples, a faixa de temperatura é de 495 a 525°C e o grau de amônia dissociada varia de 15 a 30%. Esse processo produz uma camada de compostos espessa, rica em nitrogênio e frágil [1,41]. No processo de duplo estágio, o primeiro estágio é idêntico ao de estágio único, exceto pelo tempo. No segundo estágio, a temperatura pode ser a mesma do primeiro estágio ou pode ser elevada para até 565°C e a taxa de dissociação de amônia é aumentada para 65 a 80% (preferivelmente para 80 a 85%). Esta alta taxa de dissociação no segundo estágio é geralmente obtida com auxílio de um dissociador externo. O principal objetivo deste segundo estágio é reduzir a espessura da camada de compostos produzida no primeiro estágio [1].

O método termoquímico complementar, realizado após o processo de nitretação, consiste inicialmente na retirada (purga) da amônia ( $\text{NH}_3$ ) contida na retorta por um fluxo de  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ( $\cong 2:10$ ), e posteriormente na manutenção deste fluxo à temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por aproximadamente 4 horas. Com este método, consegue-se eliminar praticamente a camada de compostos produzida no processo de nitretação [42].

Um outro método, aplicado durante a década de 70 para se evitar a formação da camada de compostos, é o controle do potencial de nitretação, variando-se as concentrações relativas de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e gás de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) do gás de admissão da retorta [46]. Este método, devido à sua complexidade, encontrada naquela época, não foi adotado largamente [42]. Todavia, nos últimos 15 anos, a empresa Nitrex Metal Inc. vem aplicando em escala industrial um processo de nitretação a gás, chamado Nitreg, cujo principal parâmetro de controle do processamento é o potencial de nitretação [3,43,47].

O potencial de nitretação ( $K_N$ ) é definido como sendo uma medida da atividade nitretante da atmosfera e também pode ser compreendido como sendo a quantidade termodinâmica que determina a concentração máxima de nitrogênio (%N) na superfície do aço a uma determinada temperatura [3,43,47].

Matematicamente, o potencial de nitretação  $K_N$  é expressado pela fórmula:

$$K_N = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}} \quad (1)$$

Sendo:

$K_N$  - constante de equilíbrio da reação de dissociação da amônia

$p_{\text{NH}_3}$  - pressão parcial do gás de amônia da atmosfera de saída do forno

$p_{\text{H}_2}$  - pressão parcial do hidrogênio da atmosfera de saída do forno.

O diagrama de Lehrer (figura 2.7), recentemente atualizado por Maldzinski, permite entender como pode ser realizado este controle sobre a metalurgia de superfícies nitretadas, utilizando como variável o potencial de nitretação  $K_N$ . Pode-se observar neste diagrama que uma tal concentração de nitrogênio na superfície do metal não é ultrapassada, se nem a temperatura, nem o potencial  $K_N$  forem elevados [3,43,47].

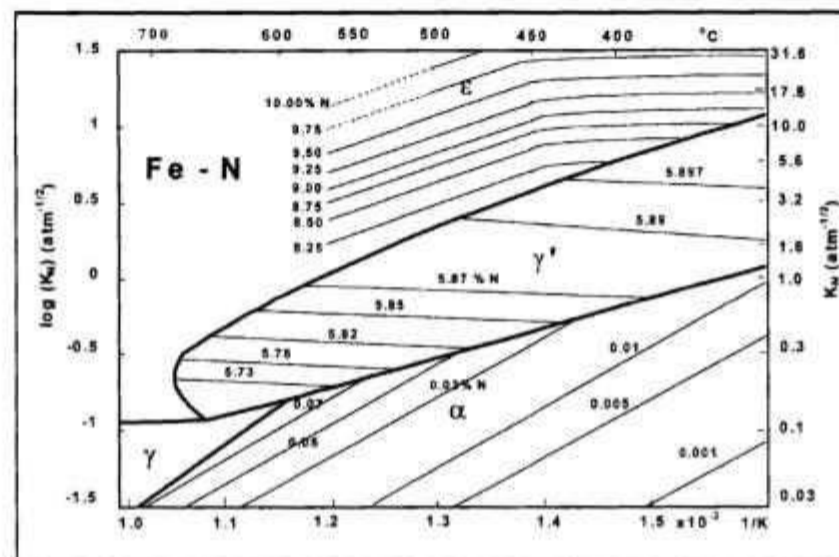


Figura 2.7 - Diagrama de Lehrer [3,43].

O ajuste totalmente automatizado do potencial de nitretação ( $K_N$ ) no processo Nitreg (o valor do potencial de nitretação selecionado é mantido automaticamente do início ao fim do processamento) resulta num controle das características da camada de compostos, de sua espessura e de sua concentração de nitrogênio, como também do perfil de dureza da zona de difusão, oferecendo, portanto, melhores propriedades superficiais em componentes nitretados destinados a aplicações específicas [3,43,47].

Valores elevados de  $K_N$  produzem superfícies nitretadas com concentrações mais altas de nitrogênio, formando, conseqüentemente, camada de compostos e zona de difusão com perfil de concentração de nitrogênio mais abrupto. Por outro lado, potenciais  $K_N$  baixos possibilitam o desenvolvimento de camadas nitretadas sem camada de compostos em aços de alta liga [47].

Segundo Liliental *et al.* [3,43], as propriedades da camada de compostos, tais como dureza, fragilidade e capacidade de suportar carga estão diretamente relacionadas com a composição química da fase da camada, bem como, mais detalhadamente, da sua concentração de nitrogênio. Como o processo Nitreg é capaz de determinar o teor de nitrogênio na superfície do aço, através do controle automático do potencial de nitretação ( $K_N$ ) durante o processamento, a produção de uma camada de compostos frágil, como aquela produzida pela nitretação a gás tradicional, é praticamente inexistente.

Ao contrário da nitretação a gás tradicional, a gama de aços que podem ser nitretados por este processo é bastante ampla, ou seja, desde aços baixo carbono até aços de alta liga, como os aços inoxidáveis [3,43,47].

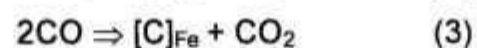
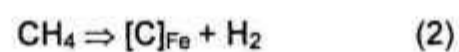
Na década de 60, os processos de nitretação a gás sofreram modificações nas misturas gasosas, adicionando além do gás de amônia, gases contendo carbono. Este processo passou a se chamar nitrocarbonetação ferrítica e consiste na introdução simultânea de carbono e nitrogênio na superfície do metal, com o objetivo de produzir uma fina (10-20  $\mu\text{m}$ ) e tenaz camada de compostos, constituída essencialmente de carbonitreto  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ ), e uma zona de difusão contendo nitrogênio dissolvido ou nitretos de ferro e de elementos de liga. [17,23,24]:

Alguns exemplos de atmosferas empregadas por este processo são [5,6,9,22,48]:

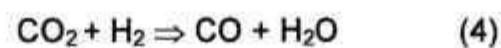
- 1 –  $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$  (processo Deganit)
- 2 – 50%  $\text{NH}_3 + 50\%$  gás endotérmico (processo Nitemper)
- 3 – 50%  $\text{NH}_3 + 50\%$  gás exotérmico (processo Nitroc)

As temperaturas dos processos de nitrocarbonetação são em média 570°C e os períodos podem variar de 1 a 3 horas, ou seja, tempos bem menores em relação aos processos de nitretação a gás tradicionais. Por este motivo, estes processos são denominados de nitretação de ciclo curto [22,23].

Qualquer tratamento de nitrocarbonetação gasosa envolve as reações de nitreção, reação de dissociação da amônia, e de carbonetação. Como por exemplo, a utilização de gás endotérmico (gás natural) no processo de nitrocarbonetação, o carbono nascente é liberado pelas seguintes reações:



Segundo Dawes [6] e Vogel [49], a presença de CO e CO<sub>2</sub> na atmosfera nitretante acelera a reação de nitreção, visto que o CO<sub>2</sub> do gás inicial e/ou formado pela reação da equação 3 reage com o H<sub>2</sub> (equação 4) produzido pela reação de nitreção, aumentando conseqüentemente a taxa de dissociação da amônia na superfície do metal.



As propriedades superficiais produzidas pela nitrocarbonetação gasosa são semelhantes às produzidas pela nitreção em banho de sais. Uma vantagem da nitrocarbonetação a gás sobre a nitreção em banhos de sais (nitreção ou nitrocarbonetação líquida) é a eliminação de problemas ambientais associados com o manuseio e remoção de resíduos tóxicos, particularmente de cianetos [7].

Os processos de nitrocarbonetação a gás não foram projetados especificamente para os aços elaborados para nitreção (aços ligados com elementos formadores de nitretos), tais como os aços Nitralloy, mas sim para aços-carbono e aços de baixa liga. Devido ao tempo curto de processamento, a zona de difusão formada por este tratamento nos aços Nitralloy, responsável pelo aumento da dureza superficial, será de menor profundidade comparada com aquela obtida pela nitreção a gás tradicional [6,42].

### 2.1.3 Nitretação em Banho de Sais

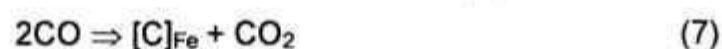
Os tratamentos de nitretação em banho de sais (nitrocarbonetação ferrítica) foram inicialmente introduzidos a partir da década de 50. A distinção precisa entre os vários métodos de nitretação em banho de sais torna-se difícil pela falta de informações detalhadas. Entretanto, todos os processos são oriundos de duas patentes britânicas, comercialmente conhecidas pelas denominações "Tuffride" e "Sulfinuz". Os ingredientes do banho de ambos os processos são normalmente uma mistura de cianetos e cianatos de metais alcalinos. Tanto o processo Tuffride quanto o processo Sulfinuz se desenvolvem através de uma reação de oxidação e de uma reação catalítica, numa temperatura de aproximadamente 570°C [7].

No caso do processo Tuffride, o cianeto de sódio é oxidado, gerando o sal de cianato, agente responsável pela ação nitretante, conforme a reação de oxidação descrita abaixo: [7,50].



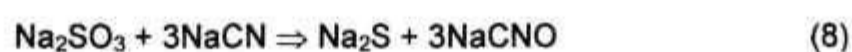
Esta reação pode ser realizada pela oxidação natural do banho (envelhecimento), tendo, no entanto, um difícil controle no conteúdo do cianato [7]. Através da injeção de ar no banho de sais (aeração), que promove a agitação e estimula a atividade química, o processo pôde ser acelerado [7] e o teor de cianato melhor controlado [5].

Os sais de cianato se decompõem em contato com a superfície do aço, conforme a reação catalítica descrita a seguir, liberando nitrogênio e carbono, os quais se caracterizam por difundir-se no ferro [6].



O teor de cianeto  $\text{CN}^-$  e de cianato  $\text{CNO}^-$  no banho de sais do processo Tufftride é de 42-50% e 42-48%, respectivamente [22].

O processo Sulfinuz consiste de um banho fundido, contendo essencialmente 8-12% de cianeto de sódio, 15-25 % de cianato de sódio, 0,2-0,3% de enxofre (presente na forma de sulfito de sódio) e o restante carbonatos e cloretos. Uma reação adicional (equação 8), além da reação de oxidação da equação 5, ocorre dentro do banho devido a presença do sulfito de sódio [7,50]:



Conseqüentemente, o sulfito de sódio acelera a formação do radical cianato de sódio, favorecendo a uma nitrocarbonetação mais rápida, sem haver a necessidade de aeração externa no banho [7].

Considerações ambientais e o alto custo de desintoxicação dos efluentes contendo cianetos, aliado com a competitividade crescente, na década de 70, dos tratamentos de nitrocarbonetação a gás, levaram as indústrias a desenvolverem processos livres de elementos tóxicos [7,17].

Na Alemanha, a Degussa Company desenvolveu em 1975 um método com o objetivo de substituir o processo Tufftride. Chamado de New Tufftride, Tenifer 1 (TF-1) ou Melonite, este processo substitui o cianeto tóxico pelo tiocianato, que, como os cianetos, formam o cianato no banho [7,51-54]. Além disso, a quantidade de cianeto que se forma durante o processamento é de 2 a 3%, quantidade esta facilmente removida pelos métodos de desintoxicação [7].

No processo Tenifer 1, o banho de sais fundidos é contido em cadinho revestido de titânio ou inconel [22,55], que reduz a contaminação do banho por compostos de ferro, evitando, assim, a formação de ferrocianetos  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , que causam porosidades na camada de compostos [22,50,55]. O fluxo de ar dentro do banho é realizado com o auxílio de tubulações de alumínio que chegam até o fundo do cadinho [55].

A seqüência do processo Tenifer 1 está apresentado na figura 2.8 [56]. Inicialmente, as peças são pré-aquecidas em ar para minimizar as perdas de calor e diminuir a possibilidade de formação de trincas e respingos. O processo de nitretação é comumente realizado a 570°C por períodos de até 2 horas, uma vez que, para tempos prolongados, os sais têm forte ação corrosiva, aumentando consideravelmente a rugosidade e a porosidade da camada de compostos. O resfriamento pode ser realizado em água, óleo ou em banho de sais de nitritos e nitratos "AB1" na faixa de 330 a 400°C (banho de têmpera oxidante) [54,56].

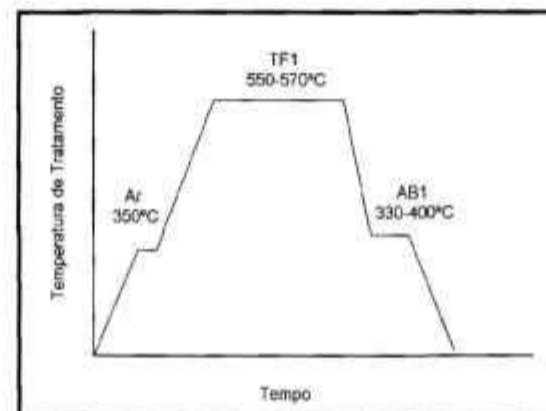


Figura 2.8 - Seqüência do processo Tenifer 1 [56].

Com o tratamento AB1, a superfície é enriquecida de óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ), conferindo uma coloração preta, uniforme e brilhante que atende as exigências da estética, além de aumentar ainda mais a resistência à corrosão e ao emperramento [54].

Os processos de nitretação em banho de sais produzem camadas de compostos de espessuras que variam entre 10 a 20  $\mu m$ , constituídas essencialmente de carbonitreto  $\epsilon$  ( $Fe_{2-3}(N,C)$ ), devido ao alto potencial de nitrogênio e carbono do banho de cianatos, e zonas de difusão contendo nitrogênio em solução sólida ou na forma de nitretos de ferro ou elementos de liga, no caso dos aços ligados [7,53].

Assim como nos processo de nitrocarbonetação a gás, os objetivos básicos da nitretação em banho de sais são a melhoria das propriedades de resistência ao desgaste, à corrosão, à fadiga e ao emperramento [7].

#### 2.1.4 Nitretação por Plasma

A nitretação por plasma foi patenteada em 1931 por J. J. Egan nos EUA e em 1932 por B. Berghaus na Alemanha, não tendo sido continuada em virtude do seu alto custo e das dificuldades técnicas do equipamento encontradas naquela época [5,57-60]. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, a partir da década de 80, permitiram com que o processo assumisse um destaque no ambiente industrial do primeiro mundo [25]. Na literatura internacional, essa técnica recebe as seguintes denominações [25,61]:

- ⇒ Nitretação por Plasma (Plasma Nitriding)
- ⇒ Nitretação em Descarga Brilhante (Glow Discharge Nitriding)
- ⇒ Nitretação Iônica ou Ionitretação (Ion Nitriding) ou Ionitriding

O equipamento do processo de nitretação por plasma, esquematizado na figura 2.9, consiste de uma câmara de aço inoxidável, que atua como um anodo (+), das peças a serem nitretadas, que atuam como um catodo (-), um sistema de alimentação de gases, um conjunto de bombas para estabelecer o vácuo e uma fonte de tensão pulsada [25,61,62].

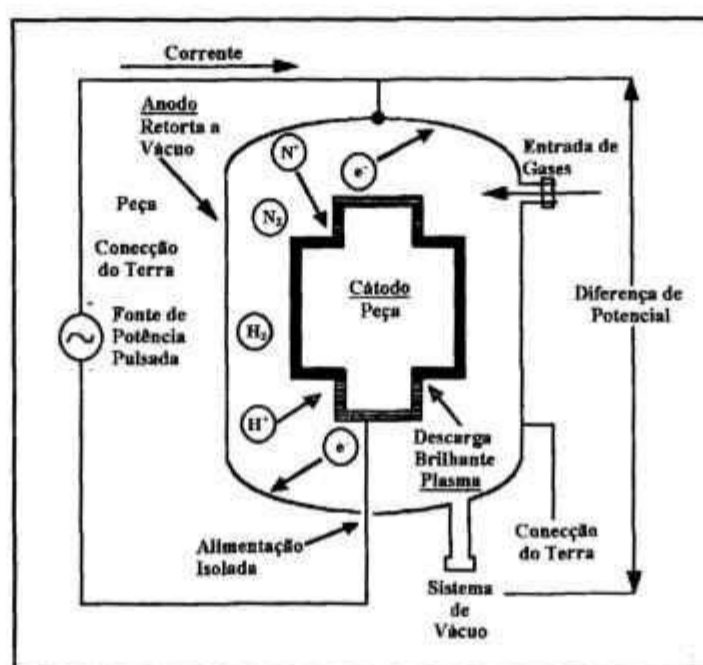


Figura 2.9 - Esquema do forno de nitretação por plasma [63].

O processo se desenvolve quando uma determinada diferença de potencial é aplicada (500-1000 V) entre os dois eletrodos, posicionados dentro de uma mistura gasosa ( $N_2 + H_2$  ou  $N_2 + H_2 + CH_4$ ) em condições de temperatura (500-550°C) e pressão específicas (1 a 10 Torr). [12,61-62,64]. Sob tensão, elétrons são emitidos pelo catodo (peça) em direção ao anodo (parede do forno) que encontrando as moléculas da mistura gasosa, provocam a formação de átomos e íons de nitrogênio de carga positiva. Nestas condições, tem-se a formação do plasma que pode ser definido como uma mistura de partículas positivas, negativas e neutras — íons, elétrons, átomos e moléculas [62]. Além disso, a uma curta distância da superfície do catodo, os íons de nitrogênio  $N^+$  ao captarem elétrons provenientes do catodo emitem fótons. Esta emissão de fótons, durante o retorno do nitrogênio iônico para o seu estado atômico, resulta o efeito luminoso visível de coloração violeta (figura 2.10), denominado de "descarga brilhante" (glow discharge) [12].

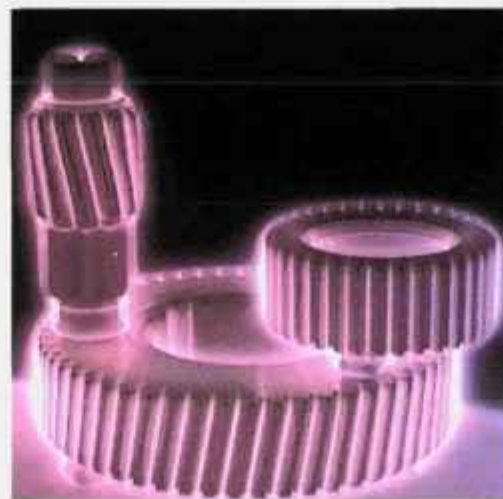


Figura 2.10 – Descarga brilhante (Glow – Discharge) em um componente durante a nitreção por plasma [65].

Na figura 2.11 está apresentado o modelo de Kölbe, que é o mais amplamente aceito para descrever o mecanismo da nitretação por plasma [12,62,64]. Segundo este modelo, os íons de nitrogênio  $N^+$  e hidrogênio  $H^+$ , por serem partículas positivas, são acelerados para a superfície da peça (catodo), bombardeando-a com um nível relativamente alto de energia cinética. Uma grande proporção desta energia (até 90%) é então transferida para energia térmica, promovendo o aquecimento da peça a uma temperatura de operação desejada, da ordem de  $550^{\circ}\text{C}$ . Já a energia cinética remanescente dos íons positivos causa o que se denomina de desintegração do catodo "sputtering", isto é, o arrancamento e o lançamento de átomos de ferro, assim como de elementos não metálicos (C,N,O) da superfície do metal, para atmosfera do plasma. Estes átomos de ferro formam com os átomos de nitrogênio altamente reativo do plasma, um composto termicamente instável,  $\text{FeN}$ , no plasma, que ao se condensar na superfície da peça, decompõem-se em nitretos menores e mais estáveis ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), liberando juntamente o nitrogênio em excesso que pode difundir-se para dentro do metal ou retornar ao plasma [64,66-68].

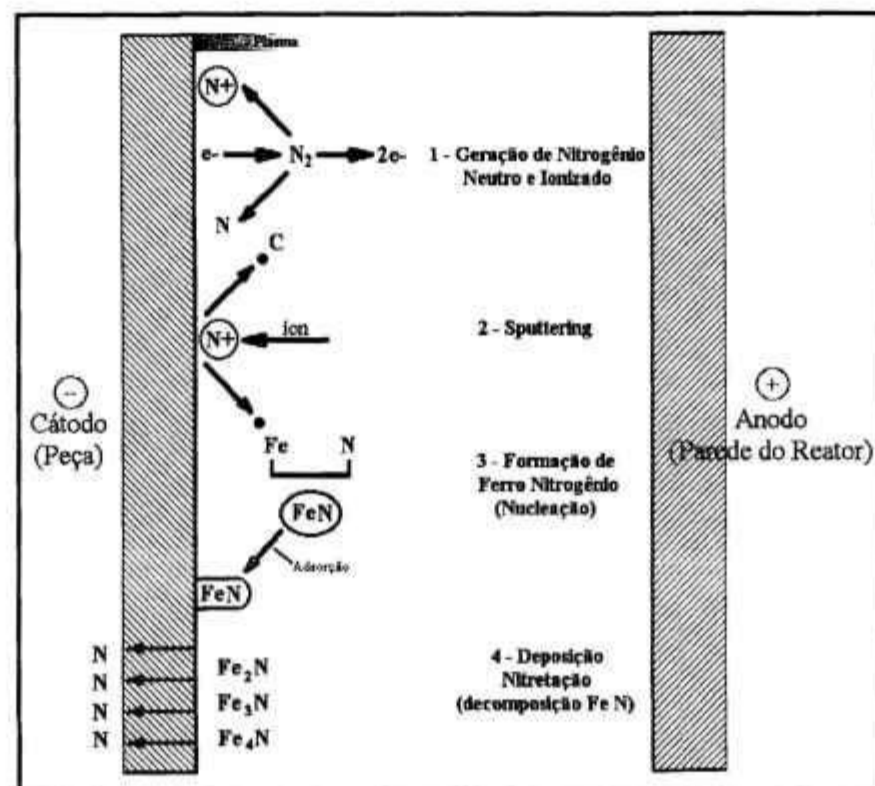


Figura 2.11 - Representação esquemática das reações que ocorrem na superfície na presença do Plasma [62].

No início da operação de nitretação, os gases ionizados, ao bombardearem a superfície da peça, promovem também sua limpeza, desalojando os átomos de impurezas. No caso dos aços inoxidáveis, esta etapa é interessante por causar a desoxidação da superfície (remoção da camada passiva de óxido de cromo), promovendo uma difusão mais eficiente de nitrogênio [12,62].

A versatilidade do processo de nitretação por plasma em permitir a obtenção de superfícies nitretadas com características metalúrgicas projetadas é possivelmente a sua principal vantagem frente aos processos de nitretação convencionais, como a nitretação a gás e a nitretação em banho de sais [25,69]. Com uma seleção adequada dos principais parâmetros de nitretação, é possível obter camadas nitretadas ( $\gamma'$  ou  $\epsilon$  ou só zona de difusão) que melhor se adaptem à uma determinada aplicação.

A microestrutura, a espessura da camada de compostos, a microdureza e a profundidade da zona de difusão dependem, fundamentalmente, do controle das seguintes variáveis: temperatura, composição gasosa, pressão, tempo de nitretação, além da composição química do substrato [40,70].

Dentre os fatores apontados acima, o parâmetro mais utilizado no controle microestrutural da superfície nitretada é a composição da mistura gasosa [12,67,71]. Observa-se na figura 2.12 que, para uma baixa proporção de nitrogênio na atmosfera gasosa, a formação da camada de compostos pode ser totalmente suprimida. Com a elevação do teor de  $N_2$  e nenhum potencial de carbono, uma camada de compostos monofásica  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ) é produzida. Na utilização de uma atmosfera de tratamento com uma alta concentração de nitrogênio e uma baixa concentração de metano a camada de compostos será constituída por uma única fase de nitretos/carbonitretos do tipo  $\epsilon$  [12,13,71,72].




	Produto	Composição Gasosa
 <p>ZONA DE DIFUSÃO</p> <p>NÚCLEO</p>	zona de difusão	1 a 5 % de N <sub>2</sub>
 <p>γ'</p> <p>ZONA DE DIFUSÃO</p> <p>NÚCLEO</p>	camada de compostos (γ') zona de difusão	15 a 20% de N <sub>2</sub>
 <p>ε</p> <p>ZONA DE DIFUSÃO</p> <p>NÚCLEO</p>	camada de compostos (ε) zona de difusão	60 a 70% de N <sub>2</sub> 1 a 3% de CH <sub>4</sub>

Figura 2.12 – Configurações da metalurgia da superfície nitretada em função da composição gasosa presente no plasma [12].

O efeito do carbono na microestrutura da camada nitretada de aços nitretados e nitrocarbonetados por plasma foi estudado por Cho e Lee [73] e Rie e Lampe [74]. O primeiro grupo constatou que a adição de carbono no substrato de um aço ligado com cromo faz aumentar a espessura da camada de compostos e diminuir a profundidade da zona de difusão. Segundo os autores, isto ocorre porque o carbono do substrato tende a dificultar a difusão de nitrogênio. Já com a adição crescente de carbono na atmosfera gasosa, Cho e Lee observaram, que a espessura da camada de compostos e a profundidade da zona de difusão aumentava até um máximo e, então, diminuía para um maior teor de carbono. No que se refere à microestrutura da camada de compostos, estes mesmos autores constataram que, ao adicionar até 0,5% at. de carbono na mistura gasosa, a camada de compostos era do tipo monofásica  $\epsilon$ , e teores acima de 0,7% at., a formação do nitreto  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) tendeu a ser severamente inibida e a formação das fases  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\theta$  ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) tornaram-se dominante.

Com referência ao trabalho de Rie e Lampe [74], foi demonstrado (ver tabela 2.2) a variação da estrutura da 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 (% CH<sub>4</sub>).

Tabela 2.2 – Fases presentes na camada de compostos após a nitrocarbonetação por plasma. Análise por difração de raios X [74].

Teor de carbono no gás, %at.	Tipo de liga				
	Ferro puro	SAE 1015	SAE 1035	SAE1045	SAE 1090
0,00	$\gamma'$	$\gamma'+\epsilon$	$\gamma'+\epsilon$	$\gamma'+\epsilon$	$\gamma'+\epsilon$
1,05	$\gamma'+\epsilon$	$\gamma'+\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon$	$\gamma'+\epsilon+\theta$
2,10	$\gamma'+\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$
4,0	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$
6,0	$\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$	$\epsilon+\theta$
10,0	$\theta$	---	$\epsilon+\theta$	---	$\theta$
20,0	$\theta$	---	$\theta$	---	$\theta$

Verificou-se que, para todos os materiais, o aumento do teor de carbono na atmosfera gasosa, diminui a existência da fase  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) e aumenta a da fase  $\epsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>(C,N)), com adicional formação de  $\theta$  (Fe<sub>3</sub>C) na camada de compostos [74].

A tabela 2.3 ilustra esquematicamente a influência dos parâmetros do processo de nitretação por plasma 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 um aço de baixa liga (EN40B) [70].

A utilização crescente da nitretação por plasma nos países industrializados é decorrente das inúmeras vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação (a gás e em banho de sais). Dentre elas pode-se destacar a excelente repetibilidade, a não emissão de resíduos poluentes, economicidade de energia, reduzido consumo de gás, possibilidade de tratamento em temperaturas mais baixas, possibilidade de tratamento em áreas selecionadas, possibilidade de mascaramento mecânico e a camada de compostos pode ser controlada (obtenção de uma estrutura ou outra,  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ) ou até suprimida [61,64,72].

Tabela 2.3 – Influência dos parâmetros de nitretação por plasma e do teor de carbono do substrato sobre a microestrutura da superfície nitretada [70].

	Camada de Compostos		Zona de Difusão	
	$\epsilon : \gamma$	Espessura	Dureza	Espessura
↑ Temperatura	↓	↑	-----	↑
↑ Tempo	↓	↑	-----	↑
↑ N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	↑	↑	↑	-----
↑ %C no Plasma	↑	-----	-----	-----
↑ %C no substrato	↑	↑	↓	↓

Entretanto, obviamente algumas limitações são encontradas na aplicação deste processo, dentre as quais se encontram a imprecisão na medição da temperatura de processamento, a sensibilidade do processo sob a geometria das peças a serem nitretadas, bem como a disposição das mesmas na câmara. Além disso este processo requer um operador altamente qualificado e experiente, pois caso contrário, pode haver um superaquecimento localizado da carga, prejudicando a qualidade superficial dos componentes [3,61].

## 2.2 Aspectos Metalúrgicos das Camadas Nitretadas (Camada de Compostos e Zona de Difusão)

Como mencionado anteriormente, a camada nitretada resultante do processo de nitretação e nitrocarbonetação ferrítica é composta por duas regiões distintas, sendo a mais externa chamada de camada de compostos, responsável pelas melhorias nas propriedades tribológicas e anti-corrosivas, e a mais interna chamada de zona de difusão, responsável pela melhoria na propriedade de fadiga. Embora os objetivos da nitretação e nitrocarbonetação na superfície do material sejam os mesmos, a classe metalúrgica dos aços utilizados nos tratamentos é usualmente diferente (com exceção da nitretação a gás Nitreg). No caso da nitretação, os aços mais utilizados são todos aqueles que contém elementos de liga que sejam fortes formadores de nitretos, tais como Al, Cr, V,

Mo, W e Ti [1,12,38]. Já na nitrocarbonetação, os materiais comumente utilizados são os ferros fundidos, aços-carbono e de baixa liga.

Atualmente, com a disponibilidade de processos de nitretação a gás, em banho de sais e, sobretudo, de novas tecnologias relacionadas à nitretação, como a nitretação por plasma e a nitretação a gás controlada (controle termodinâmico automatizado do potencial de nitrogênio), a especificação da camada nitretada de um determinado tipo de aço pode ser melhor elaborada, em função da aplicação de um determinado componente nitretado. A especificação da camada nitretada, além de abranger a presença ou não da camada de compostos, da zona porosa e da espessura, como mostra a (figura 2.13 [4]), envolve também a sua microestrutura ( $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ) [75,76].



2.13 – Especificação da camada nitretada de acordo com o objetivo da aplicação [4].

Segundo vários autores [1,12,13,40,77], a camada de compostos de dupla fase ( $\epsilon + \gamma'$ ) é considerada frágil e prejudicial à resistência ao desgaste, à corrosão e à fadiga. A fragilidade da camada de compostos é decorrente da diferença dos coeficientes de expansão térmica e da fraca ligação na interface comum a elas, tornando-a susceptível à fratura [12]. Por este motivo, a camada de compostos que consiste apenas de uma ou outra fase ( $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ) produz propriedades mecânicas geralmente superiores àquelas de dupla fase [1,12,40]. A camada de compostos monofásica  $\epsilon$  possui uma dureza ligeiramente mais elevada e uma maior resistência ao desgaste (abrasivo e adesivo) em relação à camada de fase

$\gamma'$  [1,2,12]. Entretanto, apresenta um comportamento frágil quando submetida à altas cargas de impacto e à altas tensões localizadas. Por outro lado, apesar da camada de compostos de fase  $\gamma'$  possuir certas propriedades inferiores à de fase  $\epsilon$ , a primeira apresenta maior tenacidade, sendo, portanto, o tipo de camada nitretada mais apropriada em aplicações sujeitas à carregamentos severos [1,12,13].

A composição química da camada de compostos (%N e %C) também pode influenciar diretamente suas propriedades, como por exemplo, dureza, fragilidade, capacidade de suportar carregamento mecânico, etc [3]. Segundo Czelusniak [78], para obter uma camada superficial com boa capacidade de suportar carregamento, é necessário que o teor de nitrogênio mais o de carbono não ultrapasse 8,5%, pois concentrações mais altas conduzem ao seu esboroamento frágil. Este fato pôde ser demonstrado através do aspecto das microindentações (feitas por um indentador do tipo Vickers) sobre duas superfícies, uma submetida à nitretação a gás tradicional (fig. 2.14 (a)) e a outra à nitretação a gás controlada (Nitreg) (fig. 2.14 (b)), sendo este último, um processo onde o teor de nitrogênio na superfície do aço pode ser determinado, através do controle do potencial de nitretação ( $K_N$ ). Em ambos os casos, os aços são de designação SAE 4340, nitretados de tal maneira que pudessem obter as mesmas características, ou seja, mesma espessura da camada de compostos (15  $\mu\text{m}$ ) e mesma dureza superficial. Observa-se que a camada de compostos obtida pela nitretação a gás tradicional apresentou trincas nas imediações da microindentação, ao contrário da camada de compostos obtida pelo processo Nitreg, evidenciando fragilidade da primeira, em razão do seu teor de nitrogênio ser possivelmente superior a 8,5%.

Ainda com respeito à composição da camada de compostos, Rosso *et al.* [79] argumentam que o teor de carbono em solução sólida na fase  $\epsilon$  determina a sua dureza e a sua tenacidade, sendo maiores quanto maior for este teor. Já Bell *et al.* [40] relatam que a adição de carbono na camada de compostos durante os processos de nitrocarbonetação, não somente promove a formação do carbonitreto do tipo  $\epsilon$ , mas também melhora significativamente a sua ductilidade.

Em ambos os casos, os autores não apresentaram evidências para este comportamento.

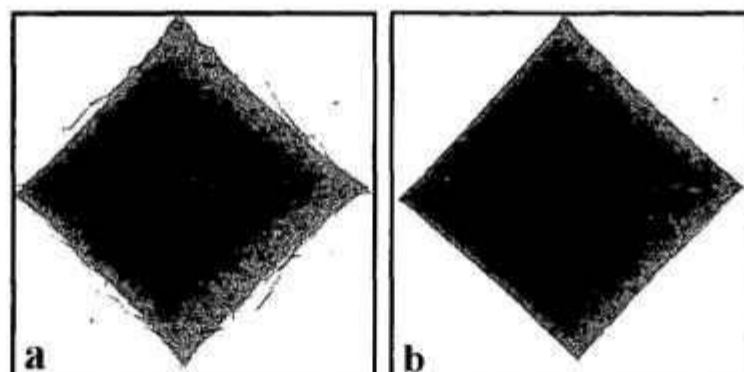


Figura 2.14 – Microindentações obtidos com cargas de 30 Kg em aços SAE 4340 nitretados (a) nitretação a gás tradicional; (b) nitretação a gás controlada (Nitreg) [43].

A formação da camada de compostos é comumente acompanhada pela presença de uma zona porosa [67]. Esta característica, além de diminuir a microdureza superficial [6,80,81], reduz a resistência ao desgaste por causa da menor resistência à fadiga, menor densidade e do efeito de entalhe dos poros [2,82]. Por outro lado, a zona porosa, contanto que não esteja em excesso, pode ser interessante para determinadas aplicações, pois permite otimizar algumas propriedades superficiais, tais como resistência ao desgaste, sob condições lubrificadas, e à corrosão [3,67,82]. No primeiro caso, a retenção de óleo lubrificante nos poros durante o serviço faz com que o metal nitretado opere como um componente auto-lubrificante, diminuindo, conseqüentemente, o seu desgaste superficial [17,67,83]. No segundo caso, a zona porosa na região superficial da camada de compostos é utilizada como um reservatório para inibidores de corrosão, possibilitando uma proteção adicional do componente [3,17]. Nas figuras 2.15-a e 2.15-b estão apresentados os melhores tipos de porosidade na camada de compostos para o primeiro e segundo caso, respectivamente [17].

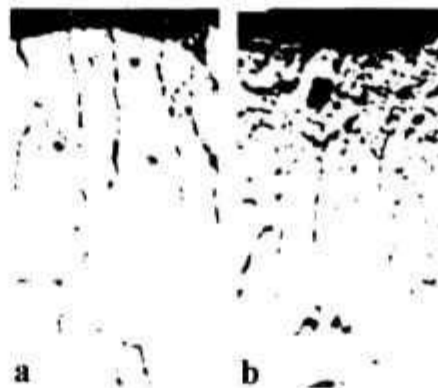


Figura 2.15 – Tipos de zona porosa: a) Porosidade do tipo colunar, b) Porosidade do tipo esponja [17].

A formação de poros na camada de compostos, tanto nos processos de nitretação por plasma, quanto nos de nitretação a gás, é atribuída à combinação de átomos de nitrogênio dissolvidos intersticialmente para formar nitrogênio molecular ( $N_2$ ) em locais energeticamente favoráveis, tais como contornos de grão. A pressão exercida pelo gás de nitrogênio, irá tensionar e conectar os microporos, criando canais com a superfície externa da camada de compostos, por onde o gás de nitrogênio poderá escapar [26,27,67,85].

No que se refere à formação de porosidade na camada de compostos durante a nitretação em banho de sais, Somers *et al.* [27] argumentam que esta é decorrente do desenvolvimento de  $N_2$ , como mencionado acima, e, sobretudo, dos ataques corrosivos pelos agentes do banho salino, envolvendo também a dissolução de ferro do componente a ser nitretado no banho. Vale mencionar que em 1973 [50], um estudo (figura 2.16) em amostras nitretadas (nitrocarbonetadas) pelo processo Tufftride já demonstrava uma relação do teor de ferro no banho de cianatos e cianetos com a quantidade de porosidade na camada de compostos. Observa-se, nesta figura 2.16, que o aumento do teor de um sal complexo  $Na_4[Fe(CN)_6]$  dentro do banho, conseqüente da contaminação de ferro (Fe), resulta na formação de uma maior quantidade de poros na camada de compostos. Segundo o mesmo estudo, obtém-se uma camada de compostos com um menor número de poros quando o sal complexo de ferro é removido e também com a contenção do banho em cadinho revestido de titânio, o que reduz a contaminação por ferro.

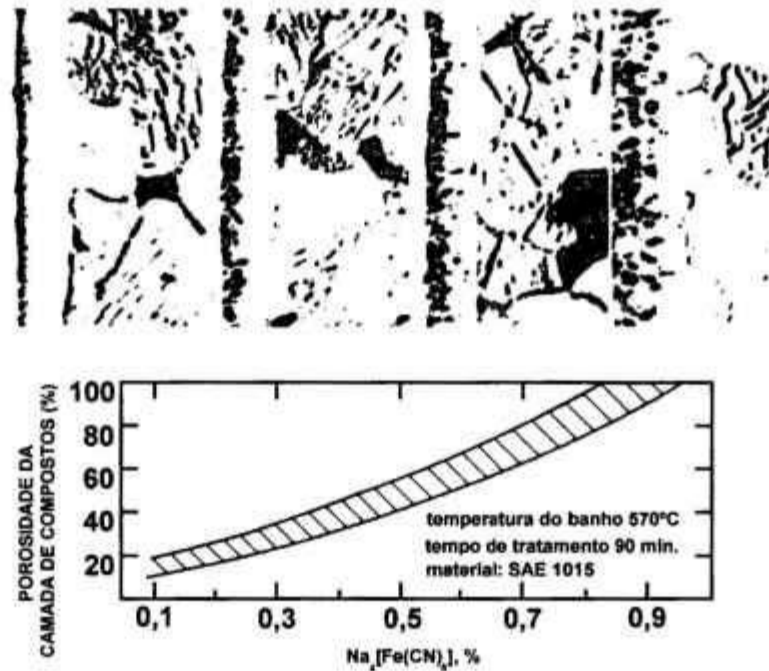


Figura 2.16 - Relação do teor do complexo de ferro no banho e a quantidade de porosidade para o processo Tuffride [50].

As camadas nitretadas formadas em aços de diferentes composições químicas apresentam propriedades mecânicas distintas [3], proporcionando assim qualidades específicas para diversas aplicações. A seguir serão analisados, separadamente, as características das camadas nitretadas de aços carbono, ferros fundidos e aços ligados e alguns exemplos das respectivas aplicações.

### 2.2.1 Aços Carbono e Ferros Fundidos

Quando elementos formadores de nitretos não estão presentes nos materiais ferrosos, as propriedades superficiais de alta dureza e aprimorada resistência ao desgaste são atribuídas somente à presença da camada de compostos [1,3], pois a dureza da zona de difusão é sutilmente maior do que a do núcleo, como mostra a figura 2.17. Portanto, em razão da dura camada de compostos estar apoiada sobre uma zona de difusão relativamente mole, aplicações que envolvem condições severas de carregamento ou pequenas áreas de contato não são recomendáveis para estes materiais nitretados/nitrocarbonetados [1,12,40]. Contudo, Vatavuk et al. [86] constataram um endurecimento bastante significativo na zona de difusão de ferros fundidos cinzentos e nodulares.

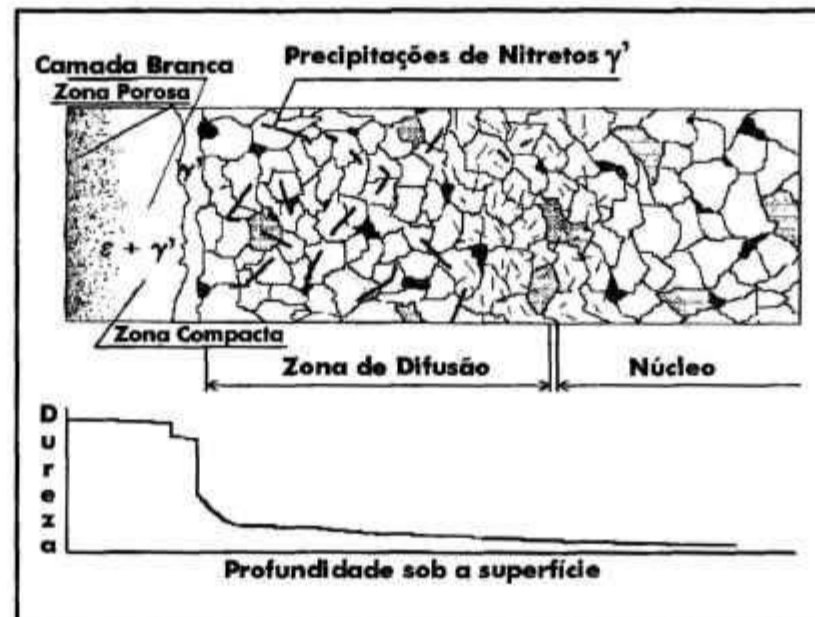


Figura 2.17 - Camada nitretada de aço-carbono e o seu perfil de dureza [3,4].

A camada de compostos responde também pelas propriedades de resistência à corrosão em determinados meios [6,7,16], tais como atmosferas úmidas e névoas salinas neutras. Como foi constatado por Dawes *et al.* [6] a camada de compostos de aços baixo carbono nitretados e nitrocarbonetados oferecem proteções equivalentes àquelas proporcionadas pela eletrodeposição de níquel em atmosferas úmidas e em atmosferas de névoa salina neutra (não ácida).

Já o aumento na resistência à fadiga, decorrente do tratamento de nitretação/nitrocarbonetação, é resultado da formação da zona de difusão. Em aços-carbono, o aumento é maior se o nitrogênio estiver retido em solução sólida na matriz ferrítica, podendo-se obter um limite de fadiga de 140% maior em relação ao estado recozido [87]. Esta retenção é obtida através do resfriamento rápido (têmpera) após o tratamento de nitretação/nitrocarbonetação [6,7,88-90]. A melhoria das propriedades de fadiga é atribuída ao nitrogênio em solução sólida [88,89]. O potencial de aumento desta propriedade diminui com o aumento do teor de carbono na composição do aço-carbono [6,7,23,24]. Vale lembrar que a presença da camada de compostos impede o afloramento das bandas de deslizamento persistentes (Persistent Slip Bands), degraus de deslizamento

(pequenas e localizadas deformações) que podem ser responsáveis pela nucleação de microtrincas de fadiga na superfície de um componente [91].

No que se refere à microestrutura da camada de compostos de aços-carbono e ferros-fundidos, a fase geralmente especificada é a  $\epsilon$  (nitreto ou carbonitreto) por proporcionar determinadas propriedades superficiais que melhor atendem as exigências mais comumente estabelecidas em componentes constituídos por estes materiais, como resistência ao desgaste, resistência ao emperramento, no caso de lubrificação insuficiente, e resistência à corrosão. A seguir, apresentam-se alguns exemplos da literatura que demonstraram a superioridade do nitreto/carbonitreto do tipo  $\epsilon$  em relação ao  $\gamma'$  nas propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão em aços carbono e ferros fundidos.

Sprissler [9] estudou o comportamento de desgaste de engrenagens helicoidais de aço SAE 1015 com diferentes estruturas da camada de compostos (camada bifásica  $\epsilon + \gamma'$  ou monofásica  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ). Foi constatado que a camada de compostos, constituída apenas de fase  $\epsilon$  e contendo uma proporção relativamente alta de porosidade, apresentou maior resistência ao desgaste dentre todas as demais camadas obtidas (bifásica  $\epsilon + \gamma'$  e monofásica  $\gamma'$ ), para as condições de carregamento empregadas.

Um estudo comparativo também entre diferentes microestruturas da camada de compostos de ferro fundido branco, porém em relação às propriedades anti-emperramento, foi realizado por Mueller, mencionado no artigo de Chandler [54]. Observou-se que a camada de compostos produzida pela nitretação em banho de sais, constituída praticamente pela fase  $\epsilon$ , apresentou maior resistência ao emperramento (565 horas) do que àquelas produzidas pela nitretação a gás (300 horas) e por plasma (190 horas) ambas bifásicas ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ). As melhorias nesta propriedade foram ainda maiores quando as amostras, após a nitretação se submeteram, à têmpera AB-1 (banho de sais oxidantes). Neste caso, a resistência ao emperramento das amostras nitretadas a gás e por plasma passaram a ser 800 e 310 horas, respectivamente, enquanto que a amostra nitretada em banho de sais não apresentou nenhum sinal de emperramento, mesmo após 3500 horas

de teste. Chandler atribuiu esta superioridade na resistência ao emperramento da amostra nitretada em banho de sais à maior ductilidade da camada de compostos de fase  $\epsilon$  em relação à das camadas de compostos bifásicas obtidas pelos demais processos de nitretação. Além disso, segundo este mesmo autor, a fase  $\epsilon$  é dúctil, particularmente quando contém alto carbono, sendo esta ductilidade maior do que a da fase  $\gamma'$ .

Com respeito à melhoria na resistência à corrosão de aços-carbono causada pela nitretação, foi constatado que a passivação é crescente na seguinte ordem  $\alpha$  (Fe),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), quando ensaiados com soluções neutras 0,1 e 0,05 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e com soluções 0,05 M de NaCl [92].

Para efeito de comparação apresentam-se na tabela 2.4, dados típicos (dureza, espessura) da camada nitretada de aços-carbono e ferros fundidos, enquanto que na tabela 2.5 são apresentadas aplicações típicas destes materiais.

Tabela 2.4 - Alguns dados típicos da camada nitretada de aços-carbono e ferros fundidos [69,93].

Material	Dureza (Vickers)		Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )	
	Núcleo	Superfície		
			Compostos	Total
<b>Aços-Carbono</b>				
SAE 1010	180	250-400	10-20	-
SAE 1038	190	250-400	10-20	-
SAE 1060	200	250-400	10-20	-
<b>Ferros Fundidos</b>				
Cinzento	260	350-400	5-10	125
Nodular	260	400-600	5-10	125-250

Tabela 2.5 Exemplos de algumas aplicações de aços-carbono e ferros fundidos nitretados/nitrocarbonetados [4,6,75,94].

Material	Aplicações Típicas
Aços baixo carbono	Buchas / Mancais
SAE 1020	Eixos / Mancais / Tuchos / Luvas
SAE 1045	Eixos / Amortecedores / Moldes para Plástico / Guias Tuchos / Cursores / Luvas / Mancais / Balancins / Cilindros Hidráulicos
Ferro Fundido Nodular	Eixos Comando de Válvula / Virabrequins / Caixa das Engrenagens Satélite do Diferencial

### 2.2.2 Aços Ligados com Elementos Formadores de Nitretos

Aços contendo elementos formadores de nitretos, tais como Al, Cr, V, Mo, W e Ti apresentam um aumento de dureza mais acentuado na superfície em relação ao ferro puro e aos aços-carbono, devido à precipitação de nitretos coerentes e semi-coerentes destes elementos na matriz [2,38,58].

Os aços ligados mais utilizados para a nitretação podem ser divididos em três grandes grupos, todos nitretados na condição de temperado e revenido [38]:

- (i) Aços Nitralloy - aços contendo alumínio, que são normalmente utilizados em aplicações que exigem elevada dureza superficial;
- (ii) Aços ligados ao Cr-Mo ou Cr-Mo-V com 2,5-3,5% de Cr, que apresentam dureza superficial elevada, porém, inferior à dos aços Nitralloy;
- (iii) Aços de baixa liga, por exemplo 1% Cr-0,2%Mo, que apresentam na nitretação dureza inferior aos anteriores.

Observa-se na figura 2.18 que a partir da superfície da camada nitretada de aços ligados, a microdureza diminui gradativamente, em virtude do gradiente de concentração de nitrogênio [3] e nitretos coerentes [2], até chegar ao valor da dureza do núcleo do metal. Neste caso, a zona de difusão serve como um apoio para a camada de compostos, sendo conseqüentemente uma região de transição

entre uma camada muito dura (camada de compostos) e um núcleo relativamente mole. Portanto, tanto a camada de compostos, quanto a zona de difusão são responsáveis pelo aumento na resistência ao desgaste e dureza, ressaltando também que o primeiro tem como outro papel importante a obtenção de propriedades anti-corrosivas [3].

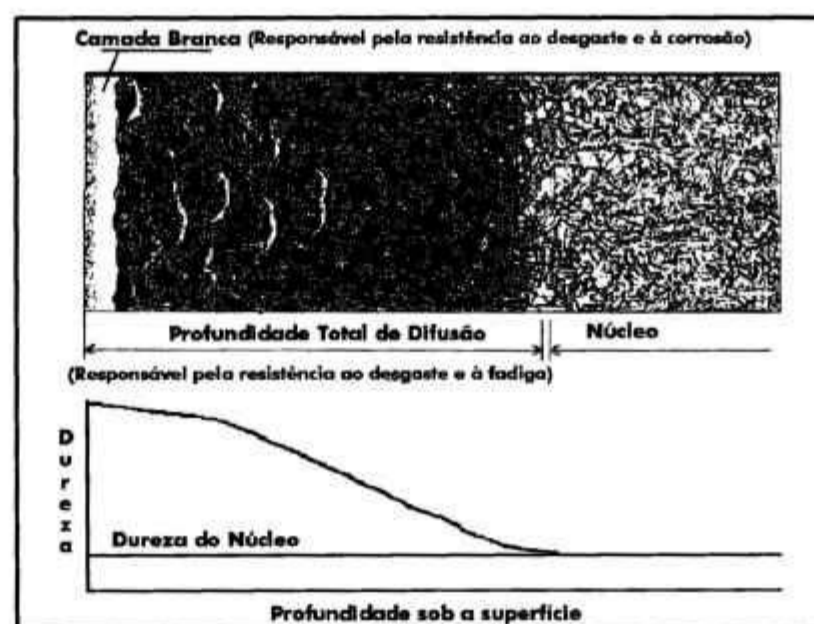


Figura 2.18 - Camada nitretada de aços ligados e o seu perfil de dureza [3,4].

A dureza, assim como a espessura da camada nitretada, dependem principalmente do teor de elementos de liga no aço, do tempo e da temperatura [2,13]. Para maiores teores destes elementos, menor será a profundidade da zona de difusão e maior será a dureza superficial, para tempos e temperaturas de processamento iguais [5,28]. Esta diminuição de profundidade com o aumento do teor de elementos formadores de nitretos está relacionada à maior eficiência no aprisionamento do nitrogênio por tais elementos [5,28]. Em baixas temperaturas, a zona de difusão é formada por nitretos finamente dispersos, proporcionando uma maior dureza superficial, ao passo que em altas temperaturas ocorre o contrário, ou seja, a formação de nitretos maiores e grosseiros, o que acarreta em uma menor dureza superficial [2,82].

Com relação à espessura da camada de compostos, sabe-se que com o seu aumento a tenacidade superficial diminui. Portanto, boas propriedades serão

obtidas quando a camada de compostos for de mínima espessura necessária para atender as exigências de um componente em serviço, tais como resistência à corrosão e ao desgaste [13].

A ductilidade da camada nitretada de aços 32CrMoV12.10 (aço ferramenta) nitretados por diferentes processos pôde ser avaliado através de ensaios de torção de barras cilíndricas, como mostra a tabela 2.6. Nestes ensaios observa-se que a combinação de uma camada de compostos fina e monofásica  $\gamma'$  com uma zona de difusão livre de carbonitreto precipitados nos contornos de grão, produzida pela nitretação por plasma, proporciona uma ductilidade 4 vezes maior do que àquela bifásica com uma camada de difusão rica em carbonitreto nos contornos de grão, produzida pela nitretação a gás [13]. Além disso, ainda na tabela 3, pode-se observar a maior ductilidade da camada nitretada sem camada de compostos.

Tabela 2.6 - Relação entre a espessura da camada de compostos, estrutura, presença de carbonitreto nos contornos de grão da zona de difusão com o grau de torção medido após o surgimento da primeira trinca [13].

Espessura da camada branca ( $\mu\text{m}$ )	Constituição da camada branca	Carbonitreto nos contornos de grão	Grau de torção para a formação da primeira trinca
8 – 11	$(\epsilon + \gamma')$	sim	25°
12 – 16	$\epsilon$	sim	34°
5 – 7	$\gamma'$	não	97°
Sem camada branca	--	não	156°

Segundo Edenhofer [13,71,95], a superior ductilidade da camada nitretada de aços ferramenta constituída por uma camada de compostos  $\gamma'$  mais zona de difusão é a principal causa da maior resistência ao desgaste de componentes sujeitos, além de desgaste, à altas tensões dinâmicas tais como impacto, torção ou flexão. Em aplicações onde as tensões dinâmicas são ainda maiores, a camada nitretada contendo apenas zona de difusão é a mais apropriada [95].

No que se refere ao aumento da resistência à fadiga de alto ciclo dos aços ligados submetidos à nitretação, este é decorrente da precipitação de nitretos de elementos de liga na zona de difusão, originando tensões residuais compressivas, que, por sua vez, dificultam o início e a propagação de microtrincas de fadiga. Vale mencionar que, em razão dos nitretos serem formados nas temperaturas de nitretação, esta propriedade independe da taxa de resfriamento após o tratamento [88].

Para efeitos de comparação apresentam-se, na tabela 2.7, dados típicos (dureza e espessura) da camada nitretada de aços ligados, tais como aços de baixa liga, aços ferramenta e aços inoxidáveis, seguidos das principais aplicações na tabela 2.8.

Tabela 2.7 - Alguns dados típicos da camada nitretada de aços ligados [69,93].

	Material	Dureza (Vickers)		Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )	
		Núcleo	Superfície	Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )	
				Compostos	Total
Aços de baixa liga	SAE 3310	210	500 – 700	10 – 20	100 – 400
	SAE 4140	300	650 – 800	10 – 20	100 – 400
	SAE 5132	300	600 – 700	10 – 20	100 – 400
Aços Ferramenta	H13	407	1000 – 1200	5 – 10	100 – 300
	H21	450	-	5 – 10	100 – 300
	D2	646	900 – 1050	5 – 10	50 – 150
	D3	513	850 – 1100	5 – 10	50 – 150
	M2	820	1000 – 1250	< 5	20 – 100
Aços Inoxidáveis	304	180	>1000	-	50 – 100
	420	290	>1000	-	50 – 100

Tabela 2.8 - Exemplos de algumas aplicações de aços ligados nitretados [4,75,94].

Material	Aplicações Típicas
SAE 4140	Árvores Comando de Válvulas / Virabrequins / Moldes para Plástico / Cilindros Hidráulicos / Pinhões
M2	Brocas / Fresas
H13	Moldes para Plástico/ Guias / Matrizes de Extrusão de Al Matrizes de Forja a Quente / Balancins / Punções
D2	Matrizes para conformação a frio
Aço Inoxidável Austenítico	Anéis de Pistão / Válvulas
Aço Inoxidável Martensítico	Anéis de Pistão

### 2.3 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica da Camada Nitretada (Camada de Compostos e Zona de Difusão)

A metalografia óptica de aços nitretados vem sendo realizada desde a aplicação comercial do processo de nitretação a gás, ocorrida na década de 20 [18]. No entanto, somente nos últimos 20 anos surgiu o interesse pela pesquisa e o desenvolvimento de técnicas de caracterização microestrutural (identificação e discriminação das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) por microscopia óptica da camada de compostos. O motivo para este interesse, relativamente recente, está relacionado inicialmente à descoberta, na década de 70, das propriedades benéficas da camada de compostos, particularmente daquela que consiste essencialmente de uma fase ou outra (camada monofásica  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ), produzida por processos mais sofisticados de nitretação, tais como, a nitretação por plasma (no caso da camada monofásica  $\gamma'$ ) e a nitrocarbonetação a gás, em banho de sais e por plasma (no caso da camada monofásica  $\epsilon$ ). Além disso, até então, e mesmo ainda hoje, a técnica mais empregada para se identificar as fases desta camada, era a difração de raios X, um método eficaz, porém não tão simples quanto a microscopia óptica.

Além destes motivos, o Nital (ácido nítrico dissolvido em álcool etílico), o reagente de ataque metalográfico mais utilizado (antigamente e até hoje) para aços nitretados, revela a camada de compostos apenas como um todo, cuja aparência deu origem ao termo camada branca, não contrastando as eventuais fases que a compõem, como mostra a figura 2.19 [9,10,14].

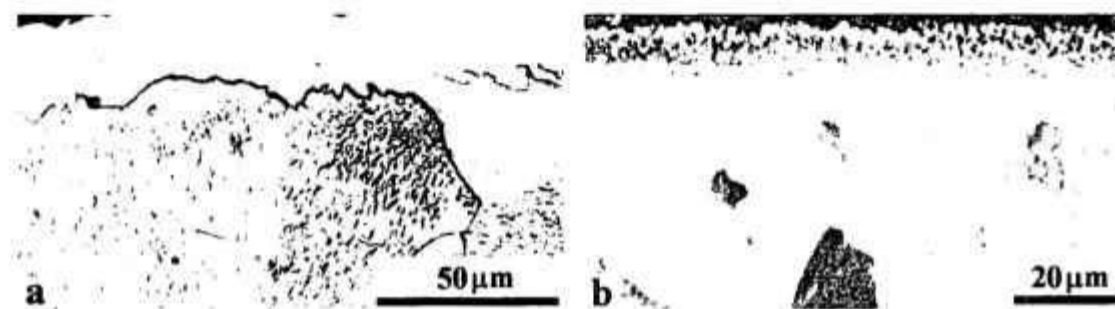


Figura 2.19 - Micrografias referentes às amostras atacadas pelo reagente Nital; a) ferro puro nitretado a gás por 12 horas a 520°C [14]; b) aço SAE 1015 nitrocarbonetado em banho de sais a 570°C (Processo Sursulf) [9].

Os trabalhos que merecem destaque por serem precursores das técnicas específicas de caracterização microestrutural da camada de compostos, por microscopia óptica, do ferro e de aços nitretados/nitrocarbonetados, são aqueles realizados por Mridha e Jack [14], de 1982, Wells e Bell [15], Colijn *et al.* [16], ambos de 1983, Wells [10], de 1985, e Sprissler [9], de 1987. Neste meio tempo, ou seja, entre 1982 e 1987, e a partir de então, outros trabalhos de pesquisas [26,27,40,49,51,57,84,96-99] relativas à microestrutura da camada de compostos foram realizados, tendo como referência as técnicas dos trabalhos supracitados. A seguir procede-se uma revisão sistemática das técnicas empregadas na caracterização da camada de compostos, a saber: ataque químico, emprego de luz polarizada, contraste de fase, iluminação oblíqua e deposição de camada de interferência.

No trabalho de Mridha e Jack [14] foi avaliado o comportamento de ataque de um certo número de reagentes, comumente utilizados para caracterização metalográfica de aços em geral, com o objetivo de estabelecer uma técnica simples de distinção das diferentes fases da camada de compostos assim como

de microconstituintes da zona de difusão de ferro puro e de aços ligados com cromo nitretados a gás. Os reagentes estudados neste trabalho comparativo foram: Nital 2%, Picral, Picral-Nital 2%, Villela, Oberhoffer, Sulfato-Cloreto, Ferricianeto, Marble, Kalling, e Picrato de Sódio Alcalino.

Mridha e Jack [14] observaram que para o propósito de distinção entre  $\epsilon$  e  $\gamma'$  do ferro puro nitretado, os melhores reagentes são: o Picral (fig. 2.20-a), que ataca o contorno das fases de nitretos; o reagente de Villela (fig. 2.20-b), que ataca o contorno da fase  $\epsilon$  e tingem de marrom a fase  $\gamma'$ ; a solução Sulfato-Cloreto (fig. 2.20-c), que tingem somente a fase de nitreto  $\epsilon$ ; e o reagente de Oberhoffer (fig. 2.20-d), que dissolve o nitreto  $\epsilon$  em poucos segundos.

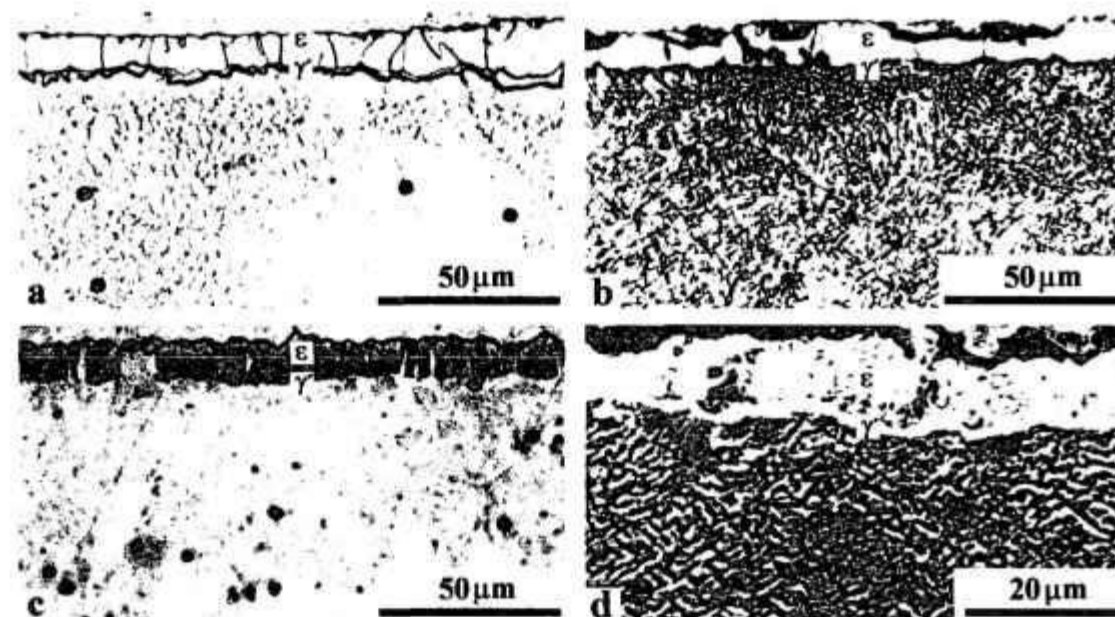


Figura 2.20 - Micrografias do ferro puro nitretado a gás por 12 horas a 520°C. Ataque: a) Picral; b) reagente de Villela; c) solução Sulfato-Cloreto; d) reagente de Oberhoffer (MEV) [14].

Os resultados dos ataques em ferro puro dos demais reagentes não foram apresentados em micrografias pelos autores deste trabalho, porém foram resumidos na tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Resultado do comportamento de ataque dos reagentes com as fases presentes no ferro puro nitretado [14].

	não atacada	escurecida sutilmente	revelada
	atacada nos contornos de grão	atacada nos contornos	revelada
	atacada nos contornos de grão	atacada nos contornos	revelada
	atacadas nos contornos de grão	manchada de marrom	manchada de preto
	dissolvida	não atacada	dissolvida
	manchada	não atacada	não atacada
	não atacada	não atacada	não atacada
	dissolvida	dissolvida	dissolvida
	manchada de preto	manchada de preto	manchada de preto
	escurecida sutilmente	escurecida sutilmente	escurecida sutilmente

\* presente na matriz.

Com respeito aos aços ligados com cromo, Mridha e Jack [14] observaram que o ataque prolongado do reagente Nital 2% fez com que a fase  $\epsilon$  da camada de compostos destes materiais fosse atacada, como mostra a figura 2.21-a. Já a solução Sulfato-Cloreto e o reagente de Oberhoffer também possibilitaram o discernimento dos nitretos da camada de compostos dos referidos aços, como mostram as figuras 2.21-b e 2.21-c, tendo o primeiro apresentado um comportamento de ataque diferente daquele em ferro puro, ou seja, a fase  $\epsilon$  foi atacada bem como tingida.

Mridha e Jack [14,96] realizaram também um ataque duplo em amostras de aços ligados com cromo (3% Cr) com a solução Picrato de Sódio Alcalino seguido pelo reagente de Oberhoffer, utilizado com intuito de revelar os constituintes, tais como cementita  $\theta$  ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e nitretos, na camada de compostos, como mostram as micrografias da figura 2.22. A identificação dos constituintes revelados na microscopia óptica foi feita por difração de raios X.

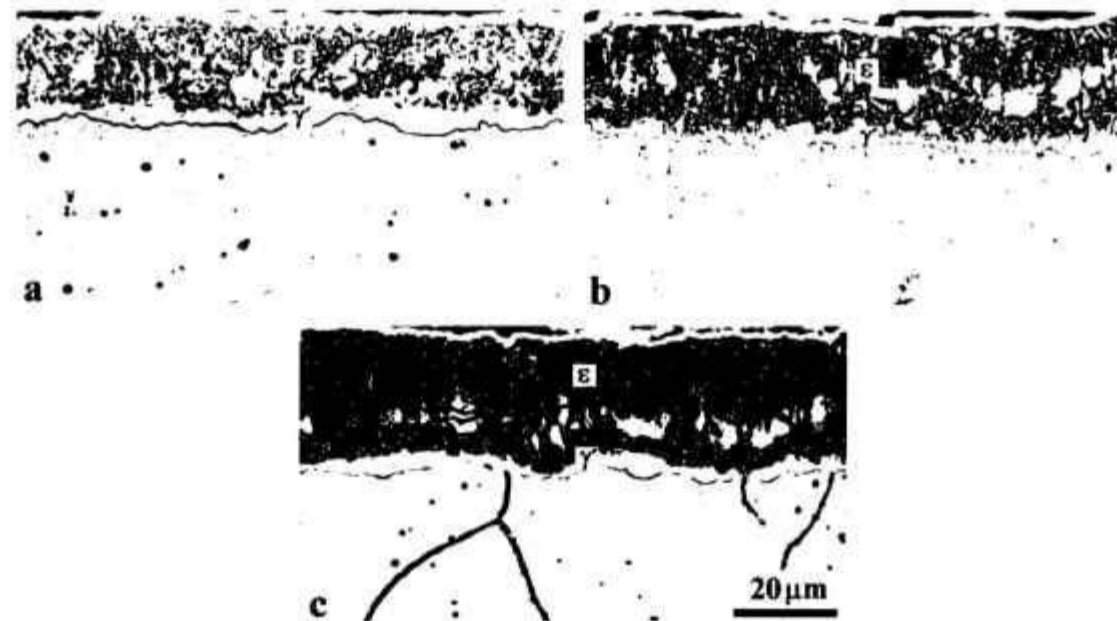


Figura 2.21 - Micrografias do aço 2% Cr nitretado a gás por 48 horas a 520°C. Ataque: a) Nital 2%; b) solução Sulfato-Cloreto; c) reagente de Oberhoffer [14].

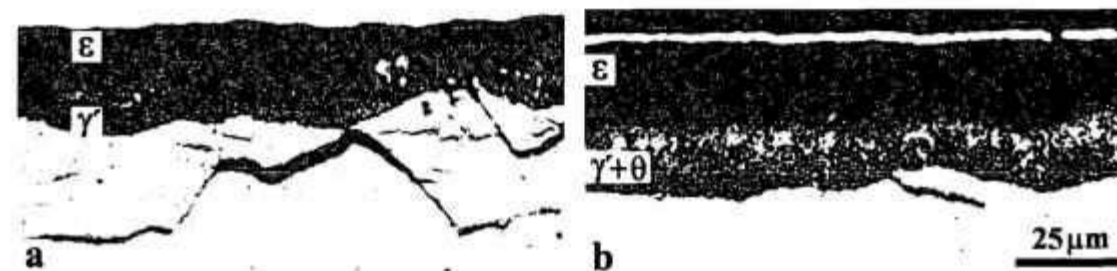


Figura 2.22 - Micrografias do aço 3% Cr nitretado a gás por 72 horas a: a) 520°C; b) 570°C. Amostras atacadas com a solução Picrato de Sódio Alcalino seguido pelo reagente de Oberhoffer [96].

No caso da zona de difusão destes mesmos aços ligados, Mridha e Jack [14] observaram que o seu contorno é mais claramente delineado pelo ataque com os reagentes Picral, de Marble e de Oberhoffer, sendo que estes dois últimos também revelam a extensão de uma região rica em carbonetos abaixo da zona nitretada, como mostra a figura 2.23. O gradiente de intensidade de carbonetos nesta região, a partir da interface com a zona nitretada, é indicado pelo ataque com a solução Sulfato-Cloreto (ver figura 2.23-d). A presença desta zona enriquecida de carbonetos é explicada como sendo decorrente de uma reação química competitiva. A precipitação de CrN torna o carboneto  $(Fe,Cr)_7C_3$  instável,

fazendo com que o mesmo se dissolva, liberando carbono, que por sua vez, se difunde para locais de menor potencial químico, ou seja, em direção ao núcleo do metal, onde ocorre novamente a precipitação destes carbonetos ricos em elementos de liga. Este fenômeno promove um acúmulo de carbono a frente da interface de nitretação [14,96].

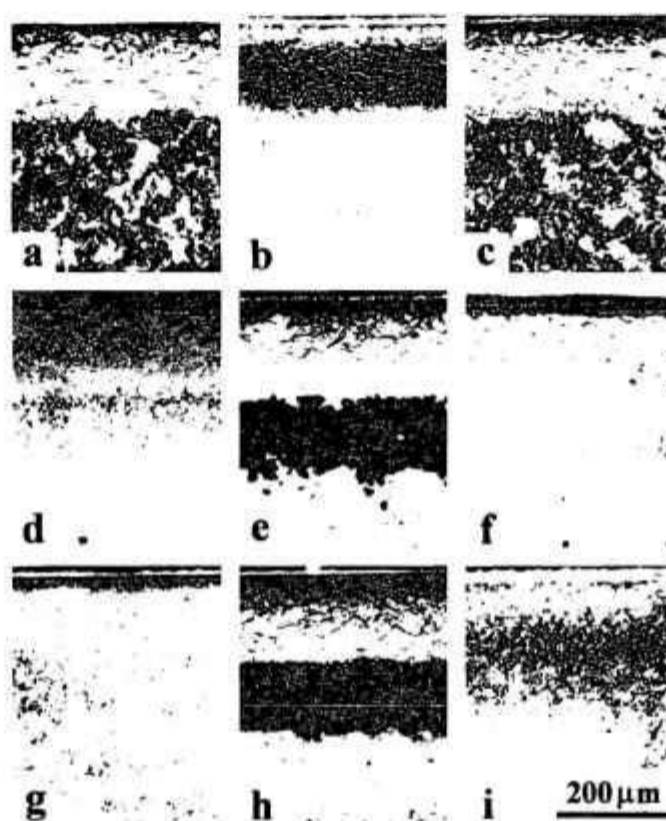


Figura 2.23 - Micrografias do aço 3% Cr nitretado a gás por 12 horas a 520°C. Ataque: a) Villela; b) Picral; c) reagente de Kalling; d) solução Sulfato-Cloreto; e) reagente de Marble; f) solução Ferricianeto; g) Picral-Nital; h) reagente de Oberhoffer; i) Nital 2% [14].

Para completar a revisão do trabalho comparativo de Mridha e Jack [14], vale salientar que o reagente de Oberhoffer foi considerado o mais eficiente dentre os demais reagentes, uma vez que este, ao mesmo tempo, revelou claramente as diferentes zonas (zona de difusão e zona rica em carbonetos) dos aços ligados com cromo nitretados bem como as diferentes fases de nitretos da camada de compostos destes materiais e também do ferro puro nitretado.

Wells e Bell [15], utilizando outros reagentes específicos de ataque, observaram as diferenças microestruturais (forma das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) da camada de compostos de amostras de ferro puro nitrocarbonetadas a gás, causadas pela variação da composição da atmosfera gasosa (relação amônia/metanol). Os resultados dos ataques com solução alcóolica de cloreto férrico e ácido clorídrico com iodo, e Nital com cloreto férrico estão apresentados nas figuras 2.24-a e 2.24-b, respectivamente. Como se observa, há um bom contraste entre as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ .

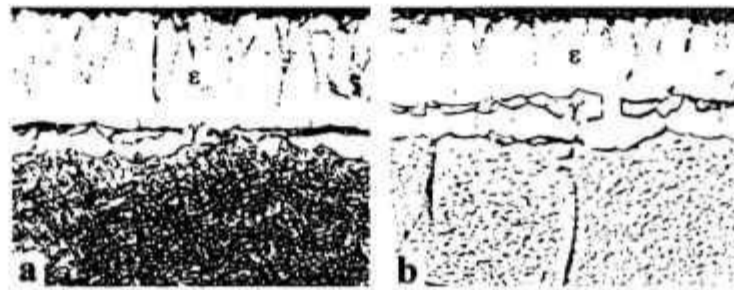


Figura 2.24 - Micrografias ( $\times 1000$ ) do ferro puro nitrocarbonetado a gás por 3 horas a  $580^{\circ}\text{C}$ . a) 20% metanol / 80% amônia. Amostra atacada em solução alcóolica de cloreto férrico e ácido clorídrico com iodo; b) 30% metanol / 70% amônia. Amostra atacada em Nital com cloreto férrico [15].

Um pouco mais tarde, Colijn *et al.* [16] propuseram outros métodos de análise por microscopia óptica (além de ataques químicos) da camada nitretada /nitrocarbonetada de ferro e aços que consistiram da utilização de um filtro de interferência ZnTe depositado a vapor sobre a amostra metalográfica, e da aplicação de luz polarizada e contraste de fase. Inicialmente, Colijn *et al.* [16] demonstraram na micrografia da figura 2.25-a que o filtro de interferência ZnTe depositado sobre a amostra, previamente atacada com Nital 2%, permite contrastar nitidamente as subcamadas das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Este método de interferência pôde ainda demonstrar o efeito da luz polarizada no discernimento entre ambas as fases (e entre os diferentes grãos da fase  $\epsilon$ ), uma vez que os cristais opticamente isotrópicos do nitreto  $\gamma'$  (cúbico de face centrada) são distinguidos dos cristais opticamente anisotrópicos do nitreto/carbonitreto  $\epsilon$  (hexagonal compacto), como mostra a figura 2.25-b.

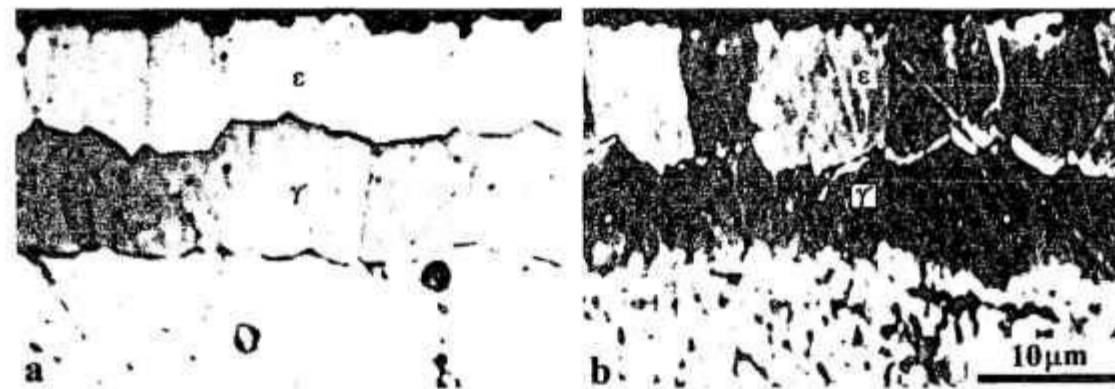


Figura 2.25 - Micrografias do ferro nitretado por 32 horas a 545°C. a) Amostra com filtro de interferência ZnTe; b) Mesma amostra observada com luz polarizada [16].



Figura 2.26 - Aplicando a técnica de contraste de fase positivo do microscópio óptico na observação do aço (1%C) nitretado por plasma (atmosfera nitrogênio/metano) por 8 horas a 560 °C [16].

Já a técnica de contraste de fase do microscópio óptico fez com que  $\gamma'$  e  $\varepsilon$  ficassem distintos (figura 2.26) em virtude da sua maior sensibilidade, em relação à iluminação em campo claro, de captar a suave diferença do nível topográfico entre ambas as fases de nitretos/carbonitretos (a fase  $\gamma'$  é ligeiramente mais atacada pelo Nital 2% do que a fase  $\varepsilon$ ) [16].

Colijn *et al.* [16,51] também empregaram a técnica de ataque químico, utilizando o reagente de Murakami. Foi observado, que este possibilita discriminar a fase  $\varepsilon$  contendo carbono (carbonitreto) e as fases  $\gamma'$  e  $\varepsilon$  contendo essencialmente nitrogênio (nitretos "puros"), através do tingimento seletivo da primeira. Esta conclusão foi possível graças ao emprego de difração de raios X,

para a confirmação das fases presentes, e de microanálise por sonda eletrônica (EPMA-Electron Probe Microanalysis), para avaliação da composição química (%C e %N) ao longo da espessura da camada de compostos.

A título de exemplo, estão apresentadas, na figura 2.27, algumas micrografias, extraídas destes trabalhos, referentes às amostras de ferro, aço-carbono e aço ligado com cromo, nitrocarbonetadas, atacadas com Nital 2% seguido pelo reagente de Murakami. Observou-se que a fase  $\gamma'$ , por não estar tingida e nem atacada, se destaca em relação à fase  $\epsilon$  tingida, embora este tingimento seja parcial, no caso das amostras da figura 2.27-b e 2.27-d, em razão do gradiente de concentração de carbono existente nesta fase.

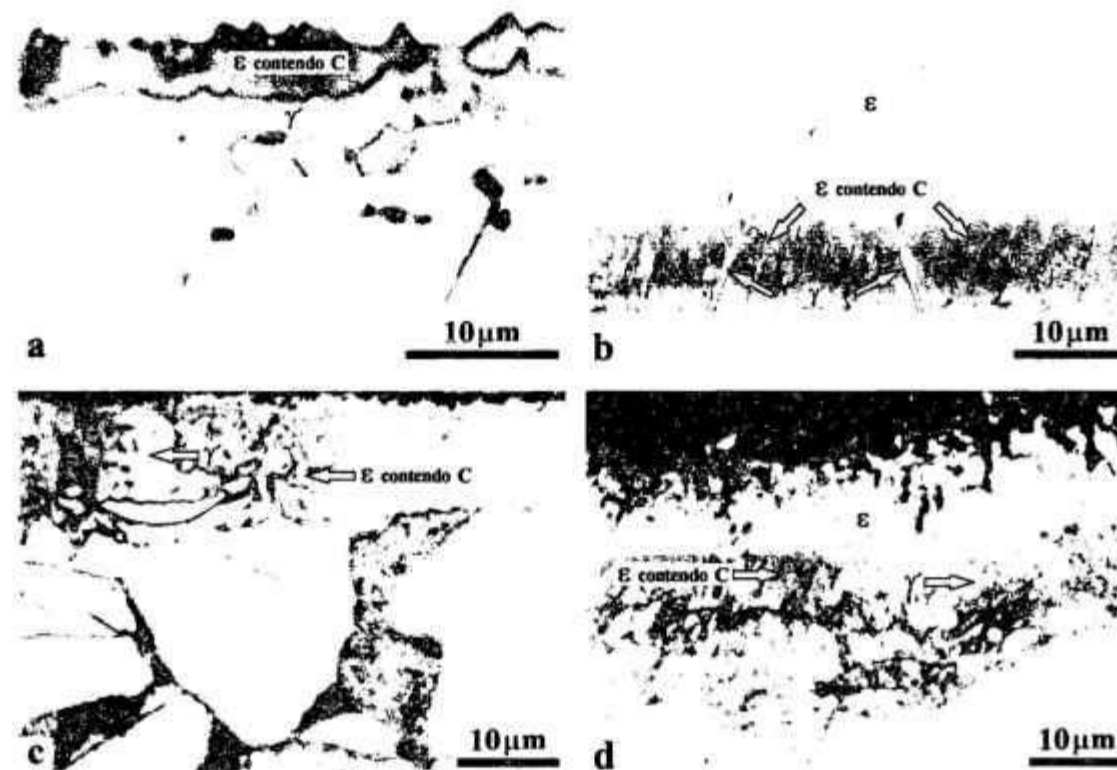


Figura 2.27 - Micrografias referentes às amostras atacadas pelo reagente Nital 2% seguido pelo reagente de Murakami. a) ferro puro nitrocarbonetado por plasma [16]; b) ferro puro nitrocarbonetado em banho de sais (processo Sursulf) [51]; c) aço SAE 1015 nitrocarbonetado em banho de sais (processo Tenifer-1) [16]; d) aço 42CrMo4 nitrocarbonetado em banho de sais (processo Tenifer-1) [16].

A zona rica em carbonetos de aços ligados com cromo, mencionada anteriormente, também é revelada pelo reagente de Murakami, como pôde ser observado por Colijn *et al.* na micrografia da figura 2.28 [16].

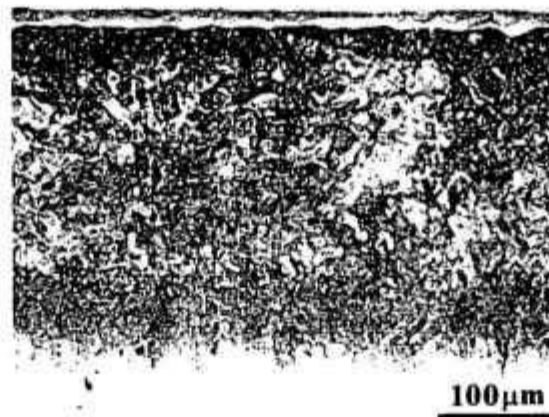


Figura 2.28 - Micrografia do aço 42CrMo4 nitrocarbonetado em banho de sais (processo Tenifer-1) atacado pelo reagente de Murakami [16].

Wells [10] critica os métodos de análise utilizados por Colijn *et al.* [16], argumentando que o reagente de Murakami não revela em detalhes a estrutura da matriz, e que o filtro de interferência ZnTe, depositado a vapor sobre a amostra metalográfica, não é uma técnica que possa ser prontamente aplicada no ambiente industrial. Wells também critica outros trabalhos baseados na técnica de ataque químico, a saber, o ataque com solução alcoólica de cloreto férrico, ácido clorídrico e iodo [15], e o ataque com o reagente de Marble [100]. Tais ataques revelam poucos detalhes da microestrutura da zona de difusão.

Wells [10], com o intuito de desenvolver um método simples e eficiente para analisar a microestrutura da camada de compostos, modificou o reagente Nital 5% pela adição de uma pequena quantidade de ácido clorídrico concentrado (0,1% em volume). Os resultados obtidos pelo autor em amostras de aço SAE 1020 nitrocarbonetadas a gás estão apresentados na figura 2.29. Observa-se que o reagente Nital 5% Modificado revela claramente ambas as fases da camada de compostos (a fase  $\gamma'$  aparece escura dentro da camada formada predominantemente pela fase  $\epsilon$ ) e a microestrutura da matriz. Também neste caso a identificação das fases se deu com auxílio da difração de raios X.

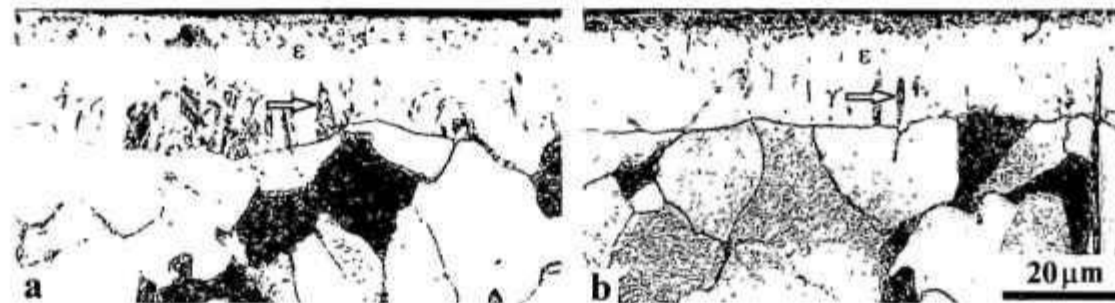


Figura 2.29 - Micrografias referentes às amostras atacadas pelo reagente Nital 5% + 0,1% HCl. a) aço SAE 1020 nitrocarbonetado a gás por 5 horas a 580°C (composição gasosa: 25% NH<sub>3</sub>, 20% CO, 55% N<sub>2</sub>); b) aço SAE 1020 nitrocarbonetado a gás por 5 horas a 580°C (composição gasosa: 3% NH<sub>3</sub>, 31% CO, 65% N<sub>2</sub>) [10].

Um ataque duplo, utilizando o reagente Nital seguido pela solução Meyer-Eichholtz, foi realizado por Sprissler [9] com o intuito de identificar no microscópio óptico as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  da camada de compostos de aços-carbono SAE 1015 nitretados/nitrocarbonetados por diferentes processos. Dentre as diversas micrografias apresentadas em seu trabalho, vale destacar aquelas que mostram cada tipo de camada de compostos, como a camada bifásica  $\epsilon + \gamma'$ , obtida pela nitretação em banho de sais (processo Sursulf), figura 2.30-a, e as camadas monofásicas  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , obtidas pela nitrocarbonetação a gás (processo Deganit) e nitretação por plasma, figuras 2.30-b e 2.30-c, respectivamente. Neste trabalho [9], a autora relata que, apesar da solução Meyer-Eichholtz revelar a microestrutura da camada de compostos, a solução também ataca intensamente a sua zona porosa, sendo portanto, necessária uma análise preliminar das amostras atacadas apenas com o Nital.

Vogel [49] avaliou nitidamente a influência da composição do gás (variação da concentração de CO<sub>2</sub>) para a nitrocarbonetação a gás na estrutura da camada de compostos, através da análise por microscopia óptica, utilizando também o ataque duplo de Nital seguido pela solução Meyer-Eichholtz, como mostram as micrografias da figura 2.31.

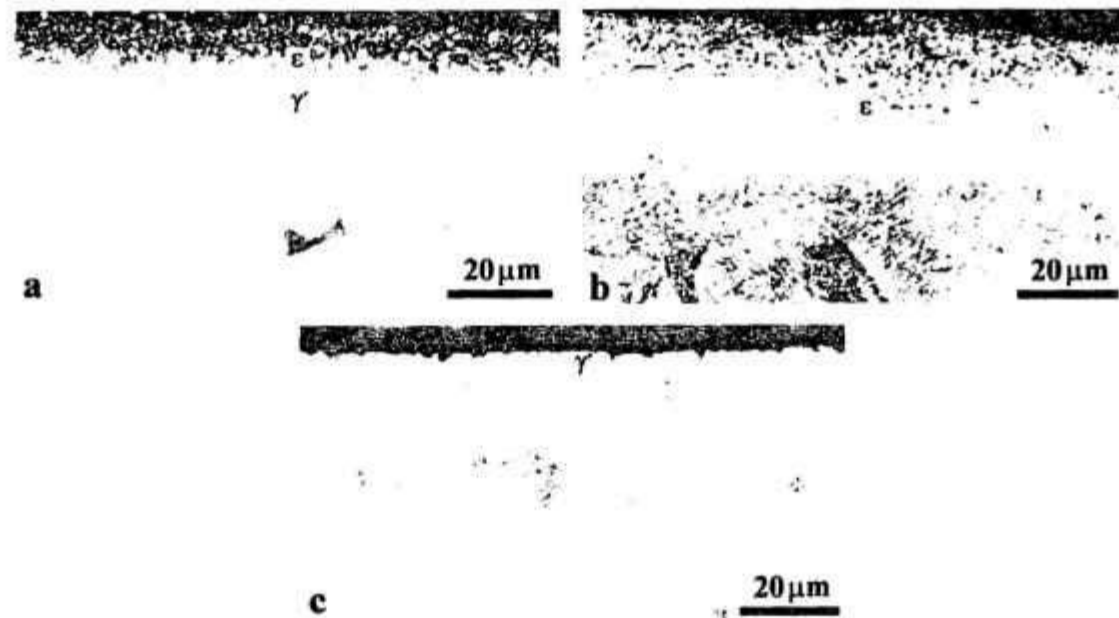


Figura 2.30 - Micrografias referentes às amostras atacadas pelo reagente Nital seguido pela solução Meyer-Eichholtz. a) aço SAE 1015 nitrocarbonetado em banho de sais a 570°C (Processo Sursulf); b) aço SAE 1015 nitrocarbonetado a gás a 570°C (Processo Deganit); c) aço SAE 1015 nitretado por plasma [9].

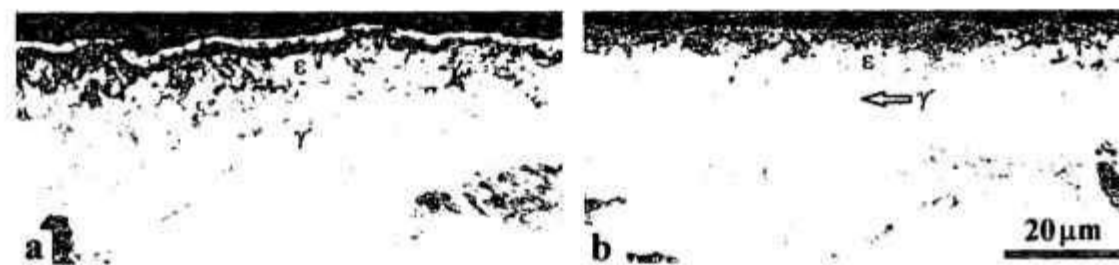


Figura 2.31 - Micrografias referentes aos aços SAE 1015 nitrocarbonetados a gás a 580°C atacadas pelo reagente Nital 2% seguido pela solução Meyer-Eichholtz, mostrando a influência da adição de CO<sub>2</sub> na atmosfera nitrocarbonetante na quantidade de fase ε da camada de compostos. a) NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> + 0%CO<sub>2</sub>; b) NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> + 50%CO<sub>2</sub> [49].

Somers *et al.* [26,27], em 1987 e em 1990, estudaram detalhadamente a formação e o crescimento da camada de compostos durante a nitrocarbonetação a gás e em banho de sais empregando, além da análise por difração de raios X e microanálise por sonda eletrônica (Electron Probe Micro Analysis), técnicas específicas de análise por microscopia óptica, baseadas praticamente naquelas aplicadas nos trabalhos de Colijn *et al.*[16] e de Wells [10].

Nas figuras 2.32 e 2.33 estão apresentadas as micrografias, obtidas com iluminação oblíqua, referentes às amostras nitrocarbonetadas a gás obtidas por Somers e Mittemeijer [26,97]. Os autores puderam analisar qualitativamente as regiões enriquecidas de carbono na fase  $\epsilon$  da camada de compostos, através do tingimento seletivo causado pelo reagente de Murakami (figura 2.32-a e 2.32-b). Observa-se que as regiões ricas em carbono são aquelas adjacentes aos poros dos contornos de grão (figura 2.32-a), e também aquelas próximas à interface com a matriz, entre os grãos da fase  $\gamma'$  (figura 2.32-b).

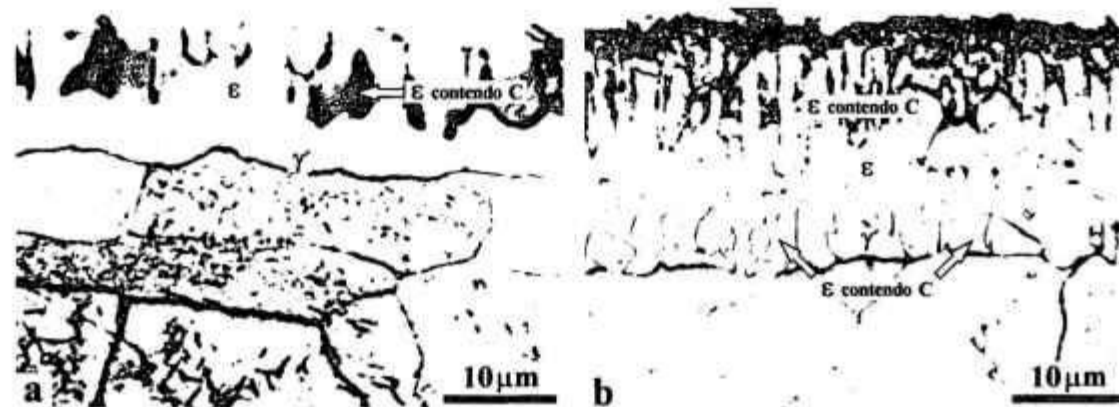


Figura 2.32 - Micrografias (iluminação oblíqua) referentes às amostras atacadas pelo reagente Nital 1% seguido pelo reagente de Murakami; a) Ferro nitrocarbonetado a gás por 2 horas a 570°C (composição gasosa: 53,1% NH<sub>3</sub>, 3% CO, 43,9% H<sub>2</sub>) [26]; b) Ferro Armco nitrocarbonetado a gás por 3 horas a 570°C (composição gasosa: 50% NH<sub>3</sub> + 50% mistura endogás) [26,97].

Na micrografia da figura 2.33 está apresentada o resultado obtido por Somers e Mittemeijer [26,97] do ataque duplo com o reagente Nital 1% Modificado (reagente derivado daquele desenvolvido por Wells [10]) seguido pelo reagente

de Murakami (2 vezes mais concentrado) em amostras de ferro nitrocarbonetado. Esta técnica de ataque possibilitou revelar simultaneamente as diferentes subcamadas da camada de compostos ( $\theta$ ,  $\epsilon$  e  $\epsilon+\gamma'$ ) assim como o gradiente de concentração de carbono na fase  $\epsilon$  da subcamada  $\epsilon+\gamma'$ , adjacente a matriz.

Nas figuras 2.34-a e 2.34-b estão apresentadas as micrografias correspondentes à amostra de ferro nitrocarbonetado em banho de sais após ataque com o reagente Nital 1% Modificado, observada com a utilização da técnica por microscopia de contraste de fase, e após o ataque adicional com o reagente de Murakami, respectivamente.

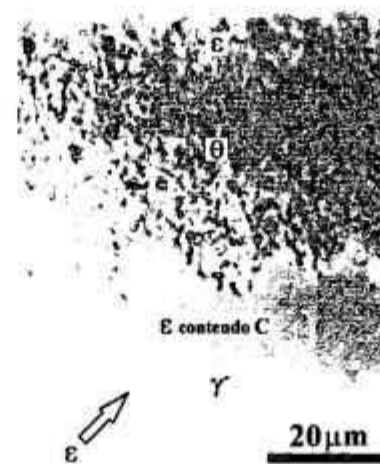


Figura 2.33 - Micrografia (iluminação oblíqua) referente ao ferro nitrocarbonetado a gás por 30 horas a 570°C (composição gasosa: 53,1%  $\text{NH}_3$ , 3%  $\text{CO}$ , 43,9%  $\text{H}_2$ ) atacado pelo reagente Nital 1% Modificado seguido pelo reagente de Murakami (2× mais concentrado) [26,97].



Figura 2.34 - Ferro nitrocarbonetado em banho de sais a 570° por 30 minutos. Ataque: a) Nital 1% Modificado, microscopia por contraste de fase positivo; b) Nital 1% Modificado seguido pelo reagente de Murakami (iluminação em Campo Claro) [27].

Segundo Somers et al. [27], o reagente Nital 1% Modificado, por atacar mais fortemente a fase  $\gamma'$ , acarreta numa pequena diferença de relevo (topográfica) entre as fases, tal que  $\gamma'$  aparece escura e a fase  $\epsilon$  aparece clara, quando observadas no microscópio óptico, utilizando a técnica de contraste de fase positivo. Já a utilização do reagente de Murakami, após o ataque com o Nital 1% Modificado, evidenciou a concentração mais alta de carbono na fase  $\epsilon$  da região adjacente a matriz, fato este, indicado também pela microanálise por sonda eletrônica.

Vale mencionar que o objetivo principal da utilização do reagente de Murakami, que era anteriormente, no caso do trabalho de Colijn *et al.* [16], o de apenas contrastar a fase  $\epsilon$  da fase  $\gamma'$ , passou a ser, nos trabalhos de Somers *et al.* [26,27,97], o de analisar qualitativamente a presença de carbono na fase  $\epsilon$  da camada de compostos.

Num trabalho posterior, Somers e Mittemeijer [84] menciona que o ataque com reagente Nital 1 % Modificado causa um aumento exagerado nas dimensões dos poros da camada de compostos, como mostra a micrografia da figura 2.35.



Figura 2.35 - Micrografia (Iluminação Oblíqua) do ferro puro nitretado a gás por 8 horas a 570°C atacado pelo reagente Nital 1% Modificado [84].

Estas técnicas de caracterização microestrutural da camada de compostos por microscopia óptica, são ferramentas simples e eficazes que possibilitaram um melhor entendimento dos processos de nitretação/nitrocarbonetação, como também da correlação da estrutura da camada com as propriedades mecânicas superficiais de componentes nitretados.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Tratamento Térmico e Termoquímico

Neste trabalho foram utilizados os aços-carbono SAE 1012 e SAE 1045 na forma de chapas laminadas a quente (estado bruto de laminação com microestrutura característica de aços normalizados) com espessura de aproximadamente 3,0 mm e 4,5 mm, respectivamente. Parte destes materiais foi recozida à vácuo a 1150°C durante 45 minutos com o intuito de se igualar o seu estado metalúrgico, de modo que sua nitretabilidade pudesse ser comparada em relação à parte dos materiais que permaneceu no estado como recebido (bruto de laminação).

As chapas de aço foram previamente preparadas para os tratamentos de nitretação. A preparação consistiu no corte de amostras de 50 mm x 50 mm, retifica e lixamento da superfície até a grana 600. As amostras assim obtidas foram nitretadas na empresa de tratamentos térmicos Brasimet, utilizando-se 6 amostras de cada aço para cada processo de nitretação, a saber, a gás (Deganit), em banho de sais e por plasma. Para um estudo complementar, amostras de aço normalizado foram submetidas a um processo de nitretação a gás controlada (Nitreg) na empresa canadense Nitrex Metal Inc. Os principais parâmetros de todos estes processos estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros dos processos de nitretação empregados neste trabalho.

Nitretação a Gás (Deganit)					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Gás (m <sup>3</sup> /h)		
			NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
I	570	4	4,35	4,5	0,3
II	570	2	4,35	4,5	0,6
Nitretação em Banho de Sais (Tenifer 1)					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Banho (%)		
			Cianetos	Cianatos	Fe
I	570	2	3,7	35,0	0,018
Nitretação por Plasma Pulsado					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Gás (L/h)		
			N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
I	550	10	30	30	-
Nitretação a Gás (Nitreg)					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Gás (m <sup>3</sup> /h)		
			NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> (atm) <sup>1/2</sup>
I	360	0,5	1,2	-	-
I	530	5	0,54	0,36	6,6
II	Resfriamento	-	-	2,4	-

## 3.2 Análise Metalográfica das Superfícies Nitretadas

### 3.2.1 Microscopia Óptica

#### 3.2.1.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica de materiais nitretados requer maiores cuidados por se tratar da observação de um filme superficial duro bastante susceptível à quebra e ao abaulamento durante o procedimento de lixamento e polimento. Há métodos especiais geralmente empregados em amostras nitretadas que evitam tais problemas, como por exemplo, a deposição eletrolítica de níquel sobre a superfície nitretada, juntamente com o embutimento da amostra em baquelite especial de elevada dureza [10,14], e a fixação de um material de alta dureza junto à superfície nitretada, antes do embutimento da amostra [10]. O método utilizado neste trabalho foi o do tipo sanduiche (fig. 3.1), que consistiu em fixar a face nitretada do aço SAE 1012 junto à face nitretada do aço SAE 1045, intermediada por papel de alumínio ou folha de cobre. Deste modo, pôde-se evitar totalmente o abaulamento e manter a integridade da camada nitretada durante as etapas subseqüentes de preparação.

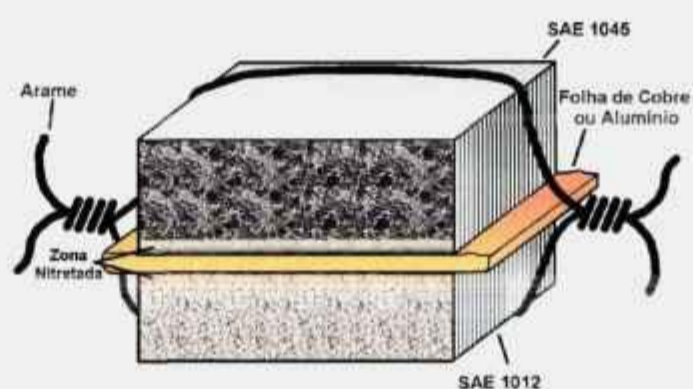


Figura 3.1 - Método do tipo sanduiche que antecede o embutimento da amostra metalográfica.

O procedimento metalográfico envolveu as seguintes etapas:

- 1 – Corte das amostras para a observação da secção transversal da superfície nitretada;
- 2 – Aplicação do método tipo sanduíche;
- 3 – Embutimento em baquelite;
- 4 – Lixamento com lixas de SiC, na sequência 220, 320, 400 e 600;
- 5 – Polimento em pasta de diamante de  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ .

As amostras foram observadas e fotografadas ao microscópio óptico sem ataque e após ataque com os seguintes reagentes:

- ✓ Nital 2%;
- ✓ Nital 2% seguido pela Solução Meyer-Eichholtz;
- ✓ Solução Meyer-Eichholtz;
- ✓ Picral;
- ✓ Reagente de Villela;
- ✓ Reagente de Oberhoffer;
- ✓ Solução Sulfato Cloreto;
- ✓ Reagente de Kalling;
- ✓ Reagente de Marble;
- ✓ Reagente de Murakami;
- ✓ Solução Picrato de Sódio Alcalino;
- ✓ Nital 5% Modificado (com HCl);
- ✓ Nital 1% Modificado (com HCl);
- ✓ Nital 2% seguido pelo Nital 1% Modificado;

As composições de cada reagente e as condições de ataque estão apresentadas na tabela 3.2.

Figura 3.2 – Reagentes de ataque metalográfico para aços nitretados e condições de uso.

Reagentes	Refs.	Condições de Uso	
		Literatura	Este trabalho
<b>Nital 2%:</b> 2 mL de ácido nítrico; 98 mL de álcool etílico.	[14]	2 - 8 seg. T. ambiente	2 - 8 seg. T. ambiente
<b>Solução Meyer-Eichholtz:</b> 1 mL de ácido clorídrico; 10 mL de metanol; 0,6 g. de cloreto cúprico; 0,6 g. de cloreto férrico. Esta solução deve ser diluída com metanol 1:10.	[101]	não consta T. ambiente	10 seg. T. ambiente
<b>Picral:</b> 4 g. de ácido pícrico; 100 mL de álcool etílico	[14]	60 seg. T. ambiente	60-90 seg. T. ambiente
<b>Reagente de Villela:</b> 1 g. de ácido pícrico; 5 mL de ácido clorídrico; 100 mL de álcool etílico.	[14]	8 seg. T. ambiente	8 seg. T. ambiente
<b>Reagente de Oberhoffer:</b> 1 g. de cloreto cúprico; 30 g. de cloreto férrico; 0,5 g. de cloreto estano; 50 mL de ácido clorídrico; 500 mL de água destilada; 500 mL de álcool etílico.	[14]	2-5 seg. T. ambiente	2-5 seg. T. ambiente
<b>Solução Sulfato-Cloreto:</b> 1,25 g. de sulfato de cobre; 2,5 g. de cloreto cúprico; 2 mL de ácido clorídrico; 10 g. de cloreto de magnésio; 100 mL de água destilada; (a partir de então) diluir a solução com álcool etílico até um volume total de 1.000 mL.	[14]	20 seg. T. ambiente	20 seg. T. ambiente
<b>Reagente de Kalling:</b> 5 g. de cloreto cúprico; 100 mL de ácido clorídrico; 100 mL de água destilada; 100 mL de álcool etílico.	[14]	4-8 seg. T. ambiente	10 seg. T. ambiente
<b>Reagente de Marble:</b> 10 g. de sulfato de cobre; 50 mL de ácido clorídrico; 50 mL de água destilada.	[14]	2 seg. T. ambiente	2-10 seg. T. ambiente
<b>Reagente de Murakami:</b> 10 g. de ferrocianeto de potássio; 10 g. de hidróxido de potássio; 100 mL de água destilada.	[14]	Poucos min. Temperatura: 50°C	12 min. Temperatura: 50°C
<b>Picrato de Sódio Alcalino:</b> 4 g. de ácido pícrico; 50 g. de hidróxido de sódio; 200 mL de água destilada.	[14]	2 min. Solução fervente	2 min. Solução fervente
<b>Nital 5% Modificado:</b> 10 mL de ácido nítrico; 190 mL de álcool etílico; 0,2 mL de ácido clorídrico.	[10]	15 seg. T. ambiente	15 seg. T. ambiente
<b>Nital 1% Modificado:</b> 2 mL de ácido nítrico; 198 mL de álcool etílico; 0,2 mL de ácido clorídrico.	[26,27]	não consta	10 seg. T. ambiente

Com o intuito de desenvolver um reagente metalográfico mais vantajoso, do ponto de vista técnico, do que os indicados pela literatura, foram investigados os comportamentos de ataque de reagentes Nital 1% e Nital 2% com pequenas adições individuais de diferentes substâncias químicas, tais como cloreto cúprico, cloreto férrico, fluoreto de sódio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorídrico etc.

Foi empregado um microscópio óptico Olympus AHMT3. As amostras foram observadas na condição de iluminação de campo claro.

#### **3.2.1.2 Avaliação das Técnicas de Ataque Metalográfico**

Com o objetivo de definir os melhores reagentes de ataque metalográfico para a caracterização microestrutural da camada nitretada de aços-carbono nitretados, foram adotados os itens de avaliação relacionados abaixo. Para cada item de avaliação foi atribuído um peso, de acordo com o seu grau de importância.

- ✓ Contraste entre as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  da camada de compostos – Peso:45;
- ✓ Simplicidade de preparação e obtenção do reagente (nº de ingredientes químicos) – Peso 20;
- ✓ Contraste de  $\epsilon$  com a matriz – Peso: 10;
- ✓ Revelação da zona porosa da camada de compostos – Peso: 5;
- ✓ Contraste dos nitretos  $\alpha''$  e  $\gamma'$  da zona de difusão – Peso: 5;
- ✓ Revelação da matriz perlítica – Peso: 5;
- ✓ Facilidade de preparação da amostra (quanto à qualidade do polimento) – Peso: 5;
- ✓ Simplicidade no procedimento de ataque (envolve a duração do ataque, necessidade de utilização de luvas e de aquecimento do reagente) – Peso: 5;

Soma total dos pesos: 100.

As pontuações obtidas pelas técnicas de ataque metalográfico em cada item de avaliação foram estabelecidas conforme mostra a tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação das pontuações e seus significados.

Classificação	Significado
•••• (4 pontos)	Muito fácil/ótimo
••• (3 pontos)	Fácil/bom
•• (2 pontos)	Difícil/regular
• (1 ponto)	Muito difícil/ruim ou nenhum

A avaliação final de cada técnica foi realizada pelo cálculo da média ponderada, isto é, razão entre os pontos ponderados ( $\Sigma \text{ pontos} \times \text{peso}$ ) e o somatório dos pesos ( $\Sigma \text{ peso}$ ).

### 3.2.1.3 Medição da Espessura da Camada de Compostos

As medidas da espessura da camada de compostos foram realizadas através da análise das micrografias referentes às amostras não atacadas quimicamente e às atacadas pelos reagentes Nital 2%, Nital 1% com HF (reagente desenvolvido neste trabalho), Picrato de Sódio Alcalino e Murakami. Em cada micrografia, mediu-se a espessura em 6 pontos equidistantes, perfazendo um total de 30 medições. O resultado da espessura da camada de compostos de cada material referirá à média e ao desvio padrão destas 30 medições.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras metalográficas de aço normalizado nitretado a gás (Deganit), em banho de sais, por plasma e a gás (Nitreg), que não sofreram ataques químicos, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 com o objetivo de observar mais detalhadamente a zona porosa da camada de compostos dos referidos aços. As imagens foram obtidas com elétrons secundários.

### 3.3 Técnicas Complementares de Caracterização Microestrutural

#### 3.3.1 Difração de raios X

Para a identificação das fases presentes, discriminadas pela metalografia óptica, empregou-se o método de difração de raios X com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) e intervalo de varredura  $2\theta$  entre 30 e 60°. Foram caracterizadas as amostras de aço normalizado nitretadas a gás (Deganit), em banho de sais, por plasma e a gás (Nitreg).

A identificação das fases presentes foi realizada por comparação dos difratogramas (espectro de difração de raios X) obtidos com os cartões de referência do JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards) das respectivas fases. Os números dos cartões de referência do JCPDS da fase  $\alpha$ -Fe e das fases de nitretos, carbonetos e óxidos que podem constituir a camada de compostos de aços-carbono nitretados/nitrocarbonetados estão apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Cartões de referência do JCPDS das fases que podem estar presentes na superfície de aços-carbono nitretados.

Fase	Nº dos Cartões JCPDS
<b>Fe - <math>\alpha</math></b>	06 - 696
<b>Fe<sub>4</sub>N - <math>\gamma'</math></b>	06 - 627
<b>Fe<sub>3</sub>N - <math>\epsilon</math></b>	01 - 1236 e 03 - 925
<b>Fe<sub>2</sub>N - <math>\xi</math></b>	06 - 656
<b>Fe<sub>3</sub>C - <math>\theta</math></b>	34 - 1 e 35 - 772
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	26 - 1136
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25 - 1402

### 3.3.2 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS)

A espectroscopia Mössbauer se baseia de uma fonte com núcleos excitados emitindo radiação  $\gamma$ , com energia muito bem definida, o qual interagirá com núcleos idênticos, contidos na amostra que se deseja analisar, passando estes últimos do estado fundamental para o estado excitado [102]. Os núcleos excitados do absorvedor decaem por dois processos competitivos: emissão de um fóton ou conversão interna. O último processo consiste na transferência de energia de excitação nuclear para um elétron das camadas mais internas. No  $^{57}\text{Fe}$ , a conversão interna pode ocorrer, em ordem de maior probabilidade, nas camadas K, L e M. A emissão do elétron da camada mais interna deixa uma lacuna que é preenchida por um elétron proveniente de uma camada mais externa, havendo a subsequente emissão de elétrons Auger e fótons de raios X. Em decorrência destes fenômenos, os espectros Mössbauer podem ser obtidos através da geometria de retroespalhamento de fótons ou elétrons produzidos pelo fenômeno nuclear de fluorescência ressonante, chamado de efeito Mössbauer (maiores detalhes sobre a física e a matemática envolvida neste fenômeno podem ser encontrados na literatura [102,103]). A técnica utilizada neste trabalho é a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), que consiste na detecção dos elétrons de conversão e Auger.

As amostras caracterizadas por esta técnica foram as do aço normalizado nitretadas a gás (Deganit), em banho de sais e por plasma. O espectro CEMS foi obtido a temperatura ambiente, com fonte  $^{57}\text{Co/Rh}$  e aceleração constante.

### 3.3.3 Método de Remoção da Camada Nitretada para Análise de Difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer de Elétrons Conversão (CEMS)

Com intuito de analisar qualitativamente (difratometria de raios X) e quantitativamente (CEMS) as fases presentes em função da profundidade da camada nitretada, empregou-se o método de remoção por desgaste em lixa grana 600. Como está ilustrado na fig. 3.2, este método consistiu na utilização de uma politriz (3.2-a) com velocidade de rotação controlada e na fixação da amostra nitretada (área  $\approx 2,56 \text{ cm}^2$ ) num suporte de baquelite (3.2-b), que por sua vez, era apoiada pela própria mão do operador. Os níveis de remoção (ver tabela 3.5) foram previamente estabelecidos de acordo com as espessuras das camadas de compostos dos materiais em questão, medidas através da análise por microscopia óptica.

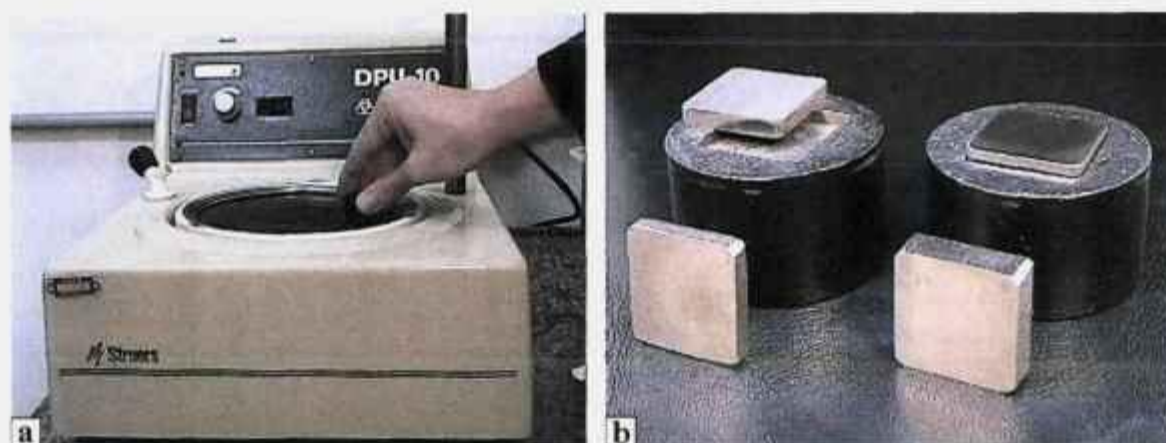


Figura 3.2 - (a) Politriz com velocidade de rotação controlada, (b) suporte de baquelite e as respectivas amostras nitretadas.

Tabela 3.5 - Níveis de remoção para os respectivos materiais.

Materiais	Níveis de Remoção
Aço SAE1012 nitretado a gás (Deganit)	0µm, 5µm, 10µm, 15µm, 20µm, 25µm, 30µm*
Aço SAE1045 nitretado a gás (Deganit)	0µm, 5µm, 10µm, 15µm, 20µm, 25µm, 30µm
Aço SAE1012 nitretado em banho de sais	0µm, 4µm, 8µm, 12µm, 16µm
Aço SAE1045 nitretado em banho de sais	0µm, 4µm, 8µm, 12µm, 16µm, 20µm
Aço SAE1012 nitretado por plasma	0µm, 4µm, 8µm, 12µm
Aço SAE1045 nitretado por plasma	0µm, 4µm, 8µm, 12µm
Aço SAE1012 nitretado a gás (Nitreg)	0µm, 4µm, 8µm, 12µm, 16µm
Aço SAE1045 nitretado a gás (Nitreg)	0µm, 4µm, 8µm, 12µm, 16µm, 20µm

\* amostra adicional para a análise de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS).

O controle do desgaste (0,001 mm de precisão) da camada nitretada foi realizado com o auxílio de um micrômetro, medindo a espessura antes e depois do desgaste (em intervalos sucessivos até alcançar a espessura desejada). Estas medidas foram feitas em 9 pontos da amostra (figura 3.3), de modo que se pudesse garantir um desgaste mais uniforme ao longo da superfície nitretada. Caso houvesse uma maior ou menor remoção (tolerância de  $\pm 2\mu\text{m}$ ) em qualquer um dos pontos, a amostra em questão era descartada. Vale salientar que empregou-se uma amostra para cada nível de remoção.

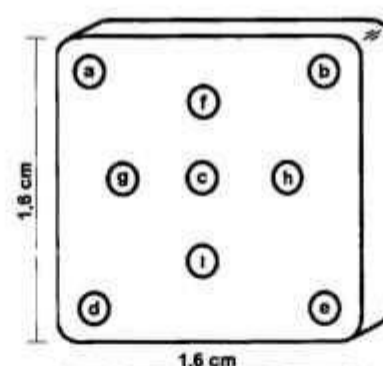


Figura 3.3 - Localização dos pontos de medição da espessura das amostras nitretadas.

O fluxograma da figura 3.4 resume a seqüência experimental deste trabalho, desde a obtenção da chapa de aço no estado bruto até as correspondentes caracterizações microestruturais.

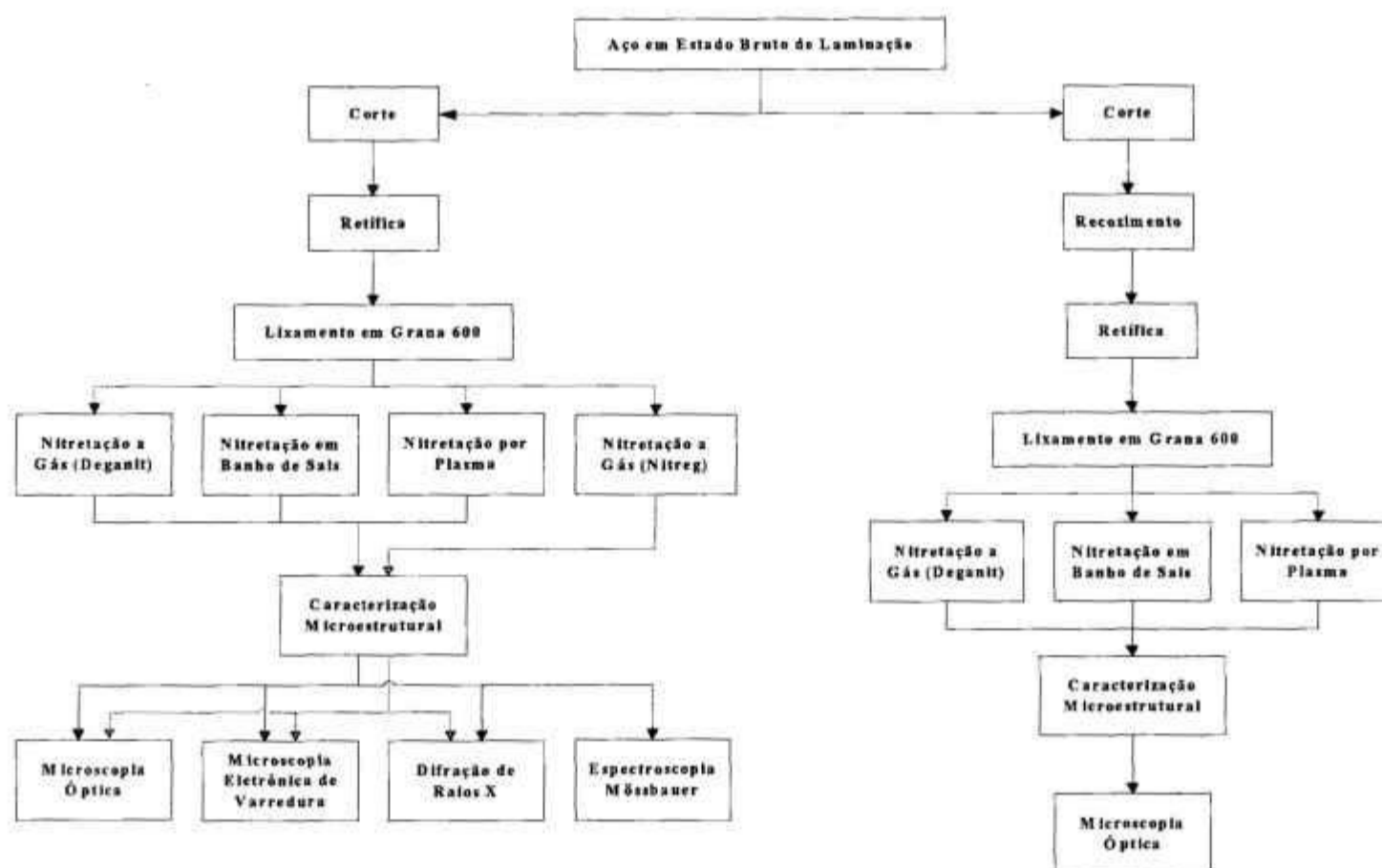


Figura 3.4 – Seqüência experimental deste trabalho.