



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA
NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM AÇO
FERRAMENTA PARA TRABALHO A FRIO SINTERIZADO
2,3%C - 12,5%Cr - 1,1%Mo - 4%V, TEMPERADO E REVENIDO**

ADAYR BÔRRO JUNIOR

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

Orientador:

Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

**São Paulo
2001**

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

**ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM AÇO FERRAMENTA PARA
TRABALHO A FRIO SINTERIZADO 2,3%C - 12,5%Cr - 1,1%Mo - 4%V,
TEMPERADO E REVENIDO**

ADAYR BÔRRO JUNIOR



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

Orientador:

Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO

2001

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM AÇO FERRAMENTA PARA
TRABALHO A FRIO SINTERIZADO 2,3%C - 12,5%Cr - 1,1%Mo - 4%V,
TEMPERADO E REVENIDO**

ADAYR BÔRRO JUNIOR

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

Orientador:

Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO

2001

DEDICATÓRIA

**Ao meu pai Adayr Bôrrro (in memoriam).
À minha mãe Maria Helena da Silva Bôrrro.**

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela oportunidade, pela amizade, pelos constantes conselhos e pela orientação, sempre de forma ética, durante a execução desta tese.

Agradeço ao Dr. Jan Vatauvuk pelo constante apoio dado na carreira acadêmica e pelas discussões realizadas durante a execução deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro, não só para realização desta tese, mas também pelo apoio em congressos nacionais e internacionais.

Aos meus amigos M.Sc Sidnei José Buso, M.Sc Américo de Almeida Filho e M.Sc. Pedro Augusto Cardoso que me acompanharam do início ao fim deste período, sempre colaborando com este projeto.

Pela força de trabalho, grande dedicação e amizade, serei sempre grato a Rogério Aparecido Lopes, Ana Caroline Köhler, M.Sc. Egberto Gomes Franco e Eng. Herbert Jakstas Toth.

Aos meus grandes incentivadores Francisco Segarra Martins Paes, André Fernando Gomes da Silva, Wagner Medeiros, Elie Setton, Héctor Mario Carbó, Decio Payão e Paulo Serrano.

A empresa Mecanochemie e seu sócio proprietário Clemens Fein pelo apoio e grande amizade presente em todos momentos.

A Inox Tubos S.A., seu corpo diretivo e funcionários, pelo apoio dado durante todas as principais etapas deste projeto

Pelas oportunas discussões, agradeço ao M.Sc. Sérgio G. Cardoso, ao Eng. J. Carlos Vendramim, ao Dr Mário Bocallini e ao Dr. Jorge Otubo.

Ao Dr. George Krauss agradeço pelos inesquecíveis vinte minutos de discussão em Leoben, Áustria, em 1999.

Aos doutores, Nelson Batista de Lima, Vicene Alonso Rodrigues, Leila Figueiredo de Miranda, Terezinha Jocelen Masson, Marcelo Linardi, Sonia Mello Castanho, Emília Satoshi Seo, João Zampieron, Ricardo Leal e Edmara Marques Rodrigues da Silva.

Aos colaboradores do IPEN, Luiz Gallego Martinez, Marilene Morelli Serna, Eguiberto Galego, Renê Ramos de Oliveira, Nildemar Aparecido M. Ferreira e Celso Vieira Morais.

Aos amigos da biblioteca do IPEN, Doralice, Valdir e Clara.

A Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo apoio recebido pelos professores Carlos Oscar Correa de Almeida Filho, Magda Salgueiro Duro, Carla Silva Campos, Henrique de Camargo Kottke, Joel Lopes Trigo, Luis Gonzaga Mezzalira.

Agradeço a Eliana Satiko da Escola Politécnica (Engenharia de Minas) e aos funcionários da biblioteca do Instituto de Física. Agradeço também ao departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a Universidade Federal de São Carlos.

A Aços Böhler na pessoa dos Engenheiros Renato Ricchione e José Roberto Capelletti pelo fornecimento das amostras importadas da Áustria. Agradeço ainda a Brasimet pelos tratamentos térmicos realizados, à Aços Villares pelas informações de mercado e literaturas fornecidas. Meus agradecimentos a Thyssen na pessoa de Carolina Barsanelli Costa pelo material técnico fornecido.

Por fim agradeço a minha esposa Marli, minha mãe Maria Helena e a meu irmão João Silvestre Bôrro e família, por tudo que eles representam.

A todos, o meu sincero agradecimento.

**ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM AÇO FERRAMENTA PARA
TRABALHO A FRIO SINTERIZADO 2,3%C - 12,5%Cr - 1,1%Mo - 4%V,
TEMPERADO E REVENIDO**

Adayr Bôrro Junior

RESUMO

O presente estudo apresenta o efeito das camadas nitretadas, obtidas a partir da aplicação de três processos de nitretação (gás, banho de sal e banho de sal com difusão), usualmente aplicados nas indústrias de tratamento térmico, no comportamento mecânico, estático e dinâmico, de um aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado, na condição temperado e revenido, apresentando alto teor de C, Cr e V (2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V). Para inferência de solicitações estáticas, utilizou-se ensaio de flexão 4-pontos para obtenção do módulo de ruptura. No caso da solicitações dinâmicas, aplicou-se ensaio de impacto Charpy sem entalhe, o qual mediu a energia absorvida pelo material. Amostras não nitretadas, mas apresentando iso-dureza de matriz, foram também ensaiadas para posteriores comparações com amostras nitretadas, visando a determinação do real efeito das camadas.

Além dos ensaios mecânicos mencionados, com o objetivo de se promover as devidas caracterizações, foram aplicadas técnicas de microscopia óptica com ataque seletivo de fases, microscopia eletrônica de varredura, macroscopia em estereoscópio, microanálise por dispersão de energia, difração de raios X e ensaios de dureza Rockwell C, Brinell e Vickers.

De uma forma geral, os três processos, e seus respectivos parâmetros usuais aplicados para aços ferramenta desta classe, promoveram queda nas propriedades mecânicas do aço sinterizado em questão. Quando sujeito às solicitações estáticas, o mesmo apresentou importante influência da camada branca obtida. O processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão, o qual reduziu significativamente a camada branca, apresentou menor queda nos valores de módulo de ruptura aferidos, quando comparados aos demais processos aplicados. No caso dos esforços dinâmicos, os resultados aferidos pelo ensaio de impacto Charpy sem entalhe, mostraram que todas as

camadas obtidas nos três processos de nitretação aplicados, reduziram drasticamente os valores de energia absorvida da liga em questão.

Para a referida liga, a camada branca se revelou monofásica ϵ , para os três processos aplicados, fato este que contribui para o efeito deletério da mesma nas propriedades mecânicas resultantes.

Embora o aço ferramenta 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, advindo da Metalurgia do Pó, apresente uma microestrutura fina, com distribuição homogênea de carbonetos, os processos e parâmetros usuais de nitretação reduzem o módulo de ruptura de forma sistemática, de acordo com a espessura da camada branca obtida. No que se refere a solicitações dinâmicas, observa-se queda homogênea e acentuada para os valores de energia absorvida para qualquer dos três processos de nitretação aplicados.

**EFFECTS EVALUATION OF LIQUID AND GAS NITRIDING ON THE
MECHANICAL BEHAVIOR OF A SINTERIZED COLD WORK TOOL STEEL
2.3%C - 12.5%Cr - 1.1%Mo - 4%V, HARDENED AND TEMPERED**

Adayr Bôrro Junior

ABSTRACT

Present work investigates usual nitriding processes effects on mechanical behavior, static and dynamic, of a hardened and tempered sinterized cold work tool steel, high C, Cr and V (2.3%C-12.5%Cr-1.1%Mo-4%V), after submitting samples to gas nitriding, salt bath nitriding and salt bath nitriding with diffusion treatment. Static loads were applied at the 4-point bending testing, in order to obtain the modulus of rupture of the samples. Related to dynamic loads, unnotched Charpy impact testing was performed to measure absorbed energy of mentioned tool steel. Samples not nitrided but presenting iso-hardness were also tested in order to compare results with those submitted to nitriding process, aiming the real layer effect determination.

Beyond 4-point bending and unnotched Charpy impact testing, some experimental techniques were applied as optical microscopy with special etching for phases determination, scanning electron microscopy, stereoscope macroscopy, energy dispersive microanalyses (EDS), X ray diffraction and Rockwell C, Brinell and Vickers hardness testing.

In general, the nitriding processes and respective parameters applied to the present work have decreased mechanical properties of mentioned tool steel. When submitted to static loads, the sinterized alloy has showed important white layer influence. Salt bath with diffusion treatment process, responsible for significantly white layer decreasing, has presented lower reducing of modulus of rupture measured. Concerning dynamic loads, which the results were obtained from unnotched Charpy impact testing, a high brittleness was detected for all those nitriding processes applied for this work.

Layer phases determination has showed that ϵ mono-phase were developed for the nitriding processes applied, being also responsible for the negative white layer effects on mechanical properties.

Although 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V cold work tool steel, produced from Powder Metallurgy, presents a microstructure with fine and homogeneous carbides distribution, usual nitriding processes and parameters applied in the present work has decreased modulus of rupture systematically, according to white layer thickness obtained. Concerning dynamics loads, a drastic and homogeneous reducing of absorbed energy was detected for those usual nitriding processes.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 AÇOS FERRAMENTA	3
2.1 Histórico.....	3
2.2 Definição e classificação dos aços ferramenta.....	6
2.3 Aços ferramenta para trabalho a frio.....	12
2.4 Microestrutura.....	20
2.4.1 Martensita.....	22
2.4.2 Martensita revenida.....	33
2.4.3 Revenido dos aços ferramenta.....	37
2.4.4 Carbonetos nos aços ferramenta	39
2.4.5 Produção dos aços ferramenta alta liga.....	43
2.4.6 Metalurgia do Pó para aços ferramenta.....	47
2.5 Aço ferramenta para trabalho a frio 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V.....	52
3 NITRETAÇÃO	55
3.1 Definição e características.....	55
3.2 Nitretação a gás.....	72
3.3 Nitretação a banho de sal.....	78
3.4 Nitretação a banho de sal com tratamento de difusão.....	83
3.5 Propriedades dos aços ferramenta nitretados.....	85

	Página
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	91
4.1 Composição química.....	93
4.2 Preparação dos corpos de prova.....	93
4.3 Tratamentos térmicos anteriores a nitretação.....	94
4.4 Tratamentos de nitretação.....	95
4.5 Análise macro e microestrutural.....	98
4.6 Ensaio mecânicos.....	101
4.7 Ensaio de dureza.....	106
4.8 Análise de difração de raios X.....	106
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
5.1 Caracterização inicial da liga K190 PM no estado recozido.....	108
5.1.1 Composição química.....	108
5.1.2 Dureza.....	108
5.1.3 Análise microestrutural.....	109
5.1.3.1 Longitudinal.....	111
5.1.3.2 Transversal.....	113
5.1.3.3 Tamanho e composição dos carbonetos.....	115
5.2 Caracterização após tratamento de têmpera.....	121
5.2.1 Dureza.....	121
5.2.2 Análise microestrutural.....	122
5.3 Curva de revenido experimental.....	123
5.4 Caracterização após tratamento térmico de revenido.....	125
5.4.1 Dureza.....	125
5.4.2 Análise microestrutural.....	126
5.5 Caracterização dos núcleos nitretados e não nitretados	129
5.5.1 Dureza.....	130
5.5.2 Análise microestrutural.....	132

	Página
5.6 Caracterização das camadas nitretadas.....	134
5.6.1 Tamanho das camadas obtidas	134
5.6.2 Microestrutura e médias das camadas obtidas	138
5.6.3 Dureza ao longo das camadas obtidas.....	141
5.7 Resultados do ensaio de flexão 4-pontos.....	144
5.7.1 Macrografia dos corpos de prova fraturados.....	144
5.7.2 Incidência do local de ruptura.....	145
5.7.3 Valores de módulo de ruptura obtidos.....	146
5.7.4 Análise de fratura.....	152
5.7.4.1 Aspecto em MEV com baixo aumento.....	152
5.7.4.2 Mecanismos de fratura no núcleo.....	154
5.7.4.3 Mecanismos de fraturas nas camadas nitretadas.....	157
5.8 Resultados de ensaio de impacto Charpy sem entalhe.....	159
5.8.1 Macrografia dos corpos de prova fraturados.....	159
5.8.2 Incidência do local de ruptura.....	160
5.8.3 Valores de energia absorvida obtidos.....	160
5.8.4 Análise de fratura.....	166
5.8.4.1 Aspecto em MEV com baixo aumento.....	166
5.8.4.2 Mecanismos de fratura no núcleo.....	167
5.8.4.3 Mecanismos de fratura nas camadas nitretadas.....	170
5.9 Caracterização das fases presentes nas camadas obtidas.....	172
5.9.1 Metalografia óptica.....	172
5.9.2 Raios X.....	174
6 DISCUSSÃO GERAL	180
7 CONCLUSÕES	184
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	186
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 1: Cronologia do desenvolvimento dos aços ferramenta.	4
Tabela 2: Classificação dos aços ferramenta.	7
Tabela 3: Composição química dos principais aços rápidos.	8
Tabela 4: Composição química dos principais aços para trabalho a quente.	9
Tabela 5: Composição química dos principais aços ferramenta de baixa liga.	10
Tabela 6: Composição química dos principais aços ferramenta para trabalho a frio.	14
Tabela 7: Comparação entre as características dos aços AISI D2, D6 e D7.	16
Tabela 8: Aplicações dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C – alto Cr.	17
Tabela 9: Elementos constituintes da microestrutura dos aços ferramenta e suas propriedades.	21
Tabela 10: Comparação entre o revenido de um aço baixa liga e de um aço ferramenta.	37
Tabela 11: Principais carbonetos nos aços ferramenta.	39
Tabela 12: Seqüência de reações dos carbonetos em um aço ferramenta.	41
Tabela13: Temperatura de formação dos carbonetos durante o revenido.	42

Tabela 14: Alguns dos principais aços para trabalho a frio sinterizados.	50
Tabela 15: Características técnicas da liga K190 PM.	54
Tabela 16: Características dos nitretos de ferro formados durante a nitretação.	59
Tabela 17: Coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita (α) e nos nitretos ϵ e γ' .	68
Tabela 18: Relação entre as fases presentes nas camadas (ϵ , γ' e ambas) e as propriedades dos aços ferramentas.	86
Tabela 19: Relação entre a espessura da camada, composição de fases e o ângulo medido após o surgimento da primeira trinca.	88
Tabela 20: Nomenclatura utilizada para identificação dos corpos de prova ensaiados, conforme suas condições.	91
Tabela 21: Ataques metalográficos para determinação das fases presentes nas camadas nitretadas.	99
Tabela 22: Composição química do aço sinterizado K190 PM. (% em peso).	108
Tabela 23: Valores de dureza obtidos no aço K190 PM no estado recozido.	108
Tabela 24: Análises químicas obtidas para os aços K190 PM e AISI D6.	110
Tabela 25: Valores de dureza para o K190 PM temperado sem revenimento. Temperatura de austenitização 1100°C.	121
Tabela 26: Valores de dureza obtidos para cada temperatura de revenido aplicada para levantamento da curva experimental.	123
Tabela 27: Valores de dureza após revenimento do aço K190 PM.	125

Tabela 28: Tabela dos valores de dureza final das matrizes após tratamentos térmicos.	130
Tabela 29: Valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado, para os corpos de prova de secção cilíndrica.	134
Tabela 30: Valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado, para os corpos de prova de secção retangular.	136
Tabela 31: Valores de dureza ao longo da profundidade das camadas nitretadas.	141
Tabela 32: Valores de módulo de ruptura obtidos no ensaio de flexão 4-pontos.	146
Tabela 33: Valores de energia absorvida obtidos no ensaio de impacto Charpy.	160
Tabela 34: Tabela dos desbaste para corpos de prova com camada nitretada.	174

Lista de Figuras

	Página
Figura 1: Aplicações típicas de aços ferramenta para trabalho a frio. (a) Ferramental de calibração e acabamento de vergalhões. (b) Molde de extrusão para perfis de alumínio. (c) Ferramentas de conformação para tubos em aços inoxidáveis.	12
Figura 2: Exemplo típico de manuseio (a) e armazenamento (b) de aço ferramenta para trabalho a frio, aplicado na conformação de tubos.	13
Figura 3: Metodologia para projeto de liga de novos aços ferramenta complexos.	18
Figura 4: Esquema de uma microestrutura típica dos aços ferramenta e seus principais constituintes.	21
Figura 5: Esquema representando o cisalhamento e a superfície associados à formação da martensita.	23
Figura 6: Célula TCC e a relação c/a .	24
Figura 7: Efeito do teor de carbono nos parâmetros a e c da martensita.	25
Figura 8: O reticulado correspondente para a formação da martensita a partir da austenita. (a) célula unitária tetragonal delineada na austenita. (b) Deformação de reticulado (compressão ao longo de c) para formação da martensita com a correta relação c/a (deformação de Bain).	26
Figura 9: Aspecto da estrutura típica de uma martensita escorregada (0,03%C, 2%Mn). Ataque Nital 2%.	28

- Figura 10:** Martensita maclada (1,2%C). Ataque Nital 2%. 28
- Figura 11:** Estrutura martensítica mista (0,57%C). Martensita maclada (M) presente em martensita escorregada. 29
- Figura 12:** Curva representando o M_s conforme os teores de C nos aços, bem como o tipo de cristalografia esperada. 30
- Figura 13:** Martensita escorregada formada no aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13. 32
- Figura 14:** Martensita maclada formada no aço ferramenta para trabalho a frio AISI A2. 32
- Figura 15:** Segregação ou redistribuição de carbono em martensita Fe-C detectadas por medidas de resistividade elétrica. 34
- Figura 16:** Superfície fraturada de um aço 1%C-4%Cr-2%V-18%W, na condição temperado e revenido. 44
- Figura 17:** Estrutura do aço ferramenta AISI D7, na condição temperado e revenido, produzido por Metalurgia Convencional. 45
- Figura 18:** Esquema do processo de atomização a gás (GAP). 48
- Figura 19:** Esquema do fluxo típico de um aço ferramenta produzido por GAP/HIP. 49
- Figura 20:** Microestrutura do aço ferramenta AISI T15 no estado temperado, advindo da (a) Metalurgia Convencional (seta indica carboneto grosseiro) e (b) Metalurgia do Pó (seta indica carboneto fino). 50

- Figura 21:** Microestruturas de aço ferramenta sinterizados no estado temperado, apresentando predominância de carbonetos primários MC e M_7C_3 .
(a) 1,5%C-8%Cr-1,5%Mo-4%V (Vanadis 4 PM)
(b) 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V (K190 PM) 53
- Figura 22:** Curva de revenido sugerida para o aço K190 PM. 53
- Figura 23:** Aspecto típico da camada formada no aço rápido AISI M2 nitretado a gás, na condição temperado e revenido. Ataque Nital 2%. 57
- Figura 24:** Diagrama de equilíbrio Fe-N. 58
- Figura 25:** Aço AISI 1045 nitretado a gás. **(a)** Ataque Meyer-Eichholtz. **(b)** Ataque picrato de sódio alcalino. **(c)** Ataque Murakami. 61
- Figura 26:** Secção isotérmica do diagrama ternário Fe-N-C a 565°C. 63
- Figura 27:** Concentração da camada de branca pela distância da superfície para o aço AISI 1045, em função do tempo de nitretação. **(a)** Distribuição de nitrogênio. **(b)** Distribuição de carbono. Temperatura de nitretação 540°C. 65
- Figura 28:** Potencial limite de nitrogênio para a formação da camada de compostos (CC), também denominada camada branca, para o aço AISI 4140, nitretado por plasma a 480°C. 67
- Figura 29:** Influência dos elementos de liga na dureza após a nitretação em um aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn. Nitretação de 8 horas a 520°C. 69
- Figura 30:** Influência dos elementos de liga na profundidade da camada nitretada em um aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn. Nitretação de 8 horas a 520°C. 70
- Figura 31:** Esquema representando a dissociação da amônia e a difusão do nitrogênio, durante a nitretação gasosa. 72

Figura 32: Representação esquemática da difusão durante a nitretação.	73
Figura 33: Esquema típico do processo Deganit [®] de nitretação a gás.	76
Figura 34: Ciclo térmico para nitretação a sal. (Sursulf [®]).	81
Figura 35: Comparação da profundidade da camada de compostos para os processos de baixo teor de cianeto contendo enxofre, em um aço AISI 1010.	81
Figura 36: Ciclo térmico para nitretação a sal com tratamento de difusão.	84
Figura 37: Esquema dos constituintes normalmente presentes na camada nitretada dos aços ferramenta alta liga.	86
Figura 38: Esquema representando as solicitações em: (a) Camada branca com espessura reduzida; (b) camada branca espessa.	89
Figura 39: Fluxograma de etapas e ensaios realizados no projeto.	92
Figura 40: Dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão 4-pontos.	93
Figura 41: Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto Charpy sem entalhe.	93
Figura 42: Condições aplicadas no tratamento térmico de têmpera.	94
Figura 43: Ciclo térmico para nitretação a gás (Processo Deganit [®]).	95
Figura 44: Ciclo térmico para nitretação líquida (banho de sal) (Processo Sursulf [®]).	96

	Página
Figura 45: Ciclo térmico para nitretação a sal com tratamento de difusão.	97
Figura 46: Etapas de preparação das amostras: (a,b) Proteção das faces com papel alumínio. (c) Embutimento em baquelite. (d) Lixamento. (e) Polimento. (f) Ataque metalográfico.	98
Figura 47: Esquema do dispositivo usado para realização do ensaio de flexão 4-pontos.	101
Figura 48: Esquema dos ensaios de flexão 3-pontos (a) e flexão 4-pontos (b) com seus respectivos diagramas de momento fletor.	102
Figura 49: Esquema representando a deformação elástica em uma barra sujeita a momento fletor constante.	103
Figura 50: Esquema do ensaio de impacto Charpy sem entalhe.	105
Figura 51: Esquema das regiões das camadas submetidas a análise de difração de raios X.	107
Figura 52: Gráfico dos valores de dureza obtidos para o aço K190 PM no estado recozido.	109
Figura 53: Parâmetro utilizado para a análise microestrutural (a) Longitudinal (b) Transversal.	110
Figura 54: Estrutura do aço sinterizado K190 PM e AISI D6, ambos no estado recozido conforme parâmetro indicado na figura 53. Ataque Nital 2%.	112
Figura 55: Estrutura do aço sinterizado K190 PM e AISI D6, ambos no estado recozido conforme parâmetro indicado na figura 53. Ataque Nital 2%.	114

- Figura 56:** Comparação de estrutura sob mesmo aumento para identificação do tamanho e distribuição de carbonetos nos aços ferramenta K190 PM (a) e AISI D6 (b). 115
- Figura 57:** (a) Aço sinterizado K190 PM recozido apresentando estrutura homogênea. (b) Aço AISI D6 recozido. Nota-se estrutura bandeada e heterogênea. (MEV, imagens de elétrons secundários). 117
- Figura 58:** Espectros de raios X por dispersão de energia (EDS), referentes as setas 1, 2, 3 e 4 da imagem por elétrons retroespalhados referente ao K190 PM recozido. 119
- Figura 59:** Imagem de elétrons secundários da liga K190 PM temperada a partir de 1100°C. 122
- Figura 60:** Curva de revenido experimental para o aço K190 PM. Valores no gráfico se referem a média de três impressões por temperatura. 124
- Figura 61:** Estrutura do K190 PM após têmpera e revenido. Ataque Nital 2%. 126
- Figura 62:** Estrutura do aço sinterizado K190 PM no estado temperado e revenido. (MEV, imagens de elétrons retroespalhados). EDS do carboneto indicado na seta 1; EDS do carboneto indicado na seta2 e EDS da matriz indicada na seta 3. 127
- Figura 63:** Metodologia aplicada para obtenção de amostras com iso-dureza e iso-estrutura. 129
- Figura 64:** Valores de dureza final das matrizes após tratamentos térmicos. 130
- Figura 65:** Espectros de raios X por dispersão de energia (EDS), referentes as setas 1, 2 e 3 da imagem por elétrons secundários referente ao aço K190 PM, temperado e revenido. 132

	Página
Figura 66: Média dos valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado para corpos de prova cilíndricos.	135
Figura 67: Média dos valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado para corpos de prova retangulares.	137
Figura 68: Aspecto típico das camadas obtidas e respectivas médias aferidas (Flexão 4-pontos em azul e impacto Charpy em amarelo) (a) Sal mais difusão (b) Sal (c) Gás (Imagens de elétrons secundários).	139
Figura 69: Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo banho de sal com tratamento de difusão.	142
Figura 70: Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo banho de sal.	142
Figura 71: Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo a gás.	143
Figura 72: Perfil macrográfico das fraturas observadas nos corpos de prova rompidos em ensaio de flexão 4-pontos.	144
Figura 73: Esquema representando os locais de fratura das amostras submetidas a ensaio de flexão 4-pontos.	145
Figura 74: Avaliação de dispersão dos resultados de módulo de ruptura obtidos no ensaio de flexão 4-pontos.	147
Figura 75: Resultados de módulo de ruptura em aço K190 PM e características das camadas nitretadas. Média de cinco corpos de prova por condição.	148

- Figura 76:** Acréscimo do valor percentual de queda aferido para cada processo aplicado, comparando-os com as amostras sem camada nitretada. 148
- Figura 77:** Relação entre as camadas branca, de difusão e total com os valores de módulo de ruptura. 149
- Figura 78:** Relação gráfica entre os módulos de ruptura para os processos aplicados e a camada branca **(a)**, camada de difusão **(b)** e camada total **(c)**. 150
- Figura 79:** Regressão matemática entre os valores de módulo de ruptura e a espessura das camadas brancas **(a)**, das camadas de difusão **(b)** e camada total **(c)**. 151
- Figura 80:** Aspecto macroscópico em MEV das faces de fratura em corpos de prova rompidos em flexão 4-pontos. (MEV, imagens de elétrons secundários).
(a) Sem camada;
(b) Banho de sal com tratamento de difusão;
(c) Banho de sal;
(d) Gás. 152
- Figura 81:** Regiões submetidas a análise de fratura em MEV. Seta **(a)** região plana e seta **(b)** região do lábio. 154
- Figura 82:** Imagens de superfície de fratura dos corpos de prova mostrando mecanismos típicos encontrados. **(a)** Regiões planas. **(b)** Região dos lábios da fratura. (MEV, imagens de elétrons secundários) 155
- Figura 83:** Mecanismo de fratura das camadas nitretadas. (Imagens de elétrons secundários). 157
- Figura 84:** Corpos de prova rompidos em ensaio de impacto Charpy sem entalhe. 159

	Página
Figura 85: Avaliação de dispersão dos resultados de energia absorvida obtidos no ensaio de impacto Charpy.	161
Figura 86: Resultados de ensaio de impacto Charpy sem entalhe em aço K190 PM e características das camadas nitretadas. Média de cinco corpos de prova por condição.	162
Figura 87: Acréscimo do valor percentual de queda aferido para cada processo aplicado, comparando-os com as amostras sem camada nitretada.	163
Figura 88: Relação entre as camadas branca, de difusão e total com os valores de energia absorvida.	163
Figura 89: Relação gráfica entre a energia absorvida para os processos aplicados e a camada branca (a) , camada de difusão (b) e camada total (c) .	164
Figura 90: Regressão matemática entre os valores de energia absorvida e a espessura das camadas brancas (a) , camadas de difusão (b) e camada total (c) .	165
Figura 91: Aspecto macroscópico em MEV das faces de fratura em corpos de prova rompidos em Charpy. (imagens de elétrons secundários). (e) Sem camada; (f) Banho de sal com tratamento de difusão; (g) Banho de sal; (h) Gás.	166
Figura 92: Regiões submetidas a análise de fratura em MEV. Seta (a) região plana e seta (b) região do lábio.	167

	Página
Figura 93: Imagens de superfície de fratura dos corpos de prova mostrando mecanismos típicos encontrados. (a) Regiões planas. (b) Região dos lábios da fratura. (MEV, imagens de elétrons secundários).	168
Figura 94: Mecanismo de fratura das camadas nitretadas. (Imagens de elétrons secundários).	170
Figura 95: Resultados dos ataques (a) Meyer-Eichholtz e (b) picrato de sódio alcalino para os três processos de nitretação aplicados.	172
Figura 96: Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação banho de sal com tratamento de difusão.	176
Figura 97: Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação banho de sal.	177
Figura 98: Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação a gás.	178

Lista de Símbolos Especiais

- ε - Carboneto de estequiometria aproximada Fe_{2-4}C e estrutura hexagonal compacta.
Nitreto com composição Fe_{2-3}N e estrutura hexagonal compacta.
Carbonitreto com composição $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$, estrutura hexagonal compacta.
- γ' - Nitreto com estrutura cúbica de face centrada, composição Fe_4N .
- α - Estrutura denominada ferrita, cúbica de corpo centrado (CCC).
- γ - Estrutura denominada austenita, cúbica de face centrada (CFC).
- α'' - Nitreto metaestável de estequiometria Fe_{16}N_2 com estrutura tetragonal de corpo centrado.
- Å** - Angstrom; equivale a 10^{-10} m.
- ® - Marca registrada com patente.

1 INTRODUÇÃO

Os aços ferramenta para trabalho a frio apresentam importante participação no mercado mundial dos aços. Com a necessidade de se conformar materiais cada vez mais resistentes, observa-se uma elevação nas exigências de desempenho impostas para as ferramentas de um modo geral. Tais exigências impulsionaram o surgimento de novas técnicas de produção para os aços ferramenta, os quais apresentam composições químicas complexas, muitas vezes inviáveis de obtenção por rotas convencionais da Metalurgia. Neste aspecto a Metalurgia do Pó é considerada o mais significativo avanço para os aços ferramenta em geral. De uma forma mais ampla, esta tecnologia permitiu se aplicar modernos conceitos de projetos de ligas, eliminando-se os problemas relativos aos exagerados tamanhos de carbonetos para composições, por exemplo, de aços ferramenta para trabalho a frio alto Cr – alto V.

O surgimento da liga advinda da Metalurgia do Pó, 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, classificada como aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado, é um exemplo marcante da utilização do conceito de projeto de ligas, a partir do surgimento das técnicas modernas de obtenção de ligas complexas. Tal liga, vem gradativamente ganhando espaço no mercado de aços ferramenta para trabalho a frio, principalmente substituindo ligas com elevado histórico de consumo como o AISI D2 e o AISI D6.

De uma maneira geral, os aços ferramenta apresentam uma matriz composta de estrutura martensítica revenida com carbonetos dispersos. Quando solicitada, a matriz martensítica deve apresentar propriedade mecânica suficiente para garantir a permanência dos carbonetos de elevada resistência ao desgaste, evitando-se assim que os mesmos sejam retirados desta matriz. Sabe-se que processos termoquímicos são aplicados aos aços ferramenta com o objetivo de se potencializar os valores de dureza superficial, produzindo camadas com elevada resistência ao desgaste. A mencionada exigência, relativa a melhoria da vida útil das ferramentas, também promoveu um importante interesse nas técnicas de endurecimento superficial, principalmente no processo termoquímico de nitretação.

Caracterizada por promover camadas aderentes e com elevada dureza, a nitretação se apresenta como um processo adequado a ser aplicado às novas ligas sinterizadas de aços ferramenta.

Embora as propriedades relacionadas à resistência ao desgaste sejam prioritariamente estudadas para os aços ferramenta, tais materiais em serviço ficam sujeitos à elevadas solicitações mecânicas, sejam estáticas ou dinâmicas. De fato, existem relatos dos efeitos do processo termoquímico da nitretação na resistência à fadiga dos aços ferramenta produzidos por rotas convencionais da Metalurgia, havendo menos informação quando se pensa na tenacidade destes materiais.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar um estudo do comportamento mecânico do aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, na condição temperado e revenido, submetido a três processos industriais de nitretação (nitretação a gás, nitretação a banho de sal e nitretação a banho de sal com tratamento de difusão). Tais inferências se realizaram através do ensaio de flexão 4-pontos e do ensaio de impacto Charpy sem entalhe, comparando-se posteriormente os resultados obtidos para amostras nitretadas e não nitretadas, com o objetivo de se determinar o real efeito dos processos usuais de nitretação aplicados. Aplicou-se também técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura, EDS e difração de raios X para caracterização de fases e componentes.

A presente tese apresenta um caráter de relevância e originalidade, uma vez que não se encontra na literatura, uma quantificação do efeito das camadas nitretadas obtidas por processos usuais de nitretação, nas propriedades mecânicas do aço ferramenta para trabalho a frio 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, advindo da Metalurgia do Pó, na condição temperado e revenido.

2 AÇOS FERRAMENTA

2.1 Histórico

Ferramentas de um modo em geral acompanham cada passo da própria evolução do homem. No mundo moderno, as ferramentas possuem papel fundamental na tecnologia de produção de bens e serviços, apresentando aplicações que vão desde domésticas até a indústria aeroespacial.

Embora os egípcios tenham utilizado o elemento ferro entre 5000 e 6000 anos atrás, a literatura aponta o descobrimento de uma picareta como sendo a primeira ferramenta encontrada em aço temperado, apresentando estrutura típica martensítica, utilizada na Galiléia entre 1100 e 1200 AC [1].

Na realidade, a história dos aços ferramenta está intimamente relacionada a própria evolução dos aços em geral. Os primeiros aços ferramenta da era moderna eram simples aços carbono contendo teores de carbono de 0,7 a 1,5%. A partir da metade do século XIX e início do século XX, os aços ferramenta se tornaram materiais ligados, apresentando microestrutura complexa. Em geral os aços ferramenta são ligas Fe-C com adição de elementos de liga formadores de carbonetos como vanádio, tungstênio, cromo, molibdênio e outros. Como o próprio nome sugere, tais aços são aplicados na fabricação de ferramentas de corte, dobramento, moldes, matrizes e qualquer outra ferramenta capaz de transformar um material em uma peça de uso bem definido [2,3].

Na verdade, aços ferramenta ligados vêm sendo empregados há cerca de um século, tendo alcançado mais recentemente, elevado grau de desenvolvimento. Muitos dos aços ferramenta, atualmente empregados, foram desenvolvidos no início do século XX de forma empírica, como a liga 18%W-4Cr%-1%V, conhecido como AISI T1. Outros dos mais importantes aços ferramenta aplicados até hoje, já completaram mais de sessenta anos de existência, como o AISI T5 e o AISI M4. Até meados dos anos setenta, do ponto de vista tecnológico, apenas pequenas modificações foram notadas para a família

de aços ferramenta, principalmente com referência às novas tecnologias de aciaria, as quais levaram a ajustes nos teores de elementos de liga e reduções nos níveis de inclusão [4,5].

Mais recentemente, o mais significativo desenvolvimento foi a introdução da Metalurgia do Pó (M/P) para fabricação dos aços ferramenta, possibilitando o surgimento de estruturas isotrópicas e homogêneas, potencializando assim a resistência ao desgaste, aumentando a tenacidade destes aços e possibilitando o surgimento de novas ligas com composição química ainda mais complexas [4,5].

A tabela 1 mostra uma listagem cronológica do desenvolvimento dos aços ferramenta até o surgimento da M/P [1,3 - 7].

Tabela 1 - Cronologia do desenvolvimento dos aços ferramenta [1,3 - 7].

DATA	DESENVOLVIMENTO
1200 AC	Primeira ferramenta com estrutura martensítica. - Galiléia
350	Wootz Steel - Índia
900	Espadas Japonesas
1740	Fusão em cadinho de aço Blister. (Huntsman)
1868	Primeiro aço ligado aplicado como ferramenta Fe-C-W (Mushet)
1902	Aços ferramenta ligados ao Mn, W, Cr, Ni (Otto Thalner)
1910	Identificação de fases cristalinas complexas (raios X, M.O.) (Becker)
1920	As ligas específicas para aços ferramenta chegam a doze
1939	Surgimento dos aços ferramenta com alto C e V.
1956	Estudos com microscopia eletrônica em aços ferramenta (Trozzo)
1961	Adição de Co → dureza HRC 70
1970	Início dos estudos e desenvolvimento da M/P
1985	Novos desenvolvimentos de novas ligas comerciais por M/P

Apesar da origem dos aços ferramenta estar em parte associada aos experimentos de Huntsman (1740) e Mushet (1868), as importantes publicações de Thalner e Becker no início do século XX deram origem aos desenvolvimentos científicos de ligas especialmente concebidas para aplicação como ferramentas. Tal fato impulsionou o desenvolvimento desta família que em 1920 apresentava

doze ligas específicas para a referida aplicação. Com os crescentes avanços das técnicas de observação microestrutural, aliados com a consolidação das técnicas de microscopia eletrônica nos meados do século XX, os aços ferramenta se firmaram como família importante dentre as ligas Fe-C [1,3 - 7].

Nos últimos anos, os desenvolvimentos dos aços ferramenta foram direcionados principalmente para a melhoria na produtividade dos processos e para o surgimento de novas vias de produção [5].

Embora aços ferramenta desenvolvidos há várias décadas, continuem sendo vastamente aplicados, o surgimento de novas técnicas de fabricação como o Processo Osprey, ESR (*Electro-Slag Remelting*), PESR (*Pressure Electro-Slag Remelting*) e principalmente a Metalurgia do Pó, possibilitaram o refinamento de estruturas de ligas já sacramentadas pelo mercado, assim como viabilizaram o projeto e concepção de novas ligas com composição ainda mais complexas.

2.2 Definição e classificação dos aços ferramenta

De uma forma geral, os aços ferramenta são ligas Fe-C, apresentando diversos elementos de liga como Cr, Mo, W, V e Co que originam uma microestrutura de martensita revenida e carbonetos. A matriz martensítica deve conter os carbonetos aos quais se atribui a grande resistência ao desgaste destes aços. Na realidade, a dureza da martensita deve garantir a permanência dos carbonetos quando solicitados, evitando que os mesmos sejam retirados desta matriz. Tal fato é de fundamental importância na definição dos aços ferramenta uma vez que os mesmos atuam em situações denominadas tribológicas, situações estas que envolvem a interação entre superfícies sólidas em relativo movimento, levando à fricção, que por sua vez envolve mecanismos de desgaste. De fato, o movimento de uma superfície sólida sobre a outra é de fundamental importância na funcionalidade de mecanismos sejam naturais ou artificiais [8].

No caso específico do mundo tecnológico, o desenvolvimento contínuo dos aços ferramenta e dos tratamentos a estes associados, visa basicamente o aumento da durabilidade das ferramentas pelo incremento da resistência ao desgaste e pela melhoria das propriedades mecânicas das mesmas.

Sabe-se que o desempenho das ferramentas em serviço não depende exclusivamente da seleção adequada do material que as constitui, mas também de fatores como projeto, precisão dimensional, manuseio e aos tratamentos térmicos a que foram submetidas. Em geral, aços ferramenta são submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenido objetivando aliar propriedades como alta dureza e tenacidade, propriedades estas que caminham em sentidos opostos. A dureza deve ser alta o suficiente para se evitar deformações plásticas localizadas, resistindo assim aos diversos mecanismos de desgaste conhecidos. A tenacidade deve prevenir fraturas instantâneas que levam ferramentas a falhas prematuras e catastróficas. Embora os aços ferramenta dependam diretamente de tais propriedades, a literatura aborda sistematicamente os fenômenos ligados a tribologia, reservando espaço limitado às propriedades mecânicas dos aços ferramenta, fundamentais para esta classe de aços uma vez que ferramentas, quando em serviço, estão sujeitas a tensões elevadíssimas, normalmente aplicadas de forma rápida e intensa. Assim, o bom desempenho de um aço

ferramenta não se restringe apenas ao nível de dureza alcançado, nem tão pouco ao comportamento mecânico da ferramenta, surgindo outras propriedades, ditas secundárias, com importante papel na vida útil desta família de aços, tais como resistência ao revenido, resistência à fadiga térmica, estabilidade dimensional, usinabilidade, uniformidade e isotropia da microestrutura [9].

A principal e mais difundida classificação dos vários tipos de aço ferramenta foi desenvolvida pela AISI (American Iron and Steel Institute), organizando os mesmos, baseando-se em pontos fundamentais como elementos de liga, aplicação ou tratamento térmico. A tabela 2 apresenta uma classificação dos aços ferramenta [4,10,11]:

Tabela 2 - Classificação dos aços ferramenta [4,10,11].

Grupo	Características	Símbolo AISI
Aços para Trabalho a frio	Alto C, alto Cr	D
	Endurecido ao ar	A
	Endurecido ao óleo	O
	Ligado ao W	T
Aços Rápidos	Ligado ao Mo	M
Aços para Trabalho a quente	Ligados ao Cr, W e Mo	H
Aços Ferramenta Baixa Liga	Endurecido em H ₂ O	W
Aços Resistentes ao choque	Médio Carbono (tenacidade)	S
Aços Ferramenta para moldes	Baixo Carbono (estampabilidade)	P

Os *aços rápidos* são assim denominados em face da capacidade que apresentam de usinar materiais em elevadas velocidades de corte. São aplicados como ferramentas de torno, plaina, brocas, fresas, dentre várias aplicações que envolvem corte, desbaste e acabamento [12]. A principal característica dos aços rápidos é a chamada resistência ao revenido, propriedade esta que permite manter inalterada a resistência mecânica mesmo em faixa de temperatura entre 500 e 600°C provocada pelo efeito do atrito quando do corte, usinagem ou

acabamento produzido pela ferramenta. Tal fato se explica pelos altos teores de elementos de liga formadores de carboneto que possuem afinidade com o carbono nesta faixa de temperatura, elementos estes como o W, Mo, V e Cr. Assim, mesmo em uso e submetida a uma faixa de temperatura típica de revenido, as ferramentas de aço rápido apresentam um pico de dureza responsável por manter a qualidade da operação bem como um incremento da vida útil das mesmas [13,14].

A tabela 3 apresenta as faixas de composição química dos principais aços rápidos [3,4].

Tabela 3 - Composição química dos principais aços rápidos [3,4].

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços Rápidos ao molibdênio									
M1	0,78-0,88	0,15-0,4	0,2-0,5	3,5-4,0	0,3 máx	8,2-9,2	1,4-2,1	1,0-1,35	-
M2	0,78-0,88	0,15-0,4	0,2-0,45	3,75-4,5	0,3 máx	4,5-5,5	5,5-6,75	1,75-2,1	-
M3	1,15-1,25	0,15-0,4	0,2-0,45	3,75-4,5	0,3 máx	4,75-6,5	5,0-6,75	2,25-3,7	-
M4	1,25-1,40	0,15-0,4	0,2-0,45	3,75-4,75	0,3 máx	4,25-5,5	5,25-6,5	3,75-4,5	-
M7	0,97-1,05	0,15-0,4	0,2-0,45	3,5-4,0	0,3 máx	8,2-9,2	1,4-2,1	1,75-2,2	-
M10	0,84-0,94	0,10-0,4	0,2-0,45	3,75-4,50	0,3 máx	7,75-8,5	-	1,8-2,20	-
M30	0,75-0,85	0,15-0,4	0,2-0,45	3,50-4,25	0,3 máx	7,75-9,0	1,3-2,3	1,0-1,4	4,5-5,5
M33	0,85-0,92	0,15-0,4	0,15-0,5	3,5-4,0	0,3 máx	9,0-10,0	1,3-2,1	1,0-1,35	7,75-8,75
M44	1,1-1,2	0,2-0,4	0,3-0,55	4,0-4,75	0,3 máx	6,0-7,0	5,0-5,75	1,85-2,1	11,0-12,2
M62	1,25-1,35	0,15-0,4	0,15-0,4	3,5-4,0	0,3 máx	10-11	5,75-6,50	1,8-2,1	-
Aços Rápidos ao tungstênio									
T1	0,65-0,80	0,1-0,4	0,2-0,4	3,75-4,50	0,3 máx	-	17,2-18,7	0,9-1,3	-
T2	0,80-0,90	0,2-0,4	0,2-0,4	3,75-4,50	0,3 máx	1,0 máx	17,5-19,0	1,8-2,40	-
T4	0,70-0,80	0,1-0,4	0,2-0,4	3,75-4,50	0,3 máx	0,4-1,0	17,5-19,0	0,8-1,2	4,25-5,75
T5	0,75-0,85	0,2-0,4	0,2-0,4	3,75-5,00	0,3 máx	0,5-1,25	17,5-19,0	1,80-2,4	7,00-9,50
T6	0,75-0,85	0,2-0,4	0,2-0,4	4,00-4,75	0,3 máx	0,40-1,0	18,5-21,0	1,50-2,1	11,0-13,0
T8	0,75-0,85	0,2-0,4	0,2-0,4	3,75-4,50	0,3 máx	0,40-1,0	13,2-14,7	1,80-2,4	4,25-5,75
T15	1,50-1,60	0,15-0,4	0,15-0,4	3,75-5,00	0,3 máx	1,0 máx	11,75-13,	4,5-5,25	4,75-5,25

Observa-se pela tabela 3 que os aços rápidos se dividem na classe T (ligados ao tungstênio) e classe M (ligados ao molibdênio). Embora apresentem desempenho idêntico com relação à resistência ao desgaste, os aços rápidos da classe M apresentam maior participação no mercado mundial devido ao seu menor custo, ligeira melhoria na tenacidade quando comparados aos da classe T e uma vez que o peso atômico do Mo é aproximadamente metade do W, a adição de 1% em peso de Mo produz aproximadamente o dobro do volume de carbonetos do que a adição da mesma porcentagem de W [11,14].

Os aços ferramenta para trabalho a quente, designados como grupo H na classificação do sistema AISI, são aplicados para o processamento a quente de

aços, ferros fundidos e ligas não ferrosas em geral. Constituem matéria-prima para matrizes de forjamento a quente, facas de tesouras para corte a quente, molde de extrusão a quente, entre outras. A tabela 4 apresenta os principais aços ferramenta para trabalho a quente e suas respectivas faixas de composição química [3,4].

Tabela 4 - Composição química dos principais aços para trabalho a quente [3,4].

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços Ferramenta para trabalho a quente ao cromo									
H10	0,35-0,45	0,25-0,7	0,8-1,2	3,0-3,75	0,3 máx	2,0-3,0	-	0,25-0,75	-
H11	0,33-0,43	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	0,3 máx	1,1-1,6	-	0,3-0,6	-
H12	0,3-0,4	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	0,3 máx	1,25-1,75	1,0-1,7	0,5 máx	-
H13	0,32-0,45	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	0,3 máx	1,1-1,75	-	0,8-1,2	-
H14	0,35-0,45	0,2-0,5	0,8-1,2	4,75-5,5	0,3 máx	-	4,0-5,25	-	-
H19	0,32-0,45	0,2-0,5	0,2-0,5	4,0-4,75	0,3 máx	0,3-0,55	3,75-4,5	1,75-2,2	4,0-4,5
Aços Ferramenta para trabalho a quente ao tungstênio									
H21	0,26-0,36	0,15-0,4	0,15-0,5	3,0-3,75	0,3 máx	-	8,5-10,0	0,3-0,6	-
H22	0,3-0,4	0,15-0,4	0,15-0,4	1,75-3,75	0,3 máx	-	10-11,75	0,25-0,5	-
H23	0,25-0,35	0,15-0,4	0,15-0,6	11-12,75	0,3 máx	-	11-12,75	0,75-1,25	-
H24	0,42-0,53	0,15-0,4	0,15-0,4	2,5-3,5	0,3 máx	-	14,0-16,0	0,4-0,6	-
H25	0,22-0,32	0,15-0,4	0,15-0,5	3,75-4,5	0,3 máx	-	14,0-16,0	0,4-0,6	-
H26	0,45-0,55	0,15-0,4	0,15-0,4	3,75-4,50	0,3 máx	-	17,25-19	0,75-1,25	-

As principais características dos aços para trabalho a quente residem na alta resistência ao revenido, elevada resistência mecânica à quente, elevada resistência ao desgaste a altas temperaturas, boa tenacidade e resistência à fadiga térmica. Estas propriedades são importantes uma vez que esta família é exposta a elevadas e repetidas cargas, sempre a altas temperaturas. Além dos elementos formadores de carbonetos, como Cr, Mo, V e W, a adição de teores de Ni visa o incremento da tenacidade, fundamental principalmente no caso das matrizes de estampo e forjaria [4,15,16].

Aços Ferramenta designados pelos grupos W, S e P, também denominados *aços ferramenta baixa liga*, constituem aqueles que apresentam moderados teores de carbono e reduzidos teores de elementos de liga. Tal fato leva tais aços ferramenta a constituírem o grupo que apresenta menor custo e naturalmente, aplicações de média intensidade ou bem específicas. A tabela 5 apresenta a faixa de composição química destes aços ferramenta [3,4].

Tabela 5 - Composição química dos principais aços ferramenta de baixa liga [3,4].

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços Ferramenta temperáveis em água									
W1	0,75-1,5 ^(e)	0,1-0,4	0,1-0,4	0,15 máx	0,2 máx	0,1 máx	0,15 máx	0,1 máx	-
W2	0,85-1,5 ^(e)	0,1-0,4	0,1-0,4	0,15 máx	0,2 máx	0,1 máx	0,15 máx	0,15-0,35	-
W5	1,05-1,15	0,1-0,4	0,1-0,4	0,4-0,6	0,2 máx	0,1 máx	0,15 máx	0,1 máx	-
Aços Ferramenta resistentes ao choque									
S1	0,4-0,55	0,1-0,4	0,15-1,2	1,0-1,8	0,3 máx	0,5 máx	1,5-3,0	0,15-0,3	-
S2	0,4-0,55	0,3-0,5	0,9-1,2	-	0,3 máx	0,3-0,6	-	0,50 máx	-
S5	0,5-0,65	0,6-1,0	1,75-2,25	0,5 máx	-	0,2-1,35	-	0,35 máx	-
S6	0,4-0,5	1,2-1,5	2,0-2,5	1,2-1,5	-	0,3-0,5	-	0,2-0,4	-
S7	0,4-0,55	0,2-0,9	0,2-1,0	3,0-3,5	-	1,3-1,8	-	0,2-0,3 ^(o)	-
Aços Ferramenta baixo carbono para moldes									
P2	0,1 máx	0,1-0,4	0,1-0,4	0,75-1,25	0,1-0,5	0,15-0,4	-	-	-
P3	0,1 máx	0,2-0,6	0,4 máx	0,4-0,75	1,0-1,5	-	-	-	-
P4	0,12 máx	0,2-0,6	0,1-0,4	4,0-5,25	-	0,4-1,0	-	-	-
P5	0,1 máx	0,2-0,6	0,4 máx	2,0-2,5	0,35 máx	-	-	-	-
P6	0,05-0,15	0,35-0,7	0,1-0,4	1,25-1,75	3,25-3,75	-	-	-	-
P20	0,28-0,4	0,6-1,0	0,2-0,8	1,4-2,0	-	0,3-0,55	-	-	-
P21	0,18-0,22	0,2-0,4	0,2-0,4	0,5 máx	3,9-4,25	-	-	0,15-0,25	1,0-1,25

Especificamente os aços tipo W" denominados "water-hardening" (endurecidos em água), são considerados os mais simples dos aços ferramenta, os quais apresentam nos seus teores de C, o fator principal determinante de suas propriedades finais, não apresentando importantes teores de elementos de liga formadores de carbonetos. Suas principais aplicações são ferramentas para madeiras, couro e cutelarias leves em geral [4,15,16].

Os aços ferramenta designados pelo grupo S, também denominados "aços ferramentas resistentes ao choque" apresentam médio teor de C e baixos teores de elementos de liga como Cr, Mo e V. Tal família deve combinar propriedades como resistência mecânica, dureza e alta tenacidade, motivadas pela necessidade de resistir a solicitações de impacto, uma vez que suas aplicações como talhadeiras, punções e matrizes para trabalho a frio, ficam sujeitas a choques em cargas moderadas [4,15,16].

Os aços ferramenta para moldes (grupo P), apresentam requerimentos de desempenho diferenciados dos demais aços ferramenta. Os baixos teores de C associados aos teores de Cr, Ni e/ou Mo, devem objetivar propriedades que vão desde resistência ao desgaste, à facilidade de polimento, passando por estampabilidade, tenacidade e resistência a corrosão. Como o próprio nome sugere, tais aços são aplicados em moldes para injeção de polímeros onde a característica de se obter uma superfície do molde com baixa rugosidade influencia a qualidade final do plástico injetado. No caso específico dos aços

ferramenta para moldes, os níveis de inclusão devem se manter mínimos, garantindo propriedade de conformabilidade do molde e bom acabamento superficial atingido por polimento ou eletropolimento [4].

2.3 Aços ferramenta para trabalho a frio

Como o próprio nome indica, tal família se aplica na conformação a frio de peças e componentes em aços, ferros fundidos e materiais não ferrosos. Destaca-se na fabricação de ferramentas para dobramento, conformação, estampagens, extrusão, além de punções, perfis, laminadores de rosca e ferramentas para calibração [3,4,12]. A figura 1 apresenta aplicações típicas de aços ferramenta para trabalho a frio [17].

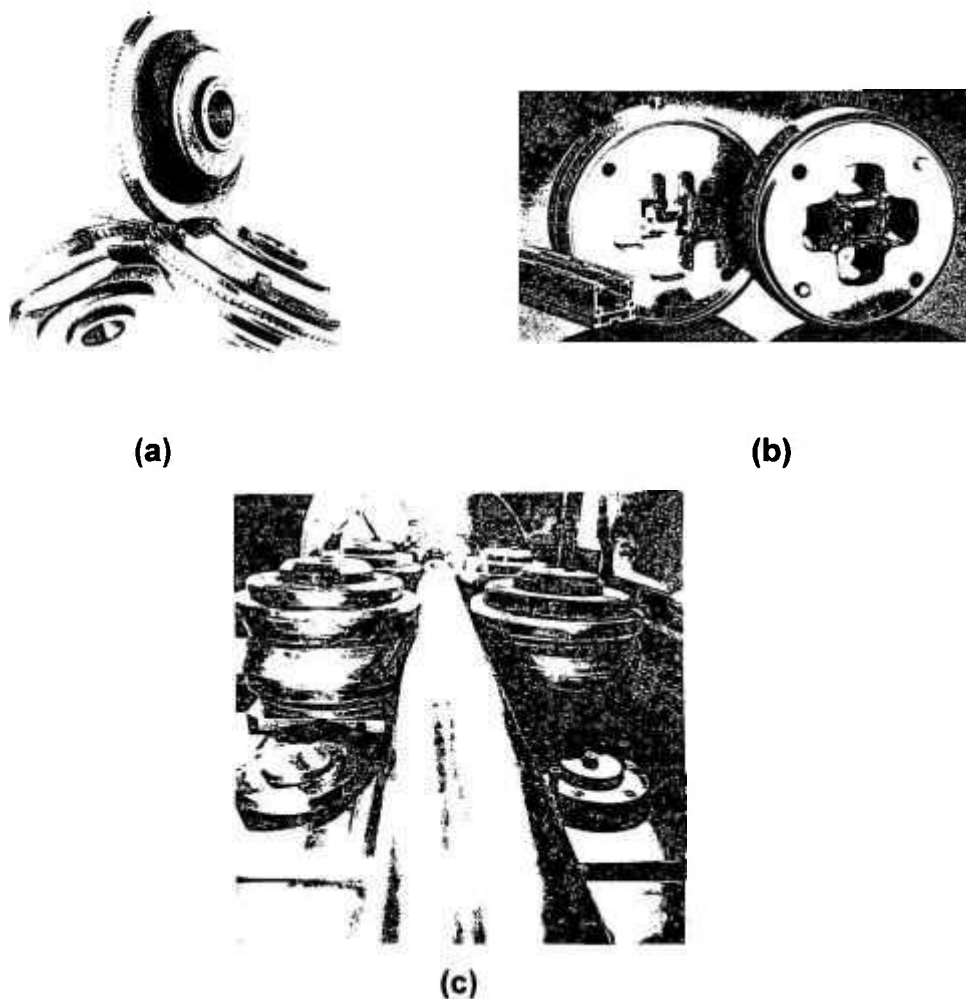


Figura 1 - Aplicações típicas de aços ferramenta para trabalho a frio [17].
(a) Ferramental de calibração e acabamento de vergalhões.
(b) Molde de extrusão para perfis de alumínio.
(c) Ferramentas de conformação para tubos em aços inoxidáveis.

Como na maioria das famílias dos aços ferramenta ligados, a estrutura dos aços ferramenta para trabalho a frio consiste em uma matriz de martensita temperada contendo dispersão de carbonetos complexos.

Pelas próprias aplicações, os aços ferramenta para trabalho a frio apresentam alta resistência ao desgaste, alta dureza e estabilidade dimensional. Como no caso dos demais aços desta classe, embora as propriedades tribológicas sejam as mais evidentes nos estudos dos aços ferramenta para trabalho a frio, as propriedades mecânicas se apresentam como fator relevante para tais materiais, uma vez que tais aços ficam sujeitos a importantes solicitações mecânicas, estáticas e dinâmicas, além de tradicional manuseio inadequado para materiais que tendem a apresentar certo grau de dificuldade. A figura 2 mostra manuseio e armazenamento de aços para trabalho a frio aplicados como ferramentas de conformação de tubos de aço inoxidável [18].



Figura 2 - Exemplo típico de manuseio (a) e armazenamento (b) de aço ferramenta para trabalho a frio, aplicado na conformação de tubos [18].

Nota-se pela figura 2 (a) e (b) que aços ferramenta não só estão sujeitos a solicitações mecânicas severas durante o uso, bem como durante operações de manuseio e estocagem. A figura 2 (b) retrata o momento em que o ferramental, produzido em aço ferramenta para trabalho a frio (AISI D6), é lançado sobre os demais.

Aços ferramenta para trabalho a frio recebem esta denominação por normalmente não apresentarem elementos de liga em teores suficientes que possam promover o endurecimento secundário, evitando assim a queda das propriedades mecânicas quando estas são expostas a temperaturas superiores a 250°C. A exceção se encontra na família da série D da classificação AISI, aços denominados alto C – alto Cr.

Conforme visto na tabela 2, item 2.2, os aços ferramenta para trabalho a frio se subdividem em três classes distintas denominadas D, A e O. Todas as classes têm em comum, os altos teores de carbono, que potencializam os valores de dureza, incrementando a resistência ao desgaste. O que as diferem são os chamados elementos de liga, os quais afetam a quantidade e distribuição dos carbonetos na matriz temperada [19].

A tabela 6 apresenta os principais aços ferramenta para trabalho a frio e suas respectivas composições químicas [3,4].

Tabela 6 - Composição química dos principais aços ferramenta para trabalho a frio [3,4].

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços Ferramenta para trabalho a frio temperáveis ao ar									
A2	0,95-1,05	1,0 máx	0,5 máx	4,75-5,5	0,3 máx	0,9-1,4	-	0,15-0,5	-
A3	1,2-1,3	0,4-0,6	0,5 máx	4,75-5,5	0,3 máx	0,9-1,4	-	0,8-1,4	-
A4	0,95-1,05	1,8-2,2	0,5 máx	0,9-2,2	0,3 máx	0,9-1,4	-	-	-
A6	0,65-0,75	1,8-2,5	0,5 máx	0,9-1,2	0,3 máx	0,9-1,4	-	-	-
A7	2,0-2,85	0,8 máx	0,5 máx	5,0-5,75	0,3 máx	0,9-1,4	0,5-1,5	3,9-5,15	-
A8	0,5-0,6	0,5 máx	0,75-1,1	4,75-5,5	0,3 máx	1,15-1,65	1,0-1,5	-	-
A9	0,45-0,55	0,5 máx	0,95-1,15	4,75-5,5	1,25-1,75	1,3-1,8	-	0,8-1,4	-
A10	1,25-1,5 ^(c)	1,6-2,1	1,0-1,5	-	1,55-2,05	1,25-1,75	-	-	-
Aços Ferramenta para trabalho a frio alto carbono e alto cromo									
D2	1,4-1,6	0,6 máx	0,6 máx	11,0-13,0	0,3 máx	0,7-1,2	-	1,1 máx	-
D4	2,05-2,4	0,6 máx	0,6 máx	11,0-13,0	0,3 máx	0,7-1,2	-	1,1 máx	-
D5	1,4-1,6	0,6 máx	0,6 máx	11,0-13,0	0,3 máx	0,7-1,2	-	1,1 máx	2,5-3,5
D6	2,0-2,35	0,6 máx	0,6 máx	11,0-13,5	0,3 máx	-	1,0 máx	1,0 máx	-
D7	2,15-2,5	0,6 máx	0,6 máx	11,5-13,5	0,3 máx	0,7-1,2	-	3,8-4,4	-
Aços Ferramenta para trabalho a frio temperáveis em óleo									
O1	0,85-1,0	1,0-1,4	0,5 máx	0,4-0,6	0,3 máx	-	0,4-0,6	0,3 máx	-
O2	0,85-0,95	1,4-1,8	0,5 máx	0,5 máx	0,3 máx	0,3 máx	-	0,3 máx	-
O6	1,25-1,55	0,3-1,1	0,55-1,5	0,3 máx	0,3 máx	0,3 máx	-	-	-
O7	1,1-1,3	1,0 máx	1,0 máx	0,35-0,85	0,3 máx	0,3 máx	1,0-2,0	0,4 máx	-

Como se observa na tabela 6, os aços ferramenta para trabalho a frio da classe A, também denominados “temperáveis ao ar”, caracterizam-se pelos altos teores de C, Mn, médios teores de Cr e moderados teores de outros elementos de

liga, com exceção do AISI A7. O resultado após tratamento térmico de têmpera e revenido é uma estrutura martensítica com fina dispersão de carbonetos. Tal classe é aplicada em facas de cisalhamento, punções de corte, matrizes para conformação de moedas e outras semelhantes.

Pelo fato de serem temperáveis ao ar, possuem a vantagem de minimizar os riscos ou tendências a trincas, assim como tendem a apresentar baixos valores de distorção durante o endurecimento, garantindo estabilidade dimensional, importante propriedade, por exemplo, aplicado como matrizes. Especificamente o AISI A7 tem aplicação específica na extrusão de materiais de elevada dureza como materiais cerâmicos [4].

Os aços ferramenta da classe O, também conhecidos como “temperáveis em óleo”, recebem esta nomenclatura devido aos altos teores de C e moderados teores de elementos de liga, suficientes para promover boa profundidade de endurecimento pela têmpera em óleo. Difere-se dos demais aços ferramenta para trabalho a frio devido à baixa resistência ao revenido. As aplicações dos aços do grupo O incluem matrizes e punções para corte, conformação e calibradores para metais não ferrosos [4,16].

Os aços ferramenta alto C – alto Cr foram desenvolvidos durante a Primeira Guerra Mundial, com o objetivo de se substituir os aço rápidos. Os valores de dureza a quente obtidos à época, revelaram-se insuficientes para a referida substituição, tendo sido notado, porém, que a grande presença de carbonetos na matriz martensítica revenida, aumentava consideravelmente a resistência ao desgaste [4].

De fato, os teores elevados de C e Cr, além da presença de outros elementos de liga formadores de carbonetos, como o V, promovem uma estrutura com considerável fração volumétrica de carbonetos, responsáveis diretos pela alta resistência aos mecanismos de desgaste [8,14,20,21]. Trata-se de uma família de aços ferramenta que apresenta alta resistência à queda de propriedades mecânicas a altas temperaturas, especialmente aqueles ligados ao V que tendem a apresentar ainda excelente resistência ao desgaste. Por outro lado, os aços ferramenta para trabalho a frio, devido à forte presença de carbonetos, tendem a apresentar susceptibilidade à falhas catastróficas, devido à sua fragilidade.

O Cr é o principal elemento de liga presente nos aços da série D, com concentração nominal na ordem de 12,5% em peso, como se nota pela tabela 6.

Tal teor de Cr não é suficiente para formação de filme passivo estável como nos aços inoxidáveis, uma vez que grande percentual deste elemento se encontra na forma de carbonetos, tanto em estado recozido, como temperado e revenido. Assim mesmo os aços ferramenta da série D apresentam excelente resistência a ataques externos [4].

Embora tais aços apresentem uma série de propriedades importantes para uma ferramenta, o processo de solidificação causa considerável segregação dos elementos de liga, fato que se constitui em desvantagem pela anisotropia gerada.

Os aços ferramenta para trabalhos a frio mais aplicados, produzidos pelas rotas de Metalurgia Convencionais, são o AISI D2 e D6. A tabela 7 mostra um comparativo entre algumas características importantes destes aços, juntamente com o AISI D7, este último apresentando similaridade com o aço ferramenta sinterizado, utilizado no presente trabalho

Tabela 7 – Comparação entre as características dos aços AISI D2, D6 e D7 [4].

Item *	Características	AISI		
		D2	D6	D7
a	Resistência ao desgaste	8	8	9
b	Tenacidade	2	1	1
c	Endurecimento secundário	6	6	6
d	Dureza em serviço (HRC)	61-64	64-66	64-68
e	Estabilidade Dimensional	ótima	ótima	ótima
f	Disponibilidade no mercado	4	4	2

Os itens a, b, c e f obedecem a uma escala crescente de 1 (baixo) para 9 (alto).

Pode-se inferir pela tabela 7 que o AISI D7, devido aos elevados teores de elementos de liga, especialmente diferenciado pelo teor de V, apresenta a maior resistência ao desgaste, reflexo de sua maior faixa de dureza em serviço. Em contra partida, os elevados teores de C, presentes no AISI D6 e D7, confere-lhes baixíssima tenacidade. De uma forma geral, nota-se que os aços ferramenta para trabalho a frio da série D da classificação AISI, apresentam endurecimento secundário.

Os aços para trabalho a frio, alto C – alto Cr, apresentam aplicações variadas como mostra a tabela 8, a qual sugere uma pré-divisão inicial, baseando-se na utilização em matrizes, roletes e ferramentas [3,4,22-24].

Tabela 8 - Aplicações dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C – alto Cr.

Matrizes	Roletes	Ferramentas
Estampagem Corte Laminação Dobradeiras Extrusão Perfiladeiras Rebarbadeiras	Conformação Dobramento Aperto de solda Guias de chapas	Punções Repuxo Brunimento Serrilhadores Calibradores Acabamento Cutelaria Mandriladores Desbastadores

Embora se tenha ciência que a vida útil dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C – alto Cr, seja afetada por diversos fatores, a otimização das propriedades passa por importante desenvolvimento de novas ligas, beneficiadas pelo surgimento de novos processos. O alto grau de desenvolvimento requerido para os aços ferramenta envolve novos métodos e estratégias que visam uma diminuição dos ciclos de desenvolvimento de novas ligas.

O conceito de projeto de liga se desenvolveu ao longo das décadas, tendo sido beneficiado pelo surgimento de técnicas microestruturais avançadas a partir da década de 50 [25]. Assim mesmo por vários anos, predominaram os projetos baseados em conceitos empíricos ou simplesmente em balanço de estequiometria da composição química [26]. A figura 3 apresenta uma moderna metodologia envolvendo o projeto de liga de novos aços ferramenta complexos [5].

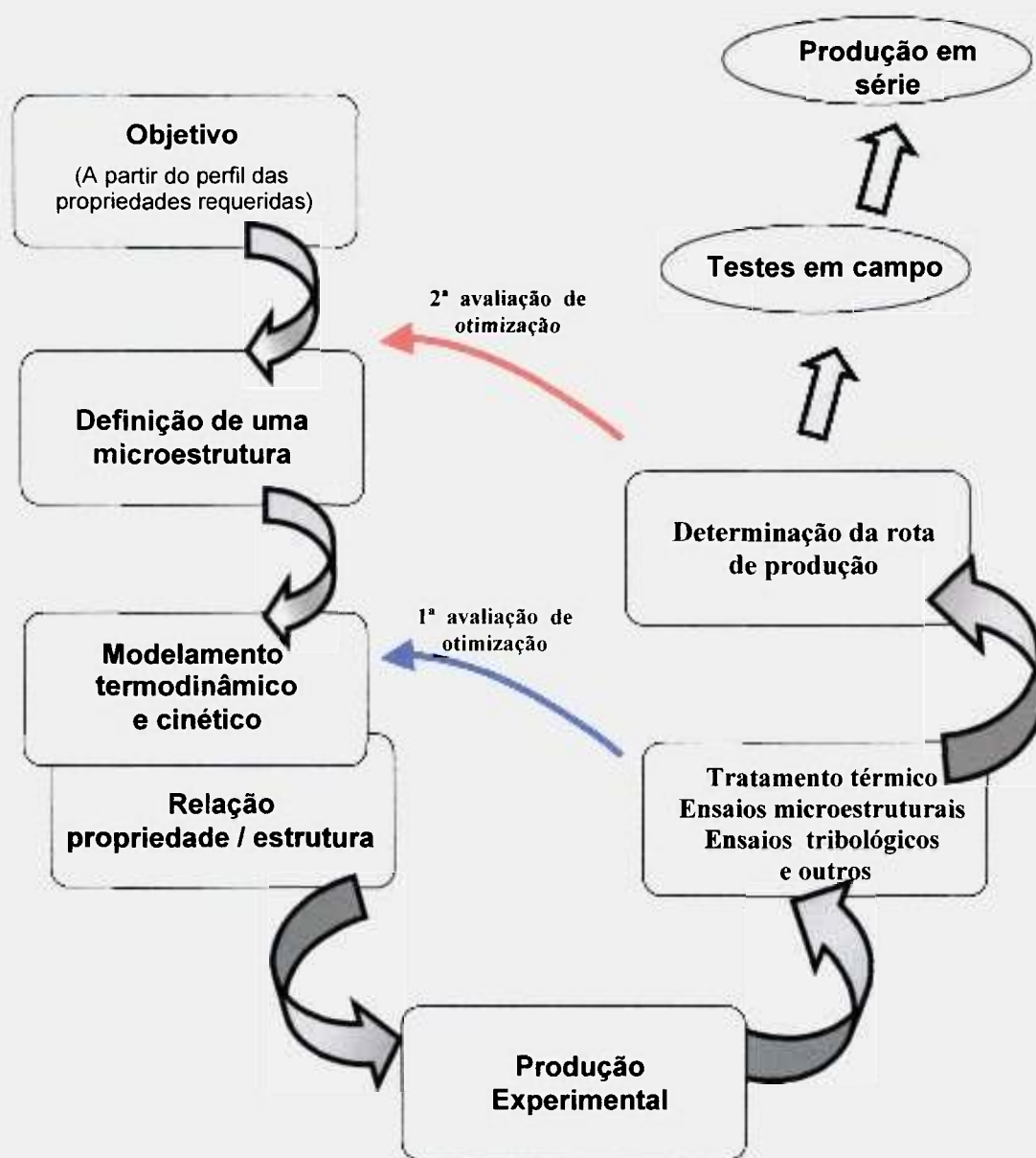


Figura 3 - Metodologia para projeto de liga de novos aços ferramenta complexos [5].

Os modernos métodos de desenvolvimento das referidas ligas, mostrados na figura 3, começam pela definição clara do perfil das propriedades requeridas, usualmente baseadas em análise prévia de falhas. Segue-se uma definição da possível estrutura necessária, baseando-se nos constituintes microestruturais que beneficiam a planejada aplicação. A definição da composição química passa por métodos de modelagem termodinâmica e cinética, responsáveis pela previsão das fases e pelas possíveis mudanças microestruturais que possam vir a ocorrer

durante o processamento ou aplicação de uma ferramenta. Estas etapas se utilizam de pacotes específicos de “softwares”, tendo nos projetos atuais, extrema importância uma vez que aços ferramenta complexos chegam a apresentar seis diferentes elementos de liga, dando origem a uma série de fases e precipitados durante a produção, tratamento térmico e aplicação da futura liga [27].

Após os mencionados métodos teóricos, realiza-se a produção experimental da liga, seguido de simulações que envolvem tratamento térmico, caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e tribológicos. As ligas que não atendem as expectativas em determinados requisitos podem ser otimizadas através de um retorno às etapas de modelamento teórico. Ligas com resultados satisfatórios partem para a determinação da rota de produção mais apropriada, variando dentre as modernas tecnologias presentes.

No caso de persistirem os resultados desejados, a liga se apresenta aos testes de campo e produção em série. Em caso de dificuldades no acerto da tecnologia apropriada e a microestrutura planejada, realiza-se uma segunda avaliação de otimização, com o objetivo de se reavaliar a microestrutura prevista.

Diversas metodologias experimentais, encontram-se disponíveis para o desenvolvimento de novos aços ferramenta complexos. Embora tais metodologias tenham dado importante suporte para tais desenvolvimentos, o surgimento da Metalurgia do Pó é tido como o mais importante avanço para a concepção e produção de novas ligas de aços ferramenta.

2.4 Microestrutura

Os aços ferramenta, de uma maneira geral, são fornecidos pelos fabricantes na condição recozido e aplicados após tratamento de têmpera e revenido.

O fornecimento dos aços ferramenta na condição recozido (dureza na faixa de HV 220 a 300) se justifica pela facilidade de se conformar e usinar os mesmos neste estado. A aplicação dos aços ferramenta após a seqüência de tratamentos como austenitização, têmpera e revenido se baseia na necessidade destes materiais resistirem aos fenômenos de desgaste, presentes nas operações envolvendo ferramentas.

Os mais relevantes elementos microestruturais, presentes nos aços ferramenta são a matriz metálica, os finos precipitados nela presentes e as partículas duras, também envolvidas pela matriz.

A matriz é responsável pela maior fração volumétrica da microestrutura, sendo esta normalmente martensita revenida. Já os finos precipitados apresentam tamanho máximo de 50 nm e na maioria dos casos são coerentes com a matriz, destacando-se os carbonetos de endurecimento secundário e fases intermetálicas. As chamadas partículas duras apresentam tamanho variando entre 0,1 a 100 μm , sendo diretamente responsáveis pela resistência ao desgaste e pela queda nas propriedades como ductilidade e tenacidade dos aços ferramenta. Os carbonetos MC, M_2C , M_6C e M_7C_3 são os exemplos de partículas duras, onde "M" representa um elemento de liga metálica.

A figura 4 apresenta, de forma esquemática, os principais elementos microestruturais presentes nos aços ferramenta temperados e revenidos [5].

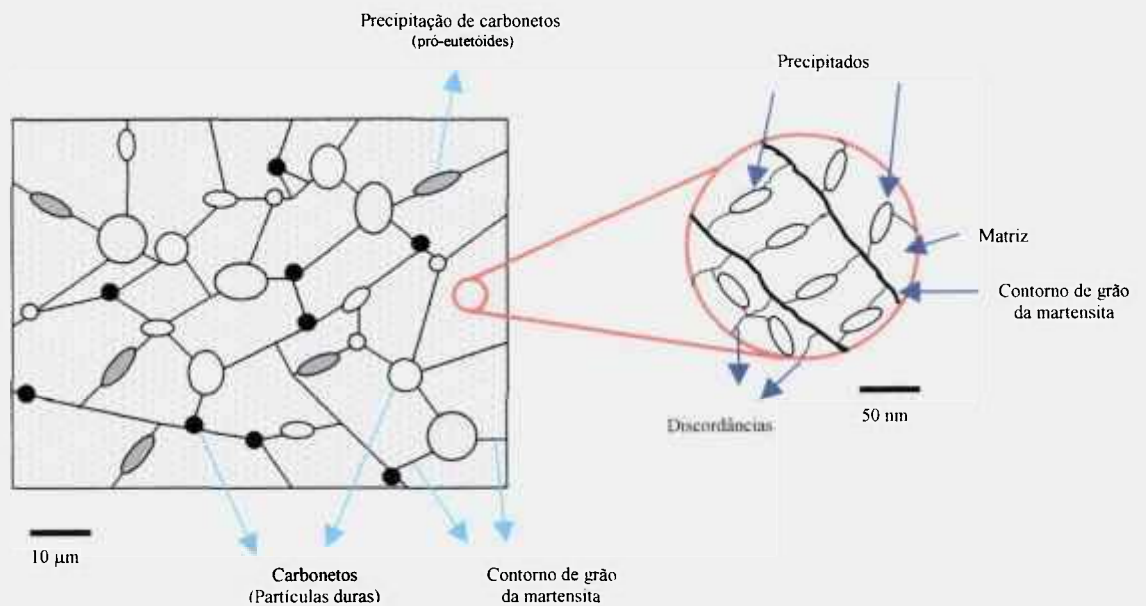


Figura 4 - Esquema de uma microestrutura típica dos aços ferramenta e seus principais constituintes [5].

A tabela 9 apresenta uma relação entre os elementos principais constituintes da microestrutura dos aços ferramenta, mostrados na figura 4, e suas respectivas propriedades:

Tabela 9 - Elementos constituintes da microestrutura dos aços ferramenta e suas propriedades.

Constituinte	Propriedades Relacionadas
Matriz Metálica (Martensita revenida)	- Tenacidade - Dureza - Fonte de C para endurecimento secundário - Fixar e estabilizar precipitados duros
Precipitados Finos e Discordâncias	- Dureza - Resistência ao desgaste - Resistência ao revenido
Partículas duras e Precipitados pró-eutetóide	- Resistência ao desgaste - Dureza

Observa-se pela tabela 9 e figura 4 que o desenvolvimento de novas ligas de aços ferramenta, passa por uma otimização dos seus principais constituintes

microestruturais, com o objetivo de se alcançar as propriedades específicas para uma dada aplicação.

2.4.1 Martensita

Embora os aços ferramenta sejam fornecidos pelos fabricantes no estado recozido, os mesmos são aplicados na condição temperado e revenido, visando aliar alta dureza e parcial tenacidade.

Em se tratando de Metalurgia, transformações martensíticas ocorrem em aços, outras ligas a base de ferro e sistemas não ferrosos como Cu-Al e Au-Cd [28].

No caso particular dos aços, a martensita é o produto do resfriamento rápido da austenita, caracterizando a transformação de fase pela não presença da difusão atômica. O resfriamento rápido é necessário para justamente prevenir a decomposição da austenita por processo difusional, formando produtos como a ferrita e a perlita [3]. Isto significa que sob determinadas taxas de resfriamento, os átomos de carbono podem se difundir fora da estrutura austenítica (cúbica de face centrada) quando esta lentamente se transforma em ferrita (cúbica de corpo centrada). Esta transformação da austenita para ferrita ocorre através do processo de nucleação e crescimento, sendo dependente do tempo. Com um significativo aumento na taxa de resfriamento, o carbono não possui tempo suficiente para se difundir, embora átomos de ferro tenham se movimentado. A estrutura resultante, neste caso, não se transforma em cúbica de corpo centrada, uma vez que o carbono fica preso na solução. A estrutura resultante é chamada martensita, estrutura esta supersaturada de carbono, responsável pela alta resistência mecânica, associada à alta dureza e resistência ao desgaste. Tais características são atribuídas à mencionada estrutura supersaturada de carbono, bem como à fina condição que se apresenta à subestrutura desta fase [7].

A transformação martensítica inclui ainda vários aspectos como geometrias resultantes, estruturas cristalinas unitárias e subestruturas, aspectos estes que variam conforme a composição química do aço em questão.

A martensita se forma por mecanismo de cisalhamento representado na figura 5, a qual traz os mais relevantes aspectos desta transformação [3].

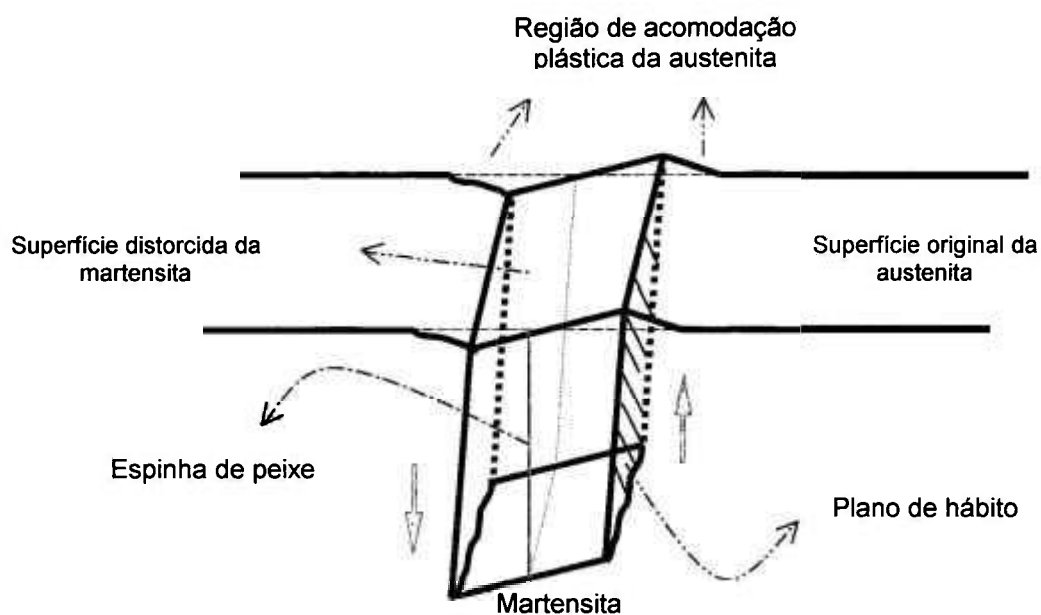


Figura 5 - Esquema representando o cisalhamento e a superfície associados à formação da martensita [3].

As setas verdes da figura 5 indicam a direção do cisalhamento no plano que a transformação se iniciou. O cisalhamento resulta numa rotação do plano horizontal original da fase austenítica precursora, característica importante da transformação martensítica.

Os planos cristalográficos preferenciais da austenita, os quais variam de acordo com a composição química do aço, são aqueles onde os cristais de martensita se formam, chamados de planos de hábito, um deles representado na figura 5.

Outra característica importante representada na figura 5 é a chamada “espinha de peixe”, considerada como o plano de início da formação de uma placa de martensita.

Nos aços, a martensita é derivada da austenita que apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC). A martensita por sua vez pode se apresentar cúbica de corpo centrada (CCC), hexagonal compacta (HC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC).

A maioria dos aços médio e alto carbono, como os aços ferramenta, formam martensita com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), uma forma

distorcida da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Tal fato se dá porque os átomos de carbono nestes aços ocupam apenas uma das três possíveis posições intersticiais do octaedro. A tetragonalidade, medida pela relação entre os eixos a e c , aumenta com o teor de carbono, conforme equação 1 e figura 6 [29]:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045\%C \text{ (peso)} \quad (1)$$

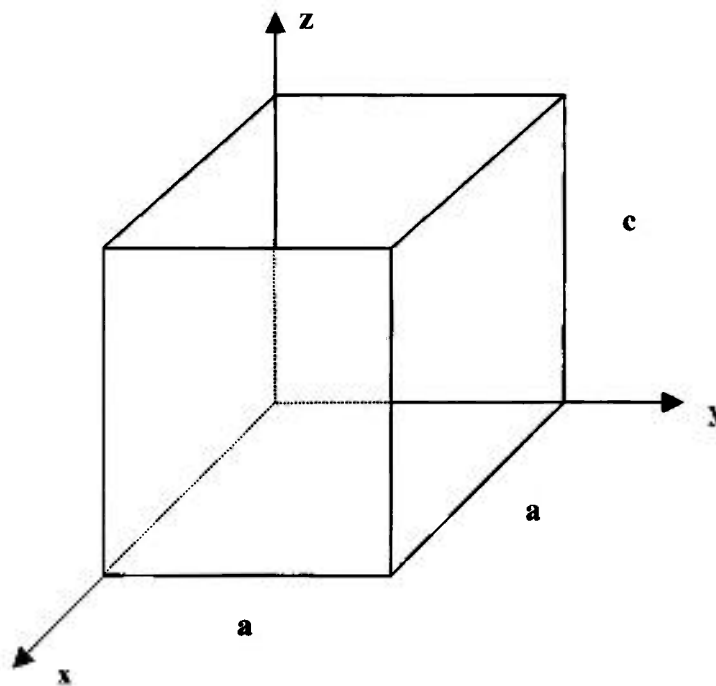


Figura 6 - Célula TCC e a relação c/a [30].

A figura 6 e a equação 1 mostram que para uma porcentagem nula de C, obtém-se estrutura cúbica, livre de distorção.

O efeito do teor de carbono nos parâmetros a e c da martensita também se encontra na figura 7 [29].

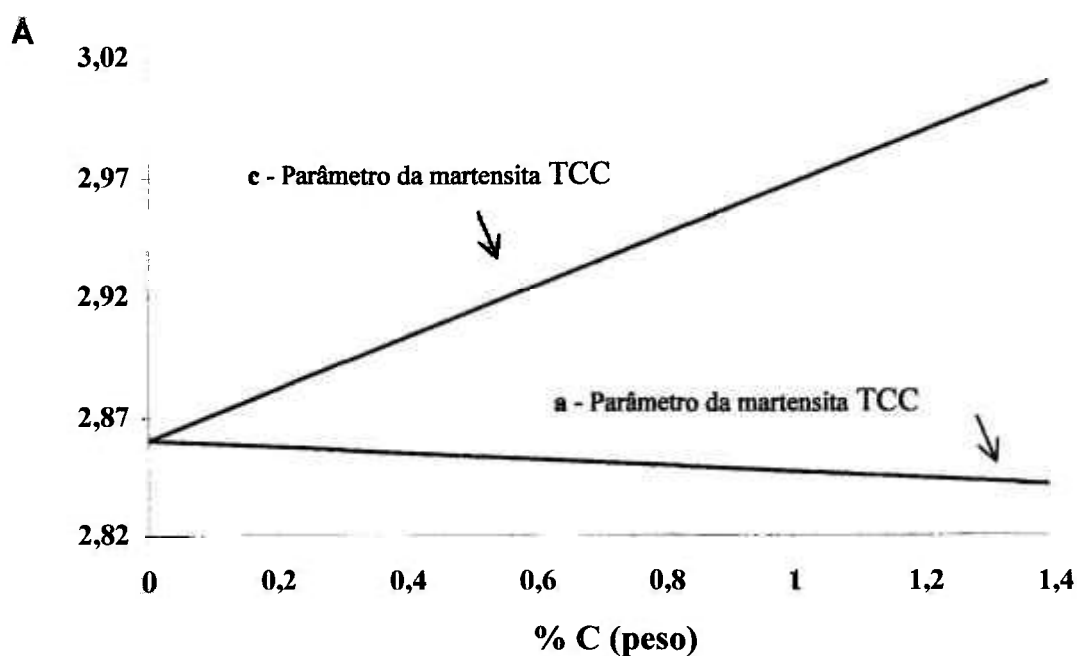


Figura 7 - Efeito do teor de carbono nos parâmetros a e c da martensita [29].

Observa-se pela figura 7 que a medida que se eleva o teor de C nos aços, maior a relação c/a , portanto maior a tetragonalidade da martensita formada.

A correspondência entre os reticulados da austenita e martensita foi primeiramente estudada por Bain, o qual mostrou que a célula unitária tetragonal poderia ser delineada entre duas células unitárias de austenita, conforme mostra figura 8 [29]:

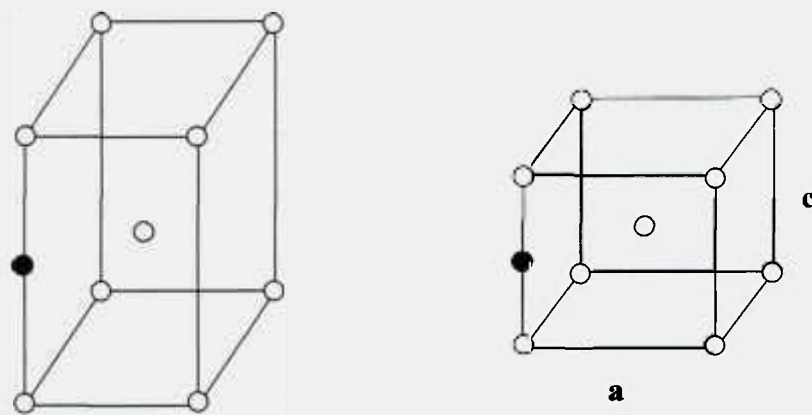
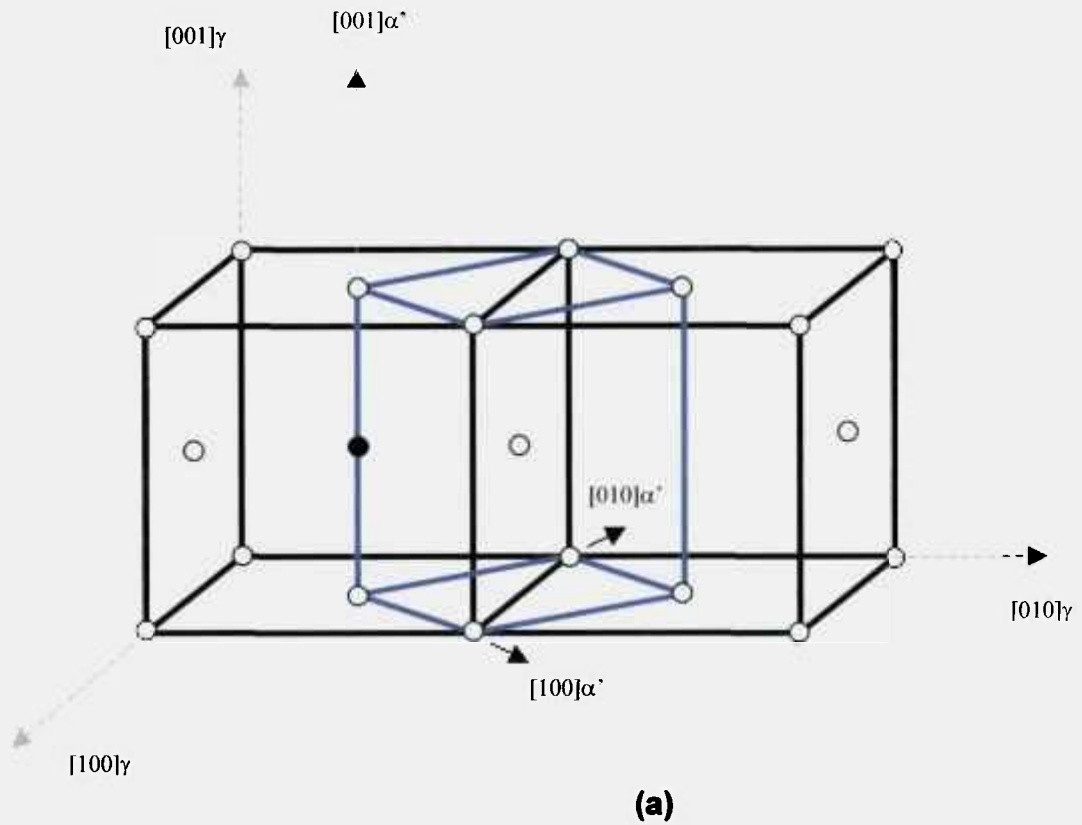


Figura 8 - O reticulado correspondente para a formação da martensita a partir da austenita [29].
(a) célula unitária tetragonal delineada na austenita.
(b) deformação do reticulado (compressão ao longo de **c**) para formação da martensita com a correta relação **c/a** (deformação de Bain).

Observando a figura 8, nota-se que para se converter a célula unitária da austenita em célula martensítica, é necessária uma deformação denominada “deformação de Bain”, a qual envolve uma contração de aproximadamente 17% ao longo de $[001]_{\gamma}$, correspondendo a uma expansão uniforme de aproximadamente 12% em $(001)_{\gamma}$.

Tal correspondência não implica em um mecanismo de transformação de fase nem uma previsão da orientação dos planos de hábito. De fato as observações realizadas nas superfícies como resultado da transformação austenita - martensita indicam que os planos de hábito de ambas as fases se mantêm sem distorções [29].

Assim como inúmeros campos de pesquisa incluídos na Metalurgia Física, o entendimento da estrutura martensítica dos metais ferrosos, obteve importante avanço quando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão foram empregadas para observação desta estrutura. Os dois mecanismos de deformação plástica, escorregamento e maclação, observados nas transformações martensíticas, puderam ser melhor compreendidos. A partir deste período, sob o ponto de vista cristalográfico, a martensita pode ser classificada em martensita escorregada (“lath martensite”) e martensita maclada (“plate martensite”) [3,29,30].

A martensita escorregada, mais comum em aços baixo e médio carbono, possui planos de hábito que normalmente podem sofrer variações dentro de cada grão. O plano de hábito muda de acordo com a porcentagem de carbono. Aços com baixos teores de carbono apresentam plano de hábito $\{111\}_{\gamma}$, enquanto 0,5 a 1,4% de carbono apresentam plano de hábito $\{225\}_{\gamma}$. Aços com carbono superior a 1,4% de carbono apresentam plano $\{259\}_{\gamma}$. Há também uma relação da orientação entre o novo reticulado martensítico, tetragonal, com a austenita [29, 31].

As unidades de martensita se formam no contorno das linhas de escorregamento, agrupadas em grandes pacotes. A subestrutura consiste de alta densidade de discordâncias arranjadas em células. Cada martensita escorregada é composta de inúmeras células de discordâncias com largura média de 2500 Å [32]. A densidade de discordâncias é estimada em 0,3 a $0,9 \times 10^{12}$ cm / cm³.

A figura 9 apresenta uma microestrutura típica de uma martensítica escorregada para um aço baixo carbono 0,03%C, 2%Mn [3]:

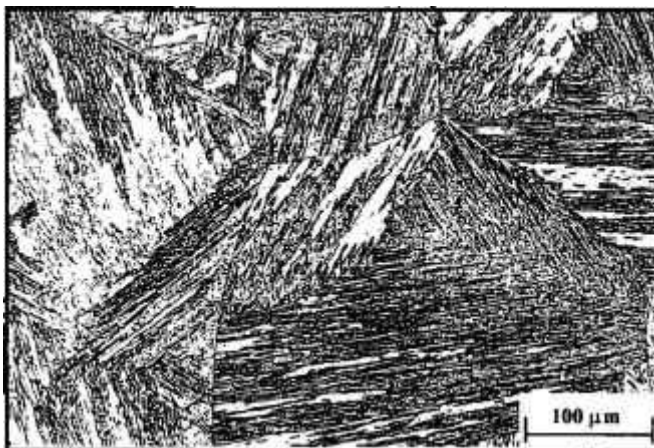


Figura 9 - Aspecto da estrutura típica de uma martensita escorregada (0,03%C , 2%Mn). Ataque Nital 2% [3].

Outro tipo de martensita, mais predominante em aços alto carbono é a martensita maclada. As unidades de martensita se formam como placas lenticulares individuais. A subestrutura da martensita maclada consiste de finas maclas com espaçamento de aproximadamente 50 Å. Essas maclas geralmente não se prolongam para fora dos limites da placa mas se degeneram em deslocamentos complexos junto à periferia da placa. A figura 10 apresenta uma estrutura típica de martensita maclada em aço baixo carbono 1,2%C.

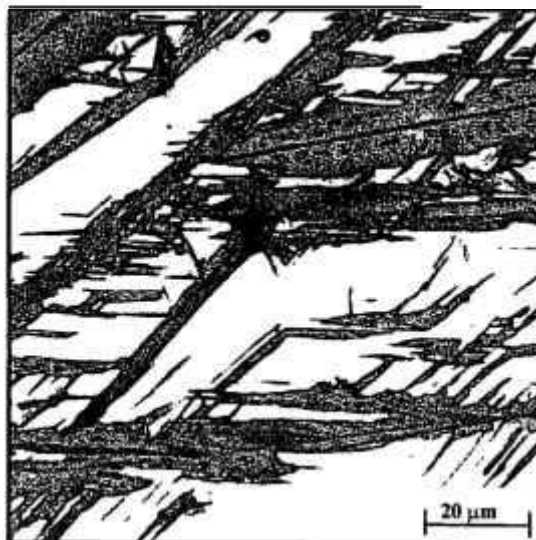


Figura 10 - Martensita maclada (1,2%C). Ataque Nital 2% [3].

Aços médio carbono podem apresentar uma mistura de martensita escorregada e maclada, conforme mostra figura 11:

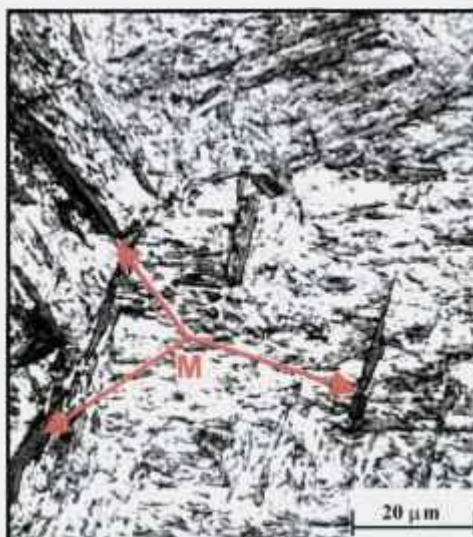


Figura 11 - Estrutura martensítica mista (0,57%C). Martensita maclada (M) presente em martensita escorregada [3].

A temperatura na qual a transformação martensítica se inicia é chamada de “martensite start”, recebendo a sigla M_s . Na realidade, o M_s de um aço reflete a força termodinâmica necessária para iniciar a transformação da austenita em martensita.

A figura 12 apresenta o significativo decréscimo dos valores de M_s para o aumento dos teores de carbono nos aços. A participação da martensita escorregada, maclada e mista, em ligas Fe-C, também estão representadas.

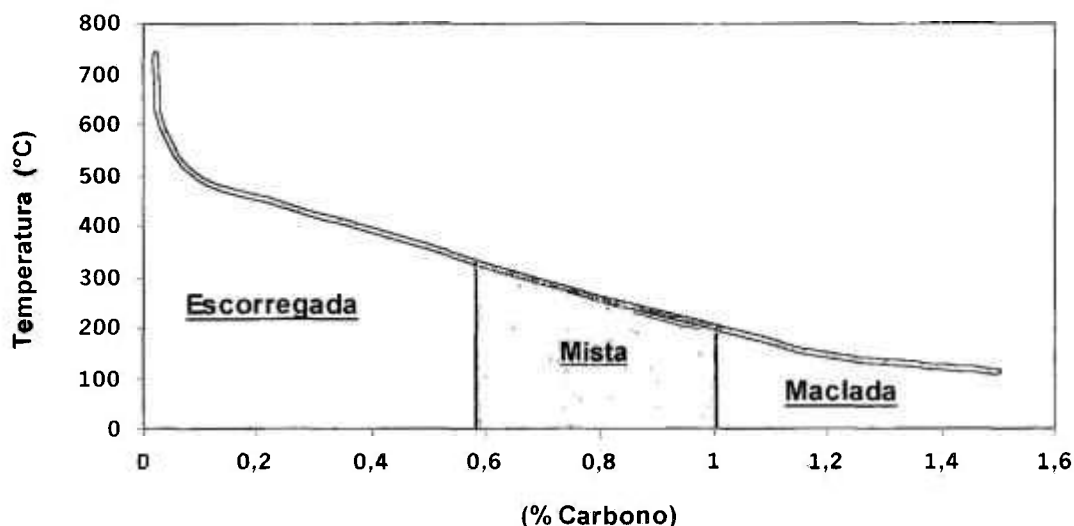


Figura 12 - Curva representando o M_s conforme os teores de C nos aços, bem como o tipo de cristalografia esperada [3].

A curva que representa o M_s , mostrada na figura 12, indica o início da transformação martensítica, momento este em que coexistem a martensita e a austenita, sendo que se observa um acréscimo da martensita à medida que a temperatura decresce.

A temperatura do final da transformação martensítica é chamada "martensite finish" levando a sigla M_f . De uma maneira geral, atribui-se um valor a M_f , correspondente a 120°C abaixo do M_s , embora esta diferença também varie de acordo com os teores de carbono e elementos de liga.

Também se pode inferir pela figura 12 a influência do teor de carbono na morfologia dos cristais na microestrutura martensítica. A martensita escorregada aparece relacionada aos aços baixo carbono, enquanto a martensita maclada se relaciona aos aços alto C, surgindo uma região de separação entre ambas onde uma cristalografia mista se apresenta.

No caso específico dos aços ferramenta, elementos de liga formadores de carbonetos, também influenciam as temperaturas M_s . Embora os teores de C possuam grande participação na referida influência, elementos como Mn, Cr, Ni, Mo, Si, e W reduzem os valores das temperaturas M_s [33]. De fato, durante a austenitização a composição da austenita se enriquece de C e elementos de liga (provenientes da dissolução de carbonetos) dificultando a transformação martensítica [34].

No que se refere às temperaturas de austenitização, sabe-se que para os aços carbono em geral, o aumento destas temperaturas, se revertem em crescimento de grão austenítico.

De forma análoga à esferoidização, a força motriz termodinâmica que atua no crescimento do grão é a redução da energia interna de interface, traduzida pelo crescimento do grão às custas de grãos menores. O crescimento sem a presença de partículas, segue de forma contínua à medida que cresce o tempo de exposição à temperatura de austenitização.

Para os aços ferramenta alta liga, os quais apresentam microestrutura com importante distribuição de partículas de segunda fase, o crescimento de grão é retardado. Assim, os carbonetos que coexistem em uma estrutura típica de aço ferramenta, atuam com a função extra de controlar o tamanho de grão durante a austenitização [24].

Embora a transformação martensítica ocorra durante o resfriamento brusco da austenita nos aços ferramenta, as características do grão austenítico estarão presentes após a obtenção da estrutura final temperada e revenida. Tais fatores agregam propriedades importantes na aplicação de ferramentas como propriedades mecânicas e tenacidade.

A cristalografia da martensita, no caso dos aços ferramenta também apresenta relação com os teores de carbono da liga, conforme apresentado na figura 12. Tal fato é confirmado ao se observar a martensita escorregada que se forma no aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 (0,35%C-5%Cr-1%V-1,5%Mo) apresentado na figura 13 [4]:

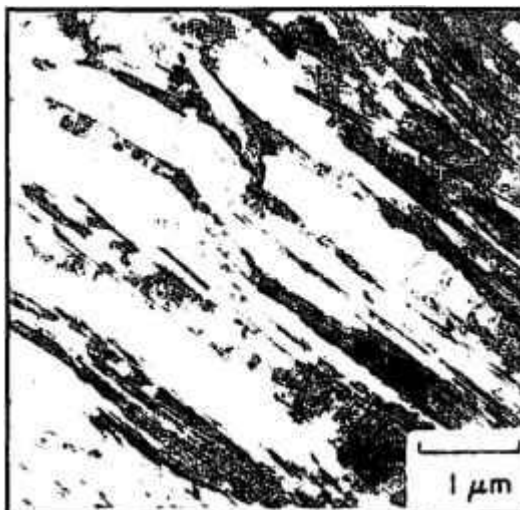


Figura 13 - Martensita escorregada, formada no aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 [4].

No caso do aço ferramenta para trabalho a frio AISI A2 (1%C-5%Cr-1%Mo), nota-se que a microestrutura da martensita formada apresenta cristalografia típica de martensita maclada, conforme figura 14 [4]:

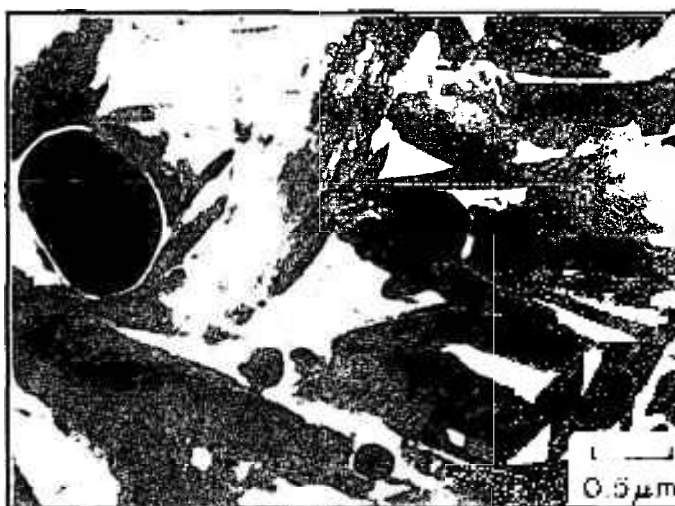


Figura 14 - Martensita maclada formada no aço ferramenta para trabalho a frio AISI A2 [4].

Devido aos elevados teores de carbono presentes no AISI A2, observa-se ainda pela figura 14, carbonetos esféricos envolvidos na martensita maclada. Dessa forma, embora nos aços ferramenta, grande parte do carbono se encontre na forma de carbonetos, a tendência da morfologia dos cristais na microestrutura martensítica parecem respeitar a curva apresentada na figura 12.

2.4.2 Martensita revenida

Uma vez que as estruturas martensíticas são reconhecidamente frágeis, o tratamento térmico do revenido se torna fundamental para o resgate parcial de uma estrutura com maior tenacidade. Na prática, o revenido é um tratamento térmico subcrítico que consiste em submeter os aços temperados a uma faixa de temperatura inferior a eutetóide, promovendo um patamar, seguido novamente de resfriamento até a temperatura ambiente, por repetidas vezes, se necessário [24]. Tal processo envolve a segregação do carbono em defeitos do reticulado, a precipitação de carbonetos, a decomposição da austenita retida e a recuperação e recristalização da estrutura martensítica [35]. Assim, o objetivo do tratamento do revenido é facilitar fenômenos de difusão para se alcançar uma estrutura mais estável e menos frágil. Tais fenômenos ocorrem em escala nanoscópica e assim como no caso da martensita, somente a partir do aperfeiçoamento das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em meados da década de 50, assim como do desenvolvimento de ensaios com difração de elétrons em áreas selecionadas, foi possível se compreender com mais exatidão os detalhes de uma estrutura martensítica revenida [25].

Antes mesmo de se aplicar o tratamento térmico do revenido, os aços temperáveis podem, durante o próprio processo de resfriamento da tempera, sofrer um processo de revenimento enquanto se forma a martensita, principalmente quando a temperatura de início de formação desta última é relativamente elevada, possibilitando os processos de difusão do carbono. Este fenômeno recebe o nome de auto-revenido, sendo dependente da velocidade de resfriamento, responsável por ditar o tempo de permanência nessas temperaturas. Devido aos campos de tensão que circundam individualmente cada discordância e cada parede de martensita, certas posições intersticiais do reticulado, próximas a estes defeitos, promovem locais de baixa energia para o carbono, em relação às posições intersticiais normais do reticulado. Na realidade, quando a martensita é revenida à baixas temperaturas, o primeiro fenômeno observado é a redistribuição do carbono para estes locais de baixa energia. Tal segregação ou redistribuição dos átomos de carbono não pode ser detectada por ensaios convencionais, como técnicas metalográficas. Speich [32] descreve a

detecção de tal fenômeno através da contribuição do carbono na resistividade elétrica quando este ocupa uma posição intersticial normal do reticulado ou uma posição próxima a um defeito como uma discordância. Tal efeito é mostrado na figura 15 [32].

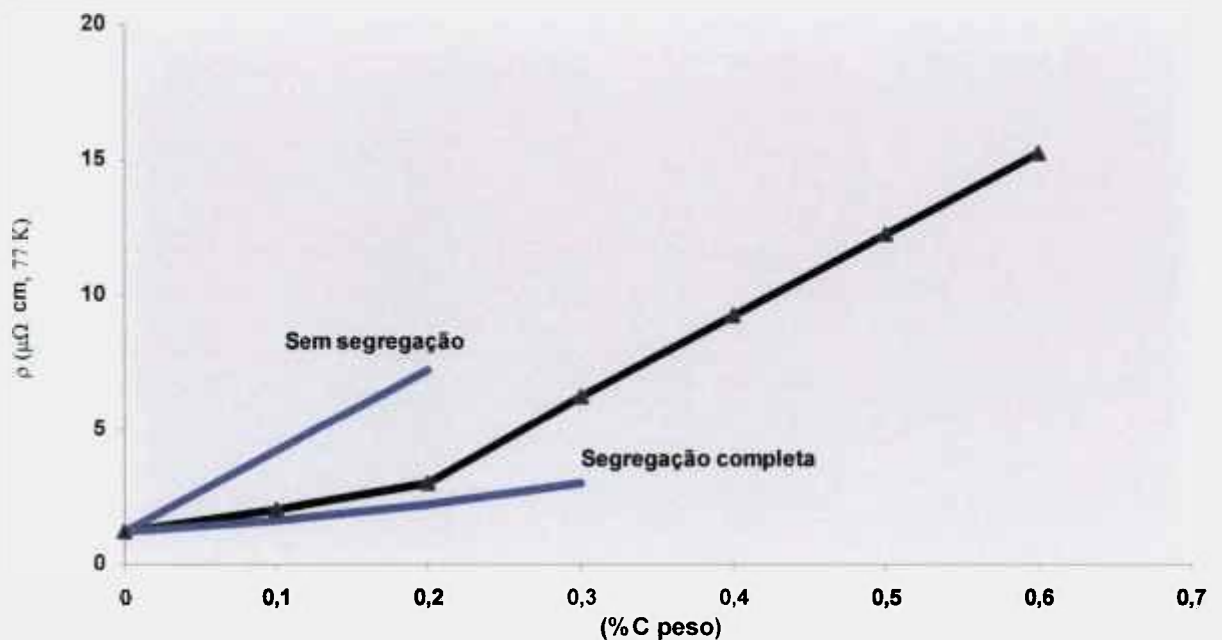


Figura 15 - Segregação ou redistribuição de carbono em martensita Fe - C detectadas por medidas de resistividade elétrica [32].

Inferese pela figura 15 que até teores da ordem de 0,2%C, 90% do carbono está concentrado em defeitos do reticulado. Acima de 0,2%C, com a saturação destes locais, inicia-se um equilíbrio entre posições normais e posições relacionadas a locais de baixa energia.

Vale ressaltar que a partir de 0,2%C, se começa a detectar a tetragonalidade da martensita nos aços. De fato, esta não tetragonalidade da martensita para teores abaixo de 0,2%C pode ser explicada por esta migração de carbono para os defeitos [3].

Como abordado no item 2.4.1, especificamente no caso de aços alta liga, isto é, com altos teores de carbono e elementos de liga, a martensita maclada se apresenta como microestrutura predominante. Neste caso, poucas posições de baixa energia (associadas a defeitos) se encontram disponíveis. Assim, a segregação do carbono para discordâncias não parece ser a única forma de

migração. Estudos realizados utilizando espectrometria Mössbauer [36] indicam que uma pré-precipitação de zonas ricas de carbono também ocorre, na forma de agregados de carbono ou “clusters”. O aumento da resistividade elétrica neste caso foi associado aos campos de tensão mecânica, formados pelos aglomerados de carbono ou “clusters” [30]. Assim, sugere-se que o auto-revenido para os aços alta liga, como os aços ferramenta, é caracterizado pela formação de aglomerados de carbono, enquanto nos aços baixa liga o mesmo fenômeno se caracteriza pela difusão do carbono para locais de baixa energia [30].

Referindo-se propriamente ao tratamento térmico do revenido, sabe-se que um aço com estrutura martensítica, submetido a tratamento térmico de revenido, segue por uma seqüência, caracterizada por três etapas distintas e superpostas, como segue:

Primeira etapa do revenido

No intervalo entre 100°C e 250°C, embora se obtenha um aumento da tenacidade, não se observam alterações estruturais via microscopia óptica. Nesta faixa de temperatura, o carbono pode se difundir através do reticulado da martensita, inicialmente migrando para os locais de baixa energia, como defeitos, formando aglomerados de carbono ou se precipitando na forma de um carboneto metaestável, hexagonal compacto (HC), denominado carboneto ϵ . Tal carboneto é semicoerente apresentando estequiometria aproximada $Fe_{2,4}C$ [24,28,35].

O plano de hábito do carboneto ϵ foi estudado por Wells [37] que apontou ser $\{100\}_M$, (em que “M” indica matriz), embora os carbonetos apareçam preferencialmente em um dos três possíveis planos $\{100\}_M$.

Nos aços baixo carbono, a precipitação do carboneto ϵ é inibida durante o tratamento de revenido na faixa de 100°C a 250°C justamente porque o carbono nestes aços se encontra preferencialmente nos locais de discordâncias, o que representa baixa energia de ativação para formação de precipitados [35].

Em se tratando de aços com teores de carbono mais elevados e com presença de elementos de liga, devido à saturação de carbono nestes locais de baixa energia, a precipitação de carbonetos se inicia rapidamente mesmo a temperaturas da ordem de 150°C. O carboneto “Hägg” de estequiometria Fe_5C_2 , estrutura monoclinica, inicia sua precipitação em aços alto carbono, na faixa de

200°C. O carboneto “Hägg” é metaestável sendo considerado um carboneto intermediário entre o ϵ e a cementita [32,38].

Um importante efeito do primeiro estágio é uma mudança do volume específico do metal, caracterizado pelo sentido oposto ao que se observa na transformação da austenita para martensita. No caso do primeiro estágio do revenido, o metal diminui de volume em vez de se expandir [28,30].

Segunda etapa do revenido

No segundo estágio, as frações de austenita retida se transformam em estrutura bainítica em temperaturas de 100°C a 300°C. Tal estrutura é basicamente composta de ferrita e carboneto ϵ [28,35]. Este estágio é acompanhado de importante variação dimensional expansiva. Vale ressaltar a presença do referido carboneto nos dois estágios iniciais do revenido, destacando-se como diferença, a matriz em que estão inseridos. No caso do primeiro estágio a matriz é dita martensita decomposta sendo uma estrutura tetragonal de baixo carbono, enquanto no segundo estágio destaca-se a matriz bainítica, composta de ferrita de estrutura cúbica [28,33].

Terceira etapa do revenido

Neste estágio, normalmente presente na faixa entre 200°C e 400°C, os carbonetos ϵ se dissociam e o excesso de C difunde-se para fora da martensita que perde a tetragonalidade tornando-se essencialmente ferrita encruada e cementita. Assim como no primeiro estágio, o terceiro se caracteriza pela diminuição do volume de metal.

Para temperaturas superiores a 400°C, observa-se importante decréscimo nos valores de dureza mesmo para aços com médio teor de C, uma vez que o mecanismo de recuperação passa atuar de forma mais intensa, com rearranjo e aniquilamento de discordâncias [28,30,33].

2.4.3 Revenido dos aços ferramenta

O tratamento térmico do revenido é usualmente aplicado para os aços ferramenta com o objetivo de se atingir um balanço entre dureza e tenacidade, dependendo da aplicação final da ferramenta, assim como promover o denominado endurecimento secundário. Este último fenômeno caracteriza-se pela precipitação de carbonetos secundários, responsáveis por importante incremento na resistência ao desgaste dos aços ferramenta. Tal fenômeno foi primeiramente relatado por Bain e Jeffries em pioneiro estudo realizado em aços rápidos [39,40].

Embora a precipitação de carbonetos na chamada quarta etapa do revenido, presente nos aços ferramenta, seja a maior responsável pelo incremento da dureza, vale ressaltar que tal fenômeno também é favorecido pela transformação da austenita retida em martensita.

Pela presença de um alto teor de elementos de liga, os aços ferramenta apresentam certas variações na seqüência de transformações presentes nas etapas do revenido, quando comparados aos aços baixa liga. A tabela 10 apresenta a seqüência de transformações para um aço baixa liga e um aço ferramenta [19,28,39]:

Tabela 10 - Comparação entre o revenido de um aço baixa liga e de um aço ferramenta [19,28,39].

TEMPERATURAS DE REVENIDO	AÇO BAIXA LIGA ⁽¹⁾	AÇO FERRAMENTA ⁽²⁾
Etapa 1 100 a 250°C ⁽¹⁾ 100 a 200°C ⁽²⁾	Aglomerados de C e precipitação	Precipitados Finos (Carbonetos de transição)
Etapa 2 150 a 300°C 200 a 600°C	Austenita retida transformada em bainita	Austenita retida transforma-se em M ₃ C e ferrita
Etapa 3 200 a 400°C acima 200°C	M ₃ C F ₃ C	M ₃ C
Etapa 4 acima de 400°C	---	Endurecimento secundário (Carbonetos ligados)

Em primeiro lugar, nota-se observando a tabela 10 que os aços ferramenta apresentam uma quarta etapa do revenido, pelo mencionado fenômeno do endurecimento secundário, não presente para aços baixa liga. De fato, os aços ligados têm seu revenido modificado de acordo com o tipo e o teor dos elementos de liga [41-43]. Pode-se também inferir que a primeira etapa do revenido também envolve o surgimento de carbonetos de transição e os efeitos dos elementos de liga como V, Cr, W e Mo parecem não relevantes uma vez que estes, devido aos seus raios atômicos, ocupam posições substitucionais, necessitando temperaturas superiores para se promover o fenômeno da difusão [24].

A partir de temperaturas mais altas, a segunda e terceira etapas, promovem a formação de cementita devido a presença de elementos de liga. Observa-se também a formação de carbonetos tipo M_3C , onde "M" designa o elemento de liga formador de carboneto, que pode substituir o Fe da cementita.

Alguns aços ferramenta, como os aços rápidos e os aços para trabalho a frio alto C - alto Cr, a partir de $500^{\circ}C$, apresentam a referida quarta etapa do revenido (endurecimento secundário), que em termos de propriedades, retarda a queda das propriedades mecânicas, promovendo ainda um incremento nos valores de dureza [24,28].

De uma maneira geral, no caso dos aços ferramenta, o aquecimento gerado pelo tratamento de revenido, promove uma diminuição no supersaturamento do carbono presente na estrutura martensítica. Na verdade, as temperaturas elevadas de revenido aplicadas para esta classe de aços, permitem a difusão de átomos de elementos de liga substitucionais, precipitando carbonetos. Embora a martensita seja descrita nos aços ferramenta como importante matriz, responsável pela manutenção dos carbonetos na estrutura, deve-se ressaltar que a mesma apresenta importante papel quando se constitui em fonte de C para precipitação de carbonetos, responsáveis por exemplo, pelo endurecimento secundário.

2.4.4 Carbonetos nos aços ferramenta

Os carbonetos podem ser considerados como os mais importantes constituintes que influenciam as propriedades de um aço ferramenta.

De fato, tais aços são produzidos a partir de um projeto de liga que envolve a presença de elementos de transição, denominados formadores de carbonetos como Cr, Mo, W e V. Tais elementos visam promover uma grande fração volumétrica de carbonetos gerando alta dureza e elevada resistência ao desgaste. Por outro lado, a complexidade observada nestas microestruturas leva esta classe de aço a apresentar baixos valores de ductilidade e tenacidade, além de difícil usinabilidade. Durante a própria solidificação, os aços ferramenta começam a apresentar carbonetos que continuam a ser formados durante o processamento a quente do mesmo e posteriores tratamentos térmicos como austenitização, têmpera e revenido.

A tabela 11 apresenta uma lista e as características dos carbonetos que podem estar presentes nos aços ferramenta. A letra "M" presente na designação dos carbonetos, representa um metal que pode ocupar um espaço no reticulado da estrutura cristalina do carboneto.

Tabela 11 - Principais carbonetos nos aços ferramenta [4,24,39].

TIPO	RETICULADO	DUREZA (HV)	CARACTERÍSTICAS
M₃C	Ortorrômbico	900	Derivado da cementita; "M" pode representar Mn, Cr e menos freqüente W, Mo, V.
M₂₃C₆	CFC	1300	Também presente com alta incidência nos aços ferramenta alto Cr. O Cr pode ser substituído por W ou Mo.
M₇C₃	Hexagonal	1600	Muito presente em aços ferramenta alto Cr. Resistente à dissolução em altas temperaturas
M₆C	CFC	1700	Carboneto onde "M" tipicamente é W ou Mo. Pode conter moderados teores de Cr, V e Co.
M₂C	Hexagonal	2200	Carboneto rico em W ou Mo, típico de revenido, dissolvendo também consideráveis teores de Cr.
MC	CFC	3000	Carboneto rico em V. Extremamente estável e resistente ao desgaste.

Pode-se inferir pela tabela 11 que os carbonetos são partículas de elevada dureza, levando-se em conta que uma matriz temperada em um aço ferramenta, apresenta valor médio de 800 HV.

Os carbonetos originados na fase líquida do aço ferramenta são denominados carbonetos primários. Na verdade tais carbonetos são precipitados durante a solidificação a partir de carbonetos em rede, situados nos contornos de grãos austeníticos. De uma forma geral, associa-se o formato de um carboneto primário à sua morfologia. Brandis, Haberling e Weigand [14] mostram que os carbonetos primários com formato de “espinha de peixe” são associados aos tipos M_6C , enquanto os tipos M_2C são ligados ao formato de bastonetes e os tipos MC à forma globular. A distinção entre os carbonetos se torna difícil após submeter os aços ferramenta à deformação plástica (como laminação e forjamento), a qual será responsável pelo rompimento do carboneto, impossibilitando seu reconhecimento.

Além dos carbonetos primários, uma série de outros precipitados se formam nos aços ferramenta, carbonetos estes classificados como secundários. Por sua vez, os carbonetos secundários se subdividem em carbonetos advindos do recozimento e aqueles oriundos durante o revenido, tendo estes últimos grande interesse nos estudos relacionados a aços ferramenta.

Os carbonetos secundários precipitados no revenido são relacionados aos contornos de grão. A quantidade deste tipo de carboneto que precipita a partir da austenita durante o resfriamento é muito baixa. Os mesmos podem ser observados como uma fina camada sobre os contornos de grão após a têmpera, a qual auxilia na medição do tamanho de grão da austenita, antes do resfriamento [39].

Sabe-se que na condição apenas temperado, os aços ferramenta alta liga apresentam metade de seus elementos de liga em solução sólida na matriz martensítica. Após o tratamento do revenido, apenas baixas porcentagens destes elementos permanecem na matriz. Esta diferença se dá devido às precipitações ocorridas no revenido. Como observado no item 2.4.3, as primeiras precipitações de carbonetos ligados só ocorrem na chamada quarta etapa do revenido ou endurecimento secundário. Tais carbonetos se situam tanto nos contornos de grão como nos espaçamentos presentes na estrutura martensítica. Esta etapa

pode ser considerada essencial para algumas aplicações dos aços ferramenta que devem apresentar resistência ao revenido.

Segundo Roberts e Krauss [4], aparecem em ordem decrescente quanto a efetividade no retardo da queda das propriedades mecânicas os elementos V, Mo, W, Cr, Si e praticamente nenhum efeito para Ni e Mn. Nesta quarta etapa do revenido há formação de carbonetos do tipo M_xC_y , os quais são mais estáveis do que a cementita e não precipitam em temperaturas de 450 a 500°C, para tempos normais de revenido. Estes carbonetos são mais estáveis devido à baixa difusividade dos elementos de liga a esta faixa de temperatura [40,45,46]. Acima da temperatura de 500°C a difusividade dos elementos de liga aumenta e permite a formação de carbonetos mais estáveis, numa seqüência normal de reações, mostrada na tabela 12:

Tabela 12 - Seqüência de reações dos carbonetos em um aço ferramenta.

Carboneto	Estrutura
ϵ	Hexagonal
M_3C	Ortorrômica
M_2C	Hexagonal
M_6C	C.F.C.

Uma vez que os aços ferramenta alta liga como os aços para trabalho a frio alto C – alto Cr possibilitam o endurecimento secundário, o revenido de tais ligas ocorre em temperaturas de até 570°C.

Sabe-se que na quarta etapa de revenido, formam-se carbonetos coerentes, finamente dispersos na matriz [44,45]. No endurecimento por precipitação coerente o reticulado cristalino da matriz e o precipitado apresentam um certo grau de coerência, sendo o endurecimento devido às tensões elásticas, advindas do desajuste entre os parâmetros do reticulado do precipitado e da matriz.

Segundo Porter, o carboneto ϵ não se transforma diretamente em Fe_3C por decomposição mas, dissolve-se na matriz, para posterior formação de Fe_3C . No que se refere à transformação da cementita em carbonetos ligados, dois mecanismos se apresentam [45]:

- *transformação "in situ"* - os carbonetos nucleiam na interface martensita/cementita e crescem até o desaparecimento da cementita.

- *nucleação e crescimento* - os carbonetos ligados nucleiam heterogeneamente nas discordâncias da martensita, nos contornos das ripas (contornos de baixo ângulo) e nos contornos de grãos da austenita anterior à têmpera. Os carbonetos crescem às custas da dissolução da cementita.

É possível a simultaneidade de ambos os mecanismos, dependendo da composição do aço, uma vez que a presença de elevado teor de elementos de liga possibilita importantes transformações de cementita em carbonetos.

A tabela 13 apresenta a temperatura de formação dos carbonetos em aços ferramenta e a sua respectiva morfologia durante o revenido.

Tabela 13 - Temperatura de formação dos carbonetos durante o revenido [45].

CARBONETO	MORFOLOGIA	TEMPERATURA DE FORMAÇÃO (°C)
ε ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$)	Ripa	100
Cementita / M_3C	Ripa	250
$\text{VC} - \text{V}_4\text{C}_3$	Placa	550
Mo_2C	-	550
W_2C	Agulhas	600
Cr_7C_3	Esfera	500
Cr_{23}C_6	Placa	-
M_6C	-	700

Observa-se pela tabela 13 que a precipitação de carbonetos contendo elementos de liga, apenas se inicia para faixas de temperatura acima de 500°C. Para temperaturas abaixo desta última, os elementos de liga substitucionais não apresentam mobilidade suficiente para precipitar carbonetos. Mesmo assim, os poucos precipitados que se formam tendem a apresentar tamanho reduzido devido às pequenas distâncias percorridas pelos elementos de liga.

A temperaturas superiores a 500°C os elementos de liga substitucionais se difundem em médias distâncias e tendem a formar carbonetos mais complexos, fator primordial para o fenômeno do pico de dureza apresentado por aços ferramenta alta liga, durante o endurecimento secundário.

No caso específico dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C-alto Cr, a seqüência de formação de carbonetos durante o revenido é dada por M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

2.4.5 Produção dos aços ferramenta alta liga

As complexas faixas de composição química dos aços ferramenta objetivam estruturas que possam garantir alta dureza e elevada resistência ao desgaste, como no caso dos aços para trabalho a frio da série D da classificação AISI.

Rotas convencionais da Metalurgia continuam sendo o principal meio de obtenção dos aços ferramenta. A fusão através de forno elétrico a arco (EAF – Electric Arc Furnace) seguido de operações de refino em AOD (Argon Oxygen Decarburization), VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) e forno-panela (ladle furnace), constituem os principais processos de aciaria empregados para a obtenção dos aços ferramenta. Ainda no estado líquido, o aço atinge a composição química desejada, sendo em seguida transferido a uma panela a qual é levada à secção de lingotamento. Devido à referida complexidade da composição dos aços ferramenta o grande volume de lingotamento realizado, ocorre por via convencional, apesar dos recentes avanços das tecnologias empregadas em sistemas de lingotamento contínuo como o surgimento dos agitadores eletromagnéticos [4].

Durante a solidificação dos aços ferramenta, uma grande quantidade de soluto presente como elemento de liga é mais solúvel no estado líquido que no sólido. Tal fato gera um fenômeno conhecido por segregação de soluto no fundido. Assim, como o líquido se torna progressivamente mais rico em soluto, quando mais progride a solidificação, a última região a se solidificar será a de maior concentração de elementos de liga. Como conseqüência, obtem-se uma estrutura com composição química e propriedades físicas variando ao longo de um mesmo lingote. Tal estrutura, no caso dos aços ferramenta, tem como principais características, carbonetos grosseiros, mal distribuídos, ou seja, regiões apresentando pouca incidência de carbonetos e outras com carbonetos em

excesso. Esta microestrutura, também conhecida como “bandeada”, resulta em um aço ferramenta extremamente frágil e com regiões propensas a desgaste prematuro.

Em geral, aços ferramenta apresentam baixa tenacidade ou reduzida resistência à fratura, independente do ensaio realizado. O projeto de liga, a estrutura, a dureza e a resistência ao desgaste são potencializados em detrimento da tenacidade. Tal fato é ratificado quando se submete um aço ferramenta alta liga a um ensaio de impacto, o qual tende a apresentar baixos valores de energia absorvida na condição estrutural de aplicação dos mesmos, isto é, temperado e revenido. Tais aços, justamente devido aos baixos valores de energia absorvida, normalmente são submetidos a ensaio de impacto sem entalhe, uma vez que as convencionais amostras entalhadas, atuam com concentradores de tensão, reduzindo ainda mais a tenacidade destes aços, inviabilizando a leitura de escala referente a energia absorvida [4].

A análise de fratura, quando realizada nos aços ferramenta alta liga, mostram mecanismos complexos conforme mostra a figura 16, a qual apresenta a superfície fraturada em ensaio de impacto, de um aço 1%C-4%Cr-2%V-18%W, na condição temperado e revenido apresentando dureza 64 HRC [3].

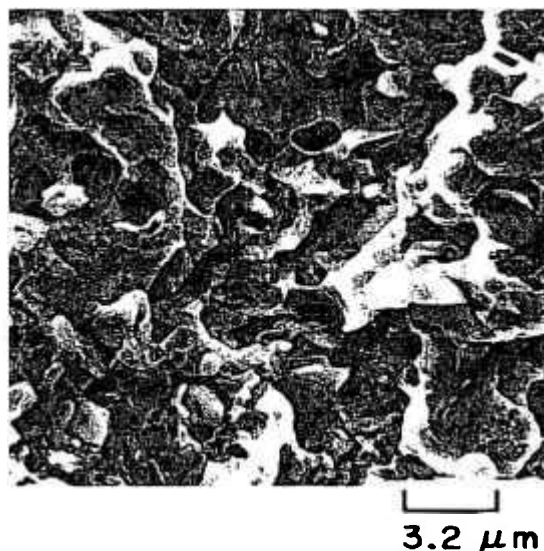


Figura 16 - Superfície fraturada de um aço 1%C-4%Cr-2%V-18%W, na condição temperado e revenido [3].

Observa-se pela figura 16 que os aços com composição química complexa, ou seja, compostos por grande fração volumétrica de partículas frágeis, tendem a apresentar um mecanismo de fratura também complexo, composto de quasi-clivagem e precipitados de dimensões variadas. Sabe-se que na martensita revenida, quando a fratura apresenta caráter transgranular, o mecanismo de fratura é o quasi-clivagem [3].

Tal fato parece ter relação direta com o tipo de estrutura, a qual por sua vez, advém do processo de fabricação do aço ferramenta. A heterogeneidade da estrutura é ainda mais acentuada para aços ferramenta para trabalho a frio alto C, alto Cr. A figura 17 mostra um aspecto típico de estrutura heterogênea em aço ferramenta para trabalho a frio AISI D7, na condição temperado e revenido, fabricado por rotas convencionais da Metalurgia [18].

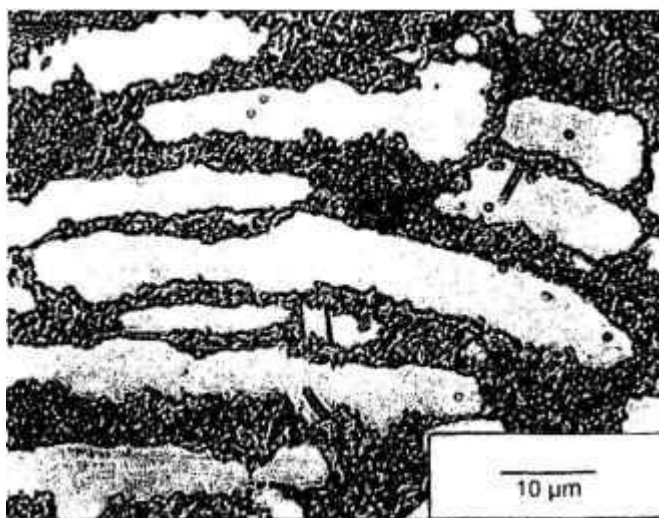


Figura 17 – Estrutura do aço ferramenta AISI D7, na condição temperado e revenido, produzido por Metalurgia Convencional [18].

O aço AISI D7, classificado como aço ferramenta para trabalho a frio, apresenta composição química complexa (2,35%C-12%Cr-4%V-1%Mo), por sinal, semelhante àquela apresentada pelo aço sinterizado, aplicado no presente estudo. Observa-se pela figura 17, a heterogeneidade da estrutura, apresentando carbonetos de até 100 μm de comprimento. Taxas de redução elevadas nos processos de conformação à quente, como a laminação, são necessárias para se obter uma estrutura pouco mais fina e homogênea [4]. Na realidade, os fenômenos de segregação e suas conseqüentes propriedades, constituem problemas para a

produção de aços já concebidos e principalmente limitações em novos projetos de liga. Assim, devido à intrínseca fragilidade e anisotropia observadas na microestrutura da liga AISI D7 (figura 17), a mesma apresenta aparente descontinuidade de produção [47].

No caso dos aços ferramenta para trabalho a frio, os quais são aplicados em condições críticas de solicitações tribológicas e mecânicas, uma combinação de resistência ao desgaste e tenacidade, tornou-se fator preponderante para as aplicações modernas. Embora os tradicionais aços desta classe como o AISI A2, D2 e D6, provenientes de lingotamento convencional, mantenham importante participação no mercado tradicional, as novas exigências quanto a desempenho e produtividade, levaram os fabricantes a desenvolverem aços ferramenta com elevados teores de C, Cr, Mo e principalmente V, ligas estas que estariam inviabilizadas de serem produzidas por rotas convencionais da Metalurgia.

O surgimento de novos processos de obtenção dos aços ferramenta, iniciando há aproximadamente, duas décadas de forma efetiva, apesar das limitações, promoveram um intenso esforço no sentido de se projetar novas ligas, ou mesmo, reintroduzir no mercado, ligas com decréscimo de consumo.

Dentre todos os desenvolvimentos que atingiram diretamente os aços ferramenta, o surgimento da Metalurgia do Pó é considerado o mais significativo de todos [4,5].

Embora se saiba que os primeiros estudos relacionando M/P com aços ferramenta datam do início dos anos setenta, mais recentemente observa-se o crescimento das ligas sinterizadas no mercado dos aços ferramenta [4,48].

2.4.6 Metalurgia do Pó para os aços ferramenta

Uma vez que os aços ferramenta alta liga tendem a apresentar uma microestrutura heterogênea, as técnicas e processos da Metalurgia do Pó são aplicados à referida família dos aços. De fato, a M/P é considerada o mais significativo, dos recentes desenvolvimentos ligados à produção de aços ferramenta [4,5,49]. Tal fato se deve primeiramente à obtenção de uma estrutura homogênea com carbonetos esferoidizados e de tamanho reduzido, caracterizada pela isotropia. Outro ponto fundamental está na possibilidade de obtenção de ligas com composição de extrema complexidade, difíceis ou até mesmo inviáveis de serem produzidas pelas rotas convencionais da Metalurgia [50].

Os aços ferramenta para o trabalho a frio, assim como os aços rápidos, desenvolveram-se de forma importante com a definitiva implantação da Metalurgia do Pó. Embora os aços para o trabalho a frio alto C – alto Cr sejam produzidos há cerca de um século, os mesmos ainda apresentam dificuldades e limitações provenientes dos processos de lingotamento presentes na Metalurgia convencional como mencionado no item 2.4.3.

Nos dias atuais, os aços ferramenta produzidos a partir da M/P, encontram-se disponíveis em barras, lingotes, perfis e na vantajosa modalidade “near net shape” (próximo ao tamanho final) [51].

A principal e mais aplicada rota para obtenção dos aços ferramenta pela Metalurgia do Pó é dada pela junção de dois processos. Primeiramente, o processo GAP (Gás Atomization Process) é responsável pela atomização do metal, dando origem ao pó. O segundo processo denominado HIP (Hot Isostatic Pressing) tem a função de compactar o pó em altas temperaturas e elevadíssimas pressões [4,49].

Outra forma de se obter o pó de ligas classificadas como aços ferramenta é o processo WAP (Water Atomization Process) que difere do GAP por se utilizar de água durante a atomização da liga, o que produz partículas angulares com altos teores de oxigênio, nem sempre desejáveis.

A obtenção de ligas complexas através da Metalurgia do Pó também se inicia com a liga no estado líquido. No caso do processo GAP, ao invés de ser vazada em lingoteiras ou em moldes de lingotamento contínuo, a mesma é

despejada através de um reduzido bocal por onde um gás, a elevadas pressões, é lançado contra o fluxo líquido, transformando este em reduzidas gotas. Cada pequena gota se transforma num mini-lingote que se solidifica durante a queda até o fundo do reator.

A figura 18 apresenta um esquema do processo de atomização a gás (GAP) [4].

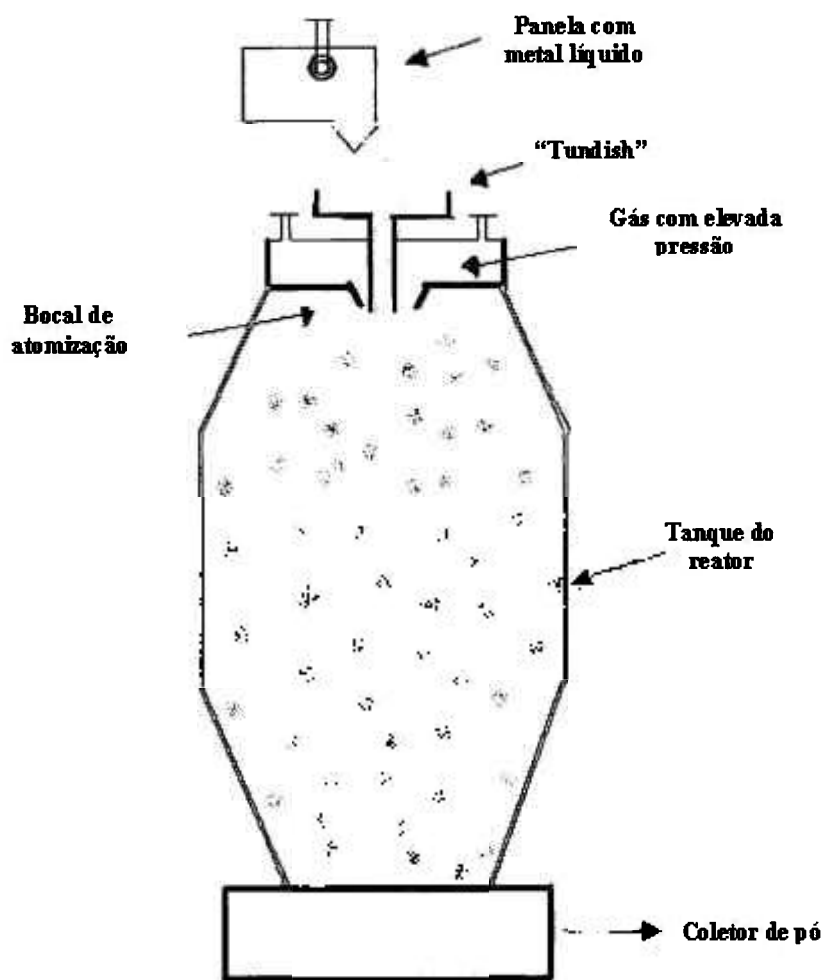


Figura 18 - Esquema do processo de atomização a gás (GAP) [4].

O gás usualmente aplicado no processo GAP é rico em nitrogênio que além de apresentar menor custo em relação a gases inertes como o argônio e o hélio, diminui riscos de porosidade durante a etapa de compactação [52].

Se por um lado a atomização a gás traz vantagens nos aspectos de baixa oxidação das partículas e no formato mais esférico em relação a atomização a água, no que se refere ao processo de compactação e sinterização do pó, as partículas provenientes do processo GAP, necessitam ser submetidas a uma operação de encapsulamento, anterior a densificação pelo processo HIP, justamente por apresentar menor poder de compactação, resultado de seu formato esférico.

O processo HIP é responsável por 85% da produção mundial de aços ferramenta sinterizados [48]. Consiste na compactação do pó obtido, submetendo o mesmo a temperaturas da ordem de 1100°C e pressões de cerca de 100 MPa. Tais condições são suficientes para promover uma consolidação e uma total densificação da peça [53].

Uma importante característica do processo HIP está no fato das reações de precipitação de carbonetos, por exemplo, ocorrerem no estado sólido, apresentando assim, cinética diferenciada com relação a solidificação dendrítica [54].

A figura 19 traz um típico fluxo de obtenção dos aços ferramenta por Metalurgia do Pó, processos GAP/HIP [55].

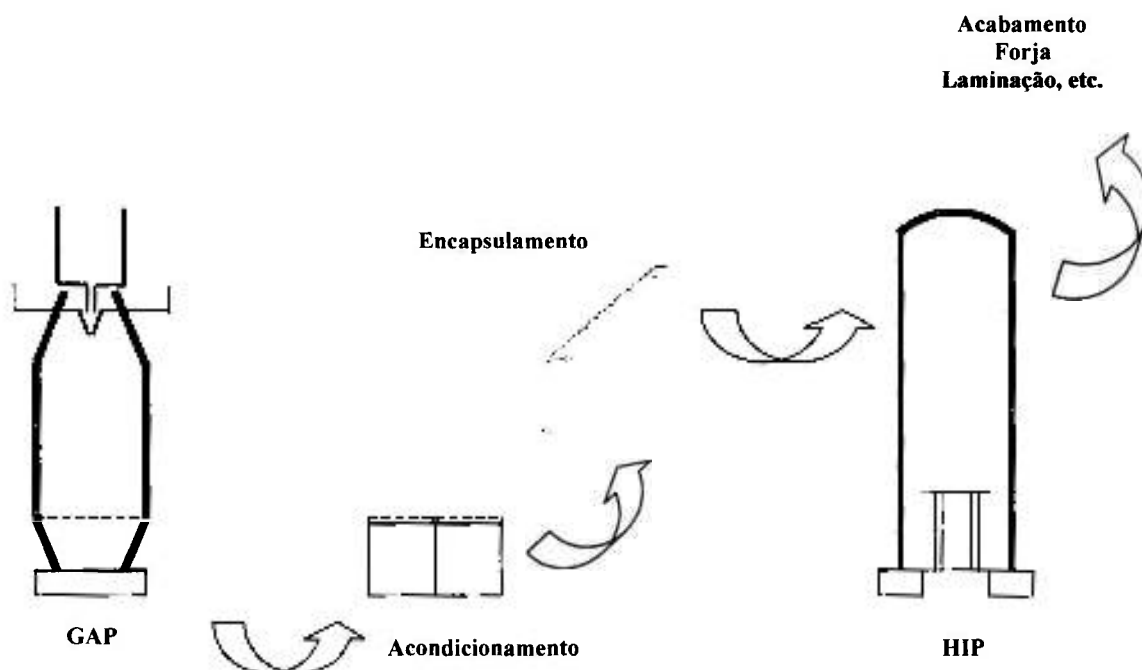


Figura 19 - Esquema do fluxo típico de um aço ferramenta produzido por GAP/HIP [55].

No que se refere aos aços ferramenta para trabalho a frio, um rápido desenvolvimento de ligas ocorreu após a viabilização dos processos ligados a M/P, principalmente os aços alto Cr - alto V, projetados para apresentarem elevada dureza e resistência ao desgaste. A tabela 14 apresenta alguns dos principais aços ferramenta para trabalho a frio, produzidos por M/P.

Tabela 14 - Alguns dos principais aços para trabalho a frio sinterizados [9,23,56-58].

Fabricante	Nome ("trade mark")	Composição Química (% peso)			
		C	Cr	Mo	V
Böhler	K 190	2,3	12,5	1,1	4,0
Crucible	CPM 10V	2,45	5,25	1,3	9,75
Uddeholm	Vanadis 4	1,50	8,0	1,5	4,0
Söderfors	ASP 23	1,3	4,2	5,0	3,1

Observa-se pela tabela 14 que a M/P proporcionou o surgimento de ligas com elevados teores de carbono e elementos formadores de carbonetos, ligas estas inviáveis de produção por Metalurgia Convencional.

A figura 20 mostra uma comparação entre microestruturas resultantes da Metalurgia Convencional **(a)** e da Metalurgia do Pó **(b)**, para um mesmo aço ferramenta temperado [56].

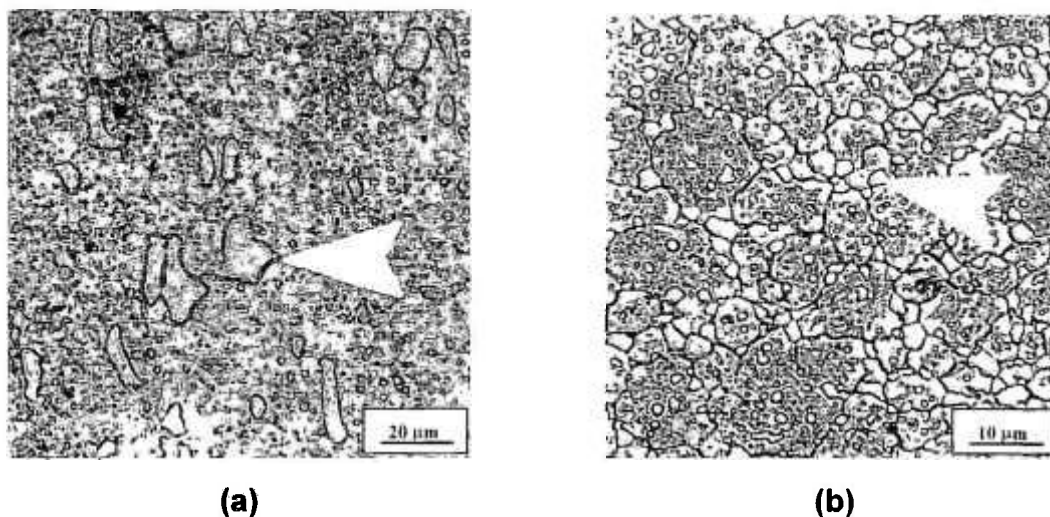


Figura 20 - Microestrutura do aço ferramenta AISI T15 estado temperado advindo da **(a)** Metalurgia Convencional (seta indica carboneto grosseiro) **(b)** Metalurgia do Pó (seta indica carboneto fino) [56].

Observa-se pela figura 20 que o aço produzido a partir das técnicas e processo da Metalurgia do Pó **(b)** não apresenta uma microestrutura caracterizada por estrias ou bandeamento, mostrando tamanho, distribuição e morfologia homogênea dos carbonetos. Tais características são responsáveis pelo incremento da resistência ao desgaste, à capacidade de corte, a tenacidade, além de reduzir distorções típicas durante os tratamentos térmicos [59-62].

A aplicação de aços ferramenta alta liga produzidos a partir da Metalurgia do Pó, além de reduzir custos relativos à falhas prematuras de ferramentas, possibilitando maior confiabilidade em segmentos técnicos onde resistência ao desgaste, fadiga e estabilidade dimensional são fundamentais, como no caso da indústria aeroespacial [63].

2.5 Aço ferramenta para trabalho a frio 2,3%C – 12,5%Cr – 1,1%Mo – 4%V

Uma série de aços ferramenta para alto desempenho, fabricados por solidificação rápida, típica dos processos da Metalurgia do Pó, foram desenvolvidos para diferentes aplicações. Dentre estas ligas, o aço sinterizado 2,3%C–12,5%Cr–1,1%Mo – 4%V, classificado como aço ferramenta para trabalho a frio, foi desenvolvido pela siderúrgica de origem austríaca Böhler Edelstahl GmbH. Com consumo crescente no mercado mundial, a referida liga é denominada K190 PM, uma “trade mark” Böhler.

Tal liga apresenta similaridade de composição química com o aço AISI D7, sendo atualmente aplicado em situações típicas de utilização de ligas convencionais como o próprio AISI D7, o AISI D6 e o AISI D2 [23].

Na realidade, na última década, as exigências de desempenho impostas para as ferramentas de trabalho a frio, tornaram-se ainda maior. Tal fato se deve ao desenvolvimento de materiais metálicos, cada vez mais abrasivos e difíceis de se processar [64].

As exigências mencionadas culminaram com a necessidade de se investir em projetos de liga que apresentassem altos teores de elementos formadores de carboneto, especialmente o V e o Cr. Os carbonetos ditos primários, no caso dos aços ferramenta para trabalho a frio sinterizados, aparecem predominantemente na forma de MC ou uma combinação MC e M_7C_3 [64]. Vale ressaltar que tais carbonetos primários apresentam elevada dureza conforme se pode inferir pela tabela 11 apresentada no item 2.4.4.

A figura 21 mostra a estrutura típica de um aço ferramenta para trabalho a frio alto C – alto Cr ligado ao V, no estado temperado, com a referida predominância de carbonetos primários MC e M_7C_3 [64].

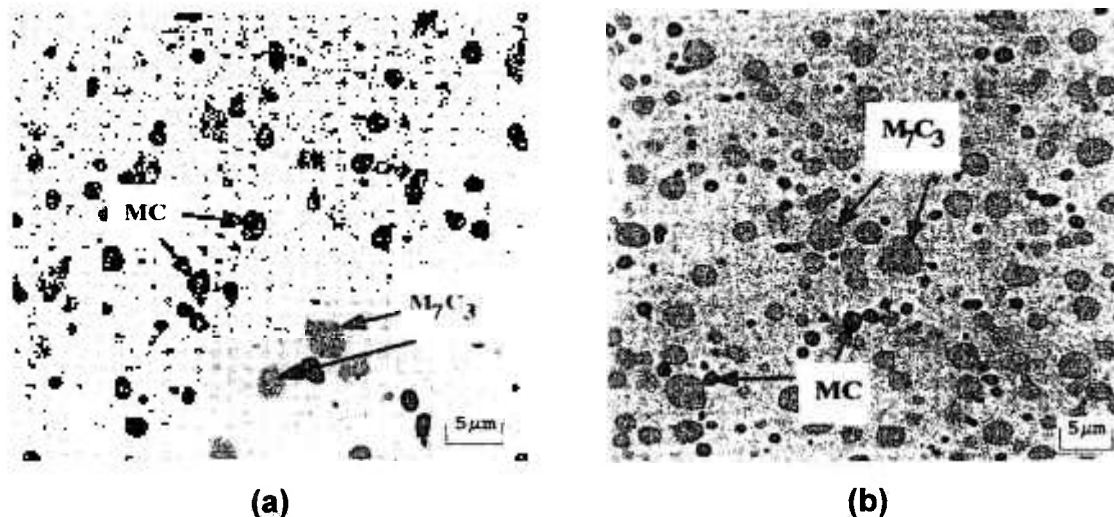


Figura 21 - Microestruturas de aços ferramenta sinterizados no estado temperado, apresentando predominância de carbonetos primários MC e M_7C_3 . A partir de MEV/EDS [64].

(a) 1,5%C-8%Cr-1,5%Mo-4%V (Vanadis 4 PM)

(b) 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V (K190 PM).

O aço ferramenta K190 PM, apresenta importante fração volumétrica de carbonetos primários como mostra a figura 20 (b), devido ao elevado teor de C e elementos de liga como o Cr e V.

Outro fator importante se refere ao endurecimento secundário observado para esta liga, conforme se pode inferir pela curva de revenido sugerida pelo fabricante, para a liga em questão [22].

Curva de revenido para o K190 PM

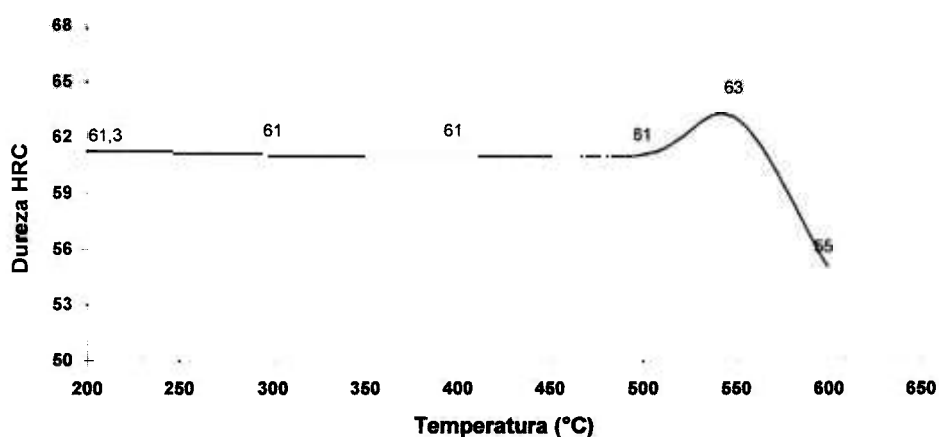


Figura 22 - Curva de revenido sugerida para o aço K190 PM [22].

Assim como os aços rápidos, os aços ferramenta para trabalho a frio, como o K190 PM, apresentam a chamada quarta etapa do revenido, caracterizada pela estabilidade dos carbonetos ricos em cromo de estequiometria M_7C_3 [4].

A tabela 15 apresenta algumas características técnicas da liga K190 PM [5,22,64] :

Tabela 15 - Características técnicas da liga K190 PM [5,22,64].

Composição Química Nominal (% em peso)						Similaridades	Recozimento	Têmpera (°C)	Resfriamento
C	Si	Mn	Cr	Mo	V	DIN 1.2380 X 220CrMoV134	800 - 850°C (260 HB máx)	1050 - 1150°C (62/ 67 HRC)	Óleo ou Banho de sal
2,3	0,4	0,4	12,5	1,1	4,0				

O aço K190 PM apresenta crescente aplicação em substituição aos aços AISI D2 e AISI D6, fabricados por Metalurgia convencional, principalmente nos mercados da Europa e América do Norte. Embora aços desta classe apresentem altos valores de dureza, devido aos altos teores de C, Cr e V, processos de endurecimento superficial como a nitretação, o qual vem ganhando importante destaque na última década, tendem a potencializar ainda mais as propriedades ligadas à resistência ao desgaste.

Apesar do grande número de estudos se referindo às propriedades tribológicas destes modernos aços sinterizados, observa-se uma lacuna no que se refere ao estudo da aplicação de processos usuais de nitretação nestes materiais e principalmente com relação ao efeito das camadas nitretadas sobre o comportamento mecânico dos mesmos. É importante ressaltar que apesar das propriedades ligadas à resistência ao desgaste serem de interesse primordial nos aços ferramenta, as respostas às solicitações mecânicas apresentam importância uma vez que falhas prematuras devido a esforços estáticos ou dinâmicos, inviabilizam a aplicação de uma ferramenta com elevada resistência ao desgaste.

3 NITRETAÇÃO

3.1 Definição e características

Dentre os tratamentos superficiais que tem sido utilizados para elevar a performance em serviços de produtos manufaturados e de ferramentas, a nitretação é um dos processos que merece destaque.

Tal tratamento termoquímico é responsável pela formação de uma camada através da difusão do nitrogênio da superfície para o interior da peça, conferindo aos aços uma alteração das propriedades superficiais, como resistência ao desgaste e alta dureza, fundamentais para ferramentas em uso. A difusão é um fenômeno termicamente ativado, levando-se em conta a energia de ativação necessária para a movimentação de uma espécie atômica, dentro de um reticulado.

Apesar de bastante antigo, o processo de nitretação vem recebendo atenção crescente nos dias atuais, em função das vantagens que apresenta quando comparado a outros processos de modificação da superfície. Uma das razões está relacionada com o fato da nitretação produzir camadas contínuas com a matriz, gerando uma aderência superior, fator este fundamental em aplicações de alta sollicitação mecânica e tribológica [18,26,27]. Outro ponto fundamental está relacionado às baixas temperaturas aplicadas nos processos de nitretação, normalmente na faixa entre 500 e 590°C, fato este que, além das vantagens econômicas, se traduz em estabilidade dimensional das peças após tratamento de nitretação.

Do ponto de vista termoquímico a nitretação é um tratamento que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, geralmente no campo de estabilidade da ferrita, em temperaturas normalmente na faixa de 500 a 590°C [28]. A difusão do nitrogênio, combinando-se com o Fe, C e outros elementos de liga, forma microconstituintes que modificam as propriedades físicas e mecânicas das superfícies das peças como dureza e resistência ao atrito [65].

O desenvolvimento inicial da nitretação ocorreu no final do século XIX, quando o pesquisador Fremy constatou o efeito endurecedor do nitrogênio no

ferro e aços. Com pesquisas realizadas, a partir da década de 20, foi possível reduzir a fragilização da camada exterior com a redução das temperaturas de tratamento e assim, tornar o processo aplicável em escala industrial [29,66,67].

Os processos de nitretação mais empregados no mundo tecnológico são a nitretação a gás, nitretação a banho de sal (nitretação líquida) e a nitretação por plasma.

Os processos de nitretação, historicamente são aplicados em diversas ferramentas e componentes como matrizes para forjamento a quente e a frio, ferramentas para trabalho a frio, ferramentas de corte, molas e engrenagens [65,68-70].

Mais modernamente, a nitretação vem sendo utilizada no processamento de componentes que agregam alta tecnologia como anéis de pistão [71] e válvulas de motores [72]. Este processo vem substituindo entre outros, tratamentos de cementação, os quais são aplicados em faixas de temperatura superiores, da ordem de 900°C, que além de ocorrerem próxima ao campo austenítico, possibilitando transformação de fases, representam maior custo operacional.

A nitretação, geralmente é uma das últimas etapas de fabricação de uma peça, conferindo aos aços propriedades, tais como [73,74]:

- Elevada dureza superficial.
- Redução do coeficiente do atrito seco.
- Resistência à corrosão.
- Elevada resistência à fadiga de alto ciclo.
- Estabilidade dimensional.

Na realidade, a camada nitretada obtida, pode ser subdividida em duas outras camadas, denominadas camada branca (também chamada de camada de compostos) e camada de difusão. A figura 23 apresenta aspecto típico de uma camada nitretada em aço ferramenta AISI M2.

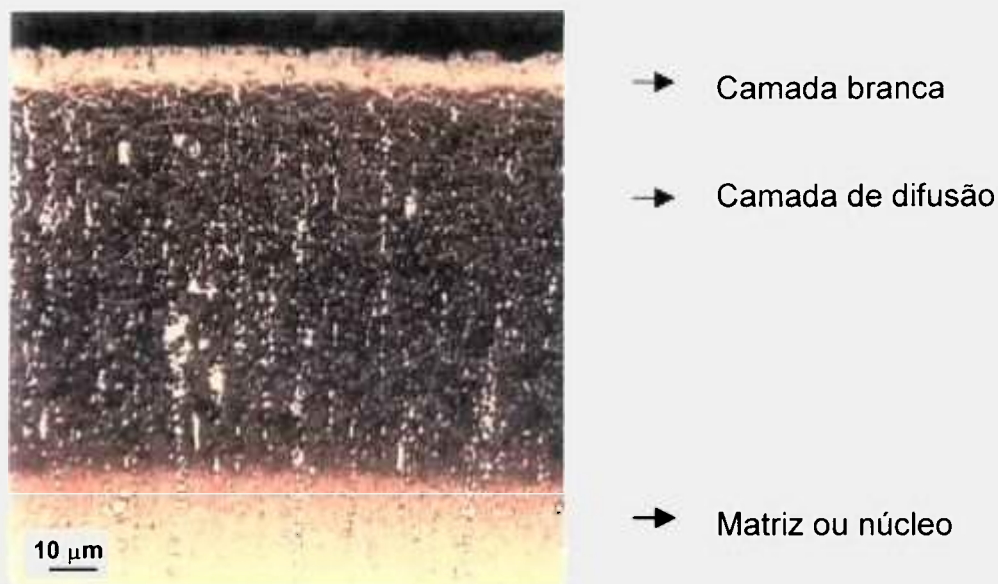


Figura 23 - Aspecto típico da camada formada no aço rápido AISI M2 nitretado a gás, na condição temperado e revenido. Ataque Nital 2% [75].

Conforme se pode observar pela figura 23, a camada branca é a mais externa, sendo assim denominada por não ser revelada por ataque convencional de Nital (2 a 4% de ácido nítrico diluído em álcool etílico), apresentando aparência branca quando a amostra é levada ao microscópio óptico,

A espessura, ou mesmo a presença da camada branca pode ser controlada por alguns processos de nitretação, dependendo das propriedades específicas objetivadas. A camada branca esta associada a propriedades como resistência à corrosão e ao engripamento, este último devido ao baixo coeficiente de atrito. Tal camada é formada por fina e densa precipitação de carbonitretos e nitretos, apresentando espessura máxima entre 20 e 30 μm, dependendo do processo.

A camada de difusão é usualmente composta de nitretos, carbonetos e nitrogênio em solução sólida na matriz ferrosa, sendo associada a resistência a fadiga e propriedades ligadas a resistência ao desgaste e seus respectivos fenômenos, sendo sempre mais espessa que a camada branca.

Antes de um estudo detalhado das camadas que compõe a região nitretada, o entendimento dos diagramas de equilíbrio Fe-N e Fe-N-C é de importância vital para que se entendam as possíveis alterações que venham

ocorrer na superfície das peças a serem nitretadas. O diagrama de equilíbrio Fe-N é mostrado na figura 24 [2,76].

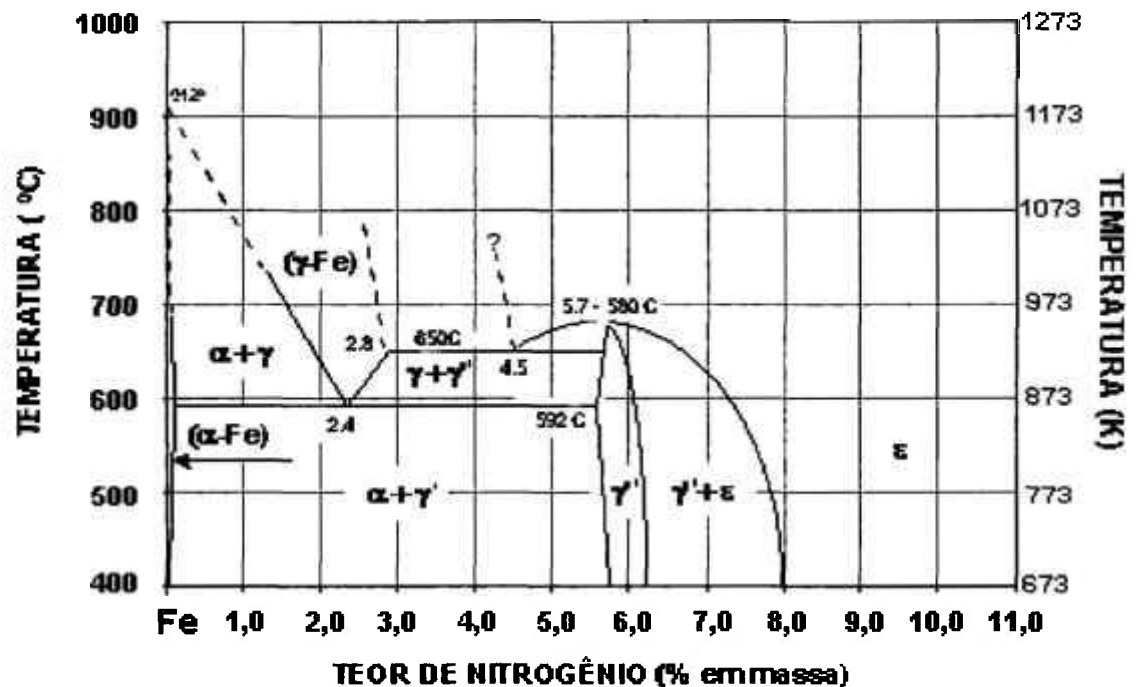


Figura 24 - Diagrama de equilíbrio Fe-N [2,76].

Pela análise do diagrama de equilíbrio Fe-N, nota-se que, na faixa entre 500 e 570°C, usuais nos processos de nitretação, a máxima solubilidade do nitrogênio em estado sólido na ferrita é inferior a 0,1%. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor, inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados nitretos. As principais fases estáveis do ponto de vista termodinâmico, representados no diagrama da figura 24 são:

- Fase α :** Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro α (CCC) com um limite máximo de solubilidade próxima de 0,1%.
- Fase γ :** Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro γ (CFC), apresentando estrutura cúbica de face centrada. É estável acima de 590°C, podendo conter até um máximo de cerca de 3% de nitrogênio.
- Fase γ' :** Constituída de Fe_4N (composto não estequiométrico, composição teórica de 5,9% de nitrogênio) apresenta reticulado cúbico de face centrada,

estável até 690°C. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1% ocorre a presença simultânea do nitreto ε (Fe_{2-3}N), que dissolve de 11 a 11,5% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500°C.

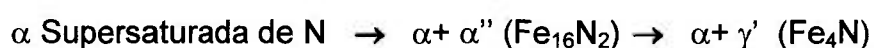
Fase ε : Apresenta estrutura hexagonal compacta e pode conter quantidade de nitrogênio variável. Sua estequiometria é dada por Fe_{2-3}N . No caso da nitretação em aços, a fase ε pode apresentar estequiometria $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})_{1-x}$, onde "x" varia até as composições limites gerando $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})$ e $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$ [77].

As principais características dos nitretos de ferro formados durante a nitretação estão expostas na tabela 16.

Tabela 16 - Características dos nitretos de ferro formados durante a nitretação [78]

FASE	ESTEQUIOMETRIA	NITROGÊNIO (% PESO)	RETICULADO	DIMENSÃO (ANGSTRONS)
α''	Fe_{16}N_2	3,0	Tetragonal	a =5,72 c/a=1,10
γ'	Fe_4N	5,77-5,88	Cúbico de Face Centrada	a=3,795
ε	Fe_{2-3}N	7,5-11	Hexagonal Compacta	a=2,764 c/a=1,599

A formação dos nitretos γ' durante o revenimento da martensita nitrogenada é precedida da formação de um nitreto intermediário metaestável denominado α'' , de estequiometria Fe_{16}N_2 e estrutura tetragonal de faces centradas. [79] Estes nitretos se formam nos planos $\{001\}$ na matriz e apresentam um volume de estrutura cristalina por átomo de metal de 12,9 Å, o que reforça a suspeita de se tratar de um nitreto intermediário para a formação de nitretos γ' , já que estes apresentam um volume de 13 Å, enquanto a matriz ferrítica, um volume de 12 Å. A seqüência de formação de nitretos tipo γ' seria [79]:



Esta seqüência de transformação explica porque durante a nitretação, quando o limite de solubilidade do nitreto γ' é atingido, o nitrogênio continua a se difundir na matriz ferrítica ou martensítica formando primeiramente nitretos com menos nitrogênio em sua estequiometria α'' (Fe_{16}N_2) e que precedem a formação de nitretos γ' com mais nitrogênio e que são estáveis na temperatura de nitretação [79 - 81].

A nitretação acima de 590°C forma camadas duras, mas tão frágeis que sua utilização tem restrita aplicação industrial. Isso se deve a formação do microconstituente eutetóide denominado "braunita" com 2,35% de nitrogênio. A nitretação abaixo de 590°C forma microconstituintes muito finos, dispersos e difíceis de se observar ao microscópio óptico [20].

Como visto na figura 24, caso o teor de nitrogênio exceda 6,1%, observa-se a presença simultânea do nitreto ε e a fase γ' . A fase ε dissolve até cerca de 11% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500°C . Em função do teor de carbono nos aços, os nitretos formados podem conter certa quantidade de carbono sendo portanto, carbonitretos [2]. O nitreto ε , na faixa de 550°C contém, pelo menos, 7,35% de nitrogênio. Este baixo e estreito conteúdo a baixas temperaturas produz estruturas ε e $(\varepsilon + \gamma')$.

Em se tratando da camada branca, é importante ressaltar que os nitretos mais importantes e que basicamente são formados na superfície dos aços carbono nitretados são os nitretos ε e γ' . Dependendo de fatores como a atmosfera e a composição química do aço, a camada branca pode apresentar a fase ε , a fase γ' ou uma mistura de ambas $(\varepsilon + \gamma')$ [65]. Os aços carbono, em geral, tendem a apresentar uma camada branca mista [82].

A figura 25 mostra um aço AISI 1045 nitretado a gás, submetido a ataques metalográficos para revelação de fases presentes nas camadas [83].

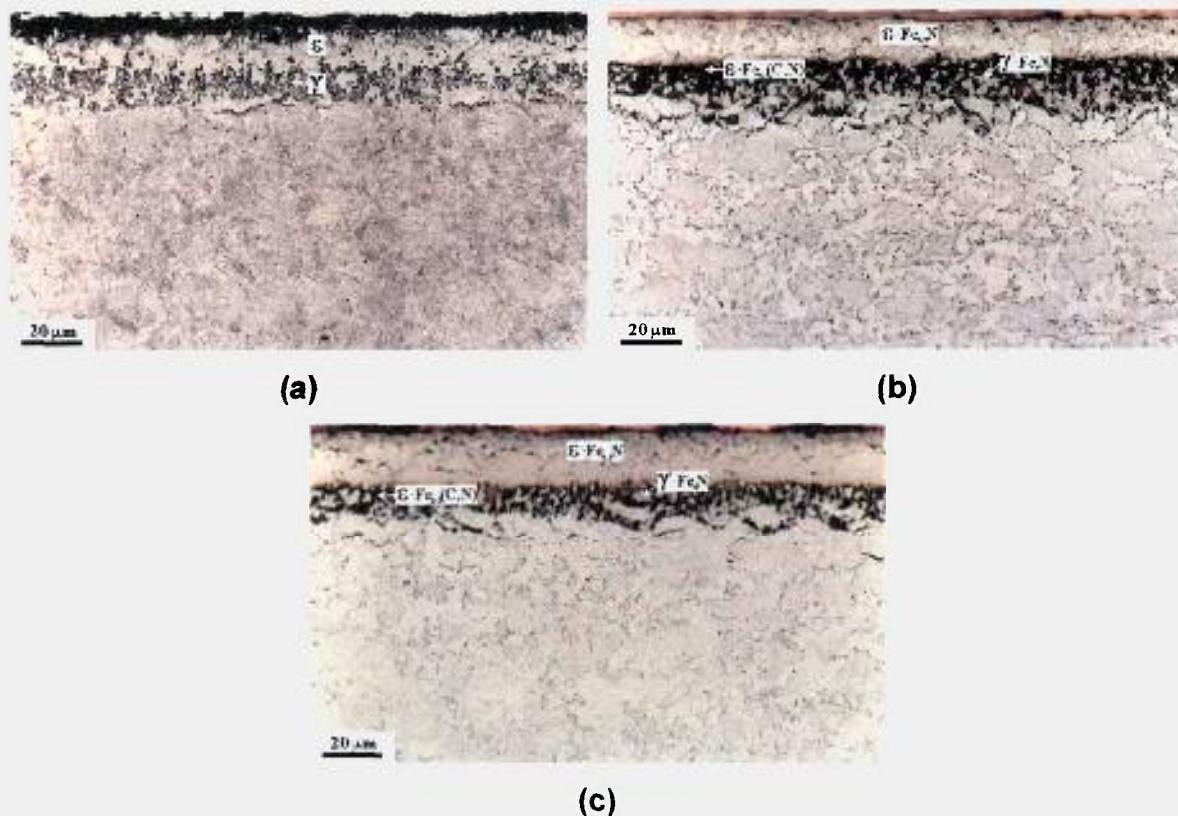


Figura 25 - Aço AISI 1045 nitretado a gás [83].
 (a) Ataque Meyer – Eichholtz.
 (b) Ataque picrato de sódio alcalino.
 (c) Ataque Murakami.

Observa-se analisando a figura 25 (a) e (b) que o aço AISI 1045 quando submetido a ataque específico com reagente Meyer – Eichholtz [figura 25 (a)] bem como utilizando o reagente picrato de sódio alcalino [figura 25 (b)], revela a presença das fases ϵ e γ' .

Enquanto o reagente Meyer – Eichholtz revela a fase γ' nos contornos de grão, apresentando um aspecto cinza escurecido, o reagente picrato de sódio alcalino não ataca fase ϵ presente na camada branca, escurecendo a mesma fase na interface com a camada de difusão. O mesmo reagente pode revelar γ' em virtude do tingimento da fase ϵ rica em C na interface camada nitretada/matriz como se observa na figura 25 (b).

Segundo a literatura, [77,82] a ação de ataque do reagente de Murakami, mostrado na figura 25 (c), permite a sensível distinção entre os nitretos puros e os nitretos contendo carbono (carbonitretos) da camada de compostos de aços nitrocarbonetados, através do tingimento seletivo do último. O que confirmou os resultados obtidos foram métodos de microanálise (EPMA – Electron Probe

Microprobe Analysis) e análise microestrutural por difração de raios X, indicando que a região tingida da camada de compostos era uma fase ϵ rica em carbono [77,82].

Toth estudou o comportamento de ataque de diversos reagentes metalográficos, visando a caracterização e identificação das diferentes fases da camada de compostos de aços-carbono nitretados [83]. Neste trabalho, observou-se que os resultados obtidos pelo ataque do reagente de Murakami e pela solução picrato de sódio alcalino, no aço AISI 1045 nitretado a gás são semelhantes, conforme ilustram as figuras 25 (c) e 25 (b), respectivamente.

A composição e o controle da estrutura presente nas camadas nitretadas, são de relevante importância, uma vez que diferentes propriedades superficiais podem ser alcançadas, possibilitando uma adequação à aplicação, por exemplo, de uma ferramenta [84,85].

A utilização de ataques específicos, tem o objetivo de se estabelecer um meio rápido e simples para se revelar diferentes fases presentes na camada branca e em sua interface com a camada de difusão [86,87]. Tal fato se explica uma vez que o reagente Nital, usualmente aplicado para aços, resulta em um contraste mínimo e de difícil detecção entre as fases ϵ e γ' [77].

O diagrama ternário Fe-N-C é particularmente importante no entendimento dos processos de nitretação dos aços [88,89], especialmente quando se estuda os aços de composição química complexas.

A figura 26 apresenta o referido diagrama para temperaturas de 565°C [90].

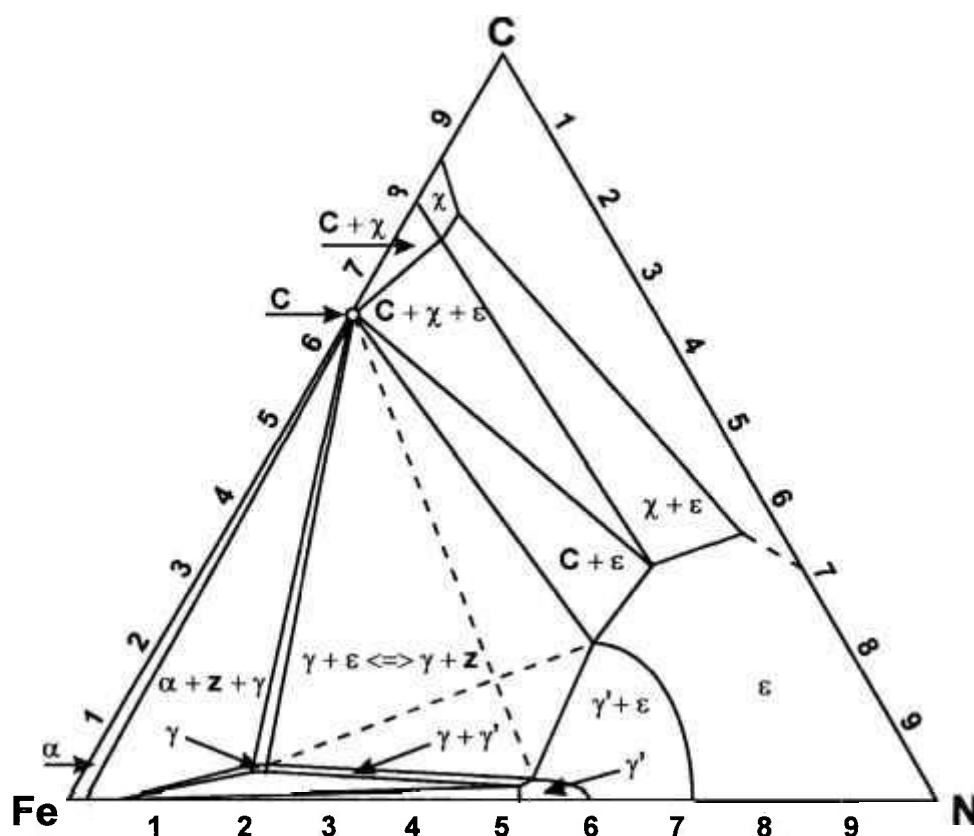


Figura 26 - Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-N-C a 565°C [90].

Um ponto fundamental a ser observado no diagrama ternário da figura 26 é a maior tendência da presença de fase ϵ em relação a fase γ' para maiores teores de carbono e nitrogênio [91].

De fato, alguns fatores devem ser levados em conta quando se estuda o diagrama ternário da figura 26. Sabe-se que o processo de nitretação pode estar acompanhado de adição simultânea de C na superfície, oriundos do próprio processo termoquímico. Além disso, observa-se crescente aplicação da nitretação em diversos aços considerados de última geração, os quais apresentam alto C e elevados teores de elementos de liga. Em ambos os casos, sabe-se que a presença da fase ϵ nas camadas nitretadas é extremamente favorecida. Uma vez que a fase ϵ é associada à maior resistência ao desgaste em razão de sua elevada dureza, a mesma tende a apresentar um comportamento frágil em solicitações mecânicas estáticas e dinâmicas [65,82,84,92-94].

No que se refere à camada de difusão, a mesma é formada à medida que a nitretação tem continuidade e o nitrogênio se difunde para o interior do substrato. Nesta camada pode ocorrer a precipitação de nitretos inter ou intragranulares, sempre que o limite de solubilidade do nitrogênio for excedido.

A zona de difusão é formada por uma região onde ocorre simultaneamente a saturação da ferrita com o nitrogênio, a precipitação de nitretos, geração de tensões residuais, precipitação em contornos de grão e redistribuição de carbono [84,94,95].

O término da zona de difusão é de difícil definição ao microscópio óptico, podendo sua profundidade ser determinado por MEV e ratificada por ensaio de dureza ao longo da mesma. [68,96] Do ponto de vista da estrutura metalográfica, a camada de difusão é observada ao microscópio óptico como uma região mais escura, uma vez que, ao contrário da camada branca, a mesma apresenta uma fração de matriz metálica em sua estrutura.

A difusão do nitrogênio na matriz, durante a nitretação, ocorre junto com a precipitação de nitretos, sendo esta uma difusão assistida por precipitação. O nitrogênio difundido no aço inicialmente ocupa as posições intersticiais do reticulado da matriz até que seja atingido o teor de saturação. Após isto, o nitrogênio em excesso começa a formar nitretos de ferro e nitretos com os elementos de liga presentes no aço [77,94].

A geração de tensões resulta da saturação de nitrogênio na matriz e da precipitação de nitretos. As tensões residuais de compressão e a difusão do nitrogênio causam uma redistribuição de carbono, ocasionando a difusão destes para uma região livre de tensões. A redistribuição de carbono causa uma descarbonetação da camada de difusão e forma uma camada rica em carbono no substrato [78].

A figura 27 apresenta a variação do teor de nitrogênio e de carbono durante a nitretação. Pode-se notar que o teor de nitrogênio vai decrescendo à medida que a profundidade aumenta, ao passo que o teor de carbono vai aumentando e alcança o seu valor máximo logo à frente da camada nitretada [65].

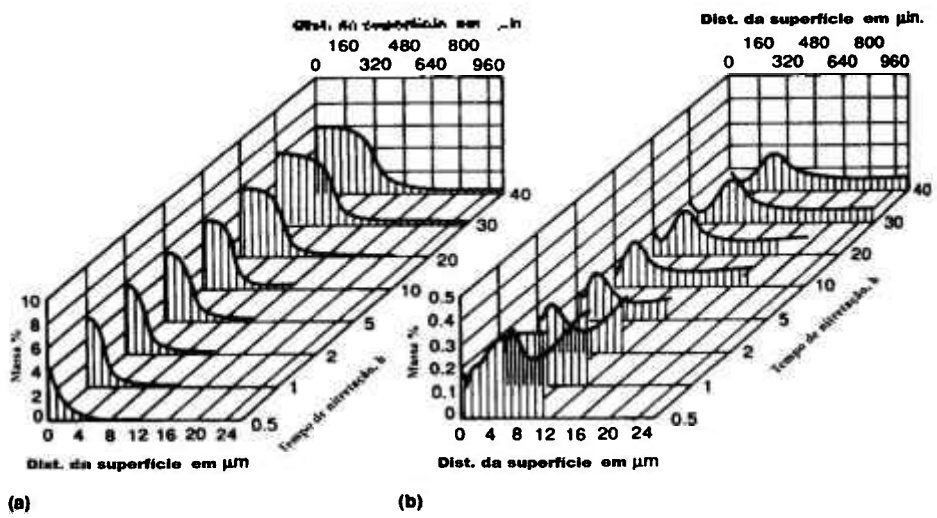


Figura 27 – Concentração da camada branca pela distância da superfície para o aço AISI 1045, em função do tempo de nitretação. (a) Distribuição de nitrogênio. (b) Distribuição de carbono. Temperatura de nitretação 540°C [65].

O fluxo de difusão do nitrogênio obedece a primeira Lei de Fick e é dado conforme equações 2 e 3:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \tag{2}$$

Em que:

J = fluxo ou quantidade de átomos difundidos

D = Coeficiente de difusão

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = Gradiente de concentração

ou

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

Em que:

$N(x, t)$ = o nitrogênio em solução em profundidade x e tempo t .

D = o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita.

O fenômeno de difusão é o responsável pelo controle do transporte de nitrogênio para o interior do aço. Embora a difusão deste elemento seja assistida pela precipitação de nitretos de ferro, a espessura da camada nitretada (E) continua sendo proporcional à raiz quadrada de $D.t$, conforme equação:

$$E \propto (D.t)^{1/2} \quad (4)$$

Na nitretação, o nitrogênio se difunde em temperaturas na faixa de 350-570°C, ocorrendo uma competição entre os processos de difusão por volume e difusão por contorno de grão. Para baixas temperaturas, a difusão por contorno de grão ocorre em maior proporção do que a difusão por volume podendo obter valores da ordem de 10^9 vezes maior que no reticulado [97].

Sendo a nitretação é um processo que envolve o fenômeno de difusão, a termodinâmica das reações envolvidas é controlada através da temperatura e tempo de nitretação, sendo a profundidade da camada proporcional a estes parâmetros. A camada branca, por sua vez, é controlada pelo potencial de nitrogênio durante o processo, ou seja, pela oferta de nitrogênio na superfície da peça. Para um mesmo tempo e temperatura de tratamento, obtemos camadas maiores utilizando um potencial de nitrogênio maior. A figura 28 mostra a influência do tempo e da concentração de nitrogênio, na formação da camada de compostos do aço AISI 4140, nitretado pelo processo plasma [98].

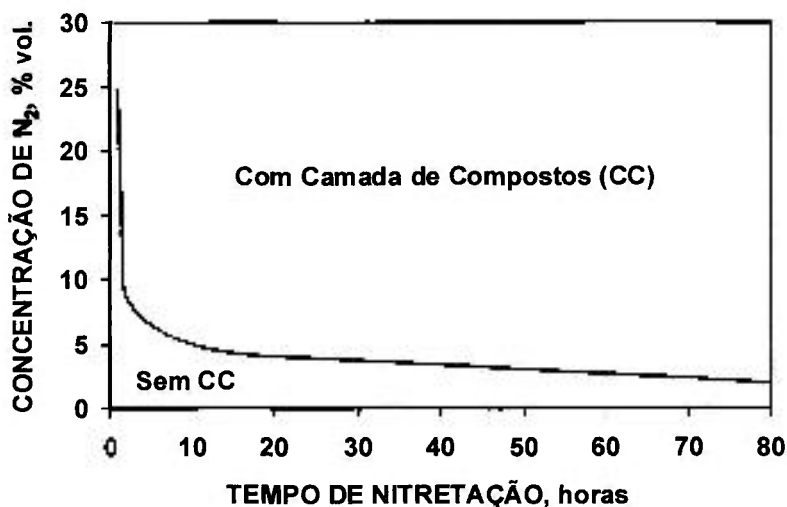


Figura 28 - Potencial limite de nitrogênio para a formação da camada de compostos CC, também denominada de camada branca, para o aço AISI 4140, nitretado por plasma a 480°C [98].

O tempo de nitretação é uma variável bastante significativa no crescimento da camada nitretada. Pode-se dizer que um aumento no tempo de nitretação favorece a formação da camada branca. A figura 28 relaciona também o tempo de nitretação com a concentração de nitrogênio. Nota-se que mesmo com baixos potenciais de nitrogênio, pode-se obter a formação de camada branca para tempos mais longos.

O crescimento da camada nitretada obedece a uma lei parabólica de acordo com um processo de difusão [99]. Quando há a formação da camada branca, o coeficiente de difusão do nitrogênio varia durante a nitretação, o que pode gerar camadas nitretadas com espessuras não previstas. O coeficiente de difusão na camada branca, sendo esta constituída por ϵ ou γ' é menor que o coeficiente de difusão do mesmo na ferrita. A camada branca, por este motivo atua como uma barreira permeável à passagem do nitrogênio, diminuindo o potencial deste para o crescimento da zona de difusão. Em tese, pode-se dizer que quanto maior a espessura da camada branca, menor é a velocidade de crescimento da zona de difusão [84]. O coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita (α), e nos nitretos γ' e ϵ a 530°C são mostrados na tabela 17 [73,100].

Tabela 17 - Coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita (α) e nos nitretos ϵ e γ' [73,100].

COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO NITROGÊNIO A 530°C	
D_{α} (cm ² /s)	$5,697 \times 10^{-8}$
$D_{\gamma'}$ (cm ² /s)	$0,011158 \times 10^{-8}$
D_{ϵ} (cm ² /s)	$0,01751 \times 10^{-8}$

A camada branca começa a ser formada com um potencial inicial de nitrogênio diferente de zero, o qual é denominado potencial de nitrogênio crítico. A nitretação abaixo deste potencial resultaria em uma camada composta apenas da zona de difusão. O potencial crítico controla o tempo de incubação para o início da formação da camada branca, que se inicia assim que o potencial é atingido.

É sabido que a solubilidade do nitrogênio na ferrita em temperaturas entre 350 e 650°C é de 0,1%. Quando este teor é excedido ocorre a formação dos primeiros nitretos γ' . Acredita-se que os nitretos γ' se formem na matriz supersaturada e nos contornos de grão, preferencialmente nestes por haver um maior potencial de nitrogênio disponível do que na matriz ferrítica. Além disso, as temperaturas usuais de nitretação são baixas e nestas temperaturas o nitrogênio tem maior facilidade de se difundir pelos contornos de grão, que são regiões de menor energia. Como a difusão na matriz compete com a difusão em contornos de grão, ao mesmo tempo em que há formação de nitretos nos contornos de grão, ocorre também a super saturação da ferrita com nitrogênio e conseqüente formação de nitretos no interior dos grãos [79].

Embora diversas classes de aços possam ser submetidas a nitretação, uma vez que são capazes de precipitar nitretos, os elementos de liga atuam de uma forma significativa na dureza da camada obtida. A figura 29 mostra o efeito de alguns deles em um aço 0,35%C-0,30%Si- 0,70%Mn [90].

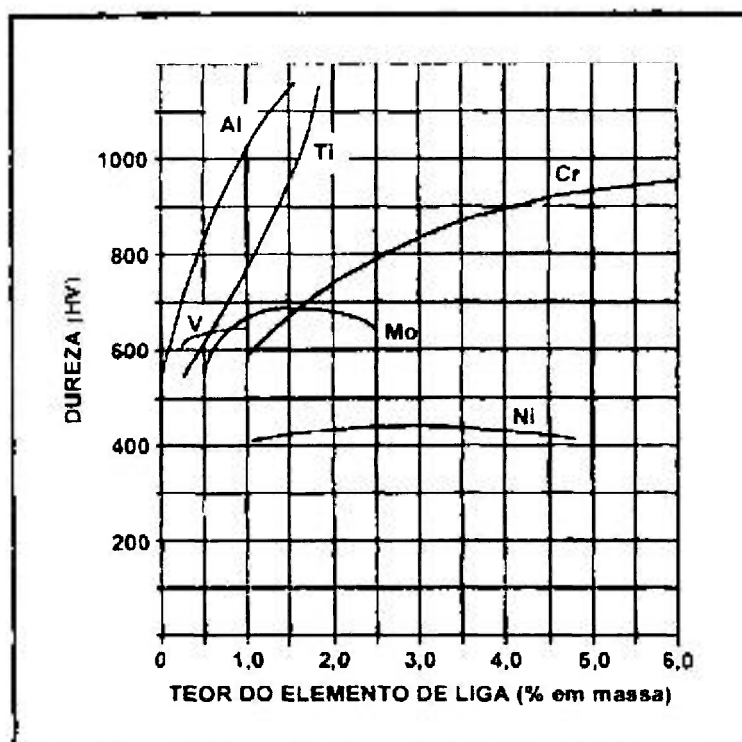


Figura 29 - Influência dos elementos de liga na dureza após a nitretação em um aço com 0,35%C-0,30% Si-0,70%Mn. Nitretação de 8 horas a 520°C [90].

Observa-se pela figura 29 que elementos como Al, Ti e o Cr promovem significativo aumento da dureza na camada nitretada, enquanto o Ni e o Mo, devem-se manter a baixas concentrações. De fato, sabe-se que o Ni apresenta tendência nula para a formação de precipitados [7].

A figura 30 nos mostra a variação da espessura da camada nitretada em função dos teores de elementos de liga, para o mesmo aço acima [90].

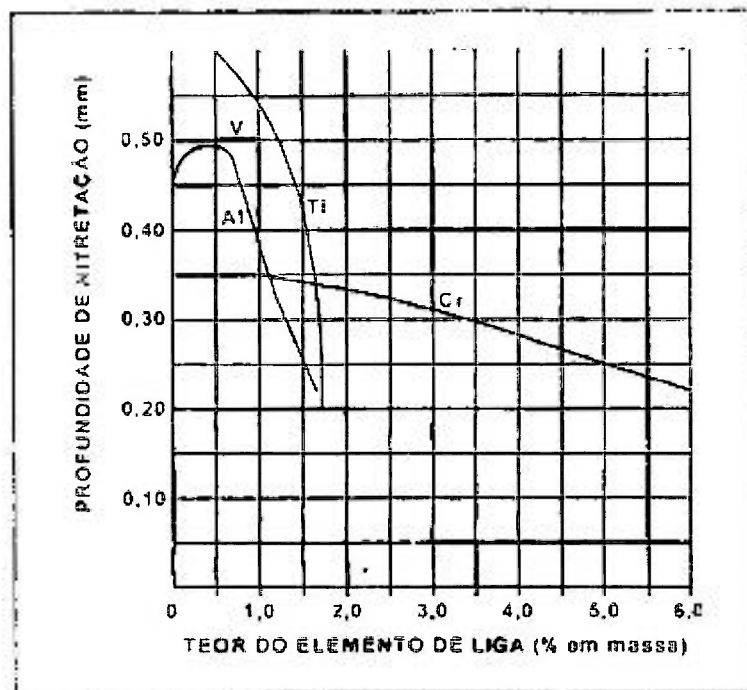


Figura 30 - Influência dos elementos de liga na profundidade da camada nitretada em um aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn. Nitretação de 8 horas a 520°C [90].

De forma contrária, os elementos Al, Ti e Cr tendem a reduzir o tamanho da profundidade nitretada, uma vez que estes acabam por fixar o nitrogênio nos nitretos complexos.

O carbono também atua como um inibidor da difusão do nitrogênio, devido a sua afinidade com certos elementos de liga, precipitando carbonetos e carbonitretos.

De uma forma geral, os aços podem ser submetidos a três processos de nitretação, denominados de nitretação a gás, nitretação em banho de sais (nitretação líquida) e nitretação por plasma (nitretação iônica). Embora tenham surgido variações dentro destes processos, sempre se é possível classificar um processo dentre os três mencionados.

O processo de nitretação por plasma faz uso de um gás ionizado de nitrogênio e hidrogênio, atuando como fonte de nitrogênio e temperatura. O processo se inicia pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, um deles a parede do reator (ânodo) e o outro a própria peça a ser nitretada (cátodo).

Embora o processo de nitretação por plasma seja caracterizado por avançada tecnologia, vantagens técnicas, vantagens ambientais e abundante literatura disponível, alguns aspectos ainda tornam este processo com baixa participação no mercado brasileiro e mesmo em países mais desenvolvidos como a Austrália e Singapura [101].

As maiores dificuldades para uma maior participação do processo de nitretação a plasma em alguns mercados começam pelo alto custo envolvido nesta tecnologia e as dificuldades operacionais do processo, tais como, necessidade de operadores com qualificações especiais, dificuldade de operação com grandes quantidades de peças, necessidade de total exposição das superfícies à descarga, superaquecimento de regiões estreitas ou pequenas [65,102]. Tais fatos dificultam uma prática industrial com alta demanda para a nitretação a plasma.

O presente trabalho, submeteu um aço ferramenta para trabalho a frio, proveniente de técnicas da Metalurgia do Pó aos tratamentos de nitretação, industrialmente aplicados para aços ferramenta, como a nitretação gás (processo Deganit[®]), a nitretação a banho de sal (Sursulf[®]) e a uma variação deste último, denominado nitretação a banho de sal com difusão. A determinação dos processos se baseou não apenas nas bases científicas, mas também nas práticas básicas industriais, justificadas pelos menores custos de instalação e processamento.

3.2 Nitretação a gás

A nitretação gasosa, no início de sua produção em escala industrial, era considerada como um processo termoquímico de formação de camada com elevada dureza e caracterizado por longos ciclos de até 100 horas de tratamento [67,102].

A revisão das especificações, maior controle de processo e maior conhecimento das atmosferas nitretantes e suas temperaturas, transformou tal processo em um tratamento de ciclo curto de aproximadamente 6 horas.

A nitretação a gás, como em todo processo de nitretação, ocorre após a adsorção do nitrogênio à superfície da peça. No caso específico deste processo, a adsorção ocorre na interface peça/gás.

A fonte de nitrogênio atômico é o gás de amônia (NH_3) que a 510°C , dissocia-se de acordo com a equação 5. De uma maneira geral, esta dissociação é mostrada na figura 31 [90]:

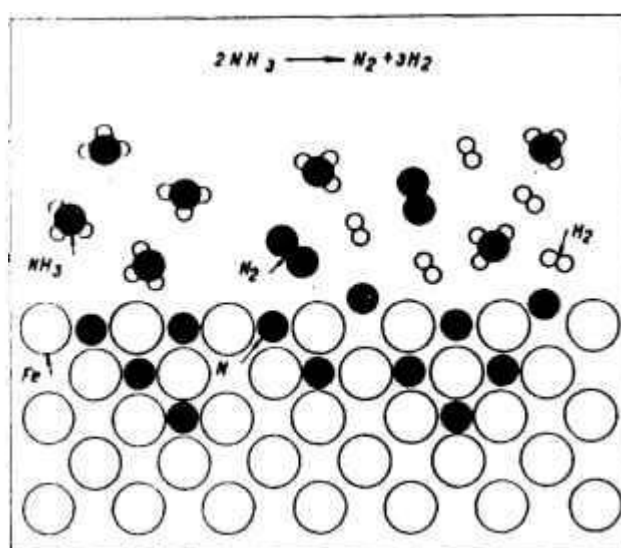


Figura 31 – Esquema representando a dissociação da amônia e a difusão do nitrogênio, durante a nitretação gasosa [90].

Na realidade, o processo de difusão é considerado complexo, envolvendo uma série de etapas mostradas na figura 32 de forma esquemática [103].

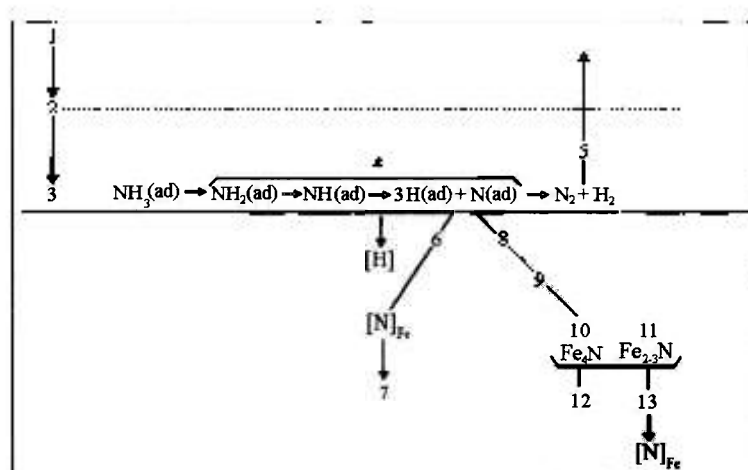


Figura 32 – Representação esquemática da difusão durante a nitretação [103].

Analisando a figura 32, pode-se inferir que a dissociação do gás amônia e a introdução de nitrogênio na peça ocorrem mediante a seqüência abaixo [103]:

- 1 - transporte da molécula de amônia para uma zona transitória adjacente à superfície metálica;
- 2 - difusão da molécula de amônia até a referida zona transitória;
- 3 - adsorção da molécula de amônia à superfície da peça;
- 4 - dissociação da molécula de amônia adsorvida em: NH_2 , NH , N , H ;
- 5 - transporte das moléculas de nitrogênio e hidrogênio, recombinadas através da área transitória;
- 6 - transporte do nitrogênio adsorvido para a solução sólida de ferro alfa;
- 7 - difusão do nitrogênio na matriz, em função do gradiente de concentração;
- 8 - formação localizada dos núcleos dos nitretos γ' e ϵ na superfície, após a ultrapassagem do limite de solubilidade do nitrogênio na matriz de ferro alfa;
- 9 - crescimento do nitreto perpendicular e paralelo à matriz;
- 10 - formação e crescimento da camada superficial de fase γ' ;
- 11 - formação e crescimento da camada superficial de fase ϵ ;
- 12 - aumento da espessura de camada superficial constituída por nitretos γ' e ϵ ;
- 13 - difusão do nitrogênio da interface nitreto/ferro para o ferro.

Tendo em vista que os passos descritos, são claramente dependentes do fenômeno da adsorção, a condição inicial da superfície da peça tem papel

fundamental na formação da camada, recebendo influência negativa quando as peças se encontram com traços de contaminação na superfície [104].

As reações de interface, no processo de nitretação com amônia, dividem-se em duas etapas consecutivas [66]:

a) dissociação da amônia com adsorção de N na superfície:



b) solução no metal a partir das posições de adsorvidas:



Em ambos os casos, \square e "N" representam posições livres e ocupadas na superfície do metal.

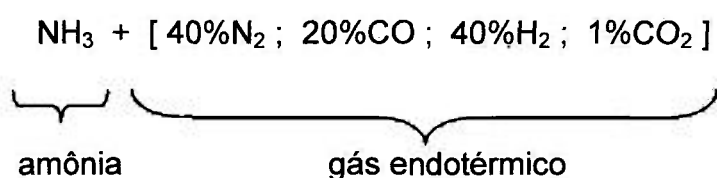
O teor de amônia dissociada é usualmente determinado tanto por citações da literatura como pela prática industrial. Tal medição é realizada através de uma pipeta de dissociação instalada na saída dos gases da câmara de nitretação, contribuindo para a medição da produtividade e efetividade do processo. Um valor médio de dissociação se encontra na faixa de 30% [65].

Ao longo das décadas, diversas técnicas foram sendo introduzidas à nitretação gasosa, favorecendo o surgimento de ciclos mais curtos e composições mais adequadas das atmosferas. Inicialmente aplicava-se atmosfera de amônia anidra pura, tendo mais tarde sido proposta por Bell e colaboradores [105] a adição de H_2 a amônia, elevando o potencial da nitretação. O processo de nitretação gasosa pode ser realizado em simples ou duplo estágio. No processo simples estágio a presença da camada branca pode ser favorecida devido aos tempos maiores de tratamento. Já no caso do duplo estágio, atinge-se camadas similares com menores ciclos de tratamento total, uma vez que durante o segundo estágio atinge-se até 70% de dissociação da NH_3 [106]. Para um aço 0,42%C-1,6%Cr-1%Mo, obtem-se uma camada após 630 minutos em duplo estágio, semelhante a obtida após 3600 minutos em estágio simples [65].

As atmosferas normalmente encontradas nos processos de nitretação a gás podem ser:

- a) NH_3 (amônia anidra pura)
- b) $\text{NH}_3 + \text{H}_2$
- c) $\text{NH}_3 + \text{N}_2$
- d) $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$
- e) $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (traços)

A adição de traços de CO_2 na atmosfera contendo NH_3 e N_2 é classificada por alguns autores como um tratamento de nitrocarbonetação. [86,92,107,108] Por outro lado, os mesmos autores chegam a referenciar tratamentos de nitretação a gás contendo traços de CO_2 como simples nitretação a gás. Parece claro que o tratamento de nitrocarbonetação apresenta atmosferas com gases endotérmicos, apresentando teores de CO e CO_2 mais elevados como:

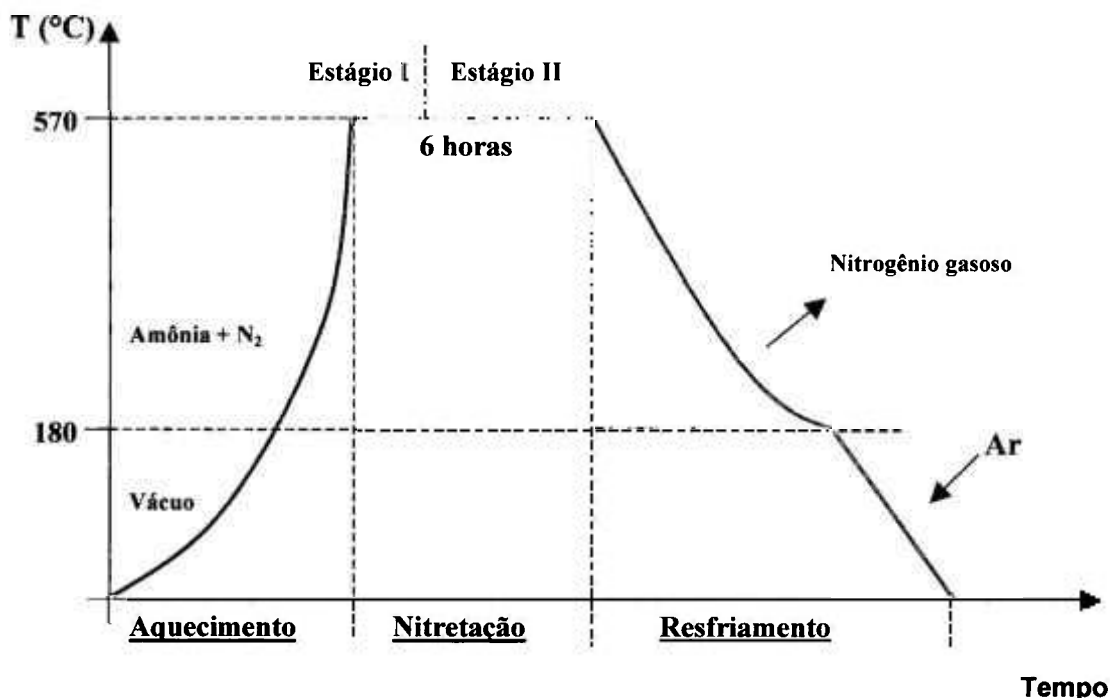


Na realidade, os traços de CO_2 utilizados em algumas derivações do processo de nitretação gasosa, têm como o objetivo servir de catalisador, uma vez que seu efeito no aumento de velocidade de dissociação da amônia na superfície do aço é conhecida, visto que CO_2 reage com o nitrogênio molecular gasoso produzido na dissociação catalítica da amônia conforme as reações: [43]



Dentre as derivações surgidas do processo de nitretação a gás, o processo denominado Deganit[®] tem se destacado para o tratamento de aços ligados. Basicamente este processo consiste em se aquecer a carga a ser nitretada, dentro do próprio forno em atmosfera de amônia e nitrogênio. Ao se atingir a temperatura de patamar, pequenas frações de dióxido de carbono são

adicionadas à atmosfera com o objetivo de incrementar a dissociação da amônia sobre a peça. Tal tratamento é de duplo estágio e apresenta variações de acordo com a classe dos aços a serem nitretados. A figura 33 traz um esquema típico do processo Deganit[®].



Estágio 1: $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{traços de CO}_2$ ($0,1$ a $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$)

Estágio 2: $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{traços de CO}_2$ ($0,4$ a $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$)

Figura 33 - Esquema típico do processo Deganit[®] de nitretação a gás.

O principal objetivo do processo de nitretação a gás Deganit[®] é diminuir o tempo de ciclo de nitretação por incrementar o potencial de dissociação do gás amônia.

A presença de um gás carbonetante, mesmo em reduzidos teores, em dada atmosfera nitretante, leva a sugestão de uma tendência a formação de camada branca rica em fase ϵ . Tais adições e seus efeitos não se encontram comprovados pela literatura [103,105]. De toda forma, a sugestão deste fenômeno pode ser embasada principalmente no mecanismo pelo qual o carbono atua como catalisador da reação do nitrogênio, aumentando as concentrações deste na camada superficial, favorecendo a fase ϵ [92]. No caso de aços alta liga, outro

mecanismo pode ser agregado ao último, uma vez que os elementos de liga favorecem a formação de nitretos estáveis fixando assim o nitrogênio.

Em ambos os casos, pode-se inferir pelo diagrama Fe-N-C da figura 26, que o campo referente à fase ϵ é favorecido tanto pelo enriquecimento dos teores de C como pelos teores de N.

3.3 Nitretação a banho de sal

A nitretação em banho de sais fundidos, também denominada nitretação líquida, é quase tão antiga quanto a nitretação a gás. Com frequência, nitretação líquida e a gasosa apresentam parâmetros similares, inclusive suas temperaturas de patamar. A nitretação a banho de sal tem sua aplicação consagrada por introduzir mais nitrogênio e carbono do que outros processos, causando menos distorções e risco de trincas [65].

O termo nitretação líquida tornou-se uma denominação genérica para diversos processos à base de sais fundidos realizados em uma temperatura sub-crítica, e baseados na difusão de nitrogênio e carbono para o interior da peça.

Até meados da década de 50, empregava-se pouco a nitretação em banho de sais, sendo seus ciclos curtos, de 10 a 30 minutos. Tal fato ocorria devido ao surgimento de ataque dos sais presentes no banho, causando o fenômeno da corrosão puntiforme, prejudicando a formação da camada final [109].

Um típico banho de sal comercial, aplicado neste período era composto por uma mistura de sais de sódio e potássio, na qual, 60 a 70% em peso corresponde ao sal de sódio (96,5% de NaCN, 2,5% de Na₂CO₃ e 0,5% de NaCNO) e 30 a 40% de um sal de potássio (96% de KCN, 0,6% de K₂CO₃ e 0,5% de KCl) [110].

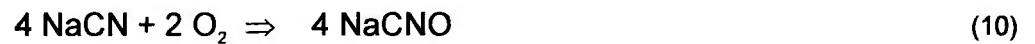
Os fenômenos de corrosão ocorriam devido à variação do teor de cianato nas diversas alturas do banho e a dissolução do ferro do cadinho, resultando em uma oxidação da superfície de algumas partes das peças, comprometendo a carga nitretada. Durante as décadas seguintes o processo se tornou mais utilizado devido a alguns ajustes como a injeção de ar no banho, tornando-o mais homogêneo, e facilitando o controle dos teores de cianato e cianeto no banho e também pela utilização de cadinho recoberto com titânio, evitando a contaminação da carga.

Assim como os demais processos de nitretação, alguns parâmetros foram aos poucos sendo desenvolvidos e os sais modificados com o objetivo de se maximizar o processo, adaptando-se inclusive às condições ambientais. A nitretação líquida atual se utiliza como meio nitretante uma mistura de sais

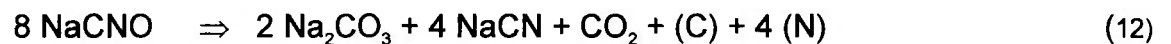
fundidos à base de cianatos (KCNO) e cianetos (KCN) em uma faixa de temperaturas de 510 a 580°C, com tempo variando com a camada desejada.

Os banhos de sais fundidos liberam carbono e nitrogênio para o aço, sendo o processo controlado por duas reações, uma de oxidação e uma catalítica, como a seguir:

Equação de oxidação:



Equação catalítica:



O crescimento do processo de nitretação líquida nas últimas décadas se deu devido aos baixos custos envolvidos, pela versatilidade do processo e pelas baixas distorções dimensionais, principalmente no caso de peças com geometria irregular. Com as técnicas de controle para os teores de cianatos e cianetos, além do desenvolvimento de tecnologias para tratamento de seus resíduos, o processo de nitretação a banho de sal se mantém com importante participação, mesmo com as rígidas pressões ambientais presentes. [111] A nitretação a banho de sal necessita de cuidados que vão desde a segurança no manuseio dos sais, até o controle do potencial nitretante, baseado nos níveis de cianetos e cianatos presentes no banho. Apesar de problemático, o controle e manutenção do banho são realizados por adição de sais regeneradores. [65]

Como em todos processos de tratamento de superfície, todas as peças a serem nitretadas devem ser limpas, desengraxadas e estar livres de óxidos, principalmente nos banhos de baixo teor de cianeto, por estes compostos

possuírem baixo poder redutor e serem incapazes de desoxidar a superfície das peças.

Vários processos derivados da nitretação a banho de sal surgiram nas últimas décadas como nitretação líquida assistida por amônia, nitretação por banho aerado, nitretação por banho aerado com enxofre, todos patenteados [65,109].

Dentre os vários processos derivados da nitretação líquida, destaca-se para aplicação em aços ferramenta, um tratamento denominado Sursulf[®], patenteado pela empresa francesa Hydromecanique [107].

Tal processo se baseia em outra derivação da nitretação líquida denominada Tenifer[®] patenteado pela Degussa (Alemanha). Tanto o Tenifer[®] como o Sursulf[®] se utilizam de cadinhos revestidos com Ti, evitando-se assim a contaminação do banho por partículas de Fe. Ambos se utilizam de convecção de ar quente no banho, que garante homogeneidade do banho, aumentando sua vida útil. As peças são pré-aquecidas até uma temperatura de 400°C o que também potencializa o tratamento. O resfriamento pode ser realizado em água, óleo, ar ou mesmo em banho de sais neutros.

O que diferencia o processo Tenifer[®] do processo Sursulf[®] é a adição de teores de K₂S e lítio (Li) ao banho de sais. A presença de Li possibilita uma sensível diminuição dos teores de cianeto (KCN), normalmente na faixa de 3 a 5% no processo Tenifer[®] e reduzido à cerca de 0,8% para o Sursulf[®] [107]. A figura 34 apresenta o gráfico do ciclo utilizado pelo processo Sursulf[®]:

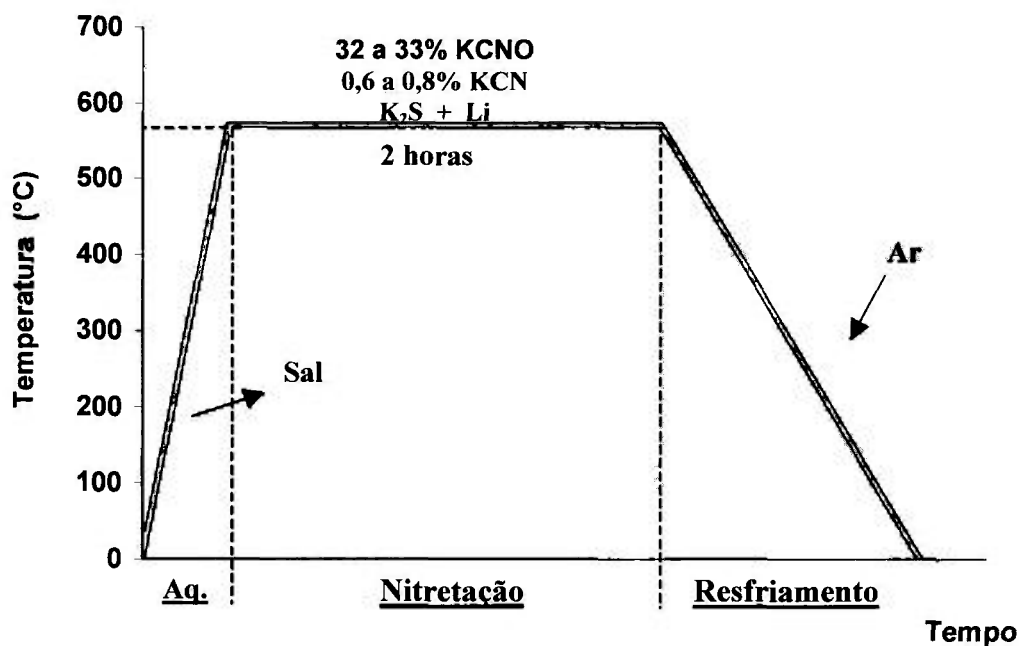


Figura 34 - Ciclo térmico para nitretação a sal.(Sursulf®)

Assim, enquanto a adição de enxofre pelo composto K_2S tem como objetivo, atuar como catalisador, favorecendo a formação do cianeto, a presença do lítio inibe reações que favorecem o surgimento do cianeto, mantendo-o com concentração inferior a 1% no banho.

Os fenômenos citados podem ser notados pela figura 35 quando se compara a profundidade da camada branca obtida para um aço AISI 1010 com e sem adição destes elementos.

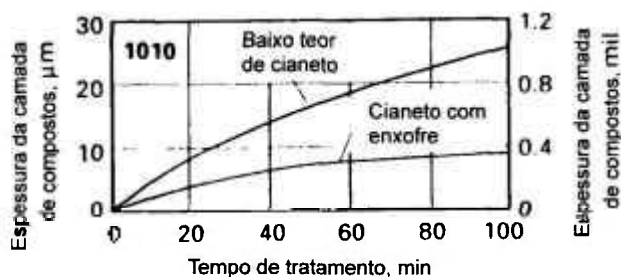


Figura 35 - Comparação da profundidade da camada de compostos para os processos de baixo teor de cianeto contendo enxofre, em um aço AISI 1010 [80].

Observa-se que para ciclos curtos de 90 minutos, a efetividade na formação da camada branca é favorecida para os sais contendo Li e K_2S em cerca de 2,5 vezes [80].

A diminuição dos teores de cianeto traz maior adequação do processo de nitretação a banho de sais aos requisitos ambientais, além de facilitar os tratamentos dos resíduos do banho, constantes preocupações nas indústrias de tratamentos superficiais [107].

3.4 Nitretação a banho de sal com tratamento de difusão

Como abordado anteriormente, a nitretação se baseia no fenômeno da difusão, envolvendo principalmente o elemento nitrogênio. A oferta de nitrogênio, a partir das reações da superfície com o meio, consiste na principal característica deste processo. O transporte do nitrogênio para o interior da peça é termicamente ativado pela vibração térmica da rede, a qual garante um número de saltos atômicos tais, que garantam um fluxo efetivo de átomos na direção contrária ao gradiente de concentração. Ao se interromper a oferta de nitrogênio, mantendo-se um estado termicamente ativado, a difusão do nitrogênio para o interior da peça prossegue, desta vez consumindo a grande quantidade deste elemento contido na camada branca, podendo inclusive resultar na eliminação desta após otimização dos parâmetros como tempo e temperatura. A nitretação a banho de sal com tratamento de difusão se baseia no referido fenômeno uma vez que, terminado o ciclo do processo Sursulf[®], mostrado na figura 34, o aço é novamente inserido em um novo cadinho, porém contendo desta vez sais neutros, isto é, sais isentos de nitrogênio, os quais mantêm a temperatura de ativação do processo de difusão e simultaneamente atuam como barreira para a saída do nitrogênio do interior da peça.

A literatura apresenta alguns estudos referentes a processos que visam a diminuição ou eliminação da camada branca [78,105,109,110,112].

Como mencionado anteriormente, a presença ou não da camada branca está associada às propriedades requeridas pela peça nitretada. Embora a camada branca seja associada à elevada resistência ao desgaste e ao baixo coeficiente de atrito, sua baixa tenacidade pode comprometer certas aplicações e sua eliminação pode ser requerida. O processo de banho de sal seguido de tratamento de difusão em sais neutros visando reduzir a camada branca, foi desenvolvido no Brasil pelo corpo técnico da empresa Brasimet Industria e Comércio Ltda, tendo sido ultimamente aplicado com sucesso no tratamento de aços ferramenta [108].

A figura 36 mostra o ciclo de tratamento do processo de nitretação a banho de sal com difusão:

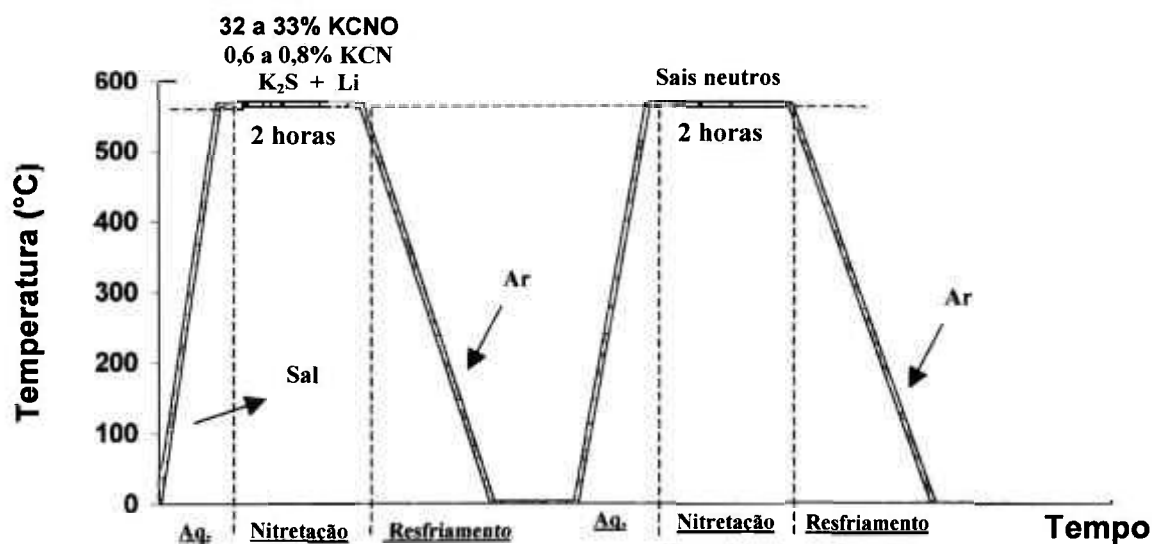


Figura 36 - Ciclo térmico para nitretação a sal com tratamento de difusão.

O ciclo apresentado na figura 36 é responsável pela redução ou eliminação da camada branca, a qual é consumida no ciclo realizado em sais neutros. Assim, sabe-se que quando o banho de sal neutro realiza uma barreira efetiva à saída do nitrogênio do reticulado da peça, observa-se um crescimento da camada de difusão. Por outro lado, na ausência de um isolamento efetivo, não se constata o crescimento da camada de difusão, fato justificado pela provável difusão do nitrogênio no sentido da superfície da peça.

3.5 Propriedades dos aços ferramenta nitretados

A nitretação é um processo que apresenta características importantes que a levam a ser aplicada com sucesso nos aços ferramenta. Além de promover o endurecimento superficial destes aços, a estabilidade dimensional e o baixo custo são fatores que determinam a aplicação deste processo termoquímico para os aços ferramenta. A efetividade da nitretação se potencializa quando os aços ferramenta apresentam elevados teores de elementos de liga formadores de nitretos e carbonitretos como Cr, V, Mo e W [92,113].

Os processos de nitretação a gás e a banho de sal, incluindo respectivas variações destes, são aplicados em grande escala para aços ferramenta, os quais apresentam perfis de dureza na camada, atingindo picos superiores a 1000 HV [69,92].

Sabe-se que a nitretação, além de promover nos aços ferramenta um aumento na resistência ao desgaste devido ao incremento da dureza superficial, também apresenta um incremento da resistência a fricção devido aos baixos valores de atrito seco promovidos pela camada nitretada, garantindo excelente estabilidade dimensional, pelas baixas temperaturas de processo, propriedade esta fundamental quando um aço ferramenta é aplicado, por exemplo, como matriz de extrusão ou molde de injeção.

Assim como para os demais aços, a camada nitretada dos aços ferramenta se subdivide em camada branca e camada de difusão. Quando o potencial de nitrogênio atinge um valor crítico, a nucleação de nitretos e carbonitretos se inicia para os aços ferramenta. Dependendo das condições do meio e da composição química do aço ferramenta a ser nitretado, a fase γ' (Fe_4N), a fase ϵ [Fe_{2-3}N / $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$] ou uma mistura de ambas ($\epsilon + \gamma'$) se constituem [92,94,114].

A figura 37 mostra uma representação esquemática dos constituintes normalmente presentes na camada nitretada dos aços ferramenta alta liga [77,93].

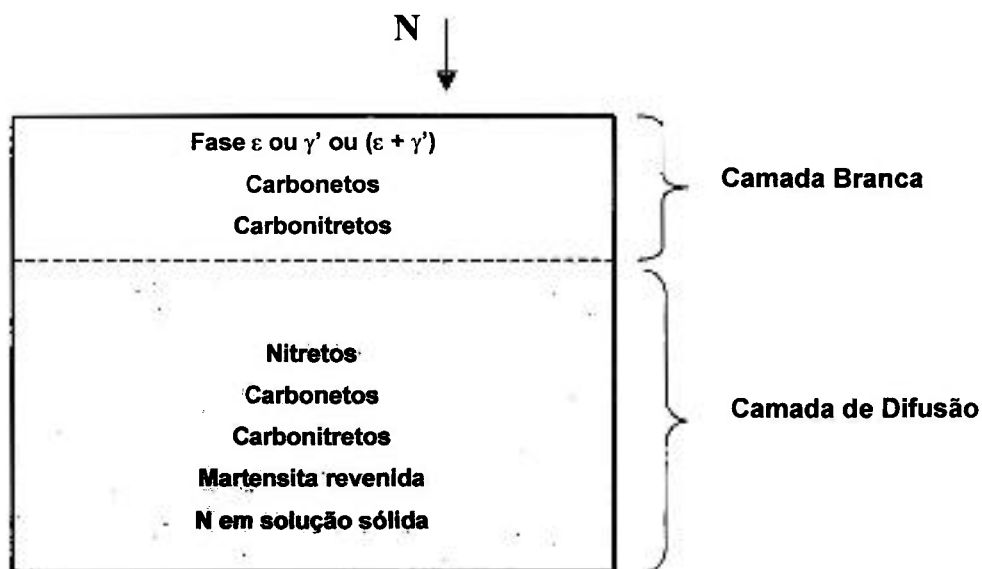


Figura 37 - Esquema dos constituintes normalmente presentes na camada nitretada dos aços ferramenta alta liga. [77,93]

A espessura da camada branca desenvolvida após a nitretação dos aços ferramenta não é suficiente para se prever qualquer comportamento da mesma. O conhecimento das fases presentes na camada nitretada, bem como sua distribuição, é fundamental para que se possa correlacionar parâmetros do processo de nitretação com as propriedades de uma ferramenta [111]. A tabela 18 traz uma relação entre as camadas ϵ , γ' e ambas ($\epsilon + \gamma'$) e algumas propriedades específicas dos aços ferramenta [68,77,92]:

Tabela 18 – Relação entre as fases presentes nas camadas (ϵ , γ' e ambas) e as propriedades dos aços ferramenta [68,77,92].

CAMADA BRANCA	ϵ	Elevada resistência à abrasão Baixo coeficiente de atrito. Elevada dureza Resistência à corrosão.
	γ'	Tenacidade Resistência à fadiga Resistência ao desgaste adesivo
	$\epsilon + \gamma'$	Resistência à fricção
CAMADA DE DIFUSÃO		Resistência à fadiga de contato Resistência ao revenido Resistência ao desgaste Tenacidade Estabilidade dimensional

Embora o diagrama Fe-N mostrado na figura 24 sugira que a fase γ' (Fe_4N) esteja quase sempre presente na camada branca, na prática, devido a alguns fatores que favorecem a nucleação da fase ε , uma camada monofásica desta última pode ser formada.

A presença ou não da camada branca nos aços ferramenta, bem como para outras classes de aços, depende principalmente dos teores de elementos de liga e do potencial de nitrogênio no meio nitretante. Sabe-se que elementos formadores de nitretos, carbonetos e carbonitretos (V, Mo, Cr, W) retêm nitrogênio e carbono nas primeiras regiões da camada, estes últimos responsáveis pelo favorecimento da nucleação da fase ε , fato que pode ser observado pelo diagrama Fe-N-C mostrado na figura 26. Outro ponto fundamental, o qual também se refere aos elementos de transição é que os diferentes precipitados formados durante a nitretação atuam como possível barreira à difusão do nitrogênio. Tal fato sugere que os átomos intersticiais de nitrogênio encontrem dificuldade para se difundir através da elevada concentração de precipitados presentes na região da camada nitretada dos aços ferramenta alta liga [72,77,100]. Esta imobilidade do nitrogênio é tida como responsável pelas camadas nitretadas com pouca profundidade nos aços ferramenta complexos [114].

Uma vez que aços ferramenta nitretados não estão sujeitos apenas aos fenômenos de desgaste mas também a esforços mecânicos, sejam estáticos ou dinâmicos, o estudo do efeito da camada nitretada nas propriedades mecânicas tem fundamental relevância para as ferramentas [115].

As técnicas mais importantes e mais aplicadas para determinação das propriedades mecânicas desta classe de aços como tenacidade e ductilidade são ensaios de flexão 3 e 4-pontos, ensaios de dobramento e ensaios de impacto em corpos de prova sem entalhe.

No caso específico do ensaio de flexão 4-pontos, considerado um ensaio com características de carregamento estático, o mesmo é recomendado para aços ferramenta para trabalho a frio, devido a impossibilidade de realização do teste convencional de tração, fruto da elevada resistência mecânica destas ligas. Outro ponto fundamental é o fato deste ensaio submeter um maior volume de material as cargas aplicadas. Tal vantagem será discutida no capítulo 4 (Metodologia Experimental) item 4.6.

O ensaio de impacto Charpy sem entalhe é usualmente aplicado para aços ferramenta para trabalho a frio alta liga, uma vez que tais aços, devido a grande fração volumétrica de precipitados frágeis, tornam-se muito sensíveis a entalhes previamente usinados, dificultando a leitura dos baixos valores de energia absorvida após solicitação dinâmica.

Embora a literatura mencione o efeito deletério da nitretação sobre as propriedades mecânicas dos ferros fundidos [116], assim como para os aços carbono em geral, especialmente os aços ferramenta convencionais [4,92,93,96,112], observam-se inferências pouco conclusivas com relação aos aços ferramenta alta liga.

No caso dos aços ferramenta produzidos pela Metalurgia Convencional, a tabela 19 mostra uma relação da espessura da camada, a respectiva composição de fases e o ângulo medido após o surgimento da primeira trinca em um ensaio de dobramento para um aço 0,32%C-3%Cr -1%Mo-0,3%V, classificado como um aço ferramenta baixa liga [92].

Tabela19 - Relação entre a espessura da camada, composição de fases e o ângulo medido após o surgimento da primeira trinca [92].

Espessura da camada branca (μm)	Fases predominantes	Ângulo no dobramento para a primeira trinca
8 – 11	($\epsilon + \gamma'$)	25°
12 – 16	ϵ	34°
5 – 7	γ'	97°
Sem camada branca	--	156°

Os resultados dos ensaios mostrados na tabela 19 referem-se a avaliação da ductilidade do aço proposto, propriedade esta que mede a habilidade do material a resistência à iniciação e posterior propagação de uma fratura submetida a deformação plástica. Pode-se notar que à medida que a camada branca é reduzida a níveis inferiores a 5 μm ou eliminada, aumenta a ductilidade do referido aço. Também se nota que a diminuição ou a isenção da fase ϵ , também aumenta substancialmente a resistência à fratura, indicando maior ductilidade. A presença de uma camada mista ($\epsilon + \gamma'$) é sugerida na literatura

como deletéria às propriedades mecânicas dos aços ligados submetidos a nitretação [84]. Tal fato é ratificado pelos resultados mostrados na tabela 19.

Assim, a não presença da camada branca ou a redução da espessura desta, contribui para a ductilidade da camada, para a referida classe de aço. Tal fato é atribuído a dois fatores, sendo o primeiro deles, representado na figura 38 [108]:

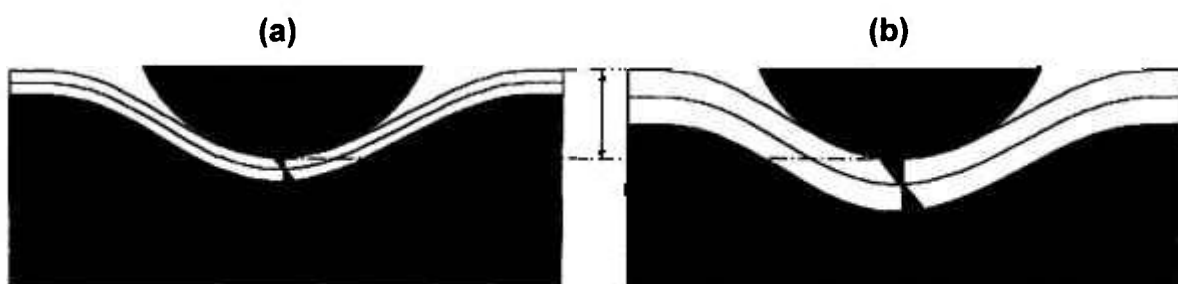


Figura 38 – Esquema representando as solicitações em: **(a)** Camada branca com espessura reduzida; **(b)** camada branca espessa [108].

Nota-se pela figura 38 que, sob iguais condições de deformação, a camada mais espessa está submetida a um momento de inércia mais elevado, resultando em menor tensão máxima de tração (módulo de ruptura).

Uma segunda explicação se baseia no fato que qualquer fratura normal à superfície, será maior na camada mais espessa, podendo-se atingir o comprimento crítico de fratura [108].

No caso dos aços ferramenta para trabalho a frio da série D da classificação AISI, Devi e Mohanty [96] mostraram que o aço AISI D2 (1,5%C-12%Cr-1%Mo-1,1%V) submetido a diversos parâmetros de nitretação a plasma, apresenta uma camada branca mista ($\epsilon + \gamma'$) mesmo para espessuras reduzidas. No caso do aço ferramenta AISI D6 (2,3%C-12%Cr-1%W-1%V), a literatura aponta para uma tendência de formação de camada monofásica ϵ , associada ao elevado teor de carbono da liga [93]. Em ambos os casos, os aços estudados foram provenientes da Metalurgia Convencional, não tendo sido abordado o efeito

das camadas nitretadas nas propriedades mecânicas dos aços ferramentas em questão.

Os modernos aços sinterizados da referida classe, como o K190 PM, os quais apresentam alto C e altos teores de elementos de liga, não apresentam na literatura uma referência sobre a composição das fases presentes nos processos usuais de nitretação líquida e gasosa, nem uma relação das propriedades mecânicas com estas.

No caso dos aços ferramenta, uma característica importante reside no fato que as faixas de temperatura nas quais se realizam a nitretação, se equivalem àquelas aplicadas para o tratamento de revenido destas ligas, isto é, encontrando entre 500 e 570°C. Tal fato representa que, se por um lado, o tratamento de nitretação pode reduzir os valores de dureza da matriz, no caso dos aços que exigem duplo revenido, a nitretação pode desempenhar as duas funções, isto é, promover a difusão do nitrogênio nas primeiras camadas da peça e submeter o núcleo ao duplo revenido. Este aspecto foi mostrado para o aço ferramenta para trabalho a quente AISI H 13 o qual, submetido à nitretação apenas na condição temperado e revenido, apresentou melhor desempenho relativo à resistência a abrasão em relação a amostras temperadas e duplamente revenidas [70].

No caso dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C – alto Cr, como o K190 PM, a composição química do mesmo sugere que o tratamento de nitretação eleve os valores de dureza da matriz, tendo em vista o fenômeno do endurecimento secundário, típico destas ligas complexas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente trabalho se utilizou do aço ferramenta sinterizado para trabalho a frio DIN 1.2380, X220CrMoV134 de procedência da Aços Böhler “trade mark” K190 PM, procedente de corrida industrial C 13659 produzido por processos da M/P como GAP e HIP, mostrados no item 2.4.5. As amostras foram adquiridas na forma de barras redondas com diâmetro 0,0508 m (2 polegadas), no estado recozido.

O presente capítulo apresenta as diferentes técnicas experimentais utilizadas neste estudo, valendo ressaltar que as condições e parâmetros dos tratamentos térmicos (têmpera, revenido e nitretação), bem como a própria escolha dos processos de nitretação aplicados, visaram a máxima aproximação deste estudo, com aqueles aplicados na produção de componentes reais. A tabela 20 mostra a nomenclatura utilizada para identificação das condições dos corpos de prova ensaiados:

Tabela 20 - Nomenclatura utilizada para identificação dos corpos de prova ensaiados, conforme suas condições.

Condição do corpo de prova	Sigla
Sem nitretação	SN
Nitretado pelo processo banho de sal com tratamento de difusão	NSD
Nitretado pelo processo banho de sal (Sursulf [®])	NS
Nitretado pelo processo a gás (Deganit [®])	NG

A escolha dos ensaios de flexão 4-pontos e ensaio de impacto Charpy sem entalhe para determinação do efeito das camadas nitretadas sobre as propriedades mecânicas, ocorreu após revisão bibliográfica [115,117-119] e discussões pessoais [120-123] levando-se em conta a complexa composição química da referida liga, resultando em alta fração volumétrica de partículas frágeis. Um ponto importante neste projeto se trata da obtenção da iso-estrutura, ratificada pela obtenção iso-dureza obtida nas amostras com e sem nitretação, possibilitando se inferir o real efeito das camadas nas propriedades mecânicas do aço K190 PM. A figura 39 mostra o fluxo de etapas e ensaios realizados durante o presente trabalho.

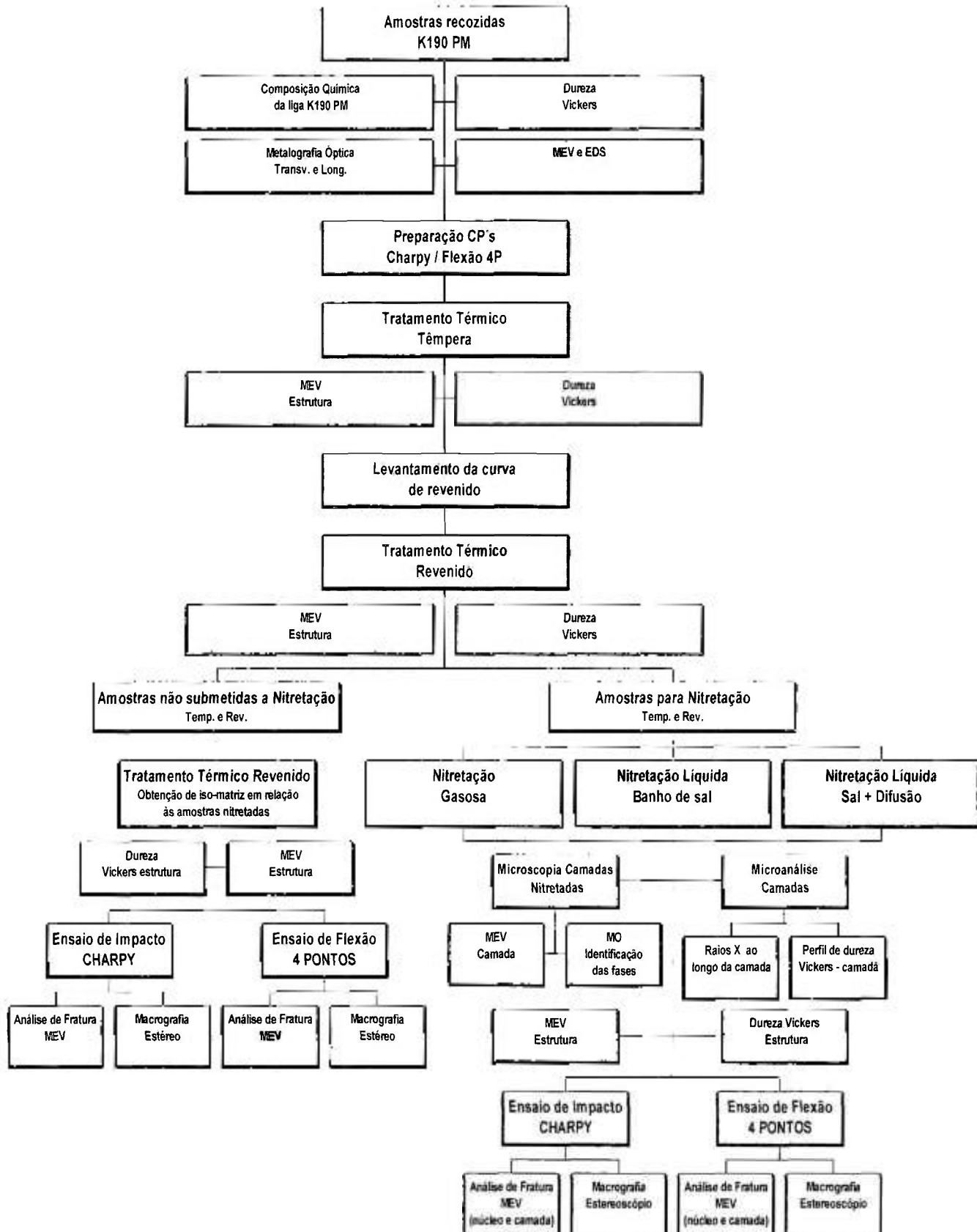


Figura 39 - Fluxograma de etapas e ensaios realizados no projeto.

4.1 Composição Química

O aço ferramenta para trabalho a frio DIN 1.2380, X220CrMoV134, (2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V), sinterizado, de procedência Aços Böhler (trade mark K190 PM), foi adquirido no estado recozido. Uma amostra do aço em questão foi submetida a análise de composição química.

4.2 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova Charpy (sem entalhe) e flexão 4-pontos, foi efetuada em torno, fresa, plaina, retífica cilíndrica (para flexão 4-pontos) e eletro-erosão. Foram preparados 30 corpos de prova cilíndricos para ensaios de flexão 4-pontos e 30 corpos de prova retangulares para ensaio de impacto Charpy sem entalhe, 7 x 10 (mm) de seção por 55 mm de comprimento. Tais corpos de prova foram preparados quando o aço sinterizado K190 PM se encontrava no estado recozido. As figuras 40 e 41 trazem respectivamente, dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão 4-pontos e ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

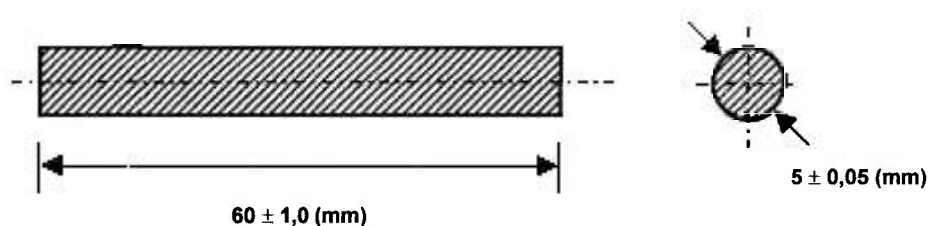


Figura 40 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão 4-pontos [124,125].

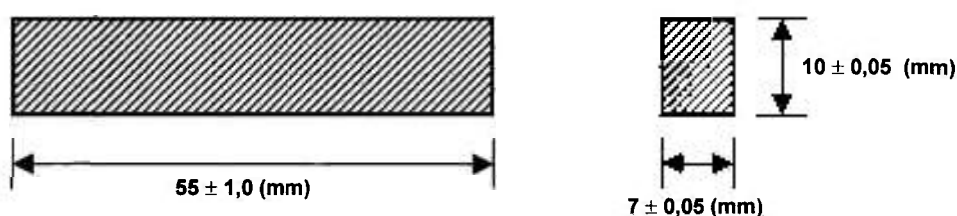


Figura 41 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto Charpy sem entalhe [118,125,126].

4.3 Tratamentos térmicos anteriores a nitretação

As amostras submetidas ao tratamento térmico de têmpera foram previamente limpas com solução de percloroetileno a 120°C.

O tratamento térmico de têmpera foi realizado nas condições como seguem: pré-aquecimento de 2 horas até 400°C, seguido de 20 minutos a 840°C, austenitização realizada a 1100°C com resfriamento rápido em banho de sal, seguido de limpeza alcalina, lavagem em água corrente e secagem das amostras. Para etapa de aquecimento e patamares durante o tratamento de têmpera, utilizou-se forno a vácuo VKUQ. A figura 42 traz o gráfico das condições do tratamento térmico de têmpera aplicado.

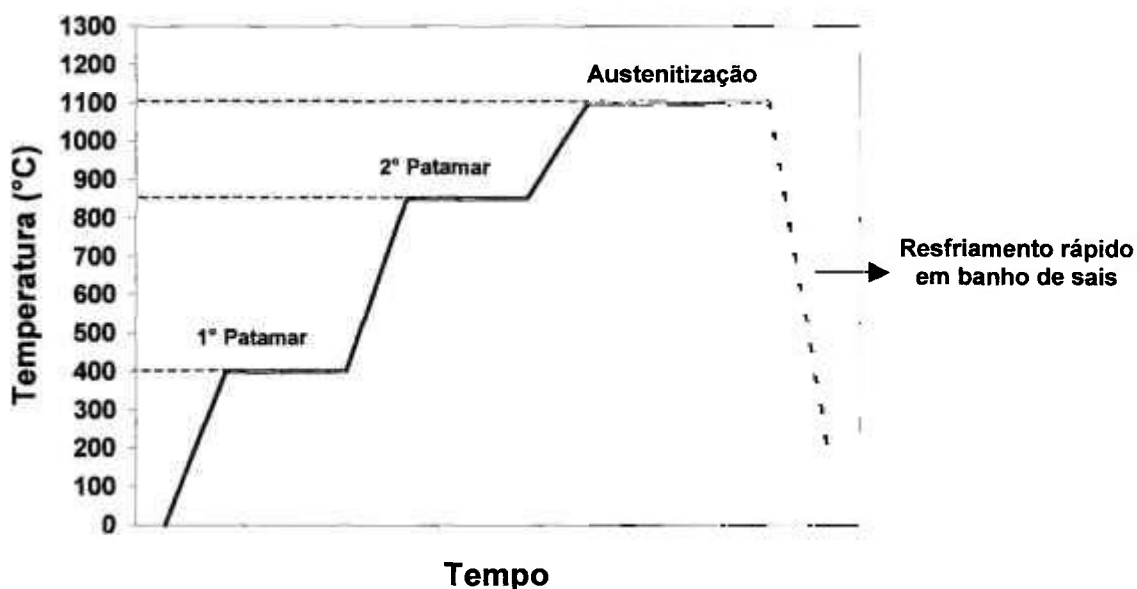


Figura 42 - Condições aplicadas no tratamento térmico de têmpera.

Para levantamento da curva de revenido do aço sinterizado K190 PM, utilizou-se forno mufla Quimis (100°C a 1200°C), modelo D24, 4000 W. Foram utilizados três corpos de prova para cada temperatura, a saber: 250°C, 300°C, 350°C, 370°C, 410°C, 440°C, 470°C, 510°C, 540°C, 570°C, 600°C e 630°C. Os patamares foram de 30 minutos.

O tratamento térmico de revenido seguiu os seguintes parâmetros: temperatura de 560°C por uma hora com resfriamento em óleo. Amostras não

submetidas a nitretação foram revenidas novamente a 560°C por duas horas, com resfriamento em óleo, visando matriz próxima às amostras nitretadas. Os parâmetros aplicados nos tratamentos térmicos para o aço sinterizado K190 PM seguiram valores coerentes com a aplicação tecnológica, além de se basearem nas sugestões do fabricante. No caso específico do tratamento de revenido a temperatura definida se baseou na curva obtida experimentalmente no presente trabalho, apresentada no capítulo 5, item 5.3.

Para etapa de tratamento de revenido, o mesmo forno a vácuo VKUQ foi utilizado. Tanto o tratamento de têmpera como o levantamento da curva de revenido e o posterior revenido das amostras foram monitorados por termopar tipo K com indicador digital Yokogawa.

4.4 Tratamentos de nitretação

Previamente aos tratamentos de nitretação, as amostras foram submetidas a limpeza em solução de percloroetileno a 120°C. Conforme mencionado anteriormente, os processos de nitretação (gás, sal e sal mais tratamento de difusão), seguiram os parâmetros usuais para aços ferramenta alta liga. A figura 43 traz o ciclo térmico aplicado para o aço K190 PM durante a nitretação a gás.

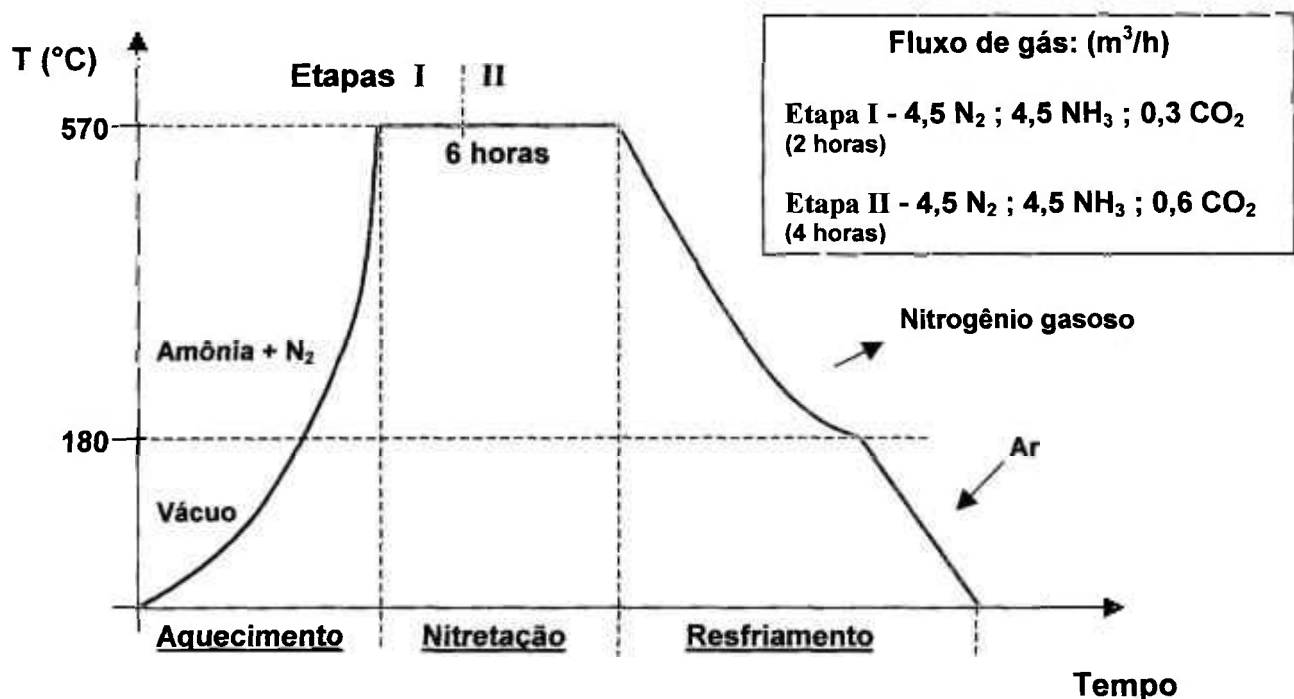


Figura 43 - Ciclo térmico para nitretação a gás (Processo Deganit®).

O ciclo referente a nitreção gasosa, mostrado na figura 43 foi realizado em forno a vácuo VKUQ.

Observa-se que para o caso dos aços ferramenta, utilizou-se tempos iguais nas etapas I e II. Por se tratar de estrutura complexa, o aço K 190 PM permanece por 60 minutos a mais na segunda etapa, uma vez que necessita maior tempo de exposição ao fluxo da segunda etapa, para se atingir camadas nitretadas em menor tempo.

A figura 44 apresenta o ciclo térmico a que foi submetido o referido aço ferramenta durante a nitreção líquida, processo Sursulf[®]:

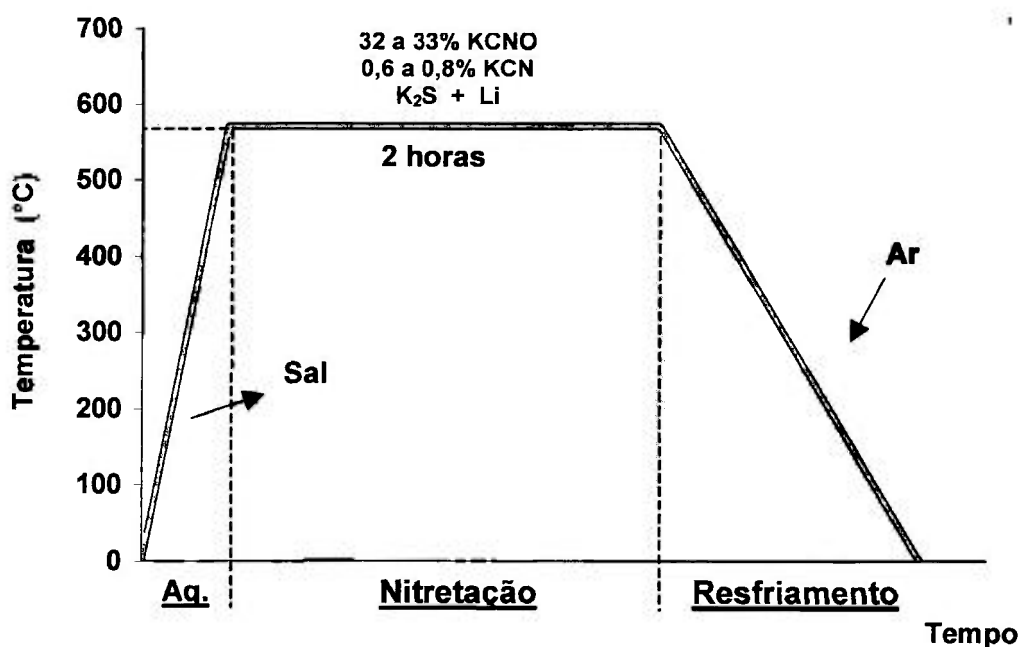


Figura 44 – Ciclo térmico para nitreção líquida (banho de sal). (Processo Sursulf[®]).

O processo Sursulf[®], o qual se utiliza de cadinho de Ti, além de adições de K₂S e Li, com o objetivo de se reduzir os teores de cianeto (KCN), foi realizado em forno modelo TF, fabricante Brasimet.

A figura 45 traz os ciclos térmicos aplicados às amostras durante o processo de nitreção líquida seguida de tratamento de difusão em sais neutros:

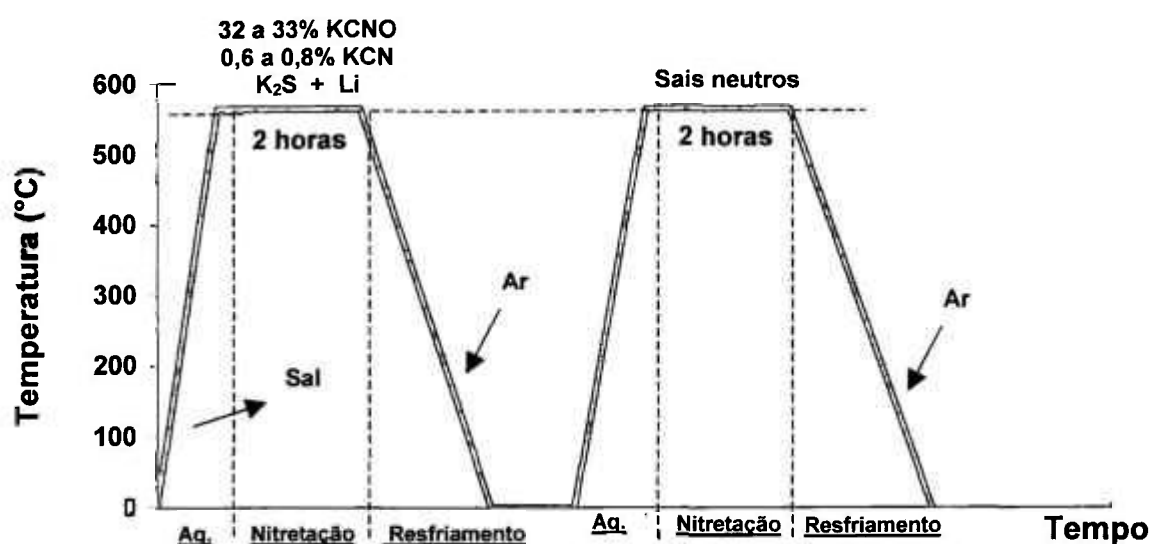


Figura 45 - Ciclo térmico para nitreção a sal com tratamento de difusão.

Observa-se que o ciclo térmico da nitreção líquida com tratamento de difusão, apresentada na figura 45, em sua primeira etapa, aplica o processo Sursulf[®] seguido em sua segunda etapa, de imersão em sais neutros para redução da espessura da camada branca. O referido tratamento de nitreção foi realizado em forno modelo TF para o primeiro e segundo estágios.

4.5 Análises macro e microestruturais

As observações macrográficas foram realizadas em Estereoscópio Olympus modelo SZPT com máquina digital Nikon Coolpix 800 acoplada. A limpeza das amostras para posterior observação se realizou em ultra-som Unique, modelo USC 1450.

As etapas de preparação das amostras para microscopia óptica, foram realizadas nos seguintes equipamentos: "Cut-off " Panambra / Mesoton ; embutidora Panambra / Tempopress 2 ; lixadeira e politriz Panambra / DP-10. As observações realizadas em microscópio Olympus, modelo BX 60M, monitor Sony Trinitron PVM 1353MD e fotos feitas com máquina digital Nikon Coolpix 800 acoplada, vídeo printer modelo Sony UP 1800MD ou máquina Olympus convencional, PM BP35. A preparação das amostras com camada nitretada passou por técnicas especiais como mostra a figura 46 :

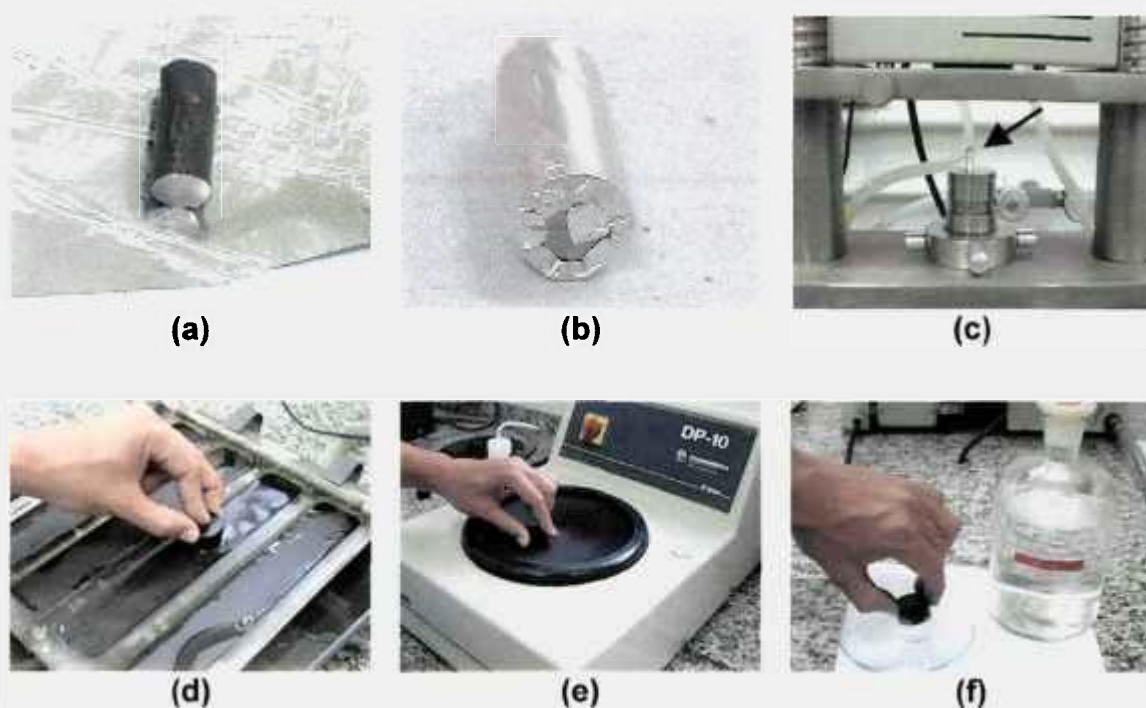


Figura 46 - Etapas de preparação das amostras:
(a, b) Proteção das faces com papel alumínio.
(c) Embutimento em baquelite.
(d) Lixamento.
(e) Polimento.
(f) Ataque metalográfico.

Como se observa pela figura 46, para preservação física das camadas nitretadas, optou-se pela proteção das faces com alumínio, etapa esta anterior ao embutimento. Durante etapas de lixamento e polimento, efetuou-se rotação de 10° em cada etapa diferente do procedimento normal, quando se aplica rotação de 90°. O procedimento descrito foi adotado para os corpos de prova preparados para ensaio de flexão 4-pontos e ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

Especificamente para determinação por microscopia óptica, das fases presentes nas camadas nitretadas pelos três processos propostos, utilizou-se preparação metalográfica, como mostrada na figura 46, porém as soluções para os ataques por imersão, foram específicas para revelação dos componentes estruturais [77,83,86,87], conforme mostra a tabela 21:

Tabela 21 - Ataques metalográficos para determinação das fases presentes nas camadas nitretadas.

SOLUÇÃO PARA ATAQUE	COMPOSIÇÃO	TEMPO DE EXPOSIÇÃO (s)	CONDIÇÕES DE ATAQUE
Picrato de Sódio Alcalino	4 g ácido pícrico 50 g de hidróxido de sódio 200 ml água destilada	60	Solução fervente
Meyer-Eichholtz	1 ml ácido clorídrico 10 ml de metanol 0,6 g cloreto cúprico 0,6 g cloreto férrico (solução diluída em metanol 1:10)	10	Temperatura ambiente

A solução de picrato de sódio alcalino, devido a simplicidade de procedimento de ataque em relação ao reagente Murakami, foi preferencialmente utilizada para a distinção do nitreto $Fe_{2-3}N$ e o carbonitreto $Fe_{2-3}(C,N)$.

As etapas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos seguintes microscópios: Leica Stereoscan 440 com EDS Oxford Link EXL 2, da Escola Politécnica, Engenharia de Minas ; Jeol JSM 5600 com EDS Noran Vantage, propriedade Jeol Ltda ; Philips XL 30 do IPEN, USP.

As medições realizadas para determinação das espessuras das camadas nitretadas, normalmente são realizadas por microscopia óptica, após ataque metalográfico, seguida de confirmação através do levantamento do perfil de dureza da camada, o qual apresenta valores constantes quando esta se encerra. Tal junção de processos de medição é sugerida pela norma SAE J423a [127]. Dada a microestrutura excessivamente fina, observada para a liga K190 PM, o presente trabalho se utilizou de MEV para a medição das camadas, fato este que proporcionou maior precisão às medidas realizadas devido ao melhor poder de resolução do microscópio eletrônico. As medidas foram realizadas com analisador de imagem contido no próprio “software” do microscópio eletrônico de varredura Leica Stereoscan 440.

4.6 Ensaios mecânicos

Os ensaios de flexão 4-pontos, recomendado para aços ferramenta para trabalho a frio, foram realizados em máquina universal de ensaios WPM, modelo ZDT-e30, 30 toneladas, padrão RBC (Rede Brasileira de Calibração).

A figura 47 mostra dispositivo utilizado para realização do ensaio supra citado.

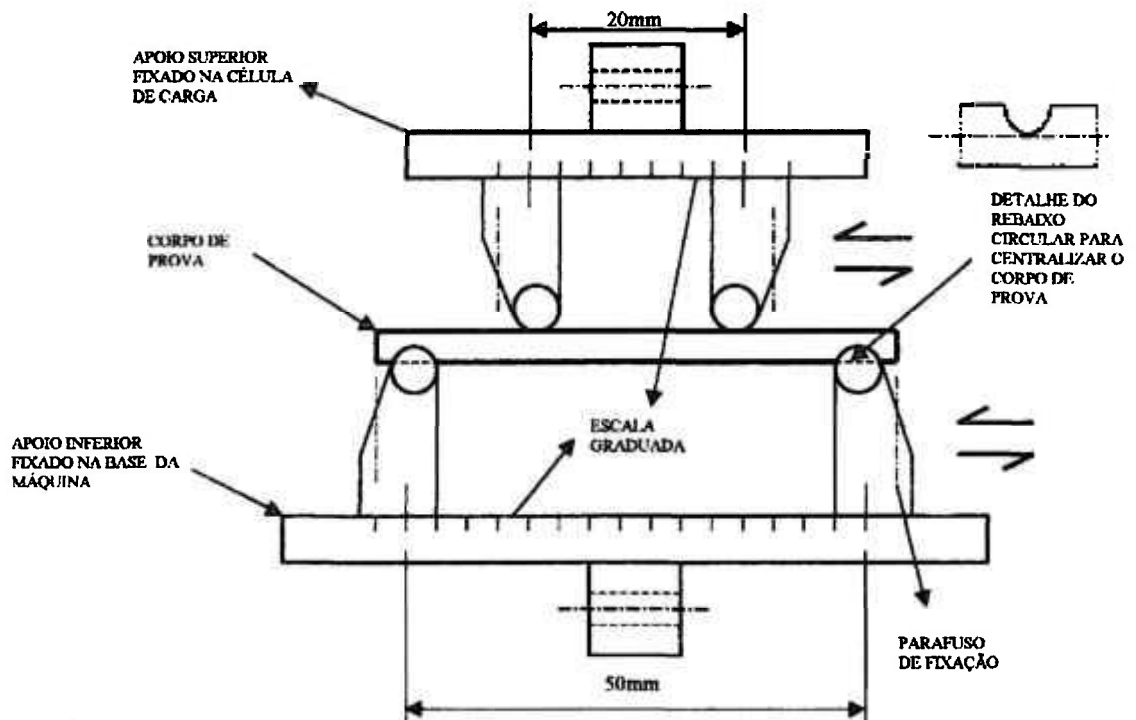


Figura 47 - Esquema do dispositivo usado para realização do ensaio de flexão 4-pontos.

Pela figura 47 observa-se que o carregamento efetuado, durante o ensaio de flexão 4-pontos, ocorre na vertical, sentido descendente, uma vez que os apoios fixos se encontram na parte inferior da amostra.

Embora o ensaio de flexão 3-pontos seja amplamente difundido, no caso específico de ligas com composições químicas complexas, como os aços

ferramenta, o ensaio de flexão 4-pontos traz vantagens quanto o real nível de propriedade mecânica de um componente. A figura 48 apresenta um esquema dos ensaios flexão 3-pontos (a) e flexão 4-pontos (b) com seus respectivos diagramas de momento fletor.

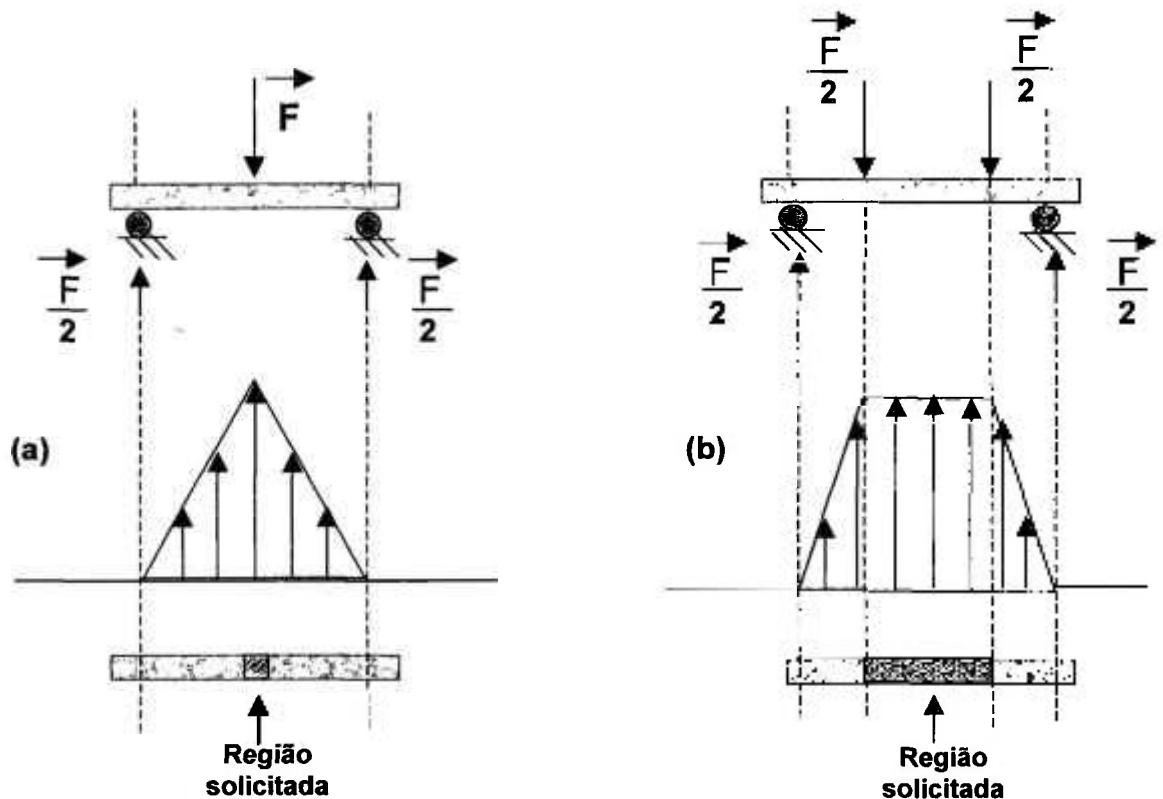


Figura 48 – Esquema dos ensaios de flexão 3-pontos (a) e flexão 4-pontos (b) com seus respectivos diagramas de momento fletor.

Observa-se pela figura 48 que o ensaio de flexão 4-pontos possui uma maior região de solicitação quando comparado ao ensaio em 3-pontos. Tal fato revela a clara vantagem da aplicação do ensaio de flexão 4-pontos para aços ferramenta, principalmente no caso daqueles que apresentam grande fração volumétrica de precipitados. Uma região estreita solicitada, como se observa no caso do ensaio de flexão 3-pontos pode não representar toda distribuição e morfologia dos constituintes microestruturais.

O ensaio de flexão 4-pontos visou obter o módulo de ruptura das amostras nitretadas e não nitretadas. Define-se módulo de ruptura como a tensão de tração máxima suportada em ensaio de flexão por um corpo de prova não submetido à deformação plástica.

A figura 49 mostra um esquema representando a deformação elástica em uma barra sujeita a momento fletor constante.

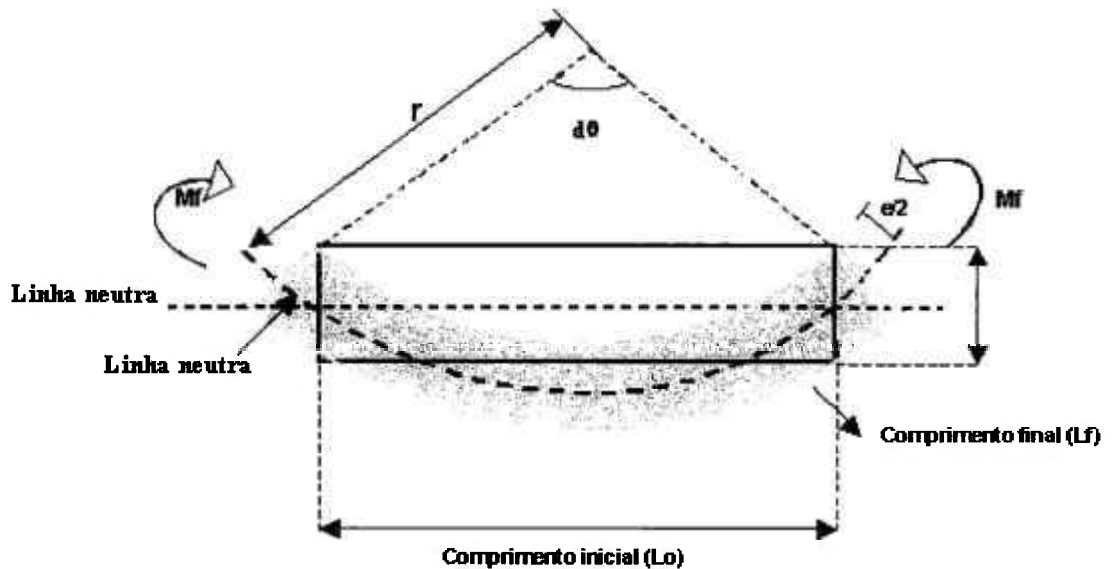


Figura 49 – Esquema representando a deformação elástica em uma barra sujeita a momento fletor constante.

Pela figura 49, tem-se:

$$L_0 = r \, d\theta \quad \text{para } d\theta \text{ tendendo a um mínimo.} \quad (14)$$

$$L_f = \left(r - \frac{e_2}{2} \right) d\theta \quad (15)$$

A Lei de Hooke é descrita como:

$$\sigma = E \, \varepsilon \quad (16)$$

onde,

σ = tensão elástica

E = módulo de elasticidade

ε = deformação elástica

mas;

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{l_0} \quad (17)$$

Com (14) e (15) em (17):

$$\varepsilon = \frac{\left(r + \frac{e}{2}\right) d\theta - r d\theta}{r d\theta} = \frac{e}{2r} \quad (18)$$

Aplicando-se (18) em (16), obtém-se:

$$\sigma = E \frac{e}{2r} \quad (19)$$

O momento fletor da figura 49 é dado por:

$$M_f = \frac{E I_z}{r} \quad (20)$$

onde,

I_z = Momento de inércia da seção transversal,

Assim, com (20) em (19), temos a equação da tensão de tração máxima, a partir do momento fletor aplicado;

$$\sigma = \frac{M_f}{I_z} \frac{e}{2} \quad (21)$$

A tensão "σ" mostrada na equação 21 representa o módulo de ruptura, definido como a tensão de tração máxima suportada pela barra durante a aplicação do momento fletor.

Os ensaios de impacto Charpy sem entalhe, foram realizados em máquina de impacto WPM, modelo PSW 30, martelo 30 Kgf, padrão RBC (Rede Brasileira de Calibração).

A figura 50 apresenta um esquema do ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

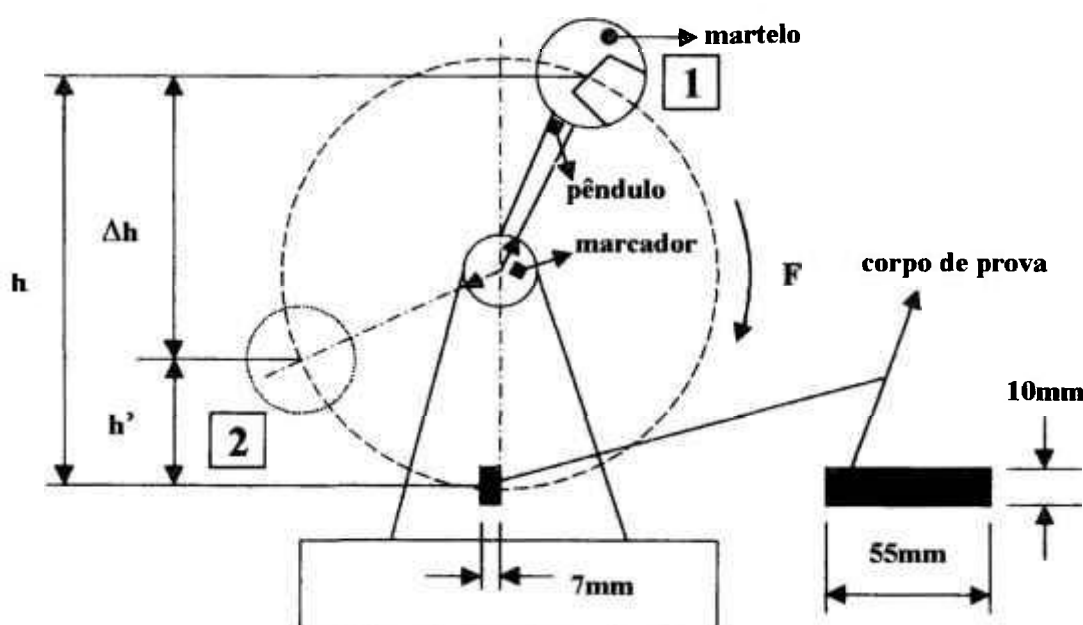


Figura 50 – Esquema do ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

A figura 50 apresenta o ensaio de impacto Charpy, de forma esquemática, ensaio este de grande aceitação devido a sua simplicidade e efetividade na obtenção de valores de energia absorvida pela amostra quando esta é submetida a carregamento dinâmico. Apesar do corpo de prova apresentar na maioria das vezes um entalhe em "V", tal formato pode apresentar variações, como no caso de materiais com alta fração de partículas frágeis como os aços ferramenta alto C – alto Cr, para os quais se aplicam corpos de prova sem entalhe, devido aos baixos valores de energia absorvida por estes materiais quando solicitados. A velocidade de carregamento em um ensaio de impacto é da ordem de 10 milhões de vezes mais rápida que a verificada em um ensaio de tração convencional [28].

Tal velocidade é resultado da queda de um martelo pendular com elevado peso de uma altura conhecida (situação 1, representada na figura 50), o qual se impacta contra uma amostra que se encontra posicionada perpendicularmente a direção do martelo, de forma simétrica.

A fratura ocorrida após o encontro do martelo pendular com a amostra, consome energia do referido martelo a qual é medida pela altura atingida pelo mesmo após o impacto (situação 2, representada na figura 50).

4.7 Ensaio de dureza

As medidas de dureza em escala Brinell e Rockwell C foram realizadas em durômetro universal Durograf, tendo seus procedimentos seguidos conforme norma técnica aplicável. [125] As medidas em escala Vickers foram realizadas em durômetro Shimazu tipo H, com cargas aplicadas de acordo com a literatura e norma aplicável. [128,129]

Especificamente na determinação do perfil de dureza Vickers ao longo da camada, utilizou-se carga 0,05 kg em intervalos de 10 a 25 μm , e espaçamento diagonal. [127]

4.8 Análise de difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados nas camadas nitretadas pelos três processos aplicados no presente estudo. Cada amostra foi submetida à análise de difração de raios X em duas regiões distintas da camada, conforme mostra figura 51:

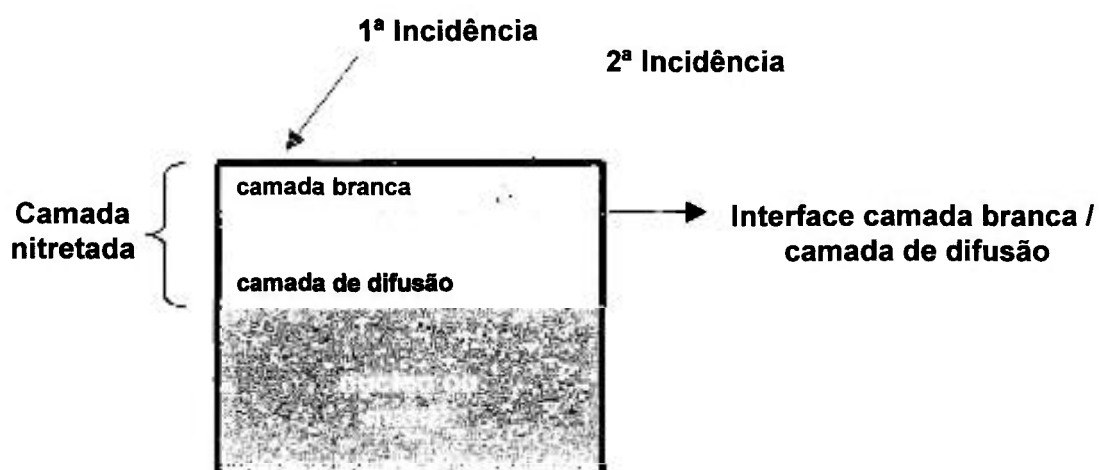


Figura 51 – Esquema das regiões das camadas submetidas a análise de difração de raios X.

Para a difração de raios X na região de interface (2ª incidência), foi realizado desbaste em retífica manual utilizando pedra de afiação para metal duro, fabricante Carborundum. Para controle do desbaste utilizou-se micrômetro Mitutoyo Digimatic, série 293, resolução 0,001mm, precisão 0,33 μ m. O ensaio de difração de raios X foi realizado no equipamento Rigaku, modelo DMAX 2000, tensão 40 KV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização inicial da liga K190 PM no estado recozido

5.1.1 Composição Química

O aço sinterizado K190 PM, submetido a análise de composição química, por via úmida, apresentou o resultado mostrado na tabela 22:

Tabela 22 - Composição química do aço sinterizado K190 PM (% em peso).

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%V
Análise	2,31	0,41	0,36	0,027	0,026	12,23	1,15	3,99
DIN 1.2380	2,2-2,5	0,6 máx	0,6 máx	0,03 máx	0,03 máx	11,5-13,5	0,8-1,40	3,8-4,4

Todos os valores encontrados se encontram dentro do especificado para a liga em questão, segundo norma DIN 1.2380, X 220CrMoV134.

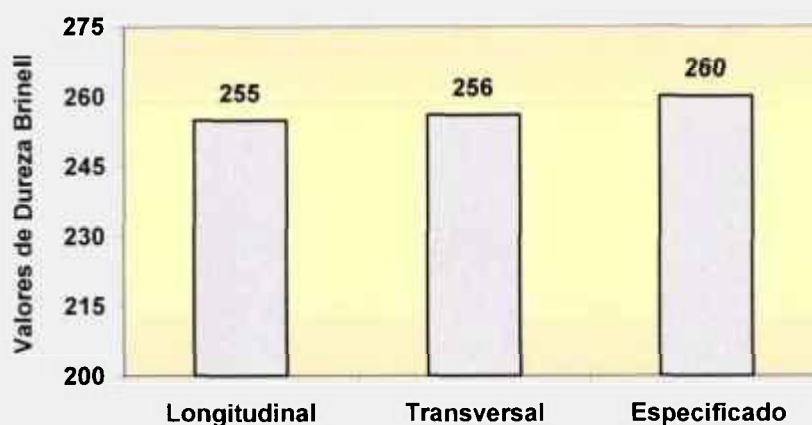
5.1.2 Dureza

O aço sinterizado K190 PM no estado recozido apresentou os valores de dureza mostrados na tabela 23:

Tabela 23 - Valores de dureza obtidos no aço K190 PM no estado recozido.

Especificação do Fabricante	Dureza Brinell			
	260 (máx)			
Impressão	1	2	3	Média
Longitudinal	255	257	253	255
Transversal	255	255	258	256

A figura 51 apresenta os valores obtidos na tabela 23 de forma gráfica comparando os valores especificados com os obtidos para o aço sinterizado K190 PM no estado recozido:



]Figura 51 - Gráfico dos valores de dureza para o aço K190 PM no estado recozido.

Analisando-se a tabela 23 e a figura 51, percebe-se que a dureza da liga K190 PM se encontra em faixa muito próxima, tanto na longitudinal como na transversal, indicando possível isotropia da liga sinterizada K190 PM. Tais valores se encontram dentro do padrão usual de fornecimento do fabricante.

5.1.3 Análise microestrutural

Com o objetivo de se caracterizar a microestrutura do aço ferramenta sinterizado para trabalho a frio, no estado recozido, submeteu-se amostras ao microscópio óptico e eletrônico de varredura. Para efeito de se comparar a estrutura resultante da Metalurgia do Pó (K190 PM), com estrutura resultante de Metalurgia convencional, submeteu-se também um aço ferramenta AISI D6, pertencente a mesma classe (aço ferramenta para trabalho a frio alto C - alto Cr).

O aço AISI D6 foi adquirido no estado recozido, junto ao fabricante Aços Villares também em forma de barra de diâmetro 50,80 mm. A tabela 24 apresenta um comparativo entre as análises químicas obtidas tanto para o aço sinterizado K190 PM como para o AISI D6:

Tabela 24 – Análises químicas obtidas para os aços K190 PM e AISI D6.

	Elementos (% em peso)						
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
K190	2,31	0,41	0,36	12,23	1,15	-	3,99
AISI D6	2,05	0,35	0,31	11,2	-	0,70	0,20

Embora o aço ferramenta AISI D6, apresente baixos teores de V, além de teor moderado de W, características estas que o diferem do K190 PM, a similaridade de ambos no tocante aos elementos C e Cr, além da presença de pelo menos um elemento de liga formador de carboneto, permite uma analogia das microestruturas encontradas no estado recozido.

Ambos foram submetidos à análise microestrutural, tanto na longitudinal como na transversal, seguindo o parâmetro mostrado na figura 53:

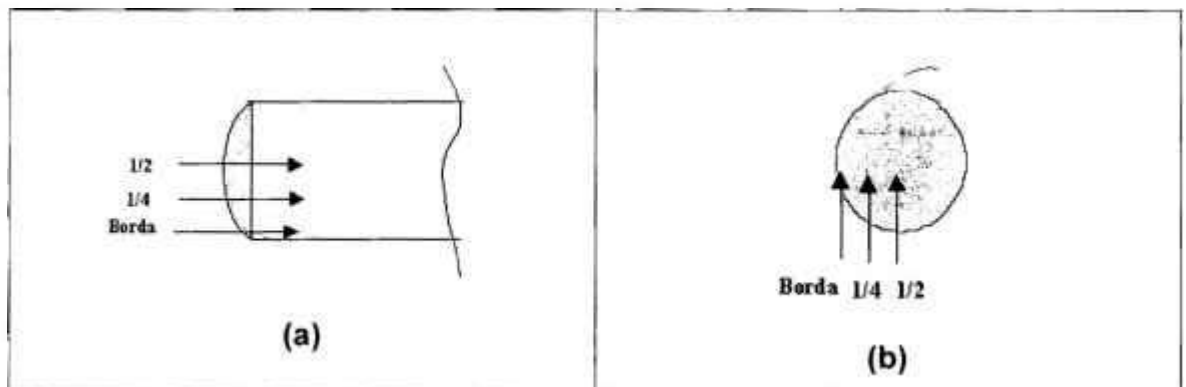


Figura 53 – Parâmetro utilizado para a análise microestrutural. (a) Longitudinal. (b) Transversal.

5.1.3.1 Longitudinal

A figura 54 apresenta a estrutura do aço sinterizado K190 PM **(a)**, na direção longitudinal da barra em sua região de borda, um quarto da borda e meio da barra. O mesmo é mostrado para o aço AISI D6, advindo da Metalurgia Convencional **(b)**. Ambos se encontram no estado recozido.

Nota-se que não foi possível se aplicar níveis de aumento similares entre o K190 PM e o AISI D6 durante a observação microscópica devido a fina estrutura apresentado pela liga sinterizada que impossibilita definição para aumentos inferiores a 750 vezes.



Figura 54- Estrutura do aço sinterizado K190 PM e AISI D6, ambos no estado recozido conforme parâmetro indicado na figura 53. Ataque Nital 2%.

Pode-se observar pela figura 54 que o aço sinterizado K190 PM apresenta estrutura homogênea com carbonetos esferoidizados e uniformemente distribuídos, sem apresentar variação da fração volumétrica para qualquer região

da barra. Por outro lado, pode-se notar no aço produzido pela Metalurgia Convencional (AISI D6) o fenômeno do bandeamento, o qual se acentua em termos da distribuição e fração volumétrica, à medida que se caminha da borda para o meio da barra, fato explicado devido ao centro ser a última região a se solidificar. Além do bandeamento observado, o aço AISI D6 apresenta carbonetos de diversas dimensões, com morfologia irregular, atribuindo-se aos maiores a grande influência na queda de tenacidade. Tal distribuição irregular destes, sugere que o metal possa se comportar como aço de diferentes classes ou seja regiões com alta fração volumétrica de precipitados tende a apresentar alta resistência ao desgaste, enquanto que os locais de baixa fração apresentam risco de desgaste prematuro.

5.1.3.2 Transversal

A figura 55 mostra de forma análoga os aços K190 PM e AISI D6, porém na direção transversal das respectivas barras.

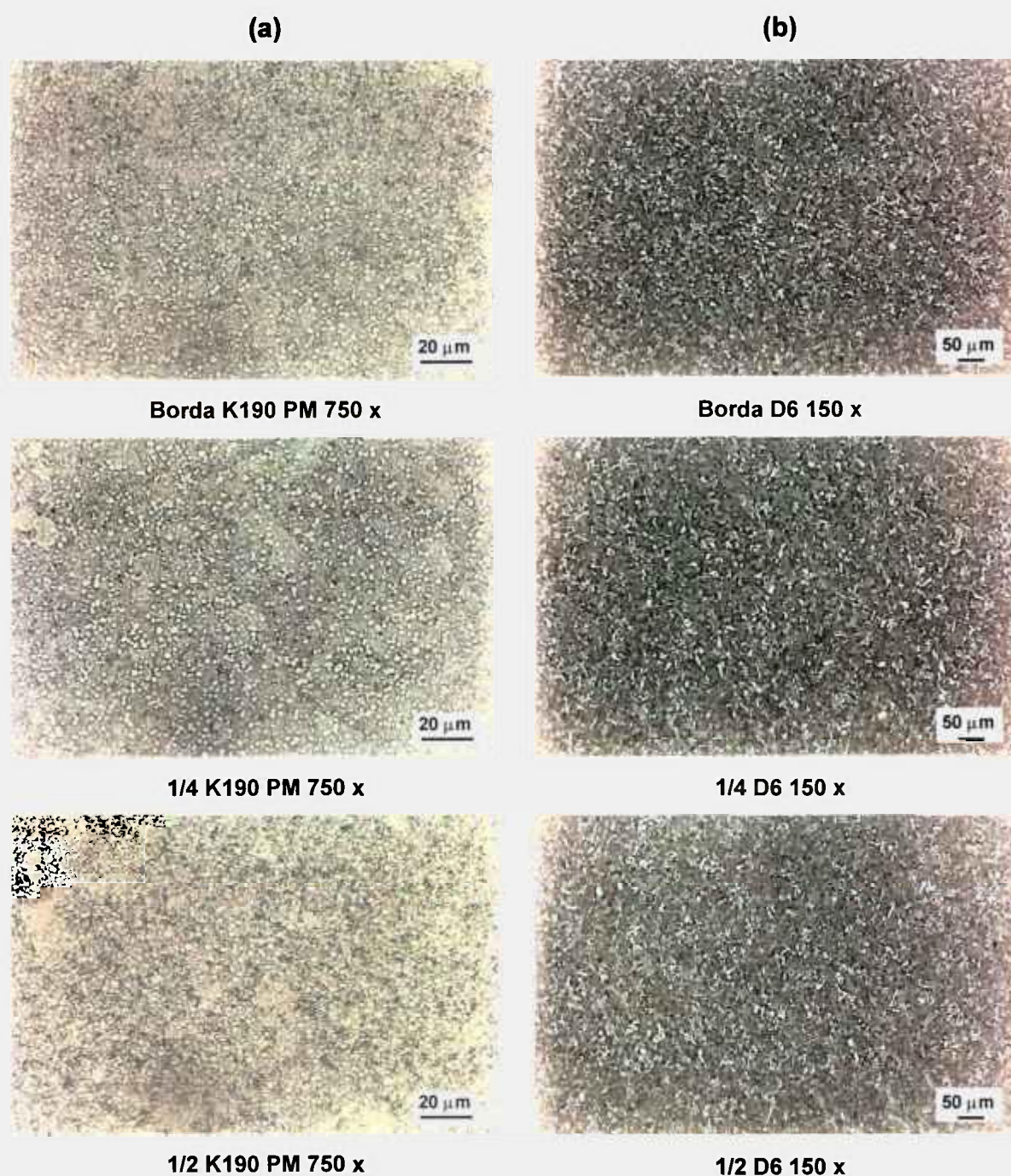


Figura 55 - Estrutura do aço sinterizado K190 PM e AISI D6, ambos no estado recozido conforme parâmetro indicado na figura 53. Ataque Nital 2%.

Da mesma forma que para a direção longitudinal, as micrografias realizadas na região transversal indicam uma morfologia homogênea do aço K190 PM, para qualquer região da barra. No que se refere a liga AISI S6 a observação transversal não possibilita a mesma inferência mostrada na direção longitudinal a

menos de uma variação na fração volumétrica idêntica a observada na direção longitudinal a medida que se observa regiões mais centrais da amostra.

5.1.3.3 Tamanho e composição dos carbonetos

Uma vez que aumentos diferenciados prejudicaram uma real comparação entre o aço sinterizado K190 PM e o aço ferramenta AISI D6, optou-se por uma comparação de estrutura recozida com aumentos iguais. A figura 56 apresenta o resultado.

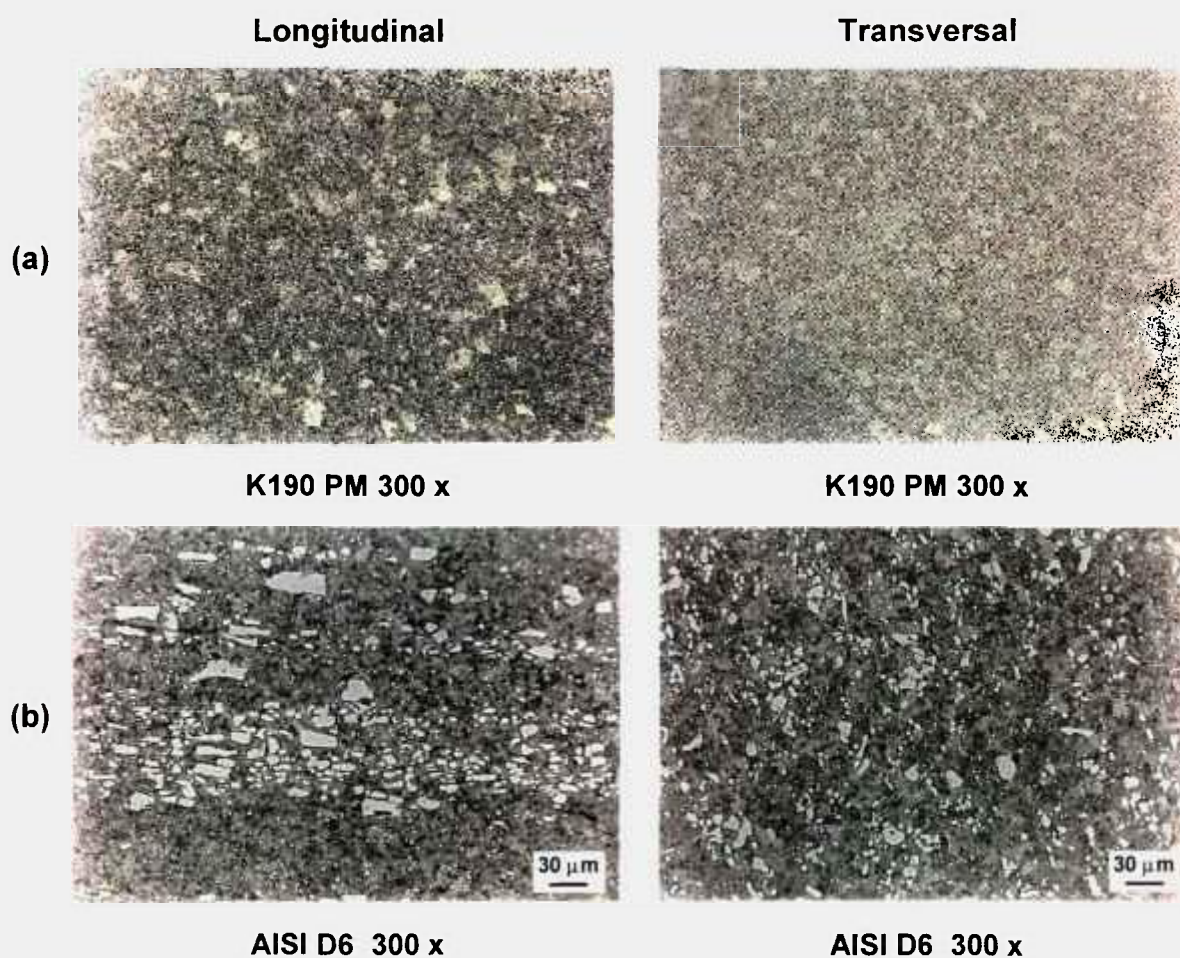
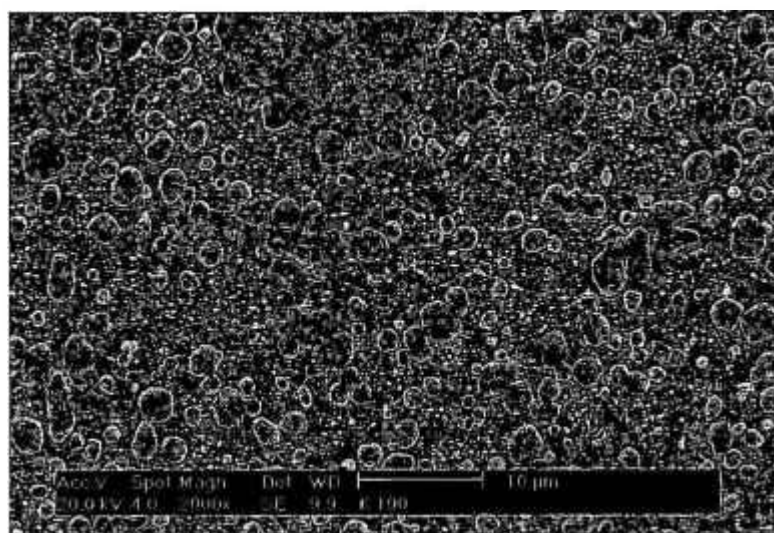


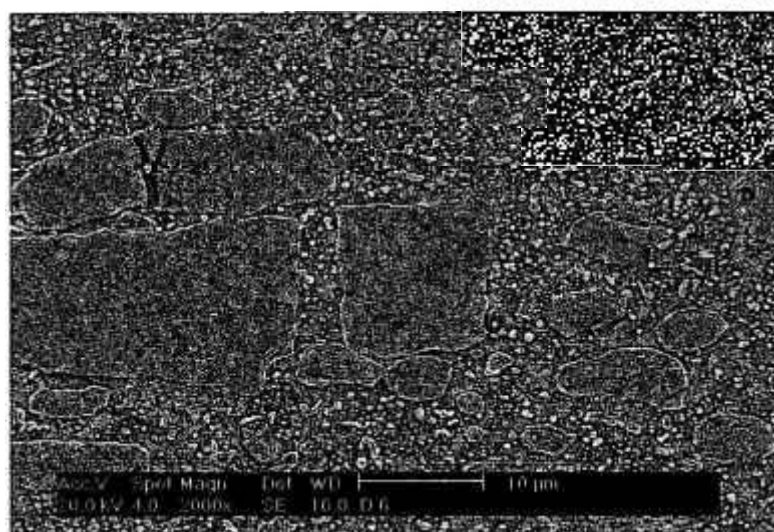
Figura 56 - Comparação de estrutura sob mesmo aumento para identificação do tamanho e distribuição de carbonetos nos aços ferramenta K190 PM (a) e AISI D6 (b).

Conforme se observa pela figura 56, para aumento da mesma ordem, torna-se evidente a diferença apresentada por aços de mesma classe, advindos de técnicas de produção distintas. Enquanto o aço K190 PM não permite nem mesmo uma estimativa do tamanho dos carbonetos devido sua homogeneidade de fina distribuição e forma, o aço AISI D6 apresenta estrutura com acentuada heterogeneidade de distribuição e tamanho dos precipitados, permitindo-se identificar carbonetos na faixa de 30 a 40 μm .

As dificuldades de obtenção de resolução para uma análise mais acentuada da microestrutura do aço K190 PM, levou a aplicação de técnica de observação mais avançada como a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 57 apresenta o resultado da análise para o aço ferramenta sinterizado K190 PM e para o AISI D6. Ambos se encontram no estado recozido e as imagens se referem à posição $\frac{1}{4}$ da borda, direção longitudinal.



(a)



(b)

Figura 57 - (a) Aço sinterizado K190 PM recozido apresentando estrutura homogênea. (b) Aço AISI D6 recozido. Nota-se estrutura bandeada e heterogênea. (MEV, imagens de elétrons secundários)

Observa-se pela figura 57 que o aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado K190 PM (a), ratifica pelas observações em MEV uma estrutura composta de carbonetos finos, homogêneos, bem distribuídos, com tamanho máximo de 2,5 µm. O aço ferramenta AISI D6 (b), produzido por rotas convencionais da Metalurgia, o qual possui teores de C e Cr muito próximos ao

K190 PM, apresenta carbonetos excessivamente grandes (até 30 μm para a região analisada), com estrutura final heterogênea e bandeada.

Conforme mencionado no capítulo 2, item 2.4.5, os processos aplicados na Metalurgia do Pó, são responsáveis pela produção de ligas com composição química complexa como o aço ferramenta para trabalho a frio K190 PM, que apresenta estrutura homogênea, composta de carbonetos finos, esferoidizados e uniformemente dispersos. Tais características levam tais aços a apresentar vantagens ligadas a maior isotropia que as ligas produzidas por rotas convencionais da Metalurgia. Do ponto de vista do compromisso entre a resistência ao desgaste e a tenacidade, as ligas sinterizadas representam significativo desenvolvimento para os aços ferramenta, uma vez que não se observa diferença nos microconstituintes da estrutura destas ligas.

Com o objetivo de se identificar os componentes presentes nos carbonetos da liga sinterizada K190 PM, no estado recozido, submeteu-se a mesma a microanálise em MEV / EDS, conforme mostra figura 58.

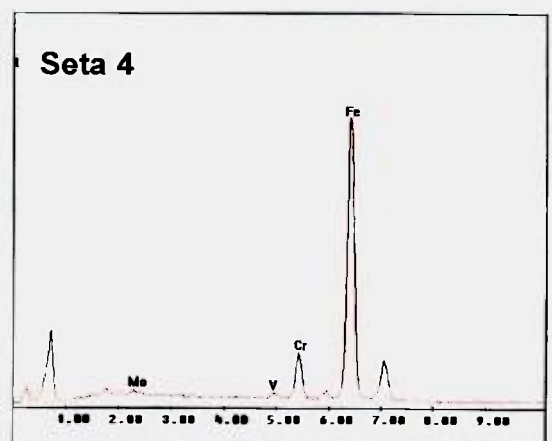
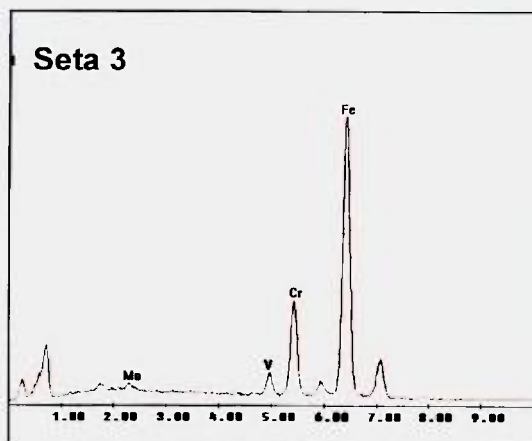
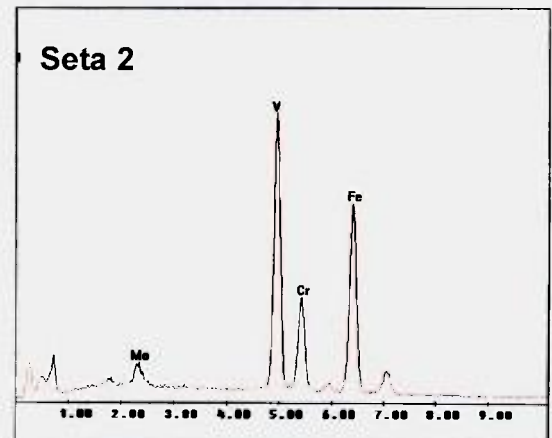
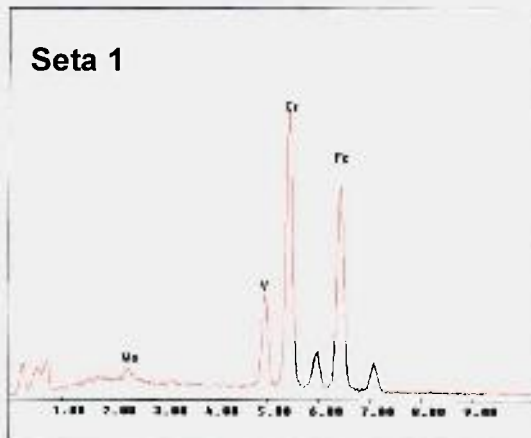
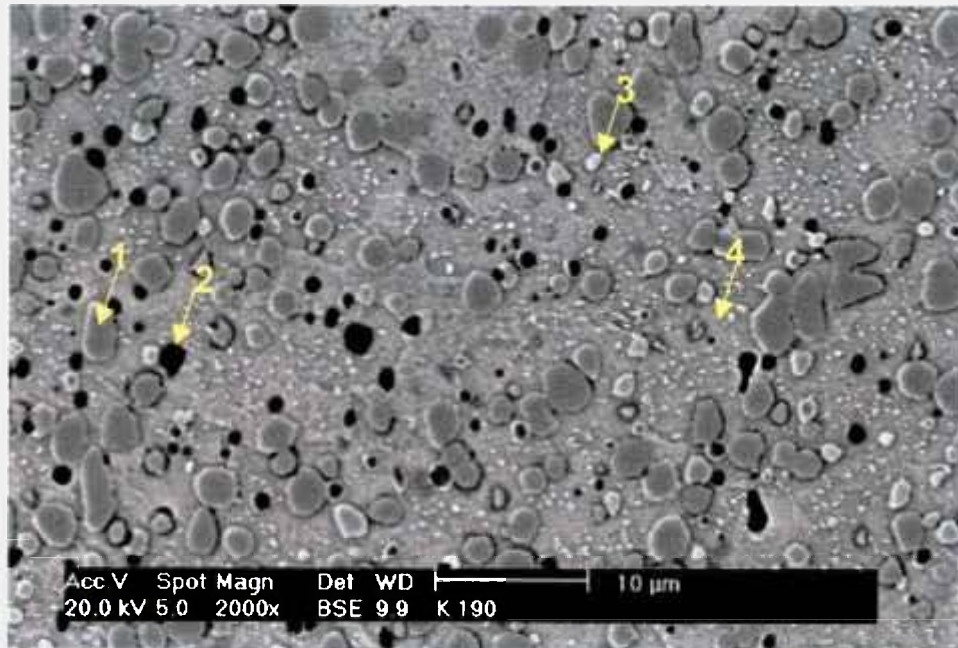


Figura 58 - Espectros de raios X por dispersão de energia (EDS), referentes às setas 1, 2, 3 e 4 da imagem por elétrons retroespalhados referente ao K190 PM recozido.

A análise do espectro de dispersão de energia, apresentado na figura 58 (seta 2) indica que os precipitados mais escuros são ricos em V, Cr e Mo decrescentes nessa ordem. Esse resultado indica que muito possivelmente estas partículas sejam carbonetos do tipo MC, M rico em V. Vale ressaltar que tais carbonetos são responsáveis por grande incremento na resistência ao desgaste dos aços ferramenta.

Os espectros apresentados na figura 58 (setas 1 e 3) indicam o Cr como principal elemento seguido de V e Mo. A literatura se refere a tais carbonetos como do tipo M_7C_3 , carbonetos estes primários, ricos em Cr, também responsável por elevada dureza.

A seta 4 se refere à matriz ferrítica que apresenta além do pico do elemento Fe, indicações de Cr, V e Mo em solução sólida. O teor desses últimos três elementos pode estar associado à solubilidade destes na matriz ferrosa, podendo eventualmente, em parte, serem atribuídos ao efeito de proximidade de carbonetos, ao volume excitado pelo feixe eletrônico.

Outro fato a ser considerado é que durante a consolidação pressurizada (HIP) o crescimento dos carbonetos ocorre por reações do estados sólido, fato que é confirmado pela não separação clara entre os elementos de liga na análise de dispersão por energia realizada nos carbonetos, como observado na figura 58 (seta 1, 2 e 3).

5.2 Caracterização após tratamento térmico de têmpera

5.2.1 Dureza

Após tratamento térmico de têmpera a partir de 1100°C, sem posterior tratamento de revenido, efetuou-se análise de dureza Vickers em amostra de K190 PM. A tabela 25 apresenta os valores obtidos para o K190 PM apenas temperado.

Tabela 25 - Valores de dureza para o K190 PM temperado sem revenimento. Temperatura de austenitização 1100°C. (desvio padrão > 3%)

Dureza	Impressão					Média
	1	2	3	4	5	
(HV _{0,5})	735	740	720	745	740	736
(HRC)	61	61,5	60	62	61,5	61,5

O exame da tabela 25 indica que os valores de dureza obtidos foram homogêneos na faixa de 60 a 62 HRC, o que se encontra em concordância com os valores indicados pelo fabricante quando utilizada temperatura de austenitização similar à empregada no presente estudo [22].

5.2.2 Análise microestrutural

Uma das considerações do efeito do tratamento de têmpera em um dado aço ferramenta, diz respeito a classificação da martensita formada uma vez que se relaciona de forma direta as propriedades mecânicas obtidas, com a cristalografia dessa fase. Neste sentido, buscou-se determinar a característica cristalográfica da martensita apresentada pela liga K190 PM, cuja maior dificuldade experimental em termos da utilização de microscopia óptica se refere ao excessivamente pequeno tamanho de grão, fato que motivou a utilização do microscópio eletrônico de varredura. A figura 59 corresponde a uma imagem de elétrons secundários da liga K190 PM temperada a partir de 1100°C.

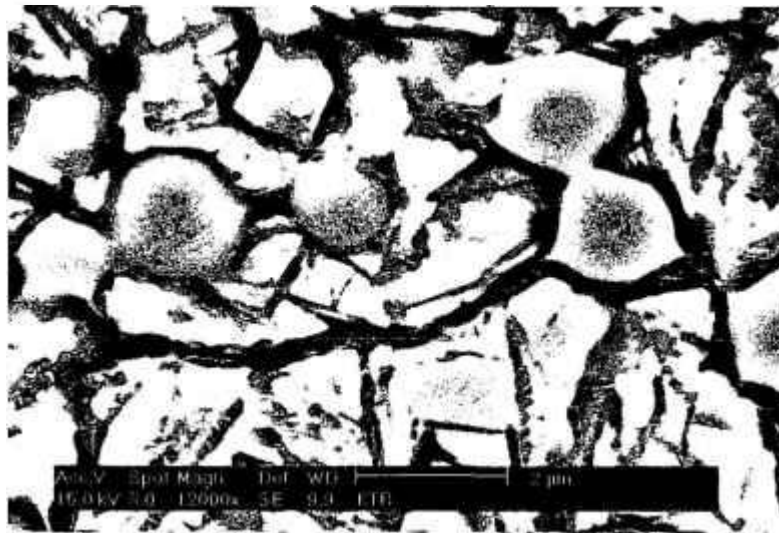


Figura 59 – Imagem de elétrons secundários da liga K190 PM temperada a partir de 1100°C.

Pode-se inferir mediante análise da figura 59, que a austenita na qual se dá a reação martensítica possui tamanho de grão da ordem de 2 μ m.

A figura 59 apresenta microestrutura com características que se aproximam de martensita maclada.

5.3 Curva de revenido experimental

Como ocorre para os demais aços ferramentas ligados, o aço K190 PM é aplicado sempre no estado revenido após o tratamento térmico de têmpera, objetivando aliar alta dureza com razoável tenacidade. Assim, realizou-se a determinação da curva de revenido experimental para a referida liga. A tabela 26 apresenta os valores de dureza obtidos para os parâmetros executados.

Tabela 26 - Valores de dureza obtidos para cada temperatura de revenido aplicada para levantamento da curva experimental.

Temperado (HRC) = $61,5 \pm 0,3$	
TEMPERADO E REVENIDO	
Temperatura (°C)	Dureza HRC
250	$61 \pm 0,4$
300	$60,5 \pm 0,3$
350	$61 \pm 0,4$
380	$61 \pm 0,3$
410	$60,5 \pm 0,5$
440	$61 \pm 0,4$
470	$61 \pm 0,3$
500	$61 \pm 0,5$
530	$62 \pm 0,4$
560	$64 \pm 0,4$
590	$58 \pm 0,2$
620	$58 \pm 0,2$

A figura 60 construída a partir dos dados contidos na tabela apresenta a curva de revenido obtida experimentalmente para o aço sinterizado K190 PM.

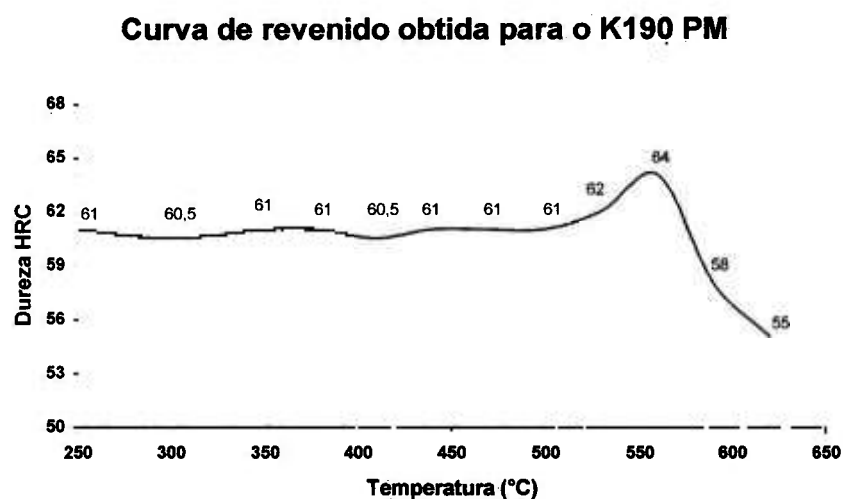


Figura 60 - Curva de revenido experimental para o aço K190 PM. Valores no gráfico se referem a média de três impressões por temperatura.

Observa-se que a curva de revenido obtida experimentalmente para o aço em questão apresenta elevada resistência ao revenido, uma vez que para temperatura de 560°C, observou-se um pico de endurecimento secundário, ocorrência típica para aços rápidos. A curva obtida experimentalmente muito se aproximou daquela sugerida pelo fabricante da liga, mostrada no capítulo 2, item 2.5.

Embora aços ferramenta para trabalho a frio, recebam este nome por sua aplicação em baixas temperaturas, não apresentando normalmente endurecimento secundário, os aços da classe alto C - alto Cr e ligados ao V como o K190 PM, apresentam esta propriedade conforme se infere pela figura 60.

5.4 Caracterização após tratamento térmico de revenido

5.4.1 Dureza

Após tratamento de têmpera, todas amostras de K190 PM foram submetidas a tratamento térmico de revenimento. A temperatura de tratamento (560°C) foi adotada pelos resultados experimentais da curva de revenido obtida, bem como pela sugestão do fabricante. A tabela 27 apresenta os valores obtidos no ensaio de dureza posterior ao revenimento realizado:

Tabela 27 - Valores de dureza após revenimento do aço K190 PM.
(desvio padrão < 2%)

Dureza	Impressão					Média
	1	2	3	4	5	
(HV _{0,5})	770	755	760	765	780	766
(HRC)	63	62	62,5	62,5	63,5	62,5

Observa-se pela análise da tabela 27 que o aço K190 PM apresenta um pequeno incremento de dureza após o tratamento de revenido, confirmando assim sua propriedade de resistência a este tratamento térmico, fenômeno este denominado endurecimento secundário.

5.4.2 Análise microestrutural

Com o objetivo de se caracterizar a estrutura temperada e revenida do aço sinterizado K190 PM, submeteu-se amostra a análise metalográfica por microscopia óptica conforme mostra a figura 61 .

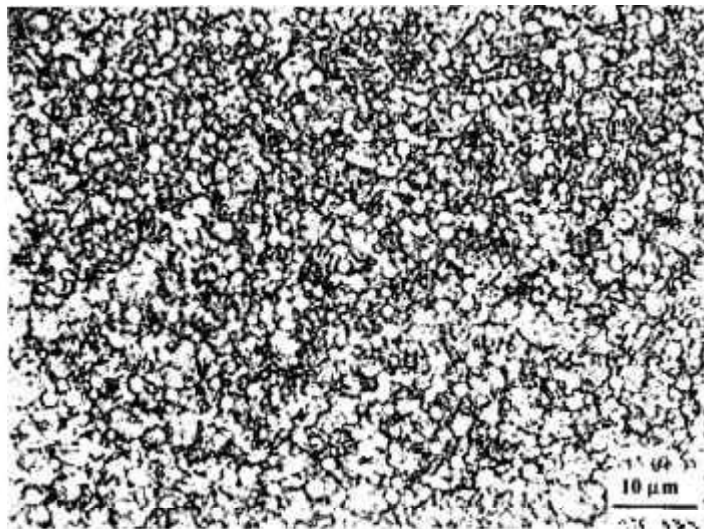


Figura 61 - Estrutura do K190 PM após têmpera e revenido. Ataque Nital 2%.

Sabe-se que aços ferramenta alta liga apresentam resistência ao ataque por imersão durante a preparação dos corpos de prova para análise metalográfica. Observa-se pela figura 61 que tal fato pode ser comprovado para a liga K190 PM. Atribui-se essa característica a precipitação de finos carbonetos no estado sólido cujas dimensões não podem ser resolvidas por microscopia óptica.

Para melhor caracterização da liga K190 PM, utilizou-se imagem de elétrons retroespalhados em MEV com espectros de energia por dispersão de raios X aplicados em áreas de interesse. A figura 62 mostra os resultados obtidos.

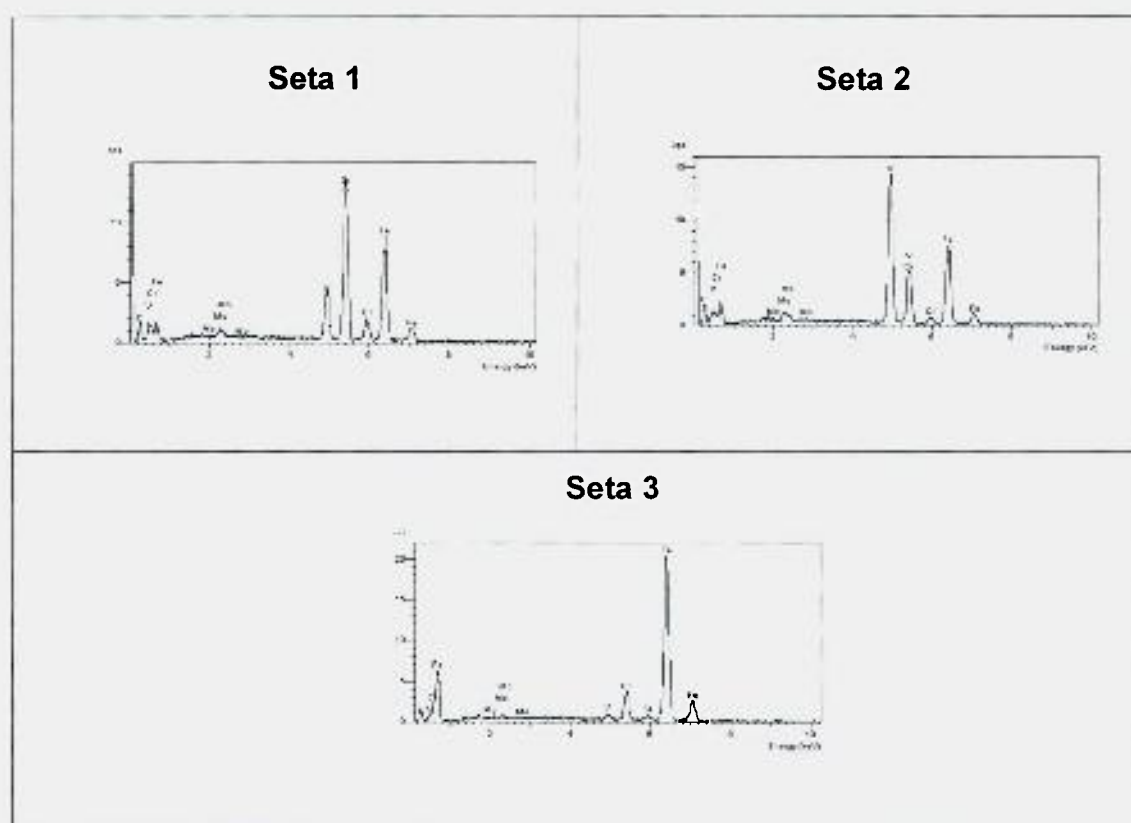
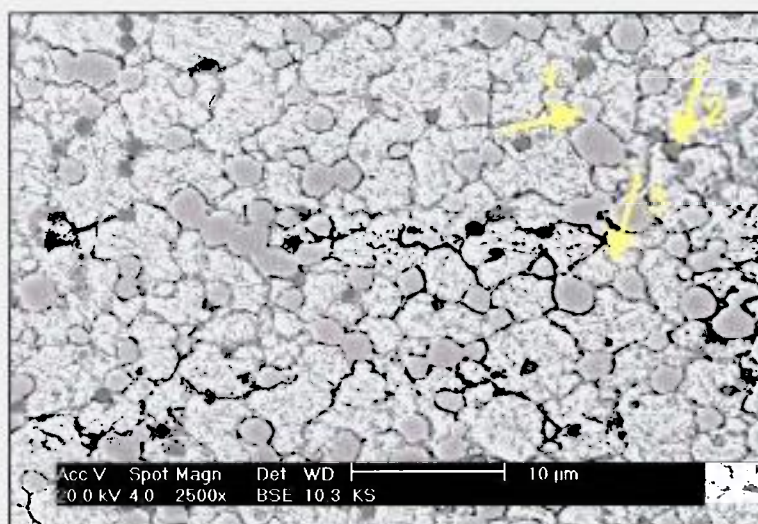


Figura 62 - Estrutura do aço sinterizado K190 PM no estado temperado e revenido (MEV, imagens de elétrons retroespalhados). EDS do carboneto indicado na seta 1 ; EDS do carboneto indicado na seta 2; EDS da matriz indicada na seta 3.

Pode-se ratificar pela imagem de elétrons retroespalhados obtida e representada na figura 62 que as dimensões dos constituintes do aço sinterizado K190 PM são extremamente reduzidas, a começar pelo tamanho dos carbonetos que, além de pequenos, aparecem em grande quantidade, tendo como consequência, uma matriz com tamanho de grão também reduzido que foge da escala convencional de medição da ASTM G112, cujos padrões de medida se apresentam para aumentos da ordem de 100 vezes.

As análises de dispersão por energia (EDS) apresentadas na figura 62 (pelas setas 1, 2 e 3) não apresentaram alterações significativas com relação a semelhante análise efetuada para a estrutura no estado recozido e apresentada na figura 58.

5.5 Caracterização dos núcleos nitretados e não nitretados.

O presente estudo procurou comparar o efeito de três processos usuais de nitretação nas propriedades mecânicas do aço ferramenta sinterizado K190 PM. Utilizou-se também corpos de prova não nitretados, mas com matrizes semelhantes aos nitretados, com o objetivo de se avaliar e comparar o real efeito das camadas. A figura 63 mostra a metodologia aplicada.



Figura 63 - Metodologia aplicada para obtenção de amostras com iso-dureza e iso-estrutura.

Observa-se que, uma vez que a nitretação é realizada à faixa de temperatura similar ao tratamento de revenido, as amostras não nitretadas foram submetidas a novo revenido para se objetivar similaridade de estrutura e dureza.

5.5.1 Dureza

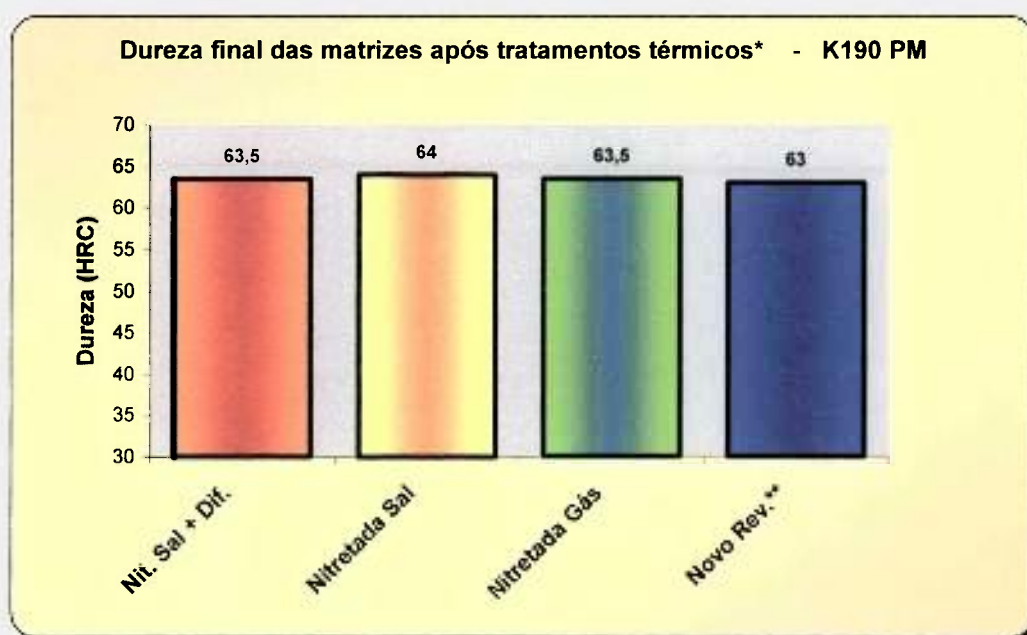
Após os tratamentos térmicos de nitretação assim como duplo revenimento realizado nas amostras não nitretadas, realizou-se ensaio de dureza nas matrizes. A tabela 28 e a figura 64 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 28 - Tabela dos valores de dureza final das matrizes após tratamentos térmicos.

Amostras K190 PM	Dureza da matriz (HRC) *
Sem nitretação **	63,0 ± 0,5
Nitretação b. sal + difusão	63,5 ± 0,4
Nitretação banho de sal	64,0 ± 0,4
Nitretação a gás	63,5 ± 0,4

* Média de cinco impressões por condição.

** Submetido a revenimento extra, simulando nitretação.



* Média de cinco impressões por condição.

** Submetido a revenimento extra, simulando nitretação.

Figura 64 - Valores de dureza final das matrizes após tratamentos térmicos.

Os valores mostrados na tabela 28 e figura 64 indicam que a metodologia adotada no presente estudo permitiu a obtenção de matrizes em condições similares para as quatro situações propostas.

Os valores obtidos indicam que os processos e parâmetros de nitretação empregados no presente estudo (gás, sal e sal com tratamento de difusão), atuam como um tratamento de revenido, elevando os valores de dureza devido ao endurecimento secundário.

5.5.2 Análise microestrutural

A análise metalográfica das matrizes, referente às amostras da tabela 28, apresentaram estruturas semelhantes entre si, com características análogas quanto a morfologia dos constituintes e tamanho dos carbonetos. A figura 65 mostra a estrutura típica por MEV e os espectros de dispersão de energia.

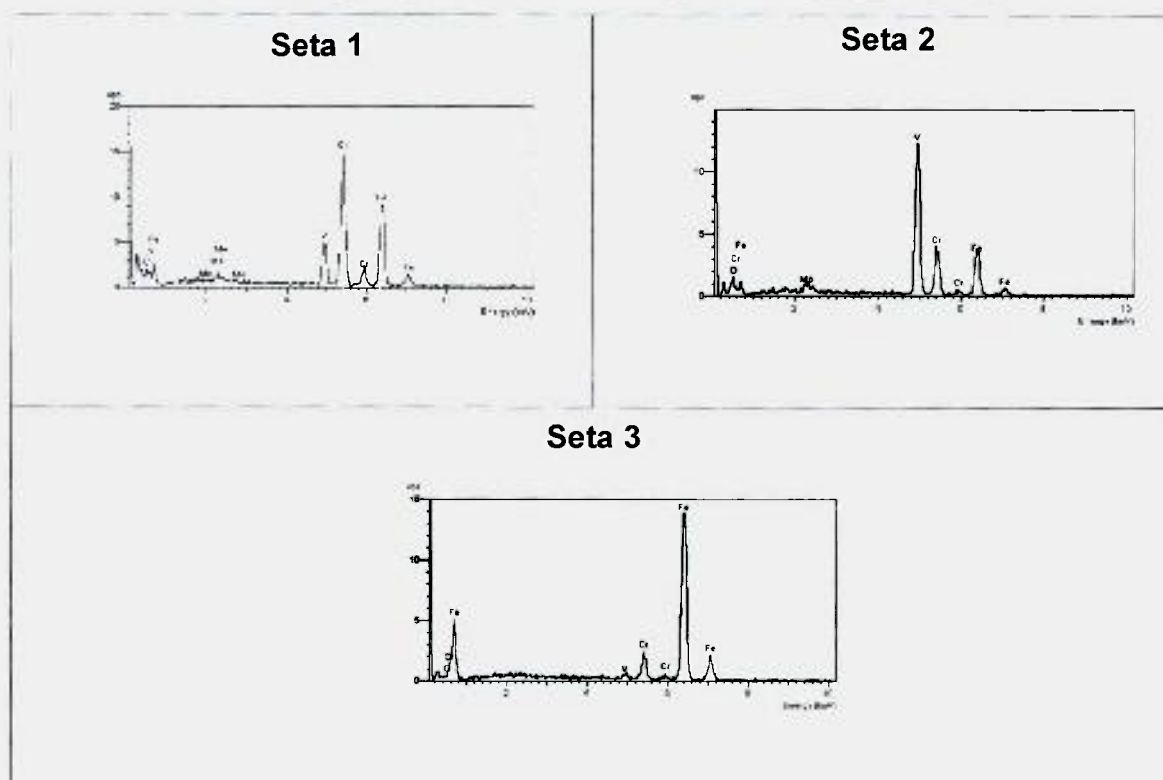
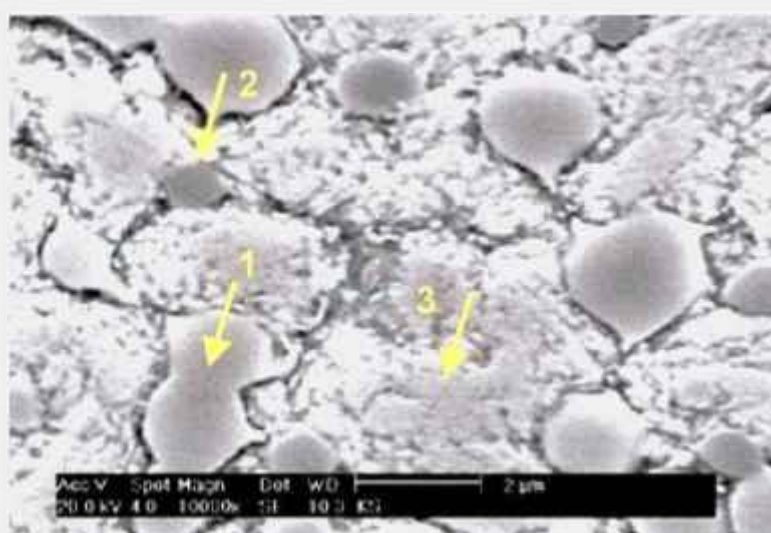


Figura 65 - Espectros de raios X por dispersão de energia (EDS), referentes as setas 1, 2 e 3 da imagem por elétrons secundários referente ao aço K190 PM temperado e revenido.

Observando a imagem de elétrons secundários obtida na análise por microscopia eletrônica de varredura, pode-se inferir a diferença entre a matriz apenas temperada (figura 59), em relação a matriz temperada e revenida da figura 65. Como mencionado anteriormente a referida mudança ocorre devido a precipitação de finos carbonetos oriundos do tratamento térmico do revenido.

5.6 Caracterização das camadas nitretadas

5.6.1 Tamanho das camadas obtidas

Os corpos de prova de secção cilíndrica, para aplicação no ensaio de flexão 4-pontos, submetidos aos tratamentos de nitretação apresentaram valores de espessura da camada mostrados na tabela 29 e figura 66 .

Tabela 29 - Valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado, para os corpos de prova de secção cilíndrica. ("σ" indica desvio padrão)

		Camada Branca (μm)						
		Corpos de Prova						
		1	2	3	4	5	Média	σ (%)
	Sal mais Difusão (NSD)	4,2	4,3	4,1	5,1	5,0	4,5	9,4
	Sal (NS)	18,2	19,3	18,6	19,6	18,1	18,7	3,2
	Gás (NG)	20,9	22,8	22,3	24,2	23,1	22,7	4,7
		Camada de Difusão (μm)						
		Corpos de Prova						
		1	2	3	4	5	Média	σ (%)
	Sal mais Difusão (NSD)	80,2	81,1	78,2	78,1	78,3	79,2	1,6
	Sal (NS)	82,7	87,1	85,5	85,8	85,3	85,3	1,7
	Gás (NG)	84,6	86,2	83,9	85,6	85,8	85,2	1,0
		Camada Total (μm)						
		Corpos de Prova						
		1	2	3	4	5	Média	σ (%)
	Sal mais Difusão (NSD)	84,4	85,4	82,3	83,2	83,3	83,7	1,3
	Sal (NS)	100,9	106,4	104,1	105,4	103,4	104,0	1,8
	Gás (NG)	105,5	109	106,2	109,8	108,9	107,9	1,6

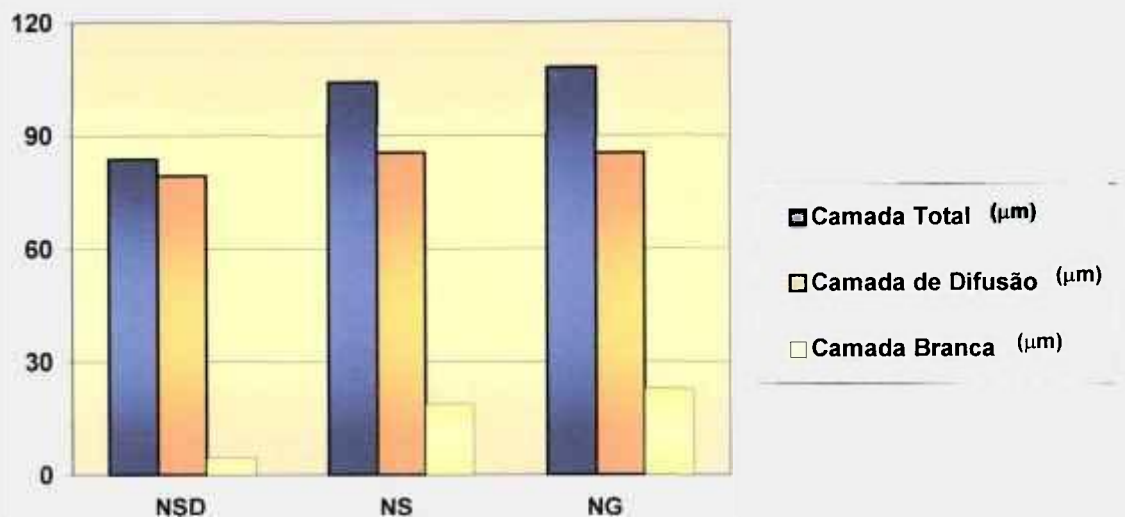


Figura 66 – Média dos valores das espessuras das camadas, em cada processo de nitretação empregado, para os corpos de prova cilíndricos.

O exame da tabela 29 em conjunto com a figura 66 indica que a maior camada total obtida foi pelos processos usuais de nitretação a gás, seguido de valor inferior, porém muito próximo, pelo processo de nitretação a banho de sal. A menor camada total observada ocorreu para o processo de nitretação a sal com tratamento de difusão. É importante ressaltar que este último processo reduz a espessura da camada branca enquanto que os demais processos obtiveram valores próximos a 20 μm para a mesma. Não se observa importante variação na espessura da camada de difusão para os três processos de nitretação e respectivos parâmetros aplicados no presente trabalho.

A tabela 30 e a figura 67 apresentam os valores do tamanho das camadas obtidas para os corpos de prova de secção retangulares preparados para ensaio de impacto, Charpy sem entalhe.

Tabela 30 – Valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado, para os corpos de prova de secção retangular. (σ indica desvio padrão)

Camada Branca (μm)							
Corpos de Prova							
	1	2	3	4	5	Média	σ (%)
Sal mais Difusão (NSD)	4,2	4,4	5,1	4,3	4,6	4,5	7,1
Sal (NS)	19,2	18,5	18,1	17,7	18,0	18,3	2,8
Gás (NG)	23,2	24,7	23,7	24,8	25,1	24,3	3,0
Camada de Difusão (μm)							
Corpos de Prova							
	1	2	3	4	5	Média	σ (%)
Sal mais Difusão (NSD)	79,1	78,3	77,9	78,0	79,2	78,3	0,75
Sal (NS)	84,3	82,5	85,1	81,7	82,3	83,2	1,6
Gás (NG)	83,3	84,5	86,2	82,3	83,2	83,9	1,6
Camada Total (μm)							
Corpos de Prova							
	1	2	3	4	5	Média	σ (%)
Sal mais Difusão (NSD)	83,3	82,7	83,0	82,3	83,8	82,8	0,7
Sal (NS)	103,5	101,0	103,2	99,4	100,3	101,5	1,6
Gás (ND)	106,5	109,2	109,9	107,1	108,3	108,2	1,2

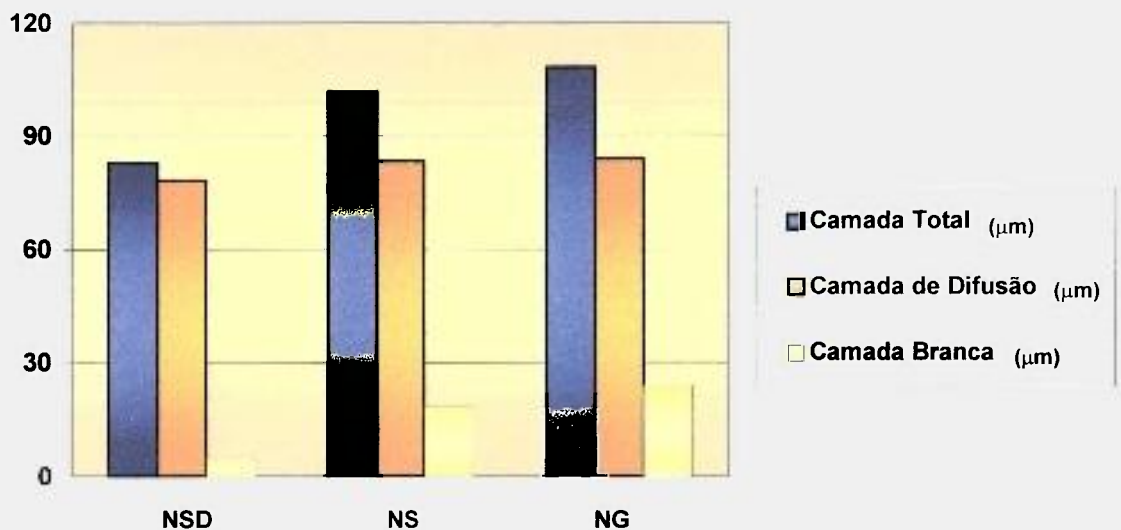


Figura 67 – Média dos valores das espessuras das camadas em cada processo de nitretação empregado para corpos de prova retangulares.

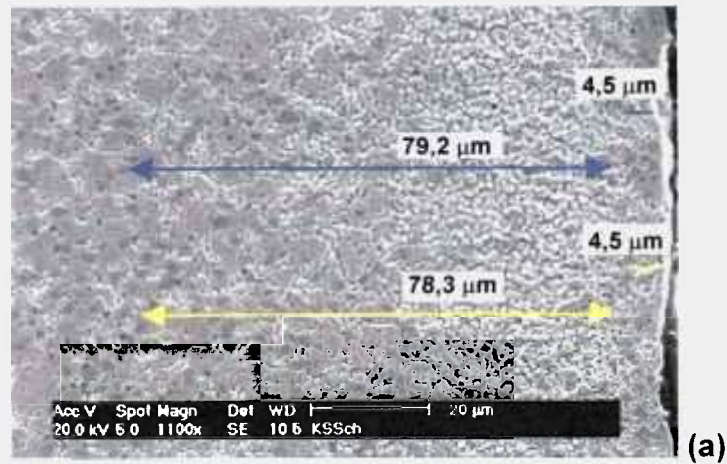
Analisando os valores obtidos e representados na tabela 30 e figura 67 percebe-se que os corpos de prova de secção retangular apresentaram valores de camadas similares aos de secção cilíndrica. Tal fato indica que a geometria dos corpos de prova não interferiu no desenvolvimento da espessura da camada durante os processos de nitretação aplicados para o aço ferramenta em questão.

Vale reiterar que o processo de nitretação a banho de sais com tratamento de difusão reduz significativamente a camada branca. O fato deste processo apresentar menor camada total indica que o tratamento de difusão consumiu a camada branca porém, parte da difusão do nitrogênio ocorreu para fora dos limites dos substratos das amostras.

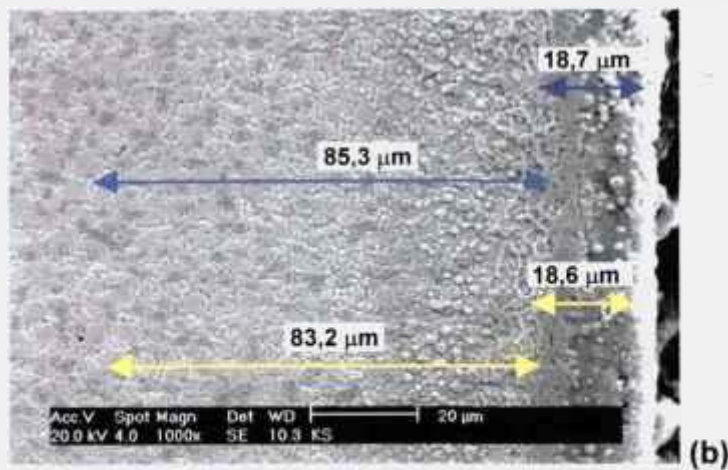
5.6.2 Microestrutura e médias das camadas obtidas

Com o objetivo de se caracterizar as camadas obtidas nos mencionados processos de nitretação, submeteu-se às amostras a microscopia eletrônica de varredura, obtendo imagem de elétrons secundários.

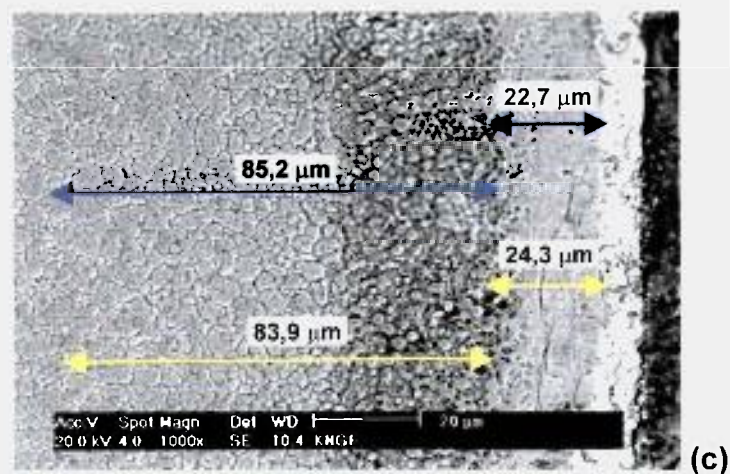
A figura 68 apresenta o aspecto típico das camadas obtidas, bem como as médias aferidas das camadas branca e camadas de difusão, para cada processo aplicado no presente estudo.



NSD



NS



NG

→ CP Flexão 4-pontos

Figura 68 - Aspecto típico das camadas obtidas e respectivas medidas médias aferidas. (Flexão 4-pontos em azul e impacto Charpy em amarelo) (a) Sal mais difusão (b) Sal (c) Gás. (Imagens de elétrons secundários).

O emprego da técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se o modo de elétrons secundários, providenciou importante informação referente ao real tamanho das camadas obtidas, assim como a porosidade esperada para as amostras submetidas a banho de sal e a banho de sal com difusão.

Pelas imagens obtidas, pode-se ratificar que o processo sal mais tratamento de difusão, praticamente elimina a camada branca, além de apresentar menor tamanho total de camada nitretada. A camada branca advinda do processo a gás, além de maior, revela-se menos porosa que aquela obtida no processo a banho de sal. Vale ressaltar, como já mencionado anteriormente, que a determinação do tamanho das camadas por microscopia óptica apresenta incertezas devido às dificuldades de resolução proveniente dos ataques usualmente aplicados.

As medidas de camadas por meio de analisador de imagens, inferidas pelas interfaces observadas em MEV, foram confirmadas pelos resultados obtidos na medição do perfil de dureza das amostras, a serem apresentados no item 5.6.3.

Constatou-se que o emprego das técnicas de MEV seguido de ensaio de dureza Vickers ao longo da camada, se constituem em técnica com precisão para se determinar a real espessura de camada, tendo em vista a estrutura fina e complexa desta classe de aços ferramenta.

5.6.3 Dureza ao longo das camadas obtidas

O ensaio de dureza Vickers foi realizado nas amostras para a determinação de endurecimento ao longo da profundidade da camada nitretada. Para cada corpo de prova (cilíndrico para flexão 4-pontos e retangular para ensaio de impacto) foram realizadas três impressões por profundidade em duas áreas diametralmente opostas em 180°, totalizando seis impressões por profundidade. Os valores das medidas estão mostrados na tabela 31: (desvio padrão < 5%)

Tabela 31 - Valores de dureza ao longo da profundidade das camadas nitretadas. ($\sigma < 5\%$)

VALORES DE DUREZA AO LONGO DA CAMADA (HV _{0,05})									
Distância (μm)	NSD			NS			NG		
	Corpo de Prova		Média	Corpo de Prova		Média	Corpo de Prova		Média
	Cilíndrico	Retangular		Cilíndrico	Retangular		Cilíndrico	Retangular	
25	1135	1141	1138	1147	1137	1142	1274	1270	1272
35	1022	1018	1020	1011	1039	1025	1092	1096	1094
50	924	918	921	951	981	966	1004	1004	1004
70	844	844	844	892	884	888	946	946	946
100	792	792	792	798	798	798	825	828	826
125	792	792	792	798	798	798	788	788	788
150	792	792	792	798	798	798	788	788	788
200	792	792	792	798	798	798	788	788	788

As figuras 69, 70 e 71 mostram respectivamente os gráficos de perfil de dureza para os processos de nitretação a sal com difusão, sal e gás.

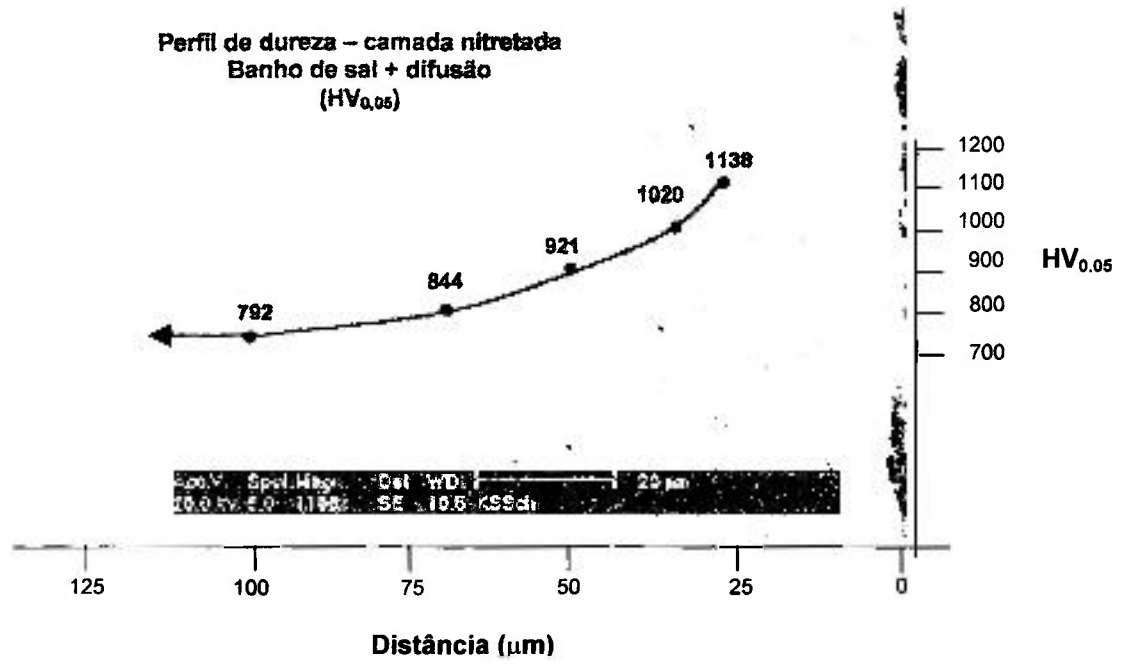


Figura 69 - Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo banho de sal com tratamento de difusão.

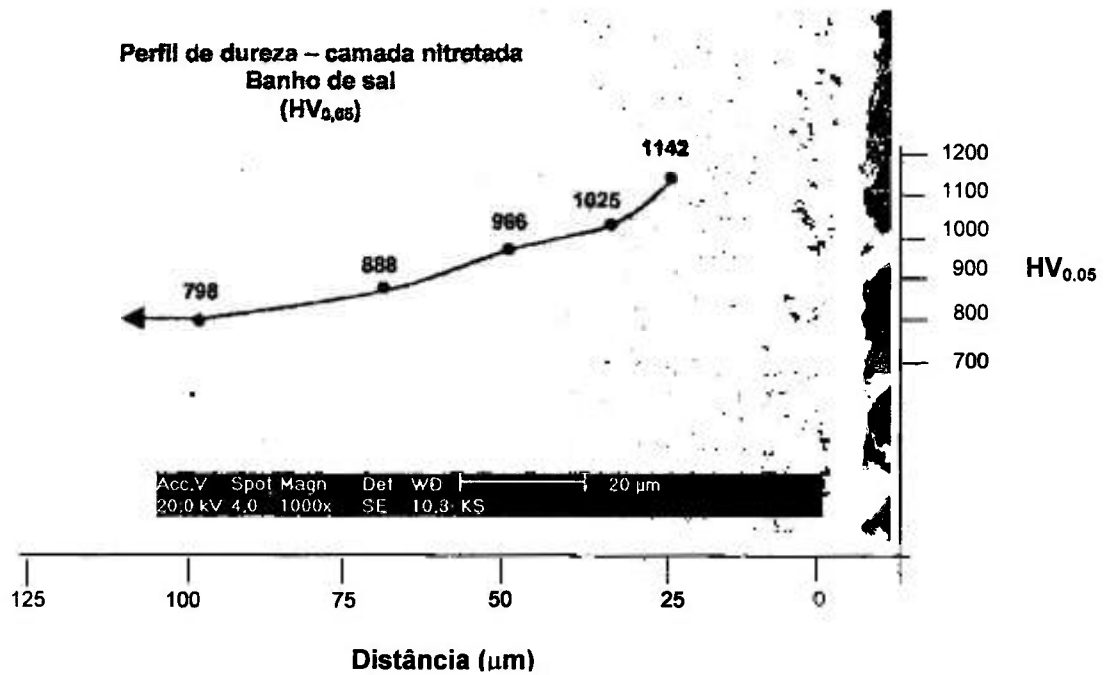


Figura 70 - Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo banho de sal.

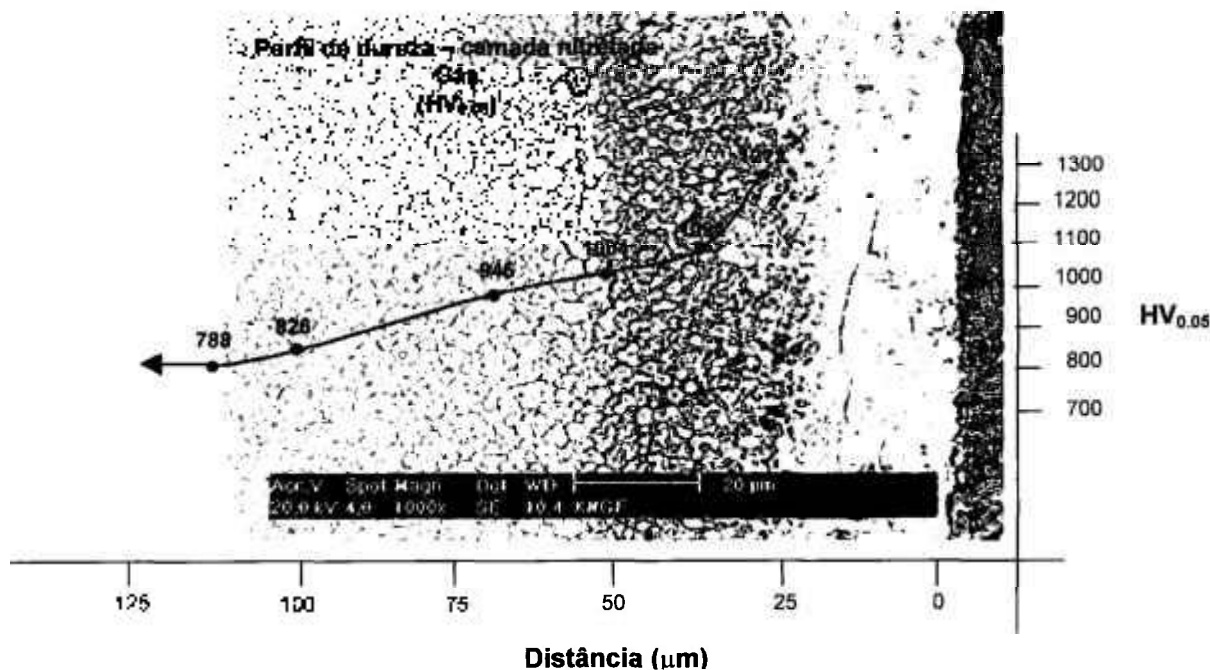


Figura 71 - Perfil de dureza ao longo da camada nitretada pelo processo a gás.

Os valores de dureza obtidos ao longo das camadas nitretadas encontram-se compatíveis com aqueles mencionados na literatura para a classe de aços semelhante, advinda da Metalurgia Convencional.

Tanto o processo de nitretação a gás, como a sal e a sal com tratamento de difusão apresentaram valores de dureza superiores a 1100 HV na região mais externa, possível de medição.

Mesmo com os elevados níveis de dureza superficial apresentados pelas camadas oriundas dos usuais processos de nitretação empregados, observou-se gradiente de dureza relativamente baixo em relação às respectivas matrizes, fato este devido a elevada resistência ao revenido apresentado pelo aço ferramenta sinterizado K190 PM. Uma vez que as matrizes obtiveram valores da ordem de 800 HV, pode-se inferir incremento de dureza variando entre 350 e 400 HV. Este fato reduz possíveis diferenças importantes entre superfície nitretada e núcleo em termos de propriedades mecânicas.

5.7 Resultados do ensaio de flexão 4-pontos

5.7.1 Macrografia dos corpos de prova fraturados

As amostras cilíndricas do aço ferramenta K190 PM, tendo sido submetidas a ensaio de flexão 4-pontos apresentaram aspecto macrográfico do perfil da fratura apresentado na figura 72.

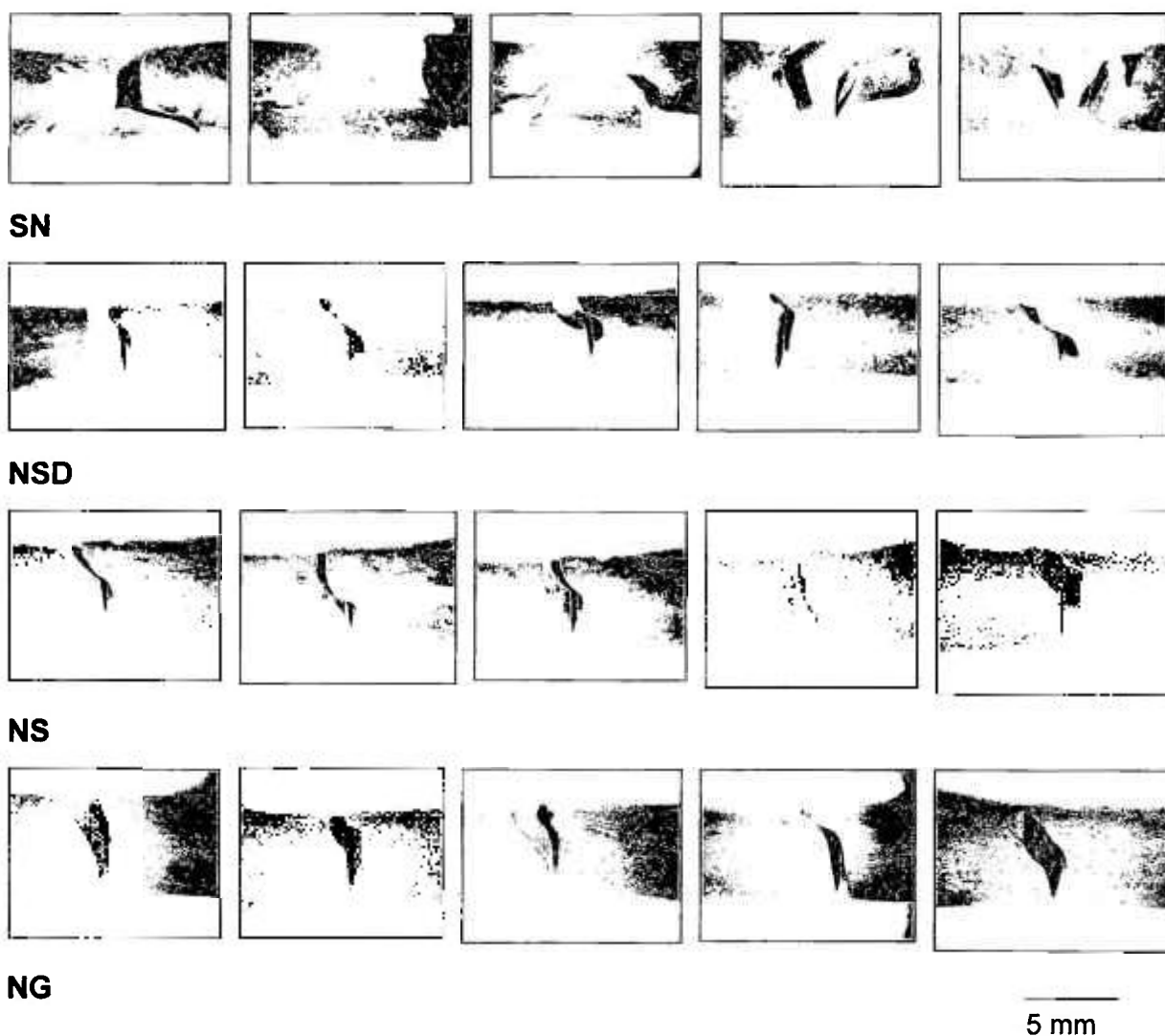


Figura 72 - Perfil macrográfico das fraturas observadas nos corpos de prova rompidos em ensaio de flexão 4-pontos.

Pode-se inferir pela figura 72 que na condição de temperado e revenido, todos os corpos de prova do aço sinterizado K190 PM se romperam em três partes, apresentando uma ramificação da trinca na parte final de sua trajetória. Este fato não é observado após a aplicação dos processos de nitretação aplicados no presente estudo. Tal fato constitui na principal diferença observada nos perfis de ruptura entre os corpos de prova com e sem aplicação dos processos de nitretação.

5.7.2 Incidência do local de ruptura

Ao término do ensaio de flexão 4-pontos aplicado para as amostras de secção cilíndrica, nitretadas e não nitretadas, verificou-se a localização da fratura nos corpos de prova mencionados. A figura 73 apresenta os locais de fratura das amostras.

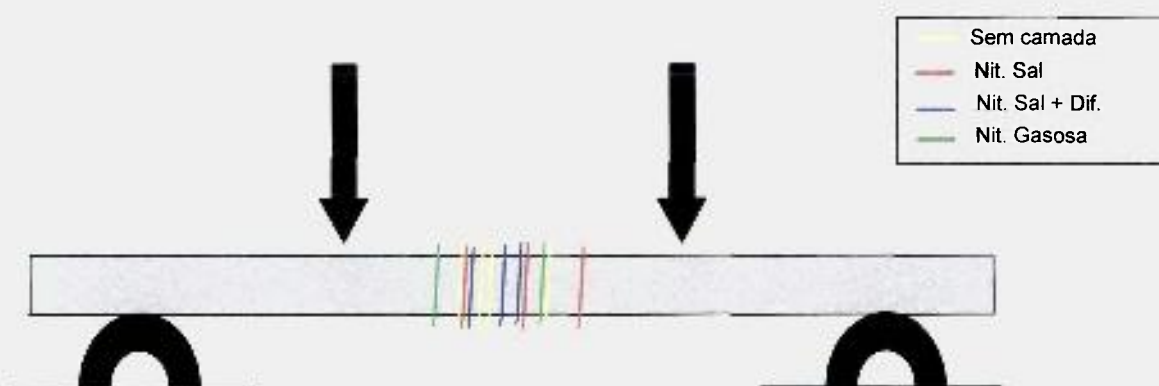


Figura 73 - Esquema representando os locais de fratura das amostras submetidas a ensaio de flexão 4-pontos.

Pode-se inferir pela figura 73 que todos os corpos de provas submetidos aos processos de nitretação e não nitretados acabaram rompendo na região de

iso-momento, mostrada no capítulo 4, item 4.6 do presente estudo. Tal inferência indica que o ensaio de flexão 4-pontos, o qual solicita de forma estática uma maior região do corpo de prova, apresenta maior confiabilidade na obtenção dos valores de módulo de ruptura quando comparado ao ensaio de flexão 3-pontos.

5.7.3 Valores dos módulos de ruptura obtidos

A tabela 32 apresenta os valores de módulo de ruptura obtidos no ensaio de flexão 4-pontos realizado nas amostras de secção cilíndrica em aço K190 PM.

Tabela 32 – Valores de módulo de ruptura obtidos no ensaio de flexão 4-pontos.
(“ σ ” indica desvio padrão)

	MÓDULO DE RUPTURA (MPa)						
	Corpos de Prova						
	1	2	3	4	5	Média	σ (%)
Sem nitretação (SN)	2155	2436	2115	2340	2127	2234,6	6,5
Sal mais Difusão (NSD)	2121	2024	1920	1890	2135	2018	5,6
Sal (NS)	1732	1918	1702	1695	1848	1779	5,6
Gás (NG)	1415	1586	1558	1660	1550	1553,8	5,7

A figura 74 apresenta os valores da tabela 32, mostrados de forma gráfica com o objetivo de se avaliar a dispersão dos resultados por condição, além de se inferir a tendência da variação do módulo de ruptura.

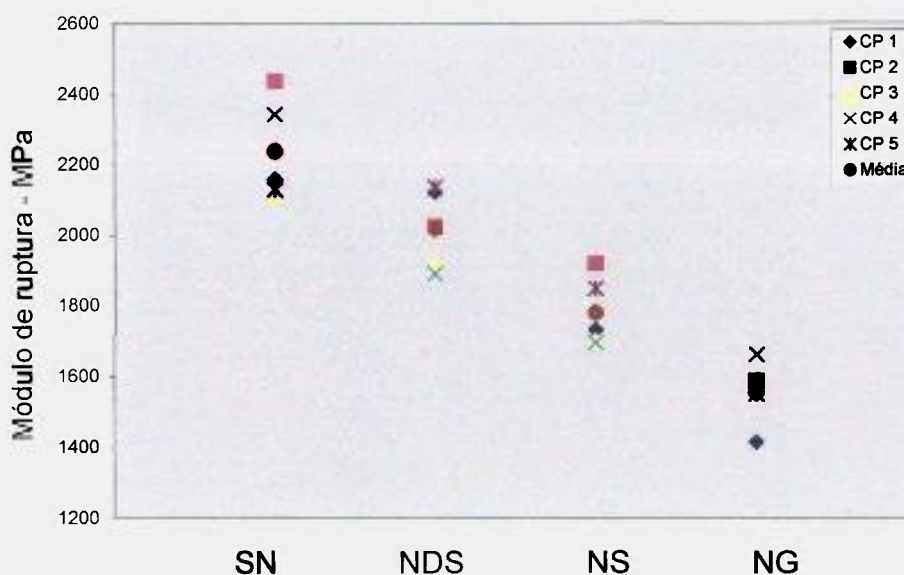


Figura 74 – Avaliação de dispersão dos resultados de módulo de ruptura obtidos no ensaio de flexão 4-pontos.

O exame dos resultados apresentados na figura 74, indica que os valores do módulo de ruptura apresentam estreita variação para cada condição estudada. Este fato deve estar relacionado ao grande volume de material solicitado de maneira uniforme, permitindo assim que eventuais disparidades na estrutura não se traduzam em diferentes respostas as referidas solicitações. Nota-se também que a distribuição dos valores seguiu uma tendência clara de redução da resistência mecânica quando se analisam os corpos de prova sem camada para aqueles submetidos a nitretação em banho de sais com tratamento de difusão, banho de sais e gasosa, decrescente para esta sequência.

A figura 75 apresenta os resultados das médias dos valores de módulo de ruptura para corpos de prova sem camada nitretada, submetidos a nitretação a sal com e sem tratamento de difusão e nitretados a gás, com respectivas caracterizações obtidas por MEV.

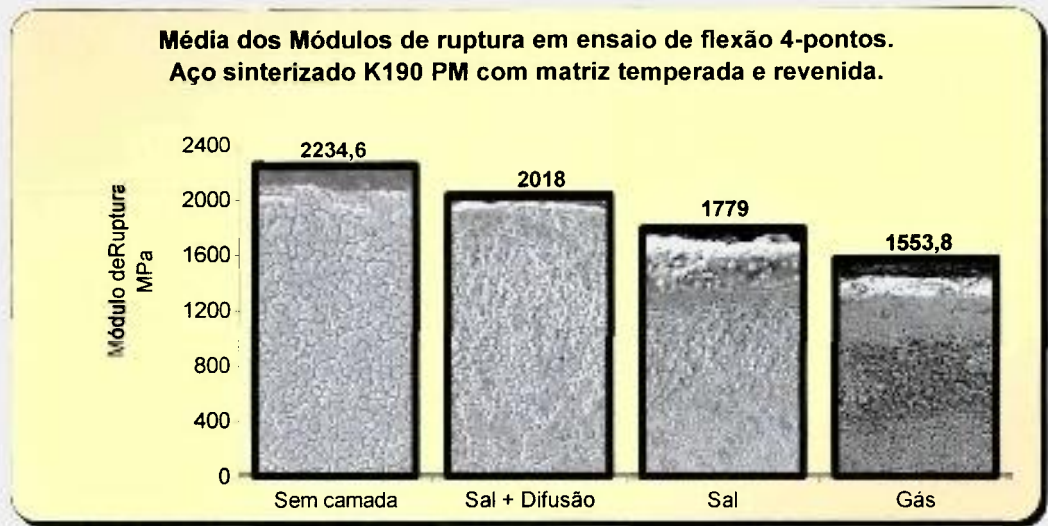


Figura 75 - Resultados de módulo de ruptura em aço K190 PM e características das camadas nitretadas. Média de cinco corpos de prova por condição. (desvio padrão < 10%)

A figura 75 permite observar o decréscimo dos valores médios do módulo de ruptura, associando os mesmos as características superficiais típicas.

A figura 76 traz novamente o resultado apresentado na figura 75, com acréscimo do valor percentual de queda aferido, para cada processo aplicado, comparando-os com as amostras sem camada nitretada.



Figura 76 – Acréscimo do valor percentual de queda aferido para cada processo aplicado, comparando-se com as amostras sem camada nitretada.

Os valores médios representados na figura 76 mostram uma queda de aproximadamente 10% nos valores de módulo de ruptura para o K190 PM, aferidos à medida que se submeteram as amostras ao processo de nitretação a sal com tratamento de difusão, sal e a gás.

A figura 77 permite se estabelecer uma correlação entre as camadas, branca, de difusão e total com os valores de módulo de ruptura aferidos.

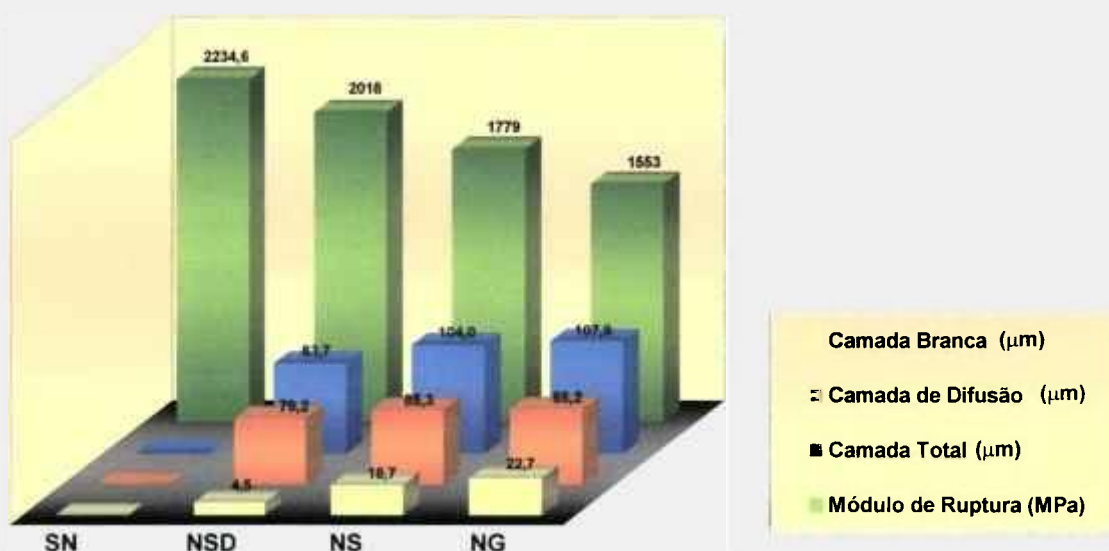


Figura 77 - Relação entre as camadas branca, de difusão e total com os valores de módulo de ruptura.

Nos processos usuais aplicados, não se obteve importante variação das camadas de difusão. Por outro lado, observa-se pela figura que a camada branca exerce importante papel na queda dos valores de módulo de ruptura aferidos.

A figura 78 apresenta uma relação gráfica entre os módulos de ruptura aferidos para as quatro condições das amostras K190 PM e as respectivas camadas branca, de difusão e total.

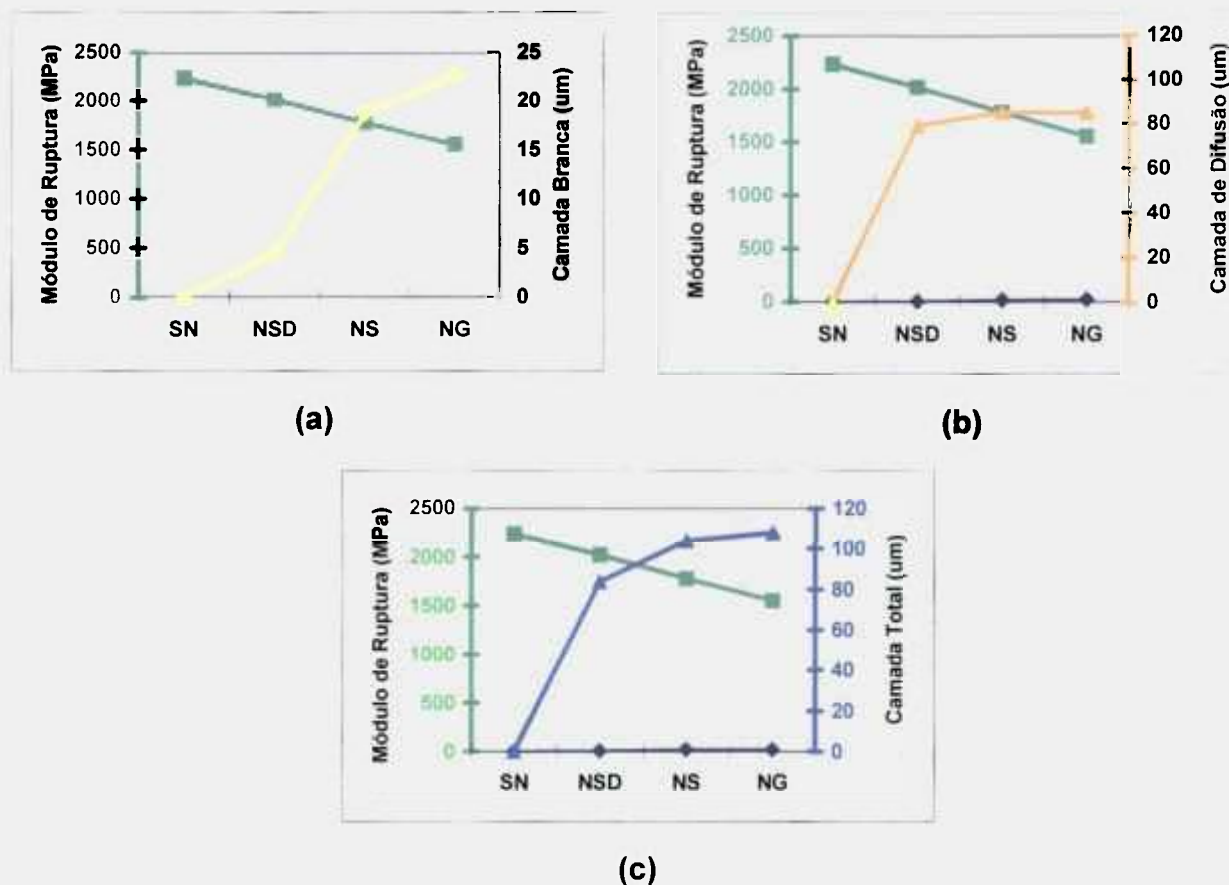


Figura 78 – Relação gráfica entre os módulos de ruptura para os processos aplicados e a camada branca (a), camada de difusão (b) e camada total (c).

A partir de método de regressão, utilizado em software apropriado contido no aplicativo Excel[®], Microsof[®], pode-se efetuar um tratamento matemático visando se obter uma equação que relacione a influência das camadas apresentadas após submeter o aço ferramenta K190 PM aos processos e parâmetros usuais de nitretação.

A figura 79 apresenta as correlações cujas respectivas equações se encontram nos gráficos.

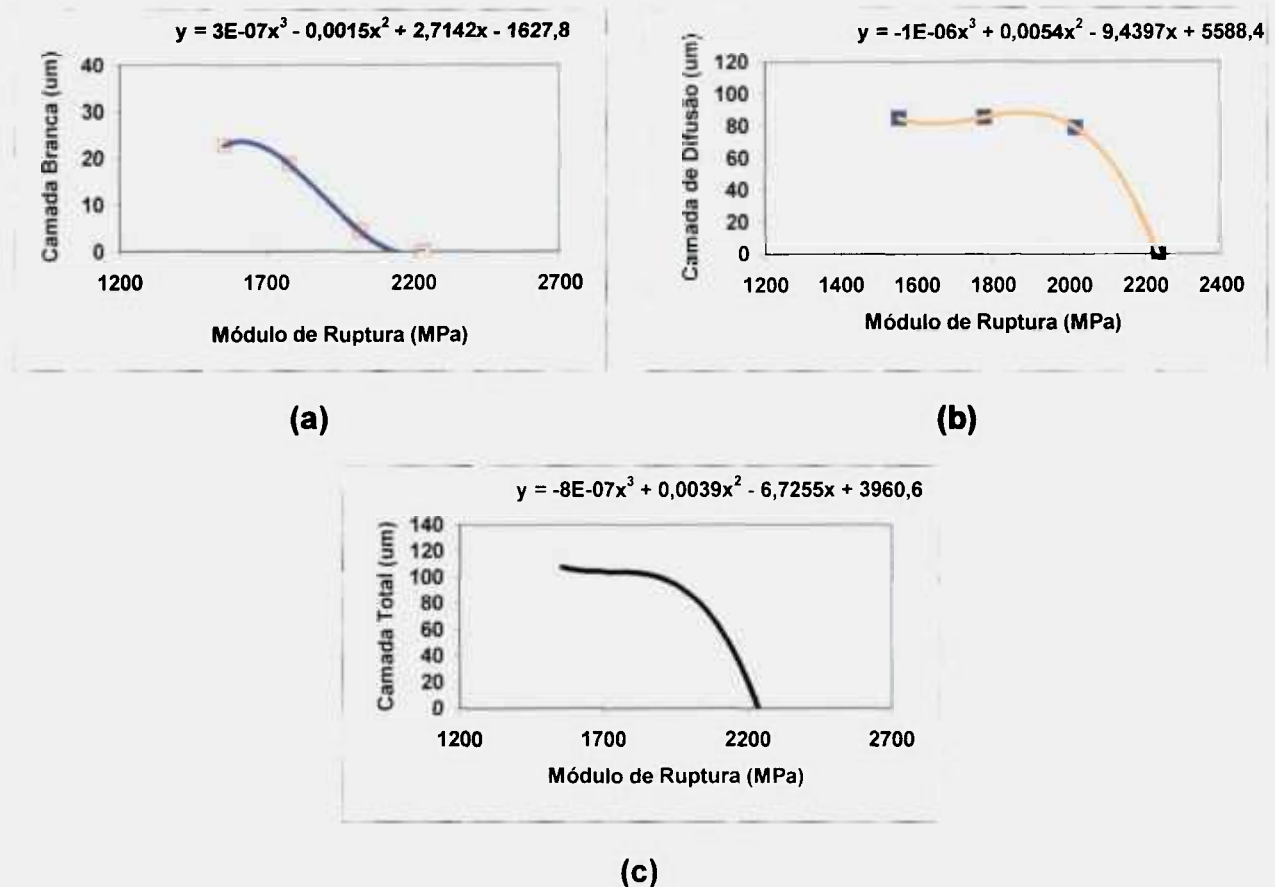


Figura 79 - Regressão matemática entre os valores de módulo de ruptura e a espessura das camadas brancas (a); camadas de difusão (b); camadas totais (c).

Pode-se inferir pelos resultados de regressão obtidos que as correlações apontam para funções de terceiro grau, decrescentes para estes intervalos. Uma vez que a camada branca apresentou variação dentro dos processos de nitretação aplicados, sugere-se que o aço sinterizado K190 PM responde melhor às solicitações estáticas quando apresenta valores reduzidos de camada branca, obtida pelo processo de banho de sal com tratamento de difusão.

5.7.4 Análise de fratura

5.7.4.1 Aspecto em MEV com baixo aumento

As amostras fraturadas no ensaio de flexão 4-pontos apresentaram aspecto típico (levadas ao MEV com baixo aumento), conforme mostra a figura 80:

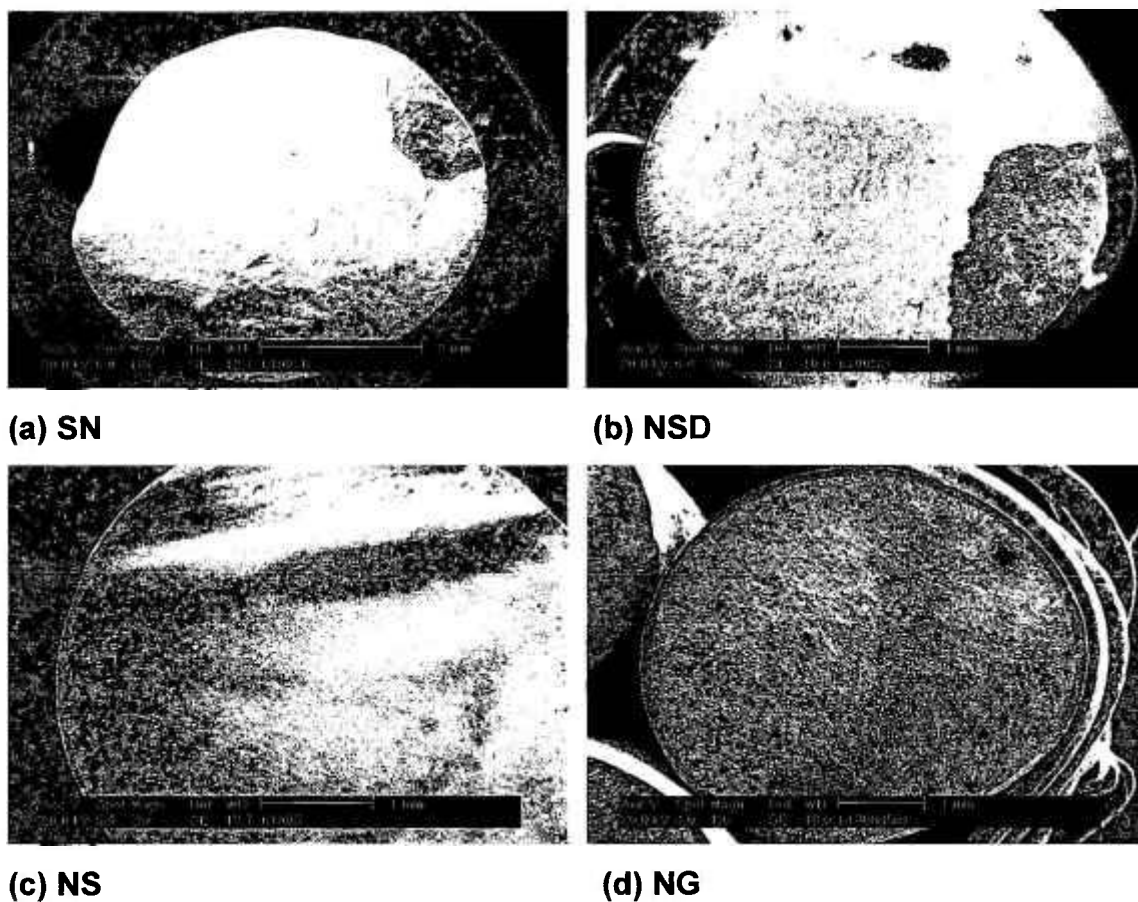


Figura 80 - Aspecto macroscópico em MEV das faces de fratura em corpos de prova rompidos em flexão 4-pontos. (MEV, imagens de elétrons secundários)

- (a) Sem camada nitretada;
- (b) Banho de sal com tratamento de difusão;
- (c) Banho de sal;
- (d) Gás.

Observa-se pela figura 80 que as faces de fratura nos corpos de prova sem camada (a) e nitretados a banho de sal mais difusão (b) apresentam diferenças

no tocante a topografia da fratura frágil, quando comparados aos corpos de prova nitretados a banho de sal (c) e a gás (d), apresentando relevo de maior rugosidade. Deve-se lembrar que as matrizes dos corpos de prova ensaiadas, no caso específico deste estudo, apresentaram características muito próximas como mostrado na tabela 28. Durante o ensaio de flexão 4-pontos, a aplicação da carga ocorre até os níveis permitidos pelas condições do material na superfície, de tal modo que o momento fletor no qual ocorre a ruptura é maior para os corpos de prova não nitretados. Deste modo, pode-se dizer que a trinca se propaga sob o maior nível de tensões naquelas amostras não submetidas a processos de nitretação e em menor nível para aquelas nitretadas. Tal fato pode explicar a topografia mais grosseira das figuras observadas na figura 80 (a) e (b).

Vale ressaltar que as superfícies de fratura em materiais de microestrutura complexa, não são de identificação trivial, já que participam do mecanismo de fratura, constituintes cujo comportamento durante a solitação mecânica pode diferir muito entre si, como é o caso do aço ferramenta sinterizado para trabalho a frio K190 PM, que se apresenta como uma liga particular, com composição química complexa, resultando em uma alta fração volumétrica de carbonetos com dureza elevada. O maior nível de tensão aplicada as amostras não nitretadas também pode servir como explicação para o comportamento diferenciado observado nas amostras não nitretadas, que após o ensaio de flexão 4-pontos foram as únicas que apresentaram ruptura em três partes conforme mostra figura 72 .

5.7.4.2 Mecanismos de fratura no núcleo

A figura 82 apresenta as regiões da face de fratura que foram submetidas a análise no núcleo, por MEV. Todas as amostras referentes às quatro condições do estudo seguiram o exemplo como mostra figura 81.

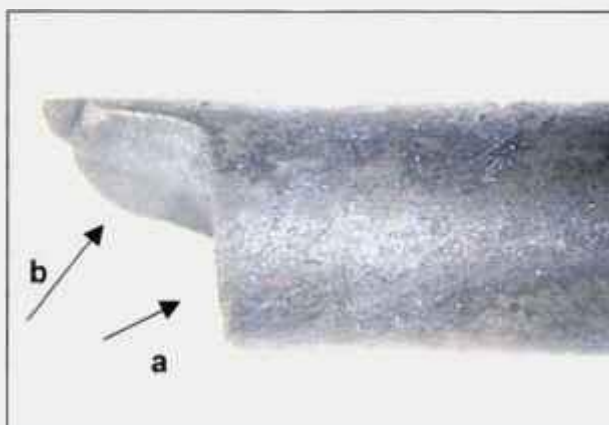


Figura 81 - Regiões submetidas a análise de fratura em MEV.
Seta **(a)** região plana e seta **(b)** região do lábio.

A figura 82 apresenta imagens obtidas por MEV, mostrando os mecanismos típicos de fratura, referentes as amostras submetidas a ensaio de flexão 4-pontos, utilizando-se o critério da figura 81.

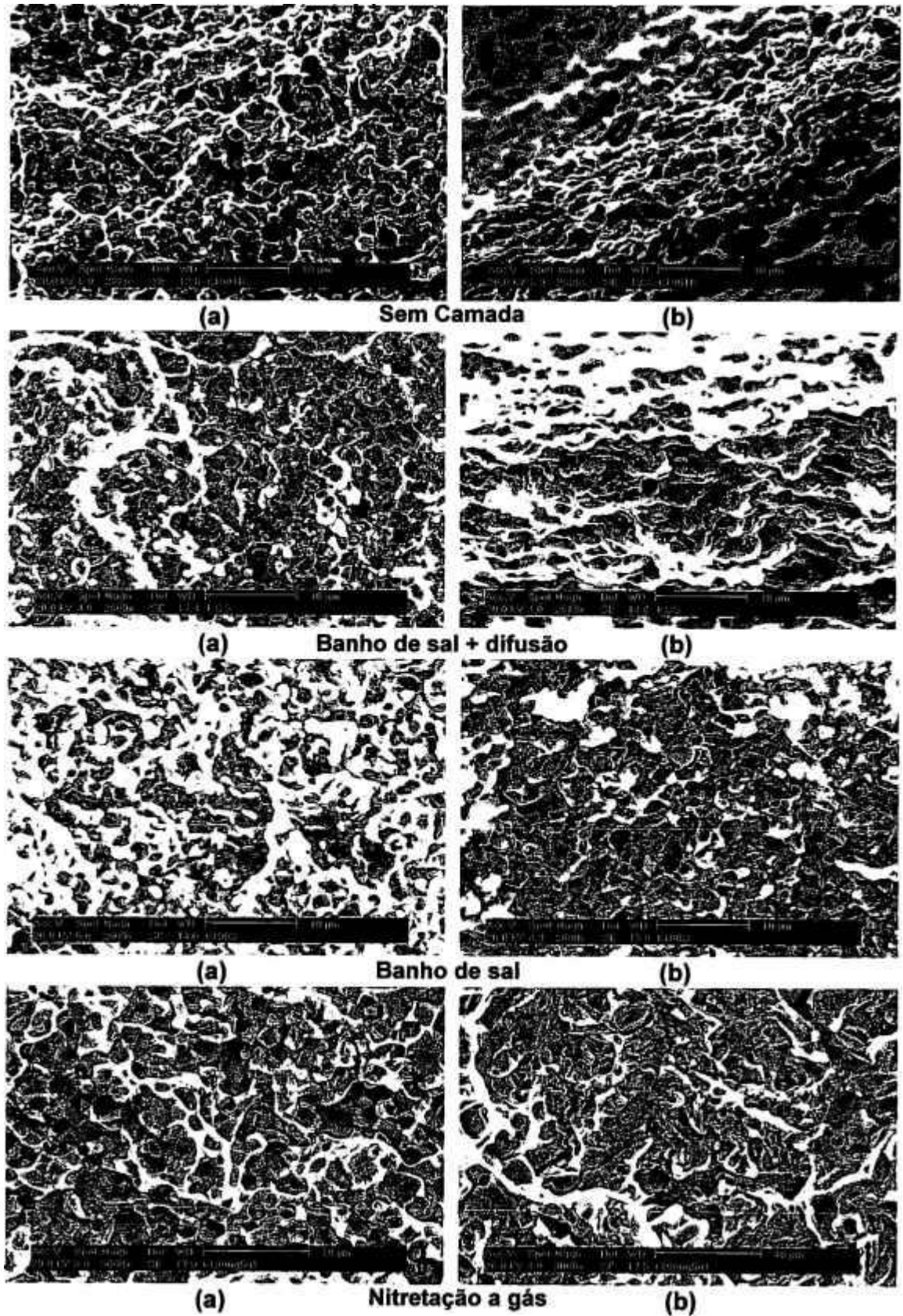
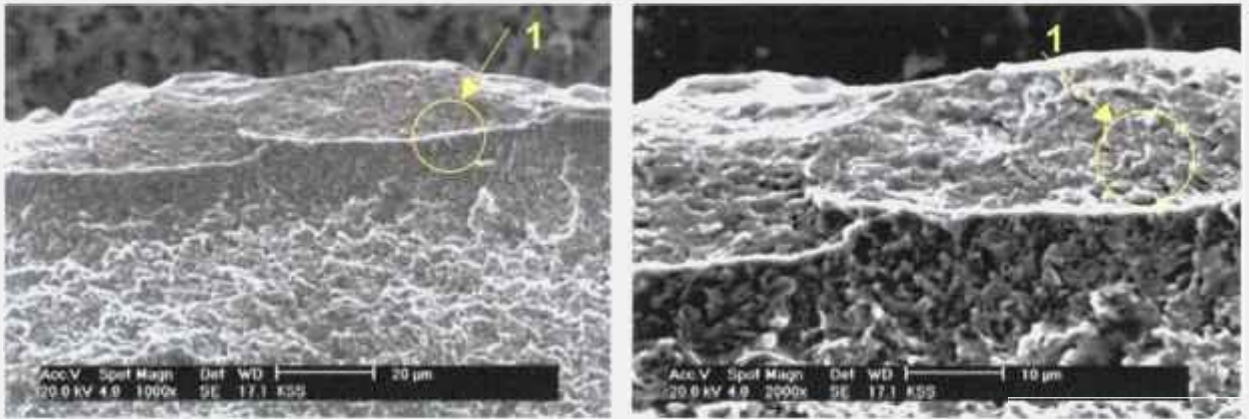


Figura 82 - Imagens de superfícies de fratura dos corpos de prova mostrando mecanismos típicos encontrados. (a) Regiões planas. (b) Região dos lábios da fratura. (MEV, imagens de elétrons secundários).

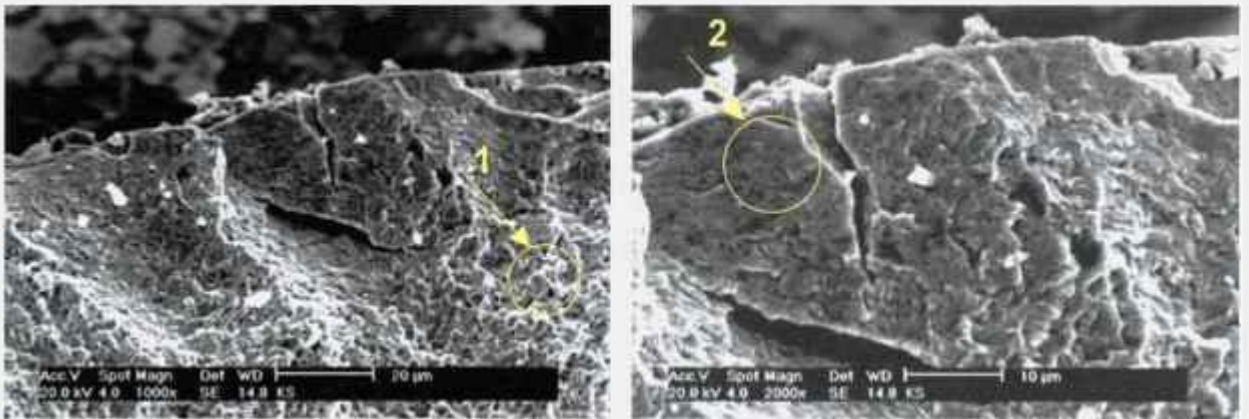
As análises fractográficas da figura 82, realizadas por MEV nos corpos de prova ensaiados por flexão 4-pontos, indicaram o mesmo mecanismo de fratura para as quatro condições superficiais do presente estudo. Observa-se também a complexidade de tais mecanismos em microestruturas compostas de grande fração volumétrica de partículas frágeis em uma matriz de martensita revenida. Sabe-se que na martensita revenida, quando a fratura apresenta carácter transgranular o mecanismo de fratura é a quasi-clivagem. A interação das partículas frágeis com o processo de fratura na martensita revenida gera um aspecto topográfico da face de fratura que se assemelha a quasi-clivagem, podendo-se eventualmente manter a denominação com ressalvas.

5.7.4.3 Mecanismo de fratura nas camadas nitretadas

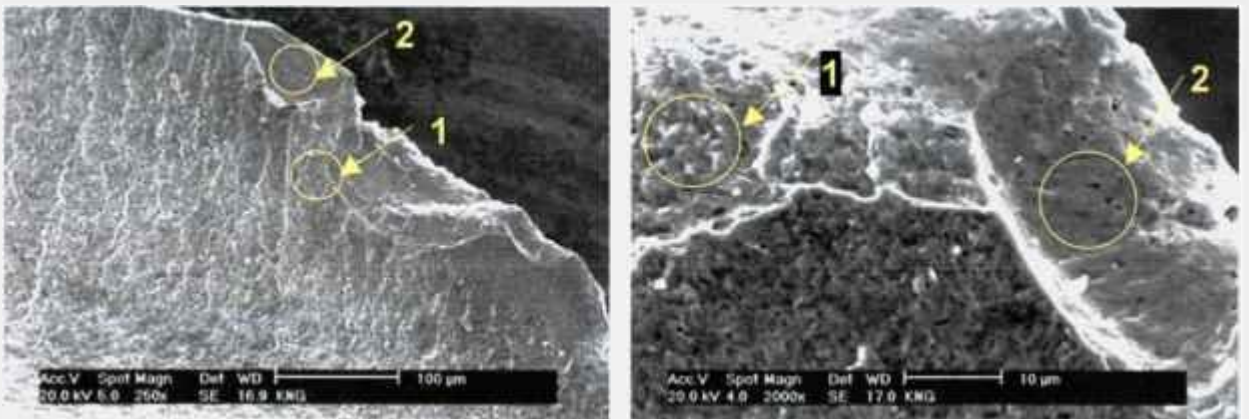
A figura 83 apresenta as imagens de elétrons secundários (MEV) obtidas nas camadas nitretadas das amostras de secção cilíndrica, para a observação do mecanismo de fratura das mesmas.



Nitretação a sal mais difusão



Nitretação a sal



Nitretação a gás

Figura 83 – Mecanismo de fratura das camadas nitretadas. Imagens de elétrons secundários (MEV).

O exame das imagens de elétrons secundários (MEV), contidas na figura 83 permitem considerar que para todos os processos de nitretação aplicados, observou-se que a região correspondente à zona de difusão (indicadas pelas setas 1 da figura 83), apresentam mecanismo de fratura que se aproxima daquele observado no núcleo das peças e mostrados na figura 82, caracterizado como quasi-clivagem, porém com textura mais refinada, provavelmente pela maior fração de precipitados presentes na referida região.

Outra inferência importante se relaciona ao mecanismo revelado na camada branca das amostras nitretadas pelo processo de banho de sais e gasoso (indicado pelas setas 2 da figura 83). Tal mecanismo não se caracterizou de forma similar ao revelado no núcleo e camada de difusão (quasi-clivagem), apresentando um caráter mais frágil, com superfície topográfica de aspecto "conchoidal", apresentado muitas vezes em materiais com alta fragilidade, como é o caso das regiões referentes as camadas brancas obtidas.

5.8 Resultados de ensaio de impacto Charpy sem entalhe

5.8.1 Macrografia dos corpos de prova fraturados

As amostras retangulares do aço ferramenta para trabalho a frio K190 PM, após serem submetidas ao ensaio de impacto Charpy sem entalhe, apresentaram perfil macrográfico da fratura como mostra a figura 84.

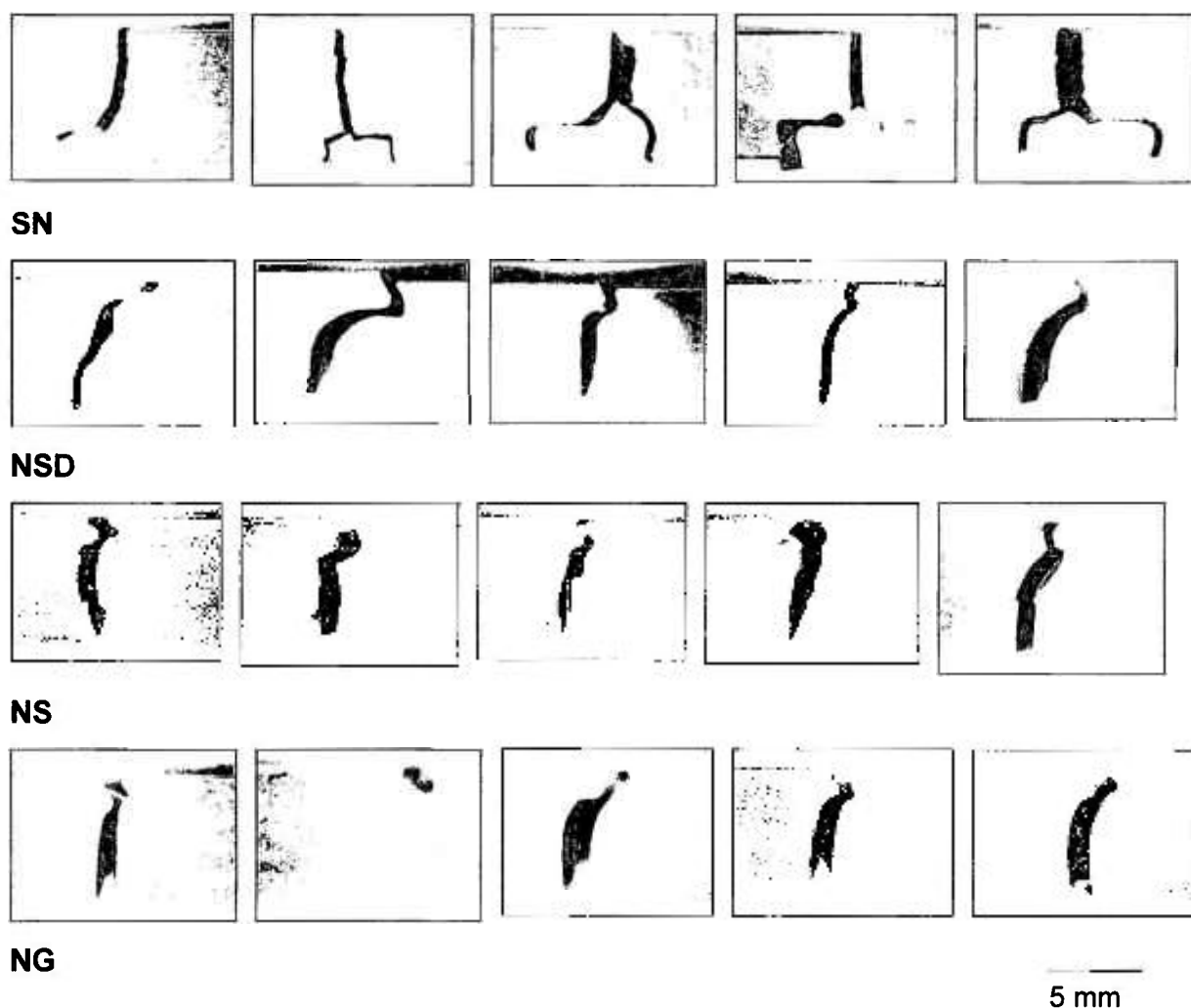


Figura 84 - Corpos de prova rompidos em ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

Pode-se inferir pela figura 84 que assim como no caso dos corpos de prova de secção cilíndrica, apenas condição temperado e revenido, os corpos de prova do aço sinterizado K190 PM submetidos a ensaio de impacto Charpy sem entalhe apresentaram ruptura em três partes, apresentando uma ramificação da trinca na

parte final de sua trajetória. Este fato não é observado após a aplicação dos processos usuais de nitretação. Tal fato constitui na principal diferença observada nos perfis de ruptura entre os corpos de prova com e sem aplicação dos processos de nitretação.

Deve-se ressaltar que o carregamento dinâmico realizado por ocasião do ensaio de impacto, não resultou em diferença de comportamento se comparado ao carregamento estático, característico do ensaio de flexão por quatro pontos, no que se refere à resposta da liga em estudo em termos do perfil das faces de fratura.

5.8.2 Incidência do local de ruptura

Todos os corpos de prova submetidos a ensaio de impacto Charpy sem entalhe romperam na região de impacto do martelo com as referidas amostras.

5.8.3 Valores de energia absorvida obtidos

A tabela 33 apresenta os valores de energia absorvida aferidas após o ensaio de impacto Charpy sem entalhe para os corpos de prova de secção retangular.

Tabela 33 – Valores de energia absorvida obtidos no ensaio de impacto Charpy.
(“ σ ” indica desvio padrão)

	ENERGIA ABSORVIDA (J)						
	Corpos de Prova						
	1	2	3	4	5	Média	σ (%)
Sem nitretação (SN)	9,81	9,81	10,80	8,83	9,81	9,81	0,6
Sal mais Difusão (NSD)	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	-
Sal (NS)	1,96	2,94	1,96	2,94	2,94	2,55	18,8
Gás (NG)	3,93	2,94	3,93	2,94	3,93	3,53	13,7

A figura 85 apresenta o gráfico com a dispersão dos valores apresentados na tabela 33.

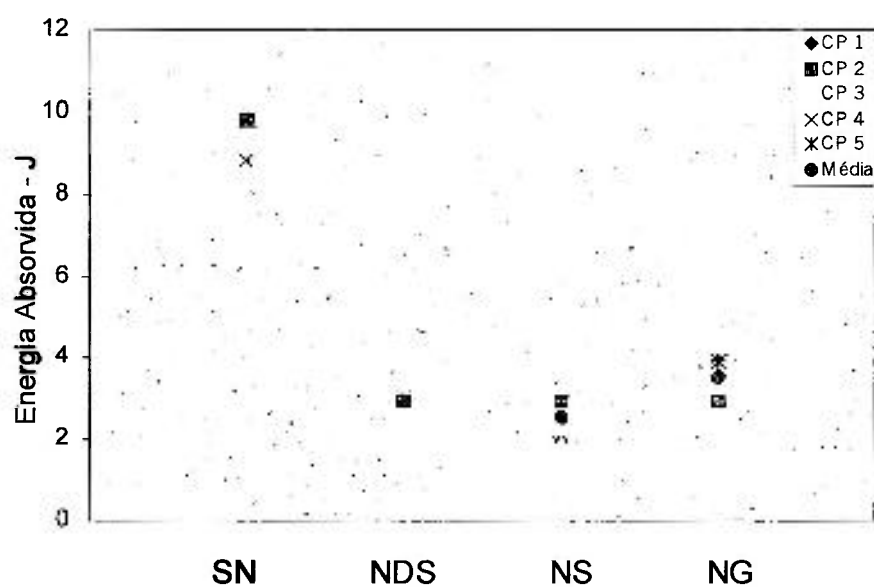


Figura 85 - Avaliação de dispersão dos resultados de energia absorvida obtidos no ensaio de impacto Charpy.

Observa-se que, a distribuição dos valores de energia absorvida aferidos após ensaio de impacto Charpy sem entalhe, mostrada na figura 85, indicou acentuada queda nos valores desta propriedade para qualquer processo de nitretação aplicado no presente estudo.

A figura 86 mostra as médias de energia absorvida por condição assim como as respectivas caracterizações da superfície das amostras obtidas por MEV.

**Energia Absorvida em Ensaio de Impacto Charpy sem entalhe.
Aço sinterizado K190 PM temperado e revenido.**

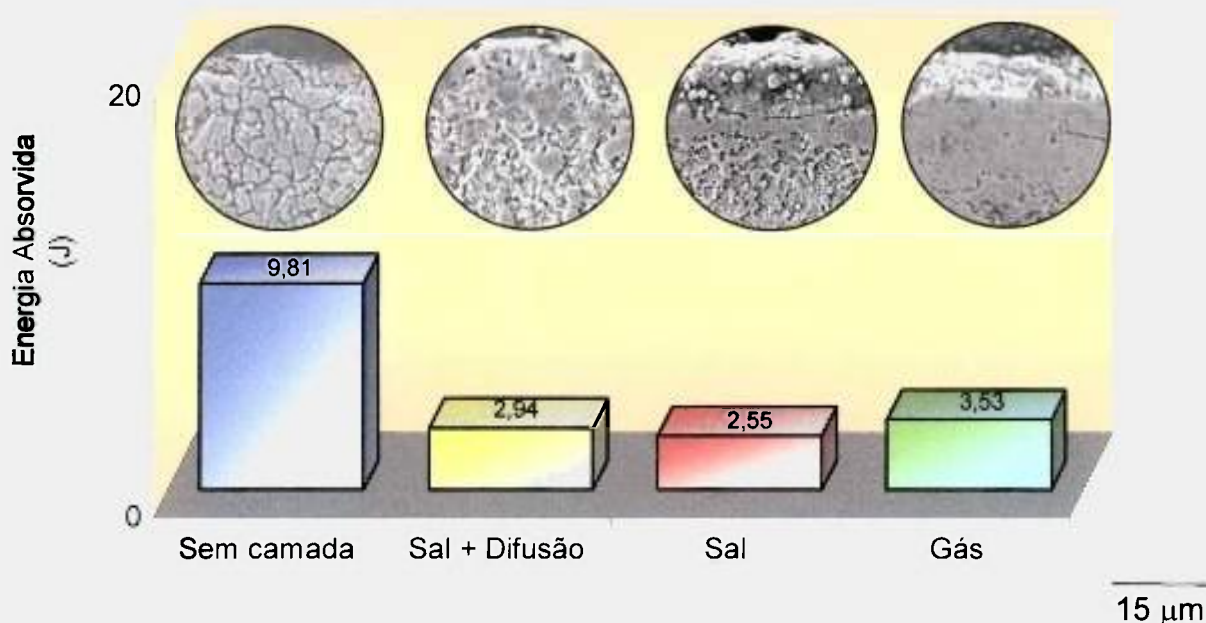


Figura 86 - Resultados de ensaio de impacto Charpy sem entalhe em aço K190 PM e características das camadas nitretadas. Média de cinco corpos de prova por condição. ($\sigma < 8\%$)

Os resultados das médias obtidas a partir dos ensaios de impacto Charpy sem entalhe, mostrados na figura 86 ratificam a importante redução de energia absorvida, após a aplicação dos processos de nitretação. Sabe-se que solicitações dinâmicas, características em ensaios de impacto, quando aplicadas às camadas nitretadas dos aços carbonos em geral reduzem valores de energia absorvida. Para o aço ferramenta em questão, devido ao elevado valor da fração volumétrica de partículas frágeis, a presença de camada, independente do processo utilizado foi responsável por drástica queda nos valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy sem entalhe.

A figura 87 apresenta os mesmos valores de energia absorvida da figura 86, desta vez indicando a porcentagem de queda da referida propriedade, para amostras nitretadas a sal com tratamento de difusão, sal e gás quando comparadas as amostras sem nitretação.

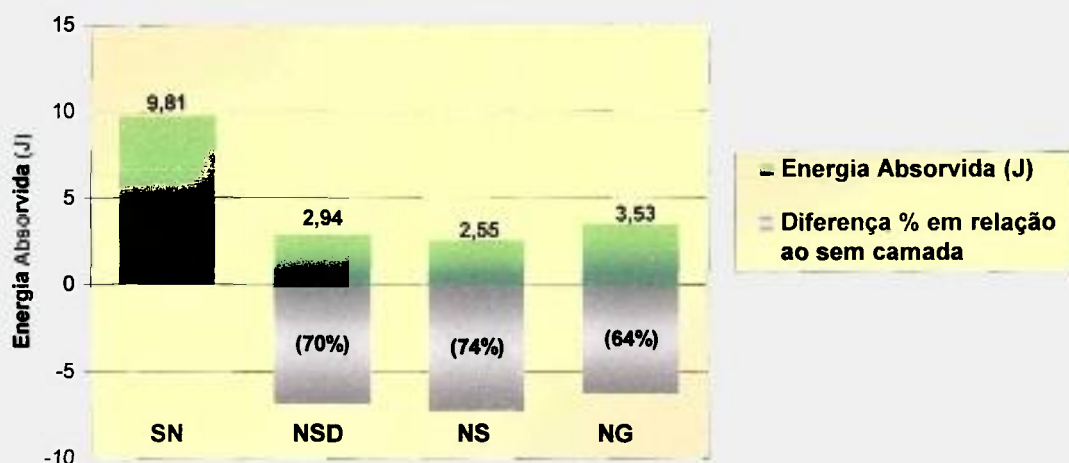


Figura 87 - Acréscimo do valor percentual de queda aferido para cada processo aplicado, comparando-os com as amostras sem camada nitretada.

Pode-se inferir pela figura 87 que, independentemente do processo de nitretação aplicado, os valores de energia absorvida registraram queda importante, próxima a 70%.

A figura 88 permite uma correlação entre as camadas obtidas pelos usuais processos de nitretação para aços ferramenta, aplicados para a liga K190 PM e os respectivos valores de energia absorvida aferido.

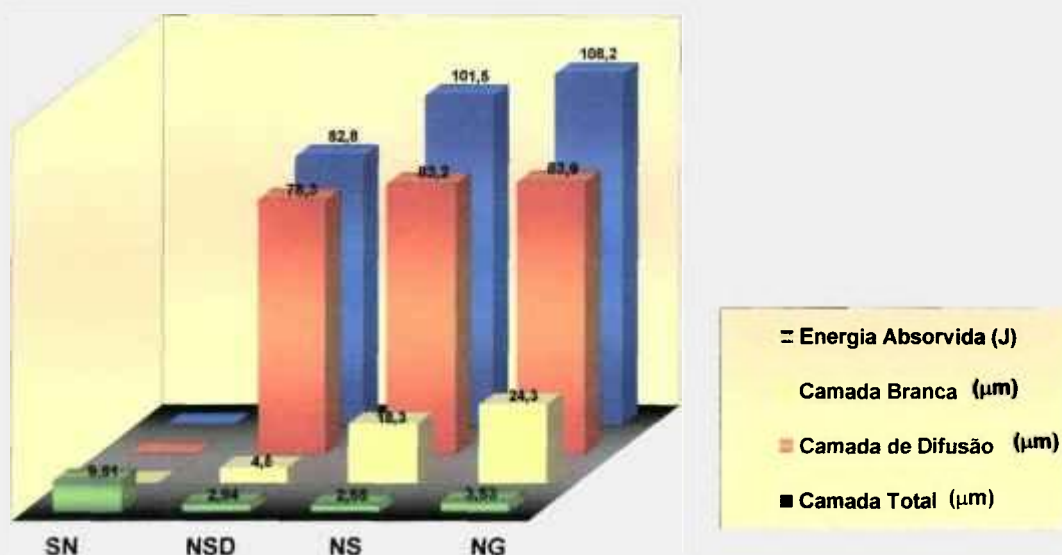


Figura 88 - Relação entre as camadas branca, de difusão e total com os valores de energia absorvida.

Observa-se que o ensaio dinâmico aplicado para o aço K190 PM revela baixos níveis de energia absorvida, variando entre 2,5 e 3,5 J aproximadamente, para qualquer um dos três processos de nitretação, sem apresentar relação clara com o tamanho das camadas nitretadas.

A figura 89 mostra os gráficos obtidos, após correlação entre as espessuras das camadas nitretadas com os valores de energia absorvida para cada situação.

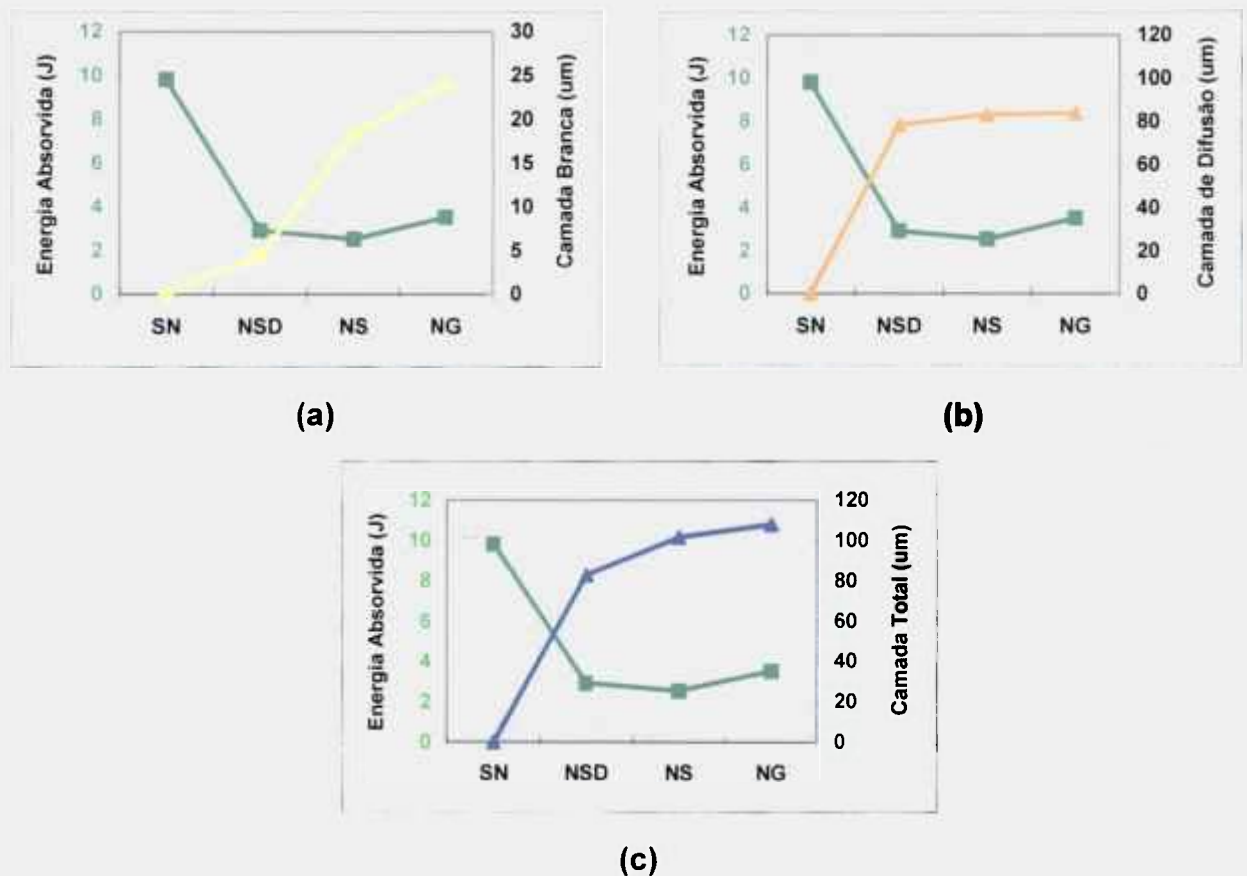


Figura 89 – Relação gráfica entre a energia absorvida para os processos aplicados e a camada branca (a), camada de difusão (b) e camada total (c).

Ratifica-se que a presença de camada nitretada, independente do processo aplicado no presente estudo, tende a reduzir drasticamente os valores de energia absorvida para os processos e parâmetros usuais de nitretação.

A figura 90 mostra os pontos de correlação obtidos após tentativa de obtenção de correlação matemática entre as camadas nitretadas e os valores de energia absorvida.

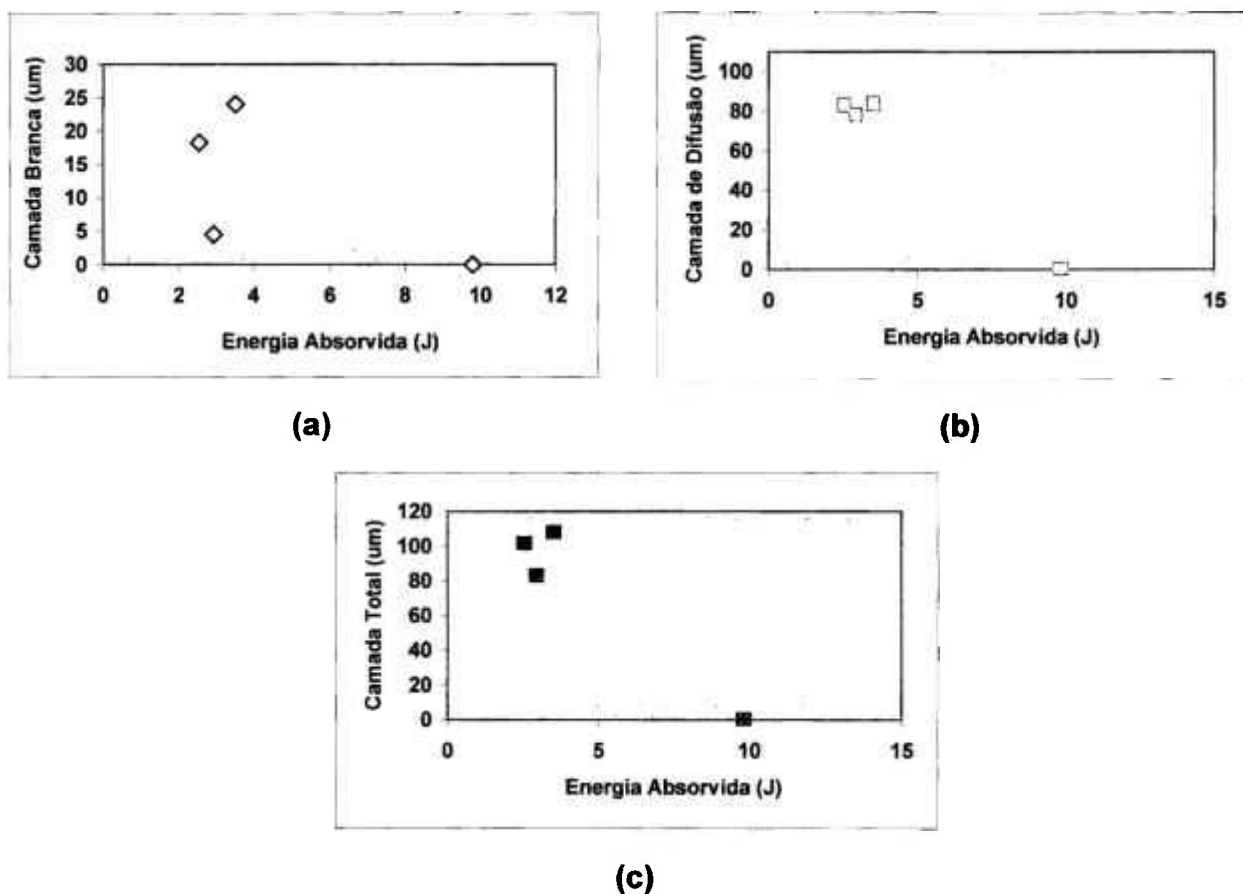


Figura 90 - Regressão matemática entre os valores de energia absorvida e a espessura das camadas brancas(a); camadas de difusão (b); camadas totais (c).

Nota-se pela figura 90 que devido à abrupta queda dos valores de energia absorvida, para todos os processos de nitretação aplicados no presente estudo, não foi possível se estabelecer uma equação para o aço K190 PM.

Em suma, o aço sinterizado supra citado, quando submetido aos processos de nitretação, apresenta queda de tenacidade para qualquer processo usual de nitretação, mesmo com redução da camada branca.

Apesar do referido aço apresentar microestrutura homogênea com carbonetos finamente dispersos, após processos e parâmetros de nitretação

convencionais, tal estrutura apresenta pouca interferência nos valores de energia absorvida quando da aplicação de carga dinâmica.

5.8.4 Análise de fratura

5.8.4.1 Aspecto em MEV com baixo aumento

As amostras de secção retangular rompidas no ensaio de impacto Charpy sem entalhe, e as típicas superfícies de relevo de fratura são mostradas na figura 91, vistas em imagem de elétrons secundários (MEV).

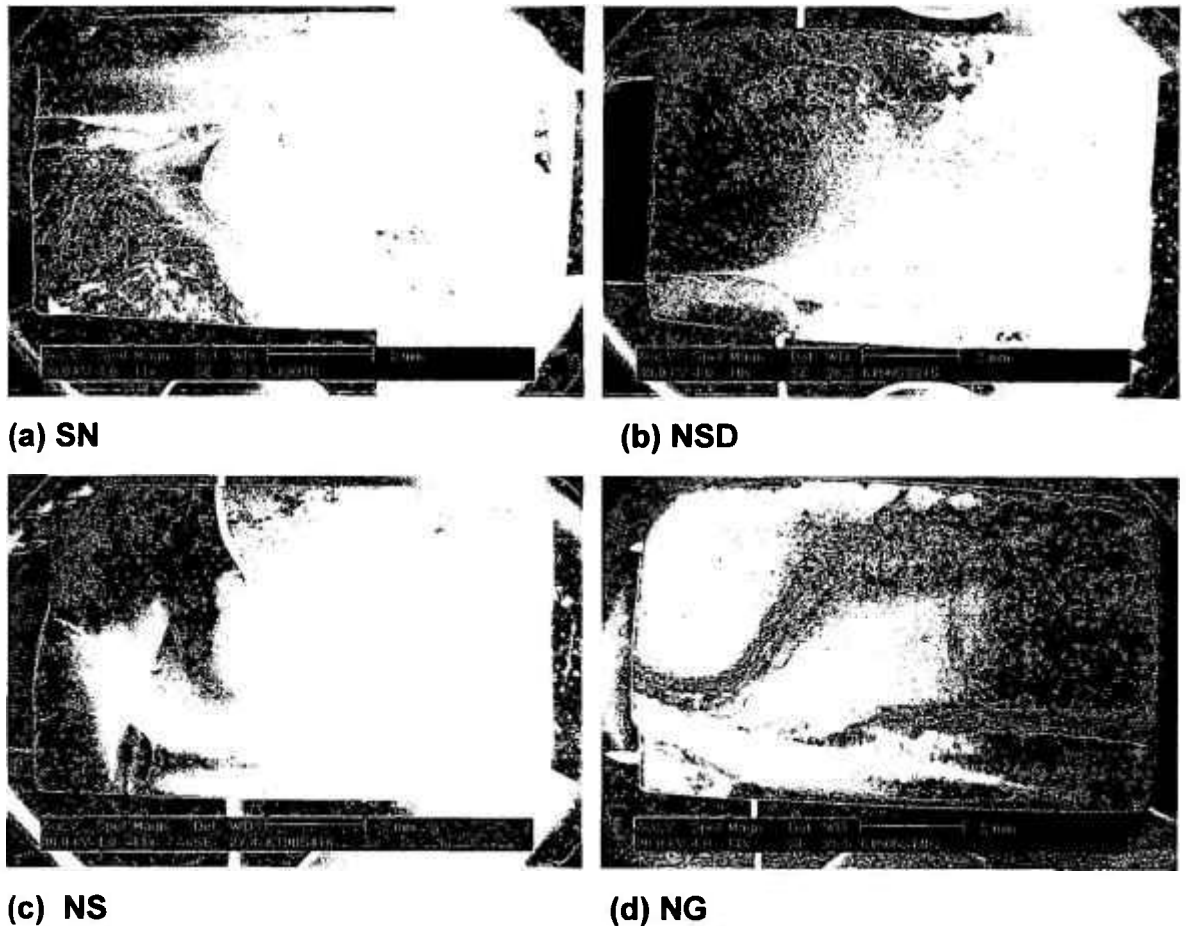


Figura 91 - Aspecto macroscópico em MEV das faces de fratura em corpos de prova rompidos em Charpy.
(a) Sem camada nitretada.
(b) Banho de sal mais difusão.
(c) Banho de sal.
(d) Gás.

Não se detectou importante variação na topografia das fraturas vistas em MEV, aplicando-se baixo aumento, para amostras nitretadas sob as condições deste estudo e as amostras não nitretadas. Tal fato deve-se relacionar aos baixos valores de energia absorvida para a liga em questão.

5.8.4.2 Mecanismos de fratura no núcleo

A figura 93 apresenta as regiões submetidas a análise de fratura por MEV. Todas as amostras referentes às quatro condições do estudo seguiram o parâmetro mostrado na figura 92.

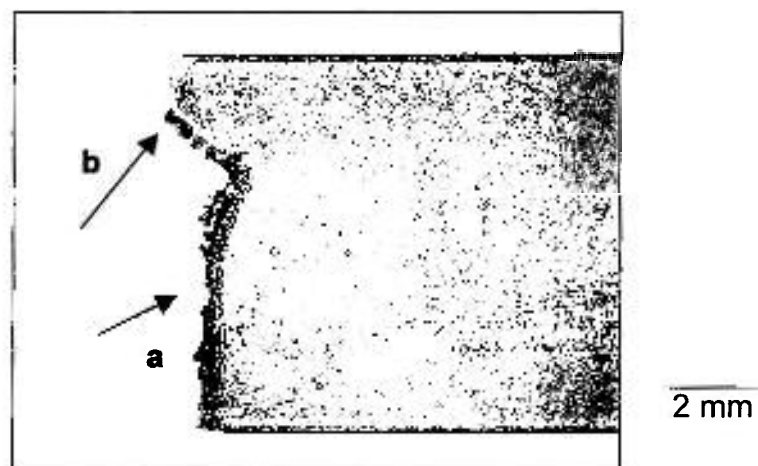


Figura 92 - Regiões submetidas a análise de fratura em MEV.
Seta (a) região plana e seta (b) região do lábio da fratura.

A figura 93 apresenta imagens de elétrons secundários, realizado em MEV, mostrando os mecanismos típicos de fratura, referentes as amostras submetidas a ensaio de Charpy sem entalhe, utilizando-se o critério da figura 92.

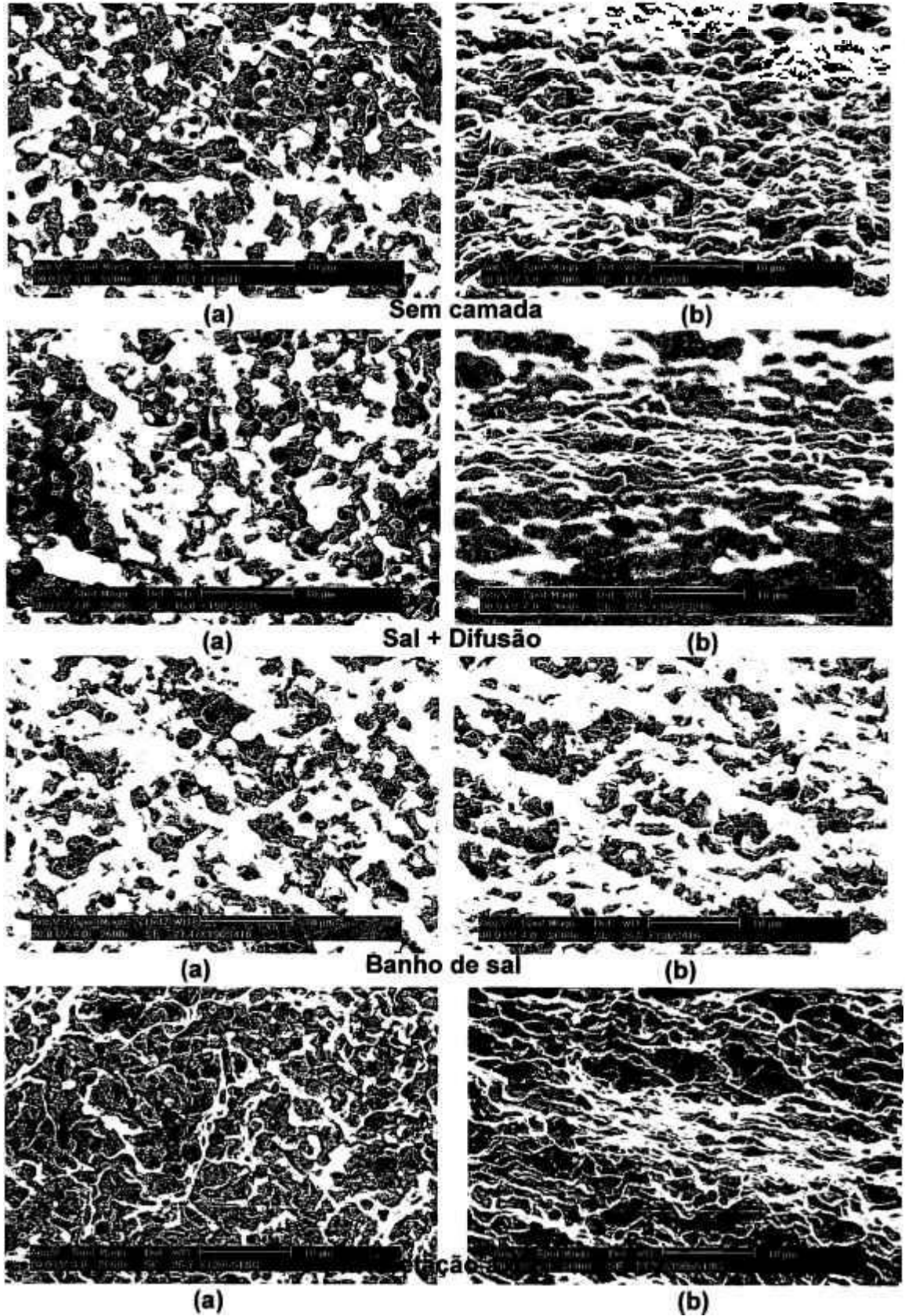


Figura 93 - Imagens de superfícies de fratura dos corpos de prova mostrando mecanismos típicos encontrados. (a) Regiões planas. (b) Região dos lábios da fratura. (MEV, imagens de elétrons secundários).

As análises fractográficas da figura 93, realizadas nos corpos de prova ensaiados por impacto Charpy sem entalhe, indicaram o mesmo mecanismo de fratura para as quatro condições superficiais do presente estudo. Observa-se novamente a complexidade de tais mecanismos em microestruturas compostas de grande fração volumétrica de partículas frágeis em uma matriz de martensita revenida.

É importante lembrar que o mecanismo envolvido nas fraturas observadas foi idêntico ao do ensaio de flexão 4-pontos, apesar deste apresentar carácter estático, enquanto que o ensaio de impacto Charpy sem entalhe, carácter dinâmico.

As análises de fratura e as características observadas nos corpos de prova cilíndricos e retangulares (figura 82 e 93, respectivamente), mostraram que para diferentes regiões e direcções observadas, o mecanismo não se alterou, confirmando o aspecto da isotropia do aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado K190 PM.

5.8.4.3 Mecanismo de fratura nas camadas nitretadas

A figura 94 apresenta as imagens de elétrons secundários (MEV) obtidas nas camadas nitretadas das amostras de secção retangular para a observação do mecanismo de fratura das mesmas.

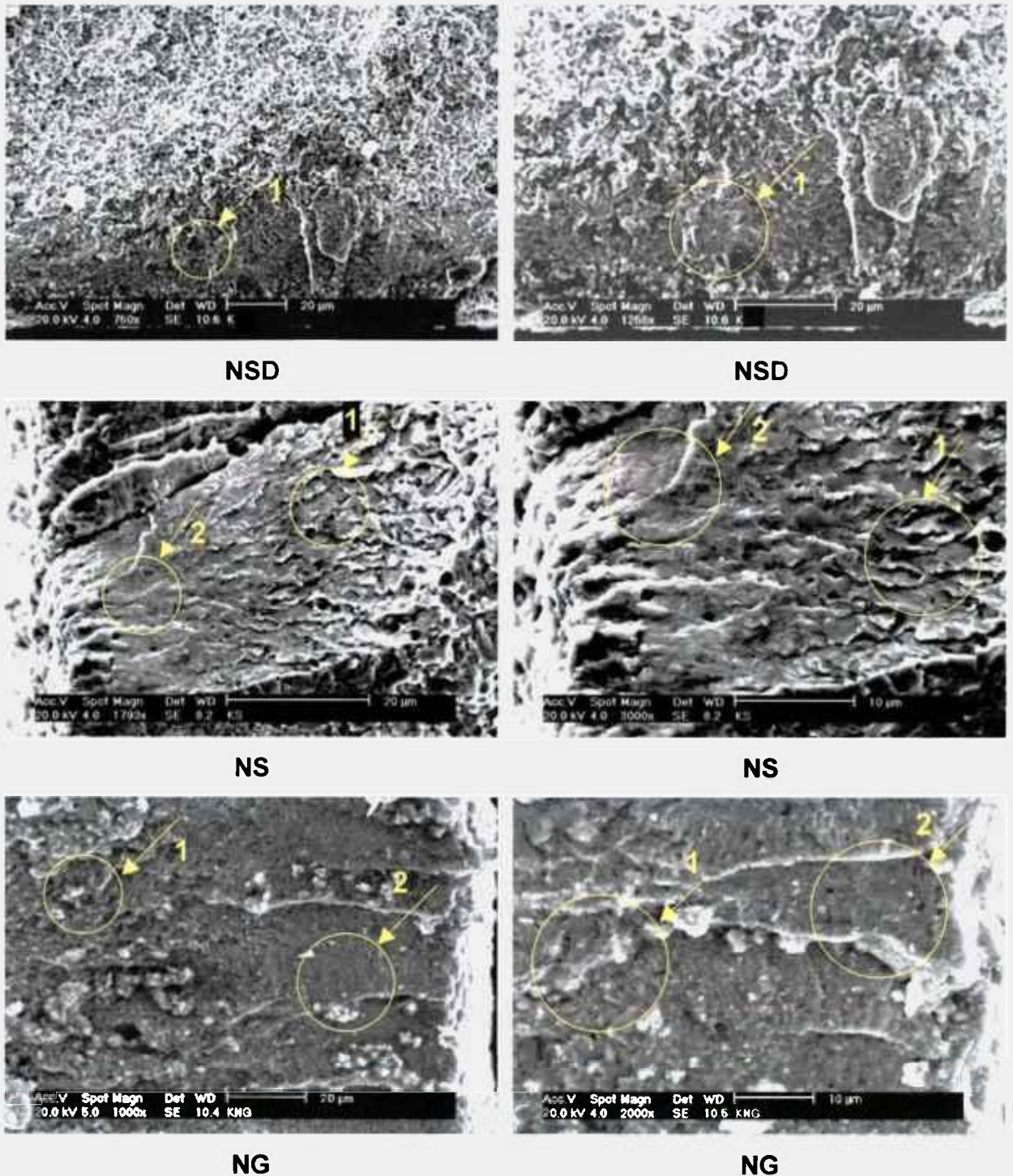


Figura 94 - Mecanismo de fratura das camadas nitretadas. (Imagens de elétrons secundários).

As imagens contidas na figura 94 revelaram novamente que para os três processos de nitretação aplicados, na região correspondente à zona de difusão (indicadas pela seta 1 da figura 94), o mecanismo de fratura se aproxima daquele observado no núcleo das peças, caracterizado como quasi-clivagem, porém com textura mais refinada, provavelmente pela maior fração de precipitados na referida região.

Assim como nas amostras com secção cilíndrica, o mecanismo revelado na camada branca das amostras nitretada pelos processos banho de sais e gasoso (indicados pelas setas 2 da figura 94), não se caracterizou de forma similar ao revelado no núcleo e camada de difusão (quasi-clivagem), apresentando um caráter mais frágil, com superfície topográfica de aspecto “conchoidal”, apresentado muitas vezes em materiais com alta fragilidade como é o caso das regiões referentes as camadas brancas obtidas.

5.9 Caracterização das fases presentes nas camadas obtidas

5.9.1 Microscopia Óptica

Com o objetivo de se identificar as fases constituintes das camadas nitretadas, submeteu-se as mesmas a micrografia óptica, aplicando-se ataques específicos para revelação dos nitretos de fase ε (Fe_{2-3}N), γ' (Fe_4N) e carbonitretos [$\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$]. A figura 95 apresenta o resultado do ataque Meyer Eichholtz **(a)** e do picrato de sódio alcalino **(b)** para as camadas nitretadas pelos processos banho de sal com tratamento de difusão (NSD), sal (NS) e gás (NG).

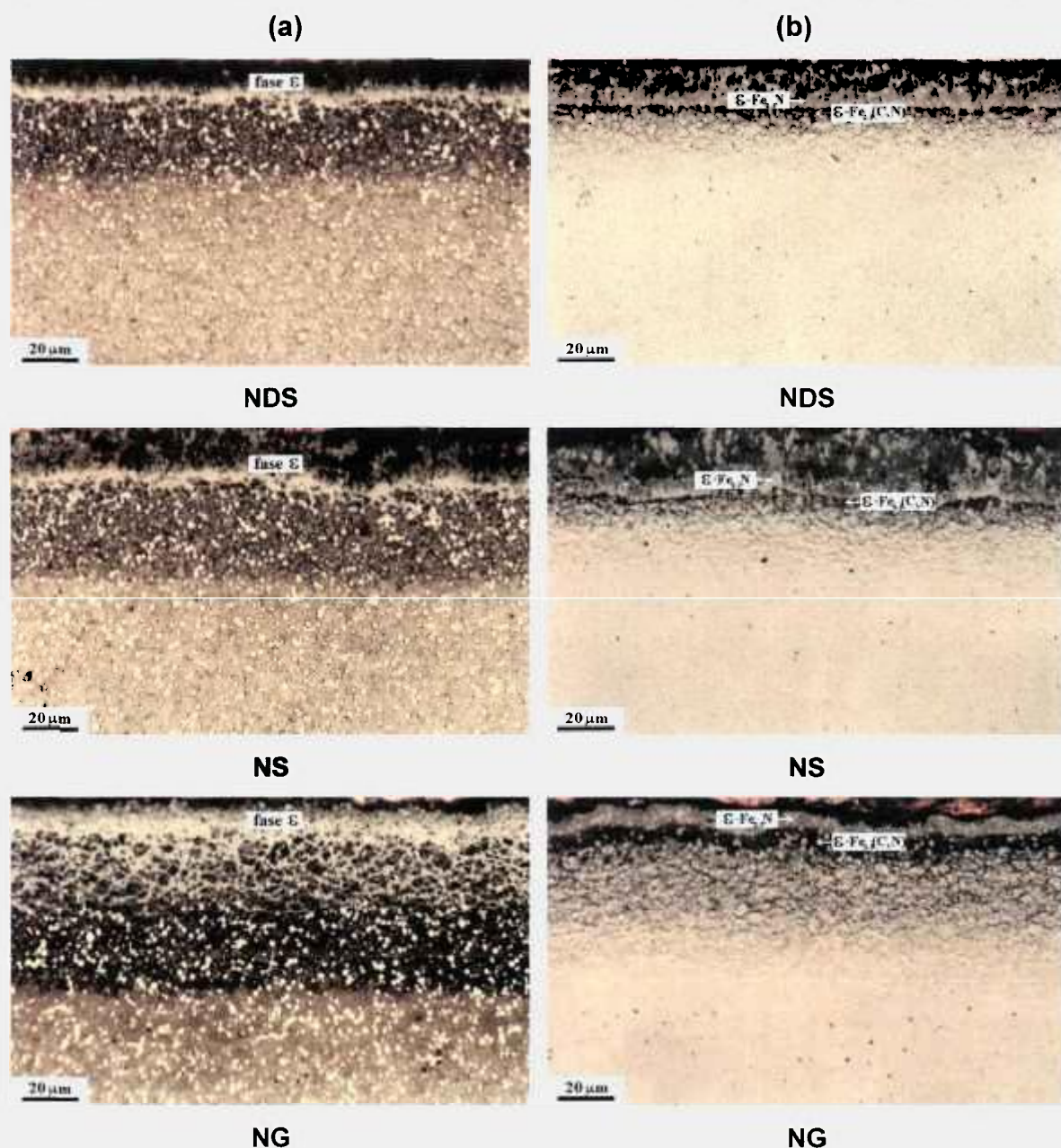


Figura 95 - Resultados dos ataques **(a)** Meyer Eichholtz e **(b)** picrato de sódio alcalino para os três processos de nitretação aplicados.

As amostras atacadas pela solução Meyer Eichholtz não apresentaram claras evidências da presença da fase γ' (Fe_4N). Por outro lado, as amostras atacadas pela solução de picrato de sódio alcalino revelaram simultaneamente os nitretos e carbonitretos ϵ como mostra figura 95 (b) NDS, NS e NG.

5.9.2 Raios X

Com o intuito de se confirmar a presença da camada monofásica ϵ nas amostras nitretadas pelos três processos do aço ferramenta K190 PM, realizou-se ensaio de difração de raios X, tanto na região externa à camada, quanto na região de interesse, situada na interface camada branca/camada de difusão.

A tabela 34 apresenta o nível de desbaste aplicado para cada processo de nitretação.

Tabela 34 - Tabela dos desbaste para corpos de prova com camada nitretada.

CORPOS DE PROVA (Charpy)			
Processo de Nitretação	1º REMOÇÃO		
	Inicial (mm)	Final (mm)	Diferença (μm)
NSD	6,998	6,991	7
NS	7,016	6,993	23
NG	7,013	6,985	28

Analisando a tabela 34, nota-se que o desbaste efetuado foi determinado de acordo com as medidas previamente realizadas na camada branca de cada processo de nitretação aplicado.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados nos corpos de prova retangulares utilizados para o ensaio de impacto Charpy sem entalhe, devido à uniformidade da camada obtida em relação aos corpos de prova cilíndricos para flexão 4-pontos, aliado ao fato do desbaste ser facilitado para os corpos de prova retangulares.

A figura 96 apresenta o resultado da difração realizada na amostra submetidas a nitretação banho de sal com tratamento de difusão, bem como imagem de elétrons secundários (MEV), indicando a região do ensaio.

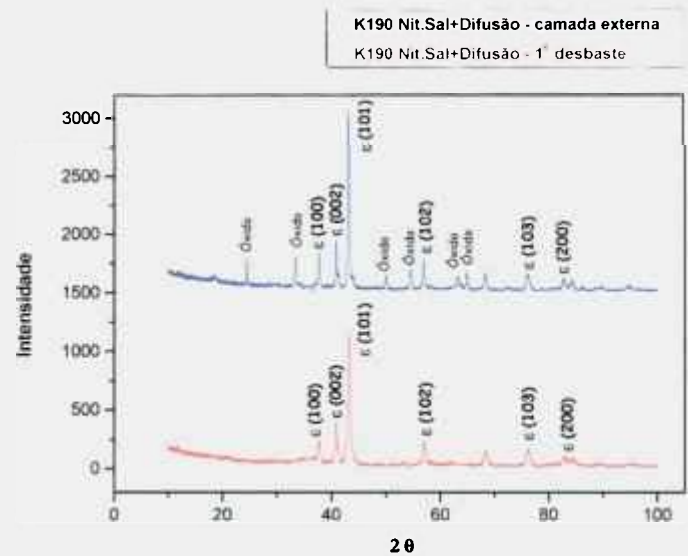
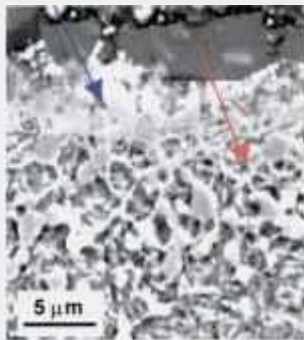


Figura 96 – Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão.

A figura 97 apresenta o resultado da difração realizada na amostra submetida ao processo de banho de sal com respectiva imagem de elétrons secundários (MEV), indicando região do ensaio.

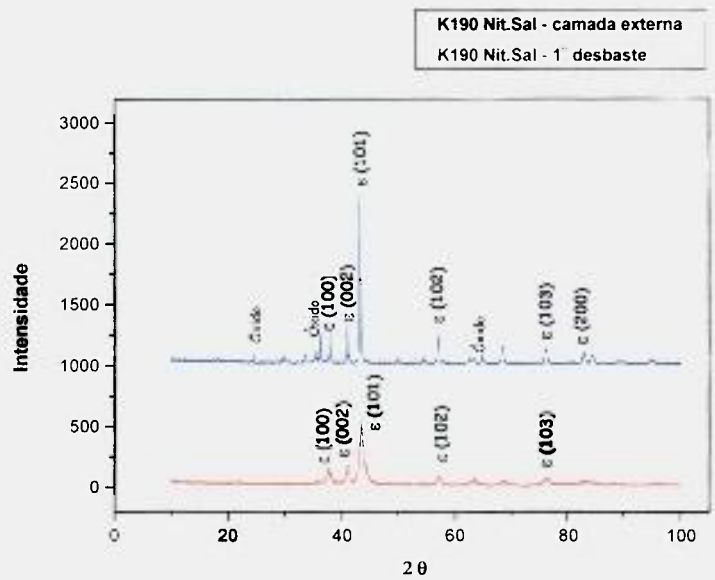
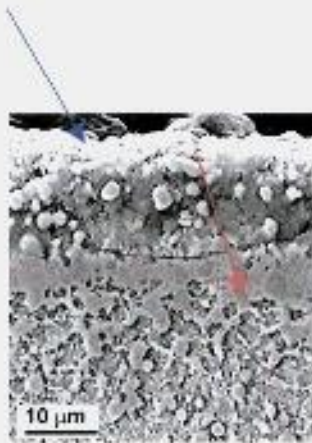


Figura 97 – Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação a banho de sal.

A figura 98 apresenta o espectro de difração obtido pela amostra submetida ao processo de nitretação a gás, bem como imagem de elétrons secundários (MEV) indicando região do ensaio.

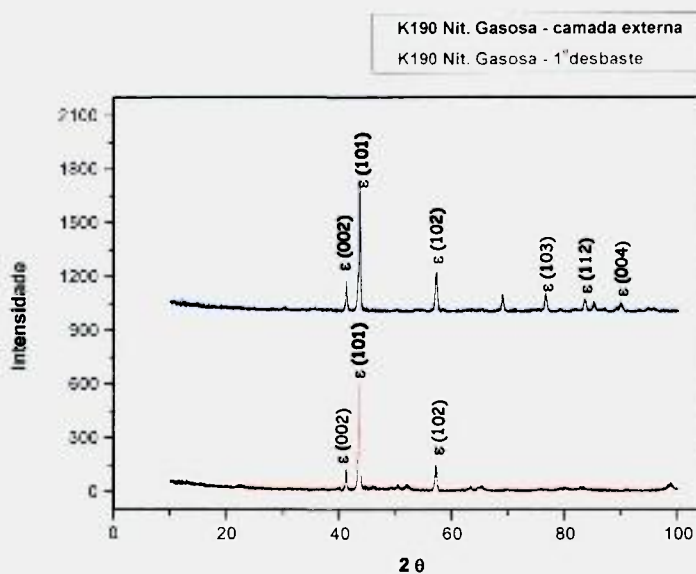
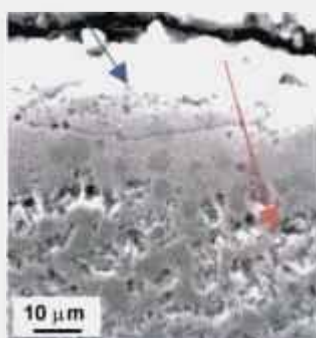


Figura 98 - Espectros de difração de raios X e respectivas regiões de interesse (MEV) da amostra submetida a processo de nitretação a gás.

Analisando as imagens e espectros das figuras 96, 97 e 98, observa-se que os dois processos que se utilizam de sais fundidos (banho de sal com tratamento de difusão e banho de sal), apresentaram na camada externa picos de óxidos (figura 96 e 97). O mesmo não se observa para o caso do processo de nitretação a gás. (figura 98). Tal fato deve estar relacionado a maior oferta de oxigênio durante os processos envolvendo imersão em sais fundidos.

Também se pode inferir pelos resultados obtidos e mostrados nas figuras 96, 97 e 98, que a difração de raios X revelou a presença apenas de fase ϵ , para todos processos de nitretação aplicados no presente estudo. Tal fato parece estar relacionado com o alto teor de carbono em solução do aço K190 PM, levando a uma situação de estabilidade do campo relativo a fase ϵ no diagrama ternário Fe-C-N, amplamente discutido na literatura.

Embora camadas monofásicas ϵ apresentem elevada resistência a importantes mecanismos de desgaste, sua presença pode levar a um comprometimento das propriedades mecânicas de componentes nitretados, produzidos em aços carbono em geral, conforme retrata literatura disponível.

6 DISCUSSÃO GERAL

As modernas técnicas de fabricação de aços ferramenta possibilitaram novas metodologias para o desenvolvimento de projetos de ligas com expressiva elevação da fração volumétrica de partículas duras. O aço ferramenta para trabalho a frio, advindo da Metalurgia do pó, com composição 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, denominado K190 PM, se revela um exemplo típico deste novo conceito de projeto de liga, uma vez que o mesmo se baseia no AISI D7, aço este prejudicado em suas aplicações devido a sua estrutura grosseira e heterogênea oriunda da Metalurgia convencional. Tal liga encontrou viabilidade de produção e aplicação após aplicação de técnicas de solidificação rápida ocorrida durante o processo de atomização do metal líquido, seguida de compactação e sinterização a elevadas pressões e temperaturas, resultando em uma microestrutura fina e homogênea. O salto tecnológico mencionado pôde ser mostrado no presente estudo quando se estabeleceu uma comparação da liga sinterizada em questão, com um aço ferramenta da mesma classe, conforme observado no capítulo 5, item 5.1.3.

A liga K190 PM, quando submetida às análises microestruturais do presente estudo, sempre revelou constituintes extremamente finos, sejam precipitados de elevada dureza ou o próprio tamanho de grão da matriz. Os carbonetos do tipo M_7C_3 e MC, de elevada dureza e responsáveis pelo incremento das propriedades ligadas a resistência ao desgaste, aparecem na microestrutura com importante participação, envolvidos em uma matriz que se aproxima dos aços ferramenta para trabalho a frio da série D porém, com maior teor de elementos de liga.

A preocupação com a microestrutura da liga em questão prosseguiu no presente trabalho, buscando-se classificar a cristalografia da martensita formada por ocasião do tratamento de têmpera realizado a partir de 1100°C. Para tanto, foi necessário se aplicar técnica de microscopia eletrônica de varredura, a qual permitiu se inferir, ainda que de forma inicial, que a martensita formada para a liga K 190 PM se apresenta maclada.

As reduzidas dimensões dos constituintes da referida liga sinterizada e por conseqüência, do tamanho de grão apresentado, dificultou a utilização de

técnicas de microscopia óptica normalmente aplicada para aços convencionais. Tal fato motivou o emprego de microscopia eletrônica de varredura em diversas etapas do projeto, o que resultou em maior precisão das análises realizadas, como no caso das medições realizadas para obtenção das espessuras das camadas nitretadas.

Pôde-se notar que o aço ferramenta sinterizado K 190 PM apresenta elevada resistência ao revenido, fato demonstrado pelos sucessivos incrementos de dureza observados a cada etapa de tratamento térmico realizada. Este fato também foi responsável pelo limitado gradiente de dureza inferido entre o núcleo das amostras e as respectivas camadas nitretadas.

A aplicação dos processos e parâmetros usuais de nitretação para esta liga, resultou em valores médios de espessura de camada branca diferenciados entre si, principalmente no que se refere ao processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão, o qual resultou em valores da ordem de apenas 4 μm . O fato da camada total se apresentar em menores valores para o processo envolvendo banho de sais com difusão, provavelmente esteja ligado ao consumo da camada branca as custas da difusão do nitrogênio para fora da peça. Uma outra importante constatação realizada, diz respeito à camada branca mais densa verificada para o processo de nitretação a gás, enquanto os demais processos, os quais envolveram banho de sais fundidos, apresentaram porosidade na camada.

Os perfis de dureza, realizados ao longo das camadas nitretadas, indicaram leve superioridade dos valores obtidos para o processo de nitretação a gás, valendo ressaltar que todas as amostras apresentaram valores de dureza no núcleo, similares na ordem de 800 HV.

Os valores médios de módulo de ruptura aferidos pelos ensaios de flexão 4-pontos e impacto Charpy sem entalhe, revelaram que a liga sinterizada K190 PM na condição temperada e revenida, apresenta queda nas propriedades mecânicas quando submetida aos processos de nitretação a banho de sal mais difusão, nitretação a banho de sal e nitretação gasosa.

Especificamente no caso do ensaio de flexão 4-pontos, a redução nos módulos de ruptura obtidos ocorreu de forma sistemática, na mesma ordem do aumento da camada branca. Uma vez que o processo de imersão em banho de sais seguido de tratamento de difusão reduziu a camada branca a valores mínimos, tal processo apresentou menor índice de queda no módulo de ruptura

(9,7%), seguido do tratamento de nitretação a banho de sal (20,4%) e nitretação gasosa (30,5%). A influência da camada de difusão nas propriedades mecânicas da liga K190 PM não pode ser avaliada, uma vez que os três processos aplicados não apresentaram variação de espessura desta camada.

No caso dos valores de energia absorvida, obtidos pelo ensaio de impacto Charpy sem entalhe, a redução destas solicitações dinâmicas foi acentuada, aferindo-se importante queda para os três processos aplicados, na ordem de cerca de 70%.

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados no presente estudo, permitem inferir que em termos de determinação de propriedades mecânicas, o ensaio de flexão 4-pontos se apresenta com maior precisão para a avaliação dos efeitos dos processos e parâmetros usuais de nitretação nas propriedades mecânicas dos aços ferramenta sinterizados apresentando composições químicas complexas, como a liga K190 PM.

Os exames das amostras fraturadas, tanto pelo ensaio de flexão 4-pontos como pelo ensaio de impacto, revelaram de forma constante o comportamento frágil da liga K190 PM, tanto no aspecto macroscópico quanto naqueles referentes aos micromecanismos. Notou-se uma ausência de marcas radiais nas fraturas analisadas, tanto para amostras nitretadas como para aquelas não submetidas a este processo termoquímico, mesmo para técnicas de aumentos elevados, muito possivelmente em função da estrutura bi-fásica da referida liga, basicamente constituída por uma matriz ferrosa e precipitados frágeis. As análises de fratura realizadas por MEV, em aumentos elevados, revelaram mecanismo único para todas as amostras do presente estudo, no que se refere ao núcleo das mesmas, mecanismo este caracterizado de uma maneira geral como “quasi-clivagem”, apresentando interferência da grande fração volumétrica de carbonetos frágeis de elevada dureza, típicos da referida liga sinterizada.

As observações de topografia de fratura nas regiões apresentando ruptura em camadas nitretadas, revelaram uma diferença de comportamento da trinca quando esta se propaga na camada branca e na camada de difusão para todas as amostras. Nesta última, pode-se observar mecanismo similar àquele apresentado no núcleo das amostras, caracterizado como “quasi-clivagem” porém, com caráter mais fino. No caso da camada branca, para todas as amostras, a fratura se apresenta com aspecto mais frágil e de forma “conchoidal”,

termo este mais usual para observações macroscópicas porém, julgou-se adequado para a referida região a qual apresenta elevada dureza. Na camada branca não se detectou mecanismo com semelhança a “quasi-clivagem”.

Na determinação da composição das fases presentes nas camadas brancas desenvolvidas, pode-se inferir que a liga sinterizada K190 PM apresentou para os três processos de nitretação aplicados, camada monofásica ϵ , determinada por ataques metalográficos seletivos e confirmada por ensaios de difração de raios X. Embora para a fase ϵ sejam atribuídas relevantes propriedades ligadas a resistência ao desgaste da camada nitretada, sabe-se que a elevada dureza da mesma, traz efeito deletério no comportamento mecânico dos aços ferramenta, também observado no presente estudo para o aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado, 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, na condição temperado e revenido

Apesar da estrutura homogênea e refinada constatada para a liga K190 PM, a mesma apresentou fragilidade extrema, quando da aplicação de esforços dinâmicos através do ensaio de impacto Charpy sem entalhe. Tal fato pode ser relacionado a formação da frágil camada monofásica ϵ , desenvolvida durante os processos de nitretação aplicados. As análises de fratura, realizadas nas regiões de camada nitretada ratificam a fragilidade inferida pelo ensaio de impacto realizado.

Algumas aplicações de ferramentas para trabalho a frio podem se beneficiar da presença de camada monofásica ϵ , uma vez que as mesmas apresentam importantes propriedades tribológicas, como o baixo coeficiente de atrito, fundamental para resistência à adesividade. No caso da liga sinterizada K190 PM, nas aplicações sujeitas a forças estáticas, as quais possam requerer a presença de camada branca, o processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão pode aliar as desejadas propriedades ligadas a resistência ao desgaste, com reduzido decréscimo no módulo de ruptura. No caso da energia absorvida, o aço ferramenta K190 PM, mesmo apresentando espessura reduzida de camada branca, revela acentuada fragilidade na resposta aos esforços dinâmicos aplicados.

7 CONCLUSÕES

As observações microestruturais realizadas tanto na direção longitudinal como na direção transversal das amostras recozidas da liga sinterizada K190 PM (2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V) apresentaram estrutura com finos carbonetos primários esferoidizados do tipo M_7C_3 e MC, com tamanho máximo de 2,5 μm , homoganeamente distribuídos pela matriz.

Após tratamento térmico de têmpera, a partir de 1100°C, o aço ferramenta K190 PM apresentou sinais de estrutura martensítica, com cristalografia maclada.

A curva de revenido obtida experimentalmente para a referida liga sinterizada apresentou evidências claras do fenômeno de endurecimento secundário.

Os processos e parâmetros usuais de nitretação, aplicados para a liga K190 PM, desenvolveram camadas de difusão médias de 78 μm para o processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão e de aproximadamente 85 μm para os processos de nitretação a gás e banho de sal.

A referida liga sinterizada apresentou acentuada redução na espessura da camada branca, quando submetida ao processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão, apresentando espessura média por volta de 4 μm . Para os processos de nitretação a gás e a banho de sais, obteve-se espessuras de camada branca da ordem de 23 μm e 18 μm , respectivamente.

O aço ferramenta para trabalho a frio 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V advindo de processos da Metalurgia do Pó, na condição temperado e revenido, apresentou queda nas propriedades mecânicas quando submetido aos processos e parâmetros de nitretação usuais do mercado.

No que se refere aos esforços estáticos aplicados no ensaio de flexão 4-pontos, a liga estudada, apresenta queda sistemática nos valores de módulo de ruptura, à medida que se observa uma elevação nos valores de espessura da camada branca. O processo de nitretação a banho de sal com tratamento de difusão, o qual apresentou reduzidas espessuras de camada branca, registrou queda de 9,7% no módulo de ruptura, enquanto os processos de nitretação a

banho de sais e nitretação gasosa, apresentaram queda de 20,4% e 30,5%, respectivamente.

Com relação aos efeitos das solicitações dinâmicas, aplicadas à referida liga através do ensaio de impacto Charpy sem entalhe, observou-se queda acentuada dos valores de energia absorvida, para qualquer um dos processos de nitretação aplicados, não se revelando relação clara entre as camadas obtidas e os valores inferidos, fato motivado pela extrema fragilidade apresentada pelas amostras nitretadas.

O mecanismo de fratura observado, tanto para amostras nitretadas como para aquelas não submetidas a nitretação, revelou-se único, se aproximando da “quasi-clivagem”. Observou-se que os mecanismos de fratura, apresentaram diferenças nas regiões de camada branca e de difusão. Nesta última se observa mecanismo similar àquele encontrado no núcleo das amostras porém, com aspecto mais fino. Para a camada branca, pode-se inferir um aspecto geral mais frágil, caracterizado como mecanismo “conchoidal”.

O aço ferramenta sinterizado K190 PM apresentou camada branca monofásica ϵ para todos os processos de nitretação aplicados neste estudo.

Mesmo apresentando microestrutura refinada e homogênea, o aço ferramenta para trabalho a frio sinterizado 2,3%C-12,5%Cr-1,1%Mo-4%V, na condição temperado e revenido, quando submetido aos processos de nitretação a banho de sal com difusão, nitretação a banho de sal e nitretação gasosa, apresenta queda sistemática de propriedade mecânica, no que se refere a esforços estáticos aplicados, queda esta relacionada à espessura da camada branca obtida. No caso dos esforços dinâmicos, a abrupta queda observada ocorreu para todas as camadas obtidas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo sido realizado estudos a partir dos processos e parâmetros usuais de nitretação, sugere-se a partir de então, submeter ligas de aço ferramenta de última geração a variação de tempo de ciclos e potencial de nitrogênio. Os processos de nitretação líquida, com e sem tratamento de difusão, assim como a nitretação gasosa, podem apresentar variações que levem a uma melhor adequação da seleção da composição da camada com as propriedades tribológicas e mecânicas requeridas pelas ferramentas.

A caracterização de camadas nitretadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) aparece de forma limitada na literatura técnica disponível, apresentado raros trabalhos, os quais normalmente se referindo a aços baixa liga. A razão deste fato, muito provavelmente se deve pelos desafios inerentes à obtenção de folhas finas em região de dimensões tão reduzidas, que acabam por exigir técnicas especiais de preparação dos corpos de prova. Para aços ferramenta alta liga sinterizados como o K190 PM, o qual apresenta estrutura refinada, a observação das camadas nitretadas por MET traria informações relevantes, principalmente com relação a precipitados de ordem nanométrica.

A continuação dos estudos referentes aos mecanismos de fratura observados em camadas nitretadas complexas, como as vistas no presente estudo, aparece como importante contribuição futura para os aços ferramenta em geral.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MADDIN, R. A History of Martensite: Some thoughts of the early hardening of iron. **Martensite**. ASM International, GB. Olson and W. S. Owen, p. 11-19, 1992 apud ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels**. 5. ed., American Society for Metals, Metals Park, OH., 1998.
2. LAKHTIN, Y. **Engineering Physical Metallurgy**. 2. ed., Moscou: MIR Publishers, 1972.
3. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 1, 9. ed., 1983.
4. ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels**. 5. ed., American Society for Metals, Metals Park, OH., 1998.
5. EBNER, R.; LEITNER, H.; JEGLITSCH, F.; CALISKANOGLU, D. Methods of property oriented tool steel design. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 03-24.
6. HOYLE, G. **High Speed Steels**. Cambridge, Ingl.: Butterworths, 1998.
7. AVNER, S. H. **Introduction to Physical Metallurgy**. 2. ed., McGraw-Hill, 1974.
8. HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. Edward Arnold, 1992.
9. LI, S. Improve tool life of cold work tools with te use of Powder Metallurgy of tool steels: understand factors affecting tool life and some common tooling problems. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 723-732.
10. KRAUSS, G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**. American Society for Metals, Metals Park, OH., 1990.
11. COSTA e SILVA, A. L.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed., 1988.
12. AÇOS VILLARES – **Catálogo Técnico** - Aços para trabalho a frio , maio, 1996.
13. ARAÚJO, E. G. **Influência das adições de NbC e ligas a base de fósforo na sinterização do aço rápido M2**. São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

14. BRANDIS, H.; HABBERLING, E.; ORTMANN, R.; WEIGAND, H. H. Metallurgical aspects of carbides in high speed steels. In: 109th ANNUAL MEETING SYMPOSIUM ON PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH SPEED TOOL STEELS, 1980, Las Vegas. **Proceedings**, Las Vegas: AIME, 1980. p. 91-102.
15. TOOL STEELS. Steel Products Manual. Iron and Steel Society. Apr., 1998.
16. ALMEIDA FILHO, A. **Influência da preparação prévia de amostras de Aço AISI H13 no comportamento à nitretação**. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
17. Catálogo da empresa Eurolls – Technical Sheets of Materials. Eurolls srl, Zona Industriale, 33040 Attimis, Itália. [s.d.]
18. VATAVUK, J. Acervo pessoal.
19. KRAUSS G. **Principles of Heat Treatment of Steel**. American Society for Metals, Metals Park, OH., 1985.
20. VENDRAMIM, J. C. Processo de Nitretação por plasma. Relatório interno, **Brasimet Indústria e Comércio Ltda**, 1996.
21. BROECKMANN, C. Microstructure and Mechanical Properties of Tool Steel. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 49-58.
22. AÇOS BÖHLER – **Catálogo Técnico** - Aços sinterizados obtidos através da Metalurgia do Pó, set., 1997.
23. TYSSSEN – **Catálogo Técnico** - Aços Especiais Brasil, 1. ed., nov., 1998.
24. WILSON, R. **Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels**. London, N. Y.: McGraw-Hill, 1975.
25. MONTEIRO, W. A.; BUSO, S. J. **Caracterização de materiais por métodos físicos**. (Apostila de curso) Técnicas de microscopia eletrônica aplicada a materiais de interesse nuclear. Pós-graduação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2000.
26. STEVEN, G.; NEHRENBURG, A. E.; PHILLIP, T. V. High Speed Steel by Design. **Transaction of the ASM**, v. 57, p. 925-948, 1964.

27. WRONSKI, A. S.; WRIGHT, S. C.; PRICE, W. J.; OLIVEIRA, M. M.; MASCARENHOS, J.; BIENVENU, Y.; LEMOISSON, F. Microstructure, mechanical and cutting properties of novel water atomized P/M tool steels with enhanced sinterability. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, 1994, Paris, France. **Proceedings PM 94**, Paris, France, 1994. p. 1035-1038.
28. REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 2. ed., London: N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1973.
29. HONEYCOMBE, R. M. K. **Steels – Microstructure and Properties**. Edward Arnold, 1981.
30. WINCHELL, P. G.; COHEN, M. The Strength of Martensite. **Transaction of the ASM**, v. 55, p. 347-361, 1962.
31. MARDER, A. R.; KRAUSS, G. The Morphology of Martensite in Iron-Carbon Alloys. **Transactions of the ASM**, v. 60, p. 651-660, 1967.
32. SPEICH, G. R. Tempering of Low-Carbon Martensite. **Trans TMS-AIME**, v. 245, p. 2553-2564, 1969.
33. PAYSON, P.; SAVAGE, C. H. Martensite Reactions in Alloy Steels. **Transactions of the ASM**, v. 33, p. 261-275, 1944.
34. BROOKS, C. R. **Principle of Austenitization of Steels**. England: Elsevier Science Publishers, 1992.
35. SPEICH, G. R.; LESLEI, W. C. Tempering of Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1043-1054, 1972.
36. GENIN, J. M. R.; FLINN, P. A. Mössbauer Effect Study of the Clustering of Carbon Atoms During the Room-Temperature Aging of Iron-Carbon Martensite. **Transaction of the Metallurgical Society of AIME**, v. 242, p. 1419-1430, 1968.
37. WELLS, M. G. H. Electron Transmission Study of Tempering of Martensite in Fe-Ni-C Alloy. **Acta Metall.**, v. 12, p. 389-399, 1964. apud SPEICH, G. R.; LESLEI, W. C. Tempering of Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1043-1054, 1972.
38. JACK, D. H.; JACK, K. H. Carbide and Nitrided in steel. **Material Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.
49. KUO, K. Alloy Carbides Precipitated During the Fourth Stage of Tempering. **Journal of Iron and Steel Institute**, Nov., p. 256-258, 1956.
40. SHEWMON, P. G. **Transformation in Metals**. McGraw-Hill, 1969.

41. FISCHMEISTER, H. F.; KARAGOZ, S.; ANDRÉN, H. O. An Atom Probe Study of Secondary Hardening in High Speed Steels. **Acta Metall.**, v. 36, n. 4, p. 817-825, 1988.
42. ÖGEL, B.; TEKIN, E. An Electron Metallographic Study of the Effects of Double Austenitization on the Microstructure of AISI M2 High Speed Steel. **Pract. Met.**, n. 28, p. 125-142, 1991.
43. LESLEI, W. C. **The Physical Metallurgy of Steels**. McGraw-Hill, 1982.
44. BRANCO, J. R. T.; KRAUSS, G. Heat treating and microstructure of tool steels for molds and dies. **Heat Treating**, Sept., 1988, p. 19-24.
45. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. Van Nostrand Reinhold, 1987.
46. TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDSTEIN, H.; SINÁTORA, A. Metalografia dos aços. **Associação Brasileira de Metais**, 1988.
47. AÇOS VILLARES. Comunicação pessoal.
48. GRINDER, O. PM HSS and tool steels – present state of the art and development trends. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 39-48.
49. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 7, 9. ed., 1983.
50. BORRO JUNIOR, A.; MONTEIRO, W. A.; VATAVUK, J. Caracterização Microestrutural Através de Microscopia Óptica e Eletrônica do Aço Ferramenta Sinterizado 2,3% C – 12,5% Cr – 1,1% Mo – 4% V. 13^o CBECiMat, dez. 06 – 09, 1998, Curitiba. **Proceedings**, Curitiba, 1998. p. 1241-1248.
51. BRUNATTO, S. F.; MUZART, J. R. L.; KLEIN A. N. Influência da porosidade na obtenção de camadas nitretadas por plasma em ferro sinterizado. 1^a SEMANA DA CONFORMAÇÃO, set. 13-17, 1993, Joinville. **Proceedings**, Joinville, 1993. p. 41-56.
52. JAUREGI, S.; FERNANDEZ, F.; PALMA, R.; MARTINEZ, V.; URCOLA, J. J. Influence of atmosphere on sintering of T15 and M2 steel powders. **Metallurgical Transactions A**, v. 23A, p. 389-400, Feb., 1992
53. GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing**. Prentice Hall Inc., 1996.

54. BORRO JUNIOR, A.; MONTEIRO, W. A.; VATAVUK, J.; BUSO, S. J. The Microstructural Aspects of an Annealed P/M Tool Steel 1.3C - 0.5Si - 0.3Mn - 4.2Cr - 5Mo - 3V - 6.3W. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 519-524.
55. AMBRÓSIO FILHO, F.; GENTILE, E. F.; ROSSI, J. L.; VATAVUK, J. Tecnologia de pós metálicos e cerâmicos aplicada ao setor automotivo. 5^o CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DA MOBILIDADE, out. 07-09, 1996, São Paulo. **Proceedings**, São Paulo: SAE Brasil, 1997.
56. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 9, 9. ed., 1983.
57. CRUCIBLE PARTICLE METALLURGY – **Catálogo Técnico** – Crucible Tool Steel and Specialty Alloy Selector, 1999.
58. SANDBERG, O.; JÖNSON, L. PM Tool Steels for Cold Work Applications. In: PM WORLD CONGRESS, Oct. 18-22, 1998, Granada. **Proceedings**, v. 3, Granada, 1998. p. 383-388.
59. IGHARO, M.; WOOD, J. V. Effects of consolidation parameter on properties of sintered high speed steels. **Powder Metallurgy**, v. 23, p. 70-76, 1990.
60. FUJIKI, A. Heat and wear resistant ferrous PM materials for high performance engines. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, 1993, Kyoto, Japan. **Proceedings**, Kyoto, Japan, 1993. p. 529-532.
61. HUCHEL, U.; DRESSLER, S. Pulsed plasma nitriding for the automotive industry production experience. In: HEAT TREATING CONFERENCE, 1984, Chicago, Ill. **Proceedings**, Chicago, Ill.: ASM International, 1984.
62. BILLGREN, P.; SANDBERG, O. A new generation of PM steels for PM compacting tools and other tool applications. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, 1994, Paris, France. **Proceedings PM 94**, Paris, France, 1994. p. 1023-1026.
63. BIENVENU, Y. Development of PM routes for the production of mainline bearings for aero jet engines. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PM AEROSPACE MATERIALS, 1991, Lausanne. **Proceedings**, Lausanne, 1991.
64. STASKO, W.; DIXON, R. B. Tough and/or wear resistant PM cold work tool steels containing 3 – 18% vanadium. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 733-741.
65. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 4, 9. ed., 1983.

66. MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding. **Surface Engineering**, v. 13, n. 6, p. 483-497, 1997.
67. FRY, A. The Nitriding Process. **Source Book on Nitriding**, ASM Engineering Bookshelf, 1. ed., p. 99-106, 1977.
68. VENDRAMIM, J. C. Processos de Nitretação. Relatório interno, **Brasimet Indústria e Comércio Ltda**, 1994.
69. TIER, M. A. D.; KUNRATH, A. O.; STROHAECKER, T. R.; SANTOS, C. A. Nitretação de Ferramentas de Aços Rápidos. 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1994, São Paulo. **Proceedings**, São Paulo, 1994. p. 67-70.
70. BERMUDEZ, N. E. C.; CASTELETTI, L. C.; ALVES, C. J. Nitretação e revenimento simultâneos de aço para trabalho a quente. 51º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 1996, São Paulo. **Proceedings**, São Paulo, 1996. v. 5, p. 213-225.
71. VATAVUK, J. Efeito da nitretação na resistência ao desgaste de anéis de óleo em motores ciclo Otto e ciclo diesel. 3º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE MATERIAIS RESISTENTES AO DESGASTE, 1994, Fortaleza. **Proceedings**, Fortaleza, 1994.
72. KURZ, M.; ITTLINGER, E. The formation of Nitride Layers in the Nitrocarburizing of Automotive Engine Values. **Prakt. Metallogr.**, v. 36, n. 4, p. 195-205, 1999.
73. TORCHANE, L.; BILGER, P.; DULCY, J.; GANTOIS, M. Control of iron nitride layer growth kinetics in the binary Fe-N system. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 27 A, p. 1823-1835, 1996.
74. MRIDHA, S.; JACK, D. H. Characterization of Nitrided 3% Chromium Steel, **Metal science**, v. 16, p. 32-38, Aug., 1982.
75. CARDOSO, S. G. **Efeito da Nitretação na Resistência ao Impacto e na Resistência a Flexão nos Aços Ferramenta**. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) - Universidade Mackenzie.
76. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 3, 9. ed., 1983.
77. COLIJN, P. F.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. Light-Microscopical Analysis of Nitrided or Nitrocarburized Iron and Steels. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 74, p. 620-627, 1983.
78. LIGHTFOOT, B. J.; JACK, K. H. Kinetics of Nitriding with and without White layer Formation. In: **HEAT TREATMENT**, Dec., 1973, London. **Proceedings'73**, London: The Metals Society, 1973. p. 59-65.

79. JACK, K. H. The occurrence and the crystal structure of α' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. **Royal Society**, A 208, p. 216-224, 1951.
80. ASM HANDBOOK – Friction, Lubrication and Wear Resistance. v. 18, American Society for Metals International, Metals Park, OH., 1990.
81. FALL, I.; GENIN, J. M. R. Mössbauer Spectroscopy Study of the Aging and Tempering of High Nitrogen Quenched Fe-N Alloys: Kinetics of Formation of Fe_{16}N_2 by Interstitial Ordering in Martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 2160-2177, 1996.
82. SOMERS, M. A. J.; COLIJN, P. F.; SLOOF, W. G.; MITTEMEIJER, E. J. Microstructural and compositional evolution of iron carbonitride compound layers during salt bath nitrocarburizing. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 81, p. 33-43, 1990.
83. TOTH, H. J. **Caracterização Metalográfica da Camada Branca de Aços-Carbono Nitretados**. São Paulo: 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (a ser defendida em 2002).
84. EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion-nitriding. **Heat Treatment of Metals**, Parte 1, v. 1, p. 23-28, Parte 2, v. 2, p. 59-67, 1974.
85. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 5, 9. ed., 1983.
86. SPRISLER, M. Differences in the Structure of the Compound Layer and its Dependence on the Nitriding Process. **Practical Metallography**, v. 24, p. 373-381, 1987.
87. MRIDHA, S.; JACK, D. H. Etching Techniques for Nitrided Irons and Steels. **Metallography**, n. 15, p. 163-175, 1982.
88. DU, H.; HILLERT, M. An Assessment of the Fe-C-N System. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 82, p. 310-316, 1991.
89. SLYCKE, J.; SPROGE, L.; ÅGREN, J. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase diagram. **Scand. J. Metallurgy**, n. 17, p. 122-126, 1987.
90. THELNING, K. E. **Steel and Its Heat Treatment**. v. 4, 9. ed. McGraw-Hill, 1985.
91. COLÓSIDO, M. A. **Efeito da Nitretação na Tenacidade de Ferros Fundidos Nodulares Bainíticos e Martensíticos**. São Paulo: 1998. Dissertação (Mestrado) - Universidade Mackenzie.
92. CHILD, H. C. Improving tool steels by thermo-chemical treatments. **The Metallurgist and Materials Technologist**, p. 303-309, 1981.

93. WOLFART JUNIOR, M.; ROCHA, A. S.; STROHAECKER, T. R.; HIRSCH, T. Nitretação iônica de aço ferramenta para trabalho a frio. CONFERÊNCIA TÉCNICA INTERNACIONAL SOBRE TECNOLOGIA DE FIOS E ARAMES, 1996, São Paulo. **Proceedings**, São Paulo: SBCM, 1996. p. 305-320.
94. JACK, K. H. Nitriding. In: HEAT TREATMENT, Dec. 12-13, 1973, London. **Proceedings'73**, London: Metal's Society, 1973. p. 39-50.
95. SUN, T.; BELL T. Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel. **Materials Science and Engineering**, 140, p. 419-434, 1994.
96. DEVI, M. U.; MOHANTY, O. N. Plasma-nitriding of tool steels for combined percussive impact and rolling fatigue wear applications. **Surface & Coatings Technology**, n. 107, p. 55-64, 1998.
97. METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **J. of Materials Science**, v. 22, p. 2783-2788, 1987.
98. BELL, T.; SUN, Y.; MAO, K.; BUCHHANGEN, P. Modeling Plasma Nitriding. **Advanced Materials and Process**, v. 151, n. 8, p. 40y-40bb, 1996.
99. CARDOSO, P. A. S. **Influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento no processo de nitretação em banho de sais no aço rápido AISI M-2**. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
100. SOMERS, M. A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26A, p. 57-74, 1995.
101. COLLINS, G. New applications for plasma nitriding. **Materials Australia**, May - June, p. 18-21, 1999.
102. GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. Plasma nitriding in industry – problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, A140, p. 435-441, 1991.
103. KORWIN, M. J. Controlled Gas Nitriding: Old Process Has a New Potencial, **Heat Treating**, p. 32-38, Mar., 1989.
104. FERREIRA, C. R. **Estudo da Influência dos Processos de Nitretação na Rugosidade do Aço tipo ABNT 1035**. São Paulo: 1997. Dissertação (Mestrado) - Universidade Mackenzie.
105. BELL, T.; BIRCH, B. J.; KOROTCHENKO, V.; EVANS, S. P. Controlled nitriding in ammonia-hydrogen mixtures. In: HEAT TREATMENT, Dec. 12-13, 1973, London. **Proceedings'73**, London: Metal's Society, 1973. p. 51-57.

106. FLOE, C. F. A Study of the Nitriding Process Effect of Ammonia Dissociation on Case Depth and Structure. **Source Book on Nitriding**, ASM Engineering Bookshelf, 1. ed., p. 144-171, 1977.
107. BELL, T. Ferritic Nitrocarburizing. **Metals Engineering Quarterly**, p. 266-278, May, 1976.
108. VENDRAMIM, J.C.; VATAVUK, J. Enhancing Die Life by Correct Material Selection Plus Salt Bath Nitriding Treatment without Compound Layer. 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN SURFACE ENGINEERING, nov., 11-13, 1998, Guarulhos, SP. **Proceedings**, Guarulhos, SP, 1998.
109. DASHFIELD, D. A. Nitriding: some problems and their solutions. In: HEAT TREATMENT, Dec. 12-13, 1973, London. **Proceedings'73**, London: Metal's Society, 1973. p. 67-70.
110. CLAYTON, D. B.; SACHS, K. Reduction of 'white layer' on the surface of nitrided components. **Source Book on Nitriding**, ASM Engineering Bookshelf, 1. ed., p. 242-247, 1977.
111. ASTLEY, P. Liquid nitriding: development and present applications. In: HEAT TREATMENT, Dec. 12-13, 1973, London. **Proceedings'73**, London: Metal's Society, 1973. p. 93-97.
112. EDENHOFER, B. Production and structure of highly ductile plasma-nitrided layers without a white layer. In: HEAT TREATMENT, 1979. **Proceedings'79**, Metal's Society, 1979. p. 52-59.
113. MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; SOUZA, A. R. Caracterização superficial e microestrutural de aços sinterizados nitretados por plasma. **Metalurgia e Materiais**, ABM, p. 42-51, jan., 1996.
114. SPALVINS, T. Frictional and structure characterization of nitrided low and high chromium steels. **J. Vac. Sci. Technol.**, American Vacuum Society, A3 (6), p. 2329-2333, Nov./ Dec., 1985.
115. JESPERSON, H. Toughness of Tool Steels. In: 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben. **Proceedings**, Leoben, 1999. p. 93-102.
116. VATAVUK, J.; COLÓRIO, M. Efeito da Nitretação na Resistência ao Impacto de Ferros Fundidos Nodulares Austemperados e Temperados e Revenidos. **Metalurgia e Materiais**, ABM, mar., 1998.
117. SOUZA, S. A. **Ensaaios mecânicos de Materiais Metálicos**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

118. WESTIN, L.; Mechanical Properties of PM High-Speed Steels Related to Heat Treatment and Hardness. **Metal Powder Research**, p. 768-773, Nov., 1989.
119. American Society For Metals - **Metals Handbook**. v. 12, 9. ed., 1983.
120. VENDRAMIM, J. C. Comunicação pessoal. (vendramim@bglnet.com.br)
121. VATAVUK, J. Comunicação pessoal.
122. KRAUSS, G. Comunicação pessoal ocorrida durante o 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 - Oct. 01, 1999, Leoben.
123. MEZZALIRA, L. G. Comunicação Pessoal.
124. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. July 25, 1994. (ASTM C 1161-94). In: ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 15: Refractories; Carbon and Graphite Products; Activated Carbon. v. 15.01. p. 309-315.
125. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Mar. 10, 1997. (ASTM A 370 – 97a). In: ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 1: Steel – Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway. v. 01.04. p. 235-277.
126. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. Jan. 25, 1991. (ASTM E 23-91). In: ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 3: Metals – Mechanical Testing Elevated and Low – Temperature Tests; Metallograpy. v. 03.01. p. 197-212.
127. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. Methods of Measuring Case Depth. June, 1963. (SAE J 423a). In: SAE Handbook. Section: SAE Recommend Practice. p. 3.43-3.45.
128. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. July 30, 1982. (ASTM E 92-82). In: ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 3: Metals – Mechanical Testing Elevated and Low – Temperature Tests; Metallograpy. v. 03.01. p. 197-212.
129. HARDNESS TESTING. ASM International, 1. ed., Metals Park, OH., 1987.