

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

IGOR LUIS DIEHL

ANÁLISE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA
CONTROLADA NOS AÇOS SAE H13 E SAE 4140

Porto Alegre
2017

IGOR LUIS DIEHL

**ANÁLISE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA
CONTROLADA NOS AÇOS SAE H13 E SAE 4140**

**Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de
mestre em Engenharia,
modalidade acadêmica**

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

**Porto Alegre
2017**

IGOR LUIS DIEHL

**ANÁLISE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA
CONTROLADA NOS AÇOS SAE H13 E SAE 4140**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Prof. Dr. Coordenador

Aprovado em: 06/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos – IFRS – Caxias do Sul _____

Prof. Dr. Giovanni Rocha dos Santos – SENAI RS _____

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – UFRGS _____

CIP - Catalogação na Publicação

Diehl, Igor Luis

ANÁLISE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA
CONTROLADA NOS AÇOS SAE H13 E SAE 4140 / Igor Luis
Diehl. -- 2017.

105 f.

Orientador: Alexandre da Silva Rocha.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Nitretação e nitrocarbonetação gasosa. 2. SAE
4140. 3. SAE H13. 4. Pino-sobre-disco. 5. GDOS. I.
da Silva Rocha, Alexandre, orient. II. Título.

À minha esposa, Carla, que sempre me deu amor e suporte, me
encorajou e incentivou em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as coisas boas e ruins que aconteceram nesta jornada e me permitiu executar este trabalho com discernimento e o concluisse com êxito.

Ao Laboratório de Transformação Mecânica – LdTM, em especial ao Prof. Dr. -Ing. Lírio Schaeffer e ao meu orientador, Prof. Alexandre da Silva Rocha pelos ensinamentos, orientação incentivo e apoio e toda a ajuda prestadas durante o mestrado.

Ao Grupo de Engenharia de Superfície, como também aos colegas que me ajudaram na realização deste trabalho e que permitiram bons momentos de descontração nos churrascos do grupo.

Ao Stiftung Institut für Werkstofftechnik – IWT de Bremen, na figura de Jeremy Epp e Juan Dong por me aceitarem como estudante e pela realização dos experimentos, sem os quais este trabalho não seria possível. Aos técnicos Alexander Kohl e Radik Safin pela ajuda e companheirismo

Aos meus pais, Marlos e Débora que foram sempre os meus exemplos de caráter, personalidade, responsáveis pela minha formação e pelos ensinamentos de vida,

Aos meus irmãos, Daniel e Victor, os quais são os melhores companheiros que a vida me deu para seguir nesta caminhada.

À minha tia, Daiane, que assim como minha mãe, sempre esteve disposta me dar o apoio necessário em todos os momentos.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais por permitirem a realização deste trabalho.

RESUMO

ANÁLISE DE CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA CONTROLADA NOS AÇOS SAE H13 E SAE 4140

Dentre os principais e mais efetivos tratamentos superficiais para a melhora das propriedades da superfície dos aços, encontra-se a nitretação e a nitrocarbonetação. Os benefícios da nitretação nos aços são o aumento da dureza, resistência ao desgaste, resistência à fadiga e resistência à corrosão. Por possuírem elementos como cromo, molibdênio e manganês, os aços ferramenta e aços baixa liga de ultra alta resistência são beneficiados pela nitretação. Neste trabalho, estudou-se o efeito da nitretação nos aços SAE 4140 e SAE H13 através de análises metalográficas, espectroscopia de emissão óptica, difração de raios-x, microdureza e ensaio pino-sobre-disco. Para efeito de comparação, amostras de aço SAE 1045 e ferro puro foram nitretadas juntamente com amostras dos dois materiais anteriores. Foram executados três tratamentos diferentes em cada um dos aços, nitretação com baixo potencial de nitrogênio, nitretação com alto potencial de nitrogênio e nitrocarbonetação. Os dois primeiros tratamentos foram realizados em três tempos diferentes de duas, quatro e seis horas e a nitrocarbonetação foi realizada em seis horas. Os resultados mostraram a formação de uma camada nitretada com de camada branca seguida de uma camada de difusão com gradiente de propriedades. Um aumento significativo de dureza superficial é observado com a aplicação dos tratamentos. A nitrocarbonetação junto com alto potencial de nitretação se mostrou não sendo benéfica para a formação da camada em relação à nitretação com mesmo potencial. Nos testes tribológicos realizados, a camada nitretada se mostrou eficiente em aumentar a resistência ao desgaste nos aços SAE 4140 e SAE H13.

Palavras-chave: Nitretação e nitrocarbonetação gasosa. SAE 4140. SAE H13. Pino-sobre-disco. Difração de raios-x. GDOS.

ABSTRACT

**ANALYSIS OF LAYERS OBTAINED BY CONTROLLED GAS
NITRIDING IN SAE H13 AND SAE 4140 STEEL GRADES**

Among the main and most effective surface treatments for improving the surface properties of steels are nitriding and nitrocarburizing. The benefits of nitriding in steels are the increase in hardness, wear resistance, fatigue resistance and corrosion resistance. Because they have elements such as chromium, molybdenum and manganese, tool steels and low alloy steels of ultra high strength are benefited by nitriding. In this work, the effect of nitriding on SAE 4140 and SAE H13 steels was studied through metallographic analysis, optical emission spectroscopy, x-ray diffraction, microhardness and pin-on-disc test. For comparison purposes, samples of SAE 1045 steel and pure iron were nitrided together with samples of the two former materials. Three different treatments were performed in each of the steels, nitriding with low nitrogen potential, nitriding with high nitrogen potential and nitrocarburizing. The first two treatments were performed at three different times of two, four and six hours and nitrocarburizing was performed in six hours. The results showed the formation of a nitrided layer with a white layer followed by a gradient layer of properties. A significant increase in surface hardness is observed with the application of the treatments. Nitrocarburizing together with high nitriding potential proved to be of no benefit to the formation of the layer in relation to nitriding with the same potential. In the tribological tests carried out, the nitrided layer proved efficient in increasing wear resistance in SAE 4140 and SAE H13 steels.

Keywords: Gas nitriding and nitrocarburizing. SAE 4140. SAE H13. Pin-on-disc. X-ray diffraction. GDOS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição de microdureza num substrato recoberto (a) e substrato nitretado a plasma e recoberto (b), distribuição de deformações num substrato recoberto (c) e distribuição de tensões num substrato recoberto (d) e um substrato nitretado a plasma e recoberto (e).	20
Figura 2 – Difusividade de solutos substitucionais e intersticiais no ferro.	21
Figura 3 – Diagrama binário Fe-N.	22
Figura 4 – Subdivisão da camada nitretada na camada.	22
Figura 5 – Obtenção do nitrogênio atômico através da dissociação da amônia e sua difusão através da superfície do aço, criando diferentes estruturas como camada branca (CB), zona de difusão (ZD), zona de transição (ZT) e núcleo (N).....	24
Figura 6 – Gradiente de concentração de átomos intersticiais versus profundidade....	25
Figura 7 – Diagrama de Lehrer modificado mostrando limites de fases como função do potencial de nitretação, dissociação e residual de amônia e hidrogênio.	28
Figura 8 – Representação do crescimento da camada nitretada.	29
Figura 9 – Exemplificação da morfologia da camada nitretada numa nitretação típica.	30
Figura 10 – Ilustração da formação da rede de nitretos na camada de difusão	31
Figura 11 – Diagrama esquemático da geometria de DRX com ângulo θ - 2θ simétrico.	38
Figura 12 – Nomenclatura para uma amostra recoberta.....	39
Figura 13 – Variação do coeficiente para três diferentes métodos de determinação de espessura de camada.....	41
Figura 14 – Metodologia utilizada na neste trabalho.	42
Figura 15 – Ilustração da geometria das amostras.....	43
Figura 16 – Exemplo de tratamento térmico de nitretação aplicado às amostras.	45
Figura 17 – Forno de retorta para tratamentos termoquímicos. (IWT/Bremen)	46
Figura 18 – Fluxograma do controle do processo de nitretação gasosa.	47
Figura 19 – Exemplo de disposição dos pontos de medição de dureza. Amostra H13 tratada com N2-6H.....	49
Figura 20 – Equipamento para realização de ensaio pino-sobre-disco.	52
Figura 21 – Aço SAE 1045 nitretado mostrando a camada branca.....	53

Figura 22 – Amostra nitretada mostrando os 5 furos feitos com sputtering em diferentes profundidades.	53
Figura 23 – Microestrutura dos aços SAE H13 (a), SAE 4140 (b), SAE 1045 (c) após tratamento térmico e a microestrutura do ferro puro (d). Ataque com nital 3% alc.	55
Figura 24 – Análise de GDOES para as amostras de aço SAE H13 que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H, antes (AT) e depois da adequação da retorta.	56
Figura 25 – Análise de DRX para as amostras de aço SAE H13 que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H, antes (AT) e depois (DT) da adequação da retorta.	57
Figura 26 – Análise de GDOES para as amostras de ferro puro que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H para o elemento carbono.	57
Figura 27 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N1-6H.	59
Figura 28 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-2H.	60
Figura 29 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-4H.	60
Figura 30 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-6H.	61
Figura 31 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos NC-6H.	61
Figura 32 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N1-6H.	62
Figura 33 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-2H.	63
Figura 34 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-4H.	63
Figura 35 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-6H.	64
Figura 36 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos NC-6H.	64
Figura 37 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N1-6H.	65
Figura 38 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-2H.	65
Figura 39 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-4H.	66
Figura 40 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-6H.	66
Figura 41 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos NC-6H.	67
Figura 42 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N1-6H.	68
Figura 43 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-2H.	68
Figura 44 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-4H.	69
Figura 45 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-6H.	69
Figura 46 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE H13 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada.	71

Figura 47 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE 4140 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada.....	73
Figura 48 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE 1045 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada.....	74
Figura 49 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras de ferro puro após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b) e N2-6H (c).	75
Figura 50 – Difratomogramas de raio-x das amostras de SAE H13.	77
Figura 51 – Difratomogramas de raio-x das amostras de SAE 4140.	78
Figura 52 – Difratomogramas de raio-x das amostras de SAE 1045.	79
Figura 53 – Difratomogramas de raio-x das amostras de ferro puro.....	80
Figura 54 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE H13.	83
Figura 55 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE H13. ..	84
Figura 56 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE 4140.	85
Figura 57 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE 4140. .	86
Figura 58 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE 1045.	87
Figura 59 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE 1045. .	88
Figura 60 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o ferro puro.....	89
Figura 61 – Análise GDOS para elementos de liga nos aços SAE H13 (a), SAE 4140 (b) e SAE 1045 (c).	90
Figura 62 – Coeficiente de atrito médio obtido no ensaio pino-sobre-disco em função da distância de deslizamento para o aço SAE H13.	92
Figura 63 – Trilhas de desgaste em amostra de aço SAE H13 (a) não-nitretada após ensaio de 100 m, (b) nitretada após ensaio de 100 m e (c) nitretada após ensaio de 400 m. ...	92
Figura 64 – Coeficiente de atrito médio obtido no ensaio pino-sobre-disco em função da distância de deslizamento para o aço SAE 4140.	94
Figura 65 – Trilhas de desgaste em amostra de aço SAE 4140 (a) não-nitretada após ensaio de 100 m, (b) nitretada após ensaio de 100 m e (c) nitretada após ensaio de 400 m. ...	94
Figura 66 – Difratomogramas das várias espessuras de camada branca. Amostra de aço 1045 nitretado com N2-6H.....	96

Figura 67 – Variação da intensidade do pico α -Fe(110) com a espessura de camada branca.	97
Figura 68 – Valores do coeficiente de absorção de raios-x da camada branca, para o pico α -Fe{110}, em função da espessura de camada.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabulação dos valores da função erro.	27
Tabela 2 – Principais propriedades de alguns materiais ferrosos nitretados.	36
Tabela 3 - Parâmetros dos tratamentos de têmpera e revenimento.	44
Tabela 4 – Definição dos parâmetros de tratamentos termoquímicos.	45
Tabela 5 – Planos de difração em aço nitretado.	50
Tabela 6 – Composição química dos aços utilizados neste estudo	54
Tabela 7 – Dureza das amostras após tratadas termicamente antes da nitretação.	55
Tabela 8 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE H13 analisadas por metalografia.	61
Tabela 9 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE 4140 analisadas por metalografia.	64
Tabela 10 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE 1045 analisadas por metalografia.	67
Tabela 11 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de ferro analisadas por metalografia.	69
Tabela 12 – Dureza superficial das amostras de SAE H13.	71
Tabela 13 – Dureza superficial das amostras de SAE 4140.	72
Tabela 14 – Dureza superficial das amostras de SAE 1045.	75
Tabela 15 – Dureza superficial das amostras de ferro puro.	76
Tabela 16 – Medidas de rugosidade para amostras de aço SAE H13.	91
Tabela 17 – Volume perdido pelas amostras de aço SAE H13 no ensaio pino-sobre-disco.	93
Tabela 18 – Volume perdido pelas amostras de SAE 4140 no ensaio pino-sobre-disco.	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 NITRETAÇÃO.....	19
3.1.1 Princípios	20
3.1.2 Nitretação gasosa	23
3.1.3 Camada Branca	28
3.1.4 Camada de Difusão	30
3.1.5 Controle do Processo	31
3.1.6 Porosidade.....	33
3.1.7 Efeitos dos Elementos de Liga.....	34
3.2 AÇOS.....	35
3.2.1 Nitretação do Aço SAE H13.....	36
3.2.2 Nitretação do aço SAE 4140.....	37
3.3 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE CAMADA BRANCA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	42
4.2 NITRETAÇÃO GASOSA.....	44
4.3 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	47
4.3.1 Análise Metalográfica.....	48
4.3.2 Influência de tratamentos anteriores na atmosfera do forno – materiais e métodos	49
4.3.3 Dureza superficial e de Perfil de Profundidade	49
4.3.4 Difração de Raios-X - método	50
4.3.5 Análise Química.....	51
4.3.6 Ensaio Pino-Sobre-Disco	51

4.4 DETERMINAÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADA BRANCA – MÉTODO.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	54
5.2 INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS ANTERIORES NA ATMOSFERA DO FORNO – RESULTADOS	55
5.3 METALOGRAFIAS – RESULTADOS	58
5.4 MICRODUREZA - RESULTADOS.....	70
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	76
5.6 ANÁLISES QUÍMICAS	80
5.6.1 Perfil de Nitrogênio e Carbono	81
5.6.2 Perfil dos Elementos de Liga	89
5.7 RESISTÊNCIA AO DESGASTE – PINO-SOBRE-DISCO.....	90
5.8 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE CAMADA BRANCA	95
6 CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

A nitretação é um dos mais antigos processos de tratamentos superficiais. Ela contribui para o desempenho de um componente mecânico devido ao aumento de dureza superficial, pela formação de tensões residuais compressivas e fornece proteção química. Com isso, um componente nitretado tem maior resistência ao desgaste, à fadiga e outros benefícios.

A seleção do melhor, ou mais adequado material para aplicação de processo de modificação da superfície por difusão de nitrogênio e subsequente potencialização das propriedades mecânicas superficiais tem relação com a tribologia. A tribologia é a ciência que estuda o efeito dos movimentos relativos entre superfícies, tipos de materiais, o meio contido entre as superfícies (lubrificantes), a topografia das superfícies e respectiva interação entre os materiais da superfície e o meio ambiente.

Segundo Davis (1994), a nitretação é especialmente usada para aumentar a dureza superficial, adicionar resistência a corrosão de ferramentas de trabalho a quente e reduzir atrito. Por causa do menor desgaste abrasivo e menor aderência, matrizes de extrusão a frio experimentam um aumento no tempo de vida de duas a três vezes. Segundo esse autor, a nitretação é frequentemente usada quando a aderência em moldes de fundição de ligas de zinco e alumínio se torna um problema. Além disso, descamação de matrizes de estampagem pode ser diminuída pela nitretação.

Aços que serão nitretados devem conter um ou mais dos elementos formadores de nitretos (cromo, vanádio ou alumínio) para prevenir o lascamento e rebarbação-p que resulta da formação do nitreto de ferro. Comumente, aços ferramenta nitretados incluem H11, H12, H13, A2, O2 e aços rápidos (DAVIS, 1994)

A exaustão dos fornos de nitretação é formada por gases de amônia não dissociada (NH_3), hidrogênio e nitrogênio. O potencial de poluição destes gases, principalmente o gás de amônia, torna a nitretação gasosa preterível a outra técnica de nitretação mais moderna e com menor impacto ambiental, a nitretação à plasma. Apesar desse viés, a nitretação gasosa ainda é muito popular devido ao seu baixo custo de implantação e operação e maior domínio do processo, uma vez que a nitretação gasosa já é conhecida por mais de um século.

A operação de plantas de nitretação gasosa é mais simples que as de nitretação a plasma. Nos fornos de nitretação gasosa, peças de dimensões diferentes podem ser tratadas numa mesma corrida e a sua disposição dentro da câmara não afeta a qualidade da camada. O aquecimento das peças no forno é feito através do aquecimento da atmosfera por resistências

elétricas, assim todas as peças têm aquecimento praticamente uniforme. Por isso não é necessária mão-de-obra altamente especializada para operação de fornos de nitretação gasosa.

Nos modernos fornos de nitretação gasosa, sensores como os de oxigênio, hidrogênio e amônia são utilizados para medição do controle da composição da atmosfera nitretantes. Estes sensores não fornecem a informação direta sobre as condições instantâneas da superfície em termos de camada de difusão, de compostos e de poros. Mas como as condições da superfície são os dados de saída do processo, eles têm de ser mensurados de uma forma metrológica adequada.

Em comparação com o processo de cementação, amplamente usado para endurecimento superficial de aços, a nitretação confere uma repetibilidade muito maior através da estabilidade dimensional das peças processadas. Leitão (2010) investigou a deformação de engrenagens e perfil Navy “C” e verificou que a nitretação deforma as peças cerca de dez vezes menos do que a cementação. Além disso, hoje existe uma grande disponibilidade de aços para cementação por parte de fabricantes de metais ferrosos e pouca oferta para a nitretação (VENDRAMIM, 2008). Por isso, o que existe é a adaptação de aços já existentes para cada situação.

Componentes mecânicos obtidos diretamente dos processos de usinagem, ou de transformação mecânica e que não preveem o tratamento térmico de têmpera e revenimento no roteiro de fabricação devem sofrer o tratamento térmico de alívio de tensões antes da nitretação. Caso contrário, as tensões decorrentes dos processos de fabricação serão aliviadas durante a nitretação, podendo resultar em alterações dimensionais acima da especificação dimensional de projeto (LEPPÄNEN, 1999).

Com este trabalho se objetiva uma melhor compreensão dos efeitos de diferentes parâmetros de nitretação sobre os aços SAE 4140 e SAE H13. Com isso, contribuir para o desenvolvimento e melhoria das técnicas de modificação superficial, em especial a nitretação. As técnicas de caracterização aqui empregadas permitem uma inspeção detalhada dos aspectos metalúrgicos da camada nitretada, desde a microestrutura até a determinação precisa das fases constituintes da superfície, sua composição química e análise tribológica.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a resposta dos aços SAE H13, SAE 4140 a diferentes condições e tempos de nitretação. Os materiais foram analisados quanto às propriedades químicas, microestrutura, dureza e propriedades tribológicas. Para isso, foram feitas análises metalográficas, espectroscopia de emissão óptica de descarga incandescente (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy -GDOES), difração de raios-x, microdureza e ensaio pino-sobre-disco. A eficiência dos tratamentos foi analisada através da nitretação do aço SAE 1045, o qual já foi exaustivamente estudado. A escolha dos aços SAE H13 e do SAE 4140 se deu pela ampla utilização na indústria de conformação a quente e pela possibilidade de substituição destes pelo aço SAE 1045.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica dos assuntos abordados neste trabalho. Inicialmente será feita uma abordagem acerca da técnica de nitretação gasosa com comparação às outras técnicas de nitretação. Após, será feita uma revisão sobre os materiais que foram sujeitos ao processo de nitretação gasosa justificando a sua escolha. As técnicas de análises e medições das amostras também estão mostradas neste capítulo.

3.1 NITRETAÇÃO

Nitretação e nitrocarbonetação são tratamentos termoquímicos difusionais que tem como objetivo a modificação superficial não só de ligas de aço, mas também de outros metais e outros materiais. Dentre as melhoras com estes tratamentos podemos citar o endurecimento superficial, resistência ao desgaste, vida em fadiga e resistência a oxidação. O princípio destes tratamentos é a difusão de nitrogênio no componente a ser nitretado em temperatura elevada. O nitrogênio difundido deve ser imposto com uma dada concentração na superfície do material para que ocorra o processo difusional de seus átomos.

Dois tipos principais de modificação superficial têm sido desenvolvidos nas últimas décadas no intuito aumentar o ciclo de vida de ferramentas e outros vários componentes mecânicos: os processos difusionais, como a nitretação, e os processos de deposição de revestimentos duros, como é o caso da deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*) e da deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*)

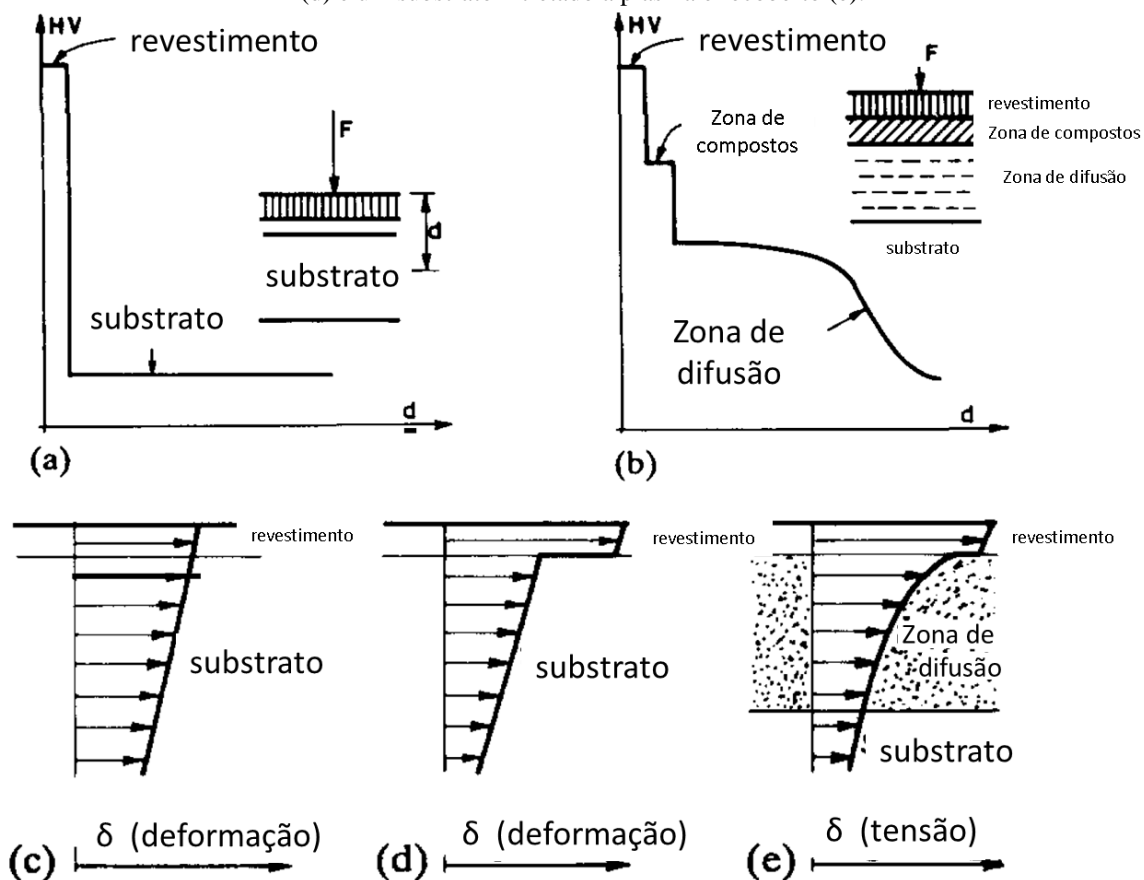
Uma das características mais positivas da nitretação em relação aos tratamentos de deposição é o fato da camada de difusão conferir um gradiente de dureza entre a superfície do material e seu núcleo. Sendo um processo difusional, problemas como falta de adesão são inexistentes se a dureza da camada não for extremamente alta. Por isso, a nitretação é bastante usada quando se deseja uma melhor adesão de recobrimentos duros sobre substratos de aços (BOTH, 2011). Entretanto, na camada branca a adesão pode ser mais crítica por causa da formação de novas fases totalmente diferentes do substrato (ZLATONOVIC, 1991). A Figura 1 mostra o efeito da nitretação sobre a distribuição de dureza, tensões e deformações num aço com recobrimento.

Na nitretação, o nitrogênio atômico pode ser obtido de diferentes processos. Três deles são amplamente usadas, como nitretação em banho de sais, nitretação a plasma e nitretação

gasosa. As principais aplicações são em engrenagens, eixos, árvores, mancais de rolamento e outros componentes mecânico que sofrem abrasão.

Uma vez que o endurecimento superficial é devido a formação de nitretos e ao nitrogênio dissolvido intersticialmente, não há transformações de fases através nem altas taxas resfriamento. Devido à baixa faixa de temperaturas de tratamento (250-590 °C), pouca ou nenhuma distorção é observada em peças nitretadas e seu controle dimensional é muito preciso (DAVIS, 1994).

Figura 1 – Distribuição de microdureza num substrato recoberto (a) e substrato nitretado a plasma e recoberto (b), distribuição de deformações num substrato recoberto (c) e distribuição de tensões num substrato recoberto (d) e um substrato nitretado a plasma e recoberto (e).



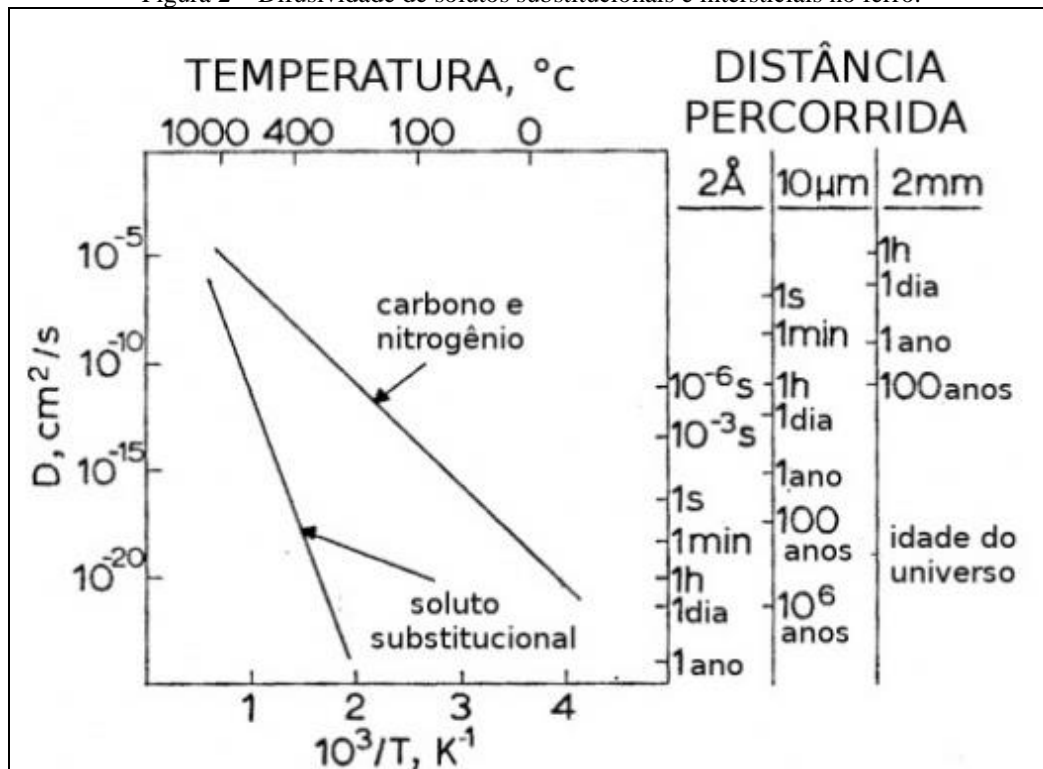
Fonte: ZLATANOVIC, 1991.

3.1.1 Princípios

O endurecimento superficial por nitretação (nitrocarbonetação) na camada de difusão é resultado da interação de elementos de liga no ferro com nitrogênio (ou com o carbono) em solução sólida. Aços com fortes formadores de (carbo-) nitretos, mesmo com baixo teor, como Ti, V, Cr, Mo, Nb, W ou Mn, podem alcançar altas durezas superficiais (JACK, 1973).

À temperatura de nitretação (nitrocarbonetação) (500° - 590°C), átomos intersticiais se movem muito mais rapidamente que átomos substitucionais, como demonstrado na Figura 2, de modo que átomos de nitrogênio (ou carbono) podem percorrer vários milímetros na matriz do ferro ao mesmo tempo em que elementos de liga como Mn, Mo e Cr podem se mover apenas algumas distâncias atômicas, assim, dissolvendo-se intersticialmente e formando nitretos com estes elementos.

Figura 2 – Difusividade de solutos substitucionais e intersticiais no ferro.



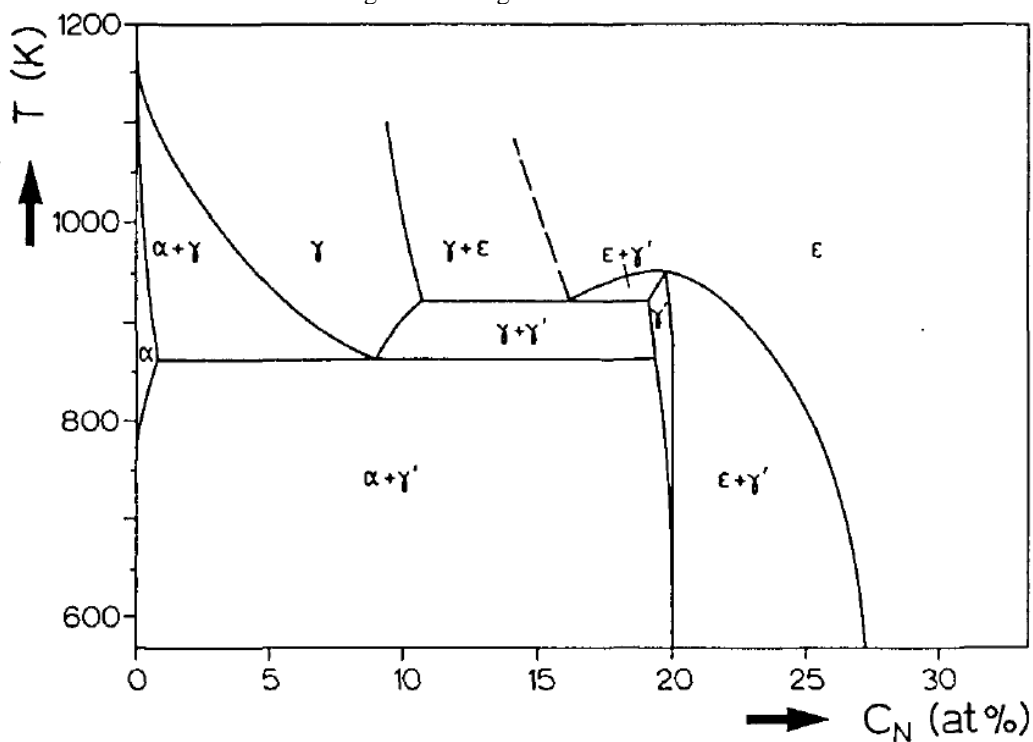
Fonte: JACK, 1973.

A difusão de nitrogênio ocorre na fase ferrítica a qual é estabelecida até 590°C para a maioria das ligas de aço, como mostra o diagrama de equilíbrio Fe-N na Figura 3. A difusão do nitrogênio ocorre devido à imposição de uma dada atividade de nitrogênio na superfície da peça a ser nitretada.

Existem dois mecanismos envolvidos no endurecimento superficial devido a difusão de nitrogênio: endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. Como os átomos de nitrogênio são menores que os átomos da matriz ferrítica, ocorre então a solução sólida intersticial causando um aumento de dureza. Entretanto, este aumento de dureza é muito pequeno se comparado ao endurecimento por precipitação. Depois que ocorre a saturação de nitrogênio na matriz, este interage com elementos formadores de nitretos, como ferro ou elementos de liga, formando compostos com alta dureza. De acordo com o diagrama

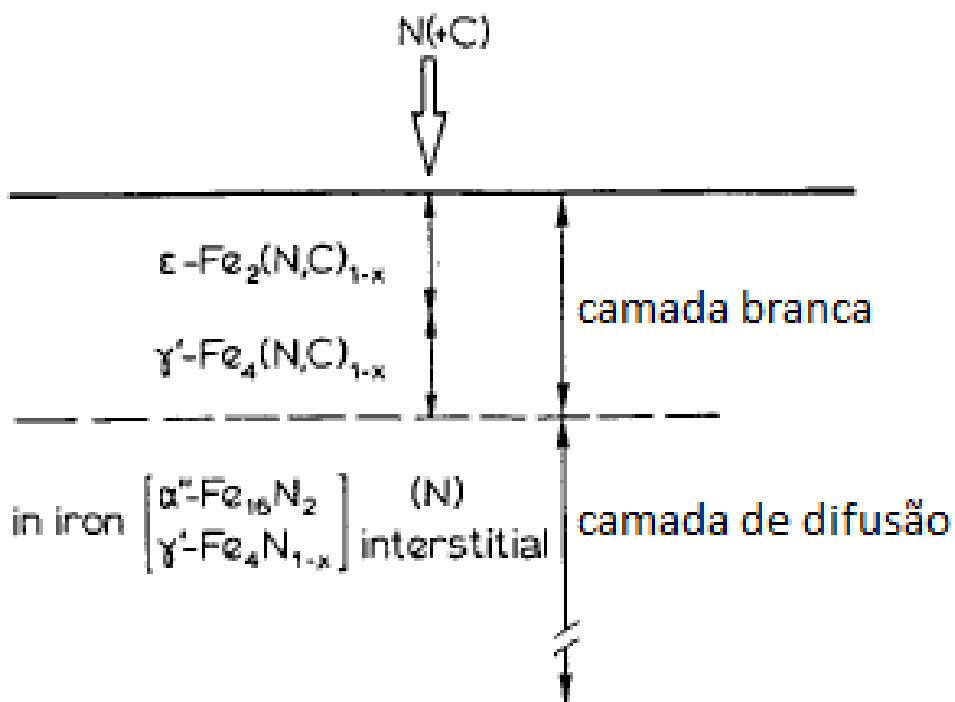
binário Fe-N (Figura 3) o nitreto de ferro esperado é o γ' -Fe₄N, mas um nitreto intermediário precipita antes, α'' -Fe₁₆N₂, o qual é mais coerente com a matriz α -Fe (SOMERS,1989).

Figura 3 – Diagrama binário Fe-N.



Fonte: KUBACHEWSKI, 1982.

Figura 4 – Subdivisão da camada nitretada na camada.



Fonte: COLIJN *et al*, 1983.

A camada nitretada consiste em duas partes, uma camada de difusão e uma camada de compostos como mostra a Figura 4. Na camada de difusão é que o nitrogênio se encontra intersticialmente dissolvido e também forma precipitados (principalmente como nitreto de ferro). A camada de compostos é onde são formados os nitretos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N. A camada de compostos é popularmente chamada de camada branca devido da sua cor clara quando atacada com determinados reagentes para análises metalográficas como o nital, por exemplo.

A camada de difusão determina as propriedades mecânicas através da dureza e profundidade. Já a camada de compostos é responsável por conferir à peça as propriedades tribológicas e de corrosão (LEPPÄNEN, 1999).

3.1.2 Nitretação gasosa

Geralmente, a nitretação gasosa envolve tempos de 10 a 90 h e atinge-se camadas com uma faixa de profundidade desejadas de 10 a 700 μm , dependendo do material a ser nitretado.

No processo de nitretação gasosa, o fornecimento de nitrogênio é dado através da dissociação do gás de amônia injetado no forno durante o aquecimento. A amônia pode ter diluição com a atmosfera ou com nitrogênio. Segundo Herring (2011), devido à temperatura e à ação catalítica da superfície do aço, a amônia se dissocia em nitrogênio e hidrogênio atômicos como mostra a equação (1).



Como o nitrogênio e o hidrogênio atômicos são instáveis, eles se combinam entre si para formar moléculas de N₂ e H₂, respectivamente, como mostrado pela equação (2) (DAVIS, 2002).

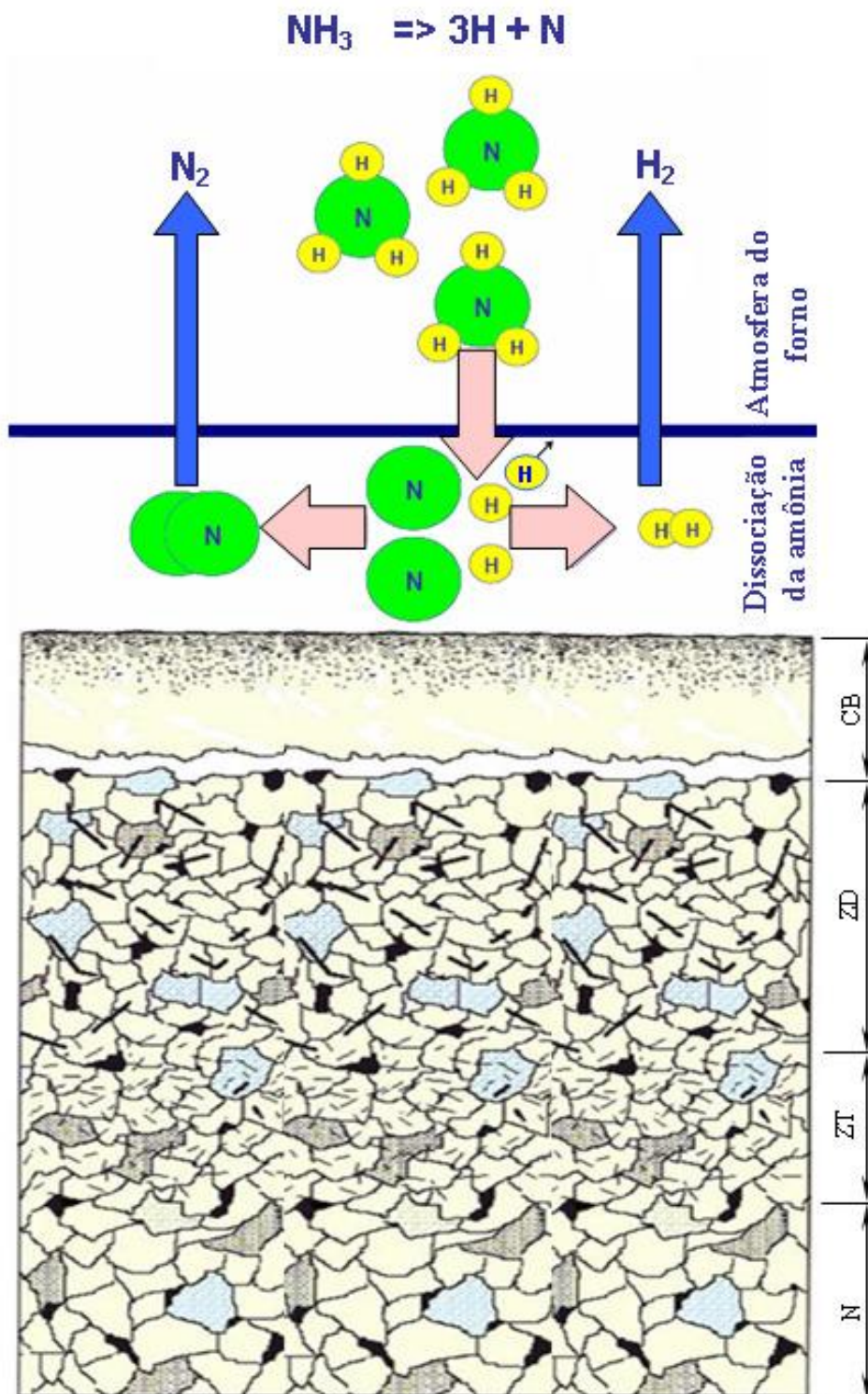


De modo que a reação completa é mostrada na equação (3).



Somente o nitrogênio atômico consegue se difundir pelo substrato do material através do gradiente de concentração química. Os átomos de nitrogênio se dissociam da amônia na temperatura de processo, usualmente entre 500 e 590 °C e fornecem uma quantidade significativa de nitrogênio que pode ser absorvido pela matriz de ferro (α -Fe) ou se combinar para formar nitrogênio molecular (N₂) e permanecer na atmosfera do forno, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Obtenção do nitrogênio atômico através da dissociação da amônia e sua difusão através da superfície do aço, criando diferentes estruturas como camada branca (CB), zona de difusão (ZD), zona de transição (ZT) e núcleo (N).



Fonte: LILIENTAL; TYMOWSKI; TARFA; 2002.

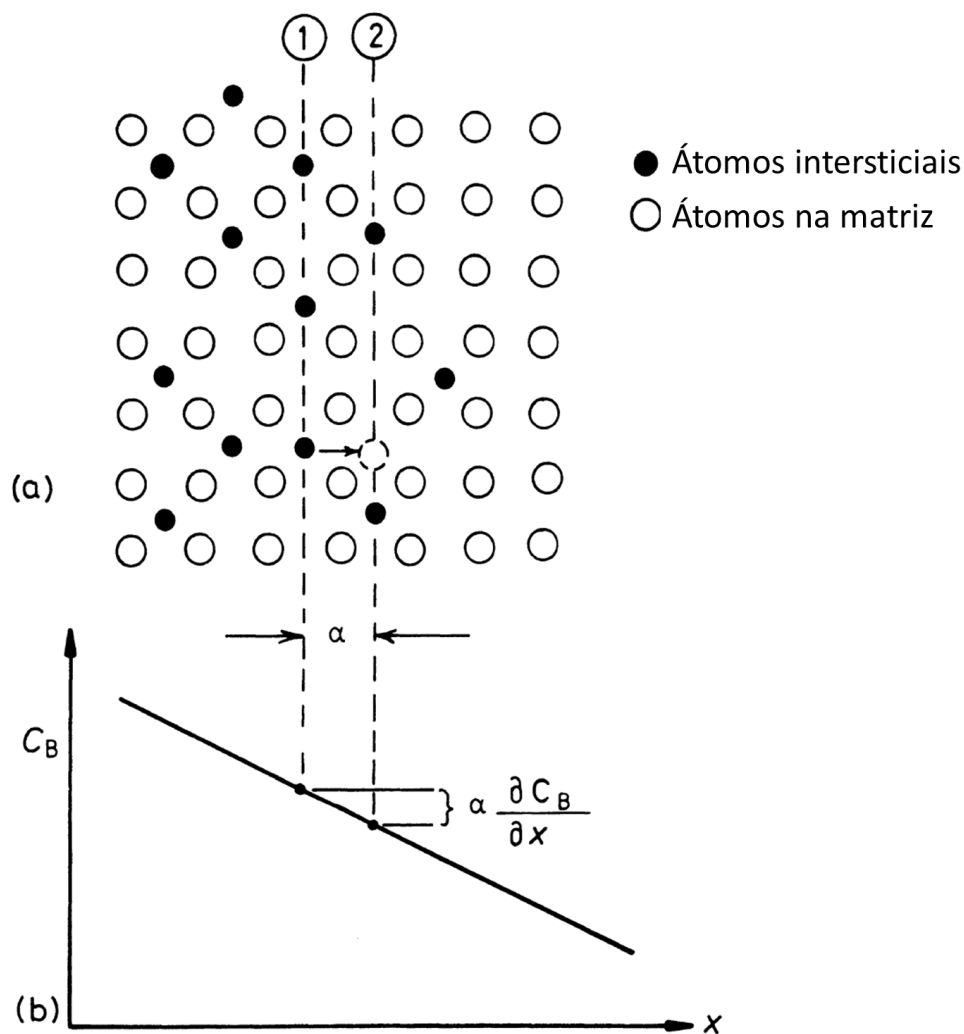
Amônia não dissociada é usada para medir a concentração de nitrogênio durante o processo. A sua taxa de dissociação pode ser avaliada pela equação (4). Normalmente é

mantida entre 10 e 35% dependendo do aço a ser tratado e da espessura de camada desejada (DAVIS, 2002; PYE, 2005).

$$\frac{\text{Quantidade de amônia dissociada}}{\text{Quantidade de amônia injetada}} * 100\% \quad (4)$$

A difusão intersticial do nitrogênio no ferro segue o desenvolvimento matemático de Fick, a Primeira Lei de Fick. Através da teoria probabilística do pulo atômico de átomos em soluto de um plano cristalográfico para outro com menos átomos dissolvidos, como mostra Figura 6.

Figura 6 – Gradiente de concentração de átomos intersticiais versus profundidade.



Fonte: PORTER, 1991.

O fluxo difusivo de átomos de nitrogênio ocorre de acordo com a Primeira Lei de Fick, como mostrado pela equação (5).

$$J_N = -D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \quad (5)$$

Onde, J_N é o fluxo difusivo de átomos, D_N é o coeficiente de difusão, C_N é a concentração atômica de nitrogênio na superfície do aço e x é uma dada distância da superfície.

Uma vez que o coeficiente de difusão depende da temperatura, pode se dizer que esta variável e também a concentração são a força motriz do fluxo difusivo. Entretanto, na maioria das situações práticas, o fluxo difusivo e o gradiente de concentração num específico ponto dentro de uma peça sólida variam com o tempo, caracterizando um estado de difusão não estacionária. Nesse tipo de situação, a concentração de soluto a ser difundido é alterada com o tempo, t e pode ser determinada em qualquer instante através da equação (6).

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = - \frac{\partial J_N}{\partial x} \quad (6)$$

Substituindo a equação (6) na Primeira Lei de Fick, temos a equação (7).

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \right) \quad (7)$$

Uma vez que é possível verificar que o coeficiente de difusão é dependente da concentração, podemos escrever como na equação (8).

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \left(\frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \right) \quad (8)$$

A equação (8) é também conhecida como a Segunda Lei de Fick para estado não estacionário e é aplicável para a maior parte das situações práticas de processos difusionais intersticiais. Esta equação diferencial tem solução apresentada como na equação (9).

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_N t}} \right) \quad (9)$$

Onde $\operatorname{erf}(f)$ se refere à “função erro”, a qual é dada pela equação (10).

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (10)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D_N t}} \quad (11)$$

Os valores desta função erro relativos a dados valores de z estão na Tabela 1. O coeficiente de difusão, mostrado na equação (8), é relacionado à temperatura e é calculado como é determinado através da equação (12).

$$D_N = D_0 \cdot \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (12)$$

onde $D_0 = 6.6E-7 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 77900 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$, R é a constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Tabela 1 – Tabulação dos valores da função erro.

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

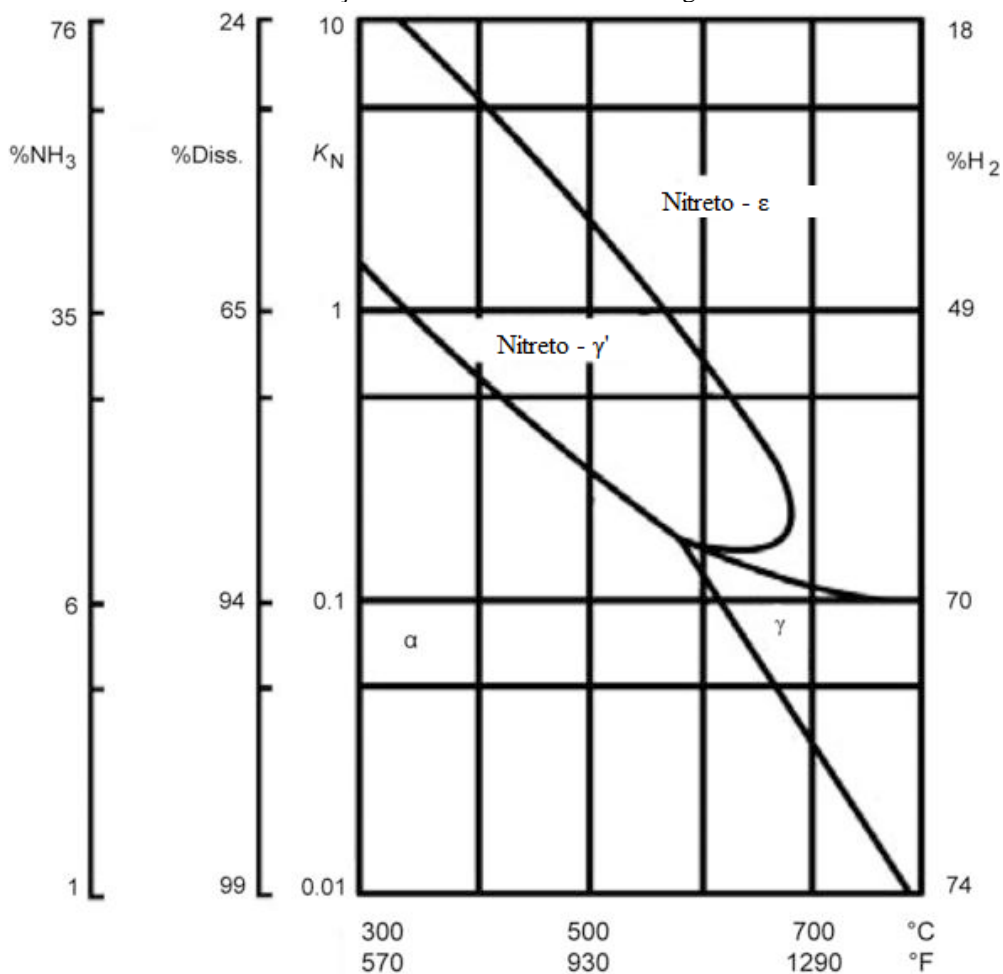
Fonte: ROCHA, 2014.

Assim, é possível, sabendo a concentração de nitrogênio no substrato C_0 , a concentração de nitrogênio na superfície C_s , o tempo t e o coeficiente de difusão D_N , a determinação de uma concentração C_x em uma determinada profundidade x no processo de nitretação de uma forma bastante precisa.

Como observado por Rozendal *et al* (1983), a concentração de nitrogênio determinada pela equação (9) é aplicável apenas quando a fase γ' -Fe₄N não se desenvolve na superfície da amostra. Nos estudos desses autores, foi encontrado uma boa relação entre os resultados obtidos pelas equações acima mencionadas e as medições do perfil de nitrogênio, usando ferro puro.

O diagrama modificado de Lehrer, na Figura 7, mostra as fronteiras entre as diferentes fases obtidas na superfície de uma amostra nitretada em termos de potencial de nitrogênio e temperatura de processo. O potencial de nitrogênio, como o principal parâmetro de controle da nitretação, pode ser calculado baseando-se na amônia residual no gás de exaustão da câmara de nitretação, como mostra a equação (13). Segundo Mittemeijer e Slycke (1996), o controle do processo de nitretação não deve ser baseado na natureza do processo, por exemplo, assumindo a existência do equilíbrio químico na superfície.

Figura 7 – Diagrama de Lehrer modificado mostrando limites de fases como função do potencial de nitretação, dissociação e residual de amônia e hidrogênio.



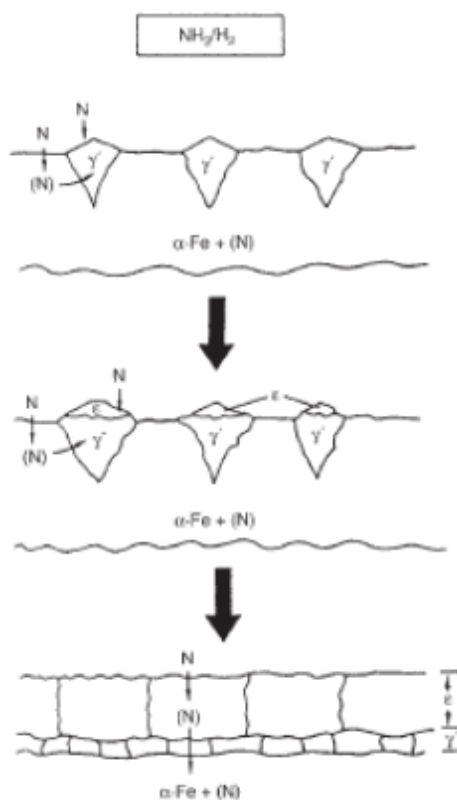
Fonte: WINTER e KALUCKI, 2013.

3.1.3 Camada Branca

Quando a atividade de nitrogênio imposta é maior que a máxima solubilidade de nitrogênio na matriz ferrítica, se torna possível a formação da camada de compostos (também chamada de camada branca), conforme Figura 7. O nitreto γ' -Fe₄N nucleia no exterior da superfície como mostrado na Figura 8. A sua formação começa com pequenos sítios de nucleação, os quais não se difundem na superfície, aumentando assim a sua espessura com o tempo.

O mínimo valor de atividade de nitrogênio suficiente para formar a camada branca é conhecido como *threshold*. Este é um dado importante para a execução do tratamento, uma vez que a camada branca dificulta o processo difusional. Para se obter camadas nitretadas maiores em menos tempo, geralmente a nitretação ocorre com potencial de nitrogênio abaixo do *threshold*.

Figura 8 – Representação do crescimento da camada nitretada.



Fonte: PAY, 2006.

A camada branca é extremamente dura e frágil. Ela é formada principalmente por nitretos de ferro, mas dependendo de elementos de liga outros nitretos podem se fazer presentes. Especialmente dois tipos de nitretos de ferro ocorrem na camada branca, são eles:

- $\epsilon-Fe_{2-3}N$ – nitreto com maior concentração de nitrogênio, cresce em uma dada atividade de nitrogênio sobre a camada de γ' e tem uma estrutura cristalina HC.
- $\gamma'-Fe_4N$ – nitreto com menor concentração de nitrogênio, se estabelece próximo à superfície da amostra de e tem uma estrutura cristalina FCC dúctil.

A espessura da camada branca é determinada pelo tempo, temperatura, composição química do material tratado e a composição da atmosfera do forno.

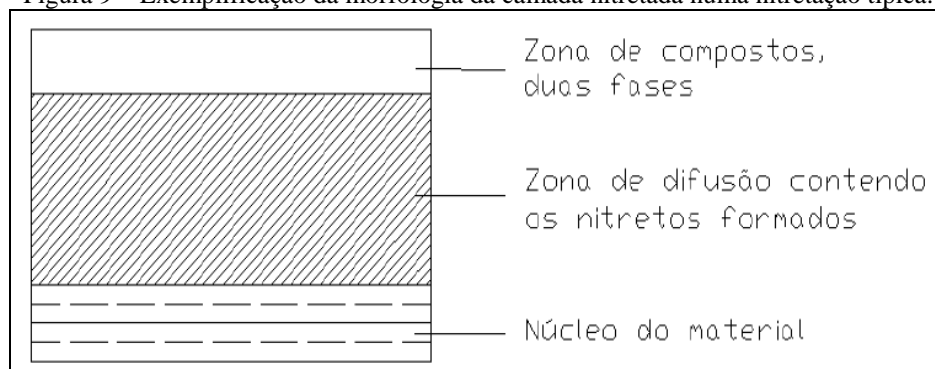
Em aços carbonos com poucos elementos de liga, a camada branca é responsável pela alta dureza superficial, a qual é limitada por sua espessura. Aços baixo carbono tem camada branca mais espessa que os aços ligados com fortes formadores de nitretos. Os estudos de Medeiros *et al* (2000) mostram que quanto maior é a camada branca, maior é a resistência a corrosão em banho de sal, utilizando amostras de aço AISI 8550 e 8620.

3.1.4 Camada de Difusão

A camada de difusão é diretamente responsável pela dureza nos aços nitretados em profundidades maiores do que as alcançadas pela camada branca. Para que a camada de difusão obtenha aumento de dureza em relação ao material sem nitretação, é necessário que o aço tenha elementos de liga que formem nitretos estáveis na temperatura de nitretação. Os elementos de liga mais comuns para este objetivo são Mn, Al, Cr, V e Mo.

A camada de difusão pode ser subdividida em duas regiões, como mostra a Figura 9. A primeira é a zona de transição não saturada onde o endurecimento ocorre apenas por solução sólida. Esta zona de transição é mais próxima ao núcleo do material. A segunda região é a onde ocorre concomitantemente o endurecimento por solução sólida e por precipitação. Isto é devido ao fato que, uma vez que a concentração de nitrogênio aumenta na direção da superfície, são formados precipitados muito finos coerentes com a matriz quando o limite de solubilidade é excedido. Estes precipitados podem existir em ambos os contornos de grão como dentro do grão de ferrita (SKONIESKI, 2008).

Figura 9 – Exemplificação da morfologia da camada nitretada numa nitretação típica.

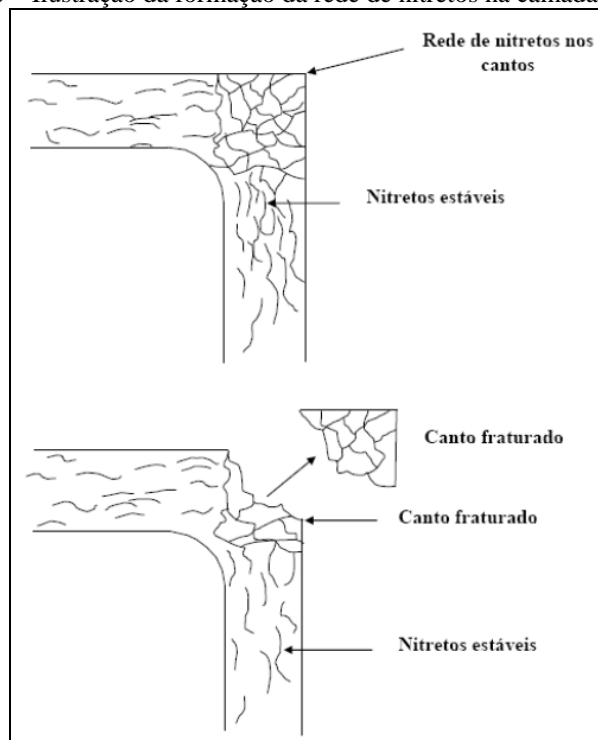


Fonte: PYE, 2003.

No resfriamento a partir da temperatura de nitretação, a máxima concentração de nitrogênio dissolvível na ferrita decresce rapidamente, conforme pode ser visto na Figura 7, e conseqüentemente o nitrogênio tende a precipitar.

Apesar de este ser o principal mecanismo de endurecimento na nitretação, a formação de precipitados requer cuidados. Altas temperaturas promovem a formação de uma rede de precipitados causando fragilização da camada de difusão, especialmente nas quinas da peça e em materiais com alta concentração de elementos formadores de nitreto como aços ao cromo (PYE, 2006). A Figura 10 ilustra a formação da rede de nitretos em quinas.

Figura 10 – Ilustração da formação da rede de nitretos na camada de difusão



Fonte: PYE, 2006.

Segundo Rocha (2000), baixas temperaturas também são benéficas para aços ao Mo, como é o caso dos aços rápidos da série M (M1, M2, M42 etc.). Por causa da baixa precipitação de carbonetos no contorno de grão durante o processo de nitretação, na faixa de temperaturas do processo, nitretos são mais estáveis e desestabilizam os carbonetos, liberando elementos ligantes para formarem nitretos. A consequência é que o carbono é liberado e, em altas temperaturas, haveria mobilidade suficiente para migrar para regiões com maior energia livre, como é o caso de contornos de grão.

As taxas de resfriamento após a nitretação podem ter grande influência no aspecto micrográfico da camada de difusão. Gontijo *et al* (2001), utilizando ferro puro, mostraram que um grupo de amostras nitretadas que foram resfriadas rapidamente ao ar não tiveram a fase γ' na camada de difusão, mas uma grande quantidade de α'' -Fe₁₆N₂, diferente de um outro grupo de amostras que, resfriadas dentro da câmara de nitretação, apresentou ambas as fases.

3.1.5 Controle do Processo

A absorção de nitrogênio na camada de difusão a partir da amônia da atmosfera segue a reação geral apresentada na equação (14)



Onde N_α denota o nitrogênio dissolvido nos interstícios octaédricos do reticulado CCC do ferro. Da constante de equilíbrio, K , desta reação é imediatamente obtido para a atividade de nitrogênio, a_N , a equação (15).

$$a_N = K \cdot \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\frac{3}{2}\text{H}_2}} \quad (15)$$

onde f_j é a fugacidade do gás j , componente da atmosfera. Substituindo as fugacidades pelas respectivas pressões parciais de cada gás p_j e a atividade de nitrogênio pela concentração de nitrogênio, c_N , segue então a equação (16), abaixo.

$$c_N = K' \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\frac{3}{2}\text{H}_2}} \quad (16)$$

onde K' incorpora K e os vários coeficientes de atividade. A razão $P_{\text{NH}_3} / P_{\frac{3}{2}\text{H}_2}$ é normalmente referida como o potencial de nitrogênio do tratamento de nitretação e é denotado por k_N . O potencial químico de nitrogênio da atmosfera na superfície da peça é o parâmetro com o qual a nitretação deve ser preferencialmente controlada. De uma forma mais prática podemos calcular o potencial de nitrogênio como na equação (17)

$$K_N = \frac{R_{\text{NH}_3} / 100\%}{\left[\frac{3}{4} \left(1 - \frac{R_{\text{NH}_3}}{100\%} \right) \right]} \quad (17)$$

Normalmente, os coeficientes de atividade de nitrogênio, no caso da nitretação, e de carbono, na cementação, podem ser tomados como constantes e K' pode ser adotado como uma constante de equilíbrio efetiva. Para suficientemente baixos valores de k_N a dada temperatura, nenhum nitreto de ferro é formado (SOMERS, 1989).

Quando é nitretado um aço com pequeno teor de elementos de liga, como aços carbono e aços baixa liga, seria suficiente especificar a espessura da camada. Entretanto, em função de melhorias nas técnicas atuais de nitretação como o controle do potencial de nitrogênio, a especificação pode ser bem elaborada envolvendo a camada de difusão, ou seja, condicionar a propriedade dureza a uma dada profundidade e/ou, combinar camada nitretada com maior camada de difusão e pouco, ou nenhuma, camada branca. Para ferramentas de trabalho a frio, por exemplo, com posterior aplicação de revestimentos duros (p.e. TiN, CrN, AlN por PVD) a camada nitretada total não pode apresentar camada branca, já, para outros materiais de elevados teores em elementos de liga, a presença, ou ausência, de camada branca depende da aplicação da peça, ou ferramenta (HERRING, 2014).

3.1.6 Porosidade

A formação de poros na camada branca já foi estudada por alguns pesquisadores (SCHWARTZ, B. et al, 2014; SOMERS *et al*, 1992). Ela ocorre dentro de grãos e ao longo do contorno de grão desta camada. A coalescência de poros individuais no contorno de grão resulta em contornos de grão abertos ou microtrincas. Poros na forma de contorno de grão e abertos na superfície externa podem ser benéficos devido a sua capacidade de armazenar lubrificante para aplicações de contato mecânico (ETSION, 2005), mas em geral, os poros são prejudiciais devido à diminuição da resistência do material.

Em experimentos com banho de sal, Ranalli (2009) revela que o elevado grau de porosidade é característico do tratamento neste tipo de processo devido à ocorrência de uma etapa aerada para promover a oxidação do sal nitretante e consequente produção de carbono e nitrogênio durante o processo de difusão.

Sabe-se que os poros representam interrupções no arranjo de distribuição dos átomos do metal, que reduzem significativamente sua resistência superficial. Estudos realizados mostram que, mesmo com pequenas cargas de contato e após um desgaste relativamente baixo, partículas são quebradas ou arrancadas de parte dos poros da camada nitretada e acabam formando abrasivos médios junto com o lubrificante usado (EICHINGER; WASSENBERG, 2006).

O mecanismo de formação de poros ainda não é totalmente compreendido (MITTEMEIJER, 2013). Em uma peça sendo nitretada, na sua superfície, predomina uma dada atividade de nitrogênio (a_n). Se a_n excede certos valores limites, nitretos gama e possivelmente épsilon podem ser formados na superfície durante a nitretação abaixo de 590 °C e durante a nitretação acima de 590 °C nitrogênio austenítico pode ser formado, conforme diagrama de Lehrer (Figura 7). Entretanto, logo abaixo da superfície, não há contato com a atmosfera gasosa que impõe o alto valor de a_n indicado para manter um equilíbrio. Como resultado, apenas a camada que está em contato com a atmosfera é estável nesta temperatura. Dentro da camada, os nitretos ora formados se decompõem e recombinaem em nitrogênio gasoso liberando energia (Energia de Gibbs). Assumindo que a redistribuição local de nitrogênio conectada com essas decomposições de nitretos ocorrem mais rapidamente que o transporte de nitrogênio através da camada, a formação de poros irá ocorrer. A ocorrência de poros é meramente uma questão de cinética. Para tempos de tratamento suficientemente longos, qualquer que seja a camada de nitreto formada (até mesmo γ' pura) terá porosidade.

Quanto maior for a atividade de nitrogênio, mais cedo ocorrerá a formação de poros. A porosidade é mais pronunciada na fase épsilon da camada branca, principalmente próximo à superfície, devido à maior atividade de nitrogênio empregada.

3.1.7 Efeitos dos Elementos de Liga

Dos elementos de liga comumente utilizados nos aços comerciais o alumínio, o cromo, o vanádio, o tungstênio e o molibdênio são os mais benéficos para a nitretação porque eles formam nitretos estáveis na temperatura de nitretação. A seguir serão apresentados os efeitos dos elementos de ligas mais comuns presentes em aços nitretados.

O alumínio forma nitretos muito duros na superfície do aço nitretado. Aços com alumínio produzem camadas nitretadas com elevada dureza e excelente resistência ao desgaste. Entretanto, camadas nitretadas com a presença de nitreto de alumínio possuem baixa ductilidade. Acima de 1% em massa de alumínio a superfície pode começar a lascas sob determinadas condições de carregamento. (WINTER; KALUCKI, 2013)

O molibdênio forma nitretos estáveis durante a nitretação e reduz os riscos de fragilização da superfície. (WINTER; KALUCKI, 2013)

O cromo também forma nitretos estáveis, entretanto, uma alta concentração deste elemento, encontrada em aços inoxidáveis, pode trazer algumas dificuldades ou impossibilitar a formação da camada nitretada. A razão para isto é que o cromo reage com o oxigênio da atmosfera e forma uma camada de óxido de cromo. Esta camada é impermeável e é fortemente aderida ao substrato de aço, funcionando, assim como uma barreira para a difusão de átomos de nitrogênio na nitretação gasosa. Para a nitretação de aços inoxidáveis é necessária, então, a remoção desta camada passivada. Apesar disso, aços com baixa concentração de cromo dão à camada nitretada mais ductilidade, mas com menos dureza. Estes aços, quando nitretados, apresentam grande resistência ao desgaste e boa resistência à corrosão (aços inoxidáveis já possuem ótima resistência à corrosão). (WINTER; KALUCKI, 2013)

A presença do elemento vanádio leva a formação de nitretos estáveis na superfície dos aços nitretados, além de aumentar a tenacidade da camada formada. (WINTER; KALUCKI, 2013)

O tungstênio permite ao aço manter sua dureza em altas temperaturas. Dependendo da concentração de tungstênio e sua composição, o aço é capaz de operar em temperaturas até

590 °C. Este elemento também aumenta a resistência ao desgaste. (WINTER; KALUCKI, 2013)

O Silício é considerado um ótimo formador de nitretos. Entretanto, ele geralmente não está presente em altas concentrações nos aços. Normalmente ele está presente como um oxidante ou estabilizante e não tem concentração suficiente para a formação de nitretos. (WINTER; KALUCKI, 2013)

Outros elementos de liga, como níquel, cobre e manganês, têm pouco ou nenhum efeito nas características da camada nitretada. (WINTER; KALUCKI, 2013)

3.2 AÇOS

Os aços estão entre os materiais mais estudados, os mais versáteis e com isso os que têm maior aplicabilidade em praticamente todos os setores industriais. A popularidade do aço vem da sua grande resistência mecânica frente aos outros metais convencionais, tenacidade, preço, domínio do homem sobre as técnicas de processamento, soldabilidade e ampla gama de geometrias possíveis de serem obtidas com este material. A ampla faixa de temperatura na qual esse material é adequado aos mais diversos serviços também é um grande atrativo.

Devido a presença de elementos de liga que favorecem ou não à formação de nitretos e que podem ter a dureza aumentada com a nitretação é que alguns tipos de aços são mais propensos a se beneficiar com este tratamento do que outros. De acordo com Unterweiser *et al* (1982), os aços mais utilizados para nitretação são os seguintes:

- Aços baixa liga contendo alumínio, preferencialmente contendo cromo;
- Aços baixa liga médio carbono, contendo cromo da série 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700 e 9800;
- Aços para matrizes de trabalho a quente contendo 5% em massa de cromo, como os aços H11, H12 e H13;
- Aços baixa liga, baixo carbono, contendo cromo das series 3300, 8600 e 9300;
- Aços ferramenta temperados ao ar como A2, A6, D2, D3 E S7;
- Aços rápidos como M2 E M4;
- Aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos da série 400 e 500;
- Aços inoxidáveis austeníticos da série 200 e 300;
- Ligas *Inconel* e *Incolloy*;
- Aços endurecíveis por precipitação como 13-8 PH, 15-5 PH, 17-4 PH, 17-7 PH, A-286, AM350 e AM355.

Na Tabela 2 estão relacionadas as propriedades de alguns aços que são popularmente empregados na nitretação.

Tabela 2 – Principais propriedades de alguns materiais ferrosos nitretados.

Material		Temperatura	Dureza	Camadas	
DIN	SAE	Nitretação (°C)	Superficial (HV)	Branca (µm)	Difusão (mm)
St 37-3	1020	550 - 580	300	10 - 30	0,3-0,8
C45	1045	550 - 580	350-450	10 - 30	0,3-0,8
GG25	40B	530-570	450-550	0 - 4	0,1-0,2
GGG60	80-55-06	530-570	500-650	4 - 10	0,1-0,3
16MnCr5	5115	520-550	600-750	10 - 30	0,3-0,8
15CrNi6	4320	520-550	600-750	10 - 25	0,3-0,8
67SiCr5	(mola)	<= 420	600-750	<= 4	<=0,1
42CrMo4	4140	500-550	650-800	10 - 20	0,3-0,5
30CrNiMo8	4340	480-540	700-850	10 - 20	0,3-0,5
34CrAlNi7	8550	520-550	> 1000	08 - 20	0,2-0,8
-	P20	500-540	750-950	10 - 20	0,3-0,6
14CrMoV69	~S14	490-540	750-1000	15 - 30	0,4-0,8
X40CrMoV5-1	H13	480-530	1050-1200	4 - 10	0,1-0,3
X155CrVMo122	D2	480-510	> 1100	4 - 8	0,1-0,2

Fonte: MITTEMEIJER, 2013.

3.2.1 Nitretação do Aço SAE H13

O aço SAE H13 é um aço ferramenta e dentro os mais diversos aços dentro dessa classe ele é um dos mais utilizados em matrizes para forjamento a quente e injeção e extrusão de alumínio (UDDEHOLM, 1993). Isto é porque este aço combina propriedades como elevadas temperabilidade, resistência mecânica, tenacidade, manutenção das propriedades mecânicas em altas temperaturas e resistência à fadiga térmica. Essas características normalmente se mantêm, com adição de altos teores de carbono e ligas como W, Mo, V, Mn e Cr (GABARDO, 2008).

Existe uma vasta literatura técnica (PHILIP; MCCAFFREY, 1990) que recomenda as melhores práticas de tratamento térmico para obtenção de elevada tenacidade do aço H13. Apesar disto, tem-se verificado que mesmo seguindo tais recomendações, nem sempre se consegue obter matrizes de elevada durabilidade. Diversas tentativas, no ramo industrial de forjaria de alumínio, incluíram a utilização de tratamentos superficiais, alívio de tensões pós-usinagem e mesmo *shot-penning*, porém os resultados ainda assim não foram considerados totalmente satisfatórios (PHILIP; MCCAFFREY, 1990).

O aumento na tensão residual na superfície é responsável pelo aumento da resistência à fadiga térmica. Em experimentos realizados a 500 °C, Ferreira (2001) constatou aumento de 25% do número de ciclos térmicos em que uma ferramenta de aço H13 nitretada pode resistir, em comparação com uma ferramenta não nitretada. Em seu estudo foi observado que a nitretação gasosa à temperatura de 500 °C, durante 4 horas em atmosfera de 75% de NH₃ e 25% de H₂ oferece uma melhora na resistência a fadiga térmica quando há um reaquecimento após a nitretação. Já, o uso de tempos maiores e outras proporções dos gases na atmosfera não trouxe ganhos ou até prejudicaram a vida em serviço da ferramenta. Isto indica que a aplicação de nitretação neste tipo de material traz benefícios para o uso deste material e que o controle correto do tratamento maximiza os ganhos.

3.2.2 Nitretação do aço SAE 4140

O aço baixa liga SAE 4140, também conhecido popularmente como aço cromo-molibdênio, faz parte da família SAE 41XX na qual estão também os aços SAE 4130, 4140 e 4145. Estes têm como principais elementos de liga o cromo ($\approx 1\%$), o molibdênio ($\approx 0,2\%$) e em menor teor o manganês, que alcançam alta resistência por meio dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido.

Este aço possui alta resistência à fadiga, à abrasão, ao impacto e boa resistência à torção (PHILIP; MCCAFFREY, 1990). O fato de possuir boa soldabilidade e ter uma melhora significativa nas suas propriedades mecânicas através de tratamentos térmicos faz com que esse aço desperte um grande interesse industrial (PHILIP; MCCAFFREY, 1990). Sua resistência a tração pode chegar a 1650 MPa com tratamentos de têmpera e revenimento convencionais e sua dureza alcança 59HRC. Seu teor de carbono varia entre 0,38 e 0,43% fazendo deste um aço médio carbono.

Este aço é utilizado em aplicações que exigem uma combinação de endurecimento moderado, boa rigidez e ductilidade, mas nas quais as condições de serviço são severas. Algumas aplicações são peças forjadas à quente, trabalho a frio, componentes mecânicos como eixos, virabrequins, juntas homocinéticas, pontas de eixos, bielas, componentes de bombas e engrenagens de grandes dimensões (PHILIP; MCCAFFREY, 1990). Este aço se destaca por ser relativamente barato e bastante disponível no mercado.

A presença neste aço de elementos de liga forte formadores de nitretos e carbonitretos faz com que este tenha uma ótima resposta ao processo de nitretação e nitrocarbonetação, mesmo que já possua boas propriedades mecânicas após tratamento térmico convencional.

Os principais microconstituintes do aço SAE 4140 após o tratamento de têmpera e revenimento é a martensita e a bainita, embora possam ser formadas a ferrita pró-eutetóide (ERICSSON, 1991).

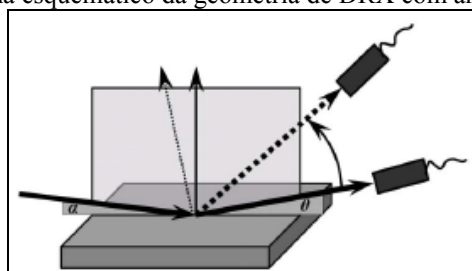
3.3 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE CAMADA BRANCA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Um método não destrutivo e muito adequado para experiências *in-situ* é apresentado neste capítulo para obter a medição da espessura de revestimentos. Ao contrário dos métodos mecânicos, tais como perfilometria, cratera esférica ou microscopia, a difração de raios-x (DRX) dispensa a necessidade de cortar ou remover o material da amostra, mantendo-a intacta. Além disso, a análise DRX fornece o resultado em termos de segundos, dependendo do equipamento empregado, o que faz com que seja aplicável em medições dinâmicas e cinéticas, como o crescimento de camadas, transformações de fases, tensões térmicas e outras mudanças estruturais (ANDERSON; THOMSON, 1989).

A camada branca de uma amostra nitretada, normalmente tem espessuras da ordem de alguns micrometros, tornando muito difícil a medição de sua espessura senão por metalografia. Por isso o emprego de DRX para medição de camada branca se torna bastante interessante (ALMEIDA *et al*, 2015).

Para esta técnica, o DRX utiliza geometria de “reflexão” $\theta - 2\theta$ (ou Bragg-Brentano), em que o ângulo de incidência é igual ao do feixe difratado com relação à superfície da amostra, como pode ser visto na Figura 11 (ANDERSON; THOMSON, 1989).

Figura 11 – Diagrama esquemático da geometria de DRX com ângulo $\theta - 2\theta$ simétrico.



Fonte: ANDERSON e THOMSON, 1989

Em estudos com análises de difração de raios-X dinâmica (DRXD), Anderson e Thomson (1989) demonstraram que a difração de raios-X *in situ* resolvida no tempo pode fornecer dados cinéticos úteis para reações químicas ou transformação de fase em uma fase homogênea. Sabe-se que DRX pode ser empregada no processo de difusão que leva a

heterogeneidade de fases e a formação de camadas como a oxidação, nitretação e cementação. Estes autores determinaram a espessura de camada de filmes finos de ZrO_2 sobre um substrato de Zr usando a técnica de difração de raios-x, assumindo que a camada superficial tem um certo coeficiente de absorção para a radiação incidente. O método destes autores foi usado para medições de camadas até $1,5 \mu m$.

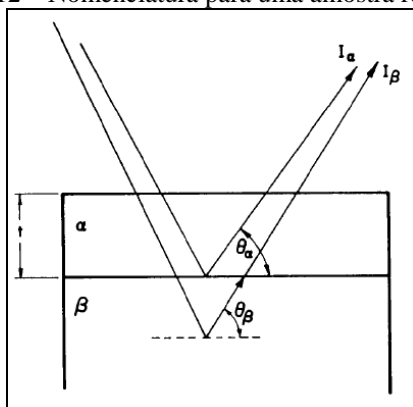
Já, Kolerov *et al* (1984) mediram a espessura de folhas metálicas montadas sobre um substrato cristalino diminuindo o ângulo de difração até que o pico do substrato desaparecesse. De acordo com Dwight *et al* (1988), o método desenvolvido por Kolerov *et al* (1984) não pode ser aplicado quando o produto do processo difusional é formado como uma camada distinta do substrato. Além disso, poucos materiais que formam camadas superficiais estão disponíveis como padrões de espessura bem estabelecidos.

Abordagens alternativas para a medição de espessuras de camadas se utilizam do coeficiente de absorção de raios-x e a intensidade integrada do pico ou do substrato cristalino ou, quando o substrato não é cristalino, ou da camada superficial cristalina (ANDERSON; THOMSON, 1989).

No caso dos aços nitretados, tanto o substrato como o revestimento são policristalinos (MITTEMEIJER, 2013) e ambos os picos podem ser usados para obter a medição de espessura de camada. Usando o pico do substrato é mostrado para ser mais eficaz para revestimentos finos e ao uso de pico camada para revestimentos mais espessos. Já, o pico de difração proveniente do substrato fornece dados mais precisos para camadas com menor espessura e o pico da camada é mais adequado de ser utilizado quando a camada tem maior espessura (ANDERSON; THOMSON, 1989).

De acordo com Anderson e Thomson (1989), considerando duas fases α e β , ambos são cristalinos e uniformes, onde α é uma cobertura sobre o substrato β , como mostrado na Figura 12, e seus ângulos de Bragg primários são θ_α e θ_β , respectivamente.

Figura 12 – Nomenclatura para uma amostra recoberta.



Fonte: ANDERSON e THOMPSON, 1989

A intensidade do feixe de raios-x difratado pela fase α , I_α acima do substrato β , segundo os referidos autores, é expressa como na equação (18) (ANDERSON; THOMSON, 1989).

$$I_\alpha = I_{\alpha p} [1 - \exp(-2\mu_\alpha t_\alpha / \sin \theta_\alpha)] \quad (18)$$

onde t_α é a espessura da camada calculada através da difração de α , $I_{\alpha p}$ é a intensidade do pico de uma amostra pura da camada, ou muito espessa de modo que o substrato não seja irradiado e μ_α é o coeficiente de absorção de raios-x da camada superficial α .

Além disso, a determinação da espessura de fase α usando a intensidade do pico do substrato, I_β , mostra mais precisão quando a camada é fina e pode ser expresso pela equação (19) (ANDERSON; THOMSON, 1989).

$$I_\beta = I_{\beta p} \exp(-2\mu_\alpha t_\alpha / \sin \theta_\beta) \quad (19)$$

onde, $I_{\beta p}$ é a intensidade pura do pico do substrato, sem a inexistência de recobrimento.

A espessura t_α calculada por meio da medição da intensidade do pico do substrato pode ser determinada pela equação (20) (ANDERSON; THOMSON, 1989).

$$t_\alpha = -\frac{\sin \theta_\beta}{2\mu_\alpha} \ln \frac{I_\beta}{I_{\beta p}} \quad (20)$$

Cálculos mais precisos podem ser alcançados usando ambas as intensidades do substrato e da camada quando não é claro qual das equações, (18) ou (19), fornece dados mais precisos, pois o crescimento da camada superficial é muitas vezes imprevisível. Logo, a região onde cada uma destas equações é mais adequada somente é possível de determinar após o fim do experimento, com as técnicas destrutivas já mencionadas. Usando a equação (21) é possível estimar a espessura t_α por ambos os picos) (ANDERSON; THOMSON, 1989).

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{I_{\alpha p} [1 - \exp(-2\mu_\alpha t_\alpha / \sin \theta_\alpha)]}{I_{\alpha p} \exp(-2\mu_\alpha t_\alpha / \sin \theta_\beta)} \quad (21)$$

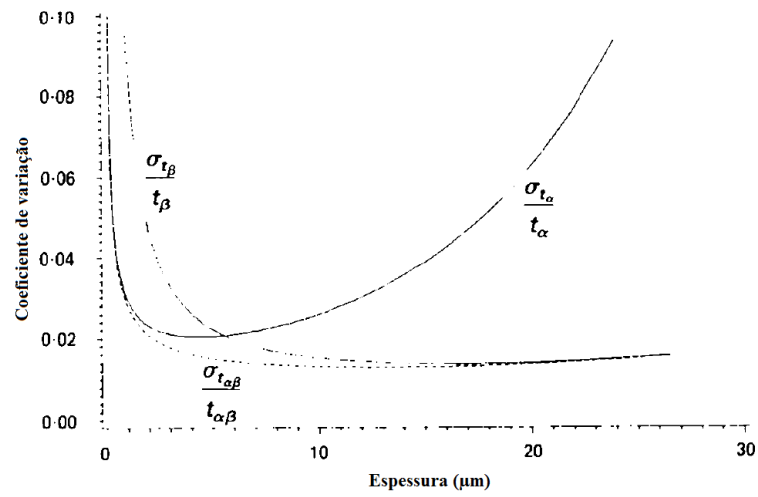
A equação (21) é convenientemente resolvida através do método de iteração de Newton, uma vez que pode ser facilmente adaptada em aplicações computacionais.

Uma vez que DRXD envolve a medição de difração de raios-x de uma reação química ou transformação de fase *in situ*, ela é inerentemente sujeita a restrições de tempo. Por conseguinte, a possível exatidão por cada um destes métodos vai determinar a escolha do método utilizado, e, assim, a escolha do pico medido a medida que a reação progride.

Os coeficientes de variação de espessura para erro sistemático calculados por estes três foram simulados por Anderson e Thomson (1989) utilizando simulações para o crescimento

da camada de óxido de nióbio, relacionando os métodos das equações (19), (20) e (21) e estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Variação do coeficiente para três diferentes métodos de determinação de espessura de camada.

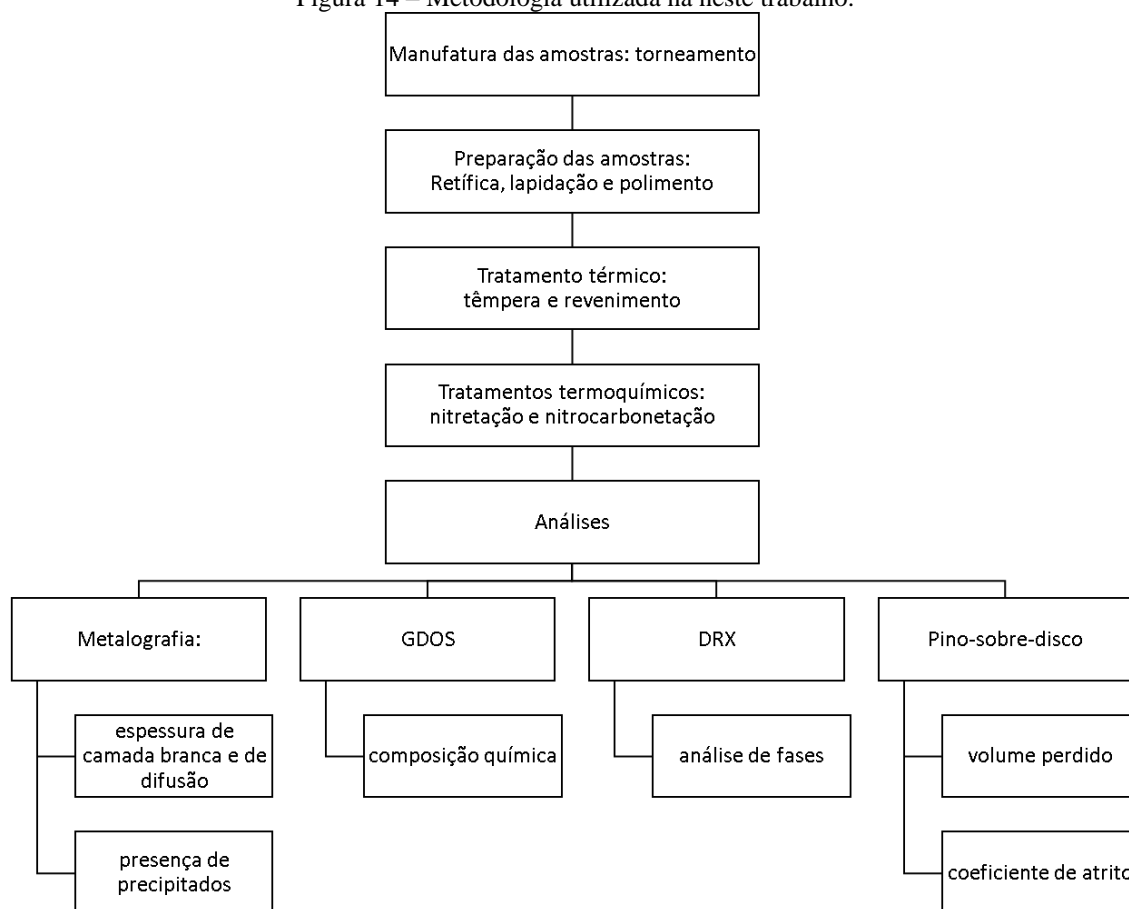


Fonte: ANDERSON e THOMPSON, 1989

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho objetiva o estudo da nitretação em materiais que são interessantes para aplicações industriais. Baseado nisso, foram escolhidos três ligas de aços e o ferro puro para o desenvolvimento deste trabalho. Uma sequência de procedimentos foi adotada para preparar e executar tanto os experimentos como as análises e testes. O procedimento adotado foi executado conforme a metodologia apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Metodologia utilizada na neste trabalho.



Fonte: autoria própria.

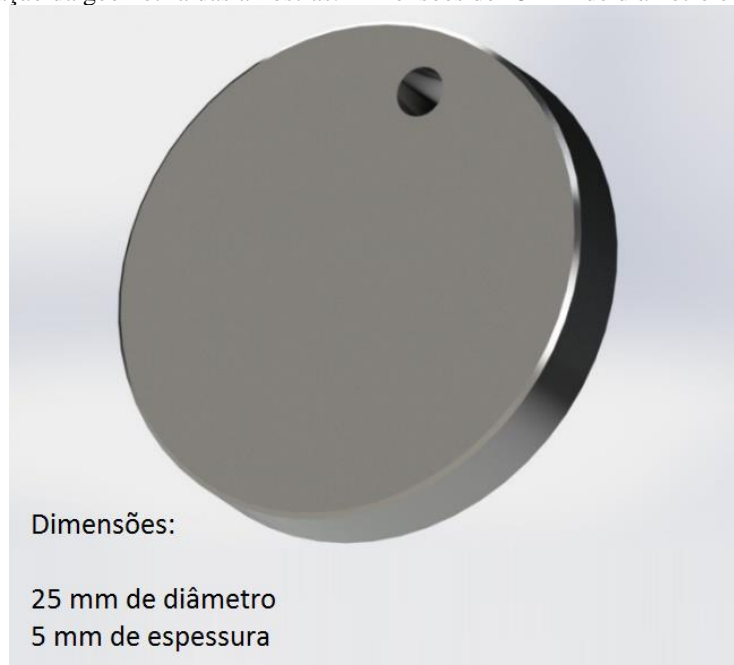
As amostras de 1045 e ferro puro foram utilizadas para aferição da nitretação devido aos diversos trabalhos publicados que permitem que se faça a comparação dos resultados encontrados neste trabalho com os encontrados na literatura.

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As amostras sujeitas a este estudo foram fabricadas a partir de barras de aço laminadas de cada um dos materiais mencionados acima.

As amostras apresentaram dimensões finais de 25 mm de diâmetro e espessura de 5 mm, conforme ilustrado na Figura 15. Somente as amostras de ferro puro tiveram diâmetro final de 30 mm por causa das dimensões da barra fornecida pelo fabricante.

Figura 15 – Ilustração da geometria das amostras. Dimensões de 25 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.



Fonte: autoria própria.

Um furo passante de 1,5mm de diâmetro das amostras serviu para o posicionamento delas dentro da retorta através de gancheiras. As amostras ficaram suspensas durante a nitretação e, assim, ambas as superfícies foram tratadas igualmente.

As amostras foram tratadas termicamente para se obter uma dureza que torna peças feitas destes materiais adequadas para vida em serviço. Estes materiais diferentes têm diferentes aplicações, devido às suas diferentes propriedades mecânicas e comportamento como componentes, assim, cada material foi tratado de acordo com a sua resposta ao tratamento. As propriedades normalmente desejadas de um componente mecânico são uma combinação entre a resistência mecânica e tenacidade, além de dureza, resistência à fadiga e estabilidade frente às condições do ambiente.

Após o tratamento térmico, as duas faces das amostras foram retificadas. A face da amostra destinada às análises foi lapidada e polida. No processo de lapidação foi usada uma suspensão com diamante de 6 μm e no polimento foi utilizado uma suspensão com 3 μm . Após o polimento as amostras foram limpas em banho ultrassônico com solução alcalina, enxaguadas com água destilada e secas com jato de nitrogênio pressurizado.

A nitretação gasosa é geralmente realizada a temperaturas entre 540 e 590 ° C, por isso a peça a ser nitretada tem que ser tratada termicamente previamente à nitretação. Deve ser levado em consideração que a exposição à temperatura de nitretação irá afetar a peça da mesma forma como o tratamento de revenimento faz. A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados na têmpera e no revenimento das amostras. As amostras de ferro puro não passaram por esse tratamento.

Tabela 3 - Parâmetros dos tratamentos de têmpera e revenimento.

Material	Têmpera		Meio de resfriamento	Revenimento	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)		Temperatura (°C)	Tempo (min)
SAE H13	820 / 1030	30 / 30	Nitrogênio sob pressão	550	120
SAE 4140	850	20	Óleo	550	2h
SAE 1045	820	20	Óleo	550	120

As amostras de ferro (Figura 23d) não sofreram tratamentos térmicos, pois a ausência de carbono e outros elementos de liga fazem com que este material não seja endurecível por têmpera.

Como estudado por Haase *et al* (1997), o acabamento superficial, o fluido lubrificante escolhido para usinagem e o método de limpeza das amostras influenciam para o desempenho da nitretação, pois dependendo do método escolhido, formam-se camadas de adsorção estáveis em altas temperaturas, dificultando assim a difusão do nitrogênio e do carbono. Por essa razão, decidiu-se tratar a superfície das amostras de modo que se tenha uma reprodutibilidade na etapa de preparação, como está descrito a seguir.

Como o aço H13 tem uma grande concentração de cromo, as amostras deste aço foram submetidas à *sputtering* de hidrogênio em câmara de vácuo para remoção de possível camada de óxidos momentos antes de inseridas na câmara de nitretação. Os outros materiais não requerem tal procedimento.

4.2 NITRETAÇÃO GASOSA

A Tabela 4 apresenta os diferentes parâmetros utilizados nos tratamentos de nitretação e nitrocarbonetação, bem como a nomenclatura das amostras. A nomenclatura seguiu os potenciais de nitrogênio e carbono, bem como tempo. Cada material teve quatro amostras

para cada um dos tratamentos com exceção do ferro puro que não passou pelo tratamento de nitrocarbonetação.

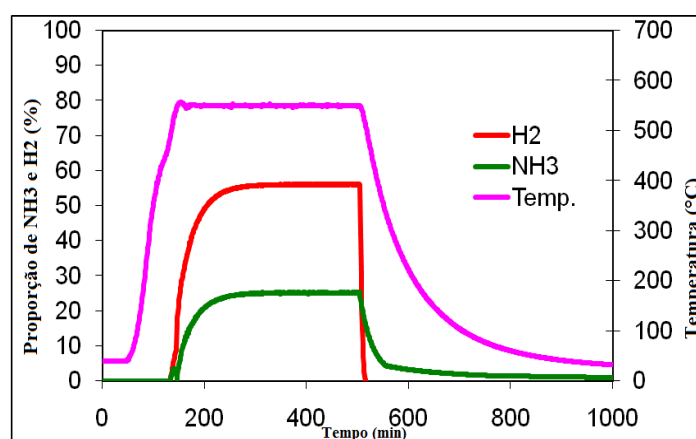
Tabela 4 – Definição dos parâmetros de tratamentos termoquímicos

TRATAMENTO	N1-2H	N1-4H	N1-6H	N2-2H	N2-4H	N2-6H	NC-6H
TEMPO (h)	2	4	6	2	4	6	6
K_N	0,6	0,6	0,6	2,0	2,0	2,0	2,0
K_C^B	-	-	-	-	-	-	1,0

Três diferentes atmosferas foram empregadas, sendo duas de nitretação e uma de nitrocarbonetação, a fim de gerar diferentes potenciais nitretantes, K_N . Assim sendo, Os tratamentos N1 significam baixo potencial de nitrogênio com K_N de 0,6, os tratamentos N2 significam alto potencial de nitrogênio, com K_N de 2,0 e NC representa a nitrocarbonetação com K_N de 2,0 e K_C^B de 1,0. O tratamento NC foi realizado apenas com tempo de 6 horas. Na condição N1, as taxas de fluxo de amônia e hidrogênio foram de 350 ml/min e 920 ml/min, respectivamente. Na condição N2 foram de 600 ml/min e 920 ml/min. Para o tratamento nitrocarbonetação, NC, a taxa de fluxo de amônia e de hidrogênio foram os mesmos que na condição N2, com a adição de CO_2 com um fluxo de 200 ml/min. A

Figura 16 mostra um exemplo das curvas de fluxo de gases e temperatura utilizada para o tratamento N1-2H.

Figura 16 – Exemplo de tratamento térmico de nitretação aplicado às amostras.



Fonte: autoria própria.

Os tratamentos consistiram em três etapas: aquecimento, manutenção e resfriamento. As etapas de aquecimento e resfriamento foram as mesmas para todos os tratamentos. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento foram executados a uma taxa de 10 °C /min. Nestas

etapas foi empregado um fluxo de 1000 ml/min de N₂. A etapa de manutenção ocorreu à temperatura de 550 °C para todas as amostras, com atmosferas e tempos de tratamento conforme mostrado na Tabela 4.

As amostras foram posicionadas no forno em gancheiras através dos seus furos. Desta maneira todas as superfícies foram igualmente expostas à atmosfera nitretantes..

O equipamento utilizado para a realização das nitretações e da nitrocarbonetação é mostrado na Figura 17. É um forno de retorta para tratamentos termoquímicos com capacidade de 400 litros com dimensões de Ø600 x 700 mm, temperatura máxima de 830°C, recirculação, material da carcaça em aço DIN X15CrNiSi25-21, sensores de O₂, CO₂ e H₂ e analisadores de NH₃. A temperatura de processo foi medida através de termopar do tipo K que mede a temperatura da atmosfera

Figura 17 – Forno de retorta para tratamentos termoquímicos. (IWT/Bremen)



Fonte: autoria própria.

O controle do processo foi através do potencial de nitretação e carbonetação a partir de pressões parciais dos gases na saída do forno conforme equações (22) e (23), respectivamente.

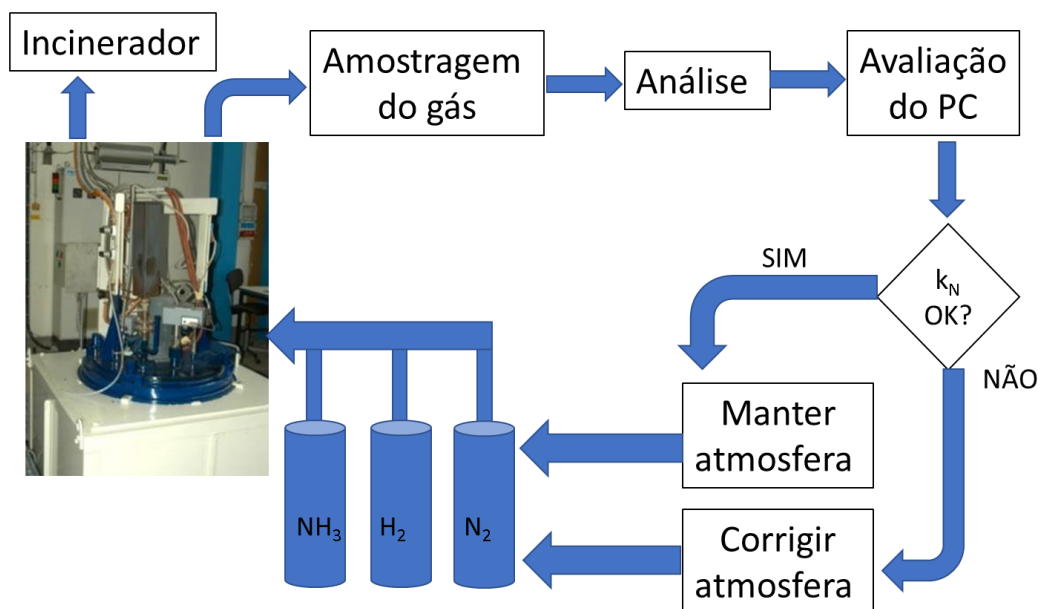
$$K_N = p(\text{NH}_3)/p(\text{H}_2)^{3/2} \quad (22)$$

$$K_c^b = p(\text{CO})^2/p(\text{CO}_2) \quad (23)$$

O fluxograma mostrando como se deu o controle de processo está ilustrada na Figura 18. Nele, uma amostra do gás de exaustão é avaliado pelos sensores de gases. O computador processa os dados dos sensores, calculando o potencial de nitretação K_N e atua

sobre os fluxômetros correspondentes aos gases NH_3 , H_2 e N_2 para manter ou corrigir a atmosfera segundo os valores informados pelo operador ao programa de controle do forno.

Figura 18 – Fluxograma do controle do processo de nitretação gasosa.



Fonte: autoria própria.

4.3 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Após os tratamentos termoquímicos, as amostras foram analisadas por diferentes meios para se obter dados para a avaliação do efeito dos tratamentos superficiais em cada amostra. Como mencionado, cada corrida recebeu amostras de todos os materiais utilizados neste trabalho para garantir que cada um destes materiais recebeu exatamente o mesmo tratamento. Cada uma das amostras foi sujeita a apenas um tipo de análise.

Resumidamente, as análises feitas estão descritas como segue no próximo parágrafo e são mais bem detalhadas nos próximos subcapítulos.

Foi utilizada microscopia ótica para revelar a microestrutura e a camada nitretada e também para avaliar a profundidade de camada e verificar a presença de poros na camada branca. A dureza do substrato, da camada de difusão, camada branca e superficial foi medida através de microdureza Vickers. Com os tratamentos N_2 , de maior potencial de nitretação, é esperada a presença de uma camada branca heterogênea composta de duas fases, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ em todos os aços. A presença de cada uma das fases pôde ser verificada através da

técnica de DRX. O perfil de elementos químicos em função da profundidade das amostras foi obtido através de GDOS.

4.3.1 Análise Metalográfica

Com o objetivo de revelar a microestrutura das amostras e mostrar apropriadamente a camada branca, bem como a camada de difusão, elas foram cortadas em sua seção transversal em relação à superfície polida. Para preservar a seção transversal a ser analisada, foram executados os seguintes passos de preparação:

- Foi usado um equipamento de corte metalográfico conhecido como *cut-off*, o qual aplica movimentos de vai e vem com o disco, utiliza lubrificação em abundância para evitar o aquecimento da amostra de forma a causar alterações metalúrgicas.
- As amostras foram, então, embutidas em baquelite com o a seção transversal exposta para facilitar as operações de lixamento e polimento. O embutimento também é adequado para posicionamento ao microscópio.
- As amostras foram lixadas com lixas diferentes granulometrias. A ordem das lixas foi sequencial, começando com lixa #80 e terminando com #1200 mesh.
- Após o lixamento, as amostras foram polidas em pano com suspensão aquosa de partículas de diamante de 1 μm .
- Foi utilizado o reagente nital (concentração de 3% em álcool) para atacar a superfície das amostras e estabelecer um contraste tal que se identifique os contornos de grão e diferentes fases da microestrutura. As fases ferrita e austenita aparecem claras e as fases martensita e bainita aparecem escuras. O tempo de ataque foi diferente para cada material devido ao contraste que cada um deles apresenta dependendo da quantidade de cada fase presente. Quanto mais elementos de liga que formam martensita, bainita e carbeto, por exemplo, mais contraste é apresentado pela amostra e menos tempo é necessário para uma boa metalografia. O aço H13 foi atacado em média com tempo de 13 s, o 4140 por 15 s em média, o 1045 foi atacado por 10 s e o ferro puro foi atacado por 20 s.

4.3.2 Influência de tratamentos anteriores na atmosfera do forno – materiais e métodos

Em se tratando de um forno fabricado e especificado para mais de um tipo de tratamento, espera-se que se encontrem condições adequadas para o tratamento a que foi designado. O forno utilizado neste trabalho é utilizado, além da nitretação, para tratamento de cementação, carbonitretação e nitrocarbonetação e seu uso nos tratamentos anteriores pode influenciar os resultados do tratamento subsequente se não forem tomados alguns cuidados.

Amostras de aço SAE H13 e ferro puro foram tratadas segundo as condições N1-2H, N1-4H e N1-6H em dois momentos, antes depois da adequação da retorta. A primeira leva de tratamentos foi feita após sequência de outros tratamentos executados neste equipamento.

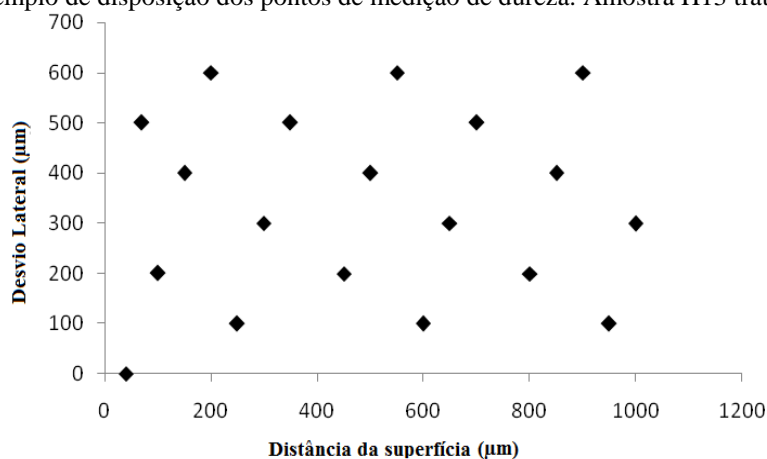
A adequação da retorta foi feita de com a purga de gás nitrogênio por 48 h sem aquecimento. Após a adequação, amostras de ferro puro foram nitretadas e analisadas quanto a sua composição química, através de GDOS, com intuito de verificar a contaminação por carbono.

4.3.3 Dureza superficial e de Perfil de Profundidade

O perfil de microdureza e a microdureza superficial foram medidos através de método Vickers com carga de 0,5kg por 15 s para a dureza na seção transversal e carga de 0,025kg para a dureza superficial. Estas cargas produzem uma indentação suficientemente pequena para fornecer um valor de dureza de uma região mínima que torna possível construir um bom perfil e ainda manter um tamanho de indentação possível de ser medido.

Para obter a dureza superficial, foram feitas cinco indentações perpendicularmente à superfície e calculada a média destas medições.

Figura 19 – Exemplo de disposição dos pontos de medição de dureza. Amostra H13 tratada com N2-6H



Fonte: autoria própria.

As medições para o perfil começaram a 40 μm da superfície e se dirigiram em direção ao substrato da amostra com um incremento de 30 μm até o terceiro passo (100 μm) e então com um incremento de 50 μm . Para evitar a influência de uma área deformada por um indentação prévia, a distância entre uma indentação e outra deve ser de no mínimo 2,5 vezes a maior diagonal, segundo norma DIN 50190/3 ou ABNT 6672. Para o material mais macio, o ferro puro, a dureza esperada é de aproximadamente 90 HV, que tem uma impressão de 100 μm . Assim a distância mínima para este material foi de 250 μm . A Figura 19 exemplifica a estratégia de medição na amostra de H13.

4.3.4 Difração de Raios-X - método

A determinação de presença de fases nas amostras foi realizada por um difratômetro D8 e um detector sensível de posição Vantec-1 Bruker-AXS. Para as medições, radiação $\text{Cr-K}\alpha$ foi produzida por ânodo rotativo com voltagem de 35 kV e corrente de 40 mA. As medições foram feitas por modo de escaneamento contínuo janela do detector de 5° . A faixa de medição percorrida em 2θ foi de 55° a 156° com uma velocidade de $0,1^\circ$ por segundo.

A Tabela 5 mostra os planos de difração possíveis em uma amostra de aço nitretado. Os planos são apresentados com as suas respectivas posições em termos dos ângulos 2θ e intensidade relativa. Normalmente três fases são medidas, o ferro alfa ($\alpha\text{-Fe}$), o nitreto gama linha ($\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) e o nitreto épsilon ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$).

Tabela 5 – Planos de difração em aço nitretado.

Fase	2θ	Plano {hkl}	Intensidade I/I1 [%]	Comentários
$\alpha\text{-Fe}$	68,83	110	100	Sobreposto com {101} $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$
	106,11	200	20	Pode ser medido
	156,39	211	30	Sobreposto com {200} $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	63,04	111	100	Sobreposto com {002} $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$
	74,27	200	77	Pode ser medido
	117,24	220	20	Sobreposto com {110} $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$
$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$	58,66	100	100	Pode ser medido
	63,22	002	100	Sobreposto com {111} $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
	67,57	101	100	Sobreposto com {110} $\alpha\text{-Fe}$
	92,18	102	100	Pode ser medido
	117,48	110	100	Sobreposto com {220} $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
	137,27	103	100	Pode ser medido
	156,49	200	60	Sobreposto com {211} $\alpha\text{-Fe}$

Fonte: SCHLAAK, 1988

Quando ocorre de duas ou mais fases terem algum dos ângulos de difração muito próximos entre si, a verificação da presença de cada uma destas fases através destes picos, quando ambas as fases podem estar presentes, é inconclusiva e deve-se recorrer aos outros picos que não estão sobrepostos.

4.3.5 Análise Química

Neste trabalho, as medições de composição química nas amostras nitretadas foram feitas usando GDOS. Esta técnica permite que praticamente qualquer material sólido, compatível com vácuo, possa ser analisado (inclusive materiais isolantes) e requer pouco trabalho na preparação das amostras.

A amostra sofre bombardeamento catódico que ocorre através da formação de uma descarga incandescente que é criada aplicando-se uma voltagem controlada entre amostra e câmara a uma determinada pressão de argônio. Os átomos removidos pelo *sputtering* se difundem no plasma onde excitação e emissão de fótons ocorrem. A separação da remoção atômica e a excitação proporcionam um espectro com uma relação linear entre a concentração do elemento e a intensidade do espectro. A câmara da descarga incandescente é acoplada a um espectrômetro que separa os espectros e quantifica o nível de intensidade desses fótons. Como a pulverização de átomos da amostra no plasma causa um processo de erosão que está relacionada com o tempo de *sputtering*, é possível a obtenção da quantidade de elementos de liga em função da profundidade através do tempo de bombardeamento.

4.3.6 Ensaio Pino-Sobre-Disco

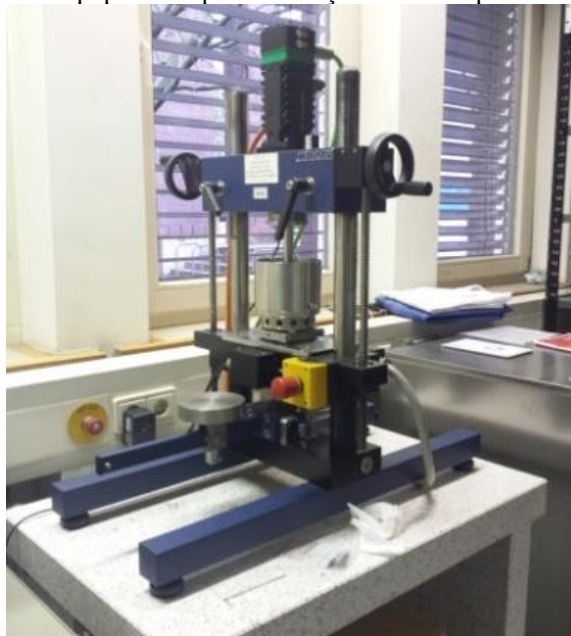
Para caracterizar o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste das amostradas nitretadas foi realizado o ensaio pino-sobre-disco. O equipamento utilizado, mostrado na Figura 20, é da marca Wazau com torque máximo de 1 Nm e força máxima de 100 N. A velocidade tangencial foi de 0,1 m/s, raio de 7,5 mm e a força aplicada foi de 10 N. Como discos foram utilizadas as amostras e como pino, esferas de alumina comercialmente pura com diâmetro de 10 mm. O ensaio foi realizado à seco e à temperatura de 25 °C e a umidade relativa do ambiente foi mantida em 30%.

Dos materiais SAE 4140 e SAE H13 foi selecionada uma amostra de cada um deles que passaram pelo tratamento N2-6H. Foram feitos dois ensaios, um deles com uma distância percorrida de 100 m e outra com 400 m. Para fins de comparação, também foi realizado o ensaio em uma amostra não nitretada com cada um dos materiais selecionados (somente temperada e revenida) com uma distância percorrida de 100m.

O volume perdido nas trilhas de desgaste das amostras foi calculado a partir da largura destas trilhas. Foram feitas 8 medidas de largura em cada uma das trilhas e calculadas as respectivas médias. Para a medição foi utilizado microscópio ótico com aumento de 20 vezes

e utilizado a ferramenta de medição linear sobre as imagens adquiridas do software para tomar as medidas. Não foi utilizado ataque químico para a aquisição das imagens.

Figura 20 – Equipamento para realização de ensaio pino-sobre-disco.



Fonte: autoria própria.

4.4 DETERMINAÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADA BRANCA – MÉTODO

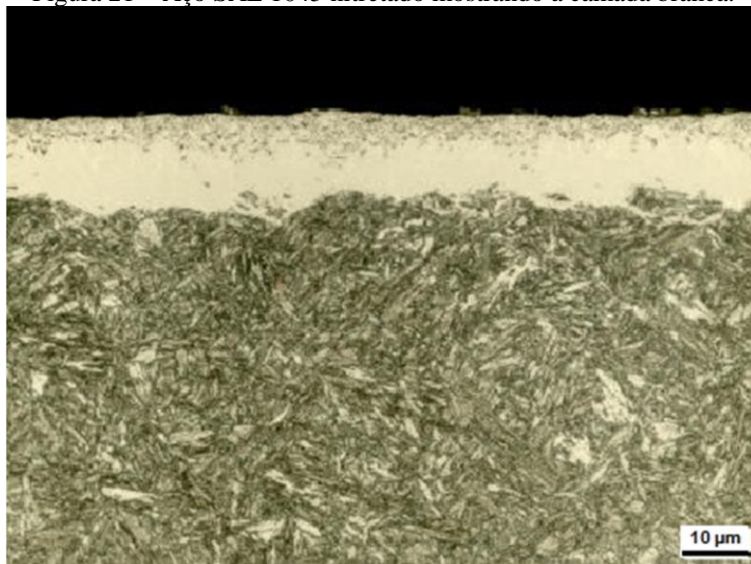
A eficácia do método apresentado na seção 3.5 foi testada em uma amostra nitretadas de gás de aço SAE 1045 tratada com N₂-6H. Após o tratamento, a amostra foi analisada por metalografia, por meio do qual foi possível também identificar a camada branca, camada de difusão e o substrato. A espessura da camada branca foi medida em 15 pontos e o valor médio encontrado foi de $13 \pm 1,9\mu\text{m}$, como mostrado na Figura 21.

A fim de expor a camada branca ao feixe de raios-x em diferentes níveis de espessura, cinco furos com o diâmetro de cinco milímetros foram feitos com profundidades diferentes na superfície da amostra, como pode ser visto na Figura 22. Para isso foi feito *sputtering* através do equipamento utilizado para GDOS devido seu elevado controle na profundidade de perfuração. As profundidades dos furos foram de 3,05, 5,21, 6,83, 8,89 e 10,21 μm .

A análise de fases foi feita usando um Difratorômetro D8 equipado com Detector sensível de posição Vantec Brucker-ASX. Os reflexos dos planos cristalinos utilizados foram $\alpha\text{-Fe}(110)$, $\alpha\text{-Fe}(200)$ e $\alpha\text{-Fe}(211)$ para o substrato e $\epsilon(100)$, $\epsilon(002)$, $\epsilon(101)$, $\epsilon(102)$, $\epsilon(110)$, $\epsilon(103)$, $\epsilon(200)$, $\gamma'(111)$, $\gamma'(200)$ e $\gamma'(220)$ para a camada branca. Foi utilizada radiação Cr-K α produzida por ânodo rotativo com tensão de 33 kV e corrente de 40 mA e um colimador de 2

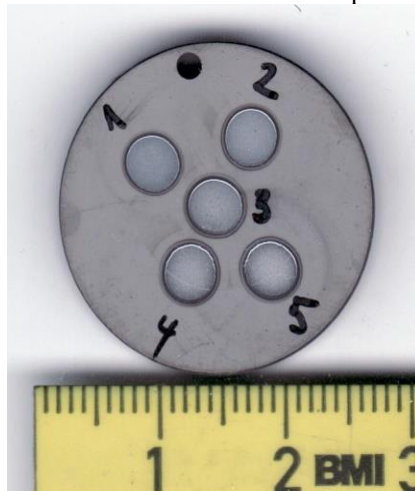
mm de diâmetro. A faixa de medição em 2θ foi de 55° a 164° e a velocidade foi de $0,0142^\circ \text{ s}^{-1}$.

Figura 21 – Aço SAE 1045 nitretado mostrando a camada branca.



Fonte: autoria própria.

Figura 22 – Amostra nitretada mostrando os 5 furos feitos com sputtering em diferentes profundidades.



Fonte: autoria própria.

A análise de fases foi feita usando um Difratorômetro D8 equipado com Detector sensitivo de posição Vantec Bruker-ASX. Os reflexos dos planos cristalinos utilizados foram $\alpha\text{-Fe}(110)$, $\alpha\text{-Fe}(200)$ e $\alpha\text{-Fe}(211)$ para o substrato e $\epsilon(100)$, $\epsilon(002)$, $\epsilon(101)$, $\epsilon(102)$, $\epsilon(110)$, $\epsilon(103)$, $\epsilon(200)$, $\gamma'(111)$, $\gamma'(200)$ e $\gamma'(220)$ para a camada branca. Foi utilizada radiação $\text{Cr-K}\alpha$ produzida por ânodo rotativo com tensão de 33 kV e corrente de 40 mA e um colimador de 2 mm de diâmetro. A faixa de medição em 2θ foi de 55° a 164° e a velocidade foi de $0,0142^\circ \text{ s}^{-1}$. O refinamento do difratograma, a quantificação das diferentes fases e o cálculo da intensidade dos picos foram feitos usando o Método Rietveld (Topas 4.2, Bruker-ASX).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo reúne os principais resultados dos testes e ensaios realizados neste trabalho. A organização segue a ordem lógica dos experimentos para o melhor entendimento dos objetivos do assunto estudado.

5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A sua composição química cada um dos materiais foi analisada por GDOS (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) e o resultado está mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química dos aços utilizados neste estudo

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	N	V
SAE H13	0,42	1,04	0,3	0,02	0,005	4,98	1,29	0,21	0,01	0,14	0,02	0,93
SAE 4140	0,41	0,25	0,77	0,01	0,03	1,01	1,16	0,10	0,02	0,19	0,01	0,005
SAE 1045	0,49	0,25	0,75	0,02	0,02	0,17	0,02	0,10	0,01	0,24	0,01	0,00

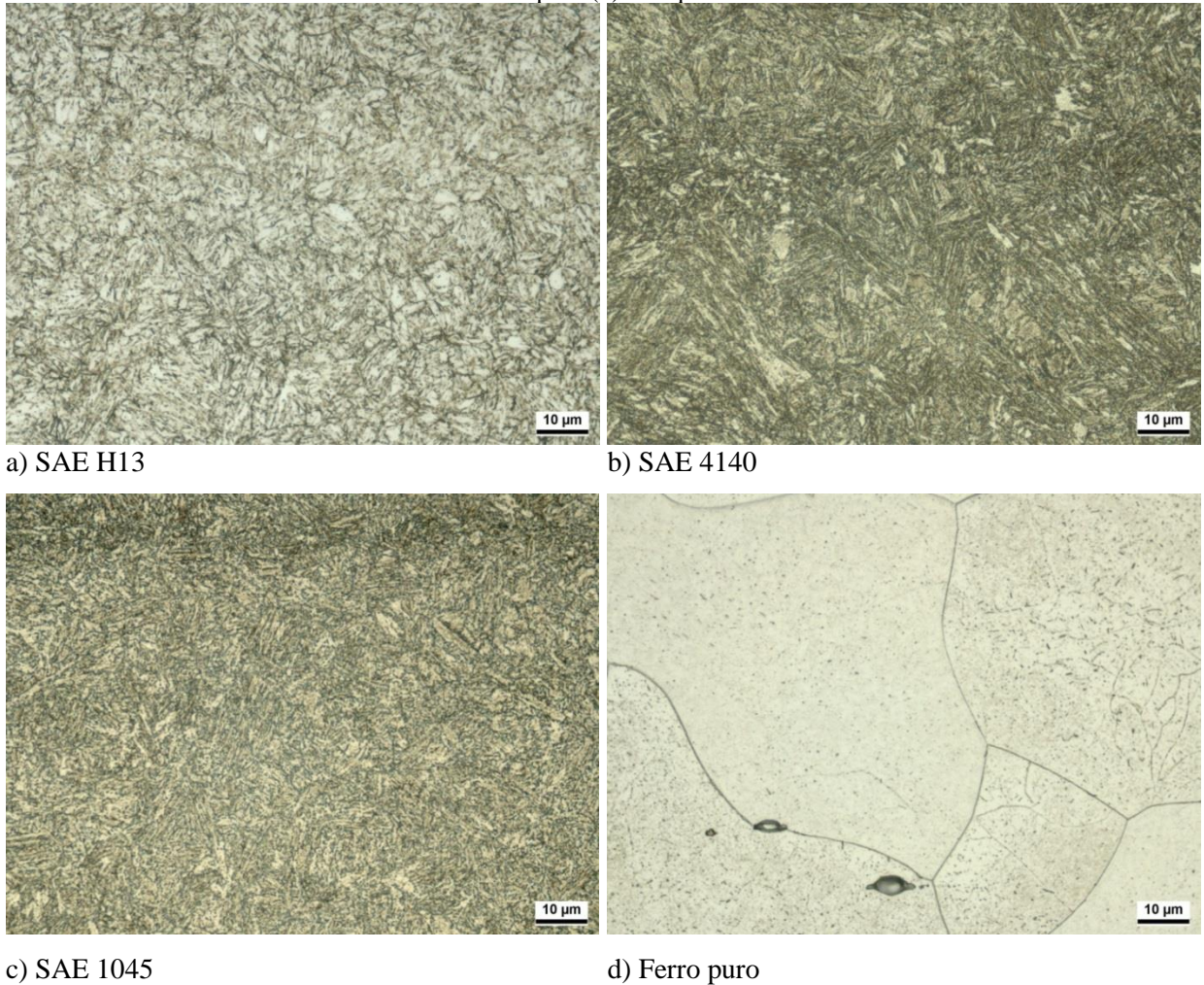
A Figura 23 mostra a microestrutura dos aços após têmpera e revenimento e a microestrutura do ferro puro sem nenhum tratamento. O ataque foi feito com nital 3% alc.

Pode ser observado que o aço H13 (Figura 23a) tem uma estrutura composta por martensita revenida fina. A dissolução total de carbeto no aço H13 ocorre na austenitização acima de 1100 °C (GABARDO, 2008). Na temperatura de austenitização é esperado que a austenita não tenha grãos grosseiros garantindo boa tenacidade, mas comprometendo a dissolução de carbeto.

As microestruturas dos aços 4140 e 1045 após o tratamento térmico são mostradas nas figuras Figura 23b e Figura 23c, respectivamente. Ambas as microestruturas são formadas predominantemente por martensita revenida.

A temperatura de revenido foi escolhida em 550 °C para evitar um revenimento significativo durante a nitretação e com isso a perda exagerada de dureza das amostras. Assim, as durezas das amostras antes da nitretação estão exibidas na Tabela 7.

Figura 23 – Microestrutura dos aços SAE H13 (a), SAE 4140 (b), SAE 1045 (c) após tratamento térmico e a microestrutura do ferro puro (d). Ataque com nital 3% alc.



Fonte: autoria própria.

Tabela 7 – Dureza das amostras após tratadas termicamente antes da nitretação.

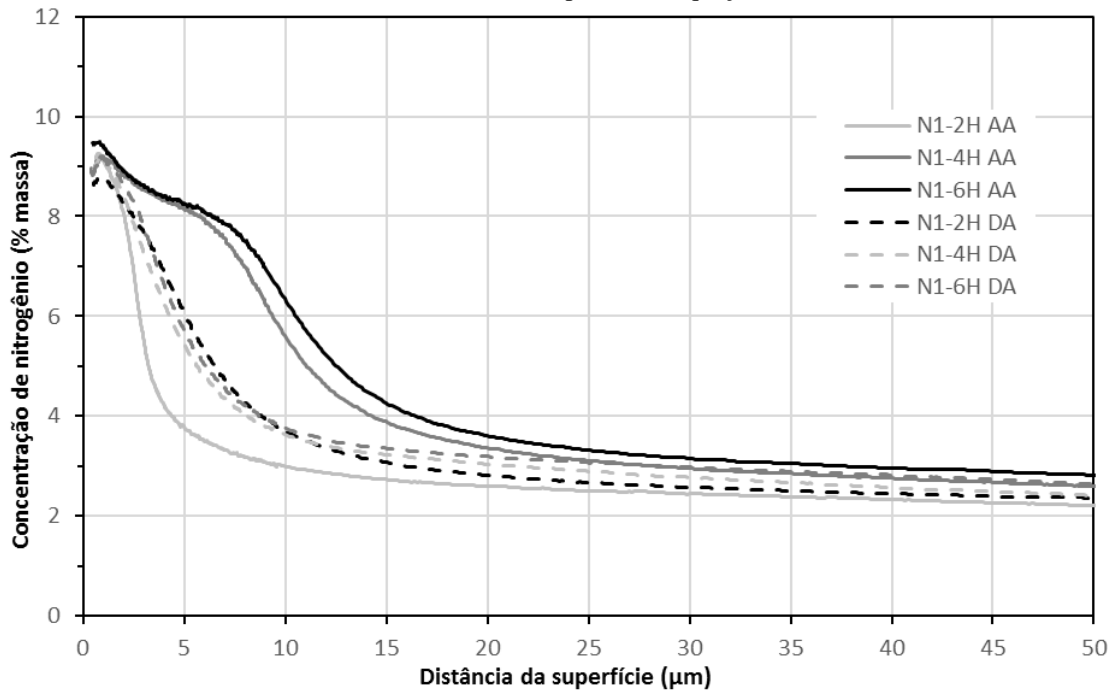
Material	Dureza HV 0,5
SAE H13	580
SAE 4140	350
SAE 1045	300
Ferro	80

5.2 INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS ANTERIORES NA ATMOSFERA DO FORNO – RESULTADOS

A Figura 24 mostra as análises químicas das amostras de aço H13 pós os tratamentos N1-2H, N1-4H, N1-6H sem qualquer tipo de preparação do forno. As designações na legenda AA e DA se referem às amostras nitretadas antes da adequação da retorta e depois da

adequação da retorta, respectivamente. Pode-se ver na Figura 24 que as curvas referentes aos tratamentos anteriores à adequação da retorta (AA) mostram um maior enriquecimento de nitrogênio se comparados aos tratamentos executados após à adequação da retorta (DA), com exceção do tratamento N1-2H AA. A isso se deve ao fato de haver dentro do forno elemento contaminantes provenientes de tratamentos anteriores.

Figura 24 – Análise de GDOES para as amostras de aço SAE H13 que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H, antes (AT) e depois da adequação da retorta.



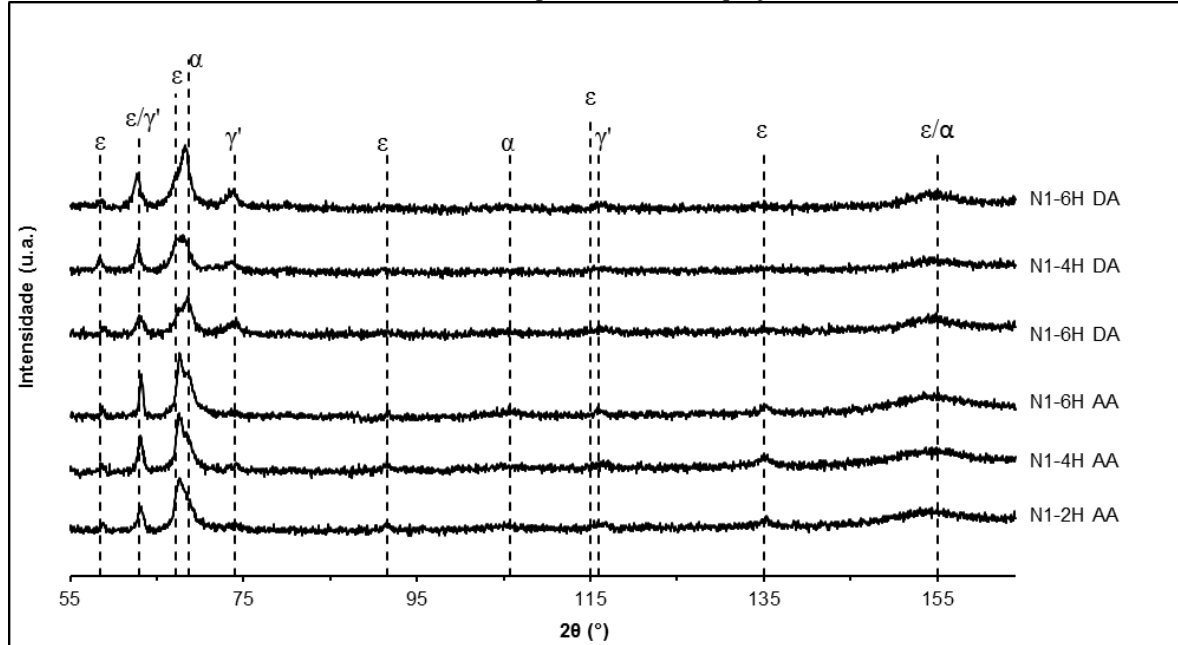
Fonte: autoria própria.

A atmosfera contaminada do forno atuou como provedor de carbono, trazendo um efeito semelhante à de um tratamento de nitrocarbonetação, que conhecidamente traz uma diminuição no tempo de tratamento e de promover uma camada branca monofásica de nitretos ϵ (KRAUSS, 2005). Um efeito disso é observado através de análise DRX na superfície das amostras de aço H13, que é mostrada na Figura 25. Nos difratogramas das amostras tratadas antes da a purga da retorta, apresentam-se majoritariamente picos referentes à fase de nitretos ϵ . Já, nas amostras tratadas depois da adequação da retorta é visto, na Figura 25m que existe um indício de formação da camada de nitretos γ'

A contaminação por carbono pode ser confirmada através da Figura 26 que mostra a quantidade do elemento no interior da amostra de ferro puro. Como a ordem dos tratamentos foi N1-6H, N1-4H e N1-2H, isso explica a diferença de concentração do carbono nas diferentes amostras, ao que no último destes tratamentos, a contaminação é menor. Nota-se

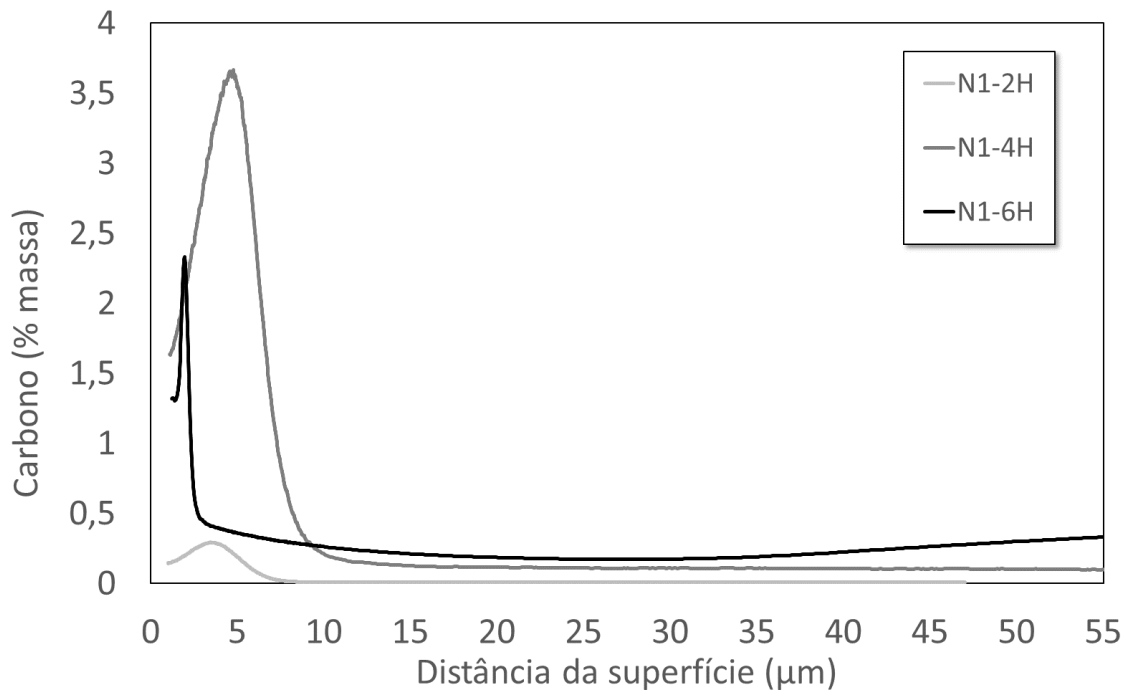
que o tratamento N1-2H forneceu menor quantidade a amostra de ferro. Este mesmo tratamento foi o que forneceu menor quantidade de nitrogênio para a amostra de H13.

Figura 25 – Análise de DRX para as amostras de aço SAE H13 que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H, antes (AT) e depois (DT) da adequação da retorta.



Fonte: autoria própria.

Figura 26 – Análise de GDOES para as amostras de ferro puro que passaram pelos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H para o elemento carbono.



Fonte: autoria própria.

5.3 METALOGRAFIAS – RESULTADOS

As metalografias das amostras após os tratamentos N1-6H, N2-2H, N2-4H, N2-6H e NC-6H são mostrados nas Figuras de 27 a 45. As medições de espessura da camada branca e a camada de poros destas amostras que foram medida com base nessas imagens estão nas Tabelas de 8 a 11. Nestas figuras pode-se observar a camada nitretada formada pela camada de difusão e camada branca.

De uma maneira geral, pode-se observar que a camada branca se revelou muito menor no tratamento N1-6H que no N2-2H mesmo com o primeiro tendo o tempo de tratamento três vezes maior que o segundo tratamento. Isto indica uma queda abrupta no tempo de tratamento pelo aumento da velocidade de difusão do nitrogênio, como indicado pela Primeira Lei de Fick. Em média a camada branca foi 50% maior com o tratamento N2-2H do que com o tratamento N1-6H. Observando os tratamentos N2 através dos tempos de 2, 4 e 6 h, observa-se o aumento proporcional da camada branca com o aumento do tempo de tratamento.

É possível observar que na porção superior da camada branca em todas as amostras (figuras 27 a 45) há a presença de poros. Estes poros enfraquecem a camada, tornando-a menos densa e mais frágil e comumente são indesejáveis. No entanto para situações de contato mecânico envolvendo lubrificação, a porosidade da camada pode ajudar na formação do filme de óleo. O aumento da camada de poros segue a mesma tendência de aumento da camada branca. A decomposição dos nitretos e a recombinação de nitrogênio atômico em molecular (gasoso) são atribuídas como principais causadores da formação de poros (Hoffman, 1991).

A camada branca após o processo de nitrocarbonetação NC-6H nos aços H13, 4140 e 1045 são mostrados na Figura 31, na Figura 36 e na Figura 41, respectivamente. A camada branca formada com este tratamento tem dimensões muito semelhantes àquelas obtidas na condição N2-4H. Isto indica que o potencial de carbonetação escolhido neste estudo não favorece o desenvolvimento da camada branca. Entretanto, como estudado por Skonieski (2008), na nitrocarbonetação à plasma, a camada branca formada por nitrocarbonetação tende a ser monofásica (com presença apenas de nitretos ϵ) e mais dura.

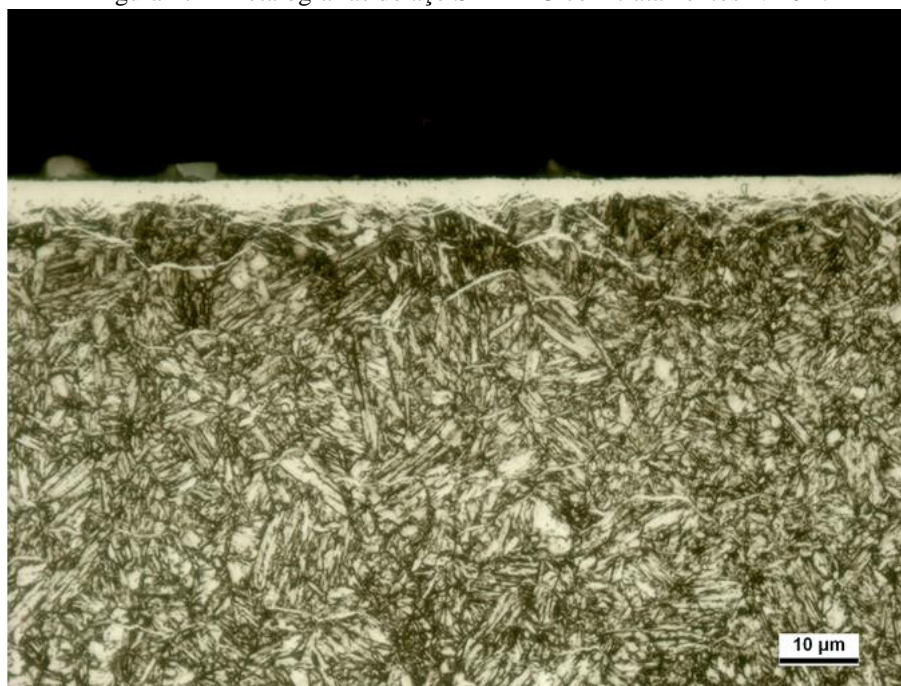
Observando a camada de difusão das amostras de aço SAE H13 (Figuras 27 a 31) é possível observar a formação de nitretos, (MITTEMEIJER 2013). A microestrutura da camada de difusão apresenta uma similaridade muito grande em todas as amostras analisadas.

O efeito de cada um dos parâmetros como tempo e potencial de nitrogênio, no aço H13, está mais relacionado com a influência sobre a espessura da camada nitretada. Após a

formação da camada branca, a camada de difusão tem seu crescimento desacelerado em função da sua grande densidade que atua como uma barreira para o processo difusional. Para se obter uma camada de difusão espessa por nitretação gasosa, é necessária uma atmosfera com potencial de nitretação baixo o suficiente apenas para retardar ou inibir a formação de camada branca, também chamado em inglês de *threshold*, e realizado por um tempo na ordem de dezenas de horas (GRESSMAN, 2007).

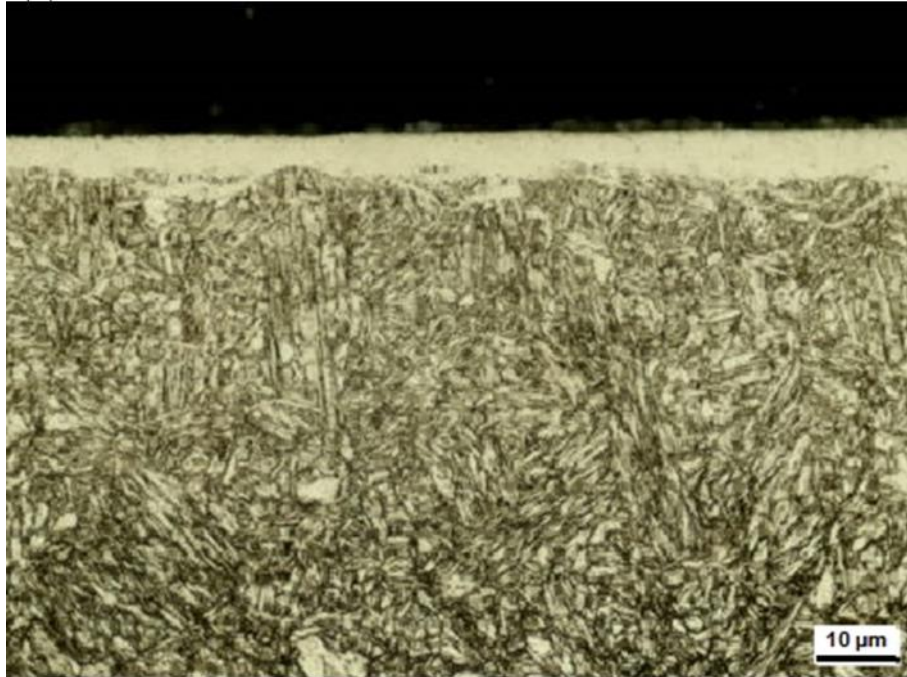
No tratamento N1-6H do aço H13, a camada branca alcançou aproximadamente 3 μm , enquanto que os tratamentos N2-2H, N2-4H e N2-6H alcançaram cerca de 5, 7 e 9 μm , respectivamente. Entretanto, no tratamento N1-6H, a camada de poros é praticamente inexistente e no caso da condição N2, com potencial de nitretação mais alto, a camada de poros é de 10-15% da camada branca. Isto indica que um potencial de nitretação e, conseqüentemente, maiores pressões parciais de H_2 são de alguma forma responsáveis pela formação de poros. Na nitrocarbonetação NC-6H, onde o potencial de nitretação foi igual à condição N2, a camada de poros alcançou 15,3% da camada branca indicando uma tendência similar à formação de poros comparável a nitretação N2 em que carbonetação combinada com grande potencial de nitretação não é favorável a formação de uma camada branca com a ausência de poros.

Figura 27 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N1-6H.



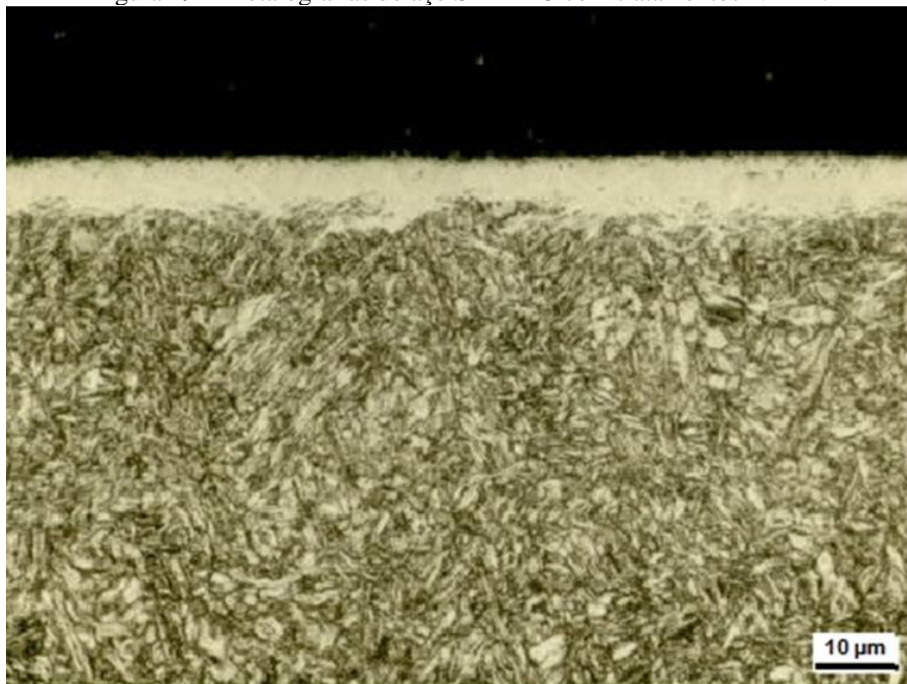
Fonte: autoria própria.

Figura 28 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-2H.



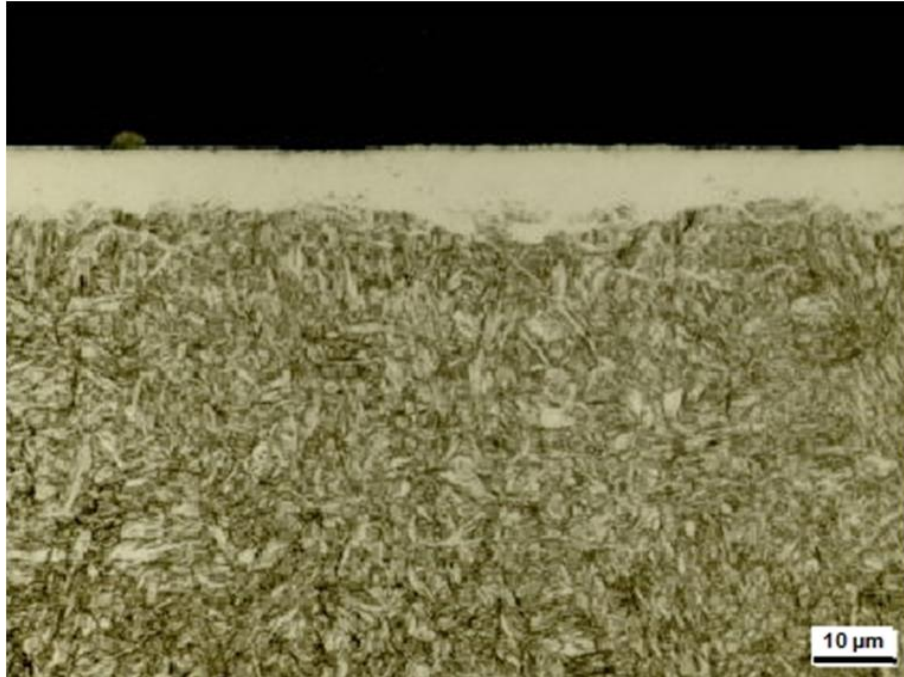
Fonte: autoria própria.

Figura 29 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-4H.



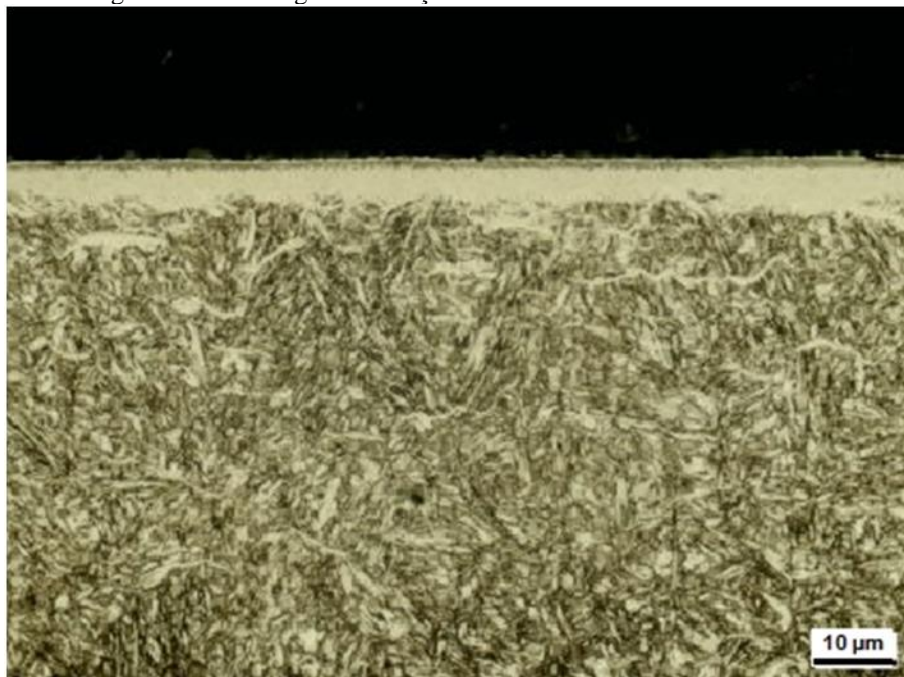
Fonte: autoria própria.

Figura 30 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos N2-6H.



Fonte: autoria própria.

Figura 31 – Metalografias do aço SAE H13 com tratamentos NC-6H.



Fonte: autoria própria.

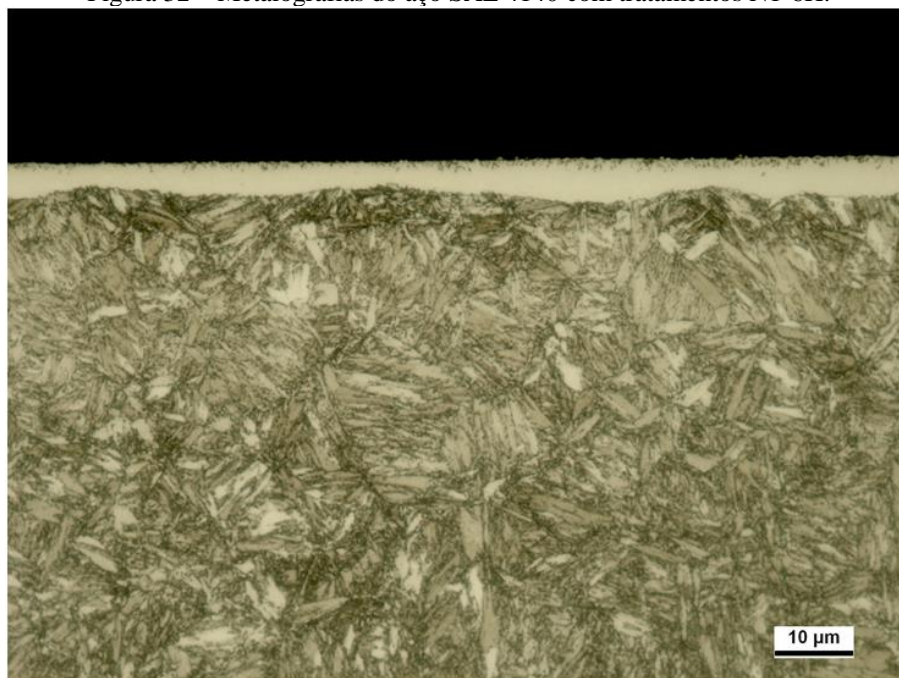
Tabela 8 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE H13 analisadas por metalografia.

Tratamento	Camada Branca (μm)	Camada de Poros (μm)
N1-6H	3,27 ± 1,44	-
N2-2H	5,16 ± 1,32	0,82 ± 0,25
N2-4H	6,57 ± 1,02	0,71 ± 0,24
N2-6H	8,53 ± 1,63	0,86 ± 0,30
NC-6H	5,94 ± 1,05	0,91 ± 0,15

No aço 4140 (Figuras 32 a 36) bem como no aço 1045 (Figuras 37 a 41) também vemos a formação de nitretos em contorno de grão formados na camada de difusão. A camada branca possui dimensões maiores no aço 4140 do que no H13. É sabido que o Aço 4140 tem um comportamento diferenciado na nitretação (EDENHOFER, 1974; SKONIESKI, 2008) e que forma camada branca mesmo com potenciais de nitretação que conhecidamente não formariam em outros aços (ROCHA, 2000; SKONIESKI *et al*, 2007).

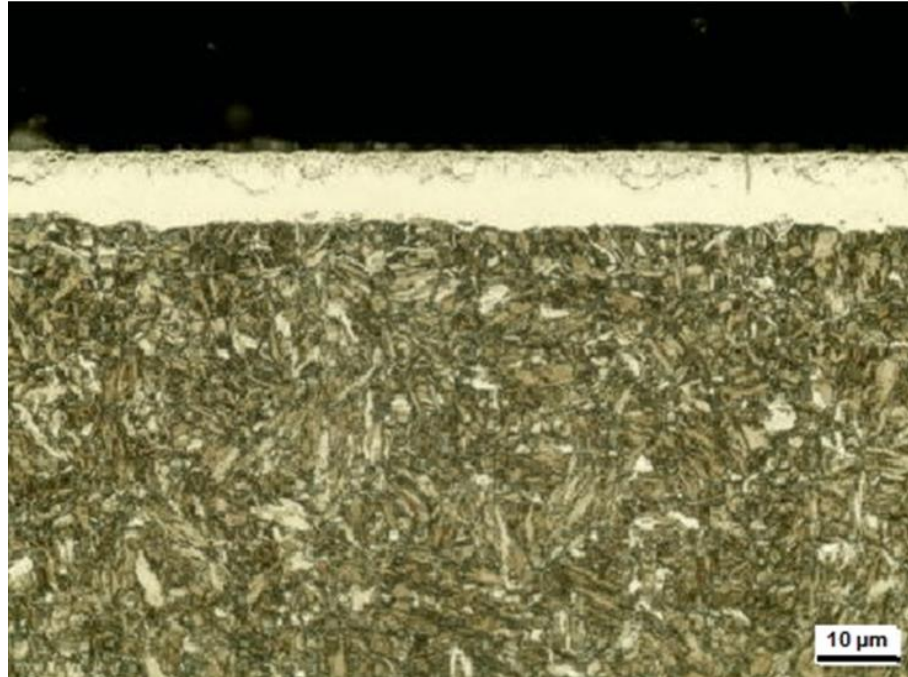
Vemos que a camada branca no aço 4140 possui uma camada de poros mais pronunciada do que a do H13. Como a camada branca no aço 4140 é maior, a camada de poros também é maior. Neste caso, o tratamento N1-6H formou uma camada branca de aproximadamente 6 μm , enquanto que os tratamentos N2-2H, N2-4H e N2-6H alcançaram cerca de 9, 13 e 16 μm , respectivamente. Com o tratamento N1-6H, a camada de poros foi de 16% da espessura da camada branca e no caso da condição N2, com potencial de nitretação mais alto, a camada de poros é de 30-40% da camada branca.

Figura 32 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N1-6H.



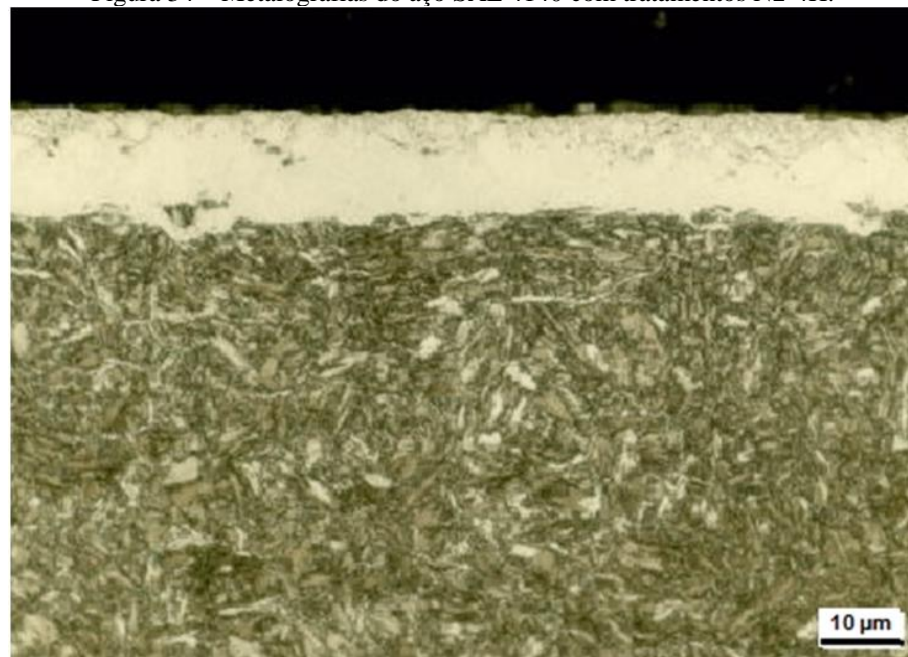
Fonte: autoria própria.

Figura 33 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-2H.



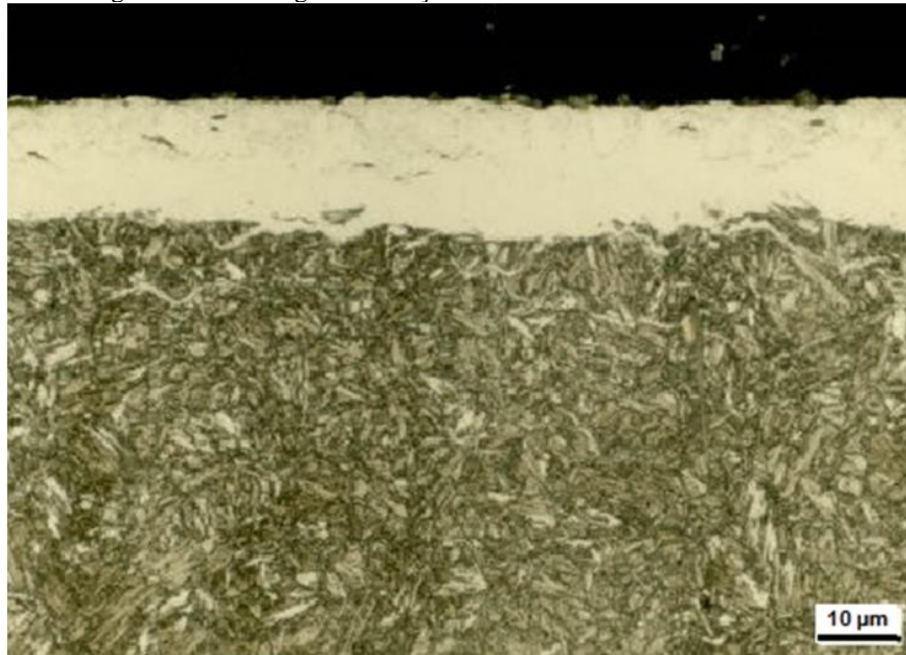
Fonte: autoria própria.

Figura 34 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-4H.



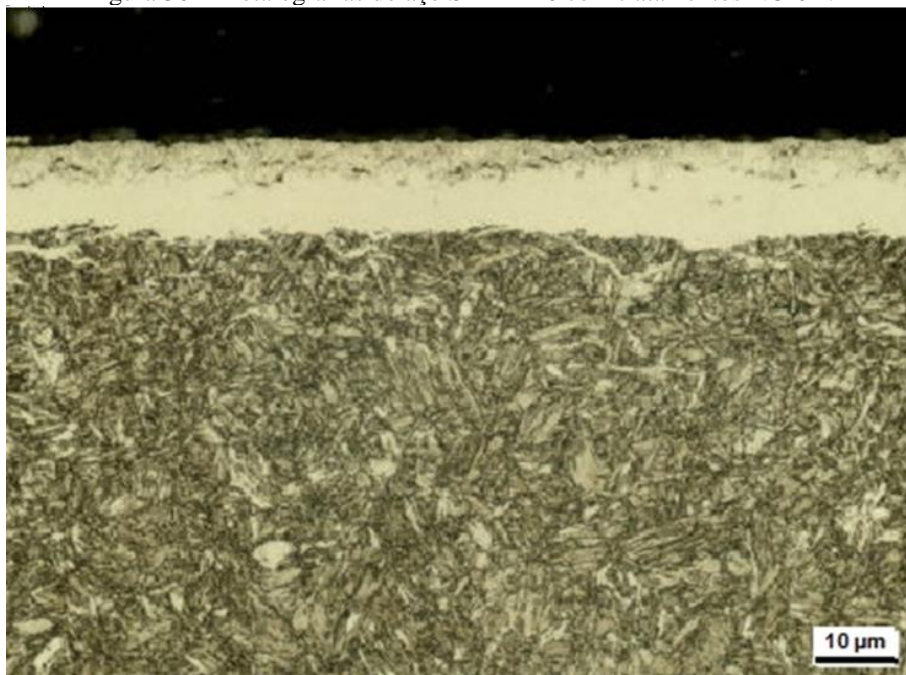
Fonte: autoria própria.

Figura 35 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos N2-6H.



Fonte: autoria própria.

Figura 36 – Metalografias do aço SAE 4140 com tratamentos NC-6H.



Fonte: autoria própria.

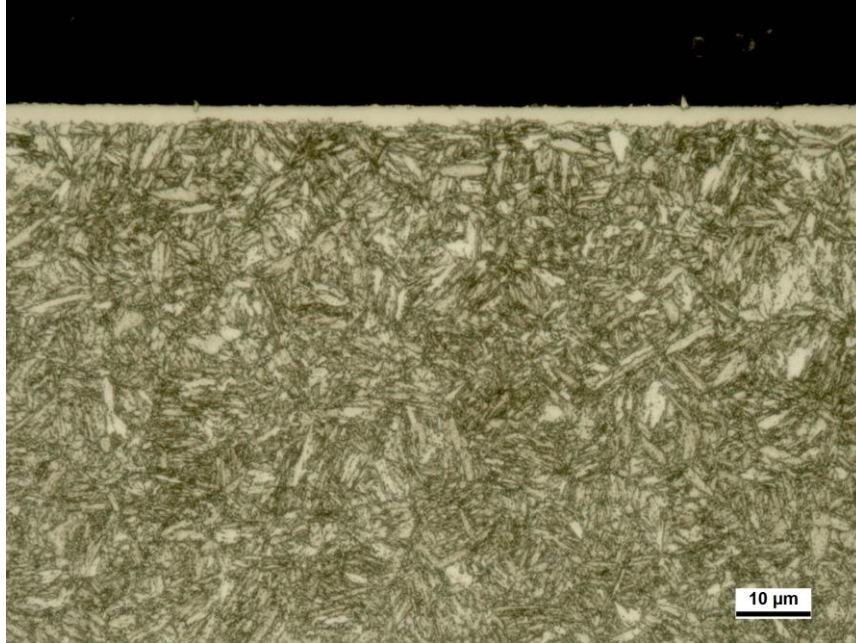
Tabela 9 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE 4140 analisadas por metalografia.

Tratamento	Camada Branca (μm)	Camada de Poros (μm)
N1-6H	$5,82 \pm 0,73$	$0,92 \pm 0,03$
N2-2H	$8,95 \pm 0,57$	$2,58 \pm 0,57$
N2-4H	$12,74 \pm 1,08$	$3,23 \pm 1,10$
N2-6H	$16,14 \pm 1,09$	$5,98 \pm 1,20$
NC-6H	$12,74 \pm 1,07$	$4,70 \pm 0,9$

Apesar de ser observado alguns poros isolados, no aço 1045, não é observada a formação de uma camada de poros propriamente dita na camada branca no tratamento N1-6H (Figura 37).

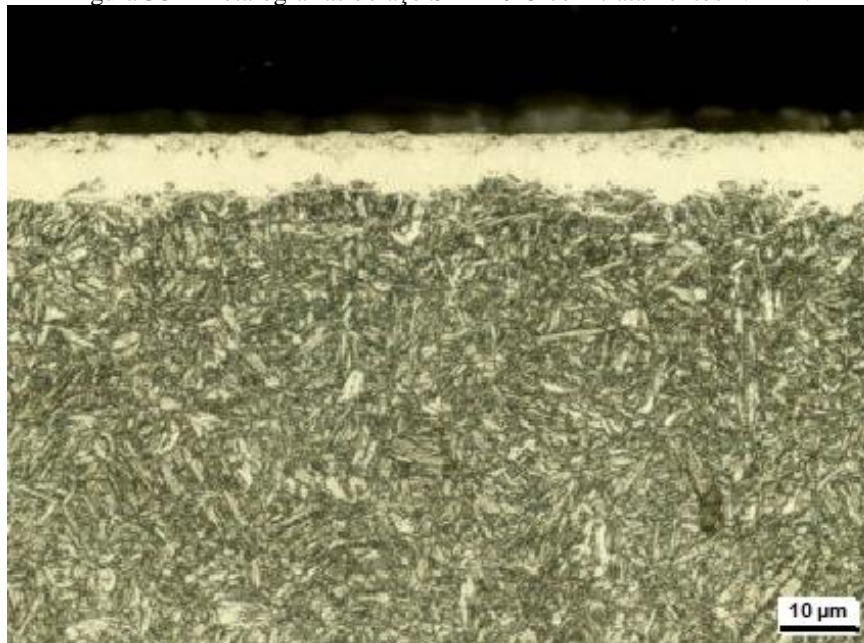
Já nos tratamentos N2, observa-se a formação deste tipo de camada. Isto indica que a formação de poros está associada tanto ao potencial de nitrogênio quanto à presença de elementos de liga do aço, uma vez que os aços H13 e 4140 formaram camada de poros com o tratamento N1-6H.

Figura 37 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N1-6H.



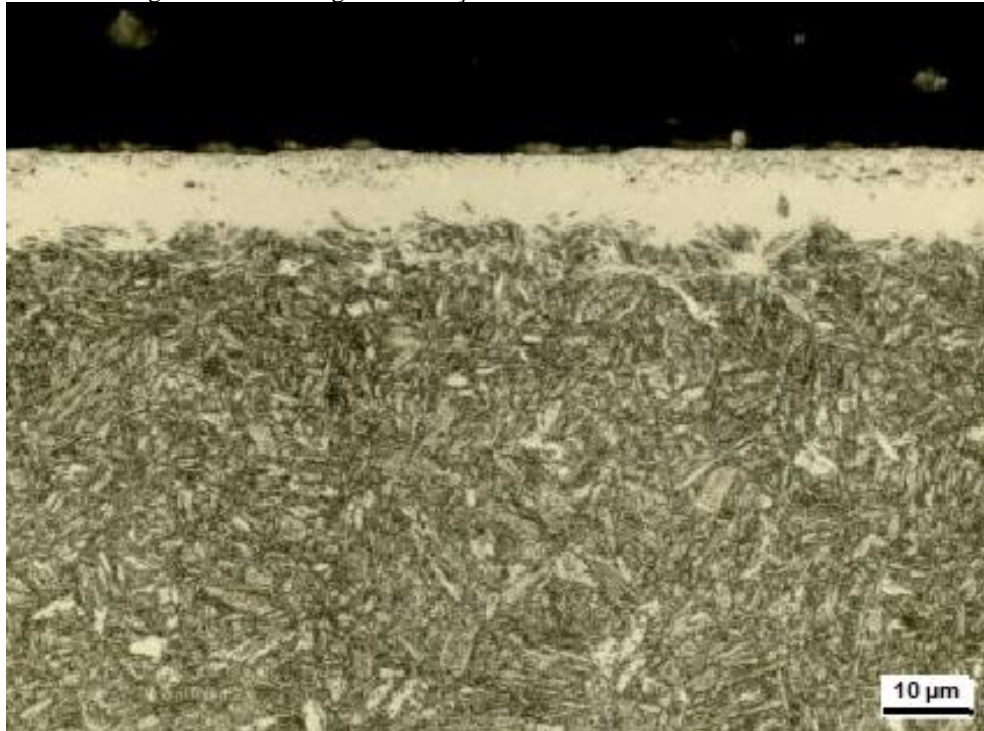
Fonte: autoria própria.

Figura 38 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-2H.



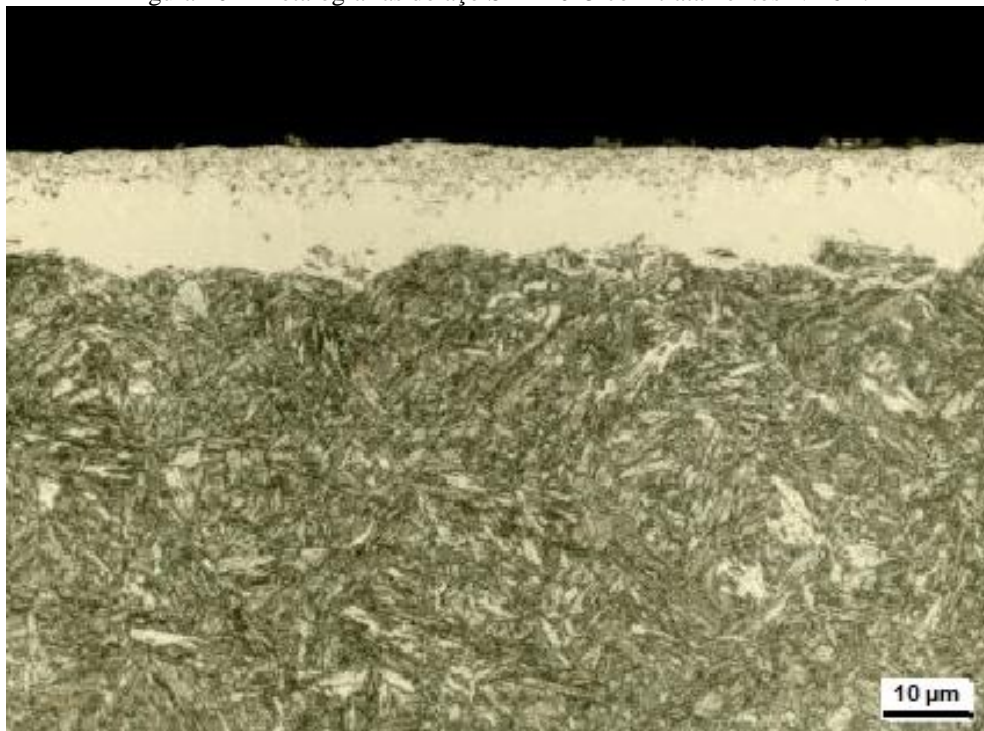
Fonte: autoria própria.

Figura 39 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-4H.



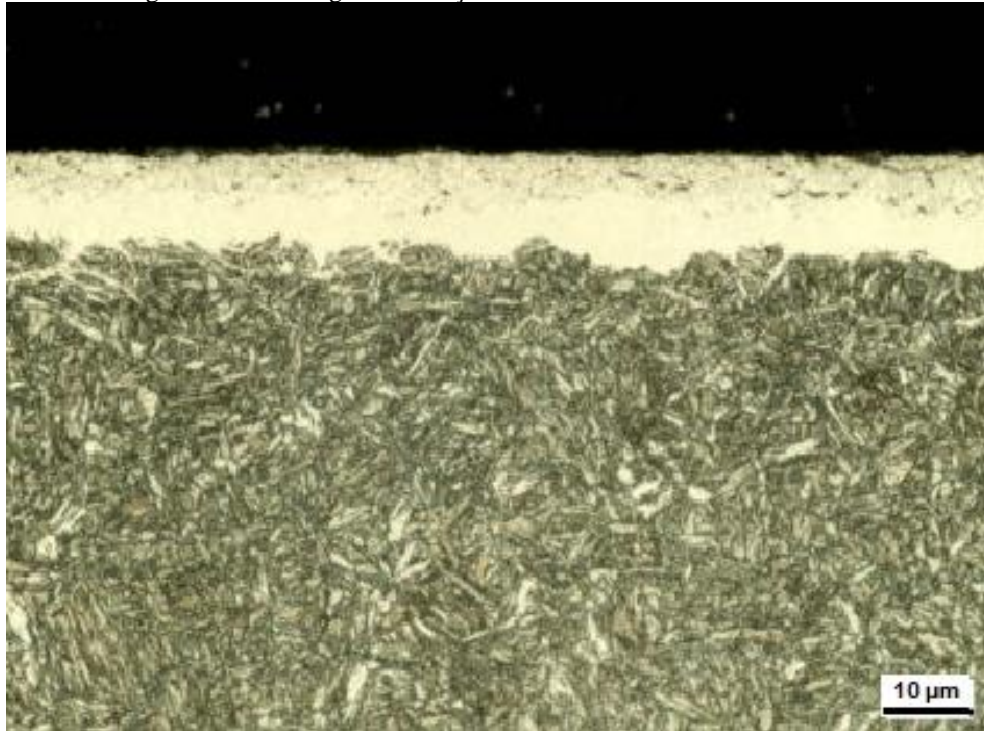
Fonte: autoria própria.

Figura 40 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos N2-6H.



Fonte: autoria própria.

Figura 41 – Metalografias do aço SAE 1045 com tratamentos NC-6H.



Fonte: autoria própria.

As Figuras 38 a 40 retratam as amostras dos tratamentos N2-2H, N2-4H e N2-6H no aço SAE 1045, tratamentos estes que tem o mesmo potencial de nitrogênio, mas tempo de tratamento crescente entre si. Observa-se que existe uma tendência de aumento da espessura da camada de poros com o aumento do tempo de tratamento, como pode ser verificado na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de aço SAE 1045 analisadas por metalografia.

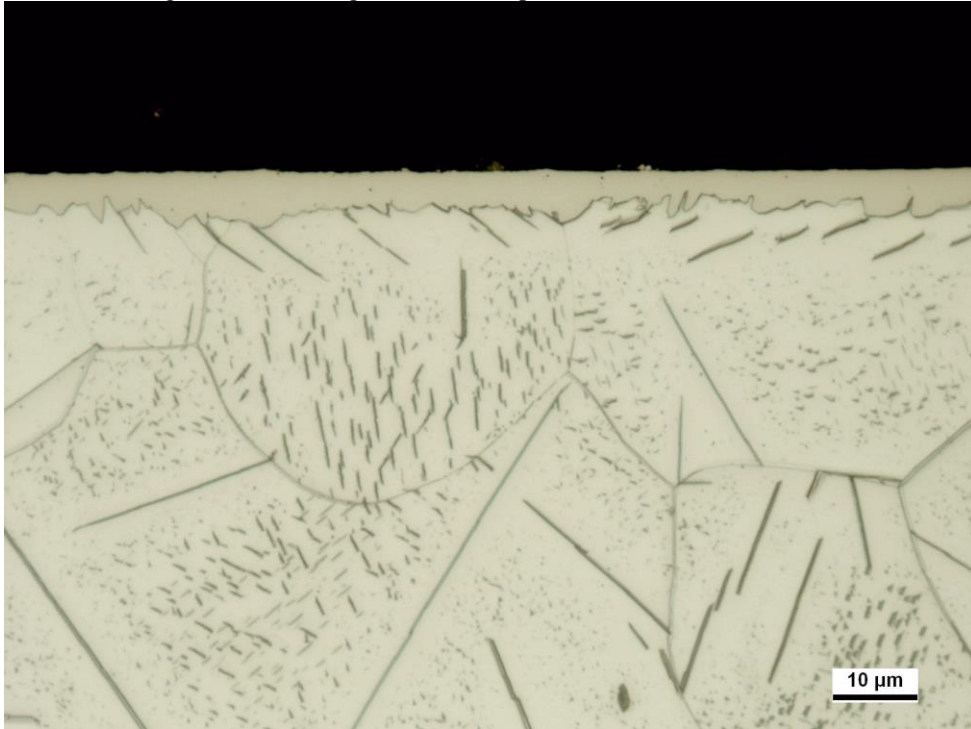
Tratamento	Camada Branca (μm)	Camada de Poros (μm)
N1-6H	$3,73 \pm 1,65$	-
N2-2H	$7,30 \pm 0,94$	$2,68 \pm 0,49$
N2-4H	$8,97 \pm 1,02$	$2,28 \pm 0,46$
N2-6H	$13,00 \pm 1,54$	$4,08 \pm 1,03$
NC-6H	$10,51 \pm 1,11$	$4,44 \pm 0,66$

No ferro puro (Figuras 42 a 45), observamos a formação irregular da camada branca. Esta camada possui pouco ou nenhum poro aparente e tem crescimento em forma de plaquetas. Estas agulhas estão relacionadas com a precipitação do nitrogênio.

A camada de difusão mostra a presença de precipitados γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂. Grandes plaquetas em forma de disco de γ' precipitam da matriz α supersaturada e são vistos posicionados paralelamente ao plano {2 1 0} da matriz α (METIN; INAL, 1987). O nitreto de transição, α'' , é precursor ao nitreto γ' no resfriamento a partir da temperatura de nitretação

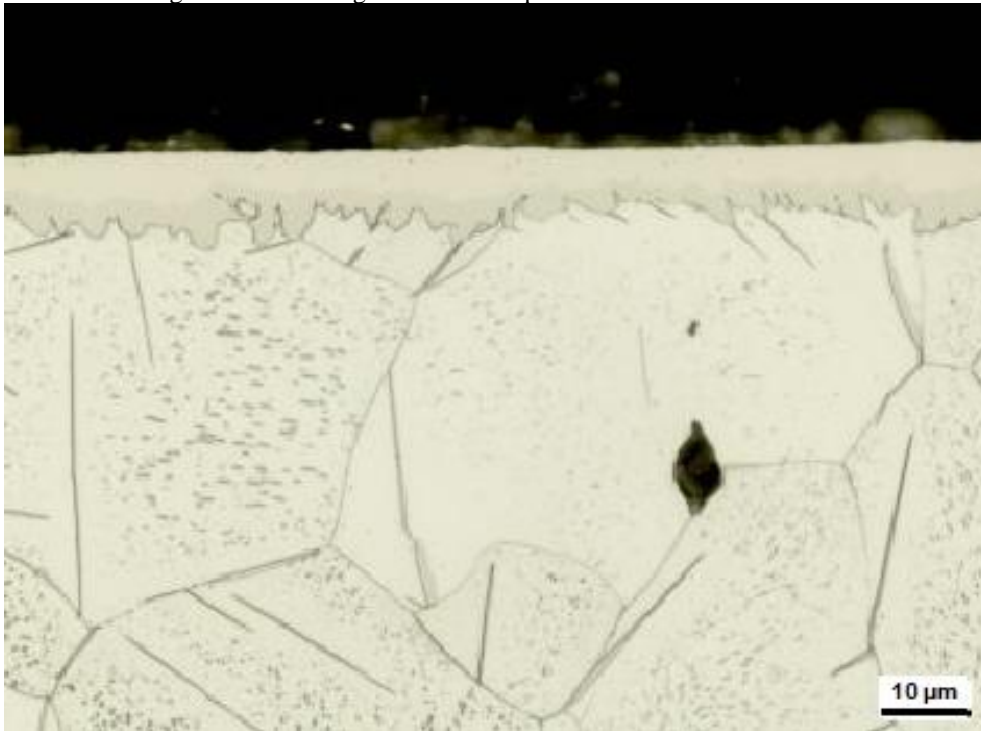
até a temperatura ambiente. Estes nitretos tem orientação preferencial como sendo função das tensões induzidas pela difusão (STRAVER, 1984). Ambos nitretos são observados nos tratamentos feitos com as duas condições N1 e N2, independente do tempo.

Figura 42 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N1-6H.



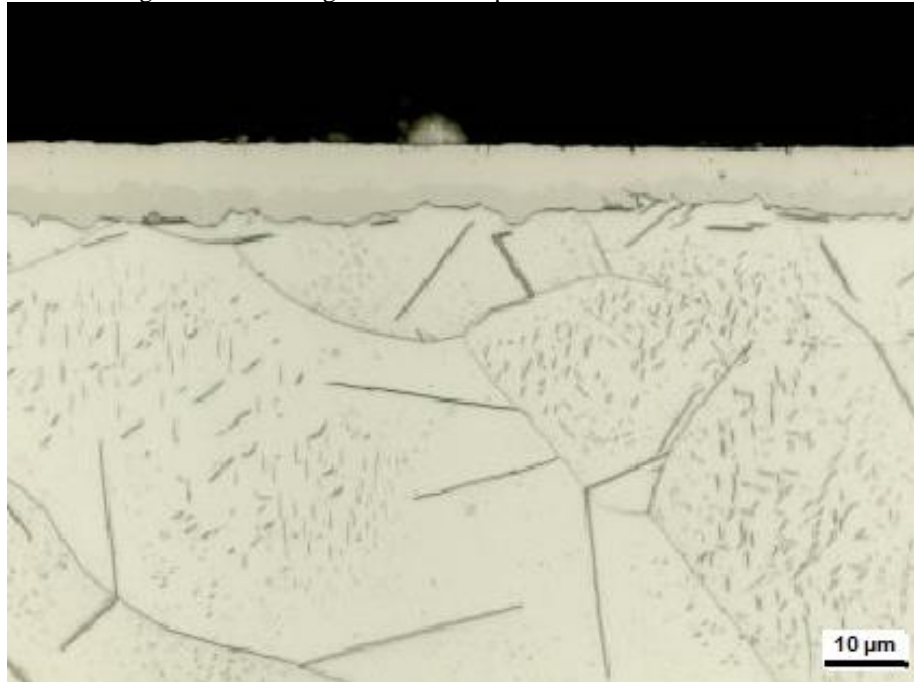
Fonte: autoria própria.

Figura 43 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-2H.



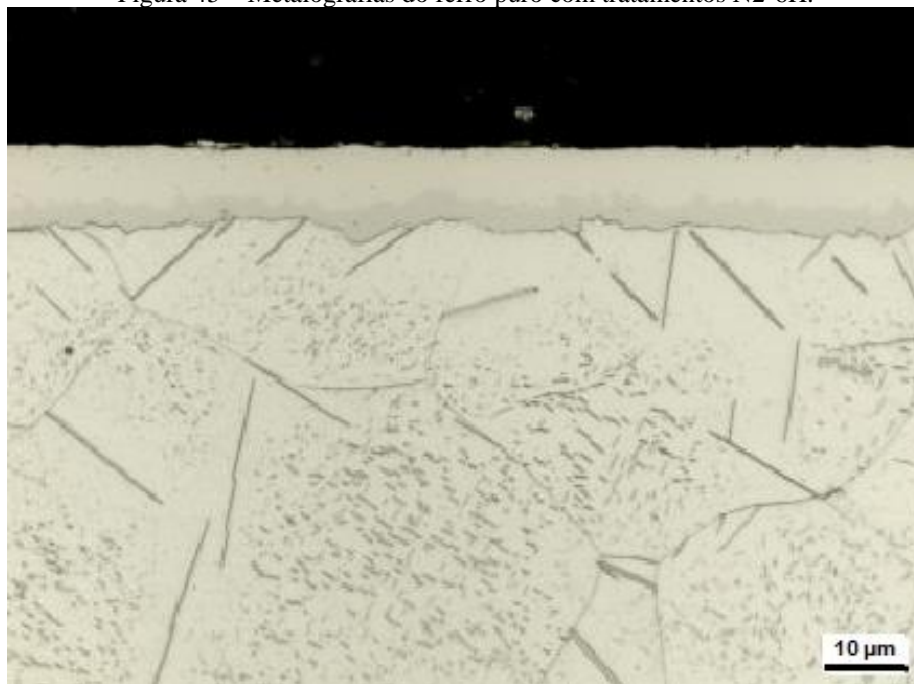
Fonte: autoria própria.

Figura 44 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-4H.



Fonte: autoria própria.

Figura 45 – Metalografias do ferro puro com tratamentos N2-6H.



Fonte: autoria própria.

Tabela 11 – Valores de espessuras de camada branca e poros das amostras de ferro analisadas por metalografia.

Tratamento	Camada Branca (μm)	Camada de Poros (μm)
N1-6H	5,31 ± 0,96	-
N2-2H	9,36 ± 0,92	-
N2-4H	8,00 ± 0,88	-
N2-6H	9,24 ± 0,81	-

5.4 MICRODUREZA - RESULTADOS

Os perfis de microdureza das amostras nitretadas estão mostradas nas Figuras 46 a 49. A profundidade de camada, obtida por perfil de dureza e de acordo com norma DIN 50190/3 usando dureza HV0,5 está mostrada nas Tabelas 12 a 15. Para uma melhor visualização da camada nitretada, em cada uma das figuras existe um ponto vermelho que representa a sua profundidade.

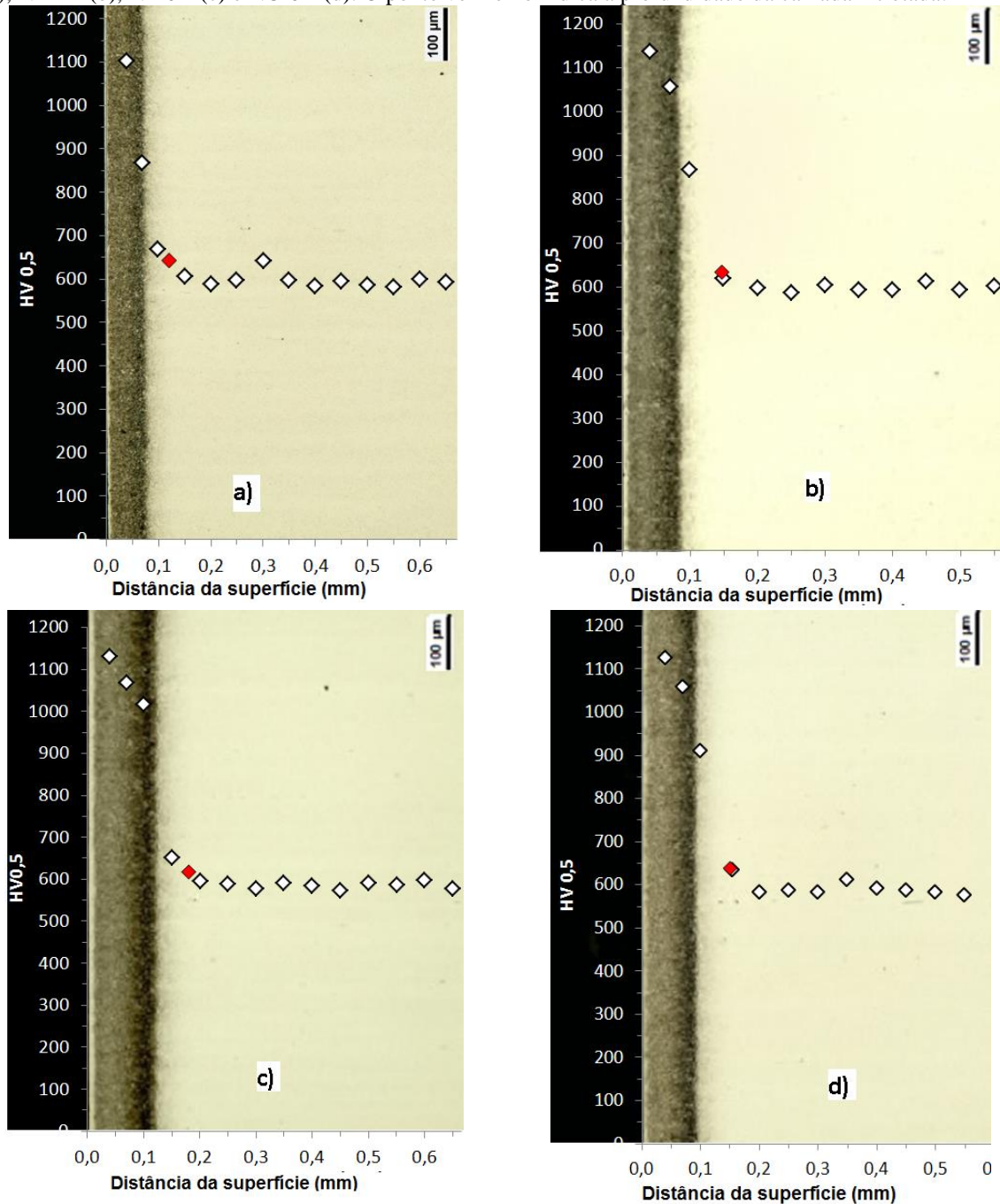
A dureza superficial alcançada, medida com HV0,05, após os tratamentos N2-2H, N2-4H, N2-6H e NC-6H também estão exibidos nas referidas tabelas. Estas tabelas também comparam os valores de dureza com a espessura de camada total e de camada branca.

Os valores de dureza superficial encontrados para os aços H13, 4140 e 1045 (Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente) decrescem com o tempo de tratamento. Isto confronta o que é esperado para o valor de dureza em função do aumento da camada branca, que é um aumento de dureza com quanto maior o tempo de tratamento. Uma explicação é a de que com a intensificação da formação de poros, a dureza da camada branca é comprometida e por isso o valor de dureza cai. Isso pode ser confirmado ao se comparar estes resultados com os de Skonieski *et al* (2013) e também os resultados para o aço H13 deste trabalho. Na nitretação a plasma desses autores, a camada de poros obtida foi muito pequena e assim, uma maior dureza superficial é alcançada à medida que a espessura aumenta. Se por um lado temos a queda de dureza com a formação de poros, por outro temos que o aumento da espessura de camada branca diminui a porção da camada de difusão que é afetada pela indentação e deveria fazer com que a dureza medida fosse maior nas amostras com camada branca maior.

A dureza da camada de difusão na região, na região mais próxima da superfície possível de se medir, se mantém constante, dentro de um pequeno desvio, para todas as amostras sob N2 e NC. Isto é devido ao fato de que nestes tratamentos o enriquecimento de nitrogênio é igual até mesmo com a adição de CO₂ na atmosfera do forno.

Mesmo com a formação de uma camada branca com mais de 5µm, como mostrado anteriormente, a camada nitretada no aço ferramenta SAE H13 (Figura 46 e Tabela 12) aumenta em função do tempo, ao contrário do que se espera que é um estacionamento do aumento de espessura de camada. Isto ocorre, pois a camada branca, como já dito, funciona como uma barreira para o processo difusional. Se analisarmos os tratamentos N2, vemos que a taxa de aumento de camada branca foi de 60 µm/h até as duas primeiras horas de tratamento e 15 µm/h entre os tratamentos de 2 e 4 h e entre os tratamentos 4 e 6 h. Em média, a taxa para 6 h de tratamento foi de 30 µm/h. Já, no tratamento NC-6H a taxa de aumento de camada média foi de 26,7 µm/h.

Figura 46 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE H13 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada.



Fonte: autoria própria.

Tabela 12 – Dureza superficial das amostras de SAE H13.

Amostra	Dureza Média Superficial (HV _{0,05})/Desvio Padrão	Espessura da Camada Nitretada Total (μm)	Espessura da Camada Branca (μm)
N2-2H	1260 ± 31	120	5,16 ± 1,32
N2-4H	1142 ± 40	150	6,57 ± 1,02
N2-6H	1143 ± 32	180	8,53 ± 1,63
NC-6H	952 ± 37	160	5,94 ± 1,05

A região da camada de difusão do aço H13 nitretado tem, sob revelação metalográfica, um aspecto mais escuro do que o núcleo do material devido aos nitretos e carbonetos

precipitados. Entretanto não é possível determinar visualmente a espessura da camada nitretada total porque o limite onde não há mais a formação de nitretos e carbonetos não é bem estabelecida e por isso vêm a necessidade de utilizar o perfil de dureza para determinar a camada nitretada.

A dureza superficial, medida perpendicularmente à superfície, alcançou valores esperados para este tratamento com este material (BOTH *et al*, 2010; ROMERO *et al*, 2013). A dureza alcançada foi 1260 HV para o tratamento H2-2H e de 1143 HV para o tratamento N2-6H. Na nitrocarbonetação, foi encontrada uma dureza mais baixa, 952 HV. Segundo Skonieski *et al* (2013), a nitrocarbonetação tende a formar uma monocamada apenas com nitretos ϵ e com isso seria esperado uma dureza maior do que na nitretação.

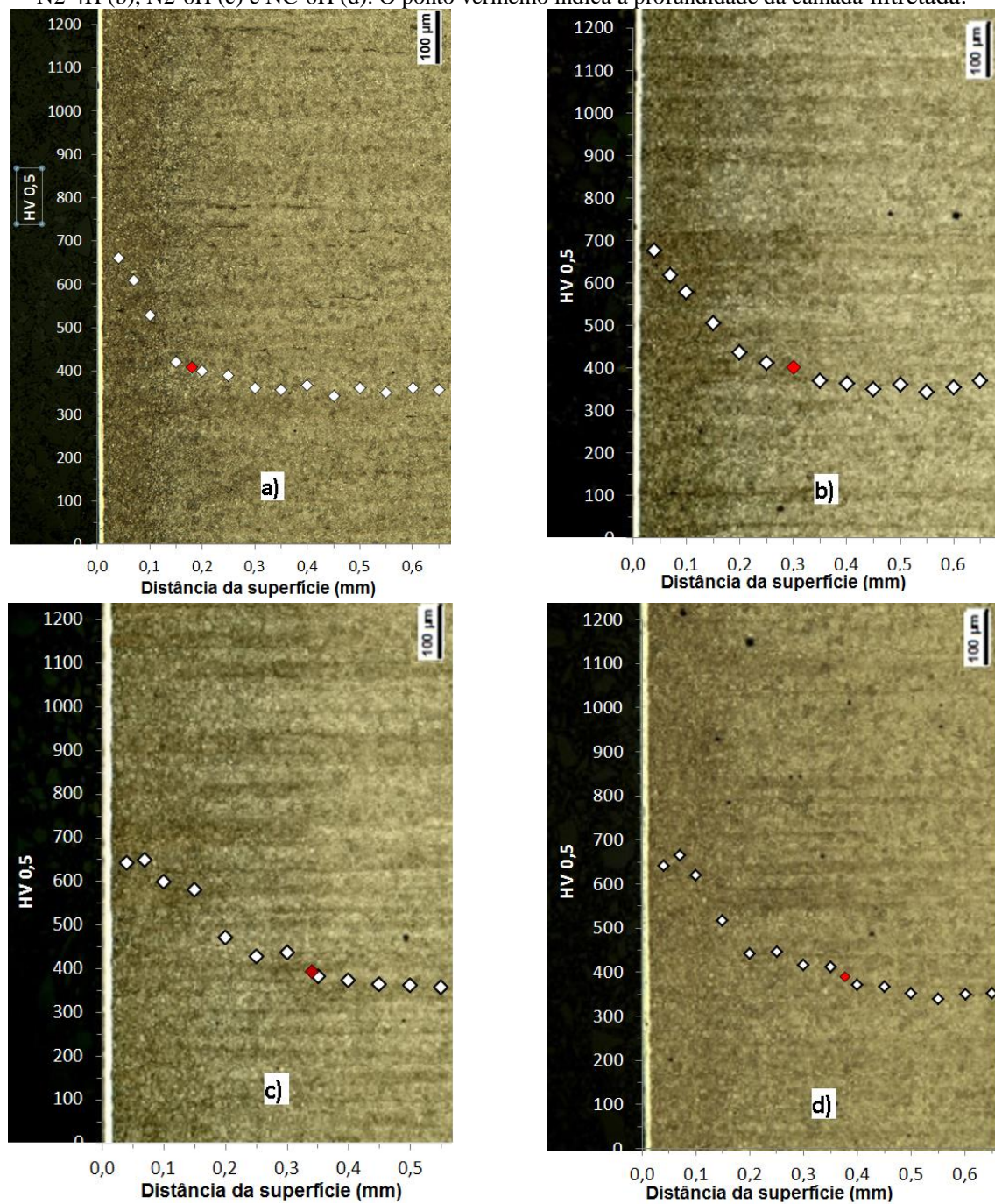
O aço baixa liga SAE 4140 (Figura 47 e Tabela 13) apresenta espessuras de camada maiores que o aço H13 pela ausência de uma quantidade tão grande de cromo e outros elementos de liga. Assim, a taxa de difusão de nitrogênio é maior e a taxa de nucleação de precipitados é menor neste aço do que no H13. A taxa de crescimento de camada no tratamento N2 nas duas primeiras horas foi de 90 $\mu\text{m}/\text{h}$. De 2 h de tratamento para 4 h a taxa de crescimento foi de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ e de 4 para 6 h foi de 20 $\mu\text{m}/\text{h}$.

A dureza da camada de difusão do aço SAE 4140 alcançou cerca de 700 HV na região mais próxima da superfície tanto nas amostras nitretada como na nitrocarbonetada. Fica evidenciado que a dureza da camada nitretada não aumenta com o tempo de tratamento. O que é afetado pelo tempo é a profundidade de camada que alcançou 380 μm na amostra nitrocarbonetada e 340 μm na amostra nitretada com N2-6H

Tabela 13 – Dureza superficial das amostras de SAE 4140.

Amostra	Dureza Média Superficial (HV0,05)/Desvio Padrão	Espessura da Camada Nitretada Total (μm)	Espessura da Camada Branca
N2-2H	728 \pm 34	180	8,95 \pm 0,57
N2-4H	639 \pm 27	300	12,74 \pm 1,08
N2-6H	567 \pm 26	340	16,14 \pm 1,09
NC-6H	533 \pm 38	380	12,74 \pm 1,07

Figura 47 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE 4140 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada.



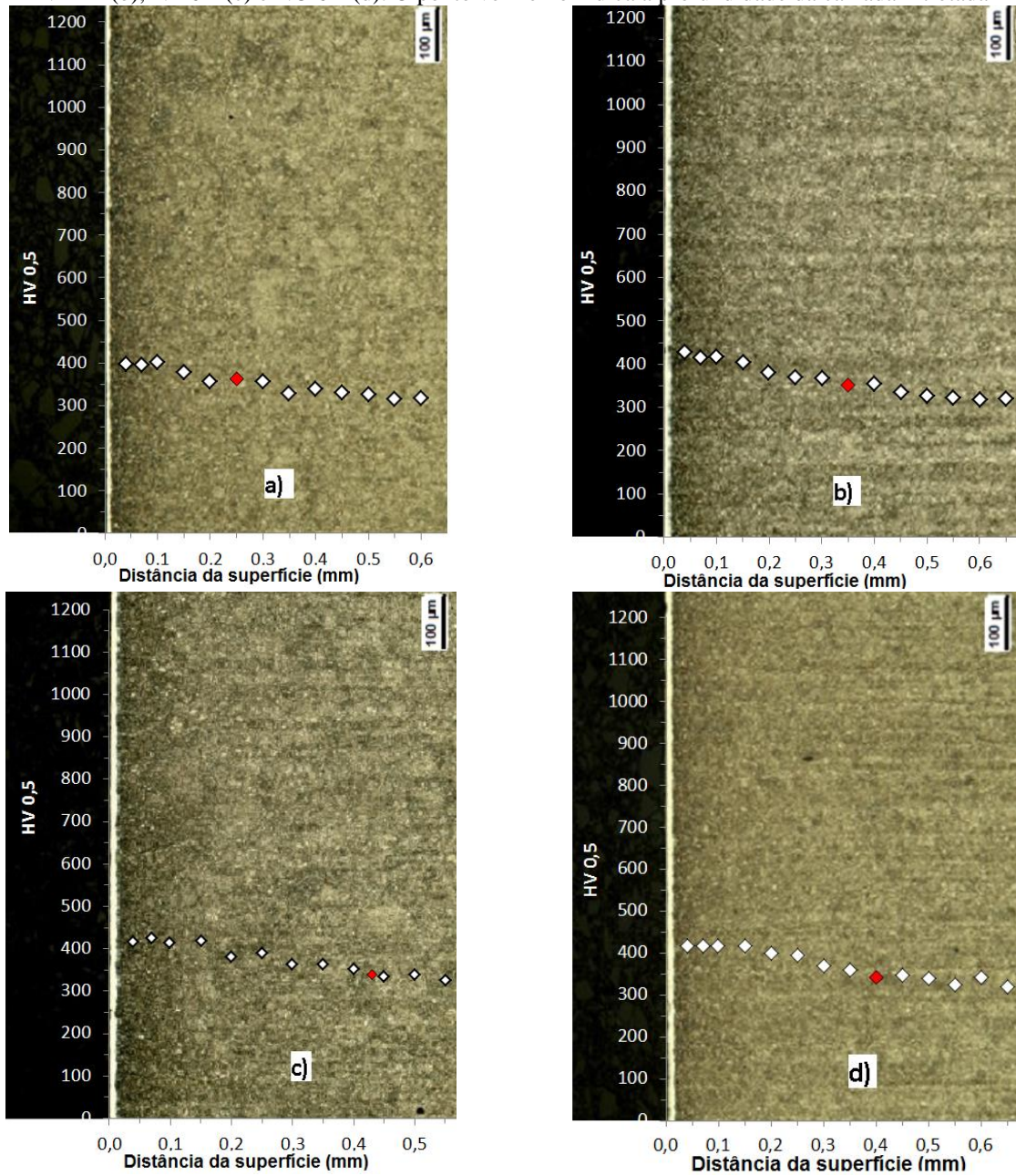
Fonte: autoria própria.

No aço médio carbono SAE 1045 (Figura 48 e Tabela 14), a taxa de crescimento de camada no tratamento N2 nas duas primeiras horas foi de 95 $\mu\text{m}/\text{h}$. Já, nas duas horas de tratamento posteriores a taxa de crescimento foi de 60 $\mu\text{m}/\text{h}$ e então de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ ao se chegar às seis horas de tratamento alcançando uma camada total de 430 μm com a nitretação. Com a nitrocarbonetação NC-6H a camada nitretada total chegou a 370 μm .

A dureza medida na camada de difusão do aço SAE 1045 alcançou valores mais baixos que os encontrados nos aços SAE H13 e SAE 4140, cerca de 400 HV. Entretanto,

apresentou camadas mais espessas, como se pode observar na Tabela 14, 430 μm para a amostra nitretada com N2-6H e 370 μm para a amostra nitrocarbonetada.

Figura 48 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras do aço SAE 1045 após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b), N2-6H (c) e NC-6H (d). O ponto vermelho indica a profundidade da camada nitretada



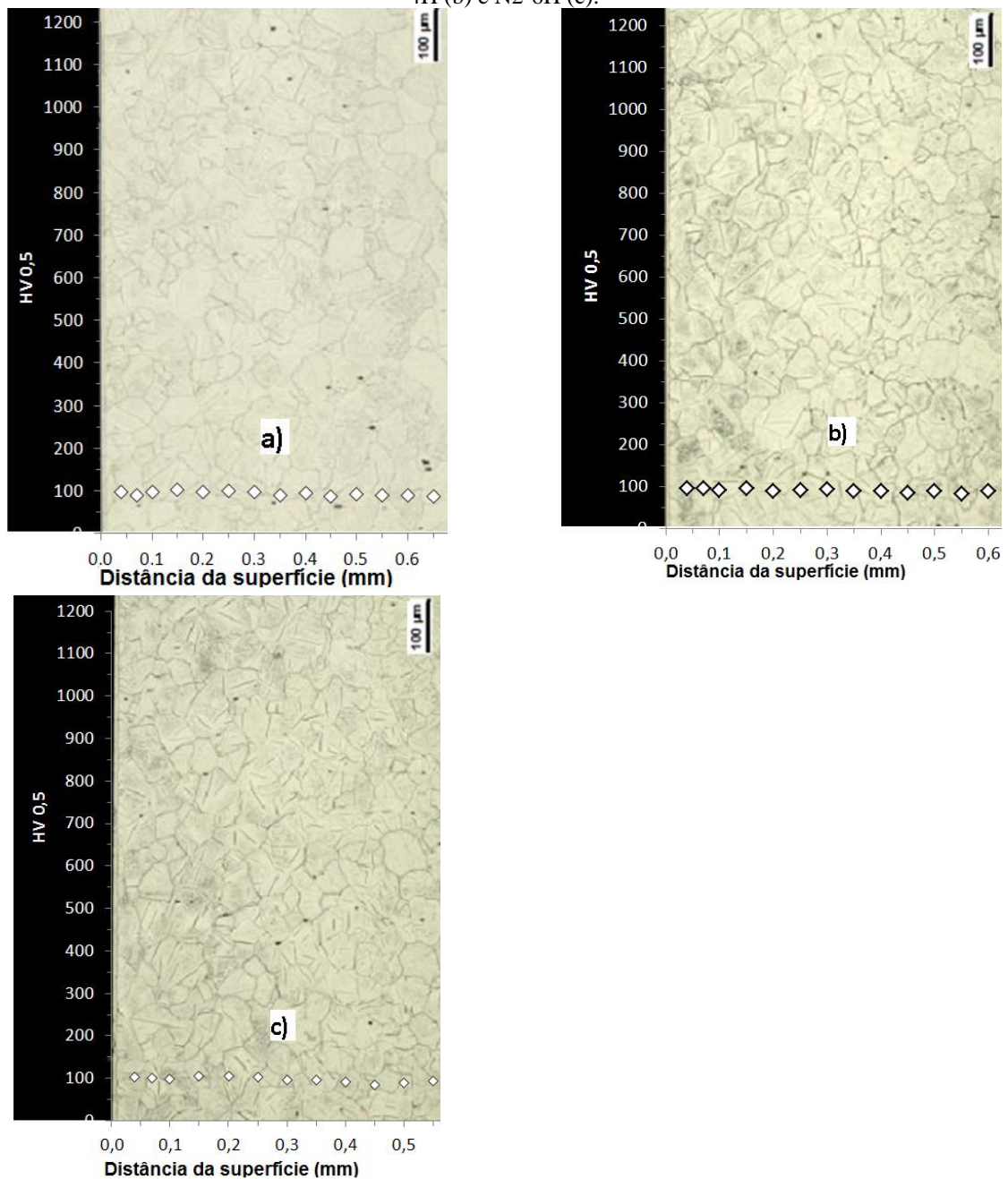
Fonte: autoria própria.

Tabela 14 – Dureza superficial das amostras de SAE 1045

Amostra	Dureza Média Superficial (HV0,05)/Desvio Padrão	Espessura da Camada Nitretada Total (μm)	Espessura da Camada Branca (μm)
N2-2H	727 ± 23	190	$7,30 \pm 0,94$
N2-4H	547 ± 14	410	$8,97 \pm 1,02$
N2-6H	613 ± 15	430	$13,00 \pm 1,54$
NC-6H	547 ± 22	370	$10,51 \pm 1,11$

Como o ferro puro (Figura 49 e Tabela 15) não possui outro elemento formador de nitretos além do próprio ferro, a quantidade de nitretos acaba sendo insuficiente para haver um endurecimento significativo da camada de difusão. Por essa razão não é possível deter-

Figura 49 – Análise metalográfica e perfil de dureza das amostras de ferro puro após tratamento N2-2H (a), N2-4H (b) e N2-6H (c).



Fonte: autoria própria.

minar a profundidade da camada nitretada total, pois a dureza da camada de difusão é muito semelhante à dureza do substrato da amostra.

A dureza superficial também mostrou valores mais baixos que os demais materiais, a despeito de ter formado uma camada branca sem poros. Uma das causas para a baixa dureza encontrada na superfície pode ser o não endurecimento da camada de difusão, e assim, a camada branca não teve suporte para resistir à indentação do ensaio de dureza.

Dentre as três amostras de ferro puro nitretadas, há uma diferença de 40 HV entre a amostra que alcançou a maior dureza para aquela que obteve a menor dureza.

Tabela 15 – Dureza superficial das amostras de ferro puro.

Amostra	Dureza Média Superficial (HV _{0,05})/Desvio Padrão	Espessura da Camada Nitretada Total (μm)	Espessura da Camada Branca
N2-2H	559 ± 14	-	9,36 ± 0,92
N2-4H	525 ± 10	-	8,00 ± 0,88
N2-6H	519 ± 12	-	9,24 ± 0,81

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas das análises de fases por DRX estão mostradas nas Figuras 50 a 53. Em cada figura vemos os espectros de todos os tratamentos de cada material. Uma amostra de cada um dos tratamentos realizados neste trabalho e também uma amostra sem nitretação foram analisadas. É importante notar que nas amostras não nitretadas os picos de difração que se revelam são provenientes do Ferro- α , referentes à fase martensítica, α' .

À medida que a camada branca se desenvolve, os picos referentes ao substrato (α') se tornam menos intensos e podem inclusive não aparecer no difratograma. Isto ocorre devido à absorção da radiação pelas porções mais superficiais do material e, portanto, os raios difratados pelas porções mais internas são amenizados.

Vemos na Figura 50 os difratogramas das nitretações e da nitrocarbonetação do aço SAE H13.

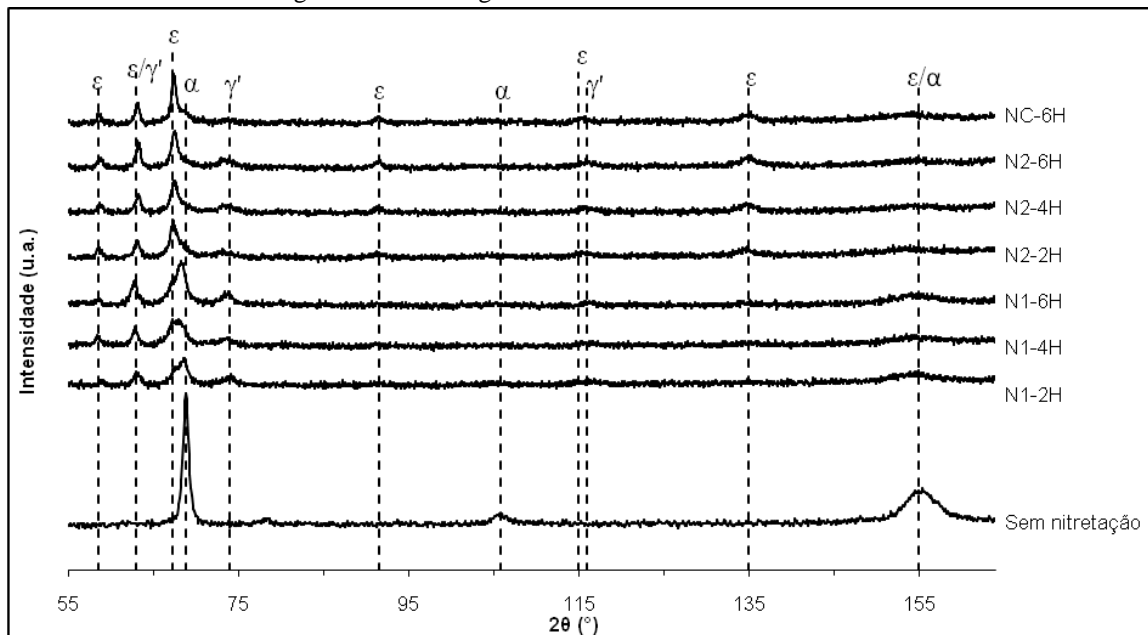
O potencial de nitrogênio do tratamento N1 ($k_N=0,6$) é suficiente para a formação do nitreto γ' na camada branca do H13, já nas primeiras 2 horas de tratamento como mostra a Figura 50 para N1-2H. É possível observar também neste tratamento que os picos referentes à fase ϵ são sutis, indicando uma provável formação de uma fina camada do nitreto ou sua nucleação. Não é observado um comportamento crescente da fase ϵ com o tempo de tratamento usando potencial de nitrogênio 0,6. A fase γ' mostra picos cada vez maiores com o

aumento do tempo de tratamento, como podemos ver nos espectros dos tratamentos N1-4H e N1-6H. Ainda nestes três tratamentos, os picos da fase α são presentes, indicando uma camada branca menor que a profundidade de penetração dos raios-x.

Com um maior potencial de nitretação, como nos tratamentos N2 ($K_N = 2,0$), estão presentes majoritariamente os picos da fase ϵ . A fase γ' ainda é detectada, ainda que sutilmente e a fase α não é mais detectada.

No tratamento de nitrocarbonetação a única fase detectada é a fase ϵ . Como sugerido por Krauss (2005), o processo de nitrocarbonetação comumente resulta em uma única fase, o carbonitreto ϵ . Outros autores também reportam resultados semelhantes ao deste trabalho (SKONIESKI *et al*, 2013; LEE, 2004; CHEN *et al*, 2003; TSUJIKAWA *et al*, 2005). Como mostrado anteriormente, a camada branca na nitrocarbonetação é menor que aquela produzida no tratamento N2-6H e se houvesse a formação de uma camada multifásica, ambas as fases seriam detectadas. Com isso, é confirmada a tendência da nitrocarbonetação de formar uma camada branca monofásica no aço H13.

Figura 50 – Difratogramas de raio-x das amostras de SAE H13.



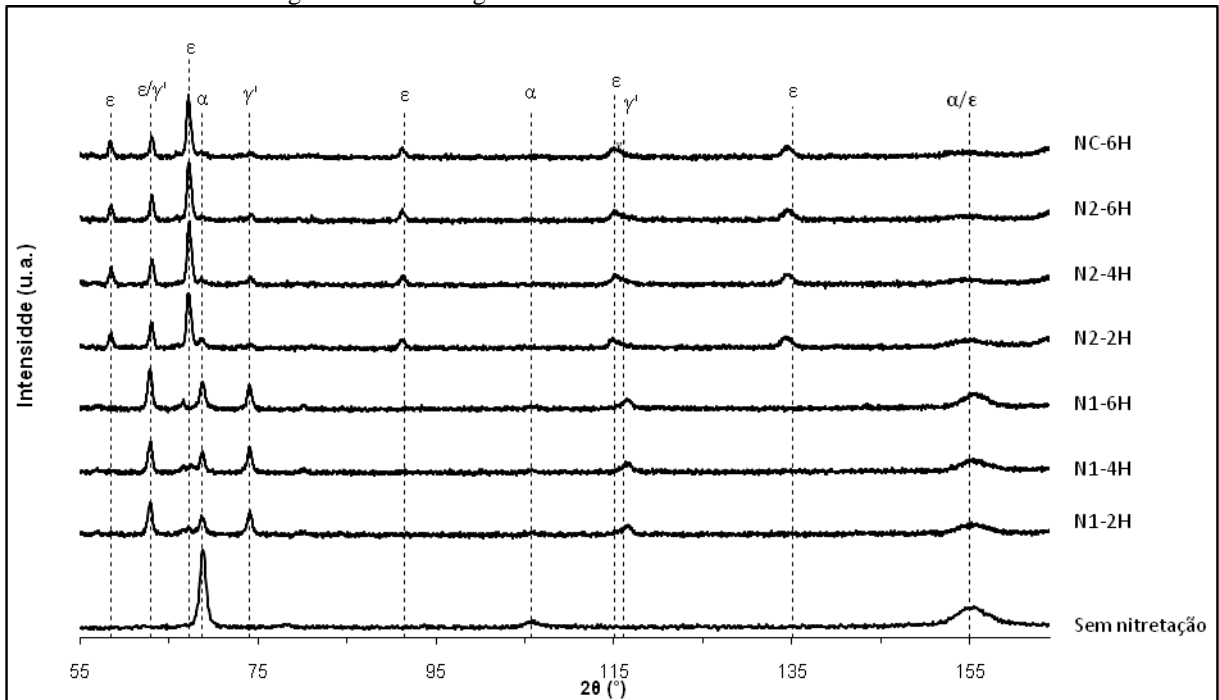
Fonte: autoria própria.

No aço SAE 4140 (Figura 51) pode-se observar nos espectros dos tratamentos N1-2H, N1-4H e N1-6H a presença das fases α e γ' , indicando a formação de camada branca nestes tratamentos. Os picos referentes à fase γ' aumentam com o tempo de tratamento devido ao aumento de espessura da camada de nitretos γ' . Há indícios de formação de ϵ podendo indicar a nucleação deste nitreto sobre a camada de γ' mesmo com potencial de nitrogênio de 0,6.

É interessante notar que os picos de α nas amostras nitretadas se encontram levemente deslocados para a região de menor ângulo 2θ com relação à amostra sem nitretação. Isto indica um parâmetro de rede, referente ao ângulo $\psi=0^\circ$ medido, menor do que aquele medido na amostra não-nitretada, segundo a Lei de Bragg. A diminuição do parâmetro de rede é proveniente da compactação causada pela formação de nitretos e que geram um aumento de tensão residual na camada nitretada. Esse aumento no nível de tensões residuais na superfície de um componente mecânico melhora a sua vida em fadiga (GENEL *et al*, 2000).

Com os tratamentos em condição N2, a intensidade de γ' fica cada vez menor com o tempo de tratamento, ficando muito sutis. Temos que nos tratamentos N2-2H, N2-4H e N3-6H há um indício de que é formada uma camada branca multifásica. A fase α não é detectada nestas medições.

Figura 51 – Difratogramas de raio-x das amostras de SAE 4140.



Fonte: autoria própria.

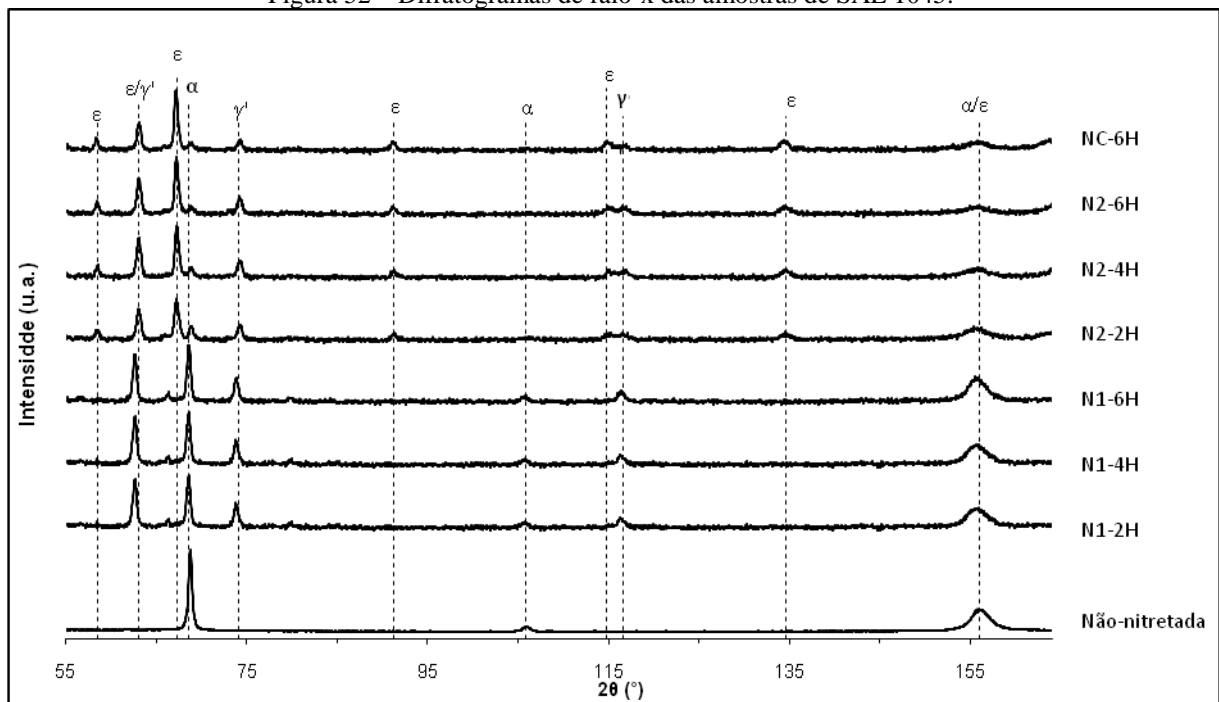
O difratograma referente ao tratamento NC-6H na amostra de SAE 4140 indicou majoritariamente a presença da fase ϵ e em menor intensidade, o que parece ser a formação a fase γ' no ângulo de 74° (ângulo característico do pico de maior intensidade da fase γ'). Os picos referentes à fase α praticamente inexistem devido à espessura da camada branca. Não são observadas novas fases no difratograma, como por exemplo, Fe_3C , devido à adição do potencial de carbono empregado neste trabalho. O aumento do percentual de carbono na matriz do ferro geralmente produz um aumento do teor de cementita e da precipitação de

carbonetos. Como observado, o processo de nitrocarbonetação neste trabalho não eliminou a presença da fase γ' .

A nitretação do aço SAE 1045 (Figura 52) mostrou a formação da camada branca claramente monofásica nos tratamentos N1 formada por nitreto γ' . Isto indica que o potencial de nitrogênio empregado neste aço não é suficiente para nuclear a nitretos ϵ . A intensidade do substrato, fase α , ainda é relativamente alta com estes tratamentos, o que condiz com a fina camada branca revelada na metalografia da Figura 37a.

O tratamento deste aço com as nitretações N2-2H, N2-4H e N2-6H também mostra difratogramas com presença das fases ϵ e γ' . Isto mostra que a camada branca formada é bifásica. No tratamento NC-6H também é observada a formação de uma camada bifásica, porém com o pico da fase γ' tendo menor intensidade que nos difratogramas dos tratamentos N2.

Figura 52 – Difratogramas de raio-x das amostras de SAE 1045.



Fonte: autoria própria.

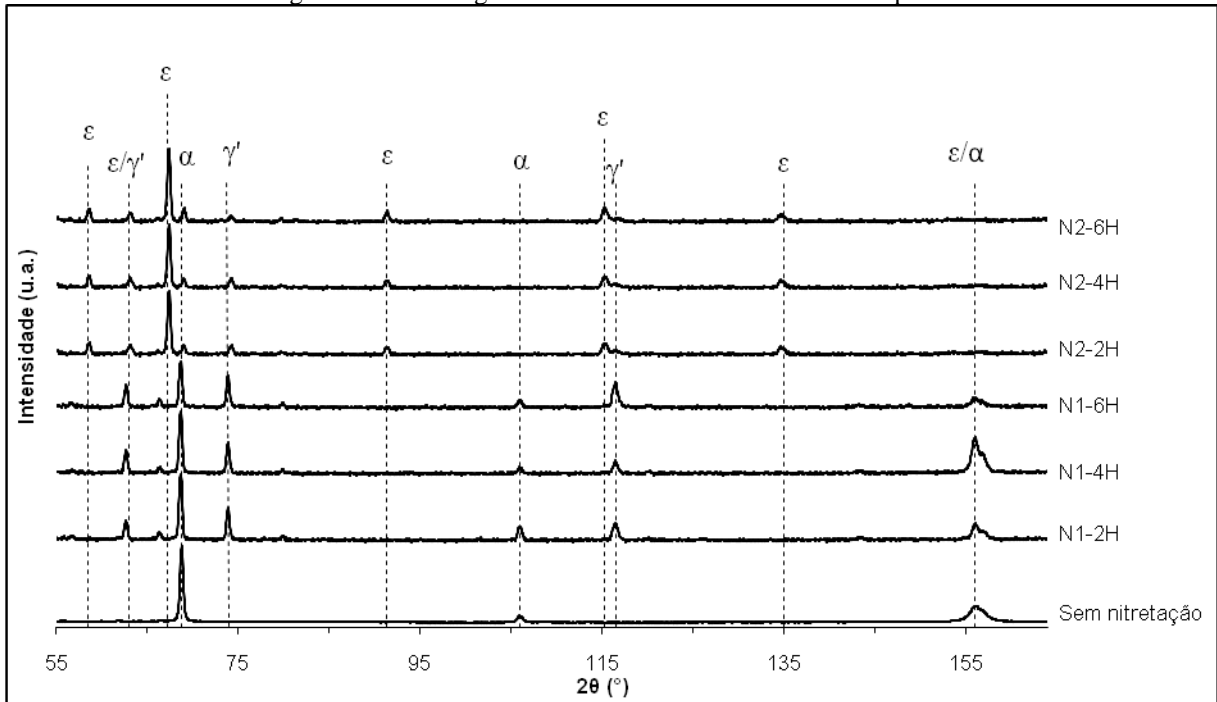
Um comportamento muito semelhante é encontrado nos difratogramas do ferro puro (Figura 53). Há a formação de nitretos γ' com os tratamentos N1 e há a detecção da fase α , indicando uma camada branca não muito espessa e monofásica.

Nos difratogramas deste material com tratamentos N2-2H, N2-4H, N2-6H e NC-6H é observada também uma camada branca bifásica, com a fase α não sendo detectada.

Ao observarmos os difratogramas do aço SAE H13, na Figura 50, com os demais materiais, vemos um grande ruído no sinal dos difratogramas e um aumento da largura dos

picos a metade da altura (FWHM). O ruído é característico de um pequeno aumento da desordem, formação de finos nitretos e defeitos na rede cristalina devido à incorporação do nitrogênio (CULLITY, 1956). Já o aumento do FWHM pode ser proveniente de deformações não uniformes na estrutura cristalina, que ao contrário das deformações uniformes provenientes da laminação, por exemplo, não causam o deslocamento do pico.

Figura 53 – Difratomogramas de raio-x das amostras de ferro puro.



Fonte: autoria própria.

5.6 ANÁLISES QUÍMICAS

As amostras foram sujeitas a análise de composição química através de GDOS. As análises serviram para se obter o perfil de nitrogênio e carbono adicionado às amostras bem como os elementos de liga inerentes às respectivas classes de aços estudadas aqui.

É de interesse conhecer como o material se comporta no tratamento de nitretação quanto à variação das concentrações dos elementos de liga ao longo da profundidade da amostra. Os elementos de liga formadores de nitretos são em grande parte responsáveis pelo aumento de dureza conferido pela nitretação. Uma vez que a fonte destes elementos é o próprio material, a perda destes elementos para a atmosfera do forno pode influenciar negativamente no resultado do tratamento.

5.6.1 Perfil de Nitrogênio e Carbono

Com a imposição da atividade de nitrogênio e carbono, foi observado como é induzida a difusão de átomos de nitrogênio e carbono (na nitrocarbonetação) em direção ao núcleo da amostra. As Figuras 54, 56, 58 e 60 reúnem os perfis de nitrogênio e as Figuras 55, 57 e 59 apresentam os perfis de carbono para os materiais H13, 4140 e 1045, respectivamente, comparando-se os resultados de todos os diferentes tratamentos. A profundidade da análise, 50 μm , não é suficiente para examinar toda a extensão da camada nitretada, mas sim, pode-se observar toda a camada branca e boa parte da camada de difusão.

A partir das curvas mostradas nestas figuras, se observa que os diferentes tratamentos mostram certa conformidade nos perfis de nitrogênio. Fica evidente, em todos os quatro materiais, o aumento do teor de nitrogênio com o tempo de tratamento bem como o potencial de nitretação, k_N , da atmosfera nitretante.

Como já afirmado, a fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ cresce sobre a fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, e, de acordo com suas fórmulas químicas, é possível encontrar limites entre estas duas fases e o substrato do material no diagrama fornecido por GDOS. Por isso, nas figuras que representam o perfil de nitrogênio existem duas linhas horizontais intermitentes, uma superior e outra inferior. A linha intermitente inferior nas figuras abaixo indica em que profundidade está a interface entre da fase γ' e a camada de difusão. Estes dados também podem fornecer a espessura aproximada da camada branca. A linha intermitente superior também indica uma interface, agora entre as fases de nitretos γ' e ε .

A partir destes limites teóricos é possível inferir a espessura da camada branca e, dentro desta camada a espessura de cada uma das fases que a compõem tomando por base os pontos onde as curvas de concentração de nitrogênio encontram os limites teóricos. Além disso, pode-se determinar proporção de cada uma das fases, ε e γ' , na camada branca.

Ao passo que o teor de nitrogênio em certa posição abaixo da superfície da amostra depende da concentração atômica de nitrogênio nesta superfície, e conseqüentemente da atividade de nitrogênio, o tempo para alcançar a mesma concentração num mesmo ponto abaixo da superfície, sob dois potenciais de nitrogênio diferentes é esperado que seja menor naquele tratamento que tenha potencial mais alto. Comparando os tratamentos de nitretação pode-se observar que o potencial de nitrogênio $k_N = 2,0$ reduz significativamente o tempo requerido para alcançar um mesmo tamanho de camada. Neste trabalho não se tentou reproduzir duas camadas de tamanhos semelhantes com potenciais de nitrogênio diferentes, mas ao observar os tratamentos N1-6H e N2-2H vemos que o segundo tratamento produziu

uma camada branca 116% maior no aço H13, 66% maior no aço SAE 4140, 46% no aço 4140 e 13% no ferro puro mesmo com tempo três vezes menor.

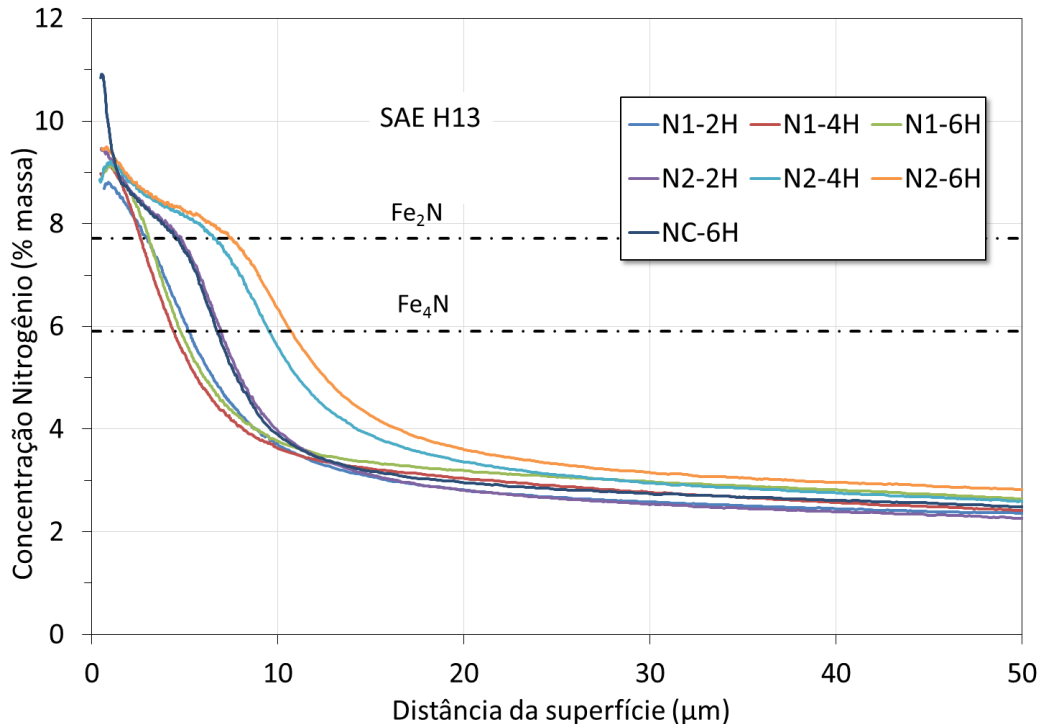
O perfil de carbono nas amostras tratadas revela uma clara descarbonetação da superfície das amostras nitretadas e um enriquecimento de carbono na amostra nitrocarbonetadas. O efeito da descarbonetação na nitretação é observado tanto na nitretação gasosa como na nitretação a plasma, mas menos proeminente na primeira (SUN; BELL, 1991). É observado também, um vale da concentração deste elemento seguido por um pico de concentração em todos os materiais e nas duas condições de nitretação. Segundo Tier *et al* (2001 *apud* KWIETNIEWSKI *et al* 2004)¹, existe o efeito de desestabilização dos carbonetos formados pelos elementos de liga do aço, em especial o carboneto de cromo, durante a nitretação. Os elementos de liga, que antes formavam carbonetos, formam novos compostos com o nitrogênio, nitretos, deixando o carbono livre para se difundir em duas direções dentro da peça: em direção à sua superfície e em direção ao seu núcleo. O carbono que difunde para o núcleo, região livre de tensões residuais, devido à formação de novos nitretos (SUN e BELL, 1991), forma uma zona rica em carbono abaixo da camada nitretada que apresenta um teor maior (cerca de 0,7% em massa nos aços H13, 4140 e 1045) que aquele anterior ao tratamento como indicado na Tabela 6.

O aço H13, como mostra a Figura 54, apresenta um teor de nitrogênio de cerca de 3% abaixo da camada branca independente do tratamento executado, variando para cerca de 3,5% para os tratamentos com maior potencial de nitretação e para cerca de 2,5% para os tratamentos com menor potencial. Isto é uma indicação de que o aço H13, devido aos seus elementos de liga formadores de nitretos, principalmente o cromo, formou precipitados como CrN e FeN.

Ainda com base na Figura 54, as podemos ver que o tratamento com potencial de nitrogênio de 0,6 (amostras N1-2H, N1-4H e N1-6H) produziu camada branca bastante fina, cerca de 4 a 5 μm , de acordo com o ponto em que se cruzam as curvas de concentração de nitrogênio com a linha que delimita as concentrações teóricas das fases ϵ e γ' . Estes tratamentos não mostraram grande diferença no perfil de nitrogênio com a variação do tempo. Nelas, a camada branca pode ser dita bifásica, pois 62% dela são compostos pela fase ϵ e 48% pela fase γ' .

¹ M. Tier, A.V. dos Santos, C.A. Kuhnen, T.R. Strohaecker and J.C. Krause. A study about grain boundary precipitation after plasma nitriding of steel. Proceedings from SMT 15, Indianapolis, USA, (2001), 201.*apud* Kwietniewski *et al*.

Figura 54 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE H13.



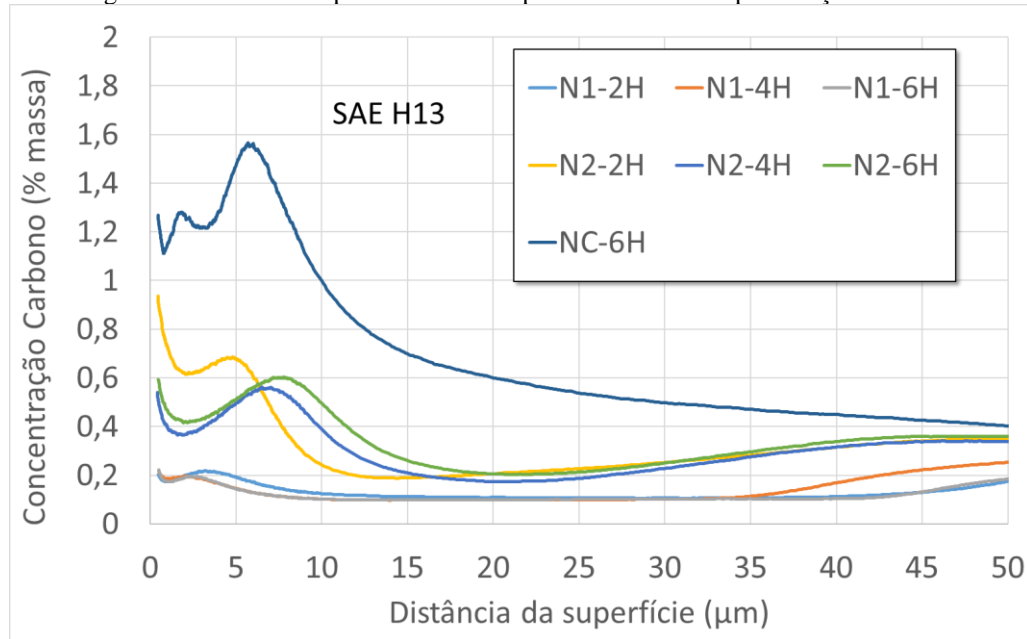
Fonte: autoria própria.

Já para o potencial de nitrogênio de 2,0 (amostras N2-2H, N2-4H e N2-6H), o perfil deste elemento mostra uma grande sensibilidade com relação ao tempo de tratamento. Pode ser vista a típica dupla inclinação do perfil de nitrogênio, uma primeira na camada branca e uma segunda com maior inclinação na transição com a zona de difusão. A camada branca medida por GDOES foi de 6,9, 9,5 e 10,7 μm nestas respectivas amostras. A camada branca destas amostras é claramente bifásica, sendo que é formada por 81% de fase ϵ e 16% de fase γ' nestas três amostras. Isto mostra que neste material, com $K_N=2,0$, ambas as fases se desenvolvem durante o tratamento.

A Figura 55 mostra o perfil de carbono para cada amostra do aço H13. Pode ser visto um pequeno pico de carbono para as nitretações com potencial de nitrogênio $K_N=0,6$ (N1-2H, N1-4H e N1-6H) a aproximadamente 2,5 μm indicando uma concentração de 0,2% em massa. Após esse pico, as três amostras apresentam um vale de 30 μm com concentração de carbono de 0,1% em massa.

Nos tratamentos com $K_N=2,0$ (N2-2H, N2-4H e N2-6H), os picos de carbono são maiores, variando de 0,6% a 0,7% em massa e com uma profundidade maior, na profundidade de 8 μm . Observando os dados que mostram a redistribuição de carbono na superfície das amostras, podemos deduzir que a camada branca atua como barreira também para a difusão do carbono, uma vez que as amostras tratadas com K_N menor apresentaram menor camada branca e maior descarbonetação.

Figura 55 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE H13.



Fonte: autoria própria.

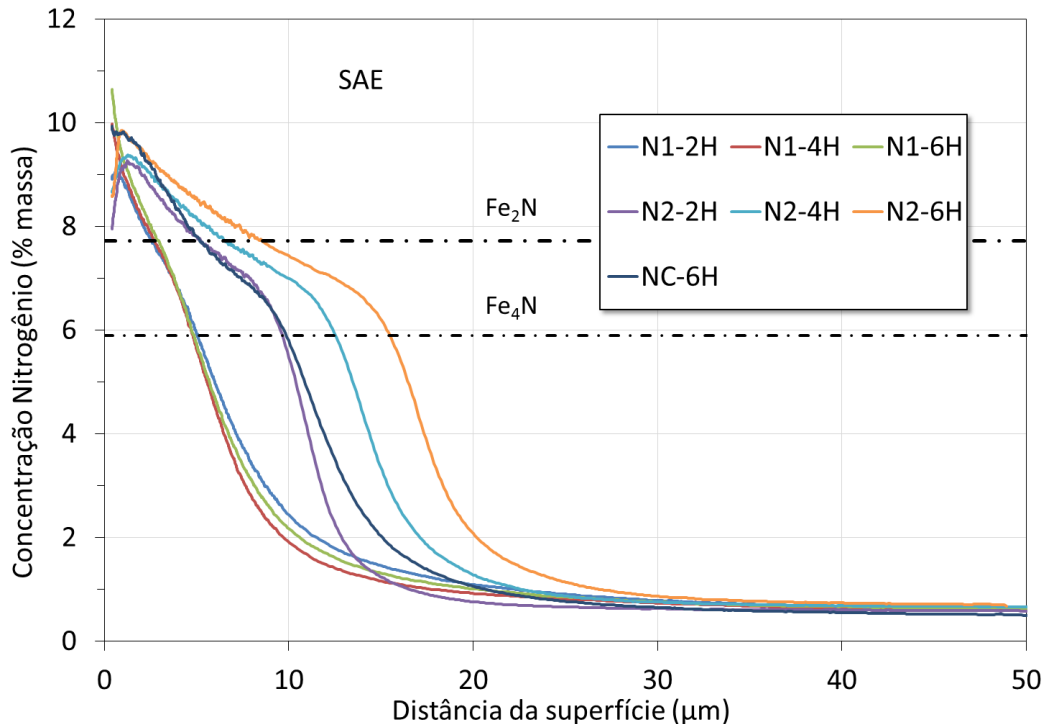
O tratamento de nitrocarbonetação da amostra de H13 apresenta dois picos de carbono, um dentro da camada branca (1,3% em massa) e outro na interface com a zona de difusão (1,6% em massa). Após o pico, ainda na camada de difusão o teor de carbono decresce até convergir com o teor de carbono do substrato (0,41% em massa), que coincidentemente está dentro da faixa de profundidade medida (50 µm).

Estudos realizados por Zlatanovic e Münz (1990) revelam que a difusão do nitrogênio em aços ferramenta induz a transformação de carbeto complexo em nitreto substitucionais com os elementos de liga. Isto pode explicar o que é visto na Figura 55, onde há um teor de carbono maior na camada branca (porção da curva à esquerda do pico de concentração) do que na zona de difusão próximo à camada branca e também o surgimento de um segundo pico de concentração de carbono.

O aço SAE 4140, na Figura 56, apresenta uma resposta crescente em termos de camada nitretada com o aumento do tempo bem como com o aumento de potencial de nitretação.

Os tratamentos com $K_N=0,6$ (amostras N1-2H, N1-4H e N1-6H) produziram perfis de nitrogênio que indicam a formação de camada branca bifásica muito estreita, cerca de 5µm. Dentre estas três amostras, pode-se observar pouca diferença entre os perfis de nitrogênio e formação de camada branca com a variação do tempo. Considerando a formação da fase ϵ de cerca de 3 µm, pode-se afirmar que a camada branca formada nestas amostras foi de 60% de fase ϵ .

Figura 56 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE 4140.



Fonte: autoria própria.

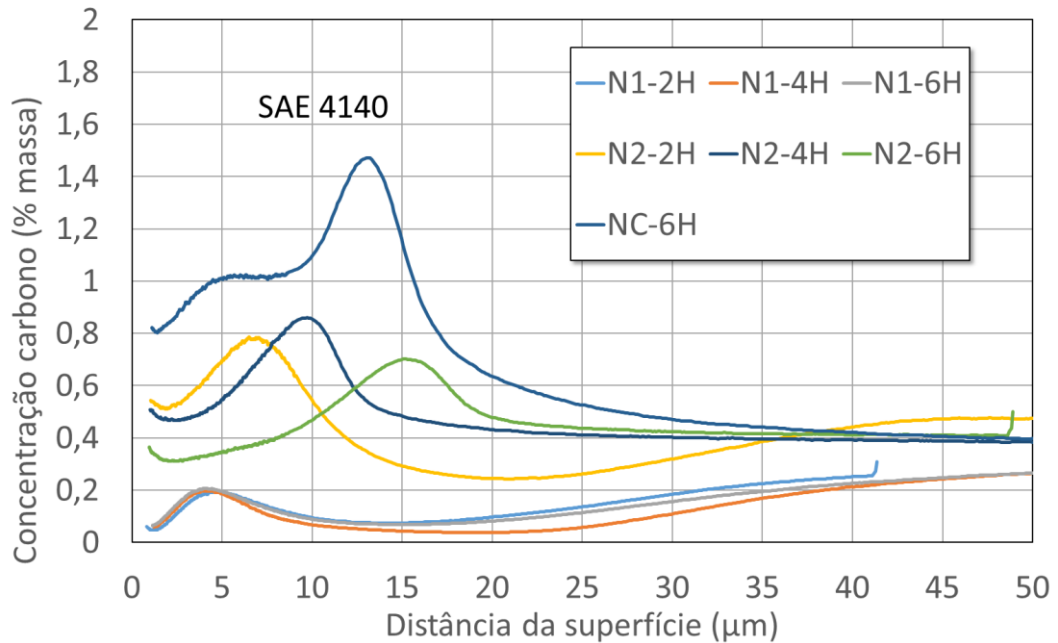
Ao se aumentar o potencial de nitrogênio para 2,0 (amostras N2-2H, N2-4H e N2-6H) observa-se uma dependência do tempo para a difusão do nitrogênio. As curvas dos perfis de nitrogênio apresentam agora duas inclinações bem pronunciadas, tal como ocorre na nitrocarbonetação. Considerando a concentração de nitrogênio abaixo daquela que satisfaz a relação química Fe_4N , é possível mensurar a camada branca com valores de 9,6, 12,5, 15,4 e 9,8 μm para as amostras N2-2H, N2-4H, N2-6H e NC-6H, respectivamente. Tomando por base o tamanho da camada da fase ϵ de 5,2, 6,6, 11,4 e 7,0 μm , conclui-se que nas duas primeiras amostras, a camada branca é formada por 53% de fase ϵ , na amostra N2-6H, 74% de fase ϵ e na amostra NC-6H, 71% de fase ϵ . Isto indica que na nitretação com $K_N=2,0$, a fase γ' se desenvolve até certo momento, tendo seu tamanho limitado a 5,9 μm , enquanto que a fase ϵ continua crescendo.

Na porção da camada de difusão analisada há uma quantidade de nitrogênio de cerca de 1% em massa independente do tratamento executado, que se estende até o limite da faixa de medição.

Com relação ao perfil de carbono medido, podemos ver que há a descarbonetação do aço 4140 durante as nitretações (Figura 57). Os tratamentos com $K_N=0,6$ produziram picos de concentração de carbono de 0,2% em massa a uma profundidade de 3,5 μm com três diferentes tempos de tratamento. Nestes tratamentos, após o pico há um vale de concentração deste elemento que decresce para 0,06% em massa na profundidade de 15 μm (dentro da

camada de difusão) e então cresce até convergir para o teor de carbono original do material. A profundidade de descarbonetação está além da faixa medida (50 μm).

Figura 57 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE 4140.



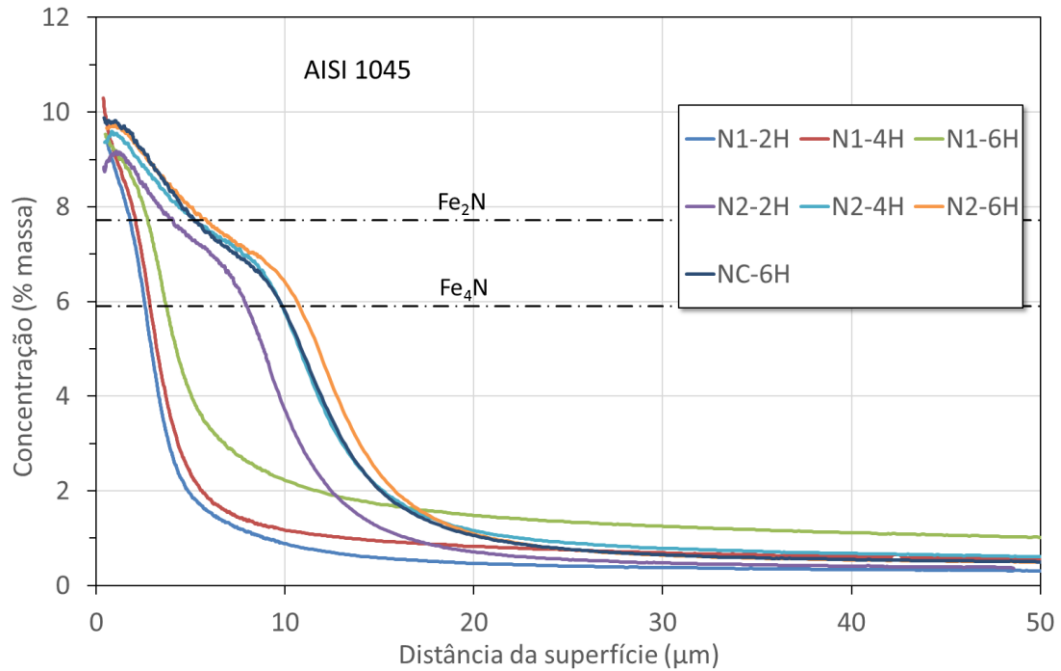
Fonte: autoria própria.

Nos tratamentos com potencial de nitretação mais elevado (2,0), a descarbonetação foi menor, como pode ser visto na Figura 57. Também há a presença de picos e vales de concentração de carbono com picos variando 0,55% para 0,85% em massa, dependendo do tempo de tratamento (2, 4 ou 6 horas)

As amostras de 1045 nitretadas com potencial de nitretação de 0,6 (Figura 58) apresentam uma camada branca, medida por GDOES, bifásica com cerca de 3 μm para os tempos de 2 e 4 horas e de 4 μm para a nitretação de 6 horas. Diferentemente dos dois aços anteriores, o tratamento com 6 horas mostrou maior difusão de nitrogênio do que nos tempos de 2 e 4 horas. A composição da camada branca analisada nestas três amostras é de cerca de 70% de fase ϵ e de 30 de fase γ' .

Ainda na Figura 58, a nitretação com potencial de nitrogênio de 2,0 revela a difusão deste elemento bem mais acentuada. A camada branca com este potencial com tempos de tratamento de 2, 4 e 6 horas tiveram espessura de 8, 10 e 11 μm , respectivamente.

Figura 58 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o aço SAE 1045.



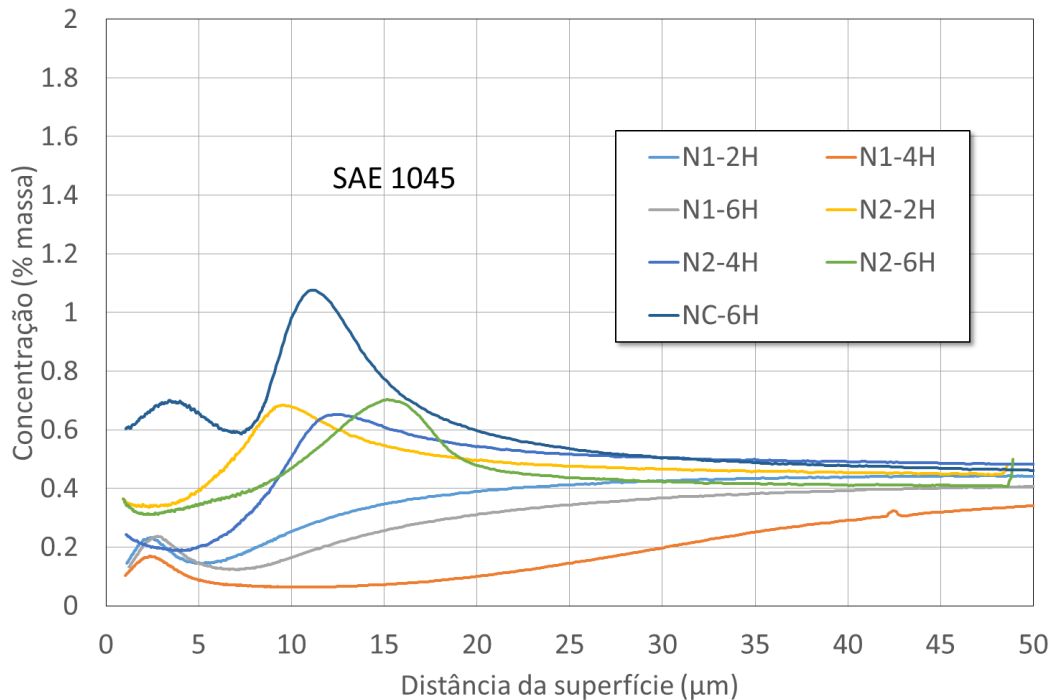
Fonte: autoria própria.

Abaixo da camada branca, o conteúdo de nitrogênio se estabiliza em torno de 0,4 a 1%. Isto indica que os elementos de liga nestes aços têm uma menor tendência de formação de nitretos que o Aço H13 e o 4140. Apesar disso, é esperada uma camada branca com uma dureza e uma tensão residual com valores consideráveis na superfície deste material ao ponto de promover uma melhora nas suas propriedades tribológicas em comparação ao mesmo material sem nitretação.

O perfil de carbono (Figura 59) mostra uma pequena região descarbonetada com cerca de 30 μm nas amostras tratadas com $K_N=0,6$ e tempos de 2 e 6 horas. As três amostras N1-2H, N1-4H e N1-6H mostram um pico de concentração de carbono na profundidade de 3 μm com indicando teor deste elemento de 0,20, 0,15 e 0,20% para as amostras tratadas com tempos de 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

As amostras que passaram por tratamento com $K_N=2,0$ não mostraram um vale de concentração de carbono após o pico de concentração do elemento, mas mostraram descarbonetação apenas na parte mais próxima à superfície do material onde está a camada branca. O teor máximo de carbono foi de 0,7% para as três amostras a profundidades de 9, 12 e 15 μm para os tempos de 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

Figura 59 – Análise do perfil de carbono por meio de GDOS para o aço SAE 1045.

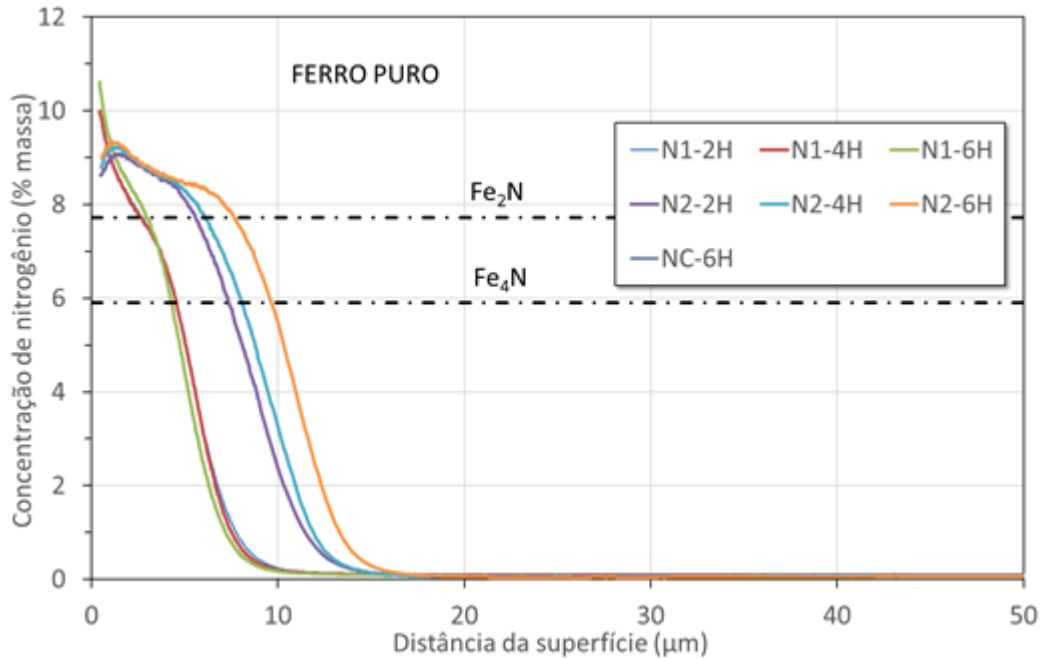


Fonte: autoria própria.

A análise do ferro puro (Figura 60) comprova a importância de elementos de liga para a formação de uma camada nitretada. Devido à ausência de qualquer elemento de liga e principalmente de formadores de nitretos além do ferro, o endurecimento é devido somente ao nitrogênio em solução sólida. O teor de nitrogênio logo abaixo da camada branca é de cerca de 0,05% em massa. Com isso, o aumento de dureza da camada de difusão não pôde ser percebido pelos ensaios de dureza empregados. Assim, pode-se afirmar que este material tem uma zona de difusão muito curta mesmo com alto potencial de nitretação e maior tempo (tratamento N2-6H). A camada branca formada tenderá a ter a mesma dureza e resistência mecânica neste material que os outros três materiais estudados neste trabalho, entretanto, como a dureza do substrato é muito mais baixa assim como a zona de difusão é pequena, o gradiente de propriedades é abrupto, variando de uma dureza elevadíssima, na camada branca, para uma dureza de 90 HV. Isto faz com que a camada branca seja extremamente frágil e quebradiça frente a situações de abrasão e esforços cíclicos.

A adição do potencial de carbono, no tratamento NC-6H, resultou num perfil de nitrogênio semelhante ao tratamento N2-4H em todos os materiais, tanto na região da camada branca como na porção da camada difusão observada.

Figura 60 – Análise do perfil de nitrogênio por meio de GDOS para o ferro puro.



Fonte: autoria própria.

A adição de carbono não foi benéfica para o crescimento da camada nitretada quando junto ao potencial de nitretação mais alto. Na comparação entre os tratamentos NC-6H e N2-6H no aço 4140, por exemplo, a nitretação atingiu uma camada branca em média 24% maior. Um resultado semelhante foi encontrado no trabalho de Skonieski *et al* (2013), que compararam nitretação e nitrocarbonetação a plasma sobre o mesmo material base, mantendo todos os parâmetros iguais, mas adicionando pequenos teores de CH₄. Como resultado, a camada branca formada na amostra nitrocarbonetadas foi de 4 μm enquanto que na amostra nitretada foi de 10 μm após 6 horas de tratamento. Também foi reportado por estes autores que a dureza superficial do material nitrocarbonetadas foi em média 1277 HV_{0,025} enquanto que na amostra nitretada a dureza média foi de 1159 HV_{0,025}. A maior dureza na camada branca de um aço carbonitretado é devido ao fato de ser formada uma maior quantidade de (ou exclusivamente) fase ε, que é mais dura que a fase γ'.

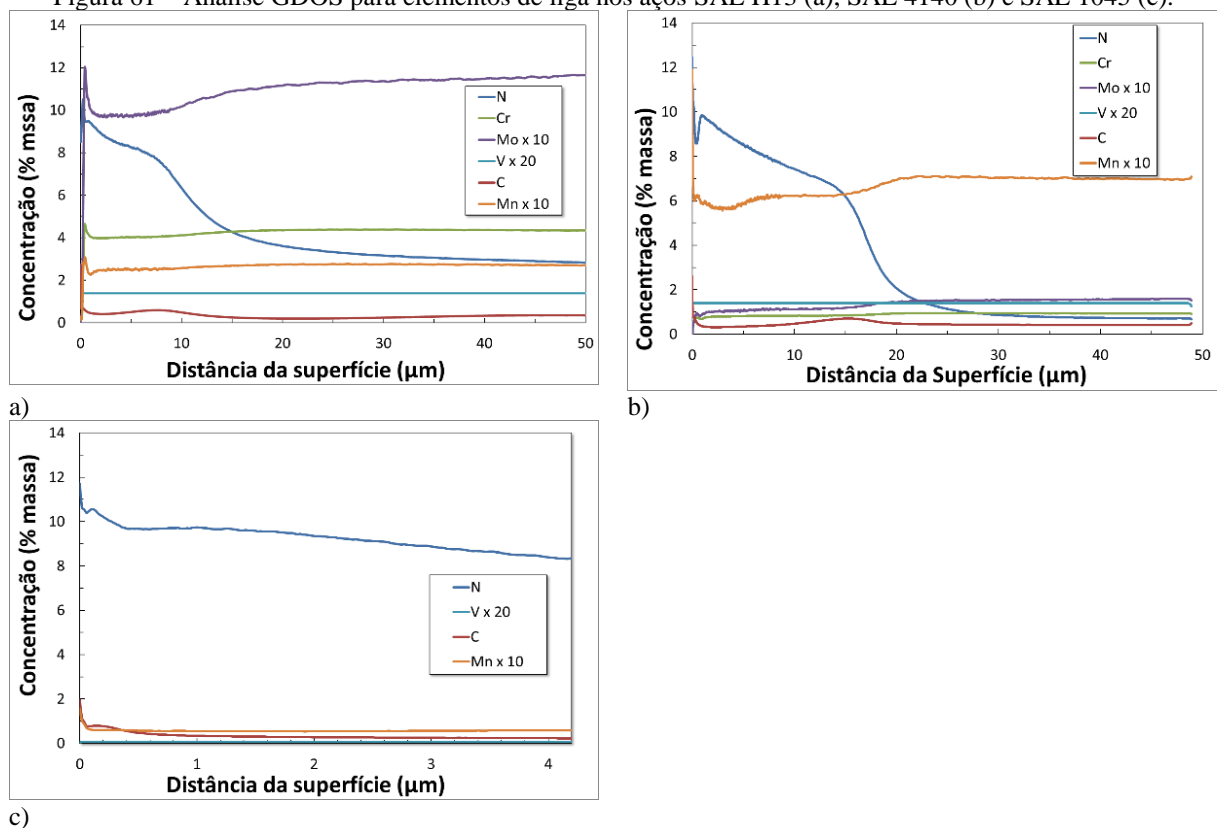
5.6.2 Perfil dos Elementos de Liga

Uma amostra de cada um dos materiais H13, 4140 e 1045 após tratamento N2-6H foram analisadas para se obter um perfil dos seus elementos químicos, além dos que já foram contemplados na seção anterior, como o nitrogênio e o carbono. O objetivo desta análise é verificar se houve perda significativa de elementos de liga para a atmosfera durante nitretação na camada nitretada. Os resultados da análise, Figura 61, mostram que após a nitretação existe

uma queda na concentração de alguns elementos de liga importantes para a estrutura do aço. Esta perda está limitada à região da camada branca.

O aço H13 (Figura 61a) tem uma diminuição do elemento molibdênio que originalmente tem concentração de 1,29% em massa para cerca de 1%. Os elementos cromo e manganês também sofrem perda de 0,9 e 0,7 pontos percentuais, respectivamente. No aço 4140 (Figura 61b) a maior perda é por conta do elemento Manganês que passa de um teor de 0,77 no núcleo para cerca de até 0,5 na camada branca. No aço 1045 (Figura 61c) não há perda significativa de elementos manganês.

Figura 61 – Análise GDOS para elementos de liga nos aços SAE H13 (a), SAE 4140 (b) e SAE 1045 (c).



Fonte: autoria própria.

A partir destes resultados, observa-se que houve uma perda de elementos de liga considerada leve. Em boa parte, isto se deve ao fato de que o nitrogênio forma compostos com esses elementos, mantendo-os no material (JACK, 1973).

5.7 RESISTÊNCIA AO DESGASTE – PINO-SOBRE-DISCO

Amostras dos materiais SAE H13 e SAE 4140 foram submetidos ao ensaio pino-sobre-disco em duas condições. Uma condição sem tratamento, onde as amostras foram

somente temperadas, revenidas e suas superfícies forma lapidadas e polidas e a outra condição é após a nitretação N2-6H. Foi medida sua rugosidade da superfície das amostras e os resultados são mostrados na.

As medidas de rugosidade (Tabela 16) mostram claramente um aumento dos seus valores com a aplicação da nitretação. A rugosidade influencia no coeficiente de atrito medido no ensaio pino-sobre disco (ALMEIDA *et al*, 2015).

Tabela 16 – Medidas de rugosidade para amostras de aço SAE H13.

MATERIAL	AMOSTRA	R_A	R_Q	R_Z
SAE H13	Sem tratamento	0,0114	0,017	0,1634
	Nitretada	0,2692	0,1634	2,2528
SAE 4140	Sem tratamento	0,1532	0,21044	1,1284
	Nitretada	0,1922	0,2442	1,6036

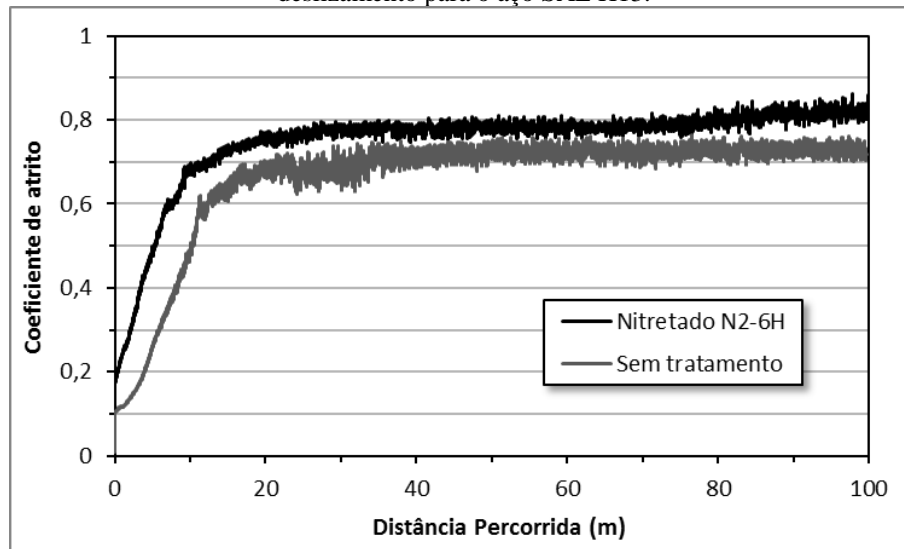
Na Figura 62 pode ser visto o coeficiente de atrito levantado durante o ensaio pino-sobre-disco das amostras de aço SAE H13 em duas condições diferentes, uma amostra está apenas temperada e revenida e a outra está nitretada segundo N2-6H.

É interessante notar que as duas amostras apresentam um comportamento semelhante de baixo atrito inicial e aumento brusco até um patamar após poucos metros de ensaio. O coeficiente de atrito inicial é baixo, cerca de 0,1 para a amostra temperada e 0,2 para amostra nitretada, e em menos de 10 metros percorridos no ensaio o coeficiente atinge seu valor relativamente estacionário. A amostra nitretada possui coeficiente de atrito final maior, cerca de 0,82 enquanto que a amostra temperada possui coeficiente de atrito em torno de 0,73. Os valores de coeficiente de atrito obtidos estão de acordo com os encontrados por outros autores (BRESSAN; COMELI, 2007; ALMEIDA *et al*, 2015) que encontraram valores de aproximadamente 0,8 para amostras de aço H13 nitretada a gás com formação de camada branca e pino de alumina.

O aço H13 temperado e revenido por si só já possui alta dureza superficial, 580HV como pode ser observado na Tabela 7. Tendo ambas as amostras uma alta dureza, explicaria o fato de as duas amostras terem comportamento semelhante neste ensaio.

O rápido aumento do coeficiente de atrito e a sua oscilação em torno de um valor médio pode ser explicado pela presença de fragmentos de desgaste entre o pino e o disco liberados pelo disco que ajudam a desgastar a superfície da amostra, como mostram os riscos nas três amostras da Figura 63.

Figura 62 – Coeficiente de atrito médio obtido no ensaio pino-sobre-disco em função da distância de deslizamento para o aço SAE H13.



Fonte: autoria própria.

Em geral, quanto maior a dureza superficial de uma amostra, menor é a área de contato, mas a tensão de cisalhamento aumenta com o aumento de dureza dos materiais, por isso o coeficiente de atrito é maior em aços revestidos, por exemplo por processo PVD (HOLMBERG e MATTHEWS, 2009). Além do exposto, o coeficiente de atrito mais alto na amostra nitretada nos primeiros 10 m de ensaio também pode ser devido ao fato de que a nitretação promove um aumento de rugosidade, enquanto que a amostra não-nitretada teve a sua superfície polida antes do ensaio.

Na Figura 63a está a amostra não-nitretada que mostra sinais de atrito abrasivo e perda de fragmentos. Segundo Romero *et al* (2013), os fragmentos removidos da trilha de desgaste são gerados pela deformação subsuperficial, nucleação de trincas e sua propagação. Na Figura 63b e Figura 63c estão as amostras de H13 nitretadas mostrando as trilhas de desgaste para ensaios de 100 e 400 m, respectivamente. Nelas é possível observar o mecanismo de desgaste abrasivo na camada branca, na Figura 63b, e na camada de difusão na Figura 63c.

Figura 63 – Trilhas de desgaste em amostra de aço SAE H13 (a) não-nitretada após ensaio de 100 m, (b) nitretada após ensaio de 100 m e (c) nitretada após ensaio de 400 m.



a)
Fonte: autoria própria.

b)

c)

A Tabela 17 mostra o volume perdido das amostras nitretadas após percorrida as distâncias de 100 e 400 m e uma amostra não-nitretada após percorrer 100 m de ensaio. É possível observar que o volume perdido na amostra nitretada foi de cerca de 14% menor do que na amostra que foi apenas temperada e revenida. O aumento do volume perdido com a aplicação do tratamento nestas condições tribológicas pode ser devido ao fato de que este material já possui uma alta dureza superficial sem a nitretação e livre de poros (Figura 27). Estes resultados contradizem os dados publicados por outros autores (KING *et al*, 2005), onde amostras aço H13 apenas temperado e revenido alcançaram maiores taxa de perda de volume do que amostras nitretadas ou nitrocarbonetadas.

Tabela 17 – Volume perdido pelas amostras de aço SAE H13 no ensaio pino-sobre-disco.

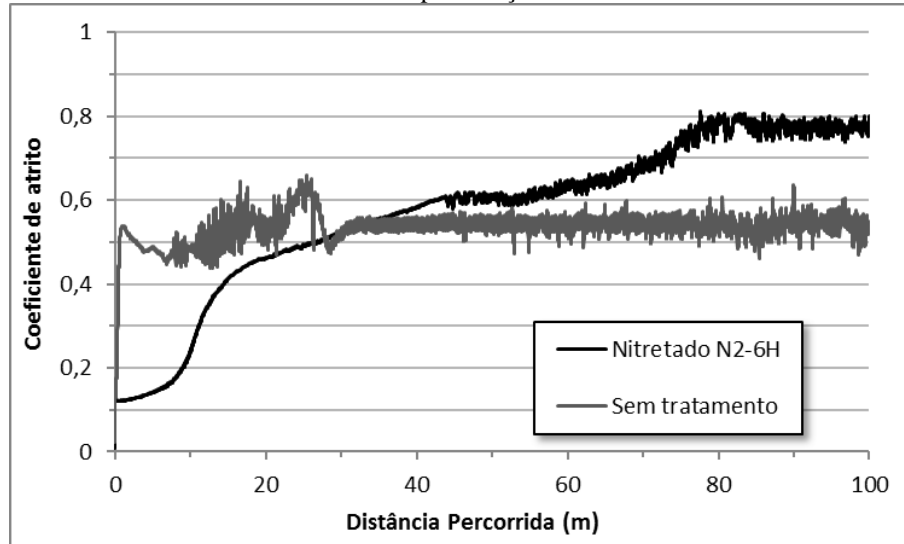
Amostra	Distância (m)	Largura média da Trilha (mm)	Volume Perdido Calculado (mm³)
Nitretada	100	0,4855	0,0900
Nitretada	400	0,6489	0,2148
Não-nitretada	100	0,5144	0,1070

A Figura 64 mostra os coeficientes de atrito obtidos durante o decorrer do ensaio pino-sobre-disco entre o pino de alumina e as amostras de 4140 nitretada e temperada. Observa-se um coeficiente de atrito muito baixo na Figura 64 nos primeiros 10 metros do ensaio na amostra nitretada. Como inicialmente o deslizamento ocorre sobre a camada de poros que tem alta rugosidade, nesta etapa o coeficiente de atrito tende a diminuir por causa da menor área de contato. Durante o ensaio, as asperezas da superfície da amostra são removidas e o coeficiente de atrito começa a aumentar levemente devido ao aumento da área de contato ente o pino e o disco. A partir de um dado momento, a porção da camada branca com porosidade se quebra e a porção da camada branca sem poros é exposta ao pino de alumina e neste momento observamos o aumento brusco do coeficiente de atrito. Após 80 m de ensaio, o coeficiente de atrito se estabiliza em 0,8 na amostra nitretada.

A Figura 65 mostra a trilha de desgaste das amostras que passaram pelo ensaio pino-sobre-disco. O interior da trilha da amostra sem nitretação (a) mostra altas deformações plásticas, presença de riscos/sulcos paralelos à direção de deslizamento, indicando desgaste abrasivo. Esta abrasão pode ter sido causada ou pelo pino de alumina com dureza muito maior ou pelas partículas de desgaste desassociadas da amostra que permaneceram na interface de contato, sofreram grandes deformações e, com isso, aumento de resistência. O desgaste por adesão também está presente, pois, é possível que o material da amostra tenha aderido à esfera

e então este material foi transferido da esfera para a amostra, uma vez que a composição da esfera (Al_2O_3) tem menos afinidade química com o material da amostra, o que reduz a adesão. A adesão foi promovida neste ensaio pela não utilização de lubrificante.

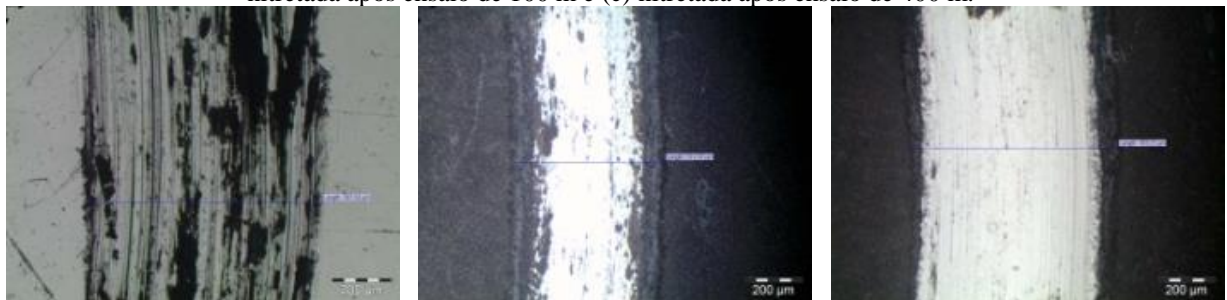
Figura 64 – Coeficiente de atrito médio obtido no ensaio pino-sobre-disco em função da distância de deslizamento para o aço SAE 4140.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 65a e Figura 65b pode ser visto as trilhas de desgaste das amostras nitretadas que passaram pelo ensaio com distância de 100 e 400 m. Com a distância de 100 ainda há uma pequena quantidade de camada branca porosa não removida, enquanto que na amostra que percorreu 400 m de ensaio a camada branca não tem mais a camada de poros. É possível observar ainda a presença de riscos e sulcos na trilha de desgaste, devidos às partículas de material que soltaram da amostra e permaneceram na interface de contato do ensaio. Entretanto não há a presença de sinais de desgaste adesivo. Pode-se afirmar que a nitretação N2-6H foi eficiente em melhorar a resistência ao desgaste do aço SAE 4140.

Figura 65 – Trilhas de desgaste em amostra de aço SAE 4140 (a) não-nitretada após ensaio de 100 m, (b) nitretada após ensaio de 100 m e (c) nitretada após ensaio de 400 m.



a)

b)

c)

Fonte: autoria própria.

A Tabela 18 mostra a largura média das trilhas de desgaste das amostras após cada ensaio pino-sobre-disco. Também é mostrado nesta tabela o respectivo volume perdido pelos discos calculados com base na largura das trilhas.

A amostra sem o tratamento de nitretação apresenta uma trilha mais larga que a amostra nitretada após a mesma distância percorrida de 100m, conforme Figura 65a e Figura 65b, respectivamente. Isto mostra que há uma melhora na resistência ao desgaste abrasivo após a nitretação gasosa do aço SAE 4140. Para a distância de 100 m o volume perdido numa amostra não-nitretada é de 0,3093 mm³ e numa amostra nitretada é de 0,1208 mm³. Com isso, podemos dizer que o volume removido nestas condições numa amostra nitretada é 61% menor do que numa amostra não-nitretada. Para um valor de volume removido semelhante, 0,2840 mm³, a distância percorrida numa amostra nitretada sob ensaio pino-sobre-disco teve que ser de 400 m, ou, quatro vezes maior.

Tabela 18 – Volume perdido pelas amostras de SAE 4140 no ensaio pino-sobre-disco.

Amostra	Distância (m)	Largura da Trilha (mm)	Volume Perdido Calculado (mm ³)
Nitretada	100	0,5356	0,1208
Nitretada	400	0,7121	0,2840
Não-nitretada	100	0,7326	0,3093

Ao observar os gráficos das amostras nitretadas das Figuras 48 e 49, vemos que a amostra de H13 alcança o patamar onde o coeficiente de atrito se estabiliza mais rapidamente. Isto é um indício de que a camada branca no H13 é mais dura que no 4140. Ao observar os valores da camada de poros nas Tabelas 7 e 8 vemos que a camada de poros no primeiro é de 0,8 µm e no segundo é de 5,98 µm. Pode-se concluir que a camada de poros mais espessa precisa de uma distância percorrida de ensaio maior para ser transpassada e alcançar a porção maciça da camada branca.

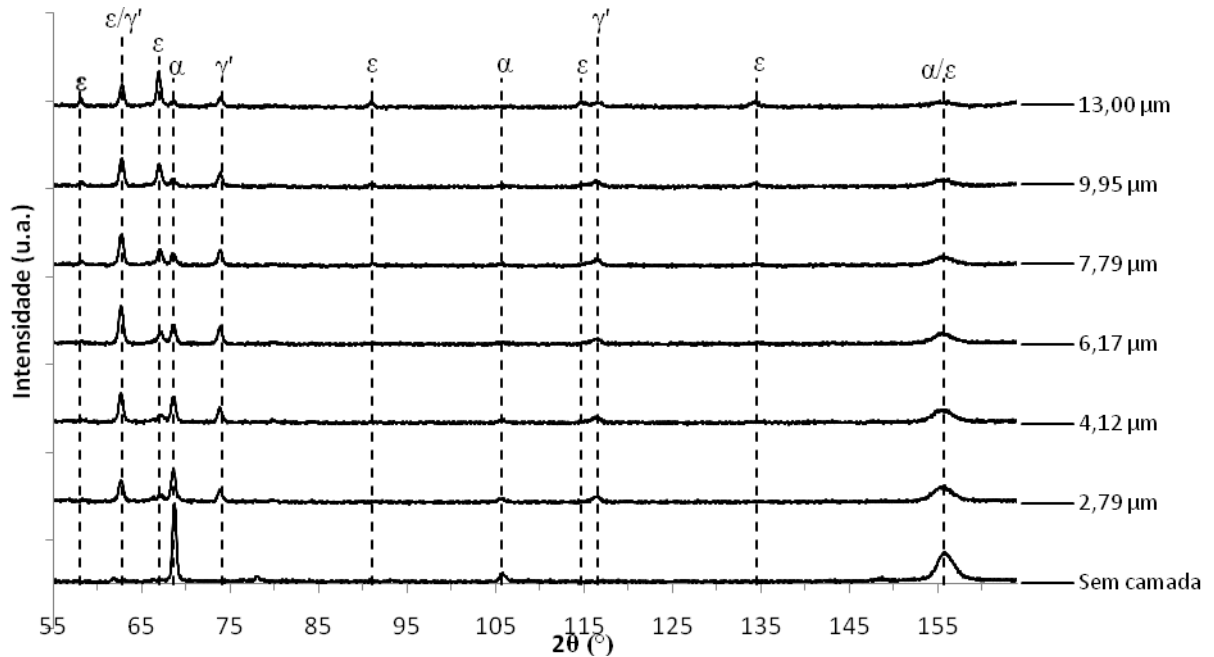
5.8 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE CAMADA BRANCA

Uma amostra nitretada à 550 °C por 6 h teve a sua superfície analisada por DRX após remoção de camada em várias profundidades, expondo a camada branca sob diferentes espessuras.

Como pode ser observado na Figura 66, a intensidade dos picos do ferro α diminui com o aumento da espessura da camada branca. Ao mesmo tempo em que as fases γ' e ϵ aumentam, entretanto, a espessura da fase γ' começa a diminuir a partir da espessura de 7,79

μm . Isto ocorre por causa do aumento da espessura da camada γ' , observado nos difratogramas referentes às camadas com 2,79, 4,12 e 6,17 μm , concomitante com o crescimento da camada ϵ . A partir da espessura de camada branca de 7,79 μm é observado o crescimento da intensidade dos picos da fase ϵ e decréscimo dos da fase α . Isto indica que a fase γ' para de crescer em um dado momento do tratamento

Figura 66 – Difratogramas das várias espessuras de camada branca. Amostra de aço 1045 nitretado com N2-6H.



Fonte: autoria própria.

No caso do aço SAE 1045, os picos $\alpha\text{-Fe}(110)$ e $\epsilon(101)$ estão muito próximos, mas não sobrepostos, permitindo que estas diferentes fases podem ser detectadas. Contudo, isso acontece com os picos $\alpha\text{-Fe}(211)$ e $\epsilon(200)$. O pico $\alpha\text{-Fe}(110)$ mostra uma intensidade muito maior que os outros picos da fase $\alpha\text{-Fe}$ e pode ser detectado mesmo quando a camada branca tem a maior espessura, ao contrário do pico $\alpha\text{-Fe}(200)$, que desaparece quando a camada branca tem 6 μm .

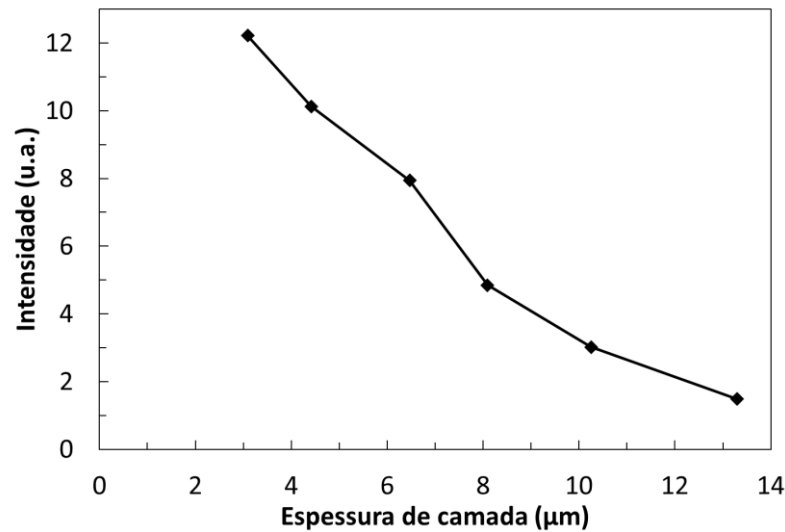
A intensidade integrada de $\alpha\text{-Fe}(110)$ em função da espessura da camada branca, mostrada na Figura 67, tem uma boa correlação através de uma função exponencial decrescente. Este pico se mostra o mais adequado para avaliar a espessura de camada branca.

Usando a equação (19) recursivamente, é possível calcular o coeficiente de absorção através da equação (21)

$$\mu_{\alpha} = -\frac{\sin \theta_{\beta}}{2\tau_{\alpha}} \ln \frac{I_{\beta}}{I_{\beta p}} \quad (21)$$

para isso foi assumido que $\theta_{\beta} = 0,6 \text{ rad}$.

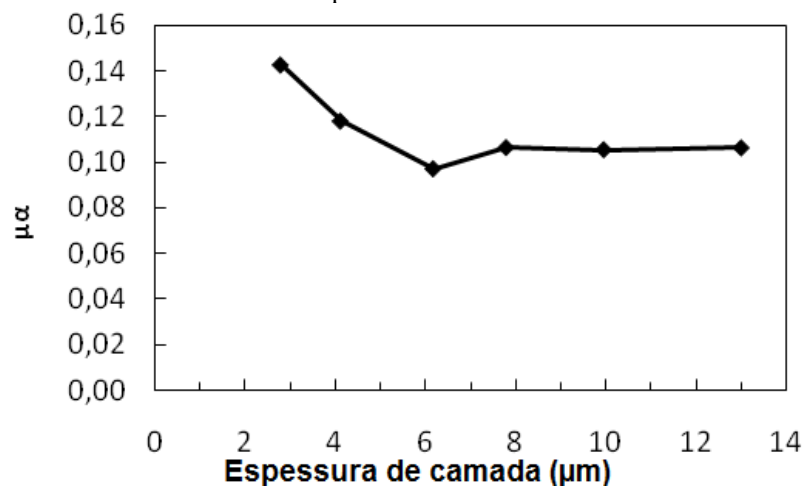
Figura 67 – Variação da intensidade do pico $\alpha\text{-Fe}(110)$ com a espessura de camada branca.



Fonte: autoria própria.

Os valores do coeficiente de absorção da camada branca encontrados são constantes para espessuras a partir de $7,79 \mu\text{m}$, chegando a aproximadamente $0,11 \text{ m}^{-1}$, como mostrado na Figura 68. Há alguma divergência em espessuras abaixo. Esta divergência pode ser devida a interferência do substrato na camada branca. Ao passo que a camada branca se torna fina, ocorre a incidência de múltiplas fases, camada de difusão e camada branca. Como pode ser visto na Figura 21, a interface entre a camada branca e o substrato não é uma superfície plana e sim rugosa. A amplitude da rugosidade chega a $4 \mu\text{m}$. Como a camada branca não tenha uma espessura constante, em algum dos pontos medidos pode até mesmo haver a exposição do substrato.

Figura 68 – Valores do coeficiente de absorção de raios-x da camada branca, para o pico $\alpha\text{-Fe}\{110\}$, em função da espessura de camada.



Fonte: autoria própria.

Como há a presença de duas fases na camada branca, γ' e ε , cada uma delas difrata raios-x de em ângulos diferentes, o que leva a dois coeficientes de absorção diferentes. Estes dois coeficientes se combinam resultando em um terceiro coeficiente, o qual depende da quantidade de cada uma das fases presentes na análise. Por essa razão e porque a camada branca assume espessura tal que aumenta a sua diferença com relação à rugosidade da interface camada branca/camada de difusão é que há a convergência do valor do coeficiente de absorção quando a camada branca tem espessura acima de $7,79 \mu\text{m}$. Assim, ele acaba sendo mais influenciado pela fase ε do que por γ' e pela camada de difusão

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram nitretadas e nitrocarbonetadas amostras de três diferentes aços, sendo eles o SAE H13, SAE 4140 e SAE 1045 além do ferro puro sob diferentes atividades de nitrogênio e carbono. As amostras foram caracterizadas quanto a sua microestrutura, composição química, dureza, fases presentes e resistência à abrasão.

Foi verificado que o uso do forno de nitretação gasosa para outros tratamentos, como cementação, influencia nos resultados da nitretação. No caso do aço SAE H13, este material tem a difusão de nitrogênio acelerada e na camada branca, é favorecida a formação de nitretos ϵ . Assim, se faz necessária uma limpeza da retorta antes de se iniciar a nitretação gasosa.

De acordo com as micrografias realizadas, todas as atmosferas nitretantes e nitrocarbonetante foram suficientes para a formação da camada branca. Ainda nas micrografias pode-se observar se formou a camada de difusão sob a camada branca. A formação da camada de difusão é evidenciada, através de revelação metalográfica, por um escurecimento da microestrutura sob ataque químico. Porém, esta mudança de coloração não é coincidente com a espessura de camada total, como constatado pelo perfil de dureza.

Foi observada a formação de poros na camada branca nos três aços estudados, mas, não foi constatada no ferro puro. Também não foram encontrados poros na amostra de aço 1045 tratada com N1-6H. Verificou-se que a camada de poros aumenta com a espessura da camada branca e que há uma tendência de aumento também com um maior potencial de nitretação. A nitrocarbonetação aplicada neste trabalho não resultou em uma menor camada de poros, mas sim em um nível de porosidade semelhante aqueles encontrados nas nitretação.

Todas as condições de tratamento foram capazes de gerar significativo incremento da dureza superficial. No aço SAE H13, a dureza superficial foi aumentada em 600 HV em média nas nitretações com potencial de nitrogênio de 2,0 e aumentou 370 HV na nitrocarbonetação. A média dos valores de dureza superficial encontrada neste aço foi de 1180 HV nas nitretações e 950 HV na nitrocarbonetação.

No aço SAE 4140, a dureza superficial elevou-se de 350 HV para valores em torno de 650 HV nas nitretações com potencial de carbono de 2,0 e 530 HV nas nitrocarbonetações. Foi alcançada uma dureza média de 644 HV nas nitretações e 530 HV na nitrocarbonetação.

A dureza superficial do aço SAE 1045 aumentou em 340 HV em média nas nitretações e 250 HV na nitrocarbonetação. Coincidentemente, a média das durezas superficiais das nitretações foi de 640 HV e a nitrocarbonetação alcançou 540 HV, que são valores próximos dos encontrados nas amostras de 4140.

O maior nível de dureza da camada de difusão é encontrado próximo à camada branca onde a dureza é igual para todas as amostras de um mesmo material sob a condição N2, gerado pela mais alta concentração de nitrogênio dentro desta camada. A dureza medida na direção transversal da amostra foi de 1150, 750 e 420 HV em média para os aços H13, 4140 e 1045, respectivamente.

A espessura de camada total foi medida nas amostras que passaram pelo tratamento N2-2H, N2-4H, N2-6H e NC-6H. Foi verificado que o tamanho de camada não estaciona, mas pelo contrário, aumenta com o tempo mesmo formando uma camada branca de aproximadamente 10 μm . A nitrocarbonetação resultou em um tamanho de camada semelhante ao tratamento N2-4H no aço H13, 12% maior do que o tratamento N2-6H no aço 4140 e 10% menor que o tratamento N2-4H no aço 1045. Não foi possível determinar a espessura de camada nitretada do ferro puro, pois, a dureza da camada de difusão é semelhante à dureza do núcleo da amostra. Vê-se, com isso, que o mecanismo de endurecimento na nitretação está fortemente ligado à presença de elementos de liga no aço.

Um aumento no teor de NH_3 na atmosfera do forno, como regra geral, levou a uma queda acentuada no tempo de formação da camada nitretada e espessura de camada branca. Comparando-se os perfis de nitrogênio das nitretações N1-6H e N2-2H, vê-se que mesmo com um tempo de tratamento três vezes menor, o tratamento com maior potencial de nitretação resultou em um enriquecimento maior de nitrogênio. Ao comparar as espessuras de camada branca por GDOS vemos que no tratamento N2-2H ela foi 116% maior no aço H13, 66% maior no aço SAE 4140, 46% no aço 4140 e 13% no ferro puro do que o tratamento N1-6H.

As análises de Difração de Raios-x da superfície das amostras mostraram que o potencial de nitrogênio de 0,6 favoreceu uma camada branca com composição predominante de nitretos γ' nos aços 4140 e 1045 e no ferro puro. No aço H13 também é observada esta tenência, entretanto, o aumento de FWHM, dificulta a interpretação dos difratogramas. Nos difratogramas das amostras de potencial de nitrogênio de 2,0 observa-se apenas a detecção de nitretos ϵ em detrimento de outras fases nos quatro materiais ensaiados. A nitrocarbonetação apresentou resultado semelhante ao tratamento N2-6H ao DRX e foi confirmada a presença de uma camada branca bifásica na nitrocarbonetação.

Os ensaios de desgaste pino-sobre-disco mostraram que a camada nitretada aumenta significativamente a resistência ao desgaste, devido ao aumento de dureza observado. O mecanismo de desgaste é alterado pela presença da camada nitretada de desgaste abrasivo e adesivo para desgaste abrasivo. O coeficiente de atrito entre a amostra e o pino de alumina é

mais baixo na amostra nitretada no início do ensaio devido a rugosidade da camada do que a amostra sem nitretação, cerca de 0,55. Mas após as asperezas serem removidas e o ensaio se estabilizar, o coeficiente de atrito aumenta para 0,8.

Foi determinado o coeficiente de absorção de raio-x da camada branca sobre substrato de aço SAE 1045 para a radiação de $\text{CrK}\alpha$. Os valores do coeficiente se mostram constantes, $0,11 \text{ m}^{-1}$, para espessura de camada maior que $7,79 \text{ }\mu\text{m}$, mas divergem para espessuras menores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, E.A.S.; Milan, J.C.G.; Costa, C.E. Acquired Properties Comparison of Solid Nitriding, Gas Nitriding and Plasma Nitriding in Tool Steels. **Materials Research**, v. 18, n.1, p. 27-35, 2015.
- ANDERSON, D.E.; Thomson, W.J. Layer thickness determinations with x-ray diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v.22, n. 2, p. 150-154, Apr. 1989.
- BOTH, G.B. **Caracterização e avaliação tribológica de superfícies resistentes ao desgaste para aplicação em ferramentas de conformação a frio**. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BOTH, G.B.; Rocha, A.S.; Hirsch, T.K. Modificações microestruturais e tribológicas nos aços-ferramenta SAE H13 e DIN X100CrMoV 8-1-1 produzidas por nitretação a plasma. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, n. 3, p. 149-161, set.-dez. 2010.
- BRESSAN, J.D.; Comeli F.W. 4º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, anais do congresso, Estância de São Pedro, 2007.
- CDANG. The atomic lattice of iron alfa and gamma. Disponível em: <<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/aa/IronAlfa%26IronGamma.svg/1280px-IronAlfa%26IronGamma.svg.png>>. Acesso em 13 janeiro 2015.
- CHEN, F.; Chang, C. Effect of CH₄ addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 1, p. 9-18, Aug. 2003.
- CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1986.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.
- DAVIS, J.R. Surface Engineering of Specialty Steels, In: COTELL, C.M.; Sprague, J.A.; Smidt Junior, F.A. ASM Handbook, v. 5, Surface Engineering. Ohio: ASM International, 1994, p 762–775.
- EDENHOFER, B., Physical and metallurgical aspects of ionitriding. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, n. 2, p. 59-67, 1974.
- EICHINGER, P.; WASSENBERG, M. Auswerfer verringer verschleiss im formenbau. **Kunststoffe**, Juli 2006.
- ERICSSON, T. Principles of Heat Treating of Steels. In: DOSSETT, J., Totten, G.E. ASM Handbook, v. 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. Ohio: ASM International, 2013, p. 3-19.
- ETSION, I. State of the art in laser surface texturing. **Journal of Tribology**, v. 127, n. 1, p. 248-253, 7 Feb. 2005.

- FERREIRA, G.E.F. **Avaliação da resistência à fadiga térmica do aço SAE H13 nitretado pelos processos gasoso e por plasma**. 2001. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- GONTIJO, L.C *et al.* Caracterização de filmes finos formados na superfície de ferro nitretado a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.20, n. 1, p. 31-36, 2001.
- HAASE, B.; Dong, J.; Irretier, O.; Bauckhage, K. Influence of steel surface composition on gas nitriding mechanism. **Surface Engineering**, v.13, n. 3, p. 251-256, Jul 1997.
- HERRING, D.H. Princípios da nitretação a gás: parte 2. **Industrial Heating** - Jul a Set 2011. Disponível em: < <http://cdn.coverstand.com/11623/121280/121280.2.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2014.
- HIRSCH, T.; Clarke, T.G.R.; Rocha, A.S. 2007. An in-situ study of plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6380-6386, 2 Apr. 2007.
- HOFFMANN, W. *et al.* Verhalten nitrierter Spannungswerkzeuge beim Einsatz in metallverarbeitenden Betrieben. **Metallverarbeitung**, n. 5, p. 139-140, Sept.-Okt. 1987
- HOLMBERG, K.; Matthews, A. *Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 2nd Edition, Elsevier, Oxford 2009.
- JACK, D.H. Nitriding. In: *Heat Treatment'73*, 1973, London. The Metals Society, 1973. p. 39-50.
- KING, P.C. *et al.* Pin on disc wear investigation of nitrocarburized H13 tool steel. **Surface Engineering**, v. 21, n. 2, p. 99-106, 1995.
- KIRKALDY, J.S.; Thompson, B.A.; Baganis, E.A. Prediction of multicomponent equilibrium and transformation diagrams for low alloy steels. In: **Hardenability concepts with applications to steel**, Doane,D.V.; Kirkaldy,J.S., The Metallurgical Society, 1978.
- KOLEROV, O.K. *et al.* **Instruments and Experimental Techniques**, v. 27, p. 468-471, 1984.
- KRAUSS, G. **Steels: processing, structure and performance**. 2nd ed. Ohio: ASM International, 2015.
- KWIETNIEWSKI, C.; Fontana, W.; Moraes, C.; Rocha, A.S.; Hirsch, T.; Reguly, A. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface Coatings Technology**, n. 179, p. 27-32, 2004.
- LEE, I. Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel produced by plasma nitrocarburized. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p. 669-674, 2004.
- LEI, M.K. Phase transformations in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel at low temperature. **Journal of Materials Science**, n. 34, v. 24, p. 5975-5982, 1999.

LEITÃO, C.J. Efeito da nitretação e da cementação na deformação de peças de aços carbono e baixa liga. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LEPPÄNEN, R.; Jonsson, H. Properties of nitrated components: a result of the material and nitriding process. Sweden: Ovako Steel, 1999.

LI, J.; Yuan, Y.; Yuan, K.Q. Alpha-phase microcrystalline structure of ion nitriding layer on steels. **Acta Metallurgica Sinica**, v. 27, n. 5, p. 148-150, 1991.

LILIENTAL, W.K.; TYMOWSKI, G.J.; TARFA, N. **Melhorando propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas através de nitretação a gás controlada e automática**. Nitrex Metal Inc. s/n., tradução Vendramin, J.C. Combustol. São Paulo, 12 p. 2002.

MESQUITA, R. A.; Leiva, D. R.; Barbosa, C. A. El efecto de las condiciones de tratamiento térmico en la microestructura y propiedades mecánicas de los aceros herramienta. Pt1. **Maquinas e Equipos: Herramientas e Insumos Industriales**, n. 547, p. 152-160. sept. 2006.

METIN, E.; Inal, O.T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Material Science**, v. 22, p. 2783-2788, 1987.

MITTEMEIJER, E.J. Fundamentals of nitriding and nitrocarburizing, In: DOSSETT, J., totten, G.E. **ASM Handbook: Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. Ohio: ASM International, 2013. p. 619-646.

NORTH AMERICAN DIE CASTING ASSOCIATION. Recommended Procedures for H13 Tool Steel, EUA, 1997.

PHILIP, T.V.; McCaffrey, T.J. Ultrahigh Strength Steels. In: **ASM Handbook: Volume 1, Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys**. Ohio: ASM International, 1990. p. 430-448.

PORTER, D.A.; Easterling, K.E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 2nd ed. Londres: Chapman and Hall, 1991.

PYE, D. **Practical Nitriding and ferreting nitrocarburizing**. Ohio: ASM International, 2003.

RANALLI, G. A. *et al.* Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta. **Revista Matéria**, v. 14, n. 2, p. 814-823, 2009.

ROCHA, A.S. Avaliação dos efeitos de tensões residuais através da remoção de material. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, n. 3, p. 157-169, 2008.

ROMERO, J.S.; Flores, A.M.; Aguilar, O.R. Tribological evaluation of plasma nitride H13 steel. **Superfícies y Vacío**, v. 26, n.4, p. 131-138, dic. 2013.

ROSE, E. Möglichkeiten der analytischen Erfassung von molekularem Stickstoff mit der Glimmentladungsspektroskopie in Verbindungsschichten nitrierter und nitrocarburiertes Eisenwerkstoffe. 1993. Dissertação de Mestrado. Universität Bremen, 1993.

ROZENDAAL, H.C.F.; Colijn, P.F.; Mittemeijer, E.J. Morphology, Composition, and Residual Stresses of Compound Layers of Nitrocarbured Iron and Steels. **Surface Engineering**, v. 1, n. 1, 30-42, 1985.

SCHLAAK, Ulrich. Röntgenographische Ermittlung der Eigenspannungsumlagerung bei erhöhter Temperatur. 1988, 176 f. Tese de Doutorado. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 148. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1988.

SCHWARTZ, B. *et al.* Pore Formation Upon Nitriding Iron and Iron-Based Alloys: The Role of Alloying Elements and Grain Boundaries. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, n. 13, p. 6173-6186, December 2014.

SKONIESKI, A.F.O.; Nunes, R.M.; Rocha, A.S. Caracterização e avaliação do atrito para matrizes de aço ferramenta SAE H13 nitretadas a plasma. In: 11ª Conferência Internacional de Forjamento, 2007, Bento Gonçalves. 27º SENAFOR - 11ª Conferência Internacional de Forjamento. Porto Alegre: Gráfica Metropolitana, 2007, v. único, p. 327-341.

SKONIESKI, A.F.O. Influência da mistura gasosa nos processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço SAE 4140. 2008. 109 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SKONIESKI, A.F.O., dos Santos, G.R., Hirsch, T.K., Rocha, A.S. Metallurgical Response of an SAE 4140 Steel to Different Plasma Nitriding Gas Mixtures. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 884-890, 2013.

SLYCKE J.; Ericsson T. Void formation in austenite grain boundaries during carbonitriding. In: International Conference of Heat Treatment, 81., 1983, Londres, The Metals Society, Book 283, p. 185-192, 1983.

SOMERS, M.A.J. Internal and external nitriding and nitrocarburing of iron and iron-based alloys. 1989. 285 f. Tese de Doutorado – Universidade de Tecnologia de Delft, Delft, 1989.

SOMERS, M.A.J. *et al.* On the oxidation of γ' -Fe₄N_{1-x} Layers; Redistribution of Nitrogen. **Surface and Interface Analysis**, v. 16, n. 1-12, p.633-637, 1992.

STRAVER, W.T.M.; Rozendaal, H.C.F.; Mittemeijer, E.J. Consequences of the heterogeneous nitriding of α -iron: dislocation production and oriented precipitation. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. A15, p. 627-637, Apr. 1984.

SUN, Y.; Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering**, n. A140, p. 419-434, 1991.

TIER, M.A.D. *et al.* Estudo do perfil de carbono na camada nitretada do aço AISI M2. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 2, p. 6-11, out-dez 2007.

TOTAL MATÉRIA. Structure of plain steel. Sep. 2000. Disponível em <<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=PT&site=kts&NM=3>>. Acesso em 9 ago. 2016.

TSUJIKAWA, M.; Yamauchi, N.; Ueda, N.; Sone, T.; Hirose, Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 193, p. 309–313, 2005.

UDDEHOLM, Catálogos de Aços para Trabalho a Quente.

UNTERWEISER P.M.; Boyer, H.E.; Kubbs, J.J. **Heat treater's guide**. American Society for Metals, Ohio, EUA, 1982.

VENDRAMIM, J.C. **Seleção de Materiais para Nitretação**. ISOFLAMA Industria e Comércio de Equipamentos LTDA, 2008, 10 f. Disponível em <http://assets.cimm.com.br/uploads/cimm/publicacao/arquivo/383/InTec_028_SeleoAosNit.pdf>. Acesso em 24 abr. 2015.

WINTER, K.M.; Kalucki, J. Gas Nitriding and Gas Nitrocarburizing of Steels. In: **ASM Handbook**, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. ASM International, p. 647–679, 2013.

STEEL: A Handbook for Materials Research and Engineering, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, vol.2: Applications, p. 335-337, 1993.

ZLATANOVIC, M.; Münz, W.D. Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs. **Surface and Coatings Technology**, v. 41, p. 17-30, 1990.

ZLATANOVIC, M. Deposition of (Ti, Al)N coatings on plasma nitride steel. **Surface and Coatings Technology**, n. 48, p. 19-24, 1991.