

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

ESTUDO DA NITRETAÇÃO IÔNICA APLICADA AOS AÇOS RÁPIDOS

ALEXANDRE DA SILVA ROCHA

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

ESTUDO DA NITRETAÇÃO IÔNICA APLICADA AOS AÇOS RÁPIDOS

ALEXANDRE DA SILVA ROCHA
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Porto Alegre
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco José Kiss
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Roberto Pascual
CNEA, Argentina

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pelo investimento no projeto de Nitretação Iônica, sugestões para o trabalho, e incentivo.

Ao Msc. Augusto Oscar Kunrath pela valiosa colaboração dando início ao projeto e desenvolvendo em boa parte os equipamentos que foram utilizados neste trabalho, pelo incentivo, e sugestões.

Aos colegas do Nion (Grupo de Pesquisas em Nitretação Iônica do Lamef) pelo companheirismo e espírito de equipe demonstrados.

Ao Dr. Ing. Thomas Hirsch, e ao IWT (Stiftung Institut Für Werkstofftechnik, Bremen, Alemanha), pela atenção, e pelas oportunidades de estágio e intercâmbio.

A todos os colegas do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.

Ao CNPq pela Bolsa de Mestrado.

A CAPES, FAPERGS, e RHAE/CNPq pelo suporte financeiro ao grupo e as atividades.

A Empresa Brasimet pelo apoio ao projeto de Nitretação Iônica.

A Empresa White Martins Gases Industriais S.A. pelo fornecimento dos gases utilizados.

A todos que colaboraram, mesmo que indiretamente, para a realização deste trabalho.

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo do processo de nitretação iônica de aços rápidos, como método de tratamento superficial para o aumento da resistência ao desgaste de ferramentas de corte.

Utilizando-se os equipamentos de nitretação iônica em desenvolvimento no laboratório de Metalurgia Física da UFRGS foram nitretados corpos de prova do aço rápido AISI M2 variando-se diversos parâmetros do processo. As amostras foram caracterizadas quanto a morfologia das camadas formadas, profundidade, perfil de microdureza e microdureza superficial. Foram avaliadas condições de tratamento quanto ao aumento da resistência à erosão e testadas ferramentas de corte de aço rápido em serviço.

As técnicas de análise empregadas incluíram ensaio de microdureza, ensaio de erosão, metalografia (utilizando-se de microscopia ótica e eletrônica de varredura) e acompanhamento da produtividade de ferramentas na indústria.

Discutiu-se neste trabalho o crescimento da camada nitretada em aços rápidos com a variação da composição da mistura de gases e temperatura da peça, as características das camadas formadas e a aplicabilidade do processo a ferramentas de corte. Além disso, os experimentos serviram para auxiliar no desenvolvimento dos equipamentos de nitretação iônica, de técnicas de controle do processo e de procedimentos de análise.

Abstract

In this work the possibility of applying plasma nitriding to high-speed tool steels was investigated as a technique for improving wear resistance of cutting tools.

Using the facilities developed at the Laboratório de Metalurgia Física - UFRGS, samples of AISI M2 high-speed steel were nitrided under several different conditions. The samples produced were characterized with respect to the morphology of the nitrided layers, hardness and wear resistance.

The analysis techniques used were: metallography (optical and scanning electron microscopy-SEM), microhardness (determination of superficial hardness and microhardness profile of the cross section of the layers), erosion tests, and, as some tools were nitrided, their performance was evaluated under working conditions in the industry.

The effect of variation of the process parameters on composition and depth of the nitrided layers and the applicability of the plasma nitriding process to cutting tools were discussed. Additionally, the experiments done were very important on the development of the plasma nitriding equipment at UFRGS.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Aços Rápidos	4
2.1.1	Nitretação de Aços Rápidos	12
2.2	Nitretação	14
2.2.1	Diagrama de Equilíbrio Fe-N	15
2.2.2	Estrutura e Formação da Camada Nitretada	16
2.2.3	Métodos Convencionais de Nitretação	19
2.3	Nitretação Iônica	22
2.3.1	Descargas Elétricas	24
2.3.2	As Regiões da Descarga Elétrica	25
2.3.3	A Zona do Cátodo	26
2.3.4	A Zona da Incandescência Negativa	30
2.3.5	Cinética da Nitretação Iônica	32
2.3.6	Comportamento do Plasma	39
2.3.7	Aspectos Importantes no Tratamento de Peças	39
2.3.8	Efeitos Sobre as Propriedades Superficiais dos Aços	42
2.3.9	Vantagens	46
2.3.10	Aplicações	47
3	Materiais e Método Experimental	49
3.1	Condições de Tratamento	49
3.2	Preparação das Peças para Nitretação	50
3.3	Equipamento de Nitretação Iônica	51
3.4	Procedimentos Durante o Processo de Nitretação Iônica	54
3.5	Medição de Temperatura	55

3.6 Metalografia e Medição de Camada	56
3.7 Perfis de Microdureza e Microdureza Superficial	56
3.8 Ensaio de Resistência à Erosão	57
3.9 Testes com Ferramentas	58
4 Resultados	60
4.1 Parâmetros do Processo	60
4.2 Camadas Formadas	60
4.3 Profundidade de Camada nas Amostras Nitretadas com a Mistura Gasosa de 76%N ₂ , 24%H ₂	62
4.4 Profundidade de Camada nas Amostras Nitretadas com a Mistura Gasosa de 5%N ₂ , 95%H ₂	64
4.5 Perfis de Microdureza	66
4.6 Microdureza Superficial	69
4.7 Variação de Massa no Teste de Resistência à Erosão	70
4.8 Influência da Forma das Ferramentas	70
4.9 Teste de Ferramentas na Indústria	71
5 Discussão	74
5.1 Parâmetros Empregados	74
5.2 Profundidade de Camada	74
5.3 Camadas Formadas	77
5.4 Perfis de Microdureza	78
5.5 Microdureza Superficial	79
5.6 Resistência à Erosão	80
5.7 Influência da Forma	80
5.8 Desempenho das Ferramentas Nitretadas Ionicamente	81
6 Conclusões	83
7 Sugestões para Futuros Trabalhos	84

1 Introdução

Em muitas aplicações as propriedades superficiais são tão importantes quanto as do material por si só. É o caso de ferramentas de corte onde grandes melhorias de produtividade podem ser conseguidas pela utilização adequada de tratamentos superficiais. O aumento da vida útil de ferramentas de corte tem um impacto econômico importante pois representa menos reafiações, menos ferramentas em uso e menor tempo total dispendido na troca de ferramentas.

Os aços rápidos devido as suas características, dentre elas a alta dureza a quente, são largamente empregados na indústria para ferramentas de corte. Os tratamentos superficiais que são utilizados nos aços rápidos são projetados para fornecer uma interface entre a ferramenta e a peça que está sendo usinada de modo a diminuir a intensidade dos mecanismos responsáveis pelo desgaste. Existe uma larga variedade de tratamentos superficiais que podem ser úteis quando empregados aos aços rápidos. O princípio geral baseia-se na geração de um ambiente no qual a reação para produzir o revestimento requerido ou camada superficial endurecida processa-se na superfície da ferramenta.

A nitretação convencional (a gás e líquida) é um tratamento superficial que já vem sendo aplicado aos aços rápidos durante várias décadas. Devido ao seu conteúdo de elementos de liga tais como: cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio que prontamente formam nitretos, os aços rápidos são particularmente apropriados para a nitretação, podendo dar valores de dureza em torno de 1450HV. Além disso, a nitretação pode ser aplicada como um estágio final de tratamento, pois a temperatura de operação é inferior ao intervalo de temperaturas utilizado no revenimento dos aços rápidos.

A nitretação em banho de sais mostrou alguns bons resultados quando aplicada a ferramentas de corte, porém apresenta dificuldades no que concerne ao controle das camadas formadas. A nitretação iônica por sua vez, apresenta diversas vantagens sobre os métodos convencionais de nitretação: controle das camadas formadas, alta repetibilidade do processo, menores temperaturas de tratamento e mais altas velocidades de crescimento da camada (menores tempos de tratamento). Deste modo, justificam-se os esforços no estudo da aplicação da nitretação iônica como técnica para aumentar a vida útil de ferramentas de corte de aços rápidos. E é neste contexto que este trabalho procura-se inserir.

A nitretação iônica é um processo termo-físico-químico acionado não só pelo efeito da temperatura do substrato (como nos métodos convencionais de nitretação) como também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato, de modo que condições muito mais

favoráveis são geradas para a introdução de nitrogênio atômico no interior do substrato. É empregável a quase todos os tipos de aços e ferros fundidos, sendo possível nitretar-se ligas não-ferrosas, como as de alumínio e titânio.

O processo de nitretação iônica é realizado em um reator que consiste de uma câmara, onde o ar é substituído por uma atmosfera nitretante (mistura de N_2 e H_2) a baixa pressão (1 a 10torr). Gera-se e mantém-se um meio plasmático pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre a peça a ser tratada e um ânodo (geralmente a carcaça do reator). Na interface plasma-metal ocorrem os fenômenos responsáveis pela auto-sustentação da descarga elétrica e difusão do nitrogênio para o interior do substrato. O substrato é aquecido devido ao bombardeio de íons que são acelerados pela queda de potencial, atingindo-o com considerável energia cinética. Desde o meio dos anos 60, equipamentos de nitretação iônica começaram a estar disponíveis no mercado, porém somente mais recentemente o processo tem ganho popularidade uma vez que possibilita uma total automação, assegura alta repetibilidade dos resultados metalúrgicos, além de não possuir caráter poluente e ter um baixíssimo consumo de gás.

Neste trabalho, amostras do aço rápido mais empregado em ferramentas de corte na indústria, o aço AISI M2, foram nitretadas ionicamente. Foi analisada a influência de parâmetros do processo na microestrutura, profundidade e dureza das camadas obtidas. Então, efetuou-se a nitretação de ferramentas de corte de aço rápido com o objetivo de aumentar a vida útil. O desempenho das ferramentas nitretadas ionicamente em diferentes condições de tratamento foi comparado ao desempenho de ferramentas não nitretadas em termos do número de peças usinadas. Adicionalmente foi realizado um teste de resistência a erosão em amostras nitretadas ionicamente, e algumas considerações foram feitas sobre o efeito de forma das ferramentas nos resultados de nitretação iônica. Todos os experimentos realizados serviram também para avaliar o desempenho dos equipamentos de nitretação iônica em fase de desenvolvimento no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.

O capítulo de revisão bibliográfica apresenta um apanhado sobre os aspectos relevantes relacionados aos objetivos deste trabalho. Inicialmente no item 2.1 cita-se os aços rápidos e suas propriedades e, os principais mecanismos envolvidos no desgaste de ferramentas de corte são comentados. Também os principais tratamentos superficiais aplicados a ferramentas de corte de aço rápido e seus efeitos sobre a redução na intensidade dos mecanismos de desgaste são apresentados. No item 2.2 é abordada, de maneira geral, a nitretação como método de endurecimento superficial e os métodos convencionais de nitretação são resumidamente

tratados. No item 2.3, ênfase especial é dada a nitretação iônica abordando-se os mecanismos cinéticos e a dinâmica da nitretação, a prática do tratamento e os problemas envolvidos, influência sobre as propriedades dos aços, vantagens e aplicações do método.

No capítulo 3 são abordados os procedimentos envolvidos na realização dos experimentos, preparação das amostras, realização dos testes, parâmetros de tratamento e técnicas de análise empregadas. É também efetuada uma descrição dos materiais e equipamentos empregados. No capítulo 4 os resultados obtidos das análises e testes são apresentados na forma de tabelas e gráficos. No capítulo 5 os resultados são discutidos ressaltando-se os aspectos considerados mais importantes e o capítulo 6 é reservado às conclusões.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado um apanhado sobre os aços rápidos e nitretação, com ênfase especial em nitretação iônica.

2.1 Aços Rápidos

Os aços rápidos recebem esta denominação (tradução literal do inglês) por poderem ser usados como ferramentas com altas velocidades de corte sem que o aquecimento decorrente do atrito com a peça acarrete queda de dureza, além de apresentarem alta dureza a quente.

Os aços rápidos são usados em ferramentas de corte de todos os tipos, tais como machos, alargadores, cossinetes, fresas e brocas. Às vezes, eles também são usados para aplicações de trabalho a frio por causa de sua alta resistência ao desgaste e, ocasionalmente, em aplicações de trabalho a quente onde sua resistência a temperatura é suficiente e sua baixa tenacidade relativa possa ser acomodada⁽³³⁾.

O desenvolvimento original do aço rápido partiu do emprego de tungstênio, cromo e vanádio como elementos básicos de liga, com um teor de Mn tão baixo quanto possível a fim de evitar a fragilidade.

Um dos tipos mais populares foi o aço 18-4-1, assim chamado pelas percentagens correspondentes de tungstênio, cromo e vanádio participantes de sua composição, desenvolvido por Taylor e White a partir de 1900^(1,33). No decorrer dos anos foram introduzidas algumas modificações na composição deste aço rápido oferecendo ligas de maior resistência à abrasão ou ao choque, todas simbolizadas pela letra T (norma AISI) seguido de um número de classificação. O aço T1, por exemplo, é o aço rápido original desenvolvido por Taylor.

Em 1942 em virtude da escassez de tungstênio provocada pela guerra, passaram a ser utilizadas ligas em que era substituído total ou parcialmente por molibdênio^(1,33), sendo seus diversos sub-tipos classificados pelos símbolos M1, M2, etc. Estes aços rápidos são de forjamento mais difícil e de tratamento térmico mais complexo. O menor preço do molibdênio, e pelo fato de participar na composição com metade da porcentagem do tungstênio (por ter aproximadamente a metade do peso específico do tungstênio) fazem com que os aços rápidos ao molibdênio sejam mais baratos do que os aços ao tungstênio⁽¹⁾. Segundo Wendell⁽³³⁾ a prática recente tem mostrado que os aços ao molibdênio são superiores aos aços ao tungstênio

na maioria das aplicações para ferramentas de corte quando adequadamente tratados. Por esta razão, hoje dominam o mercado os aços rápidos ao molibdênio. A principal vantagem dos aços rápidos sobre outros aços-ferramenta é o de manterem a dureza até temperaturas em torno de 520 a 600°C, enquanto que os últimos já são afetados em temperaturas ao redor de 250°C. Isto, associado com uma maior resistência à abrasão, permite aos aços rápidos velocidades de corte bem mais elevadas e maior vida da ferramenta.

As desvantagens do aço rápido são: preço elevado e tratamento térmico complexo, exigindo temperaturas em torno de 1200°C para a têmpera.

As propriedades de maior influência na eficiência de corte de uma ferramenta são :

- Dureza a quente;
- Resistência ao desgaste;
- Tenacidade.

Dureza a quente - É a capacidade de resistir ao amolecimento a elevadas temperaturas. Isto se deve, basicamente, ao endurecimento secundário. Este endurecimento secundário é devido a uma combinação de dois processos:

- a) Transformação da austenita retida em martensita pelo resfriamento subsequente ao revenido;
- b) Precipitação muito fina de carbonetos de elementos de liga.

Admite-se que a transformação da austenita retida tem um efeito menor do que a precipitação de carbonetos. O endurecimento secundário se deve, então, principalmente a precipitação dos carbonetos de liga que acompanha o revenimento da martensita e pela resistência dos mesmos a coalescer durante o trabalho das ferramentas. Neste sentido, os melhores elementos são o tungstênio, molibdênio, cobalto (com W e Mo), vanádio e cromo. Admite-se o seguinte: os átomos desses elementos, principalmente W e Mo, tem dimensões muito maiores que de qualquer outro presente nos aços rápidos. Assim eles teriam velocidades de difusão muito baixas. Para haver coalescimento e para que este prossiga seria necessário a difusão simultânea de W e C ou Mo e C e de Cr e V.

Tenacidade - É a combinação adequada de resistência mecânica e ductilidade do aço da ferramenta. É influenciada, principalmente, por três fatores:

- a) Dureza - Para ferramentas temperadas a diminuição de dureza aumenta a tenacidade. Por outro lado, tem-se o inconveniente de redução de resistência ao desgaste.

b) Tamanho de grão - Este é o único fator com o qual se pode melhorar a tenacidade e resistência ao desgaste simultaneamente. Com a diminuição do tamanho de grão tem-se um leve aumento de dureza e uma melhora da tenacidade.

c) Distribuição de carbonetos - Para uma boa tenacidade deve-se possuir uma distribuição homogênea de carbonetos. Uma região muito concentrada de carbonetos incentivar a formação e propagação de trincas, enquanto que regiões de baixa concentração vão apresentar menor resistência ao desgaste.

Resistência ao desgaste - É a capacidade da seção da ferramenta em contato com a peça que está sendo usinada de suportar a abrasão a que é submetida. Essa propriedade depende da natureza e composição da matriz, dos carbonetos precipitados responsáveis pela dureza secundária, da quantidade de carbonetos de liga e de sua natureza. O Carboneto de Vanádio é o mais duro até temperaturas de 100°C, e acima de aproximadamente 400°C o Carboneto de Tungstênio passa a ser superior.

Devido a interação do cavaco com a ferramenta, a qual ocorre a altas pressões e temperaturas, a ferramenta sempre irá sofrer desgaste. O progressivo desgaste da ferramenta de corte pode tomar duas formas: (1) desgaste na face da ferramenta, caracterizado pela formação de uma depressão ou cratera, sendo resultado do escoamento do cavaco sobre a face da ferramenta, e (2) desgaste no flanco da ferramenta causado pelo atrito com a nova superfície de corte da peça de trabalho.

Quatro mecanismos básicos, os quais podem operar sozinhos ou em várias combinações produzem desgaste da ferramenta: desgaste por difusão (diffusion wear), desgaste por adesão (adhesion wear), desgaste por abrasão (abrasion wear), e desgaste eletroquímico (electrochemical wear)⁽²⁾.

Desgaste por difusão:

Ocorre quando átomos de um reticulado cristalino metálico movem-se de uma área de alta concentração daquele grupo atômico metálico particular, para uma área de baixa concentração. O processo de difusão é dependente da temperatura existente na interface de difusão e do coeficiente de difusão, aumentando exponencialmente com a temperatura. Durante o processo de corte, devido a alta temperatura gerada nas interfaces cavaco/ferramenta e ferramenta/peça criam-se condições favoráveis para a difusão de material da ferramenta para o cavaco e peça.

Desgaste por adesão:

É causado pela fratura de pequenas regiões que se soldam e que são formadas como parte do mecanismo de fricção entre o cavaco e a ferramenta. Quando estas diminutas junções são fraturadas, pequenas partículas de material da ferramenta são arrancadas e carregadas pela parte inferior do cavaco ou pela peça de trabalho.

Desgaste por abrasão:

Ocorre quando partículas duras no lado inferior do cavaco passam sobre a face da ferramenta e removem material da ferramenta pela ação mecânica. As partículas podem ser inclusões abrasivas na peça de trabalho, fragmentos de uma aresta composta, ou partículas do material da ferramenta removidas pela adesão.

Desgaste eletroquímico:

Este mecanismo básico pode incluir outros mecanismos mencionados na literatura: oxidação ou corrosão e correntes elétricas iônicas produzidas pelo atrito entre peça e ferramenta^(1,34).

A maioria dos pesquisadores concordam que a maior parte dos desgastes de ferramentas é consequência dos mecanismos de adesão e difusão⁽²⁾.

Investigações tem sido feitas com o intuito de verificar os mecanismos básicos de desgaste em ferramentas de corte, examinando-se os elementos transferidos para o cavaco quando a ferramenta sofre desgaste. Os resultados destes estudos demonstram o bem conhecido fenômeno de que, quanto maior a velocidade de corte maior é o desgaste da ferramenta sendo que a transferência de material da ferramenta de corte para o cavaco também aumenta. Tais análises permitem⁽²⁾:

- 1) Identificação de elementos do material da ferramenta transferidos para o cavaco
- 2) Medições de tamanho de partículas de material da ferramenta transferidos e espessura do filme de difusão
- 3) Computação do volume de desgaste e taxa de desgaste da ferramenta.

Tabela 1.1. Resumo de processos mecânicos de tratamento superficial de ferramentas de corte⁽²⁾

Proc. de Acabamento Superf.	Mudanças na Superfície	Aplicações
Lapidação, Polimento “Honing”	Alteração do padrão mais grosseiro resultante da retificação /esmerilhamento nas superfícies das ferramentas para um mais fino. Remoção de rebarbas dos gumes.	Podem melhorar o trabalho final onde ferramentas tem gumes levemente serrados devido à afiação com rebolos muito grosseiros. Aplicável a ferramentas usadas em madeira, plástico e ligas de baixa resistência onde cavacos tendem a colar-se na superfície das ferramentas.
Limpeza por Jato Abrasivo Líquido ou Vapor	Mesmas que as acima	Mesmas que as acima.
Brunimento em Tambor	Alteração de padrão mais grosseiro de retificação/esmerilhamento para mais fino. Remoção de rebarbas das bordas.	Mesmas que as acima.
Eletropolimento	Remoção eletroquímica de asperezas da superfície pela dissolução anódica.	Mesmas que as acima.
Limpeza por Jato de grânulos e bombardeamento de partículas duríssimas	Deformação plástica das asperezas superficiais. Adição de tensões compressivas as camadas superficiais.	Tensões compressivas adicionais podem aumentar a resistência dos gumes ou corpos de ferramentas longas sujeitas a flexão em uso, por exemplo, brocas.

Em determinadas aplicações, a metalurgia e propriedades de superfícies acabadas são tão importantes quanto a metalurgia e propriedades dos materiais das ferramentas de corte por si só.

Melhorias no acabamento superficial das ferramentas de corte geralmente são importantes para um bom desempenho das ferramentas. Os principais processos mecânicos usados na modificação das superfícies de ferramentas de corte são resumidos na tabela 1.1⁽²⁾.

Resultados excelentes são reportados a respeito da melhoria do desempenho de ferramentas como um resultado de tratamento superficial. O tratamento superficial de aços rápidos é projetado visando a melhoria da interface entre a peça e a ferramenta, para evitar os principais problemas de desgaste comentados no item 1.2.

Uma alta dureza é desejada para prevenir o desgaste abrasivo. A maior parte dos tratamentos superficiais aplicados aos aços rápidos são úteis neste sentido.

O calor gerado entre duas superfícies em movimento relativo é, obviamente, afetado pelo coeficiente de fricção entre elas, sendo que muitos revestimentos ajudam pela sua efetiva redução. Em outros casos, por exemplo no tratamento de oxidação, a ação do revestimento é associada à retenção de lubrificante.

Melhorias na resistência à corrosão é outro importante aspecto, ajudando na prevenção de desgaste por escorregamento (“sliding wear”).

Muitos revestimentos ajudam pela prevenção da adesão e soldagem da ferramenta ao cavaco, o que pode ser uma clara vantagem na prevenção de desgaste por atrito e por difusão, e também ajudam a reduzir o aquecimento das ferramentas por impedir condições de bom contato térmico que resultam em condução de calor para a ferramenta. A prevenção do gume postiço é também importante como outro fator que ajuda a reduzir a eficiência de transferência de calor. Dados para a condutividade térmica de materiais usados em revestimentos indicam que eles não diferem muito daqueles da ferramenta. Deste modo parece que o maior fator na prevenção da transferência de calor é o fato de evitar-se bom contato, pela redução da adesão e área superficial de contato⁽⁸⁾.

Dentre os principais tratamentos superficiais de ferramentas de corte de aços rápidos, podem ser destacadas a oxidação, nitretação, cementação e revestimentos:

Oxidação

Produzido por tratamento em um banho de nitrato alcalino ou por oxidação a vapor, reduz o atrito da ferramenta com a peça de trabalho. É aplicável a todas as superfícies de ferramentas usadas em materiais ferrosos e não ferrosos, incluindo todas as ligas de alta e média resistência mecânica e resistentes ao calor. Produz melhores resultados em ferramentas usadas na usinagem de materiais macios com tendência a aderir na ferramenta. A adição de uma fina camada de óxido na superfície diminui a fricção, previne a adesão, e ancora lubrificante na superfície da ferramenta. As superfícies de escorregamento do cavaco em ferramentas podem ter suas propriedades melhoradas na usinagem de ligas ferrosas de média resistência.

Cementação

A cementação é feita durante pré-aquecimento ou como uma operação separada, aquecendo-se a peça em uma atmosfera gasosa redutora ou composta. Pode também resultar de têmpera em atmosfera redutora. Aumenta a quantidade de carbonetos nas camadas superficiais, melhorando a resistência a abrasão. A espessura de camada em superfícies de corte é de 13 a 76 μm . Superfícies de desgaste e faces de escorregamento do cavaco em ferramentas de corte podem mostrar aumento da resistência ao desgaste em uma larga variedade de materiais. Apresenta melhores resultados em ferramentas tais como machos, serras e cortadores de dente quadrado usados em uma larga variedade de materiais.

Revestimentos

Os insertos de metal duro revestidos produzem menores forças de corte e menores flutuações em comparação com não revestidos. Os estudos no projeto de revestimentos tem se concentrado nos problemas de aderência ao substrato, performance de TiC, TiN, HfN, TiCN, Al_2O_3 e várias combinações destes compostos, estrutura do revestimento por si só, se colunar ou granular, e o modo no qual a espessura influencia no desempenho dos revestimentos⁽⁴⁾.

Os revestimentos são feitos com compostos de extrema dureza (>2500 HV), o que torna os gumes muito resistentes a abrasão, além disso, os materiais usados em revestimentos são barreiras difusionais. Elas previnem a interação entre o cavaco produzido durante a usinagem e o material da ferramenta⁽⁴⁾. Não ocorre a soldagem do cavaco ao inserto e, assim, a fricção é muito reduzida (revestimento age como um lubrificante), desta maneira, as temperaturas são menores do que aquelas com insertos não-revestidos. Constituintes típicos de revestimentos são o Carboneto de Titânio (TiC), Nitreto de Titânio (TiN), Carbonitreto de Titânio (TiCN) e Alumina (Al_2O_3). Todos estes compostos tem uma solubilidade extremamente baixa no ferro.

Metais duros revestidos trouxeram grandes aumentos na produtividade desde sua introdução em 1969. Desde aquela data os revestimentos vem, também, sendo aplicados a aços rápidos e especialmente a brocas. Os principais recobrimentos aplicados a aços rápidos são (a) TiN, (b) cromo e (c) sulfetos.

(a) Recobrimento de TiN aplicado à ferramentas de aço rápido

Revestimentos de TiN são aplicados por processos PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition) e PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). O processo PVD permite deposições em temperaturas inferiores a 550°C (isto é,

abaixo da temperatura de revenido do aço rápido). O processo CVD tem a desvantagem da utilização de temperaturas superiores, da ordem da temperatura de revenimento do aço rápido ou acima. Mas recentes desenvolvimentos, utilizando o plasma para ativar o processo de deposição química, processo conhecido como PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) permitiram baixar a temperatura de tratamento para valores bem inferiores a de revenimento do aço rápido.

Este revestimento reduz o desgaste na face e no flanco da ferramenta, pela alta dureza de 2000 a 2500 Vickers. Por possuírem um caráter não metálico, estabilidade química e mínima tendência à adesão, asseguram baixo atrito e impedem a aderência de material na ferramenta e, portanto, a formação de gume postiço⁽¹⁾. Isto reduz a força de corte e melhora o acabamento superficial. Protegem o metal de base contra altas temperaturas pelo baixo coeficiente de transmissão de calor do TiN.

A camada de TiN tem de 1 a 3 μm de espessura. O sucesso da ferramenta depende, porém, pouco da espessura da camada e muito mais de sua aderência ao substrato. O lascamento do revestimento tem sido a maior causa do insucesso de ferramentas com revestimentos.

(b) Recobrimento de Cromo aplicado à ferramentas de aço rápido

Ferramentas de aço rápido com 2,5 a 12,5 μm de cromo têm suas vidas prolongadas pela redução da aderência entre a ferramenta e a peça. O recobrimento de cromo é relativamente caro e precauções devem ser tomadas para prevenir falha em serviço devido à fragilização por hidrogênio. O recobrimento é feito eletroquimicamente em banhos como o de sulfato. O problema de fragilidade assistida pelo hidrogênio pode ser minimizada pelo subsequente recozimento a 150 °C. Deposição por metalização a vácuo ou vapor são métodos também usados. As camadas de cromo podem melhorar as propriedades anti-fricção da superfície da ferramenta, e aumentar a resistência à abrasão⁽²⁾.

(c) Recobrimento de Sulfeto aplicado à ferramentas de aço rápido

A baixa temperatura do processo eletrolítico usando sódio e tiocianato de potássio proporciona uma camada de sulfeto de ferro resistente que baixa o coeficiente de atrito. Este

processo pode ser usado como um tratamento final de todos os tipos de aços ferramentas sem perigo de sobre-revenimento.

2.1.1 Nitretação de Aços Rápidos

Os aços rápidos contém Cr, Mo, W e V, elementos formadores de nitretos e, portanto, a nitretação produz uma camada de alta dureza. O ciclo de nitretação para aços rápidos é relativamente de curta duração, raramente excedendo 1h.

Dentre os processos convencionais a nitretação líquida é preferida em ferramentas de corte de aço rápido, porque ela é capaz de produzir uma camada mais dúctil com menor conteúdo de nitrogênio. A nitretação em banho de sal em geral usa cianeto e cianato de potássio e sódio. Embora vários processos ou banhos de nitretação líquida possam ser usados para a nitretação de aços rápidos, um banho comercial consistindo de 60 a 70% de sais de sódio e 30 a 40% de sais de potássio é o normalmente empregado. A excessiva fragilidade deve ser controlada para evitar um possível lascamento em serviço. Muitas rotinas de teste propostos para testar a fragilidade não são indicações verdadeiras desta propriedade. Testes de impacto Izod, em corpos não entalhados, apontam uma baixa tenacidade que continua a ser afetada com o aumento do tempo de nitretação. Similarmente, a resistência à flexão (dobramento) é diminuída até aproximadamente metade daquela de aços não nitretados.

A introdução de nitrogênio na superfície do material gera tensões residuais compressivas que proporcionam um aumento da vida em fadiga mas, por outro lado, ocorre também uma perda de tenacidade. É muito importante o controle da camada nitretada uma vez que uma dureza excessiva e camadas muito profundas tornam a peça muito frágil. O êxito do tratamento consiste em obter-se uma camada adequada para cada tipo de ferramenta e para as condições de trabalho a que será submetida.

A nitretação de aços rápidos descarbonetados deve ser evitada, porque ela resulta em uma condição de superfície muito frágil devido a maior absorção de nitrogênio. Para aquelas superfícies que sofreram revenimento no processo de retífica (perda de dureza), a nitretação pode ser empregada para compensação de dureza.

A nitretação de aços rápidos proporciona uma camada de excepcional dureza (da ordem de 1300 HV), alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção, e envolve um mínimo de distorção. Essas propriedades aumentam a vida da ferramenta de dois modos: a alta dureza

e resistência ao desgaste proporcionam menor perda de material por ação abrasiva do cavaco na ferramenta e menor coeficiente de atrito que serve para diminuir a geração de calor, principalmente por evitar a formação de aresta postiça, em adição, evita a aderência do cavaco (desgaste adesivo). Estudos de performance indicam que a vida de muitas ferramentas é afetada pela formação de aresta postiça. Como a aresta postiça tende a carregar mais a ferramenta isso causa a perda do fio mais cedo, aumentando a fricção e o esforço na ferramenta. O fenômeno da aderência do cavaco é mais pronunciado na usinagem de aços e outros metais que produzem um cavaco contínuo. O tratamento de nitretação propicia uma menor tendência do cavaco de soldar na ferramenta devido ao menor coeficiente de atrito, prevenindo a perda do fio da ferramenta. A nitretação tem sido testada em todos os tipos de ferramentas. O efeito do desgaste é mais pronunciado naquelas ferramentas com cortes muito leves como: machos, alargadores, cossinetes e brochas escariadoras. Investigações nessas ferramentas, como em cossinetes e machos retos, mostraram que a carga na ferramenta aumenta rapidamente a medida que a ferramenta perde fio de corte. A nitretação apresenta o menor efeito em brocas helicoidais, ferramentas de torno, ferramentas de plaina e os melhores benefícios em pentes de abrir rosca, cossinetes, alargadores, machos e brochas. Fresas e escareadores também podem ser melhorados como outras ferramentas de fio fino.

A aplicação da nitretação é benéfica também para matrizes, particularmente matrizes para estiramento e matrizes sujeitas a escoriação pelo material de trabalhado.

Um dos inconvenientes do tratamento é que a camada nitretada é removida quando a ferramenta é reafiada por retífica de todas as superfícies do fio de corte, como ferramentas de torno ou plaina. Contudo, a maioria das ferramentas de fio são afiadas por retífica somente de um lado, deixando os efeitos da nitretação presentes na outra superfície, o que parece ser suficiente para oferecer bons resultados em termos de produtividade. Os benefícios da nitretação na face de corte resultam, provavelmente, da combinação do aumento de dureza e resistência ao desgaste, baixa fricção e prevenção da aderência do cavaco, enquanto a camada nitretada da face de folga é benéfica principalmente pela sua resistência ao desgaste e por alguma extensão de sua fricção mais baixa⁽³²⁾.

2.2 Nitretação

A nitretação é um tratamento termoquímico de endurecimento superficial no qual, através da ação de um ambiente nitrogenoso, o nitrogênio é introduzido na superfície de substratos ferrosos (geralmente) a uma temperatura conveniente, até uma certa profundidade. O nitrogênio absorvido vai reagir com o ferro e os elementos de liga da peça formando nitretos de alta dureza e alta resistência ao desgaste.

A nitretação é realizada com o objetivo de melhorar determinadas propriedades relacionadas com as características superficiais das peças de aço. Algumas das propriedades concedidas ao aço nitretado são as seguintes:

- Alta dureza superficial e resistência ao desgaste;
- Alta resistência até temperaturas por volta de 650°C;
- Alta resistência à fadiga e baixa sensibilidade ao entalhe;
- Aumento da resistência a corrosão.

A alta dureza superficial obtida no tratamento de nitretação deve-se à formação de nitretos e carbonitretos na superfície do substrato e de precipitados finamente dispersos que distorcem o reticulado. A quantidade e distribuição dos nitretos de liga formados e a dureza do material base determinam a dureza observada na camada nitretada⁽⁵⁾. A razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica. Com a formação da camada de compostos, especialmente γ' , (por diferenças de coeficientes de expansão térmica) e precipitados na camada de difusão (distorção do reticulado) é que são geradas tensões residuais compressivas nas camadas mais externas do material. Estas tensões compressivas diminuem a magnitude das tensões efetivas geradas na peça em trabalho⁽³⁰⁾, aumentando sua resistência à fadiga.

Müller citado por Pizzolatti⁽⁵⁾ também sugeriu a “teoria do bloqueio do deslizamento” que assume que o nitrogênio dissolvido no reticulado (e o nitrogênio nos contornos de grãos) eleva a “rugosidade” das superfícies de deslizamento. Deste modo tem-se um aumento no limite elástico pois tensões mais elevadas são requeridas para iniciar o processo de deslizamento e, como resultado, ocorre um aumento na resistência à fadiga. Quanto à resistência à corrosão, pode ser explicada pela formação da camada de nitretos (compostos) na

superfície da peça que funciona como uma barreira difusional, protegendo contra a ação de meios oxidantes e corrosivos⁽³⁶⁾.

Devido à ausência de transformações de fase e à baixa temperatura usada no processo, a nitretação produz menor distorção e deformação do que outros processos termoquímicos de endurecimento como, por exemplo, os tratamentos de cementação nos quais o elemento de liga intersticial é adicionado via fase austenítica que, posteriormente, transforma-se na fase endurecedora (martensita) pelo resfriamento da peça (têmpera). Além disso não há necessidade de tratamentos térmicos posteriores, o que também contribui para reduzir ao mínimo as probabilidades de empenamento ou distorção das peças.

2.2.1 Diagrama de Equilíbrio Fe-N

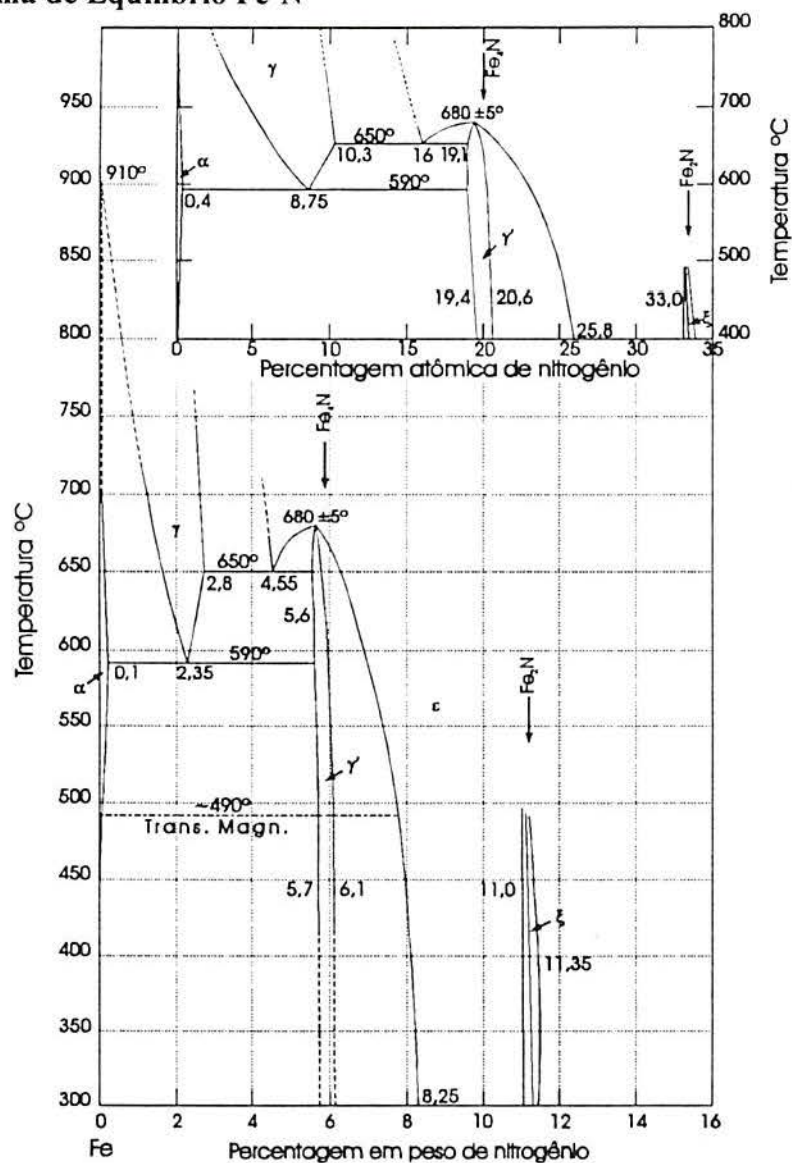


Figura 2.1 Diagrama de equilíbrio Ferro-Nitrogênio.

Conforme expressa o diagrama Fe-N (figura 2.1) para as temperaturas normalmente usadas na nitretação, o nitrogênio irá ser dissolvido no ferro até concentrações de 0,1%. Quando o conteúdo excede este valor são formados nitretos γ' , de composição estequiométrica Fe_4N . Este nitreto de célula unitária cúbica de face centrada é estável abaixo de $680^\circ C$ ⁽⁶⁾. Se as concentrações de nitrogênio excedem 6% os nitretos γ' começam a mudar para nitretos ϵ , de composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3,2$). Estes nitretos apresentam estrutura hexagonal. Abaixo de $500^\circ C$ nitretos ξ começam a se formar. O conteúdo de nitrogênio desta fase está em torno de 11%, e sua fórmula química é o Fe_2N com uma célula unitária ortorrômbica.

2.2.2 Estrutura e Formação da Camada Nitretada

A camada nitretada de um aço é formada por uma zona de difusão, com ou sem a zona de compostos (camada branca) e depende do tipo e concentração dos elementos de liga, da exposição tempo-temperatura e da atividade do nitrogênio de um tratamento particular. Como a formação da zona de compostos e da zona de difusão dependem da concentração de nitrogênio, o mecanismo usado para gerar o nitrogênio elementar na superfície da peça afeta a estrutura da camada. Os principais fatores que governam a profundidade da camada nitretada são: tempo de tratamento, temperatura, atividade do nitrogênio e composição do aço.

Zona de Difusão de uma Camada Nitretada

A zona de difusão de uma camada nitretada pode ser melhor descrita como a microestrutura original do núcleo com algumas soluções sólidas e precipitações de nitretos^(7,8). Em materiais a base de ferro, o nitrogênio existe como átomos em soluções sólidas intersticiais até que o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro seja excedido. A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo a uma dada temperatura, e da composição química da peça. Como a concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície, precipitados coerentes muito finos são formados quando o limite de solubilidade do nitrogênio é excedido. Os precipitados podem existir nas bordas e dentro dos grãos. Esses precipitados, nitretos de ferro e de outros elementos de liga, distorcem o reticulado aumentando sensivelmente a dureza da peça.

Na maioria das ligas ferrosas a zona de difusão formada não pode ser visualizada em uma metalografia. Em alguns materiais, contudo, os nitretos precipitados são extensos podendo ser vistos em uma seção transversal atacada, como é o caso de aços inoxidáveis martensíticos, nos quais o nível de cromo é alto o suficiente para a extensiva formação de nitretos. A difusão do nitrogênio em aços carbono é diretamente afetada pelo conteúdo de carbono. A formação de nitretos com os elementos de liga também inibe a difusão do nitrogênio.

O efeito do tempo de nitretação na extensão da camada nitretada pode, para aços baixa liga, ser derivado de uma fórmula simples de difusão⁽⁹⁾:

$$P_n = k (t)^{1/2}$$

Onde:

P_n = Profundidade de nitretação

K = Constante,

t = Tempo em horas

Se a matriz possui elementos de liga que interagem com o nitrogênio então a velocidade de nitretação da liga irá depender do: grau de interação entre o elemento de liga e o nitrogênio; facilidade de nucleação e crescimento do precipitado; concentração do elemento de liga; potencial de nitretação da mistura gasosa e temperatura de nitretação.

Camada de Compostos em Aços Nitretados (Camada Branca)

A zona de compostos é a região onde os nitretos de ferro γ' e ϵ são formados. É denominada camada branca devido à aparência da seção polida e atacada. Proporciona um aumento de lubrificação pela redução do coeficiente de atrito e, adicionalmente, um aumento na resistência à corrosão em uma variedade de ambientes. A camada ϵ é melhor para aplicações de resistência ao desgaste e fadiga que são livres de choques ou altas tensões localizadas. A camada γ' é tenaz e mais apropriada em situações com carregamentos severos.

A zona de compostos na nitretação a gás é uma mistura de nitretos γ' e ϵ . Nos processos convencionais de nitretação é necessário, inicialmente, um determinado tempo para que a concentração de nitrogênio na superfície seja elevada o suficiente para que ocorra a precipitação de nitretos. No caso da concentração alcançar um determinado valor

(concentração crítica), o primeiro nitreto a se formar é o γ' -Fe₄N. Para que se forme o nitreto ϵ , é necessário que se eleve o potencial de nitrogênio ou que se aumente a temperatura de nitretação. Na prática a fase γ' não ocorre sempre nas condições esperadas. Nem sempre quando o potencial de nitrogênio é elevado o suficiente, ocorrendo a formação de uma camada superficial de nitretos ϵ , tem-se abaixo desta camada a presença de nitretos γ' . Isto ocorre, segundo Prenosil citado por Lightfoot e Jack⁽¹⁰⁾, porque sendo a concentração de nitrogênio na interface, gás/superfície (ϵ), muito elevada, o gradiente de concentração na interface entre a fase ϵ e a matriz é também muito elevado. Existe nesta interface uma região onde a fase γ' é termodinamicamente estável. Entretanto, se o nitrogênio é rapidamente consumido pela fase ϵ antes que γ' tenha tempo de nuclear, não se tem a formação da fase γ' . Logo, a formação da fase γ' irá ocorrer sempre que o gradiente de concentração do nitrogênio cair abaixo da concentração crítica para a formação do nitreto ϵ , ou porque a concentração no gás é baixa ou porque a camada atingiu uma determinada espessura.

Na nitretação a gás esta mistura de fases na zona de compostos é devida a variação na dissociação da amônia e, como consequência, do potencial nitretante. O mecanismo para a variação da taxa de dissociação é o seguinte: com a zona de compostos se formando, a dissociação da amônia torna-se mais lenta sem a ação catalisadora da superfície do aço. Assim, quando ambas as fases existem na camada branca ela é denominada camada de fase dupla. A camada de fase dupla tem duas características que a fazem mais susceptível à fratura⁽³⁸⁾:

- Adesão fraca entre as fases;
- Diferença de coeficientes de expansão térmica nas duas fases.

Desta forma, camadas que são particularmente espessas ou que estão submetidas a variações de temperatura em serviço estão sujeitas a falhas. Outro mecanismo de enfraquecimento na camada branca nitretada a gás é a porosidade na região mais externa da camada gerada, também devido a variação da taxa de dissociação da amônia. Este problema de variação do potencial nitretante também ocorre com o processo em banho de sal, sendo devido a oscilações do teor de cianato no banho e pelo fato da taxa de liberação de nitrogênio mudar a partir da formação da camada.

2.2.3 Métodos Convencionais de Nitretação

A nitretação se encontra entre os vários tratamentos termo-químicos de endurecimento superficial. A tabela 2.1 apresenta um resumo dos principais processos e meios de reação utilizados.

Tabela 2.1. Sistematização dos métodos de endurecimento de superfícies.

MÉTODO	ELEMENTO(S) DIFUNDIDO(S)	MEIO DE REAÇÃO
Nitretação em Banho de Sais	Nitrogênio e Carbono	Líquido
Nitretação a Gás	Nitrogênio	Gasoso
Nitretação a Plasma	Nitrogênio	Plasma
Carbonitretação	Nitrogênio e Carbono	Gasoso
Carbonit. a Plasma	Nitrogênio e Carbono	Plasma
Cementação Sólida	Carbono	Sólido
Cementação Líquida	Carbono	Líquido
Cementação Gasosa	Carbono	Gasoso
Cementação a Plasma	Carbono	Plasma
Processo Sulfinuz	Nitrogênio, Carbono e Enxofre	Líquido

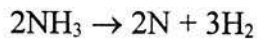
A nitretação, como visto na tabela 2.1, pode ser realizada através de três processos: a nitretação a gás, a nitretação líquida ou em banho de sais, e a nitretação iônica (ou nitretação a plasma). A faixa de temperaturas empregada para os aços era inicialmente de 500 a 590^oC em processos de nitretação líquida e gasosa, sendo atualmente expandida para 350 a 650^oC com a nitretação em plasma.

A seguir é dada uma breve explanação sobre os processos convencionais de nitretação (nitretação líquida e gasosa). O processo de nitretação iônica será abordado com maior detalhe no capítulo subsequente.

Nitretação Gasosa

Este é o chamado processo clássico ou convencional de nitretação cuja patente foi requerida pela primeira vez em 1908, por Adolph W. Machlet, consistindo em submeter as peças a serem nitretadas à ação de um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente amônia, à

temperatura determinada. O processo é realizado numa faixa de temperaturas de 500 a 570°C de modo que ocorra a dissociação da amônia (pelo menos 500°C) e não ocorra nenhuma mudança de fase (temperatura máxima de 570°C). O nitrogênio na forma atômica é produzido pela decomposição da amônia quando entra em contato com a superfície quente do material de acordo com a seguinte reação :



O nitrogênio assim produzido é o nitrogênio ativo que irá difundir-se no material a ser nitretado. Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados através do mecanismo de nucleação e crescimento, requerendo um determinado tempo de incubação^(18,31).

Para um tempo de tratamento determinado a profundidade da camada e a da zona de compostos (camada branca) dependem da velocidade de dissociação da amônia (que por sua vez depende da velocidade do fluxo de amônia e temperatura) e da temperatura da peça. A difusão do nitrogênio é muito lenta, de modo que a operação é muito demorada, durando de 48 a 72 horas podendo chegar a cerca de 90 horas.

Os aços para nitretação a gás são, geralmente, aços-liga, contendo alumínio, cromo, vanádio e molibdênio. Aços carbono sem elementos de liga não são usados na nitretação a gás porque a camada de compostos formada é muito quebradiça e desprende-se com facilidade^(12,13). A temperatura de revenido do aço deve ser suficientemente elevada para garantir estabilidade estrutural à temperaturas de nitretação, sendo geralmente fixada pelo menos 25°C acima da temperatura máxima utilizada na nitretação⁽¹⁵⁾.

Nitretação Líquida ou em Banho de Sais

Trata-se de um processo de nitretação de desenvolvimento mais recente que a Nitretação a gás. Como na cementação em banho de sal e na cianetação o meio líquido é cianeto fundido, sendo um banho comercial típico constituído de uma mistura de sais de sódio e potássio, os primeiros de 60 a 70% em peso da mistura total e os segundos de 30 a 40%. Os sais de sódio consistem de ⁽¹⁵⁾ 96,5% de NaCN; 2,5% de Na₂CO₃ e 0,5% de NaCNO; enquanto os sais de potássio utilizados consistem de 96,0% de KCN; 0,6% de K₂CO₃; 0,75% de KCNO e 0,5% de KCl. Um outro banho, utilizado na nitretação de aços para ferramentas, apresenta a seguinte composição: 30% máx de NaCN; 25,0% máx. de Na₂CO₃ ou K₂CO₃; 4,0% máx. de outros ingredientes ativos; 2,0% máx. de umidade e o restante de KCl.

A relação entre cianeto e cianato é crítica, sendo o cianato o principal responsável pela ação de nitretação. O cianato decompõe-se às temperaturas de nitretação, liberando carbono e nitrogênio. Entretanto, nas temperaturas de tratamento, o nitrogênio é mais ativo na ação de difusão, resultando maior quantidade de nitretos do que carbonetos⁽¹⁵⁾. De qualquer modo, os nitretos e carbonetos também formam uma zona de compostos que pode ser constituída pela fase ϵ , caracterizando-se por alta resistência ao desgaste, propriedade que a camada nitretada obtida no processo clássico (nitretação a gás) não possui. Esta pode atingir uma espessura de 5 a 15 μ m, conforme o tempo de operação que, geralmente, não excede 180 minutos⁽¹⁵⁾, conferindo ao aço apreciável resistência à corrosão.

Ao contrário da nitretação a gás que exige aços especiais para a obtenção de melhores resultados, a nitretação líquida pode ser realizada em aços comuns, de baixo carbono, como por exemplo SAE 1015, baixa liga e aços ferramenta, devido as características da camada formada. A faixa de temperaturas é aproximadamente a mesma utilizada na nitretação a gás, ou seja de 500 a 575^oC. Uma desvantagem deste processo é seu caráter altamente poluente.

De um modo geral, a nitretação líquida é bem mais eficiente que a gasosa e permite obter, em tempos bem menores, camadas de espessuras semelhantes. Porém, quando se deseja uma camada mais profunda pode-se preferir a nitretação gasosa. Segundo Thelning⁽⁹⁾ o tempo de nitretação fica restrito na nitretação líquida devido a formação de porosidades que tendem a aumentar com o tempo de tratamento.

Existem, ainda, algumas variações no processo de nitretação líquida. Entre elas, inicialmente, pode-se citar inicialmente a “nitretação líquida sob pressão” ⁽¹⁵⁾, em que se introduz amônia anidra num banho de cianeto-cianato. O banho é vedado e mantido sob uma pressão de 1 a 3 atmosferas. Outra variação consiste no processo de “nitretação líquida arejada”, em que determinada quantidade de ar é introduzida através do banho líquido, o que provoca agitação e estimula a atividade química.

2.3 Nitretação Iônica

Como visto no item anterior (2.2) uma variedade de meios para o fornecimento de nitrogênio ativo são usados na nitretação, sendo eles sólidos, líquidos ou gasosos. Além destes três estados da matéria, existe um quarto estado, onde condições muito mais ativas são estabelecidas: o estado do plasma, o qual é usado na nitretação iônica. Assim, a nitretação iônica pode também ser chamada de “nitretação a plasma”.

O método de nitretação iônica é um processo termo-físico-químico que permite a introdução de nitrogênio atômico e a formação de nitretos em substratos ferrosos (tais como aços e ferros fundidos), além de não ferrosos como ligas de alumínio e de titânio, conferindo-lhes melhores propriedades mecânicas e tribológicas.

O processo é realizado em um reator, que consiste de uma câmara, onde o ar é substituído por uma atmosfera nitretante (mistura de $N_2 - H_2$ ou amônia) à baixa pressão (1 a 10 Torr), que é ionizado por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (400 a 1000V) entre 2 eletrodos imersos no reator⁽³⁸⁾. O componente a ser tratado fica acoplado ao cátodo e a câmara do reator pode ser usada como ânodo (figura 2.2).

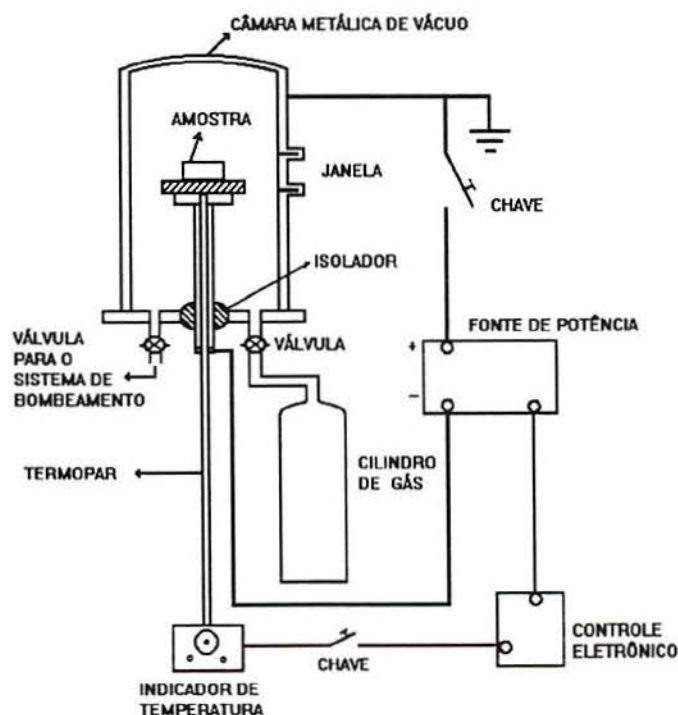


Figura 2.2 Representação esquemática do equipamento utilizado na nitretação iônica.

Desta forma, por meio de uma descarga elétrica, é gerado e mantido um meio plasmático, através do qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça (cátodo) com considerável energia cinética. Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam, entre outros, dos seguintes eventos: pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão de nitrogênio no substrato. A difusão ocorre porque nas condições acima mencionadas, com uma densidade de corrente de 1 a 10 mA/cm², a temperatura do cátodo (peça) atinge valores da ordem de 500°C, propício para a difusão do nitrogênio⁽³⁷⁾.

Na interface plasma-metal ocorrem os fenômenos que permitem a auto-sustentação da descarga elétrica e o transporte do nitrogênio da fase gasosa para o interior do substrato.

O plasma consiste de partículas eletricamente carregadas, isto é íons e elétrons. O estado do plasma é alcançado pela ionização dos átomos ou moléculas do gás. Num processo puramente térmico, este estado pode ser estabelecido somente pelo aquecimento até algumas centenas de milhares de graus Celsius⁽¹⁸⁾. Se, no entanto, a eletricidade é empregada, este estado pode ser facilmente alcançado, como na chamada descarga elétrica incandescente (ou descarga elétrica a baixa pressão)⁽¹⁸⁾.

Em uma descarga elétrica ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio de reação, assim elétrons livres ganham energia do campo elétrico entre os eletrodos, e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas e átomos leva à formação de uma variedade de novas espécies, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas.

As características mecânicas e tribológicas podem ser alteradas através das reações que ocorrem entre a superfície do metal e as espécies ativas do plasma. A nitretação iônica é um exemplo típico deste tipo de reação⁽⁵⁾.

Para uma melhor compreensão dos mecanismos iônicos da descarga e do processo de nitretação iônica, é necessário considerar-se as características das descargas elétricas, as quais serão discutidas a seguir.

2.3.1 Descargas Eléctricas

Uma descarga incandescente (descarga eléctrica em um gás a baixa pressão) é resultado da excitação por choques dos átomos e moléculas em um campo eléctrico (no espaço entre os eletrodos) grande o suficiente para produzir elétrons e íons livres^(5, 18). Os pré-requisitos para o estabelecimento de uma descarga eléctrica, são a presença de um gás a baixa pressão (médio vácuo) e a aplicação de uma diferença de potencial de aproximadamente 300V no mínimo, dependendo da pressão do gás entre os dois eletrodos na câmara⁽¹⁸⁾.

Além disso, as características da descarga eléctrica dependem da tensão e corrente aplicadas, pressão e tipo de gás, forma e material do cátodo.

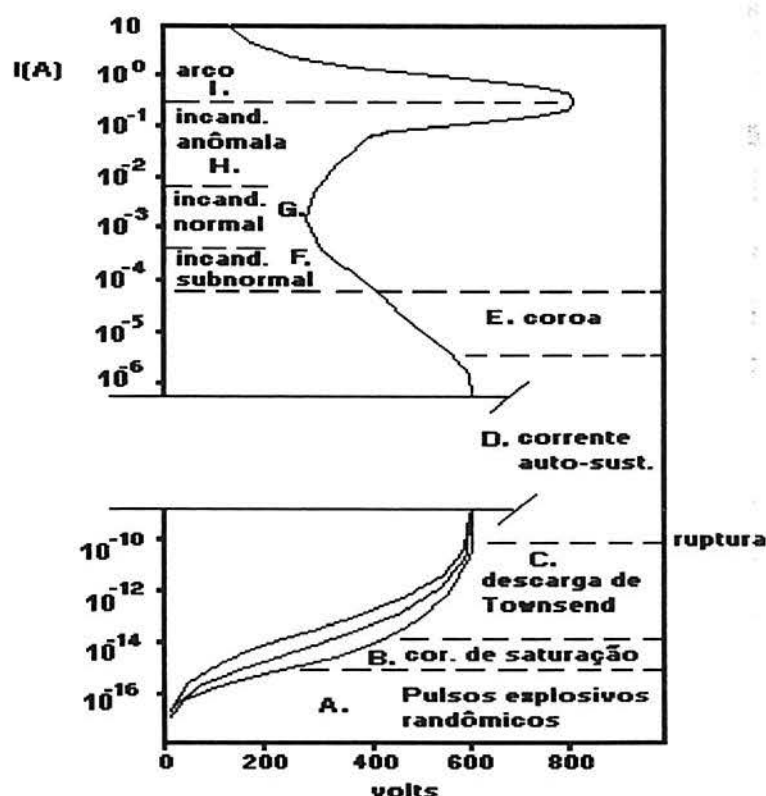


Figura 2.3 Características da tensão em função da corrente de diferentes tipos de descargas⁽¹²⁾.

A figura 2.3 mostra as características de diferentes tipos de descarga. As regiões A (intervalo do tubo contador de Geiger) de pulsos explosivos randômicos, C (descarga de Townsend), etc., onde a corrente é extremamente baixa, não são de interesse neste trabalho. A descarga incandescente normal usada na indústria (tubos de lâmpadas fluorescentes etc.) são mantidas com relativamente baixas energias e fracas correntes, isto é, trabalham na região da descarga incandescente normal estável e descarga incandescente de baixa corrente.

O processo de nitretação iônica, é associado a correntes e densidades de potência mais altas e, segundo vários autores^(5,18), ocorrem na região da descarga incandescente anômala, região H.

Para que a descarga tenha ignição é necessário que a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos alcance um valor crítico (V_b : breakdown voltage). O valor de V_b para uma descarga típica na nitretação é da ordem de 500 a 650 volts, a uma pressão de 1 Torr em atmosfera mista de N_2 e H_2 . A partir deste ponto a descarga incandescente torna-se auto-sustentada (figura 2.3, região D).

Quando todo o cátodo estiver coberto, e um aumento na corrente for devido ao acréscimo da tensão aplicada, a curva volt-ampere tem uma característica positiva e a região é conhecida como incandescência anômala ou anormal (figura 2.3, região H).

O número pequeno de carregadores de carga que estão presentes em qualquer gás são acelerados pela queda de tensão entre o cátodo e o ânodo, então processos de colisão com outras partículas do gás irão dissociar as moléculas do gás de tratamento, tanto quanto excitar e ionizar átomos e moléculas. Deste modo, novos carregadores de carga são continuamente produzidos: os elétrons sendo acelerados em direção ao ânodo (paredes da câmara) e os íons positivos em direção ao cátodo (peça).

O controle da descarga incandescente anômala é um fator essencial no processo de endurecimento superficial pela nitretação iônica. As características deste tipo de descarga indicam que alguns problemas estão envolvidos em tal controle. Quando trabalha-se na região de correntes mais altas da incandescência anômala, um leve e localizado aumento na densidade de corrente pode, rapidamente, resultar na formação de arco (figura 2.3, região I). A possibilidade de que a descarga anômala possa transformar-se numa descarga de arco estável foi, durante muito tempo, um sério obstáculo para a aplicação industrial da nitretação iônica em grande escala.

2.3.2 As Regiões da Descarga Elétrica

A descarga elétrica tem um arranjo distinto de regiões luminosas e espaços escuros entre o ânodo e o cátodo (figura 2.4). Conforme sugere Nasser, são englobadas por quatro zonas: a do cátodo, a da incandescência negativa, a da coluna positiva e a do ânodo^(5,18).

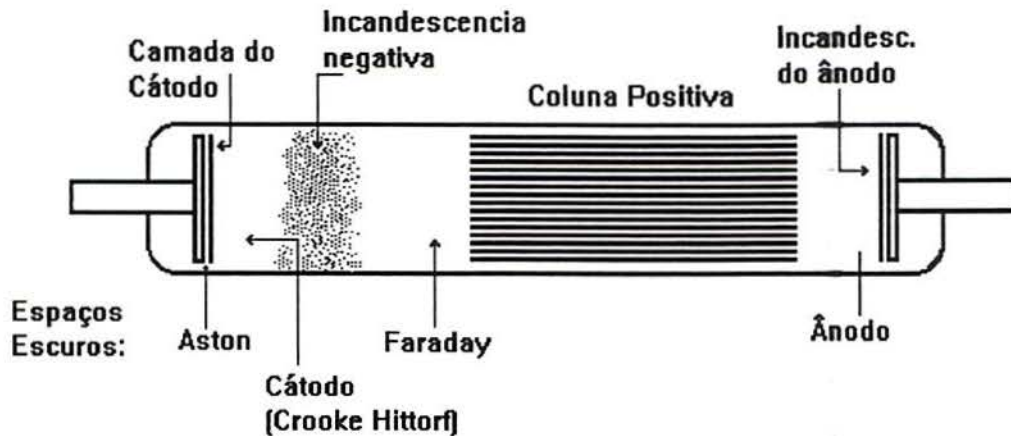


Fig.2.4 Regiões da descarga elétrica.

Dentre as várias zonas serão destacadas as duas mais importantes para a nitretação iônica. Estas zonas tem fronteiras bem distintas e são: (a) zona do cátodo e (b) zona da incandescência negativa.

São nelas que ocorrem os fenômenos básicos responsáveis pelo processo nitretante:

- transferências de cargas;
- ionizações e excitações;
- produção de elétrons secundários;
- pulverização, retropulverização, adsorção e difusão.

2.3.3 A Zona do Cátodo

A zona do cátodo vai da própria superfície do cátodo até a borda da incandescência negativa (figura 2.4) e subdivide-se em duas regiões, a do cátodo (superfície do cátodo) e a do espaço escuro. A queda de potencial não é linear entre as paredes da câmara e a peça, tal como seria em um vácuo extremamente alto, mas é muito modificada na região do espaço escuro pertencente a zona do cátodo. A diferença de potencial nesta zona é quase equivalente a diferença de potencial total aplicada entre a carcaça e a peça. Esta queda de voltagem é chamada de queda do cátodo (“cathode fall”), acontecendo a alguns poucos milímetros da superfície da peça^(5,18,19).

- Região do Espaço Escuro

Na região do espaço escuro ocorrem inúmeros fenômenos, porém, para a nitretação, os mais importantes são: ionização e excitação, troca de cargas e retropulverização. A região do espaço escuro é caracterizada por um intenso campo elétrico no qual os elétrons e os íons são acelerados. Segundo Class, o comprimento do espaço escuro (distância entre o cátodo e a nuvem de íons) é função da pressão e natureza do gás, sendo o comprimento inversamente proporcional à pressão (figura 2.9)^(5,18).

Os fenômenos iônicos: ionização e excitação, e trocas de cargas que ocorrem nesta região serão comentados a seguir.

Ionização e excitação.

Os elétrons emitidos do cátodo devido ao bombardeio de partículas são acelerados pela acentuada queda de tensão no espaço escuro (entre o cátodo e a incandescência negativa). Em sua trajetória em direção ao ânodo, colidem com os átomos e moléculas neutras do gás, provocando ionizações e excitações.

Conforme ilustrado na figura 2.5, os íons gerados são acelerados em direção ao cátodo e os dois novos elétrons aceleram na direção da incandescência negativa, onde promoverão novas colisões ionizantes e excitantes.

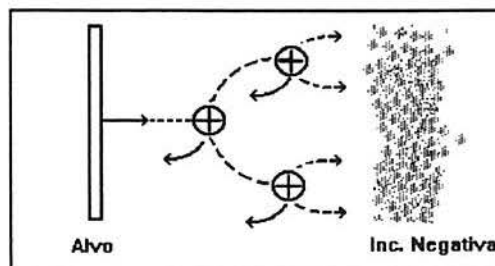


Figura 2.5 Produção de íons no espaço escuro.

Para cada ionização, um novo íon é formado bem como um novo elétron (reações (1) e (2)). Para cada elétron que deixa o substrato, uma nova porcentagem de íons é formada. E para cada íon que colide com o cátodo novos elétrons secundários são emitidos, além da liberação (sputtering) de átomos do cátodo.



As reações (1) e (2) referem-se à ionização de um átomo de nitrogênio e a uma ionização dissociativa de uma molécula do gás nitrogênio⁽⁵⁾.

Assim, cada íon que bate no substrato conduzirá à geração de novos íons dentro do espaço escuro.

A transferência de cargas

Um íon que chega na interface entre a incandescência negativa e o espaço escuro tem uma energia cinética desprezível quando comparada com a queda de tensão da região do espaço escuro. Na ausência de colisões, o íon acelera através do espaço, perdendo energia potencial e colide com o substrato com uma energia equivalente à queda de tensão do espaço escuro.

Porém, normalmente, os íons colidem com ou sem troca simétrica de cargas. A figura 2.6, ilustra este mecanismo.

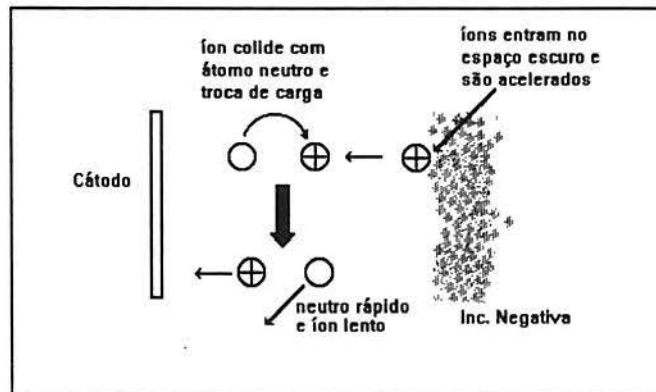


Figura 2.6 Trocas de carga no espaço escuro do cátodo.

Neste processo um íon colide com um átomo neutro ou uma molécula neutra e, como resultado, a carga é transferida, na maioria das vezes de forma simétrica, deixando o íon neutralizado e o átomo ionizado, segundo as reações⁽⁵⁾.



Onde, N^+ é um íon atômico de nitrogênio que colide com um átomo neutro de nitrogênio N^0 , resultando num átomo neutro energético N^* e um íon lento N^+ (reação (3)). O processo repete-se para a reação íon-molécula neutra (reação (4)) e para a reação molécula ionizada-molécula neutra (reação (5)).

Os íons aceleram através do espaço escuro por uma curta distância antes de serem neutralizados e, após a colisão, não são mais acelerados. Os novos íons gerados na colisão, por sua vez, serão acelerados em direção ao cátodo na distância remanescente, e ambos bombardeiam o substrato para promover a sua pulverização.

Assim para a descarga se auto-sustentar cada íon que é neutralizado no bombardeio deve ser substituído por outro, gerado numa colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso tal evento não ocorra, o cátodo drenará os íons da incandescência negativa, neutralizando-se, e a descarga extingue-se.

- Região do Cátodo

A região do cátodo representa a parte mais importante do sistema de nitretação iônica pois neste o substrato torna-se o cátodo da descarga e é o local onde ocorrem os principais fenômenos termo-físico-químicos do processo. Estes fenômenos tem um papel significante na manutenção da descarga e na formação da camada de nitretos no substrato. Entre os quais destacam-se: a emissão de elétrons secundários, a dissipação de calor, a emissão de radiação eletromagnética, a pulverização da superfície, a deposição dos nitretos, a adsorção e a difusão do nitrogênio.

Emissão de elétrons secundários

A colisão de uma partícula energética com a superfície de um metal, normalmente envolve a emissão de um elétron secundário, ocasionando a neutralização da partícula (íon).

Segundo Chapman e Class a emissão de elétrons secundários pode ser obtida pelo bombardeio de íons, fótons e átomos neutros (em estado excitado e fundamental) sobre superfícies metálicas⁽⁵⁾.

O mecanismo de emissão de elétrons do cátodo pelo bombardeio de íons deve-se à interação entre os íons positivos e a superfície do cátodo. Considerando-se que uma grande parcela da corrente no cátodo é formada de íons, um maior número de interações irá ocorrer e, portanto, um maior número de elétrons serão emitidos. A produção por este mecanismo é fundamental para a descarga⁽⁵⁾.

Portanto, a contribuição do bombardeio de íons é fundamental para a produção de elétrons secundários para a descarga, sendo que a produção por fótons e átomos neutros contribuem adicionalmente.

Dissipação de calor

Quando íons de nitrogênio bombardeiam e penetram nas camadas de átomos mais superficiais do substrato, a energia remanescente do íon é convertida em calor para o aquecimento da peça. Se são usadas misturas gasosas ao invés de nitrogênio puro, íons de outros elementos tais como hidrogênio, carbono e oxigênio, também bombardearão o cátodo⁽¹⁸⁾.

Segundo Class os íons que incidem no substrato dissipam 90% de sua energia cinética na forma de calor neste local. Parte da energia é absorvida para aquecer o substrato até a temperatura do tratamento, ao mesmo tempo que a nitretação ocorre⁽⁵⁾. Enquanto outra parte é dissipada por radiação para as paredes e o meio de reação, como sugere a equação 6. O restante da energia é levada pelos íons refletidos e pelos átomos pulverizados. O controle da temperatura é feito mediante a variação de corrente na descarga.

A temperatura do substrato (T_c) pode ser obtida, segundo Petitjean et al, como uma função da potência da descarga, como mostra a equação abaixo⁽⁵⁾:

$$P_d = V_d I_d = K T_c^4 \quad (6)$$

Emissão de radiação eletromagnética

É ocasionada pela rápida desaceleração dos íons ao colidirem com a superfície. O espectro abrange a luz visível e ultra-violeta.

2.3.4 A zona da incandescência negativa

A zona da incandescência negativa, mostrada na figura 2.4, é a primeira região que pode ser caracterizada como plasma. O plasma é definido, por Class e Chapman como sendo um gás quase neutro consistindo de íons positivos e elétrons num “mar” de átomos neutros como ilustra a figura 2.7⁽⁵⁾.

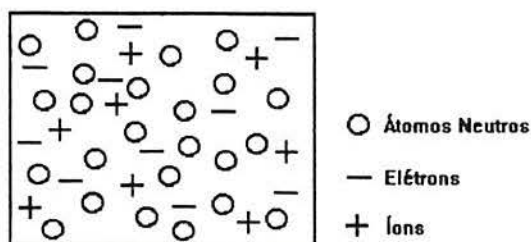


Figura 2.7. Representação do Plasma por Class e Chapman.

Esta região tem uma fronteira bem definida com o espaço escuro do cátodo. É a região mais luminosa da descarga e decresce suavemente até a borda do espaço escuro de Faraday, onde fica difusa (figura 2.4). O campo elétrico decresce linearmente do cátodo até esta zona^(19,18).

A luminosidade é causada por elétrons energéticos, que alcançam o fim do espaço escuro do cátodo, onde atingem a máxima energia cinética, e colidem inelasticamente com as espécies do gás causando a excitação e a ionização.

As taxas de ionização e excitação alcançam o valor máximo e decrescem gradualmente, até a margem do espaço escuro de Faraday. O decréscimo é devido a perda de energia dos elétrons colidentes⁽⁵⁾.

A ionização nesta região pode ser causada por impacto de elétrons rápidos e térmicos com átomos neutros, moléculas neutras e metaestáveis do gás. Segundo Knewstubb, os principais íons formados nesta zona, numa descarga em N₂ - H₂, são⁽⁵⁾.



Considerando-se estas possibilidades de ionização, conclui-se que a principal fonte de ionização na descarga é obtida pelo impacto de elétrons com átomos e moléculas neutras do gás, e reações molécula ionizada-molécula neutra na incandescência negativa, com possíveis contribuições adicionais de ionização por impacto de elétrons e íons no espaço escuro do cátodo⁽⁵⁾.

2.3.5 Cinética da Nitretação Iônica

A - As Reações Superficiais no Substrato

Quando uma partícula energética (íon ou átomo neutro) incide sobre uma superfície sólida tem-se como resultado a ocorrência de vários eventos.

Um resumo qualitativo pode ser visto na figura 2.8, na qual estão representados a colisão e seus produtos.

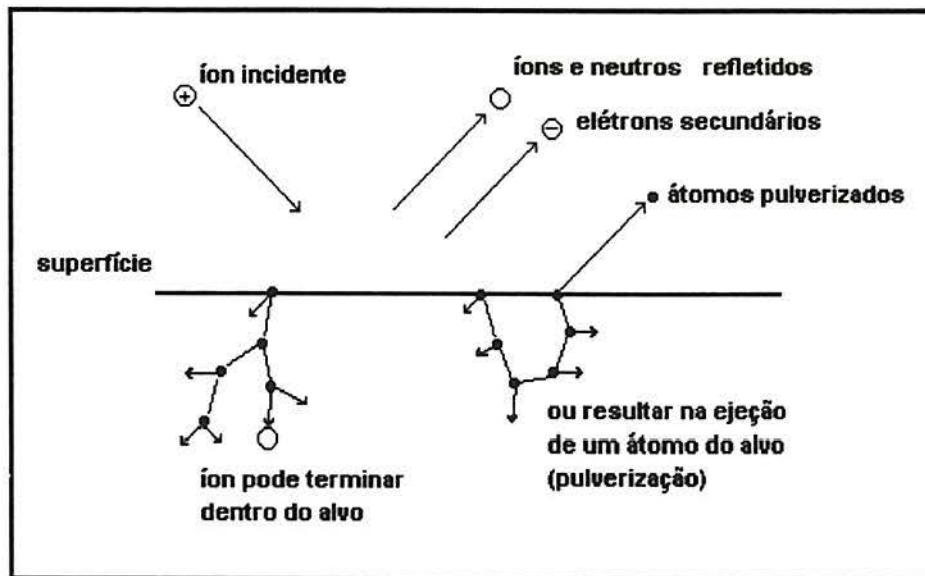


Figura 2.8 Interação do íon com uma superfície⁽⁵⁾.

Como resultado da interação de uma partícula com a superfície do metal tem-se os seguintes fenômenos:

- O íon incidente pode ser refletido, provavelmente neutralizado no processo.
- O impacto do íon pode causar a emissão de um elétron da superfície metálica, chamado de elétron secundário.
- O íon pode ficar implantado no alvo.
- O bombardeio pode dar início a uma série de colisões entre os átomos da rede do alvo, conduzindo a ejeção de um ou mais destes átomos (pulverização).
- O impacto da partícula pode provocar colisões em cascata, causando um grande número de rearranjos estruturais na superfície do alvo (substrato). Estas modificações são

coletivamente referenciadas como alterações das camadas superficiais⁽⁵⁾. Estas e o bombardeio produzem uma instabilidade termodinâmica nesta região superficial, bem como alterações químicas.

Enquanto o bombardeio atuar, o equilíbrio termodinâmico e químico não pode tomar corpo, devido a rede estar continuamente sendo alterada (desintegrada pela pulverização e reintegrada pela retropulverização).

A corrente de partículas energéticas no substrato é a responsável pela interação física entre a nuvem de íons da incandescência negativa e a superfície do metal, e pelos efeitos causados na rede cristalina e química superficial⁽⁵⁾.

Estes efeitos conjugados com a alta mobilidade da rede cristalina influenciarão na dinâmica do processo nitretante. Os principais mecanismos afetados são: a pulverização, as alterações químicas, a adsorção e a difusão.

B - O Bombardeio Iônico

Na nitretação iônica o fornecimento de nitrogênio atômico ao substrato pode dar-se por dois processos dominantes: o bombardeio iônico e a adsorção.

O bombardeio iônico produz nitrogênio atômico por dois mecanismos. No primeiro, os íons de nitrogênio gerados na incandescência negativa e espaço escuro do cátodo, são acelerados para o cátodo pela queda de tensão no espaço escuro, colidem e podem ficar implantados. No outro, os íons moleculares dissociam-se na colisão com partículas do gás de descarga ou quando colidem com a superfície e são refletidos produzindo o nitrogênio atômico.

C - Pulverização

Segundo Sigmund, a pulverização catódica se dá por transferência de momento entre a partícula incidente e os átomos da superfície, seguida de colisões binárias sucessivas no interior do sólido próximo a esta superfície⁽⁵⁾. A figura 2.9 ilustra o fenômeno.

Na figura 2.9 observa-se que o momento é transferido na direção dos átomos que estão em contato direto, resultando na ejeção de átomos ao longo destas direções.

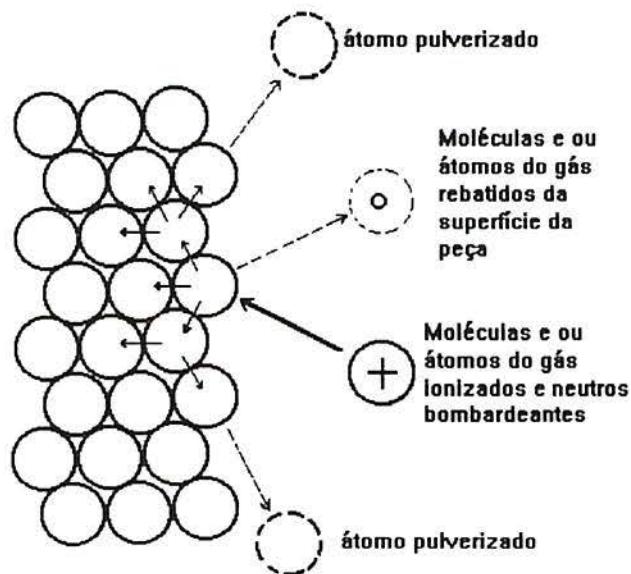


Figura 2.9 Processos de colisão na pulverização.

A série de colisões no substrato (íon - átomo, átomo neutro - átomo) é conhecida como colisão em cascata.

Esta série de colisões entre os átomos do cátodo provoca a ejeção de átomos em estado excitado, neutralizado e raramente (menos de 5%) na forma de íons da superfície quando a energia fornecida a estes for maior que a energia de ligação do sólido.

Como já foi mencionado anteriormente, a maior parcela de íons provém da incandescência negativa, porém a maioria não atinge o cátodo sem antes interagir na região do espaço escuro, em reações com transferência de cargas. Estas reações diminuem a energia dos íons provocando um decréscimo na taxa de pulverização. Entretanto, as colisões com trocas de cargas produzem um fluxo de átomos neutros energéticos que colidirão com o substrato, o qual compensa na produção de átomos pulverizados⁽⁵⁾.

As impurezas presentes no meio de reação podem depositar-se na superfície que está sendo pulverizada. Estas tendem a ser adsorvidas quimicamente pela superfície, inibindo a pulverização do substrato base e reduzindo o efeito nitretante. O processo de pulverização também ejeta moléculas de outros elementos como carbono, água, nitrogênio, oxigênio e outras impurezas provenientes da contaminação superficial do substrato. Deste modo a superfície pode ficar livre de carbetos, óxidos etc. Isto aplica-se também a despassivação de finas camadas superficiais de óxidos fortemente aderidas achadas nos aços inoxidáveis. Devido a difusão secundária daqueles elementos (carbono, nitrogênio, oxigênio, e outras impurezas)

na superfície, preferivelmente ao longo de contornos de grão), a pulverização tem um profundo efeito sobre sua concentração e comportamento igualmente dentro do material.

Quando os íons bombardeiam a superfície da peça, átomos metálicos (Fe tanto quanto elementos de liga tais como Cr, Mo, Al, W, etc.) são arrancados. Assim, a pulverização da superfície do cátodo é um dos fenômenos responsáveis pela nitretação do metal, pois estes átomos ejetados vão, posteriormente, participar da formação dos nitretos, dando origem ao fenômeno da retropulverização.

D - Retropulverização

Os átomos pulverizados da rede cristalina são lançados para a zona do cátodo onde podem migrar para outras partes do sistema, como as paredes e o ânodo ou podem reagir e formar os nitretos (Fe_xN), os quais podem depositar-se na superfície do substrato por um processo denominado de retropulverização. Este evento é o responsável pelo crescimento da camada de nitretos na superfície de substratos ferrosos⁽¹⁸⁾.

Em levantamentos quantitativos mostrou-se que os átomos pulverizados e os nitretos concentram-se na região do cátodo. Relacionando-se esta concentração em função da distância ao cátodo observou-se um decaimento exponencial com o aumento da distância. Nestas condições, gera-se um gradiente de potencial químico na região do cátodo que aliado ao fluxo de partículas que se dirige para o mesmo permite que a maior parte destes elementos retorne ao substrato pelo fenômeno da retropulverização⁽⁵⁾.

Um aumento na queda de tensão que ocorra no espaço escuro será responsável por uma maior aceleração dos íons que entram neste espaço por difusão da região da incandescência negativa. Com isso haverá um aumento na taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários. Quanto mais átomos são lançados, maiores são as probabilidades de reações químicas formadoras de nitretos, e portanto da retropulverização dos nitretos formados, com um conseqüente aumento nas taxas de deposição.

E - Adsorção

Apenas uma quantidade extremamente pequena do nitrogênio transferido do plasma para dentro do substrato é proveniente de introdução direta de íons para dentro do reticulado do ferro. O fator dominante está associado com os processos de pulverização e retropulverização.

Como comentado no item D, os átomos de ferro ejetados da superfície podem combinar-se com os átomos de nitrogênio altamente reativos no plasma próximo a superfície da peça e, devido a adsorção, ser depositados como nitretos de ferro (Fe_xN) na superfície da peça.

O nitreto de ferro FeN condensado na superfície é instável nas temperaturas de nitretação iônica e decompõe-se em nitretos mais baixos Fe_2N , Fe_3N , e Fe_4N . O Nitrogênio que é produzido neste processo irá retornar para o plasma ou irá difundir-se para o substrato, como ilustrado na figura 2.10.

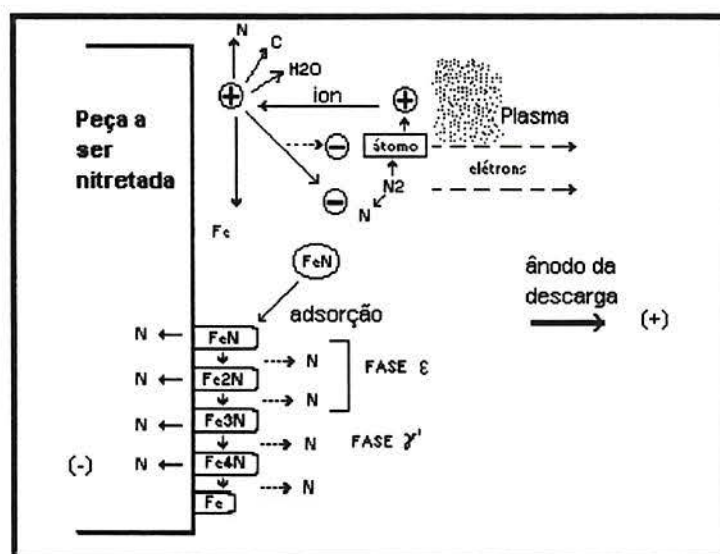


Figura 2.10. Possíveis reações físico químicas na superfície do substrato a ser nitretado^(5,8,18,38).

F. - Difusão

O nitreto de ferro depositado pela retropulverização e adsorvido na superfície ao decompor-se aumenta a concentração de nitrogênio, produzindo um gradiente de concentração na interface (camada alterada-substrato base), o qual promoverá um fluxo difusivo de matéria desta região para as camadas interiores^(18,5). Além disso, durante o bombardeamento iônico, os átomos do topo da superfície são continuamente removidos deixando vazios interatômicos. Conjuntamente, um grande número de lacunas e interstícios migram do corpo do substrato para a superfície⁽⁵⁾. Assim, a região superficial encontra-se em um estado de alta mobilidade atômica e vibracional.

G - A Dinâmica da Nitretação Iônica numa Comparação Com a Nitretação Gasosa

A difusão termodinâmica, o bombardeio iônico do nitrogênio e a adsorção do gás, conforme já discutidos (itens B e E), foram os primeiros mecanismos sugeridos para explicar a nitretação iônica. Embora muitas pesquisas tenham sido conduzidas no estudo da nitretação, tanto na área físico-química quanto na metalúrgica, desconhecia-se qual era o mecanismo dominante, e também quais seriam as espécies que bombardeiam o cátodo durante a descarga elétrica.

Os dois fatores essenciais da difusão acelerada do nitrogênio na nitretação iônica em relação à nitretação gasosa são a alta concentração superficial de nitrogênio, que é de particular importância no início do processo, e a maior taxa de penetração devido ao mecanismo diferenciado de difusão.

Na nitretação a gás, a concentração superficial de nitrogênio é estabelecida gradualmente, primeiro uma solução sólida na ferrita, e então, conversão para nitretos com maior conteúdo de nitrogênio (um período de incubação é requerido): γ' e ϵ . O abundante suprimento de nitrogênio na nitretação iônica, resulta em uma saturação muito rápida da ferrita, de tal modo que somente alguns minutos mais tarde, camadas coerentes de nitretos existem em equilíbrio com o ferro saturado⁽¹⁸⁾.

No entanto, com o aumento das fases coerentes de nitretos na nitretação a gás, os gradientes de concentração nos dois processos tornam-se similares. Deste modo o comportamento descrito para a difusão no início do processo de nitretação iônica não pode sozinho descrever as aceleradas taxas de difusão em comparação ao processo a gás.

Várias investigações experimentais mostraram que o outro fator importante com respeito a profundidade de penetração do nitrogênio, a taxa de difusão do nitrogênio no ferro, a qual depende da temperatura, pode ser positivamente influenciada pelas características do processo de nitretação iônica. Resultados obtidos por T.M. Norén e L. Kindbom citados por Edenhofer⁽¹⁸⁾, que investigaram amostras nitretadas a gás e a plasma em um microscópio eletrônico após diferentes tempos de tratamento, mostraram que a difusão de nitrogênio no primeiro estágio da nitretação a gás ocorre, principalmente, ao longo dos contornos de grão (áreas de mais alta energia). Durante a difusão intergranular, o nitrogênio sofre o contato de fases de carbonetos. Devido a absorção do nitrogênio pelos carbonetos, eles começam a crescer consideravelmente e são, ao mesmo tempo, convertidos em carbonitretos. Este efeito envolve um desperdício de nitrogênio e interfere negativamente na difusão pelos contornos dos

grãos. Por esta razão a difusão transcristalina do nitrogênio na nitretação a gás (caracterizada pela formação de nitretos finamente dispersos na ferrita) é retardada. Já na nitretação iônica a maior parte do nitrogênio difunde-se transgranularmente imediatamente a partir do início do processo. Este efeito é devido a adsorção homogênea de nitreto de ferro do plasma em toda a superfície do cátodo, permitindo uma frente de difusão plana para a penetração no corpo do substrato. Além disso, o controle da pulverização parcial do carbono da superfície e a sua posterior difusão para fora, principalmente ao longo dos contornos de grãos, causa algo como uma descarbonetação dos contornos de grão na área próxima a superfície, diminuindo deste modo a formação de carbonitretos que inibem a difusão de nitrogênio pelos contornos de grão⁽¹⁸⁾.

H - Zona de Compostos

Na maioria dos métodos de nitretação aparece a chamada “camada branca” (zona de compostos) que normalmente é indesejável, uma vez que é uma camada frágil e pode se desprender do componente quando colocado em regime de trabalho.

Na nitretação iônica ela também pode desenvolver-se na superfície do substrato se a taxa de deposição do nitrogênio nesta for maior do que a sua adsorção e difusão para o interior da peça. É possível, quando desejado, eliminá-la completamente pela redução da razão de nitrogênio e hidrogênio na mistura durante a nitretação⁽²⁰⁾.

I - Efeito do Hidrogênio

Admite-se que para uma superfície absorver um elemento químico, é necessário que esta esteja limpa. Tem sido atribuído ao hidrogênio o papel de agente de limpeza superficial, por remover os óxidos durante a nitretação iônica⁽¹³⁾. Quando o hidrogênio é trocado por argônio, as impurezas adsorvidas formam uma camada sobre o substrato, ao longo do tempo, reduzindo a pulverização e a adsorção do nitrogênio e, portanto, o potencial nitretante e a dureza decrescem.

Convém mencionar que o hidrogênio atua também como agente removedor da camada branca e pulverizador. Uma parcela do hidrogênio pode ser absorvida pela rede e re-emitida pelo bombardeio, e a maior parte é refletida na superfície.

2.3.6 Comportamento do Plasma na Nitretação Iônica

A nitretação iônica é muito influenciada pela queda de potencial e densidade iônica na zona do cátodo, sendo que (dependendo da aplicação) existe um valor ótimo para a queda de potencial. A queda de potencial na região do espaço escuro aumenta com o aumento da densidade de corrente, enquanto a diferença de potencial total varia somente levemente⁽¹⁹⁾.

A ddp total e a queda de potencial no cátodo são ambas funções da pressão do gás. Na nitretação iônica de aços inoxidáveis, por exemplo, utilizando-se densidades de corrente típicas, é sugerido de resultados de Tanaka et al citados por Takahashi et al⁽¹⁹⁾ que a nitretação iônica não produz bons resultados em pressões maiores do que 7torr devido ao bombardeamento iônico insuficiente da superfície da peça para pulverizar o filme de óxido. Isto é atribuído ao fato de a voltagem tornar-se baixa e o caminho livre médio das espécies pequeno naquelas pressões. Por outro lado, quando a tensão aumenta para valores maiores do que 600V, o fenômeno de pulverização (“sputtering”) torna-se muito intenso⁽¹⁹⁾.

As intensidades (analisadas via espectroscopia de emissão) de espécies N_2 e N_2^+ são influenciadas pela densidade de corrente, temperatura do substrato, e pressão do gás. Quando a densidade de corrente diminui (e a temperatura da peça, portanto se torna menor), ou quando a pressão de gás aumenta (a uma densidade de corrente constante), a intensidade de N_2^+ diminui com relação as espécies neutras, o que é pior sob o ponto de vista da nitretação iônica⁽¹⁹⁾.

2.3.7 Aspectos Importantes no Tratamento de Peças

Para o tratamento de peças dentro de uma carga de trabalho completa e para diferentes cargas, os seguintes parâmetros influenciam diretamente os resultados e a reprodutibilidade de um tratamento:

- a distribuição de temperatura no reator (da carga de trabalho);
- o tempo para tratamento;
- a mistura de gases na câmara de nitretação e o fluxo de gás através da câmara;
- a voltagem aplicada e a densidade de corrente.

No processo a plasma, como visto anteriormente, todos estes parâmetros não são independentes uns dos outros e tem diferentes correlações e interações. É desejável, desta forma, que os parâmetros especiais da nitretação a plasma, tais como pressão, voltagem

elétrica e densidade de corrente pudessem ser fixados e, então, a temperatura das peças ser regulada através de outros dispositivos, como uma fonte de aquecimento auxiliar⁽¹⁶⁾.

O intervalo de corrente para a descarga anômala, o qual é necessário para um processo adequado, será pequeno quando a temperatura das peças for baixa ou quando a pressão for alta, ou quando ambos acontecem. Neste caso, se consegue um rápido aquecimento, com uma boa cobertura de contornos superficiais e boa penetração dentro de furos e ranhuras. Porém, o risco de formação de arco elétrico é bastante grande, o qual precisa ser evitado para que não ocorram danos na superfície das peças que estão sendo tratadas.

Quando a temperatura das peças for alta ou a pressão for baixa, o intervalo de densidade de corrente para a descarga anômala será maior, levando a uma melhor estabilidade do plasma. No entanto a taxa de aquecimento é baixa e a penetração do plasma menor. Para facilitar a operação do processo é desejável ter-se esta situação durante o período de aquecimento. No caso de aquecimento da carga somente pelo plasma os tempos de aquecimento são muito longos quando comparados aos com a utilização de fontes auxiliares de geração de calor.

A possibilidade de que a descarga incandescente anômala torne-se um arco elétrico estável sempre existe visto que a incandescência anômala é uma região estreita e próxima a altas densidades de corrente, deste modo um aumento localizado da densidade de corrente, mesmo que pequeno, pode levar a formação de arco⁽¹⁸⁾. A passagem de descarga incandescente a arco precisa de um certo tempo da ordem de milisegundos. Com o uso de fontes de corrente pulsada este problema já foi bastante reduzido, pois a corrente pode ser cortada em intervalos desta ordem. A forma e os tempos de pulso são importantes para a correta solução do problema, sendo o uso de pulsos quadrados e os tempos entre 20 e 100 μ s para o pulso e 20 a 200 μ s para as pausas os valores ideais. Segundo uma pesquisa de Kwon et al⁽¹⁷⁾, o plasma pulsado também apresenta benefícios na nitretação de furos cegos, onde temos o chamado efeito de cátodo oco.

Aquecimento por plasma

A razão da área superficial pelo volume exerce uma influência grande no aquecimento das peças, quanto maior esta razão maior é a energia fornecida pelo bombardeamento por unidade de volume das peças⁽¹⁶⁾. Na nitretação iônica de uma carga mista (peças com diferentes geometrias), a temperatura de nitretação é de difícil controle, podendo existir peças que sofram superaquecimento. Em tais casos, o risco do aquecimento por plasma provocar superaquecimento de partes mais finas é muito alto. Como resultado podem surgir problemas

de revenimento com perda de dureza na camada e, eventualmente, distorções. Por isso, é preferível colocar-se juntas somente peças similares.

A distribuição de temperatura no interior da câmara continua sendo um problema mesmo no caso de peças similares. Visto que cada peça pode ser considerada como uma fonte de calor, a disposição das peças afetará o perfil de temperatura. Este problema se torna evidente no caso de carga completa de peças similares, caso em que não há possibilidade de melhor distribuição das peças no interior da câmara. As peças do centro estarão a uma temperatura mais alta. Como alternativa, para amenizar este problema, pode ser feito o aquecimento das paredes do forno.

Efeito geométrico

A geometria também influi sobre os resultados do tratamento de nitretação iônica^(17,16). Este é um fator que precisa ser criteriosamente avaliado quando do estabelecimento dos parâmetros.

Estudos feitos sobre as características de crescimento da camada de compostos e de difusão em tubos com ranhuras longitudinais internas indicaram que, a profundidade e a largura das ranhuras influi na espessura das camadas observadas. Com o aumento da profundidade das ranhuras ou diminuição na largura, a camada no fundo das mesmas diminui. Com o aumento da largura, a profundidade de camada de difusão tende a um mesmo valor no fundo e na região entre as ranhuras. Segundo S.C. Kwon et al⁽¹⁷⁾ estes fenômenos estão associados a concentração de nitrogênio, efeito de cátodo oco, e probabilidade de adsorção de compostos.

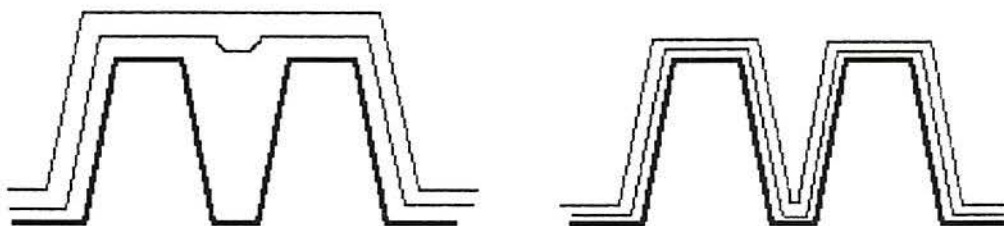


Fig.2.11 Representação esquemática da influência da pressão na distância bainha (plasma)-peça. Em pressões baixas (esquerda) o plasma não envolve perfis complexos, enquanto que para pressões mais altas (direita) a bainha se aproxima do cátodo “cobrindo” furos e frestas.

Pela mudança de pressão na câmara de nitretação iônica é possível controlar a cobertura superficial pelo plasma⁽¹⁶⁾. Na figura 2.11 é mostrado que a cobertura de uma superfície com

geometria complicada é melhorada aumentando-se a pressão. Por outro lado, é possível, se desejado, prevenir a penetração em furos e ranhuras, usando-se pressões inferiores.

Efeito de cátodo oco

O efeito conhecido como “cátodo oco” ocorre quando há formação de plasma no interior de um furo, rasgo, reentrância, etc., com superposição da “bainha” (incandescência) formadas a partir das paredes do cátodo. As principais influências neste efeito são o tamanho do furo, a pressão de gás e a densidade de corrente. Devido ao cátodo oco, o gás no seu interior é superaquecido a temperaturas extremamente altas. Se a energia fornecida por unidade de área puder ser reduzida, a influência do efeito de cátodo oco será muito menor, como no caso da utilização de corrente pulsada.

Equipamento para nitretação iônica

Para a nitretação a plasma, o equipamento mínimo necessário é o seguinte: uma câmara de vácuo com um sistema de bombeamento para atingir uma pressão de gás de aproximadamente 1 a 10 torr; um sistema de fornecimento de gás contendo nitrogênio, uma fonte de potência para produzir a descarga incandescente anômala. Além do equipamento mínimo já mencionado para aplicações industriais, frente as dificuldades expostas nos itens anteriores, pode-se concluir que seria útil o uso de fonte de potência auxiliar para aquecimento das peças, fonte de potência pulsada para geração do plasma, sistema de aquecimento das paredes da câmara e um sistema de resfriamento das peças após tratamento, visando reduzir os tempos de processamento.

2.3.8 Efeitos sobre as Propriedades Superficiais

A seguir são abordadas propriedades e características tais como: topografia da superfície, variação dimensional, dureza, profundidade de camada, resistência à fadiga e ao desgaste dos aços nitretados ionicamente, e como elas se relacionam com as camadas formadas e variáveis de engenharia do processo.

Topografia

A topografia de uma superfície influencia muito na área de contato verdadeira, distribuição de tensões, condutividade térmica, lubrificação, coeficiente de fricção, impermeabilidade de juntas de vedação e rigidez de contato. Superfícies nitretadas a plasma são caracterizadas pela formação de projeções cônicas de vários tipos. O tamanho e a

densidade dos cones formados na superfície durante a nitretação iônica são afetados pelas condições do processo e pela topografia original da superfície.

Com o aumento da temperatura e do tempo, ocorre um aumento no tamanho dos cones e, como resultado, a superfície nitretada torna-se mais rugosa. Por outro lado, aumentando a pressão do gás, ocorre uma redução do tamanho dos cones e um aumento da densidade de cones formados. A formação de cones é resultante da redeposição de material do cátodo retropulverizado⁽²⁹⁾.

Variação dimensional

Os componentes nitretados ionicamente, mesmo com a geração de camada branca, podem apresentar apenas mínima variação dimensional. A nitretação iônica de aços AISI 4340 e 52100 com mistura gasosa de 25%N₂ e 75%H₂, usualmente utilizada nos processos convencionais, durante 2 horas, gerou uma camada branca entre 4 e 6µm, enquanto a variação de diâmetro ficou entre 2 a 4µm⁽²⁴⁾.

Dureza e profundidade de nitretação

Como já mencionado anteriormente, a composição química do material afeta a profundidade e dureza da camada. Aços de alta liga produzem durezas mais altas e camadas mais finas em relação aos aços de baixa liga⁽²¹⁾.

Os perfis de dureza de aços nitretados contendo mais do que 5% em peso de Cr, por exemplo o AISI 304, apresentam uma interface camada nitretada/núcleo com queda abrupta⁽²⁰⁾. Aços inoxidáveis com alta concentração de cromo são fortes formadores de nitretos com ligações fortes entre o cromo e o nitrogênio. Devido a alta reatividade entre Cr e N, grande quantidade de fases ricas de nitretos são formadas, impedindo deste modo a migração de nitrogênio para difusão posterior. Isto sugere que os átomos intersticiais de nitrogênio tem sua difusão no substrato dificultada pelas regiões altamente concentradas de nitretos⁽²³⁾.

Jack e seus associados, citados por P.C. Jindal⁽²⁰⁾, fizeram extensivos estudos experimentais na nitretação de ferros e aços contendo várias concentrações de cromo, titânio, tungstênio, molibdênio, vanádio e alumínio, constataram que a partir de uma dada temperatura a profundidade de camada segue uma lei parabólica com o tempo e diminui com o aumento da concentração dos elementos de liga. Os mesmos resultados de Jack foram achados por P. C. Jindal⁽²⁰⁾, que observou uma taxa mais rápida de nitretação em relação ao processo a gás dos aços, AISI M2, Nitralloy 135 e AISI 304.

Eventualmente, as temperaturas mais baixas, isto é, em torno de 500⁰C, produzem uma camada mais dura. As temperaturas mais altas podem levar a produção de precipitados maiores (incoerentes), levando a durezas mais baixas dentro da camada. A distância peça/ânodo pode, também, afetar a distribuição de dureza, pois a mesma tem um papel importante na distribuição de temperatura⁽²¹⁾.

Resistência a fadiga

Como resultado da nitretação iônica, tensões residuais compressivas são produzidas na camada nitretada devido a saturação de átomos de nitrogênio no reticulado do ferro e a precipitação de nitretos de liga na camada, com o núcleo ficando em estado de tensões residuais trativas^(13,28).

As características de aços baixa liga nitretados a plasma em ensaios de fadiga à flexão rotativa foram investigadas por Bell e Loh⁽³⁰⁾, que desenvolveram um modelo simples para descrever a influência da profundidade de camada e tensão residual no limite de fadiga. Nestes estudos foi achado que o limite de fadiga aumenta com o aumento da profundidade de camada, e que as tensões residuais compressivas na camada contribuíram para a melhoria do comportamento em fadiga e, devido as tensões residuais trativas no núcleo, as inclusões na interface camada/núcleo eram as responsáveis pelas iniciações de trincas de fadiga.

Resistência ao desgaste

Quando duas superfícies são colocadas juntas em movimento relativo, tensões compressivas e forças de cisalhamento são desenvolvidas nas asperezas que estão fazendo contato. As tensões compressivas envolvidas no contato não somente modificam as camadas superficiais, mas também afetam as subsuperficiais. O desgaste dos aços não nitretados é causado pela intensa deformação cisalhante na superfície e na subsuperfície. A resistência a deformação superficial e subsuperficial podem ser melhoradas pela nitretação iônica, a qual resulta na formação de uma camada de compostos superficiais e uma zona de difusão subsuperficial, ambas exercendo um efeito endurecedor.

Nos materiais nitretados diferentes estágios de desgaste são observados durante os testes e diferentes mecanismos de desgaste estão presentes. Além disso há uma dependência, nem sempre contínua, da carga aplicada com a taxa de desgaste⁽²⁵⁾. Em particular, enquanto a camada branca é capaz de suportar as cargas aplicadas, as taxas de desgaste são bem menores. Imediatamente após a danificação da camada branca, devido a oxidação ou microtrincamento, a taxa de desgaste aumenta⁽²⁶⁾.

Aços de baixo e alto cromo quando nitretados ionicamente com a mistura de 75% N₂ e 25% H₂ mostraram uma significativa redução no coeficiente de fricção (pino e disco em “tribotester”), sendo que os alto cromo produziram os mais baixos coeficientes de fricção, com uma dureza superficial superior aos baixo cromo. A camada de compostos em desgaste a seco mostrou excelente resistência à adesão quando comparada a zona de difusão, a qual apresentou somente limitada resistência à adesão. Deste modo o mecanismo de desgaste predominante para as superfícies nitretadas ionicamente mostrou ser abrasivo⁽²³⁾.

Avaliações da resistência ao desgaste a seco do aço para engrenagens DIN 24CrMo temperado, revenido e nitretado ionicamente, foram realizadas por M. B. Karamis⁽²²⁾. Alguns resultados significativos podem ser relatados:

- A taxa de desgaste é uma função da dureza superficial e profundidade de camada. Existem combinações específicas de profundidade de camada e dureza superficial as quais são requeridas para assegurar mínima perda de massa.

- A dureza superficial é mais importante do que a profundidade de camada na prevenção de perda de massa. Entretanto, uma certa espessura de camada é necessária para suportar a superfície dura.

- A camada de compostos tem um considerável efeito na quantidade de desgaste na parte inicial do teste. Ela é relativamente frágil e apesar de suas melhores características friccionais (comparado com a superfície não tratada) é susceptível a quebra durante os estágios iniciais do teste de desgaste aumentando a perda de material. A presença destas partículas abrasivas pode, deste modo, mudar o modo de desgaste de adesivo para abrasivo nos primeiros estágios do teste.

A nitretação iônica em uma atmosfera de amônia craqueada produziu uma camada composta γ Fe₄N no aço (conteúdo de carbono mais baixo) DIN 24CrMo e uma camada de fase dupla γ - ϵ (Fe₄N + Fe₂₋₃N) no aço H13 (conteúdo de carbono mais alto). Em uma atmosfera particular, o material com mais alto conteúdo de carbono (H13) contém maiores quantidades de fase ϵ e é o mais propenso a ter Fe₃C presente na camada de compostos. Isto indica, claramente, que o conteúdo de carbono do material base exerce uma influência significativa no tipo de camada composta formada. Tem ainda que ser determinado se é o carbono presente no material ou o carbono pulverizado durante o processo que tem a maior influência na camada formada⁽²¹⁾.

No caso da camada composta γ' -Fe₄N (mais tenaz que a ϵ), produzida pela nitretação iônica em uma atmosfera de amônia craqueada no aço com baixo conteúdo de C. M. B. Karamis⁽²¹⁾, observou uma redução no coeficiente de fricção que foi atribuído a sua característica porosa, podendo assim absorver uma quantidade de óleo em serviço.

Já a camada composta de fase mista γ' - ϵ (Fe₄N + Fe₂₋₃N) mostrou-se mais espessa do que a fase única γ' e, devido as diferenças entre os coeficientes de dilatação das fases tendeu ao lascamento. As camadas brancas mais espessas quebraram durante o teste, aumentando a taxa de desgaste⁽²¹⁾.

A profundidade da camada de difusão influencia de maneira decisiva na capacidade da camada em suportar as cargas aplicadas durante o serviço. Menores camadas nitretadas não podem suportar a carga efetivamente aplicada. Deste modo, o cisalhamento ocorre na zona de transição da camada de difusão ou igualmente na camada. Aumentando-se a profundidade de camada nitretada, a capacidade da camada de suportar as cargas aplicadas também aumenta⁽²⁸⁾.

A camada composta, suportada pela zona de difusão, melhora a resistência ao desgaste pela fricção e emperramento de peças (“seizure” e/ou “scuffing”); a zona de difusão melhora a resistência a fadiga e capacidade de sustentação da carga pela camada em componentes mecânicos de aço⁽²⁸⁾. Claramente, o grau de melhoria varia com a estrutura e com propriedades como profundidade de camada e tensões residuais, as quais são controladas pelo processo de nitretação para um material específico.

O desgaste de aços nitretados usualmente ocorre em um modo moderado comparado ao de aços não nitretados⁽²⁸⁾. Obviamente, quando as tensões aplicadas na superfície e subsuperfície de desgaste são suficientes para causar deformação plástica ou deformação de cisalhamento na camada nitretada ou substrato, a falha catastrófica irá ocorrer, levando a desgaste severo^(28,27). Isto significa que um certo limite de carga, isto é, a capacidade de sustentação de carga da camada, deveria não ser excedida durante a solicitação com situação de desgaste⁽²⁸⁾.

2.3.9 Vantagens

As principais vantagens da nitretação iônica sobre as convencionais (nitretação gasosa e nitretação líquida) são:

- Menor tempo de tratamento para obtenção de uma mesma característica de superfície⁽³⁷⁾;
- Menor distorção das peças⁽³⁸⁾;
- Diminuição ou mesmo completa eliminação de retífica após o tratamento;
- Possibilidade de se melhorar propriedades metalúrgicas mesmo em materiais de baixo custo;
- Permite a utilização de máscaras mecânicas que simplesmente não permitem a formação do plasma nas áreas onde não se deseja nitretar⁽³⁸⁾;
- Habilidade de se promover uma camada tratada uniforme mesmo em peças de formato complexo;
- Eliminação de problemas ambientais (Não são utilizados gases ou líquidos tóxicos, como nos processos convencionais)^(37,38);
- Consumo reduzido de gás e energia elétrica⁽³⁸⁾;
- Possibilidade de se utilizar temperaturas mais baixas devido a atividade mais alta do meio de reação utilizado⁽³⁸⁾;
- Ótimas possibilidades de automatização do processo;
- Maior controle da espessura de camada^(37,38);
- Possibilidade de seleção de nitretos ϵ ou γ' para uma camada monofásica ou até a prevenção da formação da camada branca⁽²⁰⁾;
- Diminuição de perdas de cargas tratadas devido à possibilidade de rígido controle do processo com boa repetibilidade;

2.3.10 Aplicações

Vários componentes sujeitos ao desgaste e fadiga fabricados em aços liga e ferros fundidos como engrenagens, virabrequins, camisas de cilindro e pistões são candidatos para o processo de nitretação. Na indústria de combustíveis, componentes usados em sistemas de injeção necessitam resistência a erosão e resistência à fadiga para os ciclos de pressão. Outra importante aplicação são aços ferramenta. Ferramentas de corte, visando o aumento de produtividade pela melhoria da resistência ao desgaste com vantagens sobre o processo convencional em banho de sais (temperaturas e tempos menores, controle da característica de

camada formada) que poderão estender os bons resultados devido a nitretação. Matrizes de trabalho a quente, que em geral falham por fadiga térmica e gripamento, podem ser beneficiadas pela nitretação. Também os aços inoxidáveis empregados em meios não muito agressivos podem ser nitretados. Embora a nitretação aumente a dureza da superfície e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, ela pode diminuir a resistência a corrosão pela combinação de cromo com nitrogênio para formar nitreto de cromo. Conseqüentemente, a nitretação não é recomendada em aços inoxidáveis para aplicações em que o meio ambiente seja muito agressivo. Aços inoxidáveis tipo 302 e 410 nitretados resistem ao ataque nas condições das indústrias têxtil, mas não resistem ao ataque do ácido acético. Ligas endurecíveis por precipitação como o 17-4PH, 17-7PH e A-286 também tem sido nitretadas com sucesso. Os materiais mais empregados para nitretação são aços ligas, nitralloy e aços ferramenta.

Alguns exemplos de aplicação de acordo com a área de uso são dados a seguir.

1) Indústria de plásticos:

Substituir processos de recobrimento (como Cromo) em moldes;
Em matrizes para prensagem.

2) Indústria Automotiva:

Válvulas;
Virabrequins;
Engrenagens;
Matrizes para forjamento.

2) Indústria de Armamentos:

Interior de canos de armas;
Lançadores de mísseis;

3) Indústria de papéis:

Facas de corte;

4) Usinagem:

Ferramentas de corte.

3 Materiais e Método Experimental

Neste trabalho foi realizada uma série de experimentos de nitretação iônica. Inicialmente amostras do aço rápido AISI M2 foram nitretadas. Escolheu-se este material por ser amplamente empregado em ferramentas de corte na indústria. No processamento das amostras foram variados três parâmetros da nitretação iônica: composição da mistura de gases, tempo e temperatura de tratamento.

Outras amostras foram nitretadas, sendo submetidas a teste de erosão. E, adicionalmente, uma série de experimentos foi realizada nitretando-se ionicamente ferramentas de aço rápido. Avaliou-se a influência do fator forma das ferramentas sobre os resultados do tratamento de nitretação iônica e o desempenho das mesmas em condições reais de utilização na indústria, testando-se diferentes condições de tratamento.

Na análise das amostras e ferramentas nitretadas ionicamente foram empregadas técnicas de metalografia, utilizando-se microscopia ótica e eletrônica de varredura, e microdureza. As análises das camadas obtidas em corpos de prova envolveram uma avaliação de profundidade e morfologia em função do tempo, temperatura e mistura de gases empregada, perfis de microdureza e microdureza superficial.

3.1 Condições de Tratamento

Foram realizadas duas séries de experimentos onde variou-se a composição da mistura de gases, séries I e II. Na série I foi utilizada uma mistura de composição 76%N₂ ,24%H₂ (mistura comercialmente conhecida como gás marrom), e na II uma mistura de composição 5%N₂ ,95%H₂.

A pressão total de tratamento para todas as amostras foi de 5mbar (3,8 torr). Dentro de cada série (I e II) o tempo e a temperatura de tratamento foram variados. As tabelas 3.1 e 3.2 mostram os parâmetros do processo de nitretação iônica (temperatura, tempo, voltagem e corrente) utilizados no tratamento dos corpos de prova.

As temperaturas escolhidas para o tratamento foram de 450°C, 500°C e 550°C. A maior temperatura foi assim definida em função da faixa de temperaturas normalmente empregadas no revenimento do aço AISI M2 (550 a 580°C).

Os tempos empregados foram de 15, 30 e 60 minutos. Os tempos curtos foram preferidos devido ao fato de que, na nitretação de ferramentas de aço rápido, camadas muito profundas geralmente levam a uma fragilização excessiva das arestas de corte. Segundo Tier⁽³²⁾, na nitretação em banho de sais a prática indica que tempos longos devem ser evitados, pois podem levar a fragilização.

Tabela 3.1 Parâmetros de nitretação iônica para as amostras nitretadas na série I (mistura gasosa de 76% N₂ e 24% H₂ numa pressão total de 3,8 torr).

Temp.(°C)	Tempo (min.)	Voltagem (V)	Corrente (mA)
450	15	352	165
450	30	354	160
450	60	355	160
500	15	369	200
500	30	369	200
500	60	371	200
550	15	394	240
550	30	397	240
550	60	394	240

Tabela 3.2 Parâmetros de nitretação iônica para as amostras nitretadas na série II (mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ numa pressão total de 3,8 torr).

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Voltagem (V)	Corrente (mA)
450	15	489	170-180
450	30	481	170-180
450	60	476	170
500	15	523	205
500	30	527	200
500	60	528	200
550	15	574	250
550	30	568	240
550	60	571	245

3.2 Preparação das Peças para Nitretação

Uma exigência para a nitretação iônica, visando melhores resultados, é a de superfícies limpas e livres de óxidos⁽⁵⁾. Assim os corpos de prova e ferramentas de corte devem ser deixados sem camadas oxidadas e devidamente desengraxados antes da nitretação.

Os corpos de prova cilíndricos foram obtidos a partir de uma barra do aço AISI M2, cuja composição química pode ser vista na tabela 3.3. Os corpos de prova foram temperados e revenidos (duplo revenido) para uma dureza final de 64 a 65 HRC.

Tabela 3.3 Composição química do aço AISI M2

Elementos	C	Cr	Mo	W	V
% em peso	0,90	4,25	5,0	6,2	1,9

Após temperados e revenidos, os corpos de prova cilíndricos eram lixados em toda sua superfície em lixas de granulometria 120 e 220 para a eliminação das camadas oxidadas mais grossas. Como a face era a área de interesse para a análise posterior à nitretação, procedeu-se uma preparação mais cuidadosa das mesmas, conforme procedimentos padrões usados em metalografia, lixando-as numa seqüência de lixas com granulometria decrescente de 220 a 1000 e, posteriormente, com polimento em pasta de diamante de 4 e 1 μm , lavagem em água corrente e álcool e secagem. O polimento fino das amostras só se justificou para fins de análise posterior da camada nitretada, pois para a maioria das aplicações práticas é exigido um nível médio de acabamento das superfícies (superfície retificada).

As dimensões finais das amostras ficaram em aproximadamente 12,6 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

Antes de colocadas na câmara para serem tratadas as amostras eram desengraxadas em um banho de acetona submetido a vibração por cerca de 20 minutos.

Por outro lado, as ferramentas já apresentavam um nível de acabamento que dispensava o lixamento, principalmente nos dentes e gumes (regiões de interesse) retificados após o tratamento de têmpera e revenido. Neste caso, a superfície das mesmas era somente protegida da oxidação (utilização de óleos ou graxas) e, antes de serem colocadas na câmara, devidamente limpas e desengraxadas em acetona.

3.3 Equipamento de Nitretação Iônica

Os experimentos foram realizados em dois reatores construídos no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS. Parte de seu desenvolvimento foi concomitante com a realização dos experimentos. Os equipamentos utilizados são mostrados nas figuras 3.1 e 3.2.

Os equipamentos são constituídos basicamente de uma (1) câmara metálica, (2) cilindros de gases, (3) bomba de vácuo, (4) fonte de potência e (5) instrumentos de medição e controle descritos a seguir:

1 Câmara de Nitretação

Casco metálico (aço inox austenítico) que é o ânodo, tendo no seu interior a mesa/suporte que é o cátodo, conectados a fonte de potência.

O casco metálico, o qual permanece aterrado, possui uma janela circular para visualização, tem conexões com os cilindros de gases e bomba de vácuo. Válvulas para admissão dos gases e de ar (abertura da câmara) e passadores para os termopares.

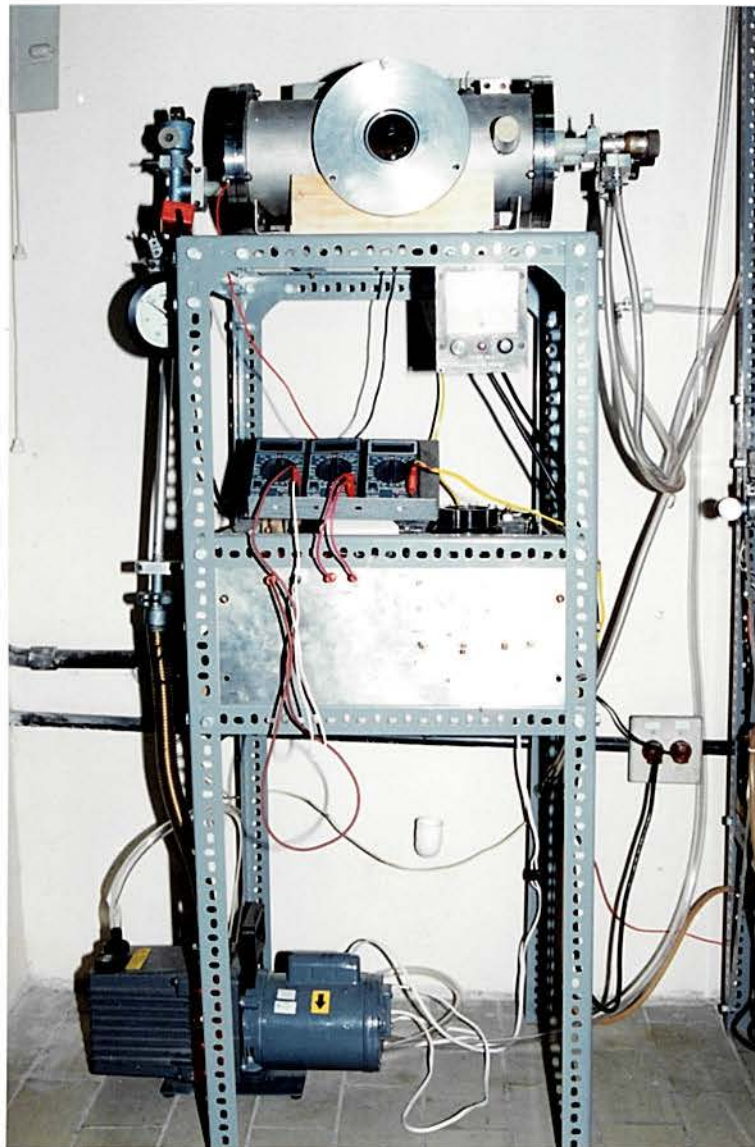


Figura 3.1 Primeiro equipamento de nitretação iônica (protótipo) desenvolvido no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS. Na parte superior a câmara de trabalho.

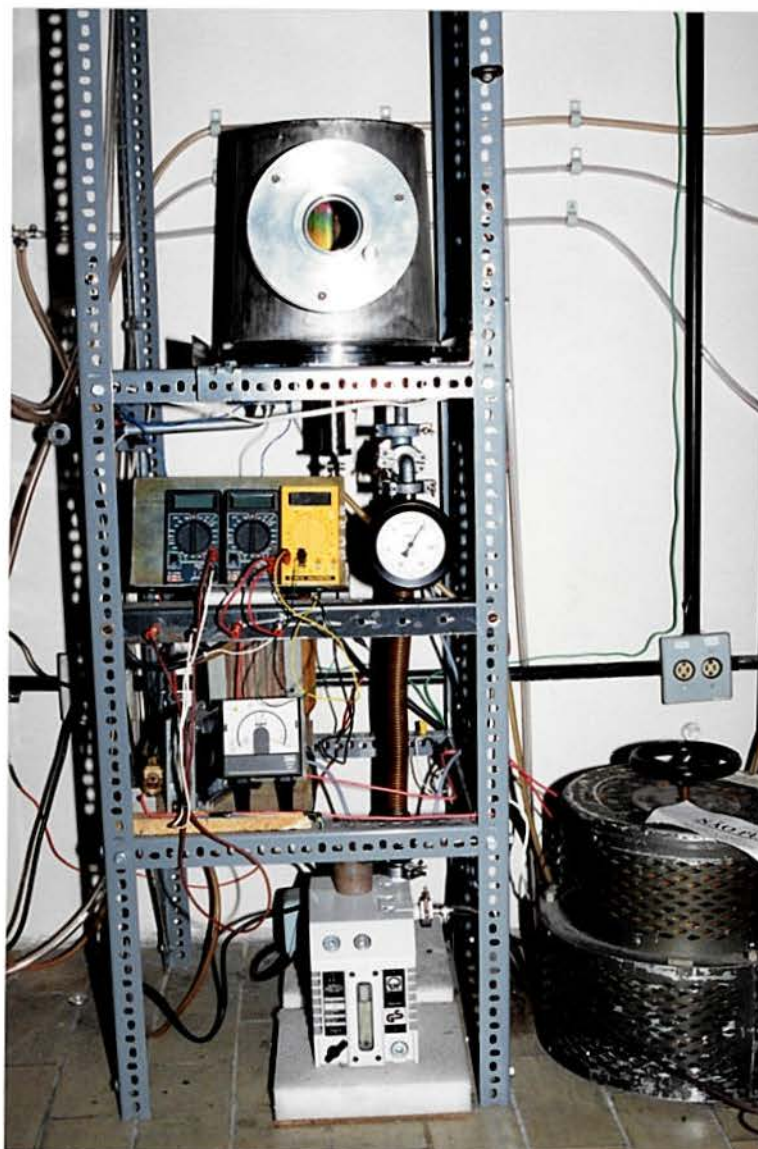


Figura 3.2 Segundo equipamento de nitretação iônica em desenvolvimento no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS.

2 Cilindros de Gases

O conjunto possui cilindros de gás marrom ($76\%N_2-24\%H_2$), gás com uma composição específica de $5\%N_2-95\%H_2$, além de cilindros de H_2 , N_2 e Argônio. Os cilindros são conectados a câmara antes do tratamento das peças, conforme a composição gasosa específica a ser usada.

3 Bomba de Vácuo

Em ambos os equipamentos utilizam-se bombas mecânicas de duplo estágio, fornecendo um vácuo máximo aos sistemas de aproximadamente 10^{-2} torr.

4 Fonte de Potência

As fontes de potência em ambas as câmaras são de corrente contínua não pulsada e o controle da tensão aplicada é efetuado através de um variador de tensão eletromecânico. Está em desenvolvimento um dispositivo para obtenção de corrente pulsada sendo que alguns testes já foram efetuados. A utilização de corrente pulsada evita a abertura de arcos elétricos que podem danificar a superfície das peças sendo tratadas e o efeito de cátodo ôco que pode gerar superaquecimento em furos da peça. Neste trabalho todos os experimentos foram realizados com corrente contínua não pulsada, conseguiu-se no entanto contornar os problemas com aberturas de arco elétrico, visto que as tensões aplicadas não são elevadas.

5 Instrumentos de Medição e Controle

O controle ainda é feito manualmente pela variação da tensão aplicada. O monitoramento da tensão aplicada, corrente, e da diferença de potencial entre as juntas do termopar (controle da temperatura) é feito com a utilização de multímetros num painel de controle.

Para monitoramento do vácuo e das pressões mais baixas, geralmente empregadas durante o primeiro estágio do tratamento (“sputtering” ou limpeza com H_2), são utilizados medidores de vácuo tipo Pirani (1 até 10^{-3} torr) conectados ao sistema de cada câmara. E para as pressões utilizadas durante o segundo estágio (nitretação) são utilizados manômetros tipo cápsula que medem até 25 mbar.

É interessante ressaltar ainda que o segundo reator, o qual permite a nitretação de peças de maior volume, conta com um sistema de refrigeração da base do cátodo com a utilização de circulação de água que tem auxiliado no resfriamento das peças após a nitretação.

3.4 Procedimentos Durante o Processo de Nitretação Iônica

Os corpos de prova foram todos processados no reator menor e as ferramentas de corte no segundo reator (maior capacidade) que permite a nitretação de um número maior de peças.

Após preparadas para o tratamento, conforme descrito no item 3.2, as ferramentas de corte ou amostras eram colocadas com a utilização de suportes adequados sobre a mesa do reator (base do cátodo).

Antes de se iniciar o tratamento de nitretação iônica, propriamente dito, as amostras ainda eram sujeitas a limpeza numa descarga elétrica em hidrogênio à baixa pressão ou “sputtering”, com o objetivo de reduzir óxidos e ajudar na eliminação de impurezas, além de pré-aquecer as peças (amostras ou ferramentas). Este estágio do tratamento, geralmente, era realizado numa pressão de 0,5 torr em atmosfera de hidrogênio, aplicando-se uma tensão de 720V durante 30 minutos.

Após o primeiro estágio de limpeza, admitia-se a entrada da mistura de gases para o tratamento na pressão desejada (neste trabalho 3,8torr). Aplicação gradual da tensão elétrica, procedendo-se assim ao aquecimento das peças (aquecimento somente devido ao bombardeio iônico) até a temperatura de tratamento. Este processo, levava em média 10 minutos, no entanto este tempo é dependente da relação entre volume e área superficial das peças. Como norma o tempo de nitretação iônica só começava a ser contado quando alcançava-se a temperatura de tratamento.

Após terminado o tempo de tratamento, o plasma era cortado e as peças deixadas resfriar no interior do reator sob o fluxo de gás. Quando os tratamentos eram realizados na segunda câmara, também abria-se o fluxo de água sob o cátodo para auxiliar na retirada de calor até que as peças atingissem a temperatura ambiente. Só então as peças eram retiradas da câmara evitando-se assim oxidação da superfície.

3.5 Medição de Temperatura

A medição de temperatura era feita através de termopares tipo K (cromel-alumel) inseridos em furos na peça a ser nitretada. Um bom contato térmico entre o termopar e a peça (amostra ou ferramenta) foi conseguido com a soldagem da ponta do termopar no fundo do furo através de uma descarga elétrica de banco de capacitores. No caso do tratamento das amostras, a medida foi feita utilizando-se uma amostra extra, permanentemente conectada ao cátodo, com o termopar até uma profundidade de 6mm e paralelo a face da amostra. Para as ferramentas a medida de temperatura era feita utilizando-se uma ferramenta similar as demais com termopares inseridos e colocada no interior da câmara conforme a distribuição de peças adotada. É importante salientar que devido à dificuldades práticas nem sempre é possível medir a temperatura exatamente na região desejada. Por exemplo, nos alargadores, a região de interesse era o dente que possui uma espessura muito pequena.

3.6 Metalografia e Medição de Camada

Os corpos de prova nitretados ionicamente eram seccionados na metade de seu volume. Uma das metades seccionadas era embutida com um encosto metálico contra a face nitretada, de modo a evitar-se abaulamento durante a preparação (lixamento e polimento) justamente na região de interesse. Assim conseguia-se uma secção transversal da camada para metalografia e perfil de microdureza.

Após embutidas, as amostras eram submetidas aos procedimentos padrões metalográficos de lixamento e polimento, com polimento final em pasta de diamante de 1µm de granulometria.

O reagente utilizado para ataque metalográfico foi nital 2% , que possibilitou uma boa distinção entre camada de difusão, zona de compostos e estrutura do núcleo das amostras.

As camadas e a microestrutura das amostras eram observadas ao microscópio ótico e eletrônico de varredura, e fotografadas.

A profundidade de nitretação foi estimada oticamente em um aumento de 400X com o auxílio do sistema de medição micrométrico de um microdurômetro Buehler dotado de microcâmera e monitor de vídeo. Além disso a profundidade também foi estimada a partir dos gráficos do perfil de microdureza, conforme norma DIN 50 190 parte 3, na qual a dureza limite “GH” para determinação da profundidade convencional é dada por:

$$GH = (\text{dureza de núcleo} + 50)HV \text{ ou}$$

$$GH = (\text{dureza de núcleo} + 50)HK.$$

3.7 Perfis de Microdureza e Microdureza Superficial

Para a obtenção dos perfis de dureza numa secção transversal da camada, foi preferido o método de medição de microdureza Knoop em relação ao Vickers.

O método Knoop foi preferido, por inferir um menor erro na medição da diagonal (e portanto da microdureza), pois apresenta uma diagonal mais alongada, permitindo a utilização de cargas menores em relação ao método Vickers. Conforme a norma E 384 - 89 da ASTM, pag. 738, quanto maior a dureza e menor a carga utilizada no ensaio de microdureza, maior é o erro de repetibilidade e reprodutibilidade na medição. Por exemplo, para uma amostra ferrosa com dureza de 1000HK no ensaio de microdureza com uma carga de 25gf terá uma repetibilidade de ±100HK e, para o caso de microdureza HV, será de ± 200HV.

Além do exposto, cabe ressaltar que o gradiente de dureza da camada introduz erro na medida de microdureza, tanto nos valores de microdureza superficial (devido a variação da resistência a penetração ao longo da camada), quanto nos valores para determinação do perfil (causa distorções nas diagonais da impressão de microdureza).

A dureza superficial foi medida diretamente sobre a face das peças não embutidas. A microdureza foi preferida, uma vez que a utilização de pequenas cargas, produz menor penetração. Assim ela é capaz de detectar, principalmente, a resistência das camadas mais superficiais do material, com menor influência das mais internas. Para as medições, utilizou-se microdureza Knoop e Vickers com cargas de 100 e 200gf respectivamente. As cargas utilizadas foram escolhidas em função do tamanho das diagonais geradas.

3.8 Ensaio de Resistência à Erosão

Três diferentes condições de tratamento foram testadas no ensaio de resistência à erosão. O ensaio avalia a capacidade do material resistir ao desgaste provocado pela incidência de partículas erosivas sobre a superfície.

Este ensaio foi de caráter qualitativo. O procedimento adotado para o ensaio de erosão foi baseado na norma Petrobrás N-2367 de fevereiro de 1991 para a determinação da resistência à erosão de materiais refratários.

Os corpos de prova utilizados foram bolachas com diâmetro de 115mm e espessura de 10 mm em aço AISI M2.

- 2 corpos de prova foram temperados e revenidos (duplo revenido) obtendo-se uma dureza final de 64 - 65 HRC;

- 2 corpos de prova após temperados e revenidos, foram nitretados ionicamente na temperatura de 450°C por uma hora, com uma composição do gás de 76%N₂, 24%H₂ (gás marrom) para produzir camada branca mais zona de difusão.

- 2 corpos de prova após temperados e revenidos, foram nitretados ionicamente na temperatura de 500°C por 30 minutos com uma composição do gás de 5% N₂, 95%H₂ para produzir somente zona de difusão.

O ensaio é realizado através da aceleração de grãos abrasivos (carbeto de silício) contra a superfície dos corpos de prova, sendo que a área afetada se restringe ao centro dos mesmos. O equipamento utilizado (propriedade da REFAP-Petrobrás) utiliza um ejetor o qual é capaz

de produzir vácuo e acelerar as partículas abrasivas, quando submetido a um fluxo de ar comprimido.

Para o ensaio utilizou-se um tempo entre 7min. e 15s a 8 minutos. O ar era fornecido para o ejetor numa pressão de 4,5 bar e a distância do bico de saída do jato a peça de 200mm.

3.9 Testes com Ferramentas

Foram nitretados ionicamente para teste na indústria alargadores do aço rápido AISI M35, cuja composição química é dada na tabela 3.4 e fresas do aço AISI M2 (composição química na tabela 3.3).

Alargadores - Aço AISI M35

Tabela 3.4 Composição química do aço usado nos alargadores nitretados (AISI M35)

Elementos	C	W	Cr	Mo	Co	V
% em peso	0,92	6,3	4,1	5	4,8	1,8

Os alargadores já foram fornecidos no estado temperado e revenido com uma dureza de 64 a 65 HRC.

A medição de temperatura na nitretação foi efetuada como descrito no item 3.5, com a utilização de uma “peça falsa”. As ferramentas foram nitretadas utilizando-se a mistura de composição 5%N₂, 95%H₂ numa pressão total de 5 mbar e temperatura média do corpo do alargador (ponta e centro) de 450°C por 15 e 30 minutos, condições I e II, respectivamente.

A nitretação dos alargadores foi efetuada em lotes de duas ferramentas mais o alargador com termopares inseridos para medição da temperatura (“peça falsa”). As características da camada formada, foram determinadas utilizando-se uma das ferramentas para fins de análise.

Oito amostras foram enviadas para utilização na indústria, 4 na condição I e 4 na condição II, e tiveram o seu desempenho acompanhado. As outras duas serviram para caracterizar as camadas formadas. Os citados alargadores são retos e utilizados em uma furadeira pendular, realizando a operação de acabamento em furos de peças dos aços AISI 4140 (300 a 320 HB) e AISI 410 (320 a 350 HB).

Fresas - Aço AISI M2

Os procedimentos experimentais para a nitretação iônica das fresas de aço AISI M2 seguiram, basicamente, os mesmos passos empregados para a nitretação dos alargadores. As ferramentas executam rasgos externos em canos de aço inox AISI 410. Foram nitretadas 3 peças a uma temperatura de 450°C por 10 minutos. As peças foram enviadas para teste na indústria, comparando-se o desempenho das mesmas com relação a fresas somente temperadas e revenidas.

4 Resultados

4.1 Parâmetros do Processo

Conforme já foi comentado no capítulo anterior foram realizadas duas séries de experimentos nitretando-se corpos de prova cilíndricos do aço AISI M2. Na série I empregou-se uma mistura gasosa de 76% N₂ e 24% H₂ (gás marrom) e na II a mistura gasosa foi trocada para 5% N₂ e 95% H₂ mantendo-se a mesma pressão de 5mbar (3,8 torr) para todos os experimentos (séries I e II). As temperaturas e tempos empregados foram os mesmos em ambas as séries, como pode ser visto nas tabelas 3.1 e 3.2 do capítulo anterior.

4.2 Camadas Formadas

Os corpos de prova antes da nitretação (aço AISI M2), apresentavam uma microestrutura composta de martensita revenida refinada e carbonetos dispersos, conforme pode ser visto nas micrografias realizadas ao microscópio óptico e eletrônico de varredura, figuras 4.1.a e 4.1.b.

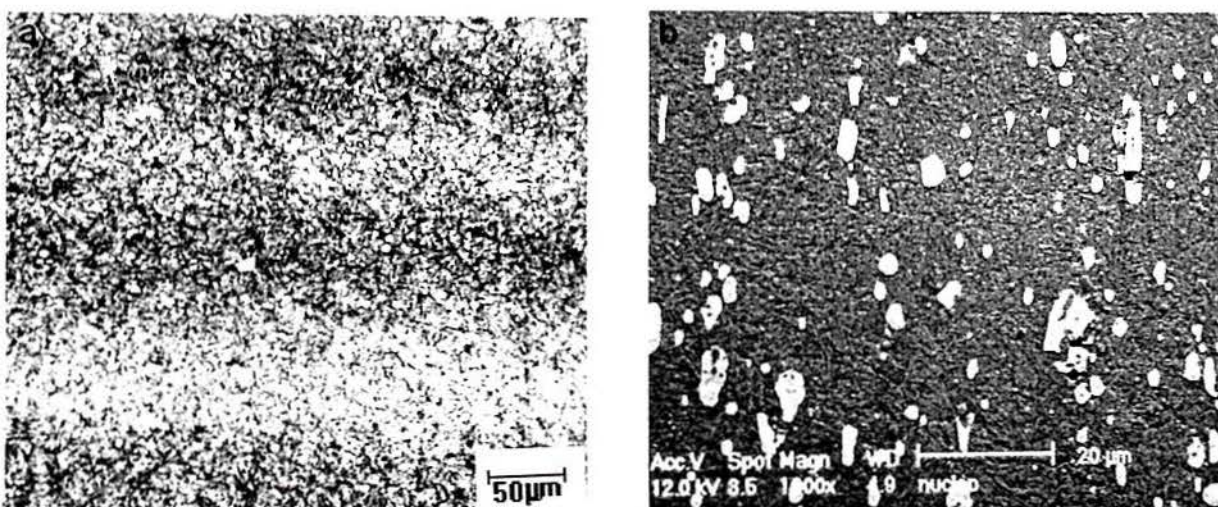


Figura 4.1 Microestrutura original das amostras observada ao microscópio óptico (figura 4.1.a) e eletrônico de varredura (4.1.b). Ataque nital 2%.

Após o tratamento de nitretação iônica, a microestrutura original das amostras permaneceu inalterada na região do núcleo.

Em todas as amostras foi possível revelar a camada nitretada pelo ataque metalográfico quando observada ao microscópio ótico, identificando-se a zona de difusão (região mais escura na figura 4.2.a) e a zona de compostos ou “camada branca” próximo ao encosto (região clara na figura 4.2.a) que é menos atacada pelo reagente nital.

Examinando-se a zona de difusão das camadas obtidas nas amostras nitretadas com a utilização da mistura de 76% N₂ e 24% H₂, tanto ao microscópio ótico quanto ao eletrônico de varredura, observou-se na zona de difusão que as regiões dos contornos de grão apresentavam-se mais claras, possivelmente por não sofrerem o ataque do reagente nital. Isto ficou mais evidenciado nas amostras nitretadas a 500 e 550°C, principalmente em maiores tempos, conforme pode ser visto nas figuras 4.4 a 4.6 e num aumento maior nas figuras 4.2.a e 4.2.b.

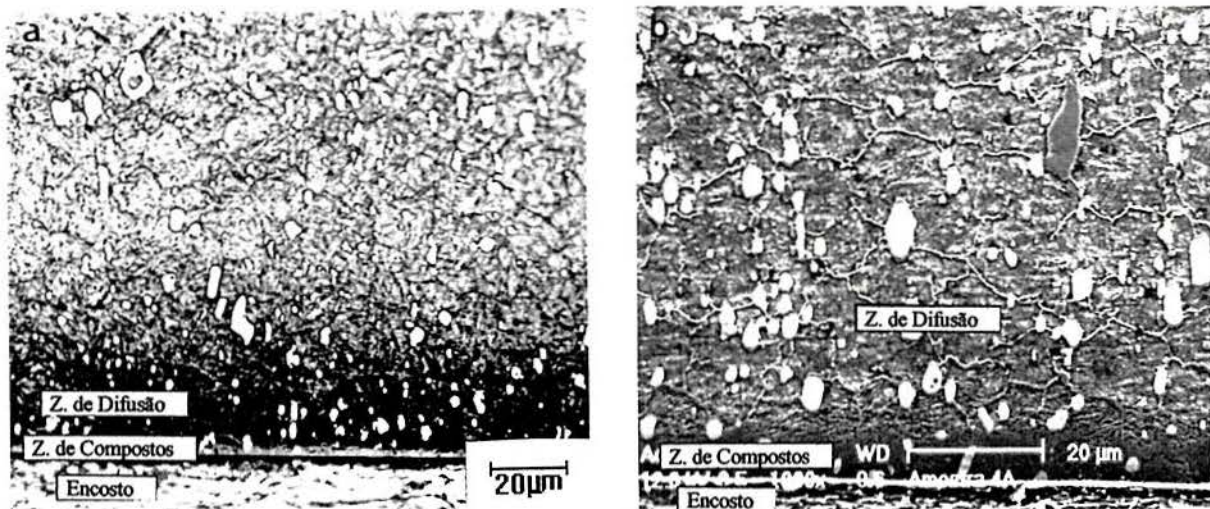


Figura 4.2 Camada nitretada obtida com a utilização do gás marrom (76% N₂ e 24% H₂) observada ao microscópio ótico (4.2.a) e eletrônico (4.2.b). Ataque nital 2%

Na observação ao microscópio eletrônico de varredura não foi possível, no caso das amostras nitretadas com a composição gasosa de 5%N₂, 95%H₂ identificar claramente a zona de difusão. Nestas amostras não foi detectada, através de metalografia (microscópio ótico e eletrônico de varredura), a presença da zona de compostos ou “camada branca” para todas as condições de tratamento utilizadas. As figuras 4.3.a e 4.3.b mostram o aspecto micrográfico observado com a utilização deste gás, tanto ao microscópio ótico quanto eletrônico de varredura. Ao microscópio eletrônico não foi possível delimitar a zona de difusão (figura 4.3.b), e diferentemente das amostras nitretadas com o gás marrom, os contornos de grão não apresentaram-se mais claros em nenhuma das condições de tratamento utilizadas (figuras 4.9 a 4.11).

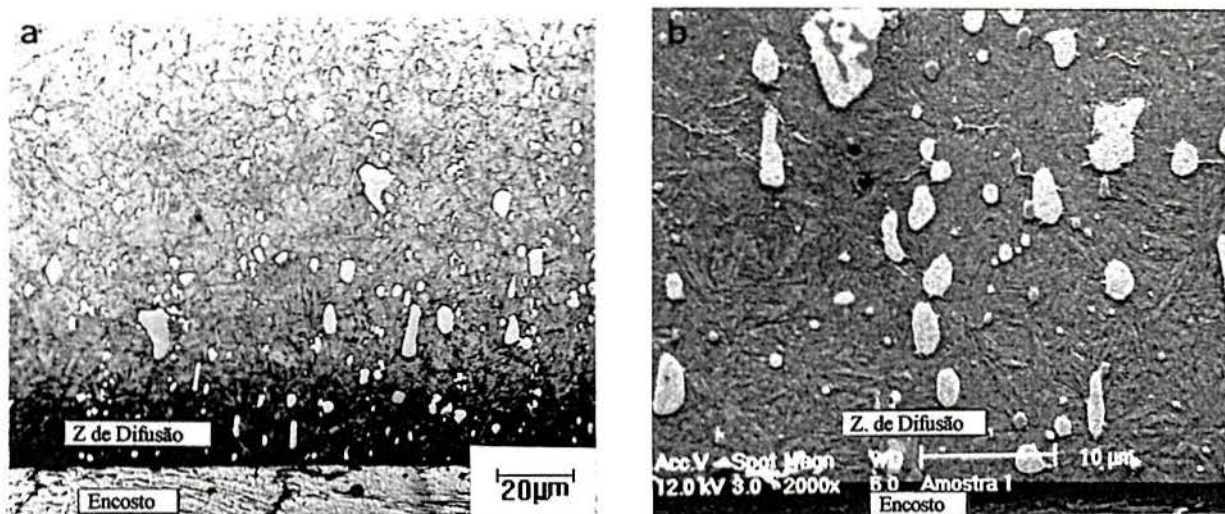


Figura 4.3 Camada nitretada obtida com a utilização da mistura de 5% N_2 e 95% H_2 observada ao microscópio óptico (4.3.a) e eletrônico de varredura (4.3.b)

4.3 Profundidade de Camada nas Amostras Nitretadas com a Mistura Gasosa de Composição 76% N_2 , 24% H_2

As figuras 4.4 a 4.6 apresentam as micrografias das camadas obtidas com a utilização do gás marrom (composição de 76% N_2 e 24% H_2), onde pode-se observar o crescimento da zona de difusão e zona de compostos com o tempo e temperatura do processo. Observando-se a formação de uma rede nos contornos de grão (mais evidente em 500°C, 60 minutos e a 550°C, 30 e 60 minutos)

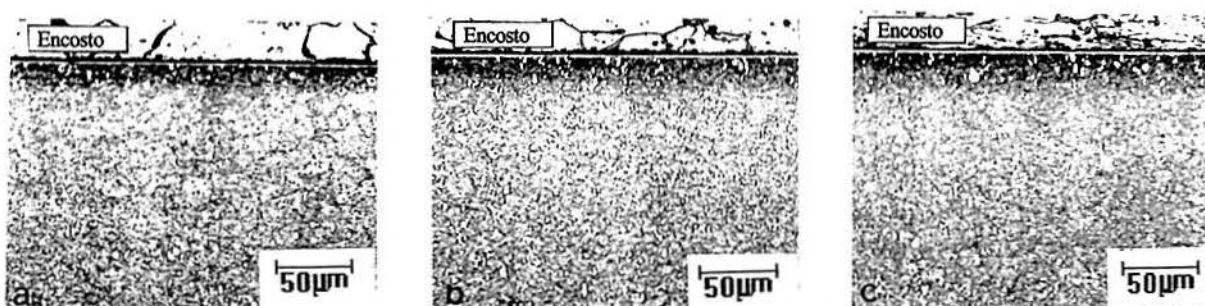


Figura 4.4 Amostras nitretadas a 450°C com a mistura gasosa de 76% N_2 e 24% H_2 por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

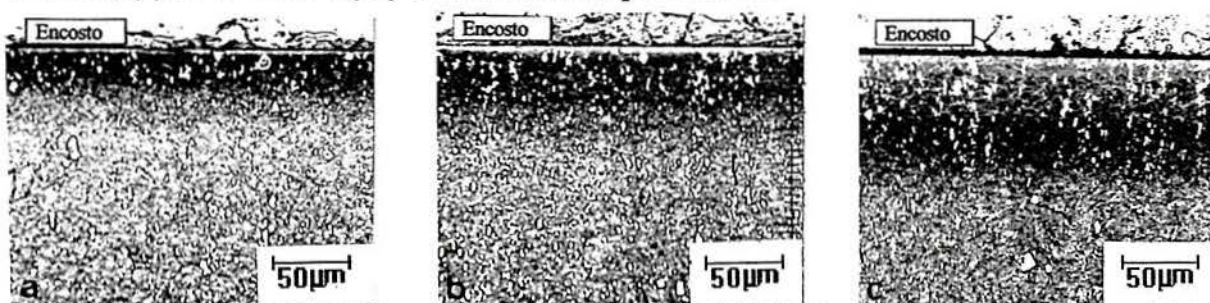


Figura 4.5 Amostras nitretadas a 500°C com a mistura gasosa de 76% N_2 e 24% H_2 por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

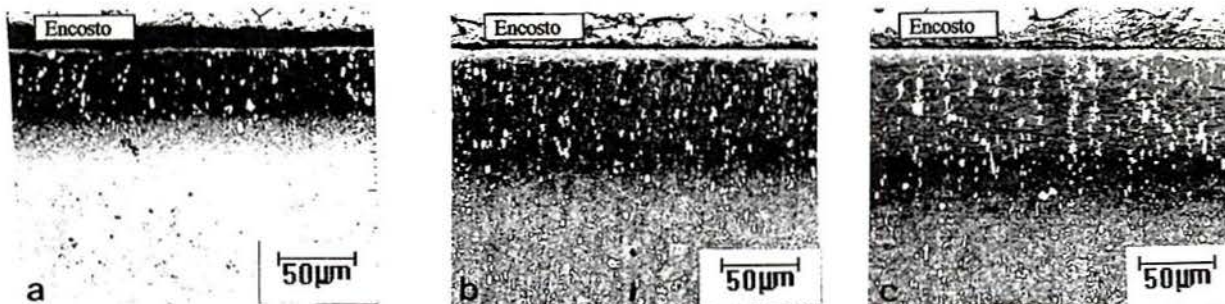


Figura 4.6 Amostras nitretadas a 550°C com a mistura gasosa de 76% N₂ e 24% H₂ por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

Os valores obtidos pela medição das camadas ao microscópio óptico são listados na tabela 4.1 e no gráfico da figura 4.7.

Tabela 4.1 Profundidade de camada total (zona de compostos+zona de difusão) medida (76% N₂ e 24% H₂).

Tempo/Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	15,7µm	41µm	53,2µm
30 min.	24µm	64,8µm	95,2µm
60 min	26,9µm	88,7µm	117,6µm

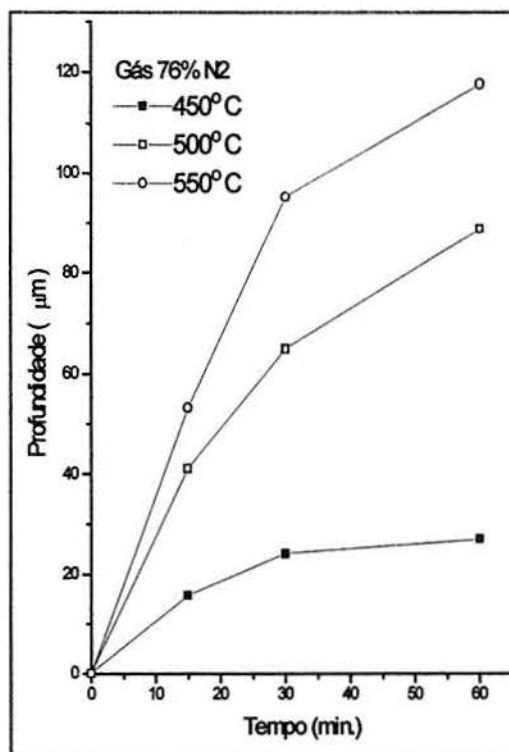


Figura 4.7 Profundidade de camada versus tempo de nitretação das amostras do aço AISI M2 em diferentes temperaturas para a mistura gasosa de composição 76% N₂, 24% H₂.

As espessuras de zona de compostos medidas ao microscópio eletrônico são mostradas na tabela 4.2 e, após, colocadas em forma gráfica na figura 4.8.

Tabela 4.2 Espessura da zona de compostos formada (Gás Marrom).

Tempo/Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	1,3 μm	2,3 μm	5,3 μm
30 min.	1,4 μm	3,9 μm	6,2 μm
60 min.	1,6 μm	6,2 μm	7,3 μm

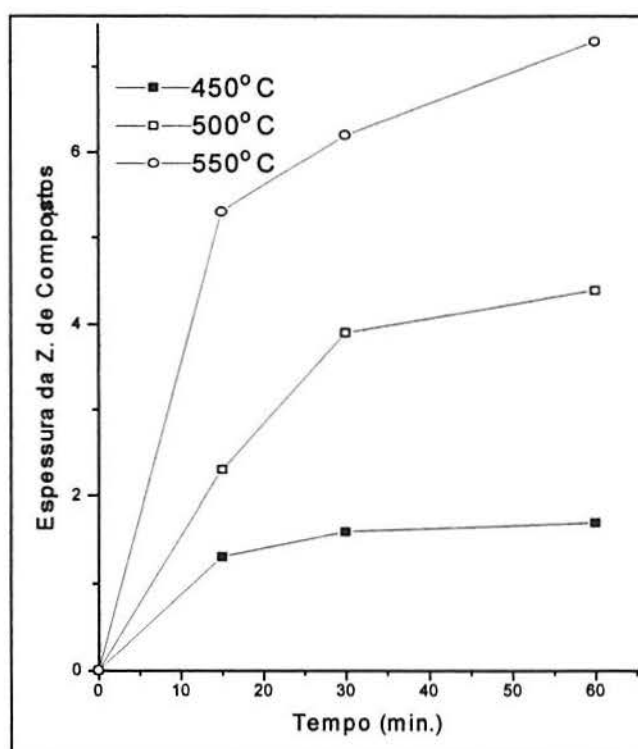


Figura 4.8 Espessura da zona de compostos versus tempo de nitretação das amostras do aço AISI M2 em diferentes temperaturas para a mistura gasosa de composição 76% N₂, 24% H₂.

4.4 Profundidade de Camada nas Amostras Nitretadas com a Mistura Gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

Nas figuras 4.9 a 4.11 são mostradas as micrografias da região das camadas obtidas com a utilização da mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂. Em nenhuma das amostras foi observada a formação da zona de compostos. Não observando-se, também a formação da rede clara nos contornos de grão (observada nas amostras processadas com o gás marrom).

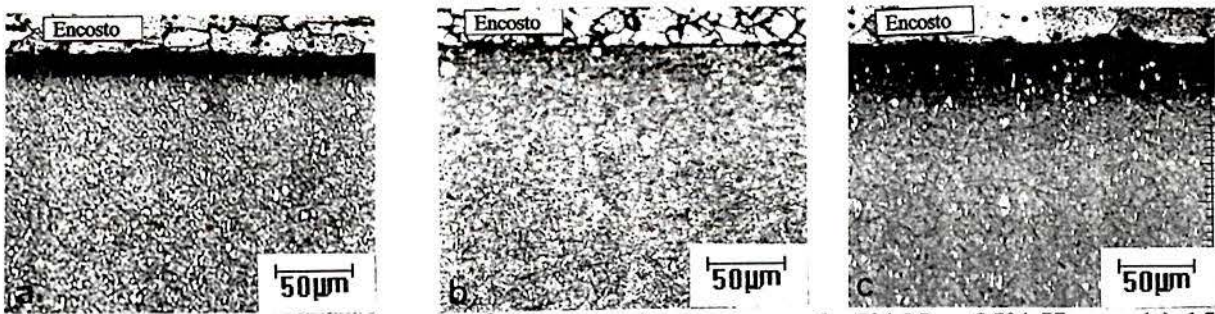


Figura 4.9 Amostras nitretadas a 450°C com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

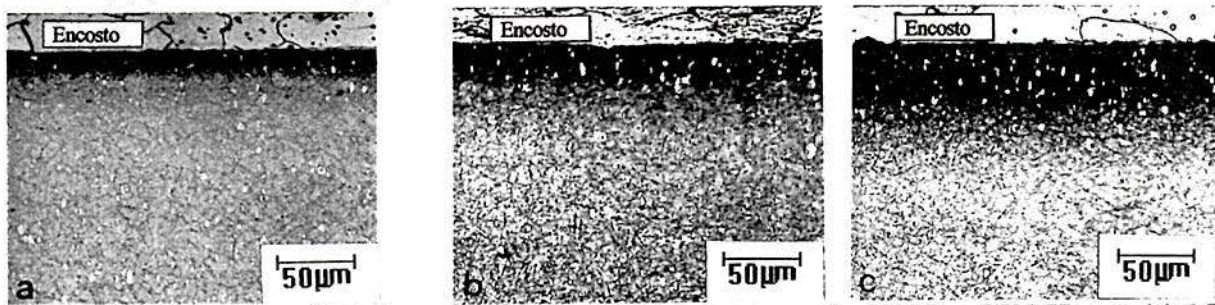


Figura 4.10 Amostras nitretadas a 500°C com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

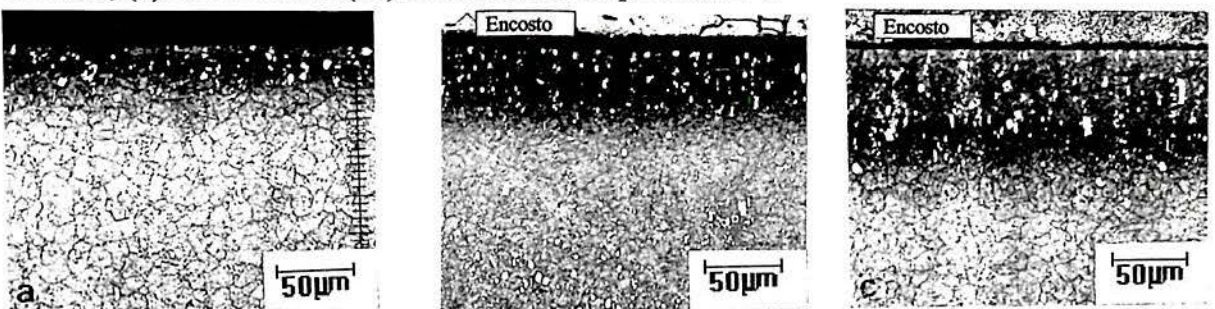


Figura 4.11 Amostras nitretadas a 550°C com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 60 minutos. Ataque nital 2%.

Na tabela 4.3 estão listados os valores medidos de profundidade de camada, que são também mostrados, em forma gráfica, na figura 4.12.

Tabela 4.3 Profundidade de camada medida (Gás 5% N₂ e 95% H₂).

Tempo/Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	5,2µm	22µm	30µm
30 min.	18µm	25µm	54µm
60 min.	24,5µm	60,7µm	83,2µm

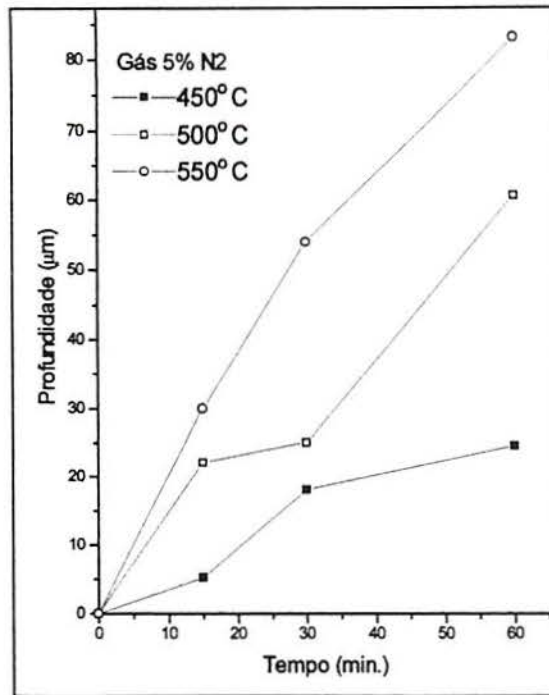


Figura 4.12 Profundidade de camada versus tempo de nitretação das amostras do aço AISI M2 em diferentes temperaturas utilizando-se a mistura gasosa de composição 5%N₂, 95%H₂.

4.5 Perfis de Microdureza

A seguir são mostrados os perfis de microdureza das amostras nitretadas em diferentes condições com as misturas gasosas de N₂ - H₂ com 5 e 76% em nitrogênio. As dificuldades práticas na determinação da profundidade de nitretação a partir dos perfis de microdureza estão associadas as pequenas profundidades das camadas formadas e a estrutura com bandeamento de carbonetos do aço AISI M2. Devido as pequenas camadas seria desejável a utilização de cargas tanto menores quanto possível, porém, conforme discutido no capítulo anterior, isto levaria a erros muito grandes de medida. Cargas maiores limitam o número de indentações próximo a borda da camada. Além disso, existe a influência dos carbonetos que causam oscilações dos valores obtidos. Realizando-se indentações utilizando-se cargas de 10 e 100gf, os melhores perfis foram obtidos com uma carga de 100gf. Cabe ressaltar que os valores de microdureza muito influenciados pela presença de carbonetos (causam picos de dureza) foram descartados, de modo a obter-se, principalmente, a variação de microdureza na matriz do aço. Os perfis finais são mostrados nas figuras 4.13. a 4.18.

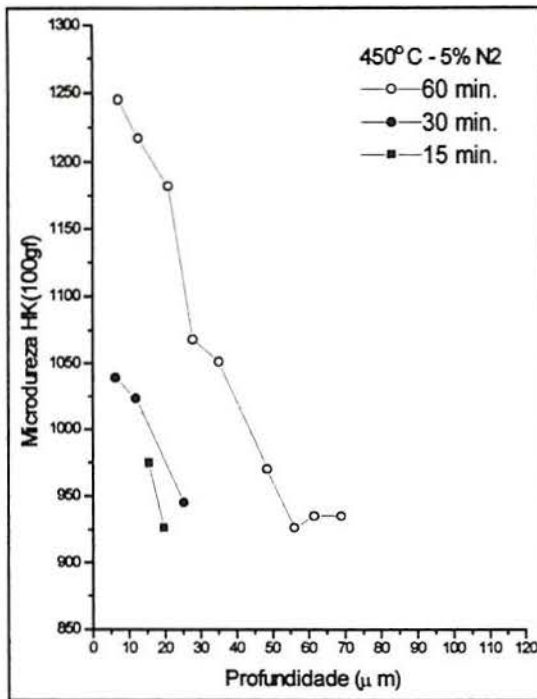


Figura 4.13 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 450°C com a mistura gasosa de 5%N₂ - 95%H₂.

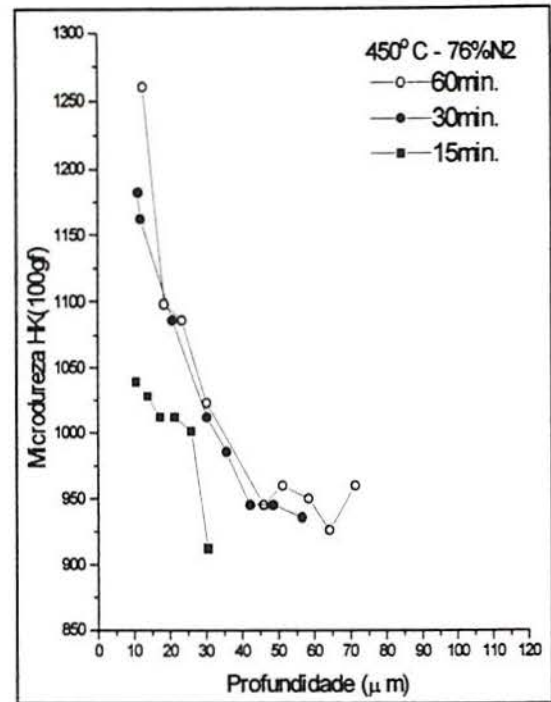


Figura 4.14 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 450°C com a mistura gasosa de 76%N₂ - 24%H₂

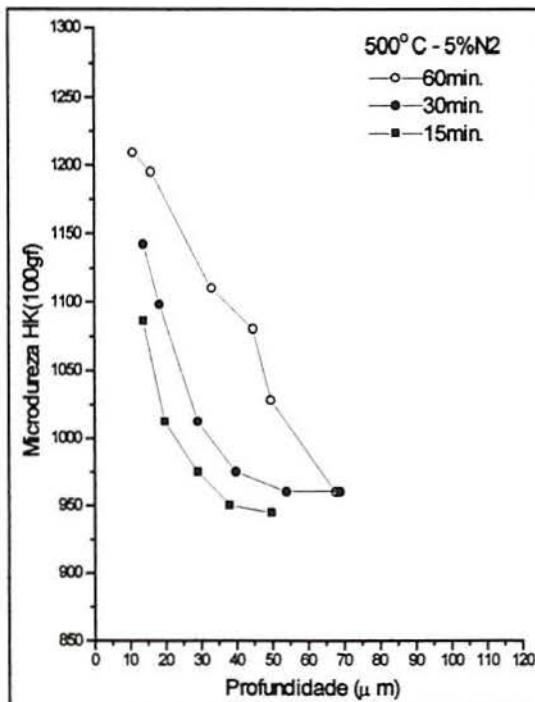


Figura 4.15 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 500°C com a mistura gasosa de 5%N₂ - 95%H₂.

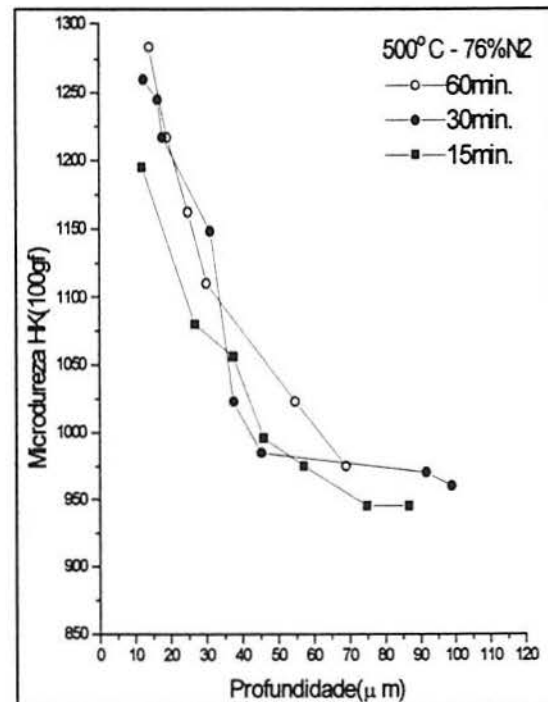


Figura 4.16 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 500°C com a mistura gasosa de 76%N₂ - 24%H₂.

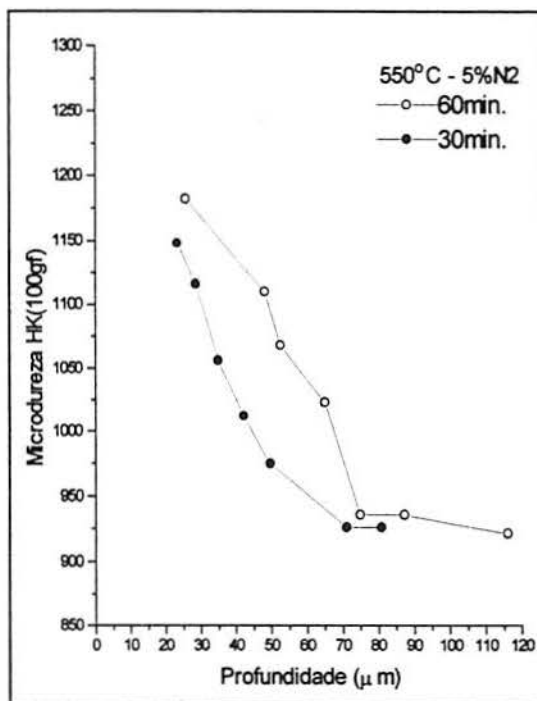


Figura 4.17 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 550°C com a mistura gasosa de 5%N₂ - 95%H₂.

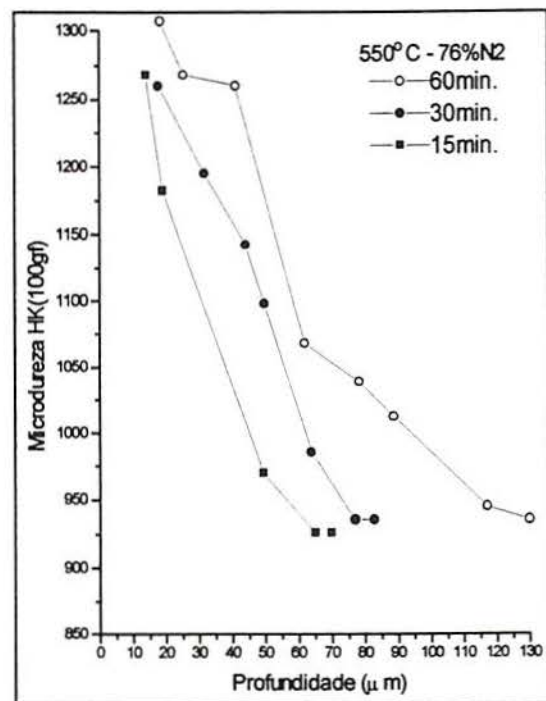


Figura 4.18 Perfis de microdureza das amostras de M2 nitretadas a 550°C com a mistura gasosa de 76%N₂ - 24%H₂.

As profundidades de camada obtidas a partir dos gráficos dos perfis de microdureza são apresentados nas tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 Profundidade de camada determinada a partir do perfil de microdureza (mistura de gases com teor de 5% de N₂).

Tempo/Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	-	29μm	-
30 min.	20μm	40μm	49μm
60 min.	48μm	64μm	76μm

Tabela 4.5 Profundidade de camada determinada a partir do perfil de microdureza (mistura de gases com teor de 76% de N₂).

Tempo/Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	28μm	58μm	49μm
30 min.	38μm	63μm	68μm
60 min.	57μm	70μm	106μm

4.6 Microdureza Superficial

Para avaliação da microdureza superficial foram feitas identações de microdureza Knoop 100gf e Vickers 200gf. As médias dos valores em cada uma das séries são mostradas nas tabelas 4.6 a 4.9. Para o cálculo da média foram descartados os picos relativos a presença de carbonetos. Sendo que para cada amostra foram realizadas um mínimo de 3 identações de microdureza.

Tabela 4.6 Microdureza HK 100gf - amostras nitretadas com a mistura gasosa de composição 76%N₂, 24%H₂.

Tempo/ Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	1368	1239	1190
30 min.	1306	1434	1124
60 min.	1391	1213	1123

Tabela 4.7 Microdureza HK 100gf - amostras nitretadas com a mistura gasosa de composição 5% N₂, 95% H₂.

Tempo/ Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	1139	1347	1212
30 min.	1298	1235	1208
60 min.	1306		1218

Tabela 4.8 Microdureza HV 200gf - amostras nitretadas com a mistura gasosa de composição 76%N₂, 24%H₂.

Tempo/ Temp. (°C)	450	500	550
15	1372	1283	1247
30	1324	1464	1193
60	1352	1270	1223

Tabela 4.9 Microdureza HV 200gf - amostras nitretadas com a mistura gasosa de composição 5% N₂, 95% H₂

Tempo/ Temp. (°C)	450	500	550
15 min.	1058	1172	1093
30 min.	1208	1269	1121
60 min.	1305		1132

4.7 Variação de Massa no Teste de Resistência à Erosão

O ensaio de erosão teve um caráter qualitativo. Os testes foram realizados em bolachas do aço AISI M2 em três condições conforme descrito no capítulo anterior: somente temperado e revenido; temperadas, revenidas e após nitretadas a 450°C por 1 hora com composição da mistura gasosa de 76%N₂ - 24%H₂, e a 500°C por 30 minutos com composição da mistura gasosa de 5%N₂ - 95%H₂. As condições ensaiadas e as variações de massa são mostrados na tabela 4.10.

O valor “ Δm ” mostrado na tabela 4.10 é a variação de massa ($m_f - m_i$) média sofrida pelas bolachas, ou seja, a perda de massa.

Tabela 4.10 Resultados dos ensaios de erosão das bolachas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos

Parâmetros utilizados na nitretação	Δm (gramas)
Gás Marrom, 450°C, 60 minutos	0,45
Gás 5% N ₂ , 500°C, 30 minutos	0,25
Não nitretada	0,3

4.8 Influência da Forma das Ferramentas

Em adição aos experimentos realizados efetuou-se a nitretação iônica de uma ferramenta de aço AISI M2 utilizando-se o gás marrom numa pressão total de 5mbar (3,8 torr), e temperatura média de aproximadamente 500°C. Foram realizadas medições de microdureza na superfície da ferramenta em diferentes regiões. As posições e os valores encontrados são mostrados na figura 4.19 e tabela 4.11.

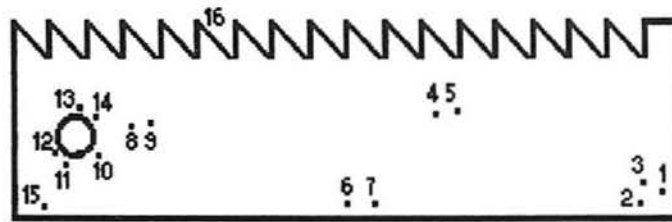


Figura 4.19 Ferramenta nitretada mostrando as posições onde foram feitas as indentações de microdureza.

Tabela 4.11 Valores das microdurezas nas diferentes regiões da ferramenta.

Regiões	Posição Número	Hv (300gf)
Próx. aos vértices	1,2,3,15	1340
Face	4,5,8,9	900
Próx. às arestas	6,7	1230
Entorno do furo	10,11,12,13,14	1200
Dentes	16	1390

4.9 Teste de Ferramentas na Indústria

Alargadores

Conforme foi descrito no capítulo 3 foram testadas 2 condições de nitretação de alargadores do aço AISI M35 temperados e revenidos: a 450°C por 15 minutos (condição I) e por 30 minutos (condição II), com a mistura gasosa de 5% N₂ - 95% H₂.

Na análise dos alargadores nitretados como corpo de prova nas mesmas condições (parâmetros de nitretação) dos alargadores testados na indústria, verificou-se que a camada obtida foi formada apenas pela zona de difusão, conforme mostrado na figura 4.20.

As profundidades de camada ficaram entre 5-7µm para a condição I (450°C, 15min.) e entre 14-16µm para a condição II (450°C, 30min.). Não houve perda de dureza de núcleo.

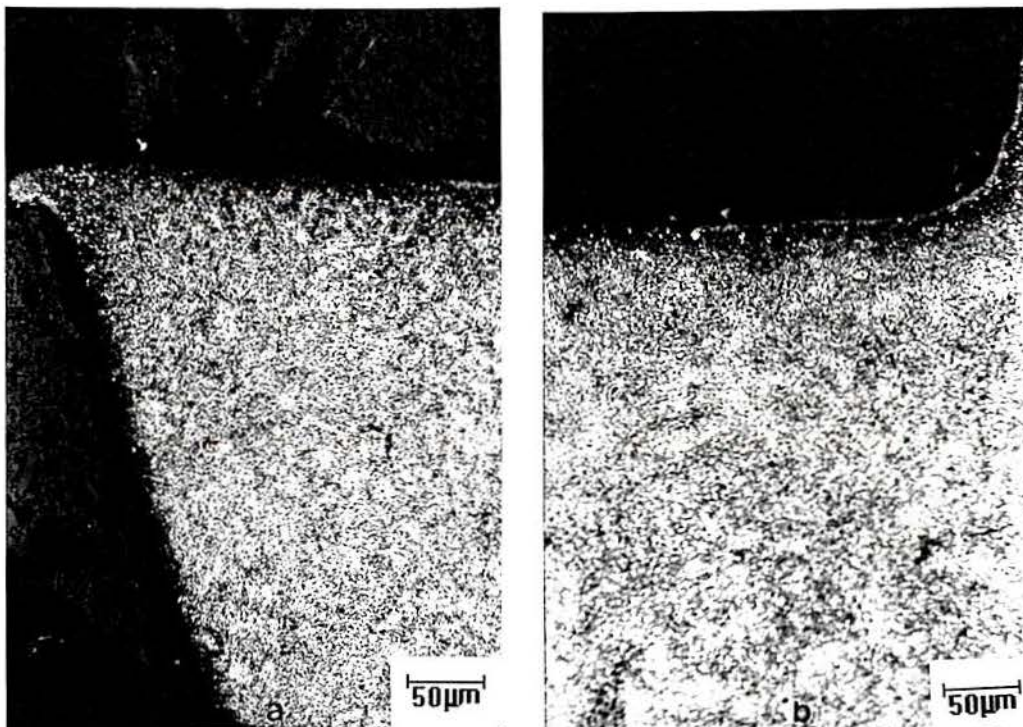


Figura 4.20 Camada formada na região do dente dos alargadores nitretados ionicamente, numa mistura gasosa de 5% N₂, 95% H₂ à temperatura de 450°C.

O desempenho das ferramentas nitretadas ionicamente e colocadas em uso foi comparado com o desempenho de alargadores na condição de somente temperados e revenidos. Os resultados são apresentados a seguir conforme a condição de tratamento.

i- Condição de referência (alargadores no estado temperado e revenido):

A produção média das ferramentas que não apresentaram problemas relativos à sua fabricação foi em torno de 450 peças.

ii- Condição I (alargadores nitretados à 450°C por 15 minutos):

Os alargadores nesta condição apresentaram um aumento de produtividade de 200% (produziram em média 1350 peças) em relação a condição de referência.

iii- Condição II (alargadores nitretados à 450°C por 30 minutos):

O desempenho dos alargadores nitretados nesta condição foi semelhante ao da condição ii.

Fresas

Conforme descrito no capítulo 3, foi testada 1 condição de nitretação das fresas de aço AISI M2 temperadas e revenidas: a 450°C por 10 minutos (condição I), com a mistura gasosa de 5% N₂ - 95% H₂.

As camadas foram formadas somente pela zona de difusão, ficando numa profundidade de aproximadamente $6\mu\text{m}$.

As fresas nitretadas ionicamente apresentaram um aumento de vida útil com relação as somente temperadas e revenidas (condição de referência) que ficou em 30 % para as condições empregadas ($T = 450^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ minutos).

5. Discussão

5.1 Parâmetros Empregados

As temperaturas mais altas estiveram associadas a maiores tensões e correntes (tabelas 3.1 e 3.2) durante o processo de nitretação o que leva a uma maior intensidade dos fenômenos responsáveis pela nitretação (bombardeio iônico, pulverização, retropulverização, adsorção e difusão). Isto resulta do fato de que como o aquecimento das peças foi devido somente ao bombardeio iônico durante a nitretação (não foram utilizadas outras fontes de aquecimento), assim a temperatura do substrato é proporcional a densidade de corrente.

Os tempos empregados na nitretação dos corpos de prova, mostraram-se adequados sob o ponto de vista prático, pois na maioria das aplicações em ferramentas de corte não são desejáveis profundidades de camada grandes.

5.2 Profundidade de Camada

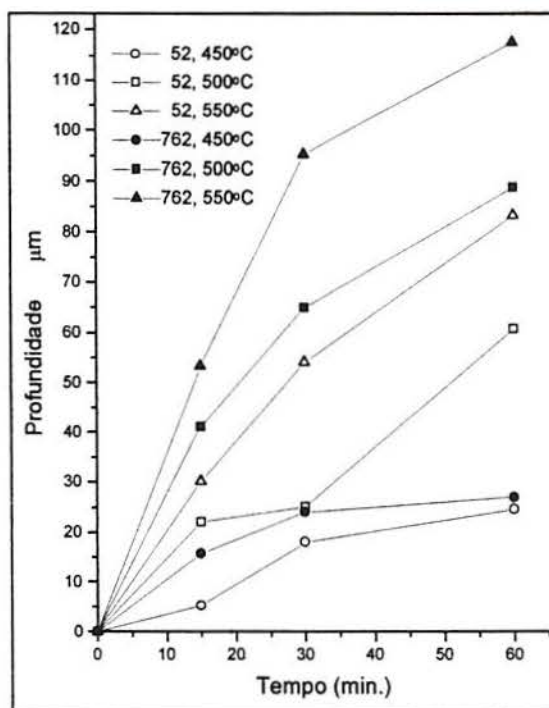


Figura 5.1 Profundidade de camada versus tempo de nitretação para diferentes condições de tratamento utilizando-se as misturas de gases com composição de 5%N₂ , 95%H₂ e de 75%N₂, 25%H₂.

A utilização da mistura de gases mais rica em nitrogênio (76% N₂ e 24 %H₂) levou a formação da zona de compostos para todas as temperaturas (450, 500 e 550°C) e tempos

empregados (15, 30 e 60 minutos). As profundidades de camada alcançadas com este gás também foram maiores em relação as obtidas com a mistura gasosa de composição 5% N₂ e 95% H₂ para as mesmas temperaturas e tempos, conforme pode ser verificado comparando as figuras 4.4, 4.5 e 4.6. As curvas das figuras 4.7 e 4.12 são mostradas em um mesmo gráfico (figura 5.1) para caracterizar a influência de diferentes condições de tratamento sobre o crescimento da camada.

Conforme mostrado na figura 5.1, observou-se um considerável aumento da velocidade de crescimento da camada, com o aumento da temperatura de 450°C para 500°C e 550°C. A mistura mais rica em nitrogênio propiciou velocidades de crescimento bem superiores a menos rica, principalmente nas temperaturas mais altas de 500°C e 550°C.

É reportado que, no processo em banho de sais, uma camada de 5μm no aço AISI M2 foi obtida nitretando-se por 20 minutos à temperatura de 500°C⁽³²⁾. Nesta mesma temperatura e tempo, conforme figura 5.1, a nitretação iônica com a mistura composta de 5% N₂ e 95 % H₂ produziria uma camada de aproximadamente 24μm, ou seja, 4,8 vezes a produzida pela nitretação líquida. Avaliando-se ainda os resultado mencionados para o processo em banho de sais, à temperatura de 550°C as camadas produzidas pela nitretação iônica no presente trabalho são da ordem de 4,5 vezes maiores. Isto comprova a maior eficiência do processo de nitretação iônica onde condições muito mais ativas são geradas. Diferentemente dos processos de nitretação convencionais, onde a temperatura da superfície das peças é que determina o suprimento de nitrogênio ativo, na nitretação iônica isto é feito pelos parâmetros tais como voltagem, corrente, e pressão.

O crescimento de camada é um processo difusivo, segundo Jack e seus associados que nitretaram diferentes aços, a profundidade de camada alcançada pode ser determinada pela equação 5.1, onde Pn é a profundidade de camada e t o tempo de nitretação. Segundo esta equação K é dependente do coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita, concentração superficial de nitrogênio, concentração de elementos de liga, tipo de nitretos formados (relação N para elementos de liga na fase de nitretos).

$$Pn = K t^{1/2}, \quad \text{eq. 5.1}$$

Para verificar- se a aproximação dos dados obtidos no presente trabalho (figura 5.1) à equação 5.1, plotou-se a profundidade de camada em função da raiz quadrada do tempo. Estes dados foram aproximados por uma reta através de regressão linear, conforme mostrado nas figuras 5.2.a - 5.2.e.

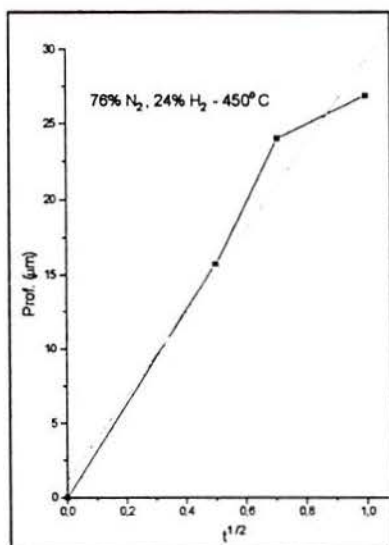


Figura 5.2.a Amostras nitretadas a 450°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 76%N₂-24%H₂.

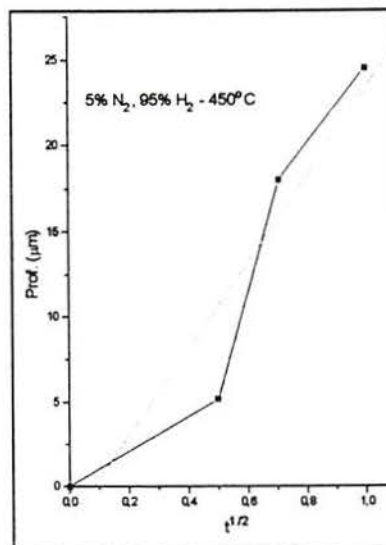


Figura 5.2.b Amostras nitretadas a 450°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 5%N₂-95%H₂.

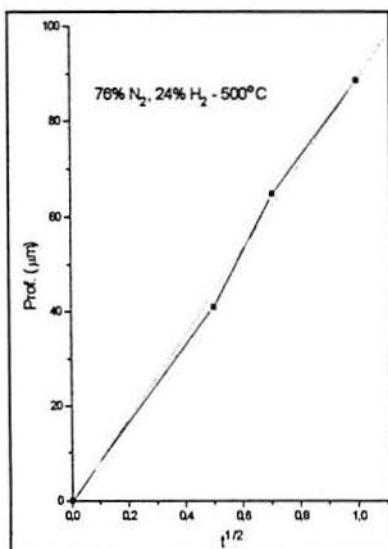


Figura 5.2.c Amostras nitretadas a 500°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 76%N₂-24%H₂.

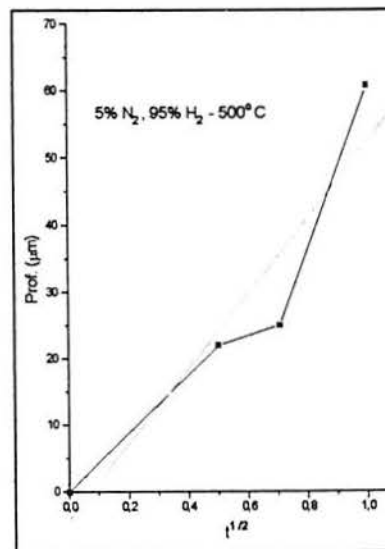


Figura 5.2.d Amostras nitretadas a 500°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 5%N₂-95%H₂.

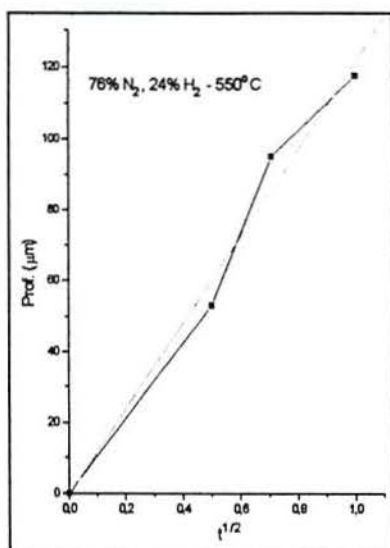


Figura 5.2.e Amostras nitretadas a 550°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 76%N₂-24%H₂.

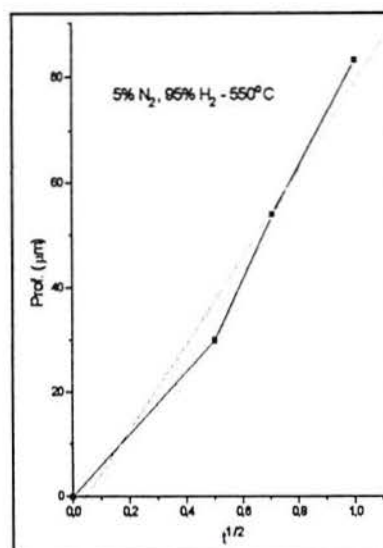


Figura 5.2.f Amostras nitretadas a 550°C utilizando-se a mistura gasosa de composição 5%N₂-95%H₂.

Os dados obtidos mostraram uma razoável aproximação a equação 5.1. A aproximação foi melhor para a maior concentração de nitrogênio na mistura gasosa (figuras 5.1.a,b,c).

5.3 Camadas Formadas

A utilização da mistura menos rica em nitrogênio foi efetiva para evitar a zona de compostos. Já é bem estabelecido que para cada condição de processo fixa existe um potencial crítico de nitrogênio, abaixo do qual uma camada de nitretos de ferro não forma-se na superfície⁽³⁹⁾. Durante a nitretação a concentração superficial de nitrogênio aumenta gradualmente com o tempo. Assim determinadas condições de tratamento podem ser estabelecidas de modo que o tempo necessário para que ocorra a formação de nitretos na superfície não seja alcançado. Na nitretação iônica é atribuído ao hidrogênio o efeito de agente redutor e pulverizador da camada branca⁽⁵⁾. Nas temperaturas e tempos envolvidos para a nitretação iônica neste trabalho, a utilização da mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ garante a não formação da zona de compostos, ou seja, está abaixo do potencial crítico para que ocorra a formação da zona de compostos.

No caso da nitretação utilizando-se o gás marrom, em que houve formação da zona de compostos em todas as amostras, observou-se, principalmente nas temperaturas e tempos mais elevados, que a região dos contornos de grão na zona de difusão aparecia mais clara (menos atacada pelo reagente nital) como foi ressaltado pelas figuras 4.2.a e 4.2.b. Isto pode ser

atribuído a alta concentração de nitrogênio nestas regiões ou até mesmo a formação de nitretos e carbonitretos na região dos contornos de grão. Com a utilização do gás com 5% de nitrogênio este efeito não foi observado. A formação de nitretos e carbonitretos em contornos de grão pode ter um efeito fragilizante, que levaria a quebras em ferramentas de corte, especialmente em condições mais severas de usinagem e ferramentas delicadas.

5.4 Perfis de Microdureza

Um pequeno tamanho das identações seria o desejável, permitindo a realização de identações mais próximas a borda da camada e uma maior sensibilidade a variação da dureza com a profundidade. No entanto a utilização de pequenas cargas, como comentado no capítulo de materiais e métodos, associado a alta dureza do material, geram erros muito grandes de medição. Optou-se, então, pela utilização de uma carga de 100gf, com identador Knoop que gera diagonais mais alongadas em um sentido. Além disso, adotou-se um espaçamento entre as identações um pouco menor que o recomendado pela norma, o quê, no entanto, não compromete os resultados visto a dureza elevada do material. As figuras 5.3.a e 5.3.b mostram perfis de microdureza realizados em amostras do aço AISI M2, utilizando-se identações

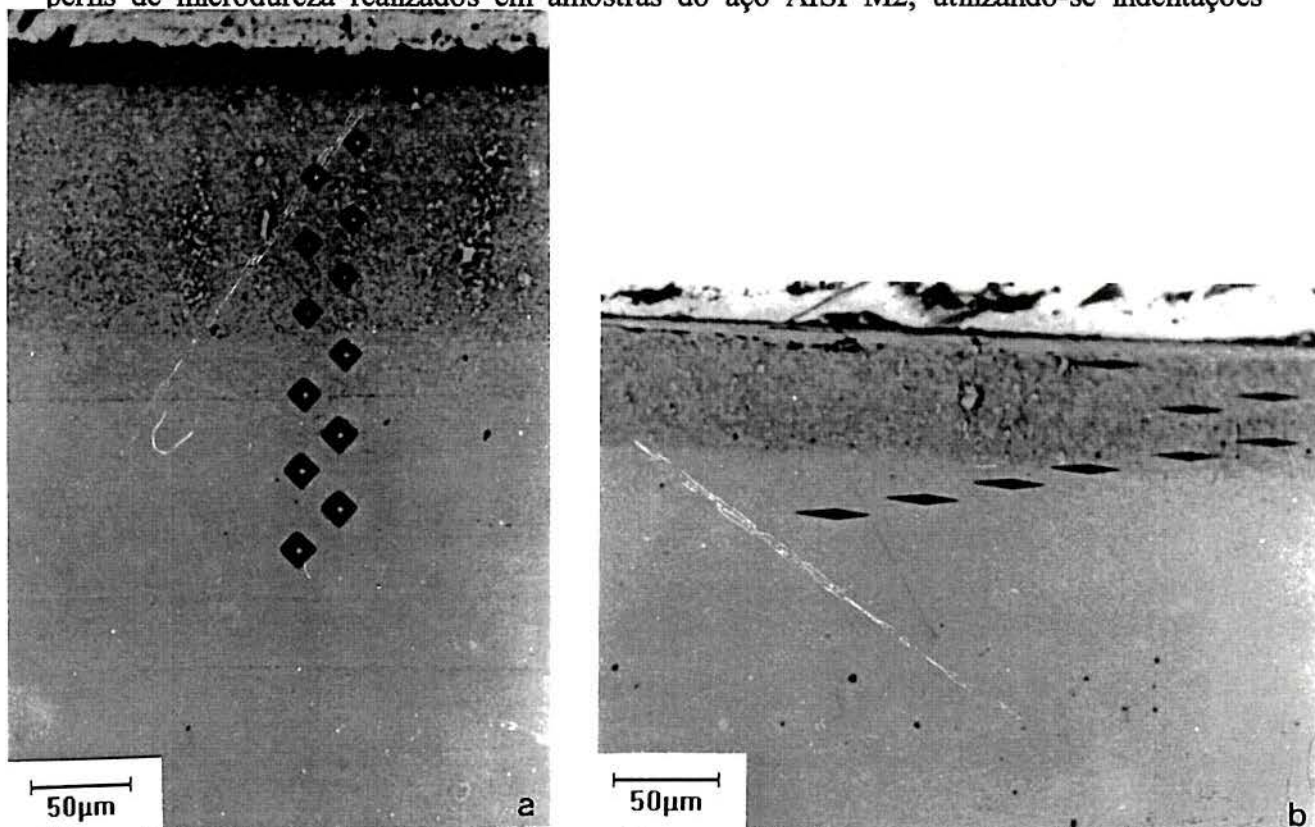


Figura 5.3 Perfis de microdureza Vickers e Knoop realizados em amostras nitretadas do aço AISI M2.

Os valores de profundidade de camada determinados a partir dos perfis de microdureza mostraram-se coerentes entre si, mas com desvios em relação aos óticamente determinados pela região atacada na metalografia. As imprecisões existem tanto no método ótico, quanto a partir dos perfis de microdureza. No ótico devido a variação do ataque, e no do perfil de microdureza pelas dificuldades práticas já discutidas que afetam os valores lidos.

Conforme é mostrado pelas curvas de dureza das figuras 4.13 a 4.18, para todas as condições de tratamento o perfil apresenta uma queda mais ou menos brusca de dureza da superfície para o interior do substrato, associado ao teor de elementos de liga presente no aço AISI M2. Os elementos de liga diminuem a velocidade de crescimento da camada e levam a obtenção de durezas mais elevadas, causando uma maior variação de dureza em uma pequena camada.

5.5 Microdureza Superficial

Para medição de microdureza superficial, o ideal é a utilização de pequenas cargas que gerem uma menor penetração, porém, conforme já discutido, é preciso levar em consideração que os erros de medição aumentam com a diminuição da carga. Neste trabalho a microdureza superficial foi medida utilizando indentações Vickers 200gf e Knoop 100gf. Mesmo com uma carga maior utilizada para o método Vickers o comprimento das diagonais foi aproximadamente 2 vezes menor que o do método Knoop. Neste caso podemos afirmar que as indentações Knoop 100gf forneceram uma melhor indicação, tanto por gerarem menores erros na medição, quanto pelo fato de produzirem menor penetração. Segundo cálculos realizados a partir das fórmulas para determinação de microdureza e dos valores que foram obtidos, a sensibilidade da medida HK com as cargas utilizadas é, em média, duas vezes maior, considerando-se uma resolução de $1\mu\text{m}$ na medição da diagonal,

Em geral os valores de microdureza obtidos com a utilização da mistura de composição mais rica em nitrogênio, gerou maiores valores de microdureza.

a) Amostras nitretadas com a composição gasosa de 76% N_2 , 24% H_2

A 450°C foram obtidos os maiores valores de dureza superficial, da ordem de 1350 HK, em relação aos obtidos na temperatura de 500°C , da ordem de 1225 para 60 e 15 minutos. Mas na temperatura de 500°C um valor bastante elevado de 1434 em 30 minutos também foi observado. Na temperatura de 550°C as durezas superficiais obtidas foram inferiores as obtidas na temperatura de 450°C e 500°C , observando-se, também, uma queda na dureza de núcleo.

Mesmo assim foi possível obter-se um ganho considerável de dureza superficial (1190 HK). Em alguns casos específicos, este efeito combinado do revenimento/nitretação pode ser benéfico, pois acarreta num ganho de tenacidade.

b) Amostras nitretada com a composição gasosa de 5% N₂, 95% H₂

Como nas amostras nitretadas com o gás marrom, a temperatura de 550°C obtiveram-se os menores valores de dureza superficial em torno de 1210 HK, devido ao revenimento simultâneo. Nas temperaturas de 500°C e 450°C as amostras preservaram sua dureza de núcleo. A 500°C e nitretando-se por 15 minutos, a maior dureza entre as amostras nitretadas com esta composição gasosa foi observada (1347 HK). A temperatura de 450°C a dureza atingida com um tempo de 15 minutos ficou bem abaixo das demais, indicando uma menor intensidade da nitretação. Os valores de dureza subiram para os tempos de 30 e 60 minutos (1298 e 1306 HK respectivamente).

5.6 Resistência à Erosão

Conforme visto na tabela 4.10 as bolachas nitretadas com o gás 5% de N₂ apresentaram a menor perda de massa em relação as bolachas somente temperadas e revenidas, e as nitretadas com o gás marrom.

A nitretação com o gás marrom (tabela 4.8), gera maiores durezas em relação a mistura gasosa de composição 5%N₂, 95%H₂. O fato desta maior perda de massa das bolachas nitretadas com o gás marrom, pode ser associado a um mecanismo diferenciado de desgaste devido a presença da camada branca. A camada branca, de alta dureza porém frágil, teria sido arrancada pelo impacto das partículas abrasivas.

A camada nitretada obtida com a mistura gasosa com teor de 5% de N₂, formada somente pela zona de difusão, propiciou um aumento da resistência à erosão em relação ao aço no estado somente temperado e revenido. Mostrando a eficiência do processo com o emprego desta mistura gasosa.

5.7 Influência da Forma

Pela nitretação iônica da ferramenta mostrada na figura 4.19, a qual possui uma geometria composta por dentes, quinas e um furo, foi possível verificar claramente a importância do fator forma na nitretação iônica.

Conforme pode ser visto nas figuras 4.19 e tabela 4.11, nas regiões próximas as arestas, contorno do furo e nos dentes da ferramenta, obtiveram-se as durezas superficiais (HV 300gf) mais altas, indicando que nestas regiões a nitretação iônica foi mais efetiva. Isto pode ser associado ao fato de que estas são regiões compostas de faces, propiciando um maior aquecimento devido ao bombardeio iônico e uma maior concentração do plasma, ou seja, um maior fornecimento de nitrogênio ativo.

Através deste estudo verificou-se que é sempre necessário considerar os efeitos da forma das peças nitretadas ionicamente. Por exemplo, neste caso a densidade de corrente foi suficiente para que se tivesse um efeito nitretante significativo dos dentes da ferramenta, e o corpo teve um pequeno aumento de dureza.

Um problema encontrado durante a nitretação iônica das ferramentas de corte (alargadores, além de outras ferramentas testadas como a da figura 4.19) foi o superaquecimento dos dentes e regiões com geometria mais fina. Na maioria das vezes é difícil medir a temperatura nestas regiões. Deste modo os efeitos de maior aquecimento de regiões mais afiladas devem ser previamente considerados quando da escolha dos parâmetros de nitretação iônica, de modo a evitar-se um superaquecimento com perda de dureza e conseqüentemente de resistência ao desgaste, ou a formação de camadas mais profundas que as desejadas levando a uma fragilização.

Além do exposto é necessário sempre considerar a penetração do plasma em furos, fundo de ranhuras, e entre os dentes das ferramentas. Isto pode ser controlado pela pressão. No caso do referido experimento (figura 4.19) e na nitretação das ferramentas de corte como alargadores e frezas, com a pressão de 5mbar (3,8 torr) e os parâmetros normalmente empregados, obteve-se uma boa penetração do plasma.

5.8 Desempenho das Ferramentas Nitretadas Ionicamente

Devido as altas solicitações presentes em ferramentas de corte, além do aquecimento gerado durante a usinagem, optou-se pela utilização da mistura gasosa com 5% de nitrogênio que mostrou ser eficiente para evitar a formação de camada branca. Deste modo, evitou-se o caráter frágil da zona de compostos, geralmente de fase dupla, associado a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre as fases ϵ e γ' .

A nitretação iônica possibilitou a utilização de temperaturas inferiores as usualmente empregadas no revenimento dos aços rápidos, evitando qualquer perda de dureza de núcleo

decorrente do processo. Além disso, o processo mostrou uma alta repetibilidade em comparação aos métodos convencionais de nitretação.

Os melhores rendimentos foram obtidos nas ferramentas de corte mais leve (alargadores), com um rendimento em torno de 200% enquanto as fresas apresentaram um rendimento menor, em torno de 30%.

Os experimentos feitos neste trabalho e outras experiências com ferramentas nitretadas em processo por banho de sais⁽³²⁾ sugerem que, melhores resultados com uma boa repetibilidade dos resultados possam ser alcançadas com o tratamento de nitretação iônica se um controle rígido do processamento prévio das ferramentas for executado. Além disso, cada ferramenta de corte possui um tipo de camada, profundidade e dureza adequada. Características as quais dependem da geometria e do tipo de operação da ferramenta, deste modo é conveniente um estudo prévio para encontrar os melhores parâmetros de tratamento. Neste sentido a nitretação iônica possui um excelente potencial, pois permite facilmente variar as camadas obtidas com uma alta repetibilidade do resultados.

6 Conclusões

1. Os experimentos realizados com corpos de prova do aço AISI M2 comprovaram a maior eficiência do processo de nitretação iônica em relação ao processo realizado em banho de sais. Para os tempos e temperaturas usuais empregados no tratamento de ferramentas de corte de aço rápido, a nitretação iônica propicia uma velocidade de crescimento da camada de mais de 4 vezes a conseguida com a nitretação em banho de sais.

2. Mesmo utilizando um equipamento relativamente simples e sem fonte de potência pulsada, foi possível obter uma boa reprodutibilidade e adequado controle do processo.

3. A nitretação iônica possibilita a utilização de temperaturas bem abaixo das normalmente empregadas no revenimento de aços rápidos com excelente eficiência do processo.

4. A mistura gasosa de composição 5% N₂, 95% H₂ mostrou na prática ser adequada para a utilização na nitretação iônica de ferramentas de corte. Ela evita a formação da camada branca e, apesar da baixa concentração de nitrogênio, resulta na obtenção de elevadas microdurezas superficiais no aço rápido, além de camadas com profundidades adequadas para as aplicações de ferramentas de corte empregando-se tempos curtos de tratamento.

5. Os resultados da nitretação de ferramentas de corte confirmam que o efeito de forma tem uma grande influência na distribuição de temperatura na peça, levando a variações de microdureza. Deste modo é sempre necessário levar-se em conta este efeito, visando evitar-se a perda de dureza em determinadas regiões. No caso de ferramentas de corte as regiões de interesse são geralmente as mais afiladas, podendo-se determinar os parâmetros de nitretação para atingir os efeitos desejados nestas regiões.

6. A nitretação iônica tem um grande potencial de aplicação em ferramentas de corte de aço rápido, devido às características que fazem do aço rápido adequado para a nitretação (teor de elementos de liga, temperatura de revenimento) aliado a principal característica do processo de nitretação iônica (controle das camadas formadas). Podendo-se determinar, desta forma, a melhor camada para uma determinada ferramenta e tipo de operação.

7 Sugestões para Futuros Trabalhos

1. Construção de um forno para nitretação iônica com maiores dimensões para o estudo da aplicação industrial do processo, avaliando-se a influência da distribuição das peças no caso de lotes grandes.

2. Estudo da influência da forma de onda da corrente na nitretação iônica, empregando fontes de potência de corrente contínua pulsada.

3. Estudo da influência do acabamento superficial e processo de limpeza prévio empregado.

4. Comparação do processo com outros processos concorrentes no aumento da vida de ferramentas.

5. Estudo da inter-relação entre o plasma com a superfície das peças, por exemplo: processo de limpeza por “sputtering”.

6. Estudo das características do plasma, por exemplo da influência de pequenas mudanças da pressão nas características de corrente em função da voltagem do plasma, visto que estas variações geralmente estão presentes em processos industriais.

7. Estudo da nitretação iônica aplicada aos aços rápidos como base para aplicação de camadas depositadas, investigando-se sua influência na adesão e distribuição de tensões.

8. Estudo das propriedades tribológicas e mecânicas de ferramentas de corte nitretadas ionicamente.

Referências Bibliográficas

- (1) STEMMER, G. E., "Ferramentas de Corte", editora da UFSC, 2ª edição, 92-96, (1989).
- (2) SWINEHART, H. J. (editor), "Cutting Tool Material Selection", American Society of Tool and Manufacturing Engineers (ASTME), 14-16; 56-58, Michigan (1968).
- (3) Richard J. Babcock, "A Study of the Basic Wear Mechanisms of Cutting Tools Using Electron Microprobe Analysis", (M.S., Tese, Pennsylvania State University, 1967).
- (4) EDWARDS, R., "Cutting Tools", The Institute of Materials, 36-49, Londres Inglaterra (1993)
- (5) PIZZOLATTI, J., "Nitretação de Substratos Ferrosos e Aços em Descargas Elétricas, Dissertação de Mestrado, PROMEC, UFRGS, (1988).
- (6) dos SANTOS, C.A., Projeto Nitretação Iônica, (1989).
- (7) EDENHOFFER, B., "Physical and metallurgical aspects of ionitriding Part 2", Heat Treatment of Metals, 2:59-67, 1974.
- (8) HOYLE, G., "High Speed Steels", Butterworth and Co. Ltd., UK (1988).
- (9) THELNING, K.E., Steel and its Heat Treatment, Bofors Handbook, 1ª Edição, (1975).
- (10) LIGHTFOOT, B.J. and JACK, D.H., Kinetics of nitriding with and without layer formation, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, Ohio, pg. 248-254, 1977.
- (11) METIN, E., & INAL, O.T., Formation and growth of iron nitriding during ion nitriding, J Mat. Sci., 22:2782-2788, 1987.
- (12) ASM Committee on Gas Carburizing - Case Hardening of Steel, ASM Metals Handbook, 8ª ed., Vol. 2.
- (13) SANTOS, C.A. & BAUMVOL, I.J.R., Nitriding of steels: Conventional processes and ion implantation, IV Internacional Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques, Berchtesgaden, Alemanha, pg. 347-356, setembro, 1982.
- (14) ASM Committee on Nitriding - Gas Nitriding - Metals Handbook - 8ª ed. - Vol. 2 - American Society for Metals - 1964 - pg 146, 149.
- (15) CHIAVERINI, V., "Aços e Ferros Fundidos", ABM, 5ª ed., 1984, pg 134.

- (16) GRÜN, R., GÜNTHER, H. J., "Plasma Nitriding in industry-problems, new solutions and limits", *Material Science and Engineering*, A140, 435-441, (1991).
- (17) KWON, S.C., PARK, M.J., BAEK, W.S., LEE, G.H., "Geometric Effect of Ion Nitriding on the Nitride Growth Behavior in Hollow Tube", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 353-358, (1992).
- (18) EDENHOFER, B., "Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding", *Heat Treatment of Metals*, 23-28, 1974.1.
- (19) TAKAHASHI, Y., INOUE, K., LI, Y., KAWAGUCHI, I., "Glow Plasma Behaviour in Nitriding Process", *Trans. JWRI*, Vol.22, No.1, 13-19, Osaka University, (1993).
- (20) JINDAL, P.C., "Ion nitriding of steels", *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(2), 313-317, (Março/Abril 1978).
- (21) KARAMIS, M.B., "Some effects of the plasma nitriding process on layer properties", *Thin Solid Films*, Elsevier Sequoia 217, 38-47, (1992).
- (22) KARAMIS, M.B., "Tribological behaviour of plasma nitrided 722M24 material under dry sliding conditions", *Wear*, 147, Elsevier Sequoia, 385-399, (1991).
- (23) SPALVINS, T., "Frictional and structural characterization of ion-nitrided low and high chromium steels", *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(6):2329-2333, (1985).
- (24) GOMES, R.M., BINDER, R., SNOIJER, B., "Estudo da Resistência ao Desgaste de Camadas Nitretadas Obtidas por Plasma", *Anais do 10º CBECIMAT, Águas de Lindóia, SP*, 576-578, (dezembro 1992).
- (25) STRAFFELINI, G., MOLINARI, A., TESI, B., BACCI, T., "Influence of plasma nitriding on rolling-sliding wear of Fe-Mo sintered steels", *Material Science and Technology*, vol.11, 351-356, (Abril 1995).
- (27) SUN, Y., DEARNLEY, P.A., MATTHEWS, A., BELL, T., "A Preliminary Investigation of the Wear Behaviour of Plasma Nitrided 722M24 Steel under Applied Rolling-Contact Traction", artigo apresentado no IPAT 87 - Brighton, Inglaterra, 234-241, (Maio 1987)
- (28) BELL, T., SUN, Y., "Load Bearing Capacity of Plasma Nitrided Steel under Rolling-Sliding Contact", *Surface Engineering*, vol.6, No. 2, 133-139, (1990).
- (29) SUN, Y., LUO, N., BELL, T., "Three-Dimensional Characterisation of Plasma Nitrided Surface Topography", *Surface Engineering*, Vol. 10, No. 4, 279-285, (1994).

- (30) BELL, T., LOH, N.L., "The Fatigue Characteristics of Plasma Nitrided Three Pct Cr-Mo Steel", J. Heat Treating, ASM, Vol.2, No. 3, (Junho 1982).
- (31) MALISKA, A.M., "Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados", Tese de Doutorado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, (outubro 1995).
- (32) TIER, M.A.D., Estudo do Processo de Nitretação em Ferramentas de Aços Rápidos, Dissertação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, (1994).
- (33) WENDELL, C.B., "Metallurgical Factors Affecting the Service of Tool Steels", ASM-Tool and Die Failures - Source Book, pgs. 32-39, (1982).
- (34) RICE, S.L., "A Review of Wear Mechanisms and Related Topics"
- (35) FERRARESI D., "Fundamentos da Usinagem dos Metais", Editora Edgard Blücher Ltda, (1977).
- (36) ROCHA, A.S., KUNRATH A.O., STROHAECKER, T.R., "Efeitos de corrosão em aços 1045 nitretados a plasma", Trabalho Apresentado nas Jornadas SAM 95, Cordoba- Argentina, (1995).
- (37) ALVES JR., C., RODRIGUES, J.A., "Nitretação de aços assistida por plasma (variabilidade de uso para as indústrias nacionais)", Metalurgia, ABM, Vol. 47, No 398, (Outubro 1991).
- (38) O'BRIEN, J.M., O'BRIEN & ASSOCIATES, GOODMAN, DAN "Plasma (Ion) Nitriding", Vol. 2, 10ª edição, pg. 420-424.
- (39) Bell, T., Sun, Y., "Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel", Material Science and Engineering, A 140, pgs 419-434, (1991).