

**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**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO AÇO**  
**AIISI M2 NITRETADO A PLASMA**

*Marco Antônio Durló Tier*

**Tese para obtenção do título de Doutor**  
**em Engenharia**

**Porto Alegre, Outubro de 1998**

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

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO AÇO AISI M2  
NITRETADO A PLASMA**

*Marco Antônio Durlo Tier*

Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Laboratório de Metalurgia Física, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM e Surface Engineering Group, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham – Inglaterra, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre, Outubro de 1998

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor 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: Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Co-orientador: Professor Thomas Bell

Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Coordenador do PPGEM

Banca Examinadora:

Professor Dr. José Roberto Tavares Branco

CETEC - MG

Professora Dr<sup>a</sup>. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEM - UFRGS

Professor Dr. Marcos Senna

PUC - RS

Professor Dr. Fernando Rizzo

PUC - RJ

Se o Senhor não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam;  
Se o Senhor não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela.  
Inútil vos será levantar de madrugada, repousar tarde, comer o pão que penosamente  
granjeastes;  
Aos seus amados ele o dá enquanto dormem.  
(Salmo 7:1-2)

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

---

Ao Professor Telmo Roberto Strohaecker pela orientação e esforço em construir uma infraestrutura adequada para a realização do trabalho.

Ao Professor Thomas Bell e Dr Andy Bloyce pela orientação durante o período no exterior.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos durante o período de trabalho no Brasil.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos durante os dois anos no Exterior.

Aos colegas do LAMEF em especial ao Grupo de Engenharia de Superfícies (GES), ao Professor Francisco José Kiss e ao Engenheiro MSc Afonso Reguly pelas valorosas discussões e sugestões apresentadas.

Aos colegas do Surface Engineering Group, Birmingham pelo auxílio nas análises e interpretação dos resultados, em especial ao Dr Peter Buchagem, Dr H. Dong e Mrs Li pelo esforço pessoal proporcionado.

Aos meus pais Mário e Angelina.

Em especial, agradeço a Cenir minha esposa e amiga. Obrigado pela compreensão, paciência e incentivo.

---

---

# SUMÁRIO

---

---

Resumo .....	IX
Abstract .....	X
Lista de Tabelas .....	XI
Lista de Figuras .....	XII
Capítulo 1 - Introdução .....	01
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica .....	04
2.1 – Aços Rápidos .....	04
2.1.1 - Histórico .....	04
2.1.2 – Propriedades dos Aços Rápidos .....	05
2.1.3 – Efeito dos Elementos de Liga nos Aços Rápidos .....	08
2.1.4 – Classificação dos Aços Rápidos .....	09
2.1.5 – Tratamentos Térmicos dos Aços Rápidos .....	11
2.2 – Mecanismos de Desgaste .....	14
2.2.1 – Desgaste Abrasivo .....	14
2.2.2 – Desgaste Adesivo .....	17
2.2.3 – Fricção e Desgaste em Ferramentas de Corte .....	23
2.3 – Nitretação a Plasma .....	28

2.3.1 – Histórico .....	29
2.3.2 – Princípios Básicos da Nitretação a Plasma .....	30
2.3.3 – Mecanismos Iônicos de Descarga Incandescente .....	31
2.3.4 – Regiões da Descarga Elétrica .....	33
2.3.5 – Vantagens .....	36
2.3.6 – Desvantagens .....	38
2.3.7 – Aplicações .....	39
2.3.8 – Mecanismos de Formação da Camada Nitretada .....	41
2.3.9 – Estrutura da Camada Nitretada .....	46
2.3.10 – Taxa de Nitretação .....	49
2.3.11 – Nitretação de Aços Rápidos .....	50
Capítulo 3 - Procedimento Experimental .....	54
3.1 – Material e Amostras .....	56
3.2 - Nitretação .....	57
3.3 - Ensaio de Desgaste .....	59
3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	60
3.5 - Teste de Indentações .....	60
3.6 - Espectroscopia de Emissão Óptica em Descarga Incandescente .....	60
3.7 - Metalografia e Microdureza .....	62
3.8 – Ensaio de Nanodureza .....	62
3.9 - Difração de Raios-X .....	62
3.10 - Tensões Residuais .....	63
3.11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	63
Capítulo 4 – Resultados .....	64

4.1 - Difração de Raios-X .....	64
4.2 - Metalografia e Microdureza .....	68
4.3 - Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS) .....	73
4.4 - Ensaio de Desgaste .....	80
4.5 – Ensaio de Nanodureza .....	96
4.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	98
4.7 - Ensaio de Indentações .....	106
4.8 - Tensões Residuais .....	110
Capítulo 5 - Discussão dos Resultados .....	112
5.1 – Camada Nitretada .....	112
5.2 - Mecanismos de Desgaste .....	113
5.3 - Precipitação em Contornos de Grãos .....	114
5.4 – Descarbonetação .....	115
5.5 - Tensões Residuais .....	118
5.6 - Discussão Geral .....	120
Capítulo 6 – Conclusões .....	122
Capítulo 7 - Sugestões para Futuros Trabalhos .....	124
Referências Bibliográficas .....	125



---

---

## RESUMO

---

---

Este trabalho apresenta um estudo sobre a nitretação de aços rápidos com o objetivo de melhorar as suas propriedades tribológicas e produzir uma camada nitretada ótima para a resistência ao desgaste. O efeito de diferentes parâmetros de tratamento na nitretação do aço rápido AISI M2 foram investigados, comparando-se o seu comportamento tribológico e associando-se os mecanismos de desgaste com a microestrutura da camada nitretada. Uma vez que em algumas condições de tratamento existe uma tendência em se produzir uma camada frágil, especial atenção é dedicada aos fatores que causam a fragilização e como evitá-la.

Amostras foram nitretadas em um reator a plasma em temperaturas entre 350° e 550°C, tempo entre 18 minutos e 20 horas, composição do gás de tratamento entre 5 e 75% de nitrogênio, balanço hidrogênio e pressão na câmara entre 200 e 900 Pa (2 e 9 mbar). Os ensaios de desgaste foram realizados utilizando-se um equipamento Amsler com a configuração do tipo disco contra superfície plana enquanto que os mecanismos de desgaste foram identificados em microscopia eletrônica de varredura. Simultaneamente foram realizadas análises de difração de raios-X, micro e nanodureza superficial, perfil de composição química por espectroscopia óptica em descarga incandescente (*GDOS*), metalografia óptica, microscopia eletrônica de transmissão e medição de tensões residuais.

As amostras nitretadas em temperaturas de 550°C apresentaram lascamentos durante ensaio de desgaste indicando uma camada frágil enquanto amostras nitretadas entre 400°C e 500°C demonstraram um baixo coeficiente de atrito e reduzido desgaste adesivo. Portanto, o emprego de baixas temperaturas de tratamento é sugerida para a nitretação de aços rápidos.

---

---

## ABSTRACT

---

---

The present work shows a study about plasma nitriding of high speed steel intending to improve its tribological properties and produce an optimum nitrided layer to wear resistance. The effect of different nitriding processes on the high speed steel AISI M2 has been investigated, comparing the wear performance and the microstructure of the steel. As with some treatment parameters there is a tendency to be produced a brittle layer, special effort is dedicated to establish the factors that produce the embrittlement and how to avoid it.

Samples have been nitrided at temperatures between 350°C to 550°C from 18 minutes to 20 hours, at pressures between 200 to 900 Pa (2 to 9 mbar) using a gas composition from 5% to 75% of nitrogen, balance hydrogen. The wear tests were carried out using an Amsler machine using a wheel-flat type test while the wear mechanisms have been identified in scanning electron microscope. X-ray diffraction analyses, GDOS chemical composition depth profiles, micro and nanohardness tests, optical microscopy, transmission electron microscopy and residual stress measurements of the nitrided layers have been performed.

The samples nitrided at temperatures of 550°C have shown spalling in wear tests indicating a brittle surface, while samples nitrided between 400°C to 500°C demonstrated reduced friction coefficients and adhesive wear. Therefore the low temperature treatment is suggested for nitriding of high-speed steel.

---

---

## LISTA DE TABELAS

---

---

Tabela 2.1 - Composição química dos principais aços rápidos .....	10
Tabela 2.2 - Número de instalações de nitretação a plasma em 1986 .....	30
Tabela 3.1 - Parâmetros de tratamento usados na primeira etapa do trabalho .....	55
Tabela 3.2 - Parâmetros de tratamento usados na nitretação em tempos longos .....	55
Tabela 3.3 - Parâmetros de tratamento usados para avaliar o efeito da descarbonetação ...	55
Tabela 3.4 - Nitretação com descarbonetação prévia .....	55
Tabela 3.5 - Nitretação com adição de CH <sub>4</sub> no gás de tratamento .....	56
Tabela 3.6 - Nitretação em baixas temperaturas .....	56
Tabela 3.7 - Nitretação em altas e baixas pressões .....	56
Tabela 3.8 - Composição química das amostras de aço rápido AISI M2 .....	56
Tabela 4.1 - Profundidade da camada nitretada medida em GDOS .....	68
Tabela 4.2 - Profundidade da camada nitretada medida por Metalografia Óptica .....	68
Tabela 4.3 - Microdureza superficial Vickers .....	68
Tabela 4.4 - Microdureza superficial Knoop .....	68
Tabela 4.5 - Perda de massa das amostras e discos de contato após ensaio de desgaste .....	88
Tabela 4.6 - Carga necessária para produzir trincas durante indentação Vickers .....	106
Tabela 4.7 - Tensões residuais superficiais .....	111

---

---

## LISTA DE FIGURAS

---

---

Figura 2.1 - Seção transversal de uma ferramenta de aço rápido AISI M2 mostrando segregação de carbonetos .....	07
Figura 2.2 - Seção transversal de uma ferramenta de aço rápido AISI M2 mostrando um tamanho de grão grosseiro .....	07
Figura 2.3 - Efeito da temperatura de austenitização sobre a quantidade de carbonetos residuais e tamanho de grão em um aço AISI M2 .....	13
Figura 2.4 - Classificação dos danos superficiais .....	15
Figura 2.5 - Mecanismos de desgaste por Oxidação .....	19
Figura 2.6 - Evolução da taxa de desgaste para aços em função da carga .....	20
Figura 2.7 - Evolução da taxa de desgaste para aços em função da velocidade .....	20
Figura 2.8 - Estado de tensão-deformação no gume cortante de uma ferramenta .....	25
Figura 2.9 - Desgastes típicos na superfície de corte .....	25
Figura 2.10 - Tensões na superfície de corte .....	26
Figura 2.11 - Distribuição de temperatura em uma ferramenta de usinagem .....	26
Figura 2.12 - Equipamento básico para nitretação a plasma .....	31
Figura 2.13 - Curva da tensão em função da corrente em uma descarga .....	32
Figura 2.14 - Regiões da descarga elétrica e diferença de potencial em relação a distância do cátodo .....	33
Figura 2.15 - Produção de íons no espaço escuro .....	34

Figura 2.16 - Trocas de carga no espaço escuro .....	35
Figura 2.17 - Interação do íon com uma superfície .....	41
Figura 2.18 - Processos de colisão na pulverização .....	42
Figura 2.19 - Reações físico químicas na superfície do substrato a ser nitretado .....	44
Figura 2.20 - Diagrama de fases ferro-nitrogênio .....	48
Figura 2.21 - Estrutura cristalográfica das fases $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ , $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\xi$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ .....	48
Figura 2.22 - Seções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-N-C .....	49
Figura 2.23 - Perfil de microdureza para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio .....	51
Figura 2.24 - Energia livre de formação de nitretos .....	53
Figura 3.1 - Microestrutura do aço AISI M2 vista em MEV .....	57
Figura 3.2 - Reator a plasma Klockner 45 KW .....	58
Figura 3.3 - Dispositivo utilizado para nitretação .....	58
Figura 3.4 - Configuração do ensaio de desgaste .....	59
Figura 3.5 - Sistema de fixação da amostra em GDOS .....	61
Figura 3.6 - Sputtering Catódico .....	61
Figura 3.7 - Espectrômetro GDOS-750 QDP .....	61
Figura 4.1 - Espectro de Difração de Raios-X - Radiação Cromo $K\alpha$ .....	65
Figura 4.2 - Espectro de Difração de Raios-X - Radiação Cobre $K\alpha$ .....	66
Figura 4.3 - Espectro de Difração de Raios-X - Radiação Cobre $K\alpha$ para amostras nitretadas e revenidas posteriormente .....	67
Figura 4.4 - Seção transversal da amostra E1 nitretada em 500°C, 18 min, 25% $\text{N}_2$ , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	69
Figura 4.5 - Seção transversal da amostra E2 nitretada em 500°C, 30 min, 25% $\text{N}_2$ , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	69

Figura 4.6 - Seção transversal da amostra D3 nitretada em 450°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	70
Figura 4.7 - Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	70
Figura 4.8 - Seção transversal da amostra F3 nitretada em 550°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	71
Figura 4.9 - Seção transversal da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em Microscópio Óptico .....	71
Figura 4.10 - Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	72
Figura 4.11 - Seção transversal da amostra E1 nitretada em 500°C, 18 min, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	72
Figura 4.12 - Análise GDOS em amostra nitretada em 550°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> .....	74
Figura 4.13 - Análise GDOS em amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> .....	74
Figura 4.14 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 2 horas, 25% N <sub>2</sub> .....	74
Figura 4.15 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 1 hora, 10% N <sub>2</sub> .....	75
Figura 4.16 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 1 hora, 75% N <sub>2</sub> , .....	75
Figura 4.17 - Análise GDOS em amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N <sub>2</sub> .....	75
Figura 4.18 - Efeito do gás de tratamento e temperatura na descarbonetação .....	76
Figura 4.19 - Efeito do gás de tratamento e temperatura na descarbonetação .....	77
Figura 4.20 - Perfil de composição para amostra nitretada em 400°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 200 Pa .....	78
Figura 4.21 - Perfil de composição para amostra nitretada em 400°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 900 Pa .....	78
Figura 4.22 - Perfil de composição para amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 200 Pa .....	79

Figura 4.23 - Perfil de composição para amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 900 Pa .....	79
Figura 4.24 - Partículas coletadas durante ensaio de desgaste e analisadas em MEV indicando a presença predominante de um desgaste metálico .....	81
Figura 4.25 - Partículas coletadas durante ensaio de desgaste e analisadas em MEV indicando a presença predominante de um desgaste metálico .....	81
Figura 4.26 - Superfície de uma amostra não nitretada vista em Microscópio Eletrônico de Varredura, após ensaio de desgaste .....	82
Figura 4.27 - Superfície de uma amostra não nitretada vista em Microscópio Eletrônico de Varredura, após ensaio de desgaste .....	82
Figura 4.28 - Superfície da amostra D1 nitretada em 450°C, 18 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	83
Figura 4.29 - Superfície da amostra E3-5 nitretada em 500°C, 1 hora, 5% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	83
Figura 4.30 - Superfície da amostra E2 nitretada em 500°C, 30 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	84
Figura 4.31 - Superfície da amostra F1 nitretada em 550°C, 18 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	84
Figura 4.32 - Superfície da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	85
Figura 4.33 - Mesma região da foto anterior observada com maior aumento .....	85
Figura 4.34 - Superfície da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	86
Figura 4.35 - Superfície da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	86
Figura 4.36 - Superfície da amostra E3 nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	87

Figura 4.37 - Superfície da amostra D3 nitretada em 450°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV, após o ensaio de desgaste .....	87
Figura 4.38 - Seção transversal de amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	90
Figura 4.39 - Mesma região da foto anterior observada com maior aumento .....	90
Figura 4.40 - Seção transversal de amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	91
Figura 4.41 - Mesma região da foto anterior observada com maior aumento .....	91
Figura 4.42 - Seção transversal de amostra nitretada em 500°C, 10 horas, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	92
Figura 4.43 - Seção transversal de amostra nitretada em 450°C, 20 horas, 75% N <sub>2</sub> , 400 Pa, vista em MEV .....	92
Figura 4.44 - Seção transversal de amostra F2 nitretada em 550°C, 30 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, observada em MEV após ensaio de desgaste .....	93
Figura 4.45 - Seção transversal de amostra F2 nitretada em 550°C, 30 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, observada em MEV após ensaio de desgaste .....	93
Figura 4.46 - Seção transversal de amostra F1 nitretada em 550°C, 18 minutos, 25% N <sub>2</sub> , 400 Pa, observada em MEV após ensaio de desgaste .....	94
Figura 4.47 - Seção transversal de amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N <sub>2</sub> , mostrando uma fratura intergranular após ensaio de desgaste .....	94
Figura 4.48 - Camada nitretada bastante heterogênea para amostra F3 tratada em 550°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> .....	95
Figura 4.49 - Camada nitretada bastante heterogênea para amostra F3 tratada em 550°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> .....	95
Figura 4.50 - Camada nitretada homogênea para amostra D3 tratada em 450°C, 1 hora, 25% N <sub>2</sub> .....	96
Figura 4.51 - Resultados do ensaio de Nanodureza .....	97



Figura 4.52 - Martensita e precipitados em amostra não nitretada, MET .....	99
Figura 4.53 - Martensita e precipitados em amostra não nitretada, MET .....	99
Figura 4.54 - Espectro de difração de área selecionada para a martensita, MET .....	100
Figura 4.55 - Espectro de difração dos precipitados apresentados na foto 4.53 indicando um carboneto do tipo $Fe_6(W, Mo)_6C$ , MET .....	100
Figura 4.56 - Martensita presente na camada de difusão de amostra nitretada em 450°C, 25% N <sub>2</sub> , MET .....	101
Figura 4.57 - Espectro de difração da martensita apresentada na foto anterior indicando a presença de tensões residuais na camada. MET .....	101
Figura 4.58 - Martensita presente em amostra nitretada em 550°C, 25% N <sub>2</sub> , MET .....	102
Figura 4.59 - Presença de micro-maclas indicando relaxação de tensões, MET .....	102
Figura 4.60 - Trinca originada em contorno de grão durante polimento iônico. Amostra nitretada em 550°C, 25% N <sub>2</sub> , MET .....	103
Figura 4.61 - Região próxima ao contorno de grão indicado na foto anterior, MET .....	103
Figura 4.62 - Espectro de difração de área selecionada da região mostrada na foto anterior .....	104
Figura 4.63 - Carboneto do tipo $Fe_6Mo_6C$ com a presença de agulhas na superfície .....	104
Figura 4.64 - Mesma região da foto anterior observada com maior aumento .....	105
Figura 4.65 - Espectro de difração de área selecionada indicando que as agulhas são nitretos do tipo $Mo_{16}N_7$ .....	105
Figura 4.66 - Indentação Vickers de amostra não nitretada. Microscópio Óptico .....	107
Figura 4.67 - Indentação Vickers de amostra nitretada em 550°C, 1 h , 25% N <sub>2</sub> , .....	107
Figura 4.68 - Indentação Vickers de amostra nitretada em 500°C, 1 h, 25% N <sub>2</sub> , .....	108
Figura 4.69 - Indentação Vickers de amostra nitretada em 450°C, 1 h ,75% N <sub>2</sub> , .....	108
Figura 4.70 - Indentação Vickers de amostra nitretada em 450°C, 0,5 h, 25% N <sub>2</sub> , .....	109
Figura 4.71 - Indentação Vickers de amostra nitretada em 550°C, 1 h, 75% N <sub>2</sub> , .....	109

---

---

# CAPÍTULO UM

---

---

## INTRODUÇÃO

As ferramentas de corte estão sujeitas a uma grande variedade de tensões térmicas e mecânicas de acordo com sua aplicação e desta forma, a sua estabilidade térmica e resistência ao desgaste são de grande importância assim como a tenacidade. Os carbonetos presentes na matriz martensítica proporcionam a resistência ao desgaste característica desses aços enquanto que um pequeno tamanho de grão melhora a tenacidade. A estabilidade térmica é alcançada através da fina precipitação de carbonetos de liga na martensita, durante revenido em temperatura de endurecimento secundário. Essas partículas endurecem o aço por impedirem o movimento de discordâncias e apresentam uma alta resistência ao coalescimento porque alguns átomos de elementos de liga, especialmente tungstênio e molibdênio, possuem baixa taxa de difusão no ferro.

O desgaste em ferramentas de usinagem ocorre devido a acentuada carga normal na superfície de corte e ao deslocamento da peça usinada e cavaco que aplicam esta carga. A magnitude da velocidade de corte e da velocidade do cavaco, juntamente com a tensão de cisalhamento associada nas interfaces e as altas taxas de deformação local do material usinado liberam uma grande quantidade de energia térmica que resulta em regiões da ferramenta com temperaturas bem acima da geral. A combinação da temperatura juntamente com o estado de tensões, a taxa de deformação e o deslocamento de material, faz da superfície de uma ferramenta um complexo campo de solicitações que disparam os mecanismos de desgaste.

As pressões por mudanças tecnológicas e a competição econômica tem imposto demandas de extrema severidade em ferramentas e, desta forma, para melhorar o seu desempenho em serviço, tratamentos superficiais apresentam-se como uma excelente alternativa. Desse modo, somente com a adequada seleção do material, tratamento térmico do substrato e tratamento de superfície, podem ser esperados resultados ótimos. A nitretação a plasma é realizada em

ferramentas de aços rápidos para aumentar a resistência ao desgaste do gume de corte e reduzir a tendência do material usinado em aderir e soldar na superfície de saída. A superfície enriquecida em nitrogênio apresenta melhores propriedades ao deslizamento o que resulta em um corte mais fácil em menores temperaturas. A fina precipitação de nitretos de liga resulta em uma elevada dureza da camada, normalmente na faixa de 1200 - 1350 HV<sub>0,2</sub>. Maiores velocidades de corte, considerável aumento da vida da ferramenta e redução de custos são alcançados desse modo.

Comparado aos processos tradicionais de nitretação a gás e em banho de sais, a nitretação a plasma apresenta inúmeras vantagens. Entre elas, o tratamento é limpo e não poluente e permite um maior controle do processo pois o monitoramento pode ser realizado unicamente por parâmetros elétricos como corrente e voltagem aplicadas no processo. Esta característica resulta numa maior repetibilidade do tratamento. Um grande número de parâmetros como composição do gás, temperatura e pressão, permitem produzir camadas com diferentes estruturas, adequadas para cada condição de trabalho. Por exemplo, a camada de compostos irá consistir basicamente de nitretos  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>(N,C) se carbono é adicionado na atmosfera. Já a fase  $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N é formada em uma atmosfera livre de carbono e baixo teor de nitrogênio no gás de tratamento. A formação da camada de compostos é completamente suprimida, produzindo-se somente uma zona de difusão, se o potencial de nitrogênio na câmara for ainda menor.

A possibilidade de processar componentes em temperaturas inferiores a 500°C é outra característica importante. A forte dependência entre a temperatura e a quantidade de nitrogênio ativo torna a nitretação em baixas temperaturas por processos convencionais, muito difícil. No processo a plasma os átomos de nitrogênio na atmosfera são ionizados e, sob a influência de um campo elétrico, eles são bombardeados para a superfície de trabalho sendo que a relação entre a temperatura e nitrogênio ativo é pequena. Por essa razão a nitretação a plasma pode ser realizada em temperaturas tão baixas quanto 350°C. O único fator que restringe o uso de temperaturas ainda menores é a grande diminuição da taxa de difusão do nitrogênio no material tratado.

Estudos tem sido efetuados mostrando que a nitretação pode produzir considerável melhora na vida de ferramentas de aços rápidos. Smith<sup>01</sup> reporta que a nitretação a plasma pode aumentar significativamente a performance de machos empregados para trabalhar em aços de baixa dureza, resultando numa redução de torque de 40%. Bejar<sup>02</sup> publicou resultados de um estudo da influência da nitretação a plasma na vida de ferramentas de corte do aço AISI M2 mostrando que o tratamento pode aumentar significativamente a vida de ferramentas

operando em corte contínuo e intermitente. Em trabalho anterior<sup>03</sup> obteve-se um aumento de 80% na vida de fresas nitretadas enquanto Edenhofer<sup>04</sup> apresenta resultados indicando a melhora da resistência ao desgaste de aços rápidos especialmente em fresas. Estes e outros trabalhos foram efetuados mostrando as vantagens da nitretação em aços rápidos. Contudo o processo ainda não foi testado extensivamente. Embora existam muitas investigações em aços carbono e ligas binárias de ferro, estudos da microestrutura da camada nitretada, produzida por processos a plasma, em aços alta liga e aços rápidos são raros.

Desta forma os principais objetivos do presente trabalho são:

- 1) Estudar a microestrurura da camada nitretada no aço AISI M2.
- 2) Investigar a performance sob desgaste do aço AISI M2 nitretado por plasma, relacionando a microestrutura da camada com os mecanismos de desgaste.
- 3) Como existe uma tendência em se formar uma camada frágil, especial atenção é dedicada para estudar os fatores que ocasionam a fragilização e como evitá-la.
- 4) Produzir uma camada plasma nitretada ótima para a resistência ao desgaste.

Para efetuar o presente trabalho amostras foram nitretadas em um reator comercial Klockner de 45 KW de potência. As propriedades tribológicas foram testadas em um equipamento Amsler com a configuração do tipo disco contra superfície plana. O uso de microscopia eletrônica de varredura permitiu a determinação dos mecanismos de desgaste para as diferentes camadas produzidas. Simultaneamente foram realizadas análises de difração de raios-X, perfis de composição química em espectroscopia óptica em descarga incandescente (GDOS), microscopia óptica, micro e nanodureza e tensões residuais.

Para um estudo aprofundado na fragilização da camada amostras foram nitretada por longos tempos de tratamento e investigadas em microscopia eletrônica de varredura (seção transversal) e microscopia eletrônica de transmissão (vista plana). Ensaios de indentações foram testados de modo a desenvolver um método simples e eficiente para detectar reduções significativas na tenacidade de amostras nitretadas

Com o objetivo de melhorar as propriedades da camada nitretada, foram testados diferentes processos de nitretação. Avaliou-se o emprego de uma descarbonetação realizada previamente ao tratamento de nitretação, adição de carbono na atmosfera nitretante e finalmente o emprego de baixas temperaturas de tratamento.

---

---

## CAPÍTULO DOIS

---

---

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos tem esse nome devido à capacidade que possuem de resistir a ação do calor, permitindo o emprego de grandes velocidades em operações de usinagem. São a principal classe de aços usados em ferramentas de corte devido à alta dureza no estado temperado/revenido e, principalmente, pela capacidade de operar em certas condições que elevam excessivamente a temperatura da ferramenta. A eficiência de uma ferramenta de aço rápido não se altera mesmo quando a temperatura do gume, por efeito do atrito provocado pelo trabalho, atinge  $550^{\circ}\text{C}$ <sup>05</sup>. Nestas temperaturas, esses aços praticamente retém a dureza, o que lhes permite continuar ainda na operação de usinagem.

##### 2.1.1 - HISTÓRICO

Conforme Trent<sup>06</sup> e Ferraresi<sup>07</sup>, em 1868 Robet Mushet introduziu comercialmente um aço com a presença de elementos de liga. O aço continha de 6 a 10% de tungstênio, conteúdos superiores a 0,5 % de cromo e teores de carbono entre 1,2 e 2,1%. A propriedade mais marcante do aço era que ele poderia ser endurecido ao ar a partir de temperaturas de austenitização, evitando assim a freqüente formação de trincas, especialmente em ferramentas de grandes dimensões e geometria complexa. A propriedade de endurecimento ao ar era resultado do alto conteúdo de cromo que retarda a transformação durante o resfriamento. Esses aços também proporcionaram uma modesta melhora na velocidade de corte de ligas ferrosas de 7 para 10 m/min. Esse fato é atribuído ao tungstênio, que mantém elevada a tensão de escoamento do material em altas temperaturas.

A introdução dos aços rápidos na indústria deu-se em 1890, como resultado do trabalho de Taylor e White, que estudaram o efeito do tungstênio sobre a dureza a quente dos aços. Eles encontraram um aço com 14% de W, 4% de cromo e 0,3% de V exibindo dureza a quente. A composição foi posteriormente sendo modificada até chegar ao popular “18-4-1”, o atual AISI T1, e aos demais aços da série T (tungstênio) e M (molibdênio). O grande impacto do trabalho de Taylor e White foi em testar diferentes tratamentos térmicos. O tratamento térmico ideal consistia em aquecer o aço um pouco abaixo da temperatura da linha solidus (1250°C - 1290°C), resfriamento em um banho de sal líquido abaixo de 620°C, seguindo então o resfriamento à temperatura ambiente para um posterior revenido em uma temperatura abaixo de 600°C. As ferramentas tratadas desse modo eram capazes de usinar aços a velocidades de corte de 30 m/min, o que revolucionou o corte de metais na época.

Novos elementos foram adicionados para melhorar as propriedades desses aços como a substituição parcial do tungstênio por molibdênio, a introdução do cobalto para aumento da dureza a quente e aumento das velocidades de corte. Mais recentemente foram introduzidos o titânio, o boro e o nióbio. O titânio, adicionado para substituir todo ou parte do vanádio, forma um carboneto do tipo TiC que é mais duro que o carboneto de vanádio VC<sup>07,08</sup>, além de contribuir para uma granulação mais fina. O boro aparentemente mantém a dureza secundária apresentando, contudo, uma certa tendência a produzir uma granulação mais grosseira se as mesmas temperaturas de têmpera forem utilizadas. O nióbio tem sido empregado nos aços rápidos ao tungstênio-molibdênio com a vantagem de diminuir a tendência à decarbonetação.

### 2.1.2 - PROPRIEDADES DOS AÇOS RÁPIDOS

As propriedades mais importantes para a eficiência de corte são:

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

Dureza a quente - É a capacidade do aço de resistir ao amolecimento em elevadas temperaturas. Ocorre devido a precipitação muito fina de carbonetos de elementos de liga durante o revenido e pela resistência dos mesmos a coalescerem quando no trabalho da ferramenta. Essas partículas finas endurecem o aço por bloquear o movimento de

discordâncias dificultando assim o deslizamento. Átomos de alguns elementos, principalmente W e Mo, tem dimensões maiores que os outros presentes nos aços rápidos apresentando velocidade de difusão muito baixas. Desse modo o coalescimento é dificultado, resultando na manutenção da dureza em elevadas temperaturas.

Resistência ao desgaste - É a capacidade da seção da ferramenta que está em contato com a peça sob usinagem, 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 e natureza dos carbonetos de liga. Os melhores resultados são obtidos mediante o aumento de carbono e vanádio, de modo a permitir a introdução de uma maior quantidade de carboneto de vanádio, que é extremamente duro.

Tenacidade - É a combinação adequada de resistência mecânica e ductilidade sendo influenciada principalmente por três fatores:

a) Dureza - Para ferramentas temperadas, a diminuição da dureza aumenta a tenacidade ocorrendo, contudo, a redução da resistência ao desgaste.

b) Tamanho de grão - Com a diminuição do tamanho de grão consegue-se um leve aumento de dureza e uma melhora significativa da tenacidade.

c) Distribuição de carbonetos - Segundo Lee et al<sup>09</sup>, microtrincas surgem nas interfaces entre carbonetos primários e a matriz, e facilmente se propagam através dos carbonetos adjacentes. Desta forma, para a melhora da tenacidade de aços rápidos uma distribuição homogênea dos carbonetos primários deve ser obtida. Regiões com elevada concentração de carbonetos incentivam a formação e propagação de trincas, enquanto áreas de baixa concentração apresentam menor resistência ao desgaste.

A figura 2.1 apresenta um corte longitudinal de uma ferramenta de aço rápido AISI M2, mostrando uma distribuição heterogênea de carbonetos na microestrutura. Como consequência ocorre uma redução da vida útil da ferramenta pois a segregação de carbonetos não é eliminada através de tratamentos térmicos.

A figura 2.2 mostra um tamanho de grão ASTM 7. Este tamanho de grão, grosseiro para uma ferramenta de corte, resulta em uma redução significativa de tenacidade.

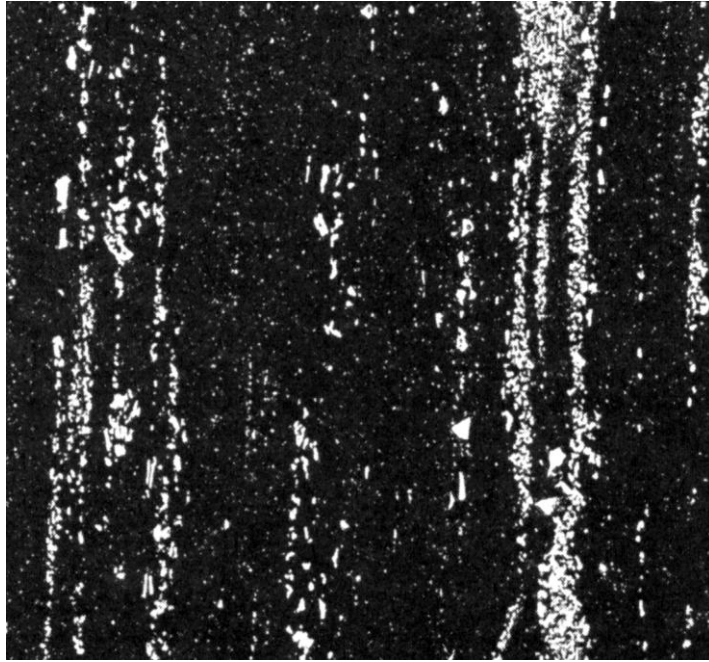


Figura 2.1 – Corte longitudinal de uma ferramenta de aço rápido AISI M2. A segregação de carbonetos resulta em uma redução da tenacidade e da resistência ao desgaste. Ataque: Nital 10% - Magnificação:  $150X^{10}$ .

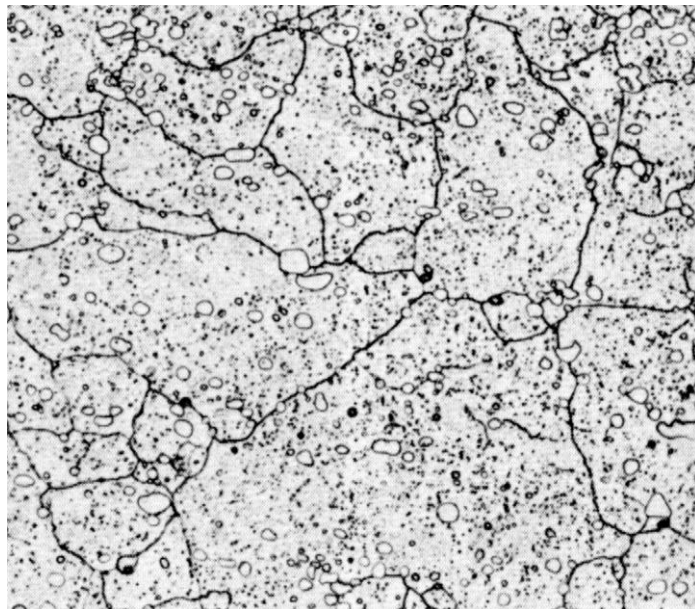


Figura 2.2 – Seção transversal em um aço rápido AISI M2 mostrando um tamanho de grão grosseiro (ASTM 7) devido a tratamento térmico inadequado. Este tamanho de grão reduz significativamente a tenacidade do material. Ataque: Nital 10% Magnificação:  $600X^{10}$ .



### 2.1.3 - EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS RÁPIDOS

Carbono - Um conteúdo suficiente de carbono deve estar presente no aço para a formação de carbonetos. Uma quantidade adicional é requerida para ser dissolvida na austenita durante austenitização, sendo essencial para o endurecimento martensítico da matriz. Desta forma, quantidades crescentes de elementos de liga formadores de carbonetos, exigem o aumento simultâneo do teor de carbono para evitar o surgimento da ferrita. O teor de carbono nos aços rápidos varia normalmente entre 0,7% e 1,3% podendo chegar a 1,6%. Quanto menor for o teor de carbono, menor será a dureza no estado temperado, enquanto que aumentando-se o seu conteúdo, maior será a quantidade de carbonetos complexos formados, melhorando a resistência ao desgaste. Por outro lado, teremos uma maior quantidade de austenita retida na têmpera exigindo, assim, maiores temperaturas e tempos mais longos para o revenido. O carbono elevado também favorece a descarbonetação.

Tungstênio - Esse elemento está sempre presente nos aços rápidos. Forma carbonetos complexos com o ferro e carbono do tipo  $M_6C$ , responsáveis pela alta resistência ao desgaste dos aços rápidos. Dissolvido na matriz, o tungstênio apresenta grande resistência a precipitação durante o revenido. Quando isso acontece nas temperaturas de 510 a 590°C, a precipitação se dá sob a forma do carboneto  $W_2C$ , que é responsável em grande parte pela dureza secundária e dureza a quente dos aços rápidos.

Molibdênio - É introduzido como substituto parcial do tungstênio formando o mesmo tipo de carboneto duplo com o ferro e o carbono. Como o molibdênio tem uma massa atômica próxima da metade do tungstênio, ao ser adicionado na mesma percentagem em peso, produzirá o dobro de átomos para ligar-se no aço. Assim, 1% em peso de molibdênio pode substituir 1,6% a 2% em peso de tungstênio. Como desvantagem temos uma dureza a quente um pouco menor e uma maior tendência a descarbonetação.

Vanádio - A adição do vanádio aumenta a eficiência de corte dos aços rápidos. O carboneto VC está entre os mais duros encontrados nos aços, com dureza superior ao carboneto de cromo, ao carboneto de tungstênio ou ao óxido de alumínio<sup>07,08</sup>. Os aços alto carbono e alto vanádio são também chamados de aços super rápidos e são os que possuem melhor resistência ao desgaste, sendo também maiores as dificuldades de afiação e retífica. O vanádio igualmente aumenta de modo acentuado a dureza a quente dos aços rápidos, fator que aliado a alta resistência ao desgaste, contribui para melhorar a capacidade de corte. No tratamento térmico contribui dificultando o crescimento de grão<sup>11</sup>.

Cobalto - O cobalto não forma carbonetos mas apresenta-se dissolvido na matriz do ferro aumentando o ponto de fusão da liga. Assim, maiores temperaturas de austenitização podem ser empregadas sem crescimento de grão, resultando em maior quantidade de elementos de liga em solução e a conseqüente melhora da dureza a quente. Também age restringindo o crescimento dos carbonetos precipitados. Por outro lado aumenta a tendência a descarbonetação.

Cromo - Está sempre presente nos aços rápidos com teores em torno de 4%. É o principal responsável pela alta temperabilidade tornando possível o endurecimento de seções relativamente grandes. Outro efeito é o de reduzir a oxidação durante tratamento térmico. Está presente no aço recozido como carboneto do tipo  $Cr_{23}C_6$ , que se dissolve completamente em temperaturas de austenitização acima de 1090°C.

## 2.1.4 - CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS RÁPIDOS

Existem duas classes de aços rápidos. Aços rápidos ao molibdênio, ou grupo M, e ao tungstênio ou grupo T e ainda um subgrupo consistindo de uma classe de aços no grupo M com teores de tungstênio e molibdênio baixos. A tabela 2.1 apresenta a faixa de composição dos principais aços rápidos<sup>12</sup>.

Os aços rápidos ao molibdênio contém molibdênio, tungstênio, cromo, vanádio e cobalto como principais elementos de liga. A principal vantagem do grupo M é o menor custo e isso justifica a sua maior utilização. Nesses aços elevando-se o conteúdo de carbono e vanádio melhora-se a resistência ao desgaste. Um maior teor de cobalto aumenta a dureza a quente sacrificando, no entanto, a tenacidade. A dureza máxima que pode ser obtida varia com a composição. Para aqueles com menor conteúdo de carbono, como M1, M2, M30, M33, M34 e M36, a dureza máxima está em torno de 65 HRC enquanto que nos aços com teores de carbono mais elevados, incluindo M3, M4 e M7, a dureza máxima é de 67 HRC. A máxima dureza para os aços alto carbono contendo cobalto da série M40 é de 69 HRC, contudo são restritas as suas aplicações industriais quando apresentam este nível de dureza.

Os aços rápidos ao tungstênio, além deste contém cromo, vanádio, cobalto e carbono como principais elementos de liga. Possuem uma tenacidade levemente menor do que o grupo M mas apresentam dureza a quente um pouco superior. Apresentam menor sensibilidade para as condições de têmpera, especialmente temperatura e atmosfera de austenitização. Isso ocorre devido ao fato de serem menos susceptíveis a descarbonetação e sobre-aquecimentos.

Ambos os grupos são equivalentes em performance e outros aspectos, incluindo a capacidade de endurecimento. O alto conteúdo de carbono e elementos de liga produzem carbonetos de alta dureza especialmente nas classes contendo mais do que 1,5% de V e mais de 1% de carbono. A combinação de boa resistência ao desgaste e alta dureza a quente o tornam adequados para aplicações de alta performance. Aplicações típicas para ambas as categorias incluem ferramentas de corte de todos os tipos como brocas, alargadores, fresas e machos. Algumas classes são satisfatórias para trabalho a frio como matrizes de corte, punções e matrizes de laminação de roscas.

Tabela 2.1 - Composição química dos principais aços rápidos<sup>12</sup>.

Composição %									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Grupo M									
M1	0.78-0.88	0.15-0.40	0.20-0.50	3.50-4.00	0.30 max	8.20-9.20	1.40-2.10	1.00-1.35	.....
M2	0.78-1.05	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30 max	4.50-5.50	5.50-6.75	1.75-2.20	.....
M3-1	1.00-1.10	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30 max	4.75-6.50	5.00-6.75	2.25-2.75	.....
M3-2	1.15-1.25	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.5	0.30 max	4.75-6.50	5.00-6.75	2.75-3.75	.....
M4	1.25-1.40	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.75	0.30 max	4.25-5.50	5.25-6.50	3.75-4.50	.....
M7	0.97-1.05	0.15-0.40	0.20-0.55	3.50-4.00	0.30 max	8.20-9.20	1.40-2.10	1.75-2.25	.....
M10	0.84-1.05	0.10-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30 max	7.75-8.50	.....	1.80-2.20	.....
M30	0.75-0.85	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.25	0.30 max	7.75-9.00	1.30-2.30	1.00-1.40	4.50-5.50
M33	0.85-0.92	0.15-0.40	0.15-0.50	3.50-4.00	0.30 max	9.00-10.0	1.30-2.10	1.00-1.35	7.75-8.75
M34	0.85-0.92	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.00	0.30 max	7.75-9.20	1.40-2.10	1.90-2.30	7.75-8.75
M35	0.82-0.88	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30 max	4.50-5.50	5.50-6.75	1.75-2.20	4.50-5.50
M36	0.80-0.90	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30 max	4.50-5.50	5.50-6.50	1.75-2.25	7.75-8.75
M41	1.05-1.15	0.20-0.60	0.15-0.50	3.75-4.50	0.30 max	3.25-4.25	6.25-7.00	1.75-2.25	4.75-5.75
M42	1.05-1.15	0.15-0.40	0.15-0.65	3.50-4.25	0.30 max	9.00-10.0	1.15-1.85	0.95-1.35	7.75-8.75
M43	1.15-1.25	0.20-0.40	0.15-0.65	3.50-4.25	0.30 max	7.50-8.50	2.25-3.00	1.50-1.75	7.75-8.75
M44	1.10-1.20	0.20-0.40	0.30-0.55	4.00-4.75	0.30 max	6.00-7.00	5.00-5.75	1.85-2.20	11.0-12.2
M46	1.22-1.30	0.20-0.40	0.40-0.65	3.70-4.20	0.30 max	8.00-8.50	1.90-2.20	3.00-3.30	7.80-8.80
M47	1.05-1.15	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.00	0.30 max	9.25-10.0	1.30-1.80	1.15-1.3	4.75-5.25
M48	1.42-1.52	0.15-0.40	0.15-0.40	3.50-4.00	0.30 max	4.75-5.50	9.50-10.5	2.75-3.25	8.00-10.0
M62	1.25-1.35	0.15-0.40	0.15-0.40	3.50-4.00	0.30 max	10.0-11.0	5.75-6.50	1.80-2.10	.....
Grupo T									
T1	0.65-0.80	0.10-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30 max	.....	17.25-18.75	0.90-1.30	.....
T1	0.80-0.90	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30 max	1.00 max	17.25-18.75	0.90-1.30	.....
T1	0.70-0.80	0.10-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30 max	0.40-1.00	17.25-18.75	0.90-1.30	4.25-5.75
T1	0.75-0.85	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-5.00	0.30 max	0.50-1.25	17.25-18.75	0.90-1.30	7.00-9.50
T1	0.75-0.85	0.20-0.40	0.20-0.40	4.00-4.75	0.30 max	0.40-1.00	17.25-18.75	0.90-1.30	11.0-13.0
T1	0.75-0.80	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30 max	0.40-1.00	17.25-18.75	0.90-1.30	4.25-5.75
T1	1.50-1.60	0.15-0.40	0.15-0.40	3.75-5.00	0.30 max	1.00 max	17.25-18.75	0.90-1.30	4.75-5.25
Sub Grupo									
M50	0.78-0.88	0.15-0.45	0.20-0.60	3.75-4.50	0.30 max	3.90-4.75	.....	0.80-1.25	.....
M52	0.85-0.95	0.15-0.45	0.20-0.60	3.50-4.30	0.30 max	4.00-4.90	0.75-1.50	1.65-2.25	.....

## 2.1.5 - TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos são materiais de alto custo e de tratamento térmico relativamente delicado. Sua vida útil pode ser consideravelmente diminuída se não forem observadas certas regras fundamentais de têmpera e revenido. Na condição de coalescidos apresentam uma estrutura ferrítica e inúmeros carbonetos simples e complexos, com sua composição química situada próxima à seguinte região:  $Fe\alpha + M_6C + M_{23}C_6$ . Os diferentes tipos de carbonetos são responsáveis pela variação da eficiência de corte dos diversos tipos de aços rápidos. Quando tratados convenientemente apresentam uma estrutura martensítica, com apreciável quantidade de carbonetos e uma granulação fina. Para uma têmpera correta e a fim de que a estrutura martensítica resultante apresente a resistência ao amolecimento pelo calor que caracteriza esses aços, faz-se necessário que durante a austenitização uma grande quantidade desses carbonetos seja dissolvida na matriz austenítica. Verifica-se, então, a importância do aquecimento durante o tratamento térmico, uma vez que os carbonetos se dissolvem a velocidades diferentes. Por exemplo, o carboneto rico em cromo  $Cr_{23}C_6$  dissolve-se rapidamente enquanto que os outros do tipo  $M_6C$  bem mais lentamente. Os aços rápidos são, também, muito susceptíveis a descarbonetação, especialmente os da classe M, sendo imprescindível o uso de atmosferas neutras para o pré-aquecimento e aquecimentos.

**Têmpera:** No aquecimento, três precauções devem ser observadas:

- Para o endurecimento total, deve ocorrer a dissolução de uma quantidade suficiente de carbonetos na austenita, contudo uma quantidade excessiva dissolvida deve ser evitada.
- O tamanho de grão, na maioria dos casos, deve ser o menor possível, de modo a assegurar tenacidade suficiente.
- As modificações químicas da superfície devem ser mantidas sob rigoroso controle.

Quanto maior for o tempo e a temperatura de austenitização, maior será a quantidade de carbonetos dissolvidos podendo ocorrer, inclusive, uma diminuição da resistência a abrasão do material em função do menor número de carbonetos presentes. Adicionalmente, ocorre uma redução de tenacidade pelo excessivo crescimento de grão<sup>13</sup>, pois é a existência de carbonetos não dissolvidos e localizados nos contornos dos grãos que inibem o crescimento destes. Uma maior elevação da temperatura desencadeará a fusão de carbonetos nos contornos dos grãos, acarretando uma baixíssima resistência mecânica.

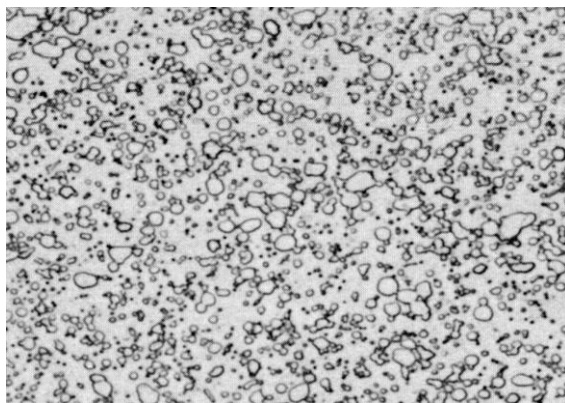
Desse modo, o tratamento ideal é aquele que resulta em uma estrutura martensítica de alto carbono impregnada de carbonetos e com um tamanho de grão refinado. A exata observação das temperaturas de austenitização é, portanto, um procedimento de fundamental importância. Se por um lado um excessivo aquecimento resulta em baixa resistência ao desgaste e baixa resistência a choques mecânicos pelo exagerado crescimento de grão, por outro baixas temperaturas de austenitização proporcionam pouca resistência ao amolecimento da martensita durante aquecimento. A figura 2.3 mostra o efeito da temperatura de austenitização na quantidade de carbonetos residuais e tamanho de grão em um aço AISI M2.

O controle da composição superficial do aço é de grande importância, visto que é a superfície do material que realiza o principal trabalho numa ferramenta de corte. Assim, se ocorrer a descarbonetação, a camada superficial não endurecerá suficientemente. A transformação martensítica na superfície também poderá ocorrer a uma temperatura mais elevada do que o núcleo, resultando em tensões internas maiores que as que normalmente seriam produzidas durante a têmpera, podendo inclusive gerar fissuras nas peças. Por outro lado qualquer carbonetação superficial poderá levar a fusões superficiais localizadas, devido ao conseqüente abaixamento do ponto de fusão do material naquela área. Do mesmo modo, deve-se evitar a formação da casca de óxido, que dificulta a remoção de calor e impede a profundidade necessária de endurecimento, além de produzir modificações dimensionais na ferramenta. Assim sendo, é necessário controlar a atmosfera utilizando-se, para isso, fornos com apropriado sistema de controle.

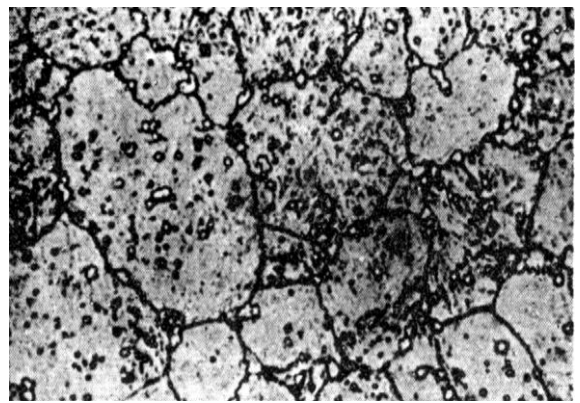
**Revenido:** O fenômeno de retenção da austenita faz com que os aços rápidos devam ser, pelo menos, duplamente revenidos. Após o primeiro revenido, devido à precipitação de carboneto de liga refinados, ocorrerá um aumento na dureza do material, fenômeno conhecido como endurecimento secundário<sup>14</sup>. Esse efeito chega a um máximo com a temperatura em torno de 550°C. Como qualquer outra, a martensita formada durante o primeiro revenido é fortemente tensionada e muito frágil. Torna-se necessário, então, revenir também esta martensita secundária e, para os aços de alto teor de carbono e cobalto, de grande dificuldade de transformação, pode ser necessário até mesmo 3 ou 4 revenidos sucessivos. Nas ferramentas de aços rápidos em que a resistência a choques mecânicos é primordial, pode-se obter considerável aumento da tenacidade, sem substancial decréscimo da dureza, realizando-se o revenido 20°C acima do pico secundário de dureza. Caso uma maior tenacidade venha a ser exigida, será preferível obtê-la reduzindo a temperatura de austenitização do aço. Através desta redução de temperatura, diminui-se a quantidades de carbonetos dissolvidos na matriz,

obtendo-se como resultado, uma martensita com menor teor de carbono e grãos mais finos, aumentando-se, desse modo, a resistência a esforços bruscos.

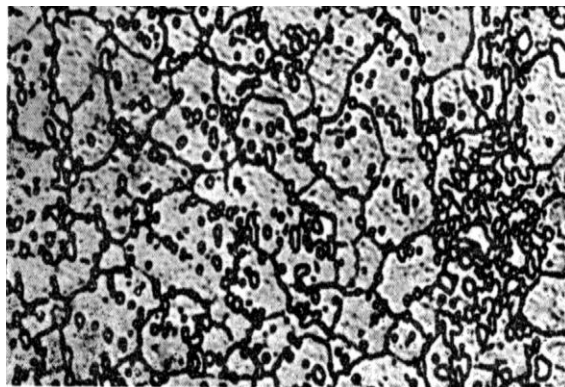
Apesar de sucessivos revenidos, pequenas quantidades de austenita retida ainda permanecem na microestrutura do aço pois a linha  $M_f$  se situa muito abaixo da temperatura ambiente devido à presença de elevados teores de elementos de liga. Para a completa eliminação da austenita retida, tratamentos sub-zero podem ser empregados<sup>15</sup>.



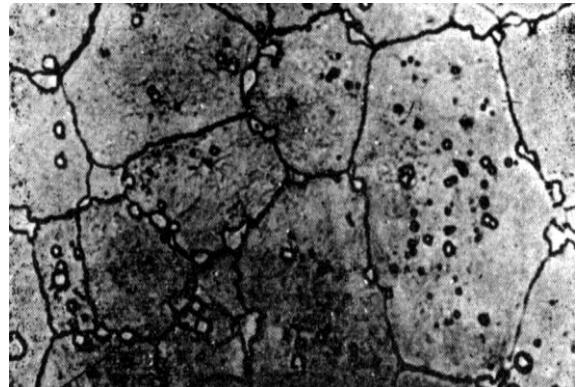
(A)



(C)



(B)



(D)

Figura 2.3 - Efeito da temperatura de austenitização sobre a quantidade de carbonetos residuais e tamanho de grão, em um aço AISI M2<sup>05</sup>. A microestrutura “B” é a correta. “A” resulta de temperatura de austenitização muito baixa enquanto as microestruturas “C” e “D” são resultantes de temperaturas de austenitização muito elevadas.

## 2.2- MECANISMOS DE DESGASTE

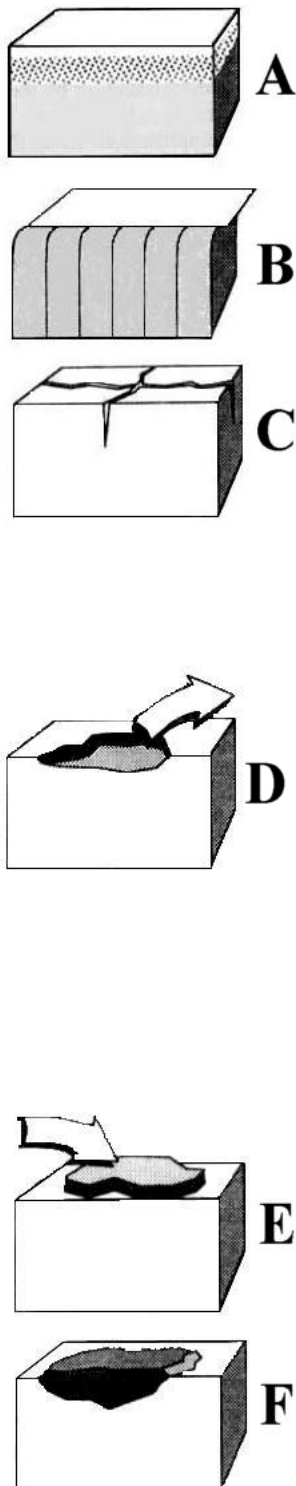
Desgaste é o dano produzido em uma superfície, causado pela interação com outra superfície. Geralmente envolve a perda progressiva de material devido a carga e deslocamento entre as mesmas. É aceito como uma forma de fratura modificada por influências químicas secundárias, sendo, desta forma, classificado como uma propriedade mecânica. O comportamento do material em situação de desgaste depende do tipo de contato, do nível de tensão, da temperatura resultante e da natureza do ambiente. Desse modo pode ser mantido dentro de limites aceitáveis controlando-se o fluxo de força e energia, através da melhora do projeto, lubrificação e emprego de materiais mais resistentes.

Não existe um critério único de classificação dos distintos tipos de desgaste, encontrando-se na literatura divergências a respeito. Rabinowicz<sup>16</sup> identifica quatro tipos de desgaste: adesão, abrasão, corrosão e fadiga de contato. Davies e Bolton citados por Noble<sup>17</sup> individualizam 6 grupos: adesão, abrasão, erosão, fadiga de contato, cavitação e corrosão. Para dar uma idéia da importância relativa de cada um deles, citamos a afirmação de Eyre<sup>18,19</sup> que afirma que a abrasão é responsável por 50% dos casos presentes na indústria, enquanto a adesão é classificada em segundo lugar com 15% dos problemas. A figura 2.4 apresenta os diferentes tipos de danos superficiais como resultado de contatos tribológicos<sup>20</sup>.

Superfícies sólidas nunca são lisas em escala microscópica, mas cobertas por asperezas. Quando duas superfícies são superpostas, a interação ocorre inicialmente no topo de algumas asperezas. Com o aumento da carga as asperezas em contato se deformam aumentando a área de interação ao mesmo tempo que novas asperezas começam a interagir. A área exata de contato é igual à área média de um contato vezes o número de asperezas interagindo. Raramente se terá uma extensão em que as duas superfícies estejam completamente em contato podendo ser assumido que quaisquer que sejam as superfícies, somente haverá um maior ou menor número de asperezas em contato.

### 2.2.1 - DESGASTE ABRASIVO

É a forma de desgaste que ocorre quando uma superfície dura e rugosa ou uma superfície contendo partículas duras desliza sobre outra superfície mais macia, causando nesta uma série de sulcos. É resultante da penetração e formação de ranhuras com a retirada de material de uma superfície por outro corpo. Pode ocorrer em estado seco e na presença de lubrificante. Um caso típico de desgaste abrasivo envolve uma superfície em contato com partículas



### Danos superficiais sem troca de material

A- Mudança Estrutural: Danos como recozimento, revenido, transformação de fases e recristalização.

B- Deformação Plástica: Dano caracterizado pela deformação residual da camada superficial.

C- Trinca Superficial: Dano causado por excessiva deformação de contato ou deformações induzidas por variações térmicas ou mecânicas.

### Danos superficiais com perda de material

D- Perda de material de uma superfície deixando sulcos de desgaste de vários formatos e tamanhos.

### Danos Superficiais com ganho de material

E - Transferência de material do par de contato que adere à superfície do outro corpo.

F - Corrosão: Degradação do material por reações químicas com elementos do ambiente ou da superfície de contato.

Figura 2.4 - Classificação dos Danos Superficiais<sup>20</sup>.



sólidas com propriedades mecânicas e formatos diversos. O que ocorre quando duas asperezas atuam é que em vez de deformar-se ou aderir, a mais dura corta ou risca a mais macia. Isso produz uma perda significativa de material na superfície mais macia, que toma um aspecto coberto de riscos. A resistência ao desgaste está associada com o conteúdo de deformação que o material pode resistir sem deformação permanente. Se as partículas abrasivas causam níveis de tensão que a superfície não consegue suportar, a superfície é deformada plasticamente sob a influência do abrasivo, até ser alcançado o estado de equilíbrio entre as forças superficiais. Quando os metais são submetidos a abrasão, suas superfícies sofrem endurecimento por deformação plástica, dependendo da classe do material e da severidade do processo de abrasão. Assim, um encruamento prévio não irá aumentar a resistência ao desgaste abrasivo.

### Tipos de Desgaste Abrasivo

#### Desgaste por Usinagem (*Machining*)

É o principal mecanismo de desgaste em metais dúcteis, onde corpos abrasivos removem fragmentos da superfície do material. As superfícies são cobertas de riscos e sulcos e as partículas desprendidas são semelhantes ao cavaco de usinagem. Algumas dessas partículas podem endurecer pelo trabalho a frio e engastar nas superfícies formando uma borda cortante. As partículas tenderão a penetrar na superfície mais macia, causando desgaste na mais dura.

#### Desgaste por Deslizamento de Baixa Tensão

Ocorre quando materiais abrasivos deslizam sobre uma superfície sob baixas cargas, sem impacto significativo. A zona danificada apresenta uma aparência com riscos mas resulta polida se o abrasivo tem grão fino. A principal propriedade para resistir a esse tipo de desgaste é a dureza pois a tenacidade não é um fator relevante devido a ausência de impactos.

#### Abrasão por Goivagem

É produzido quando partículas relativamente grandes deslizam contra uma superfície ocasionando a goivagem do material. As vezes, o processo está acompanhado por impacto severo. Quando existirem duas superfícies metálicas envolvidas, aquela que produz a carga contra o fragmento abrasivo não interage diretamente contra a outra. A aparência de um desgaste desse tipo é a de sulcos profundos, riscos e orifícios.

Devido a provável existência de impactos fortes, a escolha de um material adequado para resistir a goivagem é um compromisso entre dureza e tenacidade. A importância relativa destas propriedades estará determinada pelas condições particulares do serviço.

## **Influência dos Fatores Metalúrgicos no Desgaste Abrasivo**

De um modo geral a resistência ao desgaste abrasivo de aços carbono e aços baixa liga melhora com o aumento do conteúdo de carbono, independente da presença de outros elementos de liga. A microestrutura também é um fator decisivo. Uma estrutura perlítica apresenta melhor resistência do que uma estrutura esferoidizada. Em aços hipoeutetóides a resistência ao desgaste não só aumenta com um maior volume de perlita na estrutura mas também melhora com a diminuição do espaçamento lamelar. Em aços hipereutetóides a resistência ao desgaste continua a aumentar até que ocorra a formação de um filme contínuo de cementita em contornos de grãos, que resulta em fragilização e arrancamento de material.

Em aços baixa liga, o efeito dos elementos de liga depende de sua tendência em formar carbonetos e sua solubilidade na ferrita. Elementos em solução sólida tem pequeno efeito na resistência ao desgaste. Em geral a resistência ao desgaste de aços perlíticos é aumentada somente se elementos formadores de carbonetos são adicionados.

Com aços ligados, os métodos de tratamentos térmicos que alteram a matriz e a dispersão de carbonetos, tem uma influência decisiva na capacidade de resistir ao desgaste abrasivo. Segundo Hurricks<sup>21</sup>, a remoção dos carbonetos primários e a precipitação de carbonetos secundários uniformemente distribuídos na matriz, proporciona uma melhora significativa na resistência ao desgaste. Desse modo, é indesejável uma distribuição que deixa grandes áreas na matriz livres de carbonetos, como a que ocorre na precipitação em contornos de grãos.

A presença de austenita retida na estrutura martensita-carbonetos parece ser benéfica e aumenta a resistência ao desgaste. A razão para isso se deve ao fato da coesão carboneto-austenita ser melhor do que a adesão carboneto-martensita<sup>21</sup> obtendo-se, então, uma excelente resistência a deformação plástica. Contudo, para um efeito positivo a quantidade de austenita deve ser pequena, devido ao fato dela possuir uma pobre resistência ao desgaste. Portanto, a melhor resistência ao desgaste abrasivo em aços liga é obtida com uma estrutura martensítica com carbonetos finamente distribuídos e uma pequena quantidade de austenita residual<sup>21</sup>.

### **2.2.2 - DESGASTE ADESIVO**

É um processo de desgaste que ocorre quando dois corpos deslizam um sobre o outro arrancando fragmentos de uma superfície que aderem mecanicamente a outra. É identificado por ruptura ou arrancamento de material e por produzir um cavaco descontínuo. Ocorre principalmente em situações onde a lubrificação é pobre e inadequada e quando os materiais em contato apresentam boa compatibilidade.

Quando dois corpos são colocados em contato com uma carga, a pressão de contato entre as asperezas é muito alta e ocorre adesão entre elas. Existem grandes forças interatômicas de curto alcance que atuam ao colocar ambas as superfícies em contato. Materiais dúcteis como metais também podem exibir difusão ou crescimento de cristais nessas junções, causando então, uma adesão mais forte. Se uma das superfícies é movida relativamente a outra, as junções adesivas irão se romper. Se a resistência adesiva da junção é menor do que a resistência coesiva do material que constitui as asperezas, então a junção irá romper no ponto original de contato e não irá ocorrer perda de material das superfícies. Por outro lado, se a resistência adesiva é maior do que a resistência coesiva de ambos os materiais então a junção irá romper na aspereza mais fraca, ocorrendo a transferência de material de uma superfície para outra. Normalmente uma união não quebra exatamente no contato original, mas muito próximo dele, ocorrendo a transferência de um pequeno número de átomos de uma superfície para outra. Uma vez produzida esta interação primária, o contato seguinte se faz entre materiais similares, o que resulta em uma adesão mais intensa<sup>16</sup>. Este fato tende a produzir uma maior quantidade de transferência. Barwell<sup>22</sup> sugere que a aspereza formada pelo material cisalhado pode aderir a superfície original e assim crescer por transferências repetidas até que seja removida, originando um "partícula de desgaste". Quando uma união adesiva é separada, produz-se uma "partícula transferida". Existe transferência mútua de material até que o elemento transferido alcance um tamanho considerável, estando composto de uma mistura de material de ambas as superfícies. Como a resistência de adesão da "partícula transferida" sobre a aspereza a qual está unida não é necessariamente tão grande como a do material base, pode ser removida por impacto contra as rugosidades da superfície oposta. Esta seria a etapa final, que resultaria na formação da "partícula de desgaste".

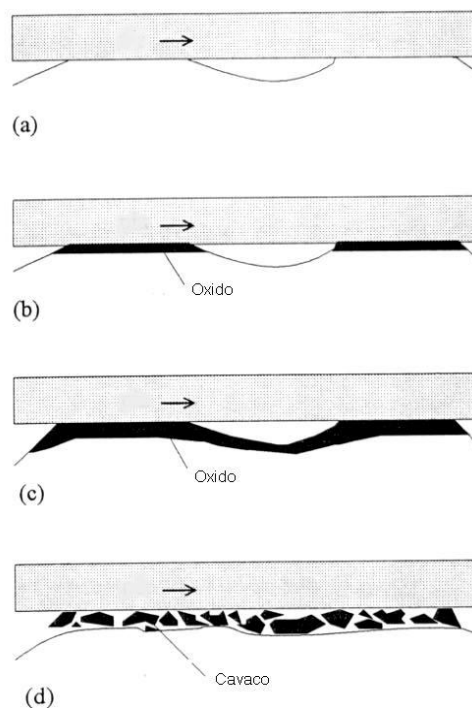
Na adesão nem sempre encontramos exclusivamente partículas do material mais macio. Em geral, fragmentos do material mais duro aparecem em menor quantidade. Isto indica que neste último existem zonas de baixa resistência. Se a união coincidir com uma área de alta resistência do material mais macio, serão formadas partículas provenientes do corpo duro.

Para combater o desgaste adesivo é importante que uma oxidação mecânica seja produzida tão rapidamente quanto possível, uma vez que o filme de óxido produzido ao ar previne o contato metal-metal e reduz a taxa de desgaste, até que seja removido da superfície. A camada de óxido reduz as forças de adesão, diminuindo a probabilidade de fratura por cisalhamento da superfície dos metais. Materiais que resistam a oxidação são mais propensos aos mecanismos de adesão severa.

## Tipos de Desgaste Adesivo

## Desgaste por Oxidação (Suave)

Em geral os metais cujas superfícies estão limpas, aderem fortemente entre si. Considerando condições atmosféricas normais, as superfícies metálicas cobrem-se com uma camada de gases adsorvidos, vapores ou produtos de reações químicas, geralmente óxidos, que diminuem a resistência das uniões formadas. As camadas de óxidos são geralmente muito delgadas e facilmente penetradas por asperezas. Deve-se levar em conta que o processo de oxidação é contínuo, a menos que se trabalhe em vácuo ou com atmosfera inerte. O desgaste por oxidação, ilustrado na figura 2.5, ocorre quando as condições não são suficientemente severas para remover a camada de óxidos mais rapidamente do que ela se forma. Desta forma mantém-se sempre um filme delgado com partículas muito finas e oxidadas, que não permite a adesão. Este mecanismo se apresenta com cargas moderadas e entres materiais que apresentem intrinsecamente baixa adesão independente da formação de filmes superficiais. Processos de deslizamento que favorecem a formação de filme de óxidos, como baixa carga e baixa velocidade são mais propensos a formarem desgaste por oxidação. O cavaco, em geral, tem a forma de pó fino, não metálico e totalmente oxidado.

Figura 2.5 - Mecanismos do Desgaste por Oxidação<sup>23</sup>

(a) Formação de um plano. (b) Formação de óxido sobre o plano.

(c) Expansão do óxido. (d) Filme de óxido se rompe para formar cavaco de desgaste.

### Desgaste Metálico (Severo)

Aumentando-se a velocidade de deslizamento, a temperatura ou a carga, alcança-se uma situação na qual o filme de óxido é arrancado mais rapidamente do que é regenerado e o mecanismo passa a ser de desgaste severo. As partículas desprendidas são quase inteiramente metálicas, consistindo em grandes fragmentos. As superfícies apresentam um aspecto rugoso e rasgado devido ao esforço necessário para cisalhar as uniões formadas. Desta forma em um processo de desgaste, os fatores que determinam quando o sistema se encontra em um intervalo de operação seguro são essencialmente dinâmicos. A taxa de destruição da película superficial aumenta com a carga e a velocidade de deslizamento. Porém, se aumentarmos a velocidade e/ou carga, também cresce a temperatura devido a produção de maior calor por atrito. O resultado é que o dano causado é superado pelo efeito regenerador associado a alta temperatura, e o sistema volta ao mecanismo de desgaste por oxidação (figuras 2.6 e 2.7).

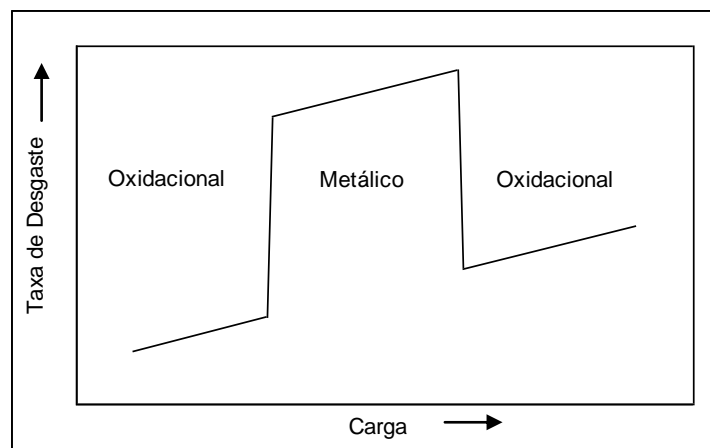


Fig. 2.6 - Evolução da taxa de desgaste para aços em função da carga<sup>25</sup>.

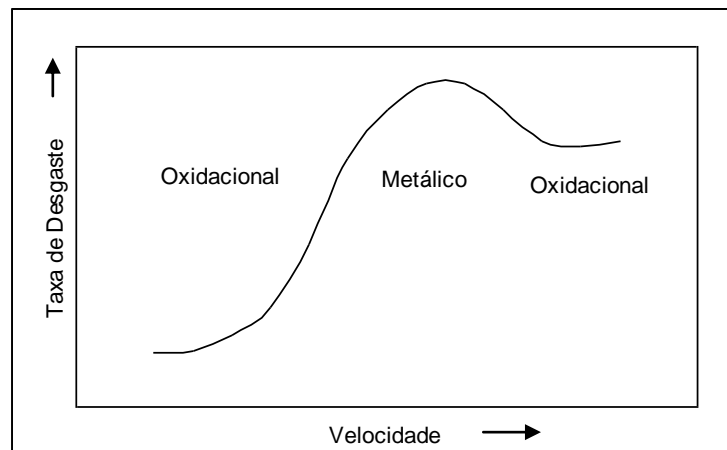


Fig. 2.7 - Evolução da taxa de desgaste para aços em função da velocidade<sup>25</sup>.

### **Scuffing, Scoring and Galling**

Os termos *scuffing*, *scoring* e *galling* estão associados com desgaste metálico severo mas não são bem definidos e seu uso varia de um autor para outro. *Scuffing* é uma forma de rasgadura e fluência plástica que ocorre geralmente em sistemas lubrificados quando o filme é destruído em altas temperaturas. Está associado com operações em condições severas, produzindo-se desgastes significativos. Ocorre em peças como engrenagens, anéis de pistões e cilindros, que suportam cargas concentradas e/ou elevadas velocidades de deslizamento. Em alguns casos, ocorre quando o aquecimento por atrito é suficiente para permitir uma adesão severa. O termo *scoring* é usado algumas vezes como sinônimo de *scuffing*. *Galling* representa uma forma mais severa de desgaste do que *scuffing*, devido a soldagem local e está associada com um dano superficial grosseiro. O termo em geral se refere para um dano resultante de um deslizamento sem lubrificação a baixas velocidades, sendo caracterizado por severo aumento da rugosidade superficial e transferência de grandes partículas do material.

### **Influência dos Fatores Metalúrgicos no Desgaste Adesivo**

É desejável trabalhar no regime de desgaste suave e, para isso, recomenda-se usar materiais com baixa interação, recobrimentos de superfície reagentes e materiais facilmente oxidáveis. Um adequado filme superficial poderá inibir o desgaste severo desde que a dureza do substrato seja suficientemente alta para evitar a ruptura do filme sob carga.

A estrutura cristalina dos metais que sofrem deslizamento exerce grande influencia na fricção e no desgaste. A força requerida para cisalhar os pontos de adesão depende do plano no qual o cisalhamento ocorre. As forças cisalhantes em geral são maiores em cristais cúbicos do que em cristais hexagonais<sup>21,26</sup>. Primeiro porque cristais cúbicos apresentam uma maior taxa de endurecimento por deformação e, segundo, porque existem planos de deslizamento fácil no cristais hexagonais. Desse modo metais que permanecem com estrutura hexagonal em toda a temperatura de operação são benéficos na redução da adesão superficial.

A habilidade do par metálico em produzir pontos de adesão é importante. Quanto menor o número de adesões e quanto mais fracas elas forem, menor a tendência de transferência de metal e endurecimento por deformação das asperezas. Um importante fator de influência é a solubilidade entre os metais em contato. Quanto menor a solubilidade menor a possibilidade de se formarem junções. Desta forma, materiais que tenham a tendência a formar compostos intermetálicos são adequados por formarem junções de pequena resistência mecânica.

Uma estrutura heterogênea é vantajosa para prevenir o desgaste severo. Desta forma, aços ao carbono são menos propensos ao desgaste adesivo do que os homogêneos aços inoxidáveis austeníticos e ferros puros. Em estruturas perlita/ferrita a adesão é concentrada na ferrita. Em aços hipoeutetóides a resistência ao desgaste aumenta com o conteúdo de perlita e com a redução do espaçamento lamelar. Para aços hipereutetóides a resistência ao desgaste aumenta com a elevação do teor de carbono até que ocorra a formação de redes de cementita em contornos de grãos. Assim, a máxima resistência ao desgaste não é obtida na máxima dureza.

Os grãos de materiais policristalinos são influenciados por seu vizinhos durante deformação. Desta forma o contato em um grande número de grãos irá reduzir a taxa de desgaste devido ao maior ancoramento e, desta forma, grãos pequenos são desejáveis.

Em aços baixa liga, o efeito dos elementos de liga depende da tendência dos mesmos de formar carbonetos e sua solubilidade na ferrita. Elementos que produzem endurecimento por solução sólida tem pequena influência na resistência ao desgaste. O maior aumento é obtido através da introdução de carbonetos dispersos na estrutura com tamanho, tipo e formato adequados para proporcionar suporte dentro da microestrutura. Assim elementos como carbono, vanádio, nióbio, tungstênio e molibdênio contribuem para a resistência ao desgaste devido a formação de carbonetos.

Em geral um aumento do conteúdo de carbono, que tem o efeito de reduzir a ferrita livre e aumentar a dureza, tem um efeito benéfico. Contudo o aumento de carbono em uma estrutura esferoidizada em uma matriz ferrítica não resulta em aumento na resistência ao desgaste. Aços com grande conteúdo de cromo são propensos a apresentarem um desempenho insatisfatório, mas quando parte do cromo presente está combinado como carboneto ele resulta em bom desempenho. Pequenos conteúdos de manganês aumentam a resistência ao desgaste de estruturas perlíticas, mas diminuem a resistência de estruturas martensíticas, enquanto que silício e níquel são benéficos devido ao aumento da tenacidade.

Os tratamentos térmicos exercem grande influência. Alta temperatura de austenitização no processo de têmpera produz grande conteúdo de austenita residual com efeito desfavorável. A forma dos carbonetos é um fator chave uma vez que em aços contendo uma grande quantidade de carbonetos primários e pequeno conteúdo de carbonetos secundários, a resistência ao desgaste é baixa. Contudo a remoção de carbonetos primários durante a têmpera e revenido e a precipitação de carbonetos secundários uniformemente distribuídos na matriz proporciona aumento significativo na resistência ao desgaste.

### 2.2.3 - FRICÇÃO E DESGASTE EM FERRAMENTAS DE CORTE

O desgaste em ferramentas de usinagem ocorre devido a acentuada carga normal à superfície de corte e a velocidade relativa entre a peça usinada e cavaco. A ação de corte e a fricção associadas às superfícies de contato resultam em um estado de tensão-deformação e elevadas temperaturas que aceleram os processos físico-químicos associado com o desgaste<sup>27</sup>.

A figura 2.8 apresenta um processo de usinagem mostrando as tensões e as deformações que estão presentes no material usinado e cavaco. O atrito entre a ferramenta de corte e a peça, juntamente com as altas taxas de deformação locais, que ocorrem durante usinagem, liberam uma grande quantidade de energia térmica. Essa energia térmica aumenta a temperatura da peça, do cavaco e da ferramenta.

A figura 2.9 mostra como uma ferramenta afiada se desgasta durante a usinagem. Na superfície de saída, o deslocamento do cavaco e a alta tensão normal devido a força  $N$  produzem o desgaste de cratera. Na superfície de folga, o deslocamento da ferramenta e a tensão normal aumentam a área de contato entre a ferramenta e a peça, produzindo desgaste de flanco que diminui o diâmetro da ferramenta e pode resultar em peças fora de tolerância. O desgaste do gume cortante e o desgaste de cratera na superfície de saída alteram o estado de tensões e deformações na região de corte alterando, então, as forças de corte e os mecanismos associados com o processo de formação do cavaco.

Severa mudança de geometria devido ao desgaste de flanco e cratera pode enfraquecer a ferramenta e o gume cortante pode fraturar como indicado. As tensões normais podem tornar-se muito altas e exceder a resistência do material da ferramenta causando deformação no regime plástico ou fratura do gume cortante. A magnitude do estado de tensões na região de corte também varia com o tempo e as tensões associadas com a carga podem criar um ambiente para falha da ferramenta por fadiga.

Além do deslizamento, o cavaco tende a aderir na superfície de saída e, periodicamente, se separa ao longo de planos de cisalhamento deixando material aderido na superfície da ferramenta, o que, subseqüentemente, causa desgaste. Um considerável conteúdo de material podem aderir por prolongados períodos de tempo. Massas estáveis de material de adesão são conhecidos como gume postiço (*Built-up edge*) alterando a geometria da ferramenta. A existência e tamanho da zona de adesão são dependentes da magnitude da força normal e das condições de fricção nessas superfícies.



A figura 2.10 mostra a distribuição das tensões de cisalhamento e tensões normais em uma ferramenta de corte. As tensões normais  $\sigma_n$ , são causadas pelas forças normais atuando ao longo da superfície da ferramenta enquanto que as tensões de cisalhamento estão associadas com o processo de adesão e deslizamento. A rugosidade superficial da ferramenta e as condições de lubrificação exercem importante influência. O complexo estado de tensões é causado pela deformação associada com a separação do cavaco da peça e deslocamento ao longo da superfície de saída e pela deformação da peça que está sendo usinada.

A diferença entre a taxa de energia térmica liberada e a taxa de dissipação desta energia determina a temperatura do material e da ferramenta na zona de desgaste. A dissipação da energia térmica é uma função da condutividade térmica do material da ferramenta e da peça usinada sendo que o cavaco carrega um pouco dessa energia. Adicionalmente o tamanho da peça e seu calor específico determinam a capacidade de absorção de calor da peça e, em menor extensão, a área superficial exerce influência pela transferência de calor convectivo e radiativo para o ar na vizinhança. Se um fluido de corte é usado, a taxa na qual ele remove calor exerce grande influência. A temperatura média aproximada na interface ferramenta - cavaco pode ser calculada pela seguinte equação:

$$T = \mu(Vt/\rho kc) \quad \text{onde,}$$

T é a temperatura na interface cavaco/ferramenta.

$\mu$  é a energia de corte específica, que é a energia usada por volume de material removido.

V é a velocidade corte.

t é a espessura do cavaco não deformado.

$\kappa$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade e c o calor específico do material usinado.

A figura 2.11 mostra uma distribuição de temperatura típica em uma ferramenta de corte. O alto gradiente de temperatura acarreta que porções da ferramenta estejam em níveis críticos, bem acima da temperatura geral. Trent<sup>06</sup> reporta a ocorrência de regiões em ferramentas que durante a usinagem atingem temperaturas tão altas quanto 950°C. Materiais usinados que apresentam alta resistência mecânica, tem altos valores para energia específica de corte. Alguns desses materiais como o titânio, por exemplo, são maus condutores e de baixa densidade. Essa combinação resulta em altas temperaturas da ferramenta que, para uma adequada vida em serviço, deve manter sua dureza e resistência até esses níveis.

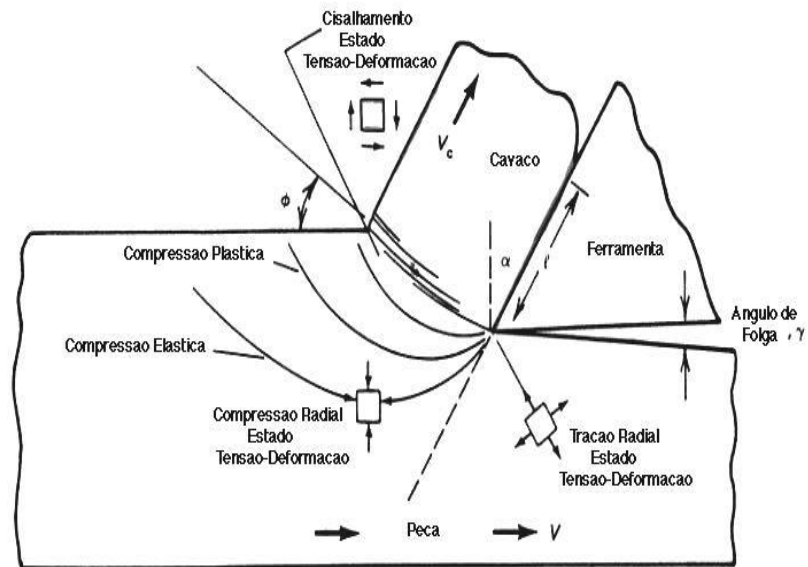


Figura 2.8 - Estado de tensão-deformação na região do gume cortante de uma ferramenta<sup>27</sup>.

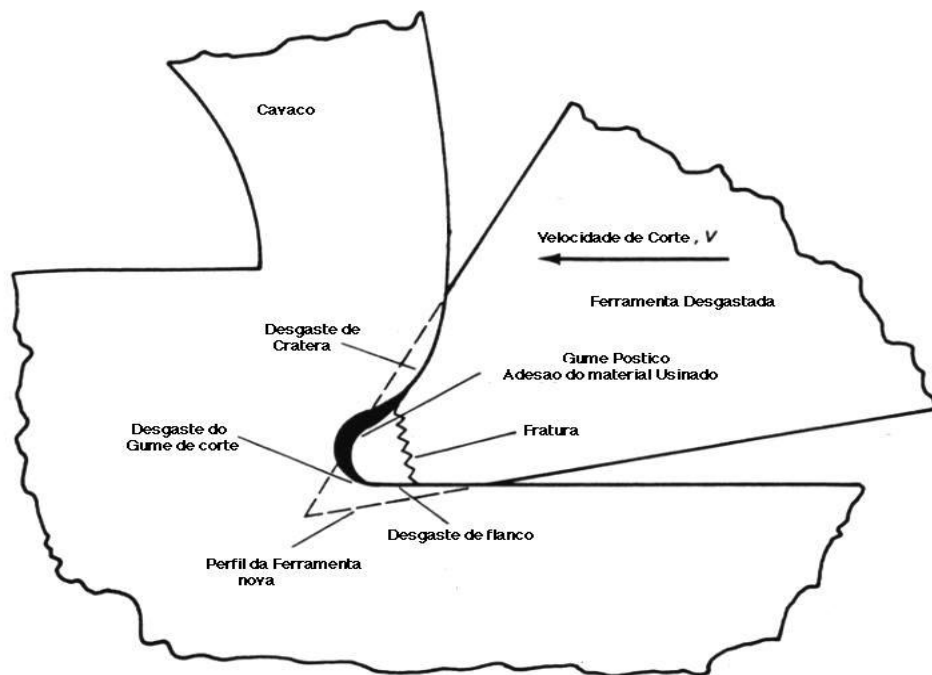


Figura 2.9 - Desgastes típicos na superfície de corte<sup>27</sup>.

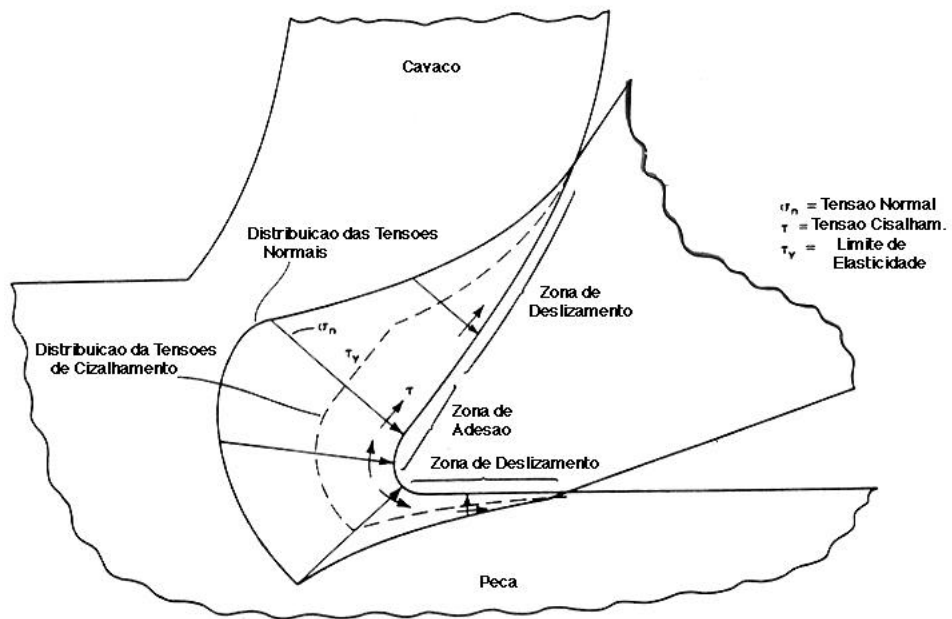


Figura 2.10 - Tensões na superfície de corte<sup>27</sup>.

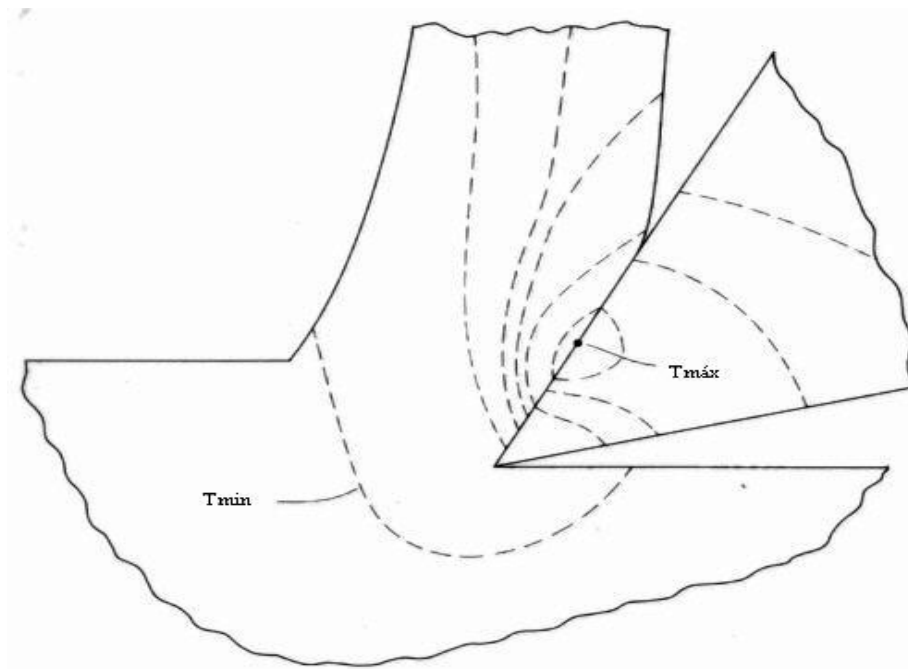


Figura 2.11 - Distribuição de temperatura em uma ferramenta de usinagem<sup>06</sup>.

Um meio de aumentar a produtividade na usinagem é aumentar a taxa volumétrica de remoção do cavaco que é uma função da área de corte da ferramenta com o material que está sendo usinado e da velocidade na qual a ferramenta se move através do material. Desta forma, a opção em geral escolhida é aumentar a velocidade de corte. Este ganho de produtividade deve ser balanceado pelo aumento do desgaste causado na ferramenta.

A magnitude da velocidade de corte e da velocidade de saída do cavado, juntamente com a tensão de cisalhamento associada nas interfaces, determinam o conteúdo de energia térmica liberada por unidade de área de contato. As altas taxas de deformações locais e o volume de material deformado liberam uma energia térmica adicional. Essa energia térmica liberada aumenta a temperatura da peça, do cavaco e da ferramenta.

Assim, o ganho de produtividade, através do aumento da velocidade de corte, em geral resulta em um aumento da taxa de deformação e liberação de energia térmica elevando a temperatura da região de desgaste que resulta em aumento do desgaste superficial .

A combinação dos efeitos de temperatura com o estado de tensões, a taxa de deformação e o deslocamento de material, fazem da zona de desgaste da ferramenta um complexo campo de solicitações na qual essas condições interagem acelerando os mecanismos de desgaste. Os mecanismos de desgaste raramente aparecem sozinhos e, em geral, diferentes mecanismos operam em conjunto. Desta forma para combater o desgaste é importante identificar o mecanismo particular predominante no processo. Dependendo dos mecanismos de desgaste diferentes tratamentos superficiais podem ser empregados para melhorar as propriedades tribológicas superficiais. Uma superfície de elevada dureza é efetiva em reduzir o desgaste abrasivo<sup>28</sup>. O desgaste adesivo ocorre como consequência da formação de junções com forte adesão. Nesse sentido, o uso de finas camadas superficiais aderentes e que reduzam a tendência de adesão entre as superfícies de contato é eficiente.

Para ferramentas de aços rápidos, os processos mais empregados são *Physical Vapor Deposition* (PVD)<sup>29-37</sup> e a Nitretação<sup>1-4,38-59</sup>. O surgimento mais recente do processo de PVD restringiu o maior desenvolvimento da nitretação em aços rápidos. Contudo, atualmente os dois processos não são mais vistos como concorrentes e sim como processos complementares, uma vez que nos últimos anos tem sido utilizado com sucesso o tratamento *duplex*<sup>60-70</sup>, que consiste do emprego do tratamento de nitretação seguido de uma deposição por PVD. A camada nitretada resulta em uma maior sustentação para o recobrimento utilizado, reduzindo as tensões na interface recobrimento e substrato.

### 2.3 – NITRETAÇÃO A PLASMA

O processo de nitretação foi desenvolvido na Alemanha durante o início da década de 1920, demonstrando ser um método de endurecimento superficial sem distorções para peças fabricadas em aço. Com os componentes adequadamente temperados e revenidos, foi possível produzir uma alta dureza superficial juntamente com um núcleo tenaz melhorando, desse modo, as características tribológicas e a resistência à fadiga. Atualmente o tratamento é utilizado também em outros metais e ligas como as de titânio<sup>71,72</sup> e alumínio<sup>73</sup>, por exemplo.

Para ligas ferrosas o processo é classificado como um tratamento termoquímico ferrítico, pois é realizado em temperaturas inferiores a 590°C, a temperatura eutetóide do sistema Fe-N<sup>74</sup>. Desta forma, não ocorre a formação de austenita, evitando-se as distorções resultantes do aumento de volume devido a mudanças de fases do substrato. Durante a nitretação, o nitrogênio é introduzido na região superficial do componente até uma profundidade que depende da difusão do nitrogênio no material e suas reações com os elementos de liga. A fonte de nitrogênio para o processo é obtida usando-se um meio gasoso, líquido ou plasma.

A nitretação gasosa é realizada desde 1921 a partir de uma atmosfera contendo amônia, usando-se temperaturas entre 500°C e 540°C. Parte da amônia se dissocia cataliticamente na superfície dos componentes e, no instante da dissociação, o nitrogênio apresenta-se na forma atômica e, assim, pode ser absorvido pela peça.

A nitretação em banho de sais líquidos é quase tão antiga quanto o método original de nitretação gasosa. Para iniciar o processo, uma mistura de sais, em geral cianeto de sódio e cianeto de potássio, é fundido. O banho é oxidado e o cianeto é convertido em cianato, que é o responsável pela produção de nitrogênio atômico que vai ser absorvido pelo componente. A nitretação em banho de sais, contudo, sofre fortes restrições devido a sua alta toxidez.

A nitretação a plasma é chamada, alternativamente, de nitretação iônica (*Ion nitriding*) ou nitretação por descarga incandescente (*Glow Discharge*). É realizada em uma atmosfera contendo nitrogênio a baixa pressão. O gás é ionizado e excitado através da aplicação de um campo elétrico adequado formando um estado plasmático consistindo de íons, elétrons e átomos neutros. Durante o processo, os íons positivos no plasma são acelerados em direção ao cátodo (peça) pelo campo elétrico. Os íons se chocam com a superfície com uma energia cinética muito elevada. A liberação dessa energia durante o choque proporciona o aquecimento do componente e, desse modo, não é necessário aquecimento externo.

### 2.3.1 - HISTÓRICO

A primeira dissociação física de moléculas de nitrogênio foi realizada por Rayleigh<sup>75</sup> em 1911. Ele mostrou que aplicando uma alta voltagem através do nitrogênio gasoso, uma descarga elétrica plasmática poderia ser sustentada. Comprovou-se que desse modo o nitrogênio é mais reativo pois átomos e íons de nitrogênio são formados. Esta é a base sobre a qual a tecnologia a plasma moderna foi iniciada.

Pouco tempo depois do trabalho de Rayleigh<sup>75</sup>, foram realizadas na Alemanha as primeiras nitretações em aços, utilizando amônia dissociada em temperaturas em torno de 540°C. As durezas superficiais produzidas foram significativamente maiores do que a dureza inicial do aço tratado. Outros estudos mostraram que a adição de elementos de liga formadores de nitretos como alumínio, cromo, molibdênio e titânio aumenta sensivelmente a dureza de aços nitretados. Este trabalho foi a base para a nitretação a gás na indústria.

Em 1920 a concepção do aquecimento gerado por uma descarga de íons foi descoberta na Alemanha<sup>76</sup>. Depois, Wehnelt postulou que várias aplicações industriais seriam possíveis através de uma descarga incandescente de baixa potência desenvolvida em uma descarga de alta densidade de corrente<sup>77</sup>. A idéia de Wehnelt era o transporte de massa de íons e elétrons em um plasma com uma descarga de alta potência e alta densidade de corrente.

A primeira patente de nitretação a plasma foi emitida nos Estados Unidos em 1931<sup>78</sup> mas foi na Alemanha que o processo foi inicialmente desenvolvido em escala industrial com base no trabalho de Bernhard Bergaus<sup>79</sup> e mais tarde nos Estados Unidos por Jones e Martin<sup>80</sup>. Antes da segunda guerra mundial Bernhard Berghaus tomou a idéia de Wehnelt e trabalhou nela intensamente em seu Instituto de Desenvolvimento e Pesquisa em Berlin. Entre outros eles nitretaram engrenagens de tanques e canos de canhões de vários metros de comprimento.

Após a Segunda Guerra Mundial a comprovação das vantagens e o reconhecimento da possibilidade de melhores propriedades metalúrgicas, proporcionou um ganho acentuado de popularidade ao processo em uma variedade de aplicações na Alemanha, Rússia, Japão e China. A tabela 2.2<sup>76</sup> apresenta uma estimativa do número de instalações no mundo em 1986. Dados mais recentes<sup>81</sup> indicam que no ano de 1991 o número de instalações industriais estava em torno de 1000 unidades. Embora a nitretação a plasma tenha mais de 35 anos de utilização industrial ela ainda é nova e atual. No passado foi discutido mais sobre os seus fundamentos científicos. Atualmente tem sido pesquisadas novas aplicações e diferentes estruturas e propriedades da camada nitretada.

Tabela 2.2 - Número de instalações de nitretação a plasma em 1986.<sup>76</sup>

China	400	USA	70
Europa e URSS	400	Canada	5
Japão	300	Outros	50
		Total Estimado	1225

### 2.3.2 - PRINCÍPIOS BÁSICOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA

O método de nitretação iônica é um processo termo-físico-químico incentivado não só pelo efeito de temperatura mas também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato. Os componentes a serem tratados são colocados na câmara de reação (fig. 2.12) onde uma atmosfera nitretante, em geral  $N_2-H_2$ , a baixa pressão 100 a 1000 Pa (1 a 10 mbar), é ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (350-1000 V) entre dois eletrodos imersos no reator. O componente a ser tratado fica acoplado ao cátodo e as paredes da câmara, em geral funcionam como ânodo. Desta forma por meio de uma descarga elétrica, é gerado e mantido o plasma, através do qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça com considerável energia cinética. O bombardeio iônico com uma densidade de corrente da ordem de 0,5 a 3 mA/cm<sup>2</sup> produz o aquecimento necessário no componente garantindo a difusão do nitrogênio<sup>80</sup>. A uniformidade de temperatura é alcançada através da condutividade térmica do componente, não sendo necessário aquecimento externo. O sistema de controle de potência mantém a temperatura de tratamento constante, em geral na faixa de 400 a 550°C.

Praticamente toda a queda de potencial ocorre dentro de poucos milímetros da superfície da peça e essa região aparece como uma franja luminosa. Uma importante propriedade do plasma é que ele é uniforme sobre toda a superfície da peça, independente da distância das paredes da câmara. A borda luminosa segue todo o contorno da peça e pelo ajuste da pressão do gás e parâmetros elétricos, pode penetrar em furos cegos, longos e estreitos. Como resultado um uniforme efeito de nitretação é assegurado. Os íons formados no plasma são complexos e embora não seja necessário conhecer a composição iônica para obter sucesso na nitretação, o conhecimento dos parâmetros que controlam as características do plasma como composição da mistura do gás, pressão e voltagem juntamente com densidade de corrente e temperatura do cátodo assegura a reprodutibilidade do tratamento. Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam, entre outros, dos seguintes eventos: pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio no substrato.

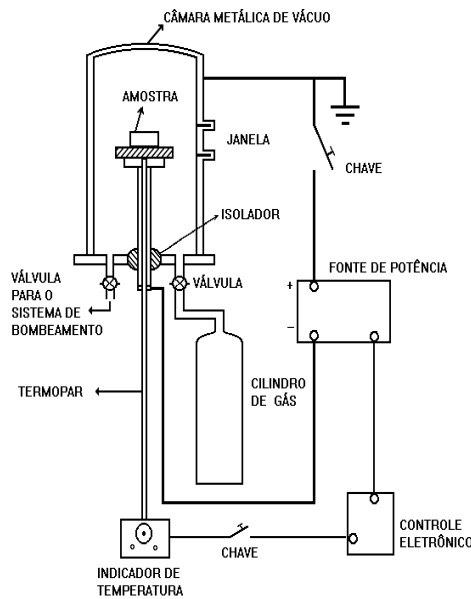


Figura 2.12 - Equipamento básico para nitretação a plasma<sup>82</sup>.

### 2.3.3 - MECANISMOS IÔNICOS DE DESCARGA INCANDESCENTE

Em uma descarga incandescente ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio. 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 a formação de novos espécimens, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas. O meio onde estas descargas ocorrem é denominado de plasma. Características mecânicas e tribológicas podem ser alteradas através de reações que ocorrem entre a superfície do metal e as espécies ativas do plasma. A nitretação iônica é um exemplo desse tipo de reação.

A descarga incandescente em um gás a baixa pressão é possível devido a presença de um campo elétrico suficientemente grande para produzir elétrons e íons livres no espaço entre os eletrodos. Quando um potencial elétrico é aplicado entre dois eletrodos em um tubo contendo gás em uma pressão na faixa de 100 a 1000 Pa, elétrons e íons são produzidos continuamente. A relação entre a voltagem e a corrente é mostrada na figura 2.13.

Com uma voltagem muito baixa, a descarga não é auto-sustentada. Para que a descarga incandescente tenha ignição, é necessário que a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos alcance um valor crítico  $V_b$  (*breakdown voltage*). Este valor depende do tipo e pureza do gás, da pressão na câmara de reação e sua geometria, do material e distância entre os eletrodos. O valor de  $V_b$  para uma descarga típica de nitretação é da ordem de 500 a 650



Volts a uma pressão de 150 Pa em  $N_2-H_2$ . A partir desse ponto a descarga torna-se auto-sustentada e suas propriedades são determinadas pelas cargas livres que são geradas por colisões no espaço entre os eletrodos. Esta região (BC) é chamada de descarga de *townsend*.

Com um aumento na corrente acima de C, a voltagem decresce e a descarga começa a se tornar visível. A descarga que ocorre em baixa voltagem, na região DE, é chamada de incandescente normal. A densidade de corrente é constante e a corrente aumenta a medida que uma maior área do cátodo é coberta. A descarga normal não é usada para nitretação pois possui baixa energia e cobre apenas parte da superfície do cátodo. Depois que a superfície do cátodo estiver completamente coberta com a descarga incandescente, o aumento de corrente resulta em um acréscimo na densidade de corrente e na voltagem. Essa é a região da descarga anômala (EF). A nitretação por plasma está associada com alta densidade de corrente desta região. Neste regime de operação a manutenção da descarga depende, basicamente, da relação entre o número de elétrons emitidos do cátodo pelo bombardeio de espécimens, e do número de íons produzidos por colisão de elétrons com as moléculas e átomos do gás. Assim, os elétrons quando de sua passagem pelo gás produzem íons positivos, os quais colidem com o substrato (cátodo) liberando um novo elétron e, deste modo, o processo torna-se contínuo. Acima de um valor crítico (F) um aumento na corrente causa o colapso da descarga com a abertura de arco que produz severos danos no componente tratado. Óxidos superficiais e contaminantes aumentam o risco de danos causados por arco e, portanto, os componentes devem ser limpos e desengraxados antes de tratados.

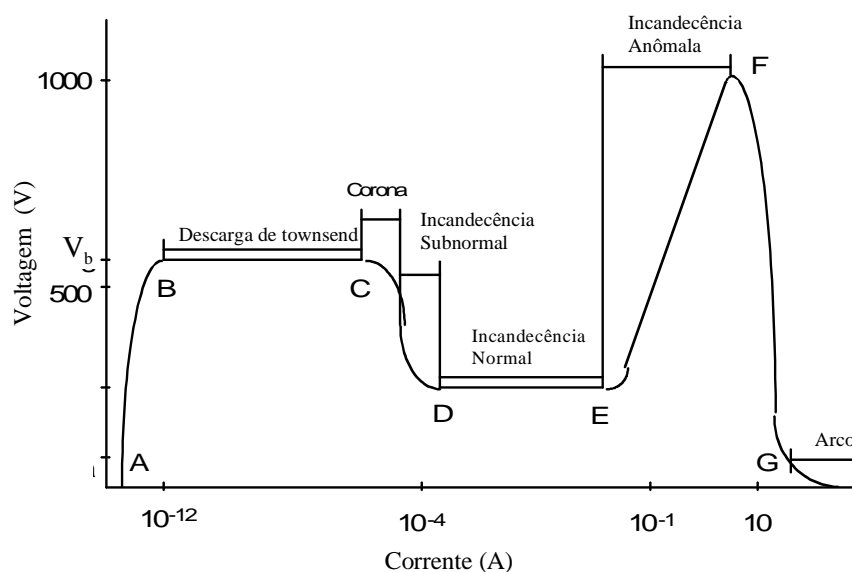


Figura 2.13 – Curva da tensão em função da corrente em uma descarga<sup>83</sup>.

### 2.3.4 - REGIÕES DA DESCARGA ELÉTRICA

A descarga tem um arranjo distinto de regiões entre o ânodo e o cátodo conforme indicado na figura 2.14. Estas regiões são englobadas por quatro zonas: a do cátodo, a da incandescência negativa, a da coluna positiva a do ânodo. As duas mais importantes para a nitretação iônica são a zona do cátodo e da incandescência negativa pois é onde ocorrem os fenômenos responsáveis pelo processo nitretante. O cátodo é a região onde ocorrem os principais fenômenos termo-físico-químicos do processo. Estes fenômenos tem um papel significativo na manutenção da descarga e no crescimento da camada nitretada sobre o substrato. Destacam-se a emissão de elétrons secundários, a dissipação de calor, a emissão de radiação eletromagnética, a pulverização da superfície, a deposição de nitretos e a adsorção e difusão do nitrogênio. Na região do cátodo existe uma sub zona chamada de espaço escuro que é caracterizada por um intenso campo elétrico no qual os elétrons e íons são acelerados. O comprimento de espaço escuro (distância entre o cátodo e a nuvem de íons) depende da natureza do gás e é inversamente proporcional a pressão. Nessa região ocorrem fenômenos importantes para a nitretação como ionização e excitação, troca de cargas e retropulverização.

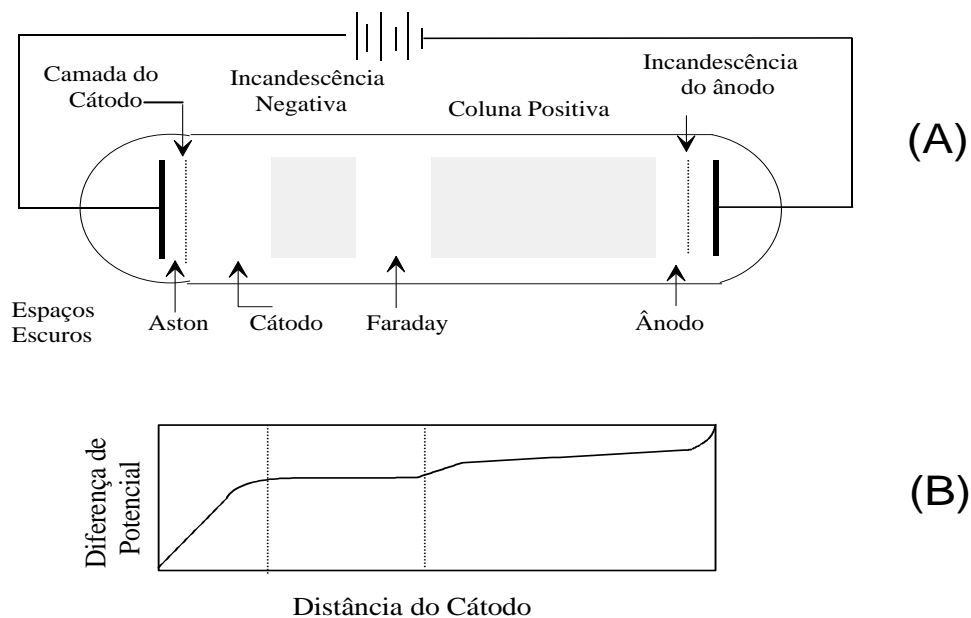


Figura 2.14 - (A) Regiões da descarga elétrica.

(B) Diferença de Potencial em relação a distância do Cátodo<sup>84</sup>.

O campo elétrico decresce linearmente desde o cátodo até a região da incandescência negativa. Esta região é a mais luminosa da descarga e decresce suavemente até a borda do espaço escuro de Faraday, onde fica difusa. A luminosidade é causada por elétrons energéticos, que alcançam o fim do espaço escuro do cátodo, onde atingem a máxima energia, e colidem elasticamente com os espécimens do gás causando a excitação e ionização. As taxas de ionização e excitação atingem o valor máximo e decrescem gradualmente até a margem do espaço escuro de Faraday. O decréscimo se deve a perda de energia dos elétrons que colidem. Alguns dos principais fenômenos para o processo nitretante, que ocorrem na região do cátodo e na região da incandescência negativa são descritos a seguir:

**Emissão de Elétrons Secundários:** A emissão de elétrons secundários é obtida pelo bombardeio de íons sobre as superfícies metálicas, enquanto que as colisões de fótons e átomos neutros (em estado excitado ou fundamental) contribuem em menor grau. 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.

**Ionização e Excitação:** Os elétrons secundários são acelerados devido a acentuada queda de tensão entre o cátodo e a incandescência negativa. Em sua trajetória em direção ao ânodo colidem com átomos e moléculas neutras do gás provocando ionizações e excitações. Alguns desses elétrons promoverão colisões ionizantes no espaço escuro enquanto outros na incandescência negativa. Os novos íons gerados serão acelerados em direção ao cátodo enquanto os novos elétrons se aceleram na direção da incandescência negativa onde promoverão novas colisões de ionização e excitação. A figura 2.15 ilustra o evento. Para cada íon que colide com o cátodo, novos elétrons secundários são emitidos e para cada elétron que deixa o substrato novos íons serão formados.

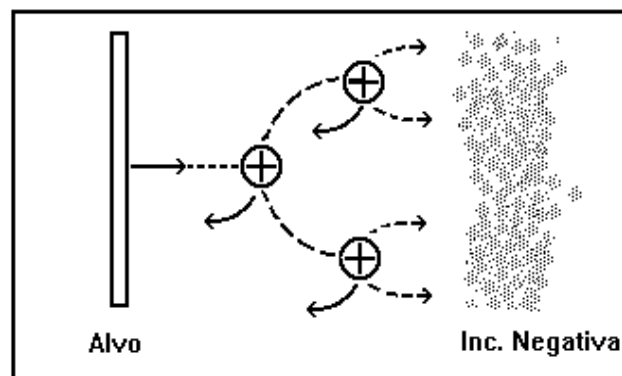
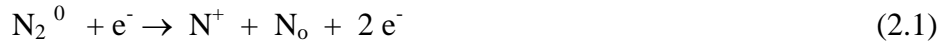


Figura 2.15 - Produção de íons no espaço escuro<sup>82</sup>.

A ionização pode ser causada por impacto de elétrons rápidos e térmicos com átomos neutros, moléculas neutras e metaestáveis do gás. Segundo Knewstubb<sup>85</sup>, os principais íons formados nesta zona, numa descarga N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> são:



Considerando-se as 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, além de reações molécula ionizada-molécula neutra na incandescência negativa com possíveis contribuições adicionais por impacto de elétrons e íons no espaço escuro do cátodo.

**Transferência de Cargas:** Um íon que chega na interface entre a incandescência negativa e o espaço escuro tem uma energia cinética desprezível quando comparado com a queda de tensão da região do espaço escuro. Na ausência de colisões, o íon se acelera através do espaço, perdendo energia potencial e colide com o substrato com uma energia equivalente a queda de tensão do espaço escuro. Contudo, normalmente os íons colidem dentro do espaço escuro, com ou sem troca de cargas. A figura 2.16 ilustra esse mecanismo.

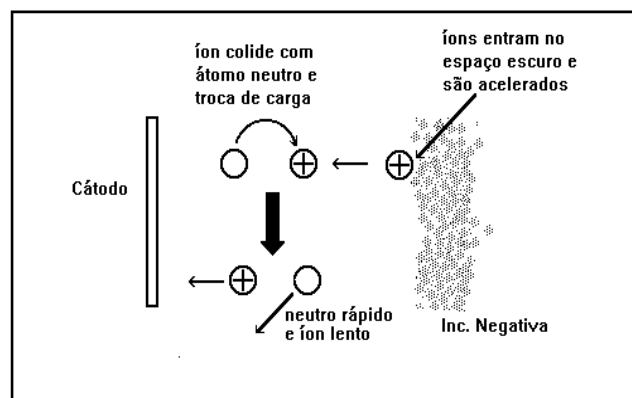


Figura 2.16 - Trocas de carga no espaço escuro<sup>82</sup>.

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 de acordo com as seguintes reações:



Onde  $\text{N}^+$  é um íon atômico de nitrogênio que colide com um átomo neutro de nitrogênio  $\text{N}^0$ , e forma um átomo neutro energético  $\text{N}^*$  e um íon lento  $\text{N}^+$ . O processo repete-se para uma reação íon-molécula neutra e para a reação molécula ionizada-molécula neutra. Os íons se 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, e ambos bombardeiam o substrato. Assim para a descarga auto-sustentar-se cada íon que é neutralizado no bombardeio deve ser substituído por outro, gerando uma colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso tal evento não ocorra, os íons da incandescência negativa serão neutralizados no cátodo e a descarga extingue-se.

**Dissipação do Calor:** 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 e parte é dissipada por radiação para as paredes e o meio de reação. O restante da energia é transferido para os íons refletidos e átomos arrancados.

**Emissão de Radiação Eletromagnética:** Como o estado excitado é um estado instável, a molécula excitada tende a retornar ao seu estado fundamental. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores resultando na emissão de luz (fótons de energia). O espectro abrange a luz visível e ultravioleta originando a característica luminescente da descarga.

### 2.3.5 - VANTAGENS

As vantagens resultantes da nitretação a plasma em relação aos processos de nitretação convencionais a gás e banho de sais são significativas, de natureza técnica e ambiental, acompanhadas por benefícios econômicos diretos e indiretos. As principais são:

Reduzido Tempo de Processo - O principal fator para a acelerada difusão do nitrogênio durante nitretação por plasma é a alta concentração de nitrogênio na superfície que resulta em um mecanismo de difusão transcristalina<sup>83</sup> desde o início do processo, em conjunto com a difusão intergranular do nitrogênio. Assim reduções em torno de 50% no tempo de processamento são possíveis em relação ao tratamento a gás.

Eliminação dos Problemas de Passivação - Ligas de alto cromo, incluindo aços inoxidáveis, são difíceis de nitretar devido ao inerente filme de óxidos superficiais, que atua como uma barreira para a difusão do nitrogênio. A remoção do filme de óxido em um plasma de hidrogênio antes da introdução do gás nitretante, permite obter-se resultados satisfatórios.

Controle da Camada Nitretada - Em contraste aos processos convencionais onde somente a espessura da camada nitretada pode ser variada, dentro de limites restritos, a nitretação a plasma oferece a possibilidade de efetuar alterações precisamente controláveis, que resultam em propriedades especiais da camada. Alterações de parâmetros como pressão, composição do gás e temperatura, por exemplo, tem uma influência nos fenômenos físicos fundamentais da nitretação. Assim, através da variação desses parâmetros, diferentes estruturas da camada nitretada são produzidas, adequadas para as diferentes condições de trabalho a que são submetidos os componentes mecânicos.

Tratamento em Temperaturas Inferiores a 500°C - Nos processos de nitretação a gás ou banho de sais em materiais ferrosos, as temperaturas usadas estão na faixa de 500°C - 580°C. Estas temperaturas são limitadas e mesmo assim nem todos os aços podem ser nitretados devido a diminuição de dureza do substrato. Temperaturas acima de 580°C não são empregadas devido a mudança estrutural que ocorre em 590°C, a temperatura eutetóide do sistema ferro-nitrogênio. Temperaturas abaixo de 500°C são desejáveis mas não são possíveis. A forte dependência entre o conteúdo de nitrogênio e a temperatura torna o tratamento de nitretação por processos convencionais, abaixo de 500°C, muito difícil. No entanto o processo a plasma não sofre essas restrições<sup>41</sup>. A criação e adsorção do nitrogênio é governada puramente por parâmetros elétricos como voltagem e corrente enquanto a temperatura da carga tem menor influência. Por essa razão, a nitretação pode ser efetuada em temperaturas tão baixas quanto 350°C. O principal fator que restringe o uso de temperaturas ainda menores é a redução do coeficiente de difusão do nitrogênio.

Menor Mudança Dimensional - Distorções são, em geral, a maior mudança dimensional que ocorre nas peças durante um tratamento termo-químico. Podem ser causadas por tensões que foram produzidas pelo tratamento ou por tensões internas criadas anteriormente. Portanto, a origem das tensões internas é de natureza mecânica, térmica ou estrutural. O conteúdo de deformação produzido pelo tratamento de nitretação depende desta forma, do nível de tensões internas e do campo de tensões do material em questão. O decréscimo da tensão de escoamento com o aumento da temperatura de tratamento sugere o uso de baixas temperaturas para minimizar as distorções, o que somente é possível no processo a plasma.

A segunda grande mudança dimensional que ocorre durante nitretação é o aumento do volume da camada que é causado pela adição de nitrogênio durante o tratamento. Na nitretação a plasma o aumento de volume é menor do que a que ocorre nos processos convencionais. A razão para isso é o efeito do *sputtering* que arranca átomos da superfície e tende a amenizar o natural crescimento no diâmetro da peça. O terceiro tipo de mudança dimensional é o aumento da rugosidade da superfície durante nitretação. Este efeito também é minimizado usando-se baixas temperaturas<sup>86</sup>.

Adicionalmente, existem numerosas vantagens inerentes ao processo como:

- Considerável redução no consumo de energia, uma vez que somente os componentes são aquecidos até a temperatura de tratamento.
- Redução no consumo de gás, uma vez que o processo ocorre a baixa pressão.
- Baixo custo de manutenção pois não há partes móveis dentro da câmara de reação.
- Nenhum problema ambiental e de efluentes pois não são utilizados gases tóxicos.
- Economia de tempo pelo fácil recobrimento mecânico de áreas que não são tratadas<sup>87</sup>.

### **2.3.6 - DESVANTAGENS**

- Alto capital inicial de investimento.
- Dificuldade para uniformidade de temperatura em peças de geometria complexa.
- Embora peças com geometrias similares possam ser tratadas em conjunto, este procedimento não é adequado para componentes com diferenças significativas em suas geometrias.

### 2.3.7 - APLICAÇÕES

Inúmeros componentes sujeitos ao desgaste e fadiga produzidos de aço liga e ferros fundidos como engrenagens, virabrequins, camisa de cilindros e pistões são excelentes candidatos para o processo de nitretação. Os materiais mais empregados para o tratamento são aços liga, aços nitralloy e aços ferramentas. Matrizes para trabalho a quente, que em geral falham por fadiga térmica e gripamento, além de fresas, brochas e dispositivos que também tem apresentado resultados ótimos. Aços sinterizados também tem sido nitretados pelo processo a plasma<sup>88,89</sup>. Uma área de rápido crescimento é a indústria de combustíveis, uma vez que componentes usados em sistemas de injeção necessitam de resistência à erosão contra o combustível e resistência à fadiga para os rápidos ciclos de pressão.

A nitretação também tem sido aplicada em metais e ligas não ferrosas como o titânio<sup>71,72</sup> e o alumínio<sup>73</sup>, por exemplo. O titânio é um metal leve e com excelentes propriedades mecânicas, com exceção da resistência ao desgaste que é inadequada. Desta forma a indústria automobilística e aeronáutica tem feito grandes investimentos no desenvolvimento da nitretação aplicada ao titânio. A nitretação tem permitido uma melhora da resistência ao desgaste e ampliado as possibilidades de utilização desse material.

**Aços Inoxidáveis:** O maior problema enfrentado na nitretação de aços inoxidáveis é a redução da resistência à corrosão devido ao empobrecimento de cromo livre na camada, pela formação de nitretos deste elemento. Recentemente, com o uso da nitretação a plasma em baixas temperaturas, tem sido possível uma significativa melhora da resistência ao desgaste com uma leve melhora da resistência a corrosão<sup>90,91</sup>.

**Indústria Automobilística:** Virabrequins de aço En19 similar ao aço SAE 4130, usados em motores diesel de caminhões são nitretados com sucesso. A pequena distorção e o adequado controle da camada de compostos torna possível um acabamento mínimo antes da montagem. Um grande volume de outros componentes automotivos tem sido processados como engrenagens e garfos de mudança de engrenagem bem como haste de válvulas de motores.

**Indústria de Engrenagens Pesadas:** Engrenagens pesando várias toneladas, com mais de 2 metros de diâmetro são regularmente processadas nos Estados Unidos pela General Electric Company e por fabricantes europeus de engrenagens<sup>92</sup>, por 36 horas a 530°C para aumentar



sua capacidade de carga, resistência ao desgaste e outras características tribológicas. Essas engrenagens manufaturadas de materiais como EN 19 e EN 40B (C 0.23, Cr 3.21, Mo 0.5) são usadas na condição de nitretadas a plasma em plantas de britagem de minério, trens de laminação, pontes rolantes e transmissões de turbinas. As pequenas distorções permitem o uso direto sem qualquer retífica ou operação de usinagem posterior ao tratamento, embora um tratamento de polimento freqüentemente seja desejado<sup>74</sup>.

**Indústria de Moldes e Matrizes:** Matrizes de forjamento produzidas de aço similar ao AISI H12 são nitretadas a plasma por 20 horas a 530°C para produzir uma camada de compostos com uma espessura em torno de 6 micrometros e uma zona de difusão livre de segregações com uma profundidade de 0,3 mm e dureza em torno de 1150 HV. Um cuidadoso acompanhamento do desempenho dessas matrizes demonstrou um aumento aproximado de 40% em suas vidas úteis em relação a matrizes nitretadas a gás. A vantagem de processar componentes abaixo de 500°C é importante para matrizes de extrusão feitas de aço similar ao AISI D2 as quais necessitam de uma alta dureza de núcleo para dar suporte a camada nitretada. A nitretação por processos convencionais não pode ser aplicada devido ao amolecimento do substrato, enquanto a nitretação a plasma aumenta a dureza superficial mantendo a dureza de núcleo inalterada<sup>92</sup>.

Distorções são o problema mais comum na produção de moldes de plástico e isso conduz ao emprego de aços pré endurecidos como o AISI P20. Contudo, esta seleção, embora normalmente adequada para a resistência de núcleo em torno de 920 MPa para as pressões empregadas, pode ser insatisfatória sob o ponto de vista tribológico. Durante o processamento de plástico e, em particular nas fibras de vidro para reforçar os materiais, esses moldes estão sujeitos a um considerável desgaste. Com o emprego de aços para moldes e matrizes nitretados a plasma uma adequada vida em serviço é obtida<sup>47</sup>.

**Parafusos e Cilindros:** Na Alemanha e Japão melhoras adicionais na resistência ao desgaste de fusos e cilindros foram reportadas como resultado da nitretação a plasma. Normalmente fusos e cilindros são tratados para produzir uma fina camada de compostos de 5 a 7 micrometros usando um plasma de nitrogênio livre de carbono. Esta camada de compostos que é reforçada por uma dura zona de difusão não deve ser removida por retífica, mas pode ser polida para um acabamento espelhado<sup>74</sup>.

### 2.3.8 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA CAMADA NITRETADA

Na nitretação a plasma, a introdução de nitrogênio atômico em substratos ferrosos ocorre principalmente devido ao 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 são acelerados para o cátodo, devido a presença da queda de tensão no espaço escuro e, desta forma, colidem e podem ser implantados. No outro, os íons moleculares dissociam-se na colisão com partículas do gás de descarga ou, através de colisões com a superfície, produzindo nitrogênio atômico que pode ser adsorvido e difundir-se no substrato. Como resultado da interação de uma partícula energética (íon ou átomo neutro) 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 (secundário) da superfície.
- O íon pode ficar implantado no substrato.
- O bombardeio pode dar início a uma série de colisões entre os átomos da rede cristalina do alvo, conduzindo a ejeção de um ou mais destes átomos (pulverização).
- O impacto do íon pode provocar colisões em cascata, causando um grande número de rearranjos estruturais na superfície do alvo (substrato).

Estas modificações resultam em alterações das camadas superficiais e, juntamente com o bombardeio, produzem uma instabilidade termodinâmica juntamente com alterações químicas na região superficial. Um resumo qualitativo pode ser visto na figura 2.17 onde estão apresentados as colisões e seus produtos.

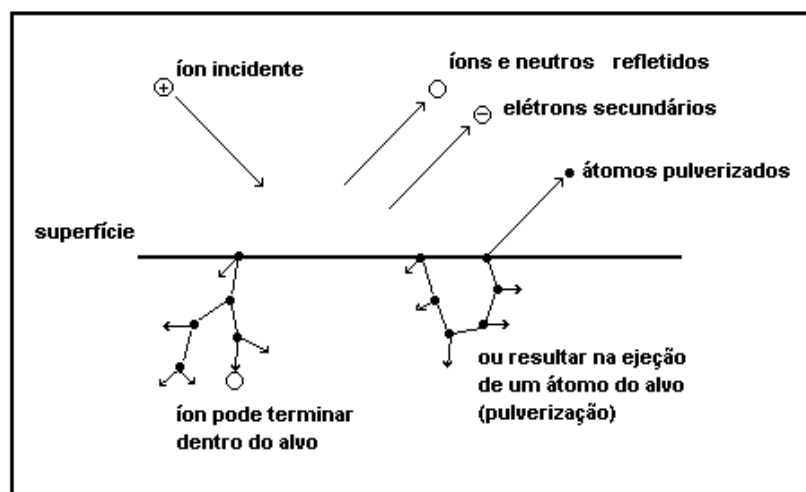


Figura 2.17 - Interação do íon com uma superfície<sup>82</sup>.

Durante o bombardeio, o equilíbrio termodinâmico e químico não ocorre, pois a rede é alterada continuamente (desintegrada na pulverização e integrada na retopulverização). A corrente de partículas energéticas no substrato é responsável pela interação física entre a nuvem de íons da incandescência negativa com a superfície do metal e pelos efeitos causados na rede cristalina e na composição química superficial. Esses efeitos conjugados com a alta mobilidade da rede cristalina, influenciarão na dinâmica do processo nitretante. Os principais mecanismos afetados são: a pulverização, a composição química, a adsorção e difusão<sup>75</sup>.

Pulverização (*sputtering*): A pulverização catódica se dá por transferência de momento entre a partícula incidente e os átomos superficiais, seguida de colisões sucessivas no interior do sólido próximo a superfície. A figura 2.18 ilustra o fenômeno. Observa-se que o momento é transferido na direção dos átomos que estão em contato direto, resultando na ejeção destes ao longo dessas direções. A série de colisões no substrato (íon-átomo, átomo neutro-átomo) é conhecida como colisão em cascata. Estas colisões provocam a ejeção de átomos em estado excitado, neutro 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<sup>80</sup>.

Os materiais empregados na produção de componentes são agregados policristalinos, com uma distribuição randômica dos cristais individuais (grãos), os quais são diferentemente orientados. Isto provoca uma randomização de trajetórias de ejeção e uma pulverização com diferentes taxas dos elementos constituintes do substrato. Os átomos ejetados originam-se, predominantemente, do topo da camada superficial<sup>82</sup>.

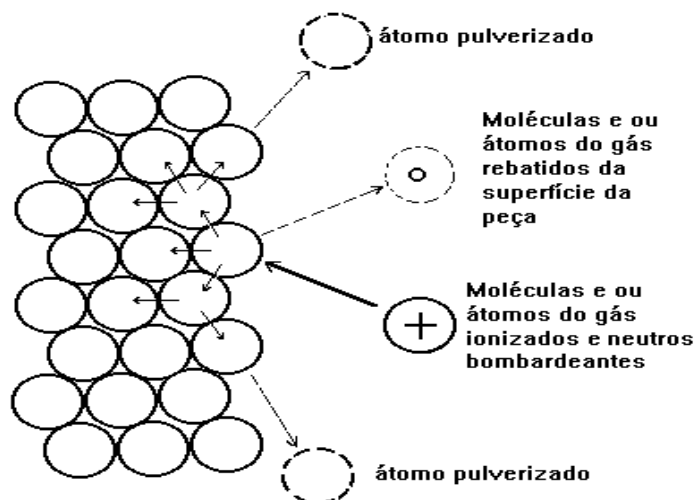


Figura 2.18 - Processos de Colisão na Pulverização<sup>82</sup>.

Retropulverização (condensação): Os átomos ejetados do substrato em estados excitados, neutros e ionizados são lançados para a zona do cátodo. Nesta região, eles podem migrar para outras partes do sistema, reagir com o nitrogênio e formar nitretos, os quais podem depositar-se na superfície do substrato por um processo denominado retropulverização<sup>82</sup>.

Em levantamentos quantitativos observou-se que os átomos pulverizados e os nitretos concentram-se na região do cátodo. Relacionando esta concentração em função da distância do cátodo, observa-se um decaimento exponencial da concentração 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 dos nitretos retorne ao substrato pelo fenômeno de retropulverização. Os nitretos depositados na superfície são adsorvidos e responsáveis pelo crescimento da camada de nitretos<sup>93</sup>.

Quanto maior for a queda de tensão no espaço escuro maior será a aceleração dos íons e o aumento da taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários. Desse modo aumenta-se a probabilidade de reações químicas formadoras de nitretos e a retropulverização. Portanto a taxa de formação da camada de nitretos no substrato depende do montante de pulverização que, por sua vez, é dependente da corrente de partículas e da tensão da descarga.

Muitos estudos tem sido realizados com o objetivo de elucidar os mecanismos de formação e cinética de crescimento da camada nitretada no tratamento por plasma. O modelo mais aceito é o proposto por Kolbel e ratificado por Edenhofer<sup>83</sup> que está apresentado na figura 2.19. Os átomos de Fe pulverizados da superfície se combinam com o nitrogênio ativo do plasma ( $N$ ,  $N_2^*$ ,  $N_2^+$ ) formando FeN. Os nitretos formados são retroespalhados, devido as colisões do material pulverizado com as partículas do gás e se condensam na superfície do cátodo. Esses nitretos são instáveis na temperatura em que se encontra o cátodo (350 - 600°C) e se decompõe em nitretos com menor teor de nitrogênio ( $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ ). Parte do nitrogênio que é liberado neste processo irá se difundir na estrutura do material e parte volta novamente ao plasma. Portanto, o crescimento da camada superficial de nitretos depende da capacidade da rede cristalina adsorver o nitrogênio, e da retropulverização dos nitretos formados na região do cátodo, que acumulam-se durante o tempo de tratamento. Estes nitretos se difundem pela interface entre a camada e o substrato base, onde se fixam aumentando a concentração de átomos desse elemento. O montante de nitrogênio neste local aumentará se a superfície for continuamente reabastecida de moléculas e átomos ionizados e com os nitretos depositados.

Durante o bombardeamento, os átomos do topo da superfície são continuamente removidos deixando vazios interatômicos. Aliado a este fato, um grande número de lacunas e interstícios migram do substrato para a superfície. Assim, a região superficial encontra-se em um estado de alta mobilidade química e vibracional.

Uma vez que muitas das partículas pulverizadas vem do topo da camada, o processo de pulverização sozinho não altera significativamente a composição das camadas mais profundas, mas uma vez que tenha gerado uma alteração na composição da camada de topo, o processo difusivo influirá na composição das camadas inferiores. Nestas circunstâncias, considerando-se os mecanismos da nitretação (pulverização, reação química, adsorção e difusão) percebe-se como o nitrogênio penetra no substrato durante a descarga. Após o início do processo, a fase rica em nitrogênio ( $\text{FeN}_x$ ) reduz-se na superfície e o nitrogênio atômico penetra preferencialmente pelos contornos de grãos do material. Desse modo, o nitreto de ferro depositado pela retropulverização, é adsorvido pela superfície ao decompor-se e aumenta a concentração de nitrogênio, produzindo um gradiente de concentração de nitrogênio na interface (camada alterada-substrato base), o qual promoverá um fluxo difusivo de átomos desta região para camadas inferiores.

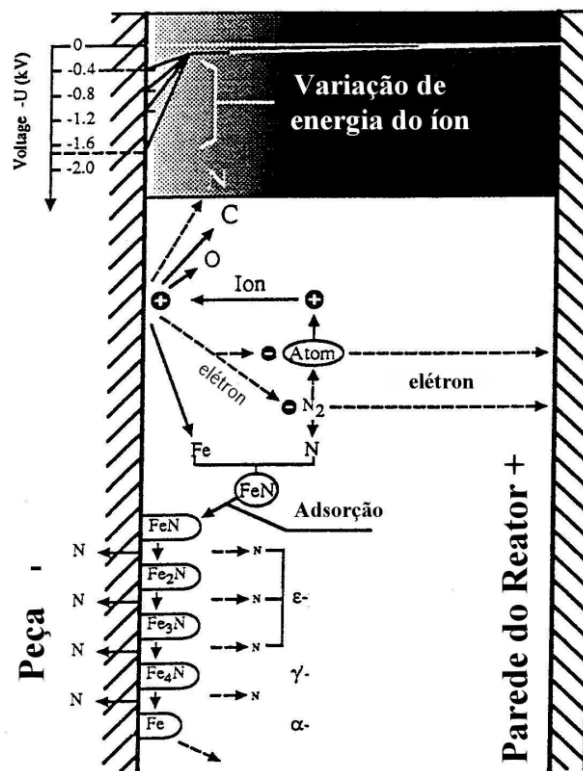


Figura 2.19 - Reações físico químicas na superfície do substrato a ser nitretado<sup>83</sup>.

Efeito do hidrogênio: Admite-se que para uma superfície absorver um elemento químico é necessário que esta esteja limpa. O hidrogênio tem uma função redutora funcionando como agente de limpeza superficial, removendo os óxidos. O argônio, embora apresente uma ação física mais forte, não é tão eficiente na remoção de óxidos e impurezas, ocorrendo uma redução de pulverização e adsorção de nitrogênio. Em alguns casos, entretanto, uma mistura de argônio e hidrogênio pode ser utilizada havendo uma conjugação da ação de ambos<sup>82</sup>.

Em teoria, o hidrogênio do plasma não deveria ser prejudicial para a ductilidade de materiais ferrosos porque o processo a plasma ocorre em baixas pressões. Assim que o plasma é desligado e o período de resfriamento inicia, os átomos de hidrogênio da superfície do material irão rapidamente se difundir de volta para a atmosfera do reator. Testes de torção demonstraram não haver perda de tenacidade em amostras tratadas com hidrogênio<sup>94,95</sup>.

Existem controvérsias quanto ao efeito do H<sub>2</sub> na nitretação. Uma proposição<sup>96</sup> é que o hidrogênio simplesmente reduz óxidos sem participar no processo de nitretação. Esta teoria está baseada no fato de que a nitretação pode ser efetuada em descarga nitrogênio-argônio, mas não é consistente com o fato de que a eficiência da nitretação aumenta com a presença do hidrogênio. Estudos realizados por Digiácomo<sup>97</sup> mostram que o hidrogênio exerce um papel fundamental na ionização do nitrogênio, aumentando a concentração de átomos que atingem a peça melhorando, desta forma, a eficiência do processo. O estudo mostra que mesmo pequenas percentagens de H<sub>2</sub> melhoram significativamente a dissociação de N<sub>2</sub>.

Em 1984, Petijean et al<sup>98</sup> propuseram que as espécies preponderantes na nitretação por plasma são os radicais NH. Estes radicais participariam da nitretação por serem pouco estáveis aumentando a taxa de nitretação. A adição de 5-10% de hidrogênio no plasma de nitrogênio causa um aumento na corrente da descarga, na temperatura do cátodo e nas espécies excitadas NH\* e Fe\*. Este aumento de rendimento ocorreria porque o hidrogênio além de aumentar a dissociação do nitrogênio, permitiria o aparecimento de radicais NH, que reagem facilmente com a superfície metálica. Contudo, Ricard et al<sup>99</sup> obtiveram resultados diferentes indicando que os radicais NH são espécies menos ativas do que os átomos de nitrogênio.

Em 1989, Szasz<sup>100</sup> e colaboradores propuseram um modelo que envolve 3 estágios:

- 1) Fixação superficial do nitrogênio - Em uma descarga contendo somente nitrogênio a energia necessária para remover um átomo do metal é muito elevada. Assim pequenas quantidades de hidrogênio causariam uma diminuição no valor desta energia.

Em uma análise criteriosa, verifica-se que a energia necessária para remover um átomo do metal é fixa e o mais provável é que a adição do hidrogênio aumente a energia do plasma.

2) Absorção e criação do par vacância-nitrogênio: A presença de hidrogênio causa a formação de grandes quantidades de vacâncias na superfície produzindo pares hidrogênio-vacâncias. Os átomos de nitrogênio trocam de posição com o hidrogênio formando pares nitrogênio-vacâncias, liberando hidrogênio para a formação de novos pares.

3) Difusão dos pares nitrogênio-vacância: A formação de pares vazios-nitrogênio diminui a barreira de potencial para a migração do nitrogênio, acelerando sua difusão.

Estes resultados foram confirmados por Figueiredo<sup>101</sup> que durante estudo da cinética de formação da camada nitretada, observou que a difusão do nitrogênio é bem menor em atmosferas com N<sub>2</sub> puro do que em misturas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

### 2.3.9 - ESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA

Quando um aço é nitretado duas zonas podem se desenvolver na superfície do componente, a camada de compostos e a zona de difusão<sup>102,103</sup>. A camada de compostos, a mais externa, é constituída principalmente por nitretos de ferro,  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>(C-N)<sub>2</sub> e  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N. Abaixo da camada de compostos existe a chamada zona de difusão onde o nitrogênio é incorporado dentro da rede do ferro como átomos intersticiais ou como nitretos de liga finamente precipitados. A espessura da zona de difusão depende da temperatura, tempo de tratamento e do conteúdo de elementos de liga do aço.

#### Camada de Compostos

Quando nitrogênio e hidrogênio são usados no processo, a camada de compostos se desenvolve de acordo com o sistema Fe-N apresentado na figura 2.20. O nitrogênio possui baixa solubilidade no ferro- $\alpha$  com um valor máximo de 0,1% na temperatura de 590°C. Os parâmetros de rede são praticamente idênticos ao ferro- $\alpha$  com o nitrogênio localizado nos interstícios da rede CCC (cúbica de corpo centrado). A fase  $\gamma$ , austenita com nitrogênio, é estável em temperaturas superiores a 590°C e apresenta uma estrutura similar a fase CFC (cúbica de face centrada) da austenita do sistema Fe-C. Os átomos de nitrogênio se distribuem aleatoriamente nos interstícios<sup>104</sup> e a concentração máxima de 2,8% em peso ocorre a 650°C.

Quando o nitrogênio excede a máxima solubilidade no ferro  $\alpha$ , começa a formar a fase Fe<sub>4</sub>N -  $\gamma'$ , com nitrogênio numa faixa estequiométrica entre 5,7 e 6,1% em peso. A fase  $\gamma'$  possui uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC), com os átomos de nitrogênio

distribuídos de maneira ordenada nos interstícios (fig. 2.21A). Quando a concentração de nitrogênio atingir 6% os nitretos  $\gamma'$  começam a se transformar em  $\varepsilon$  -  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$  com uma estrutura hexagonal compacta (HC) conforme a figura 2.21B. Para concentrações na faixa de 11,0 até 11,35% em peso e temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$  a fase  $\xi$  -  $\text{Fe}_2\text{N}$  é formada.

A fase  $\alpha''$ -  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  pode ser considerada como uma fase intermediária similar ao nitreto de ferro  $\text{Fe}_4\text{N}$  na qual foi retirado o nitrogênio em posições alternadas<sup>105-108</sup>.

Se hidrocarbonetos são adicionados, a camada de compostos se desenvolve de acordo com o sistema ternário Fe-N-C<sup>102</sup> (fig.2.22). A presença de carbono na atmosfera de nitretação promove a formação e desenvolvimento da fase  $\varepsilon$ <sup>109-113</sup>. A formação da fase  $\varepsilon$  em uma atmosfera contendo carbono se deve ao decréscimo na área  $\gamma'$  no diagrama Fe-C-N, uma vez que  $\varepsilon$  dissolve um conteúdo de carbono significativamente maior do que  $\gamma'$ <sup>54,55</sup>. O carbono está sempre presente em aços e, dessa forma, durante a nitretação ocorre a precipitação de carbonitretos conforme o diagrama ternário Fe-C-N. As fases presentes são similares aquelas do sistema Fe-N. Por exemplo o carbonitreto  $\text{Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$  é isomorfo ao nitreto  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ <sup>114</sup>.

### Zona de Difusão

Durante a nitretação, átomos de nitrogênio se difundem através da camada de compostos para o interior do componente formando a zona de difusão. Os átomos de nitrogênio se dissolvem na rede da matriz como soluto ou se combinam com os elementos de liga para precipitar nitretos. Isso ocorre quando a solubilidade do nitrogênio na camada e o conteúdo de elementos de liga excede um valor de equilíbrio.

O nitrogênio em solução sólida não é capaz de gerar o endurecimento induzido pela nitretação e, desta forma, o mecanismo básico de endurecimento é a precipitação de nitretos de liga na camada nitretada. Desse modo o desenvolvimento da camada envolve a difusão de átomos de nitrogênio e a precipitação de nitretos de liga. Esses dois aspectos afetam o perfil de dureza da camada. Se elementos como Ti e V, fortes formadores de nitretos estão presentes no aço, uma camada muito dura com uma interface abrupta será produzida devido a rápida formação de nitretos na frente de nitretação. Nessa situação a máxima dureza superficial é produzida no início do processo e a profundidade da dureza é quase a mesma da profundidade de difusão do nitrogênio. O processo é controlado por difusão. Se somente elementos fracos formadores de nitretos como o Mo por exemplo, estão presentes no aço, uma interface difusa é esperada e o efeito do endurecimento é relativamente pequeno. Nesse caso a precipitação de



nitretos não irá ocorrer até que uma grande saturação seja alcançada e a resposta da nitretação é dominada pela taxa de precipitação<sup>115</sup>.

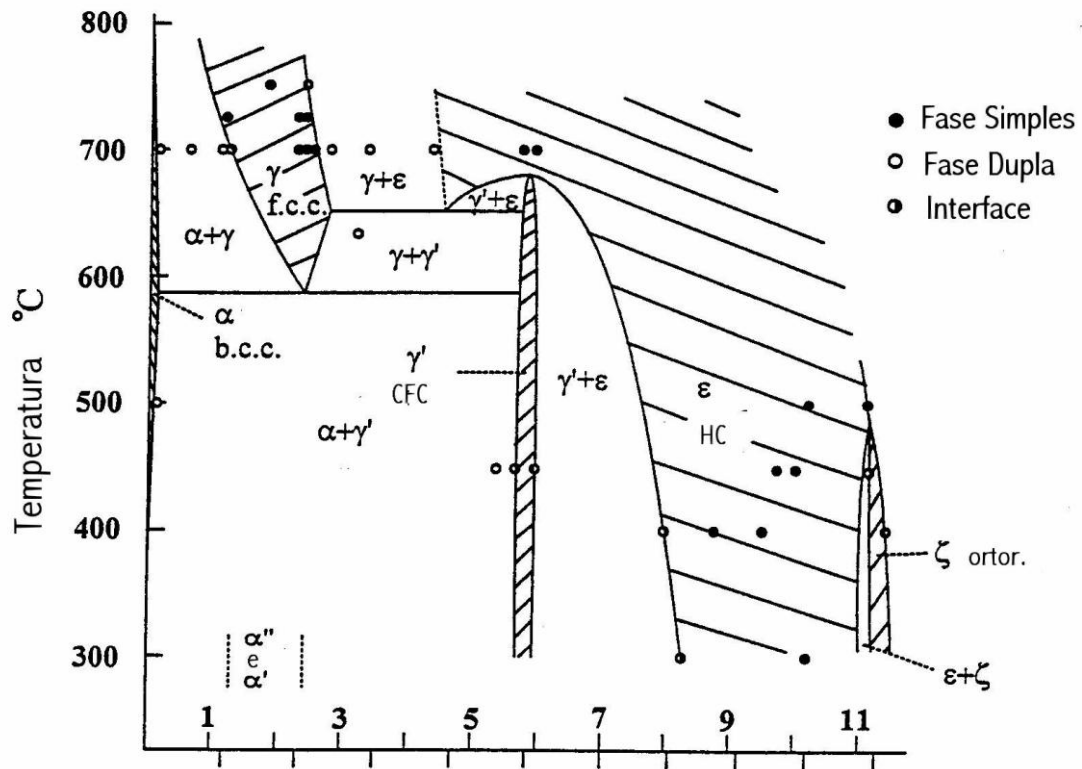


Figura 2.20 - Diagrama de Fases Ferro-Nitrogênio<sup>104</sup>.  
% em peso.

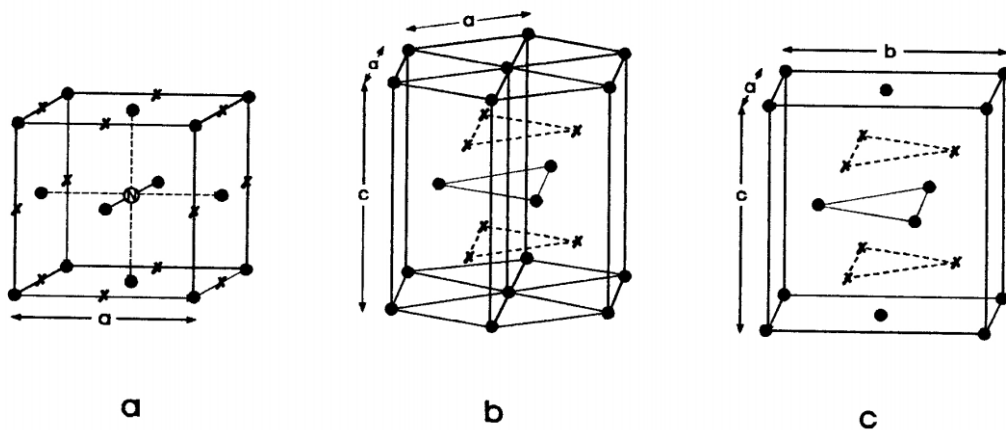


Figura 2.21 - Estrutura Cristalográfica das fases (a)  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$  (b)  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (c)  $\xi$  -  $\text{Fe}_2\text{N}$ <sup>116</sup>.

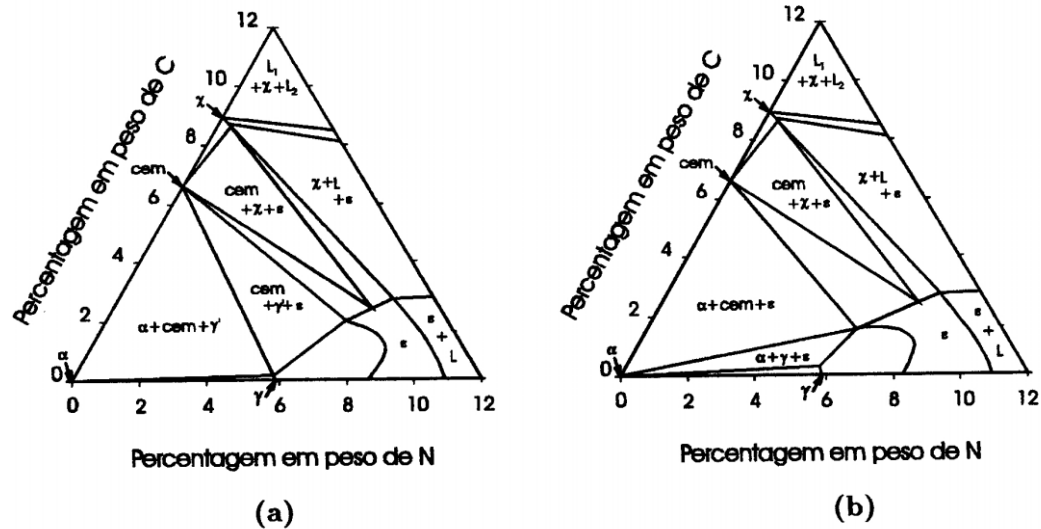


Figura 2.22 - Secções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-N-C (a) 500°C (b) 550°C<sup>117</sup>.

### 2.3.10 - TAXA DE NITRETAÇÃO

O modelo mais usado para nitretação é o modelo de oxidação interna proposto por Meijering<sup>118</sup> em comparação à oxidação interna das ligas. A nitretação é considerada como nitretação interna semelhante a oxidação interna, assumindo-se o seguinte:

- A difusão dos elementos de liga substitucionais pode ser negligenciada. Assim a taxa de nitretação é controlada pela difusão do nitrogênio somente.
- Todos os elementos de liga na interface núcleo-camada reagem com o nitrogênio antes da frente de nitretação se mover. Assim um perfil de dureza com interface abrupta é produzido.
- O produto da solubilidade  $K_s$  (concentração de nitrogênio)  $X$  (concentração de elementos de liga) para precipitação de nitretos de liga é desprezível.
- A concentração de nitrogênio na ferrita é constante durante a nitretação.

Baseado nestas considerações a seguinte expressão é obtida:

$$D^2 = 2[N]d t/r[M] \quad \text{onde,}$$

$D$  = profundidade da camada nitretada

$N$  = Concentração de nitrogênio na superfície

$r$  = Taxa de nitrogênio para o metal na fase nitretada

$d$  = Taxa de difusão do nitrogênio na ferrita

$t$  = tempo de nitretação

$M$  = Concentração original de elementos de liga em %

Esta equação é aplicável para aços de alta liga ou aços com elementos fortes formadores de nitretos uma vez que somente nessa situação a resposta da nitretação é determinada por difusão<sup>119</sup> e a profundidade de endurecimento é similar a profundidade de difusão do nitrogênio. Para aços baixa liga e aços com elementos fracos formadores de nitretos, a precipitação ocorre dentro da zona de difusão atrás da frente de nitretação. Por essa razão a profundidade de endurecimento é menor do que a profundidade de difusão do nitrogênio, uma vez que o principal mecanismo de endurecimento é causado pela precipitação de nitretos.

A equação indica que a taxa de nitretação é determinada pela temperatura de tratamento, concentração de nitrogênio na superfície e conteúdo de elementos de liga. A profundidade da camada nitretada aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que elevadas temperaturas aumentam a taxa de difusão do nitrogênio no ferro- $\alpha$ . Quando o potencial de nitretação está abaixo de um valor limite (*threshold*), a profundidade da camada aumenta com o potencial de nitretação. Contudo se a camada de compostos é formada na superfície, a taxa de nitretação é controlada pela concentração de nitrogênio na superfície do ferro- $\alpha$  em equilíbrio com a fase de nitretos. Dessa forma, após o limite (*threshold*), aumentos adicionais no potencial de nitretação não aumentarão a taxa de nitretação, uma vez que a concentração de nitrogênio na interface  $\alpha$  em equilíbrio com a fase de nitretos formada na superfície permanece constante<sup>120</sup>.

### 2.3.11 - NITRETAÇÃO DE AÇOS RÁPIDOS

Os aços rápidos contêm Cr, Mo, W e V, elementos formadores de nitretos e, desta forma, a nitretação produz uma camada de elevada dureza, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção, com um mínimo de distorção. Essas propriedades aumentam a vida da ferramenta de dois modos. A alta dureza proporciona menor perda de material por ação abrasiva do cavaco e o menor coeficiente de atrito diminui o calor gerado evitando a adesão e a soldagem do cavaco na superfície de saída da ferramenta. Maiores velocidades de corte, considerável aumento na vida da ferramenta e redução de custos são alcançados dessa forma.

Segundo Ozbaysal et al<sup>39</sup> o carbono presente no aço exerce grande influência durante a nitretação. O carbono ao formar carbonetos com os elementos de liga, torna esses elementos indisponíveis para o nitrogênio e, desta forma, retarda as reações de formação de nitretos. De acordo com Ozbaysal<sup>39</sup> alguns carbonetos como o carboneto de cromo se transformam em nitretos de cromo durante a nitretação enquanto outros, mais estáveis, como o carboneto de tungstênio, não são convertidos em nitretos. Por este motivo o efeito da pressão parcial de nitrogênio é maior para aços de alta liga com menor influência em aços baixa liga.

Os procedimentos de nitretação são similares àqueles usados para aços baixa liga com exceção do tempo que é menor. O ciclo de nitretação para aços rápidos é de curta duração e dificilmente excede 1 hora. A temperatura de tratamento em geral é inferior a temperatura de revenido do material ( $\cong 550^{\circ}\text{C}$ ) e desta forma não ocorre redução de dureza do substrato. A elevada dureza do substrato, em torno de 850 HV apresenta uma boa sustentação para a camada nitretada, e desta forma, não são necessárias camadas espessas.

O conceito de nitretabilidade inclui a habilidade do aço absorver nitrogênio e o aumento de dureza alcançado. Assim a velocidade de nitretação da liga depende dos seguintes fatores:

- Grau de interação entre o elemento de liga e o nitrogênio;
- Facilidade de nucleação e crescimento do precipitado;
- Concentração do elemento de liga;
- Teor de nitrogênio e pressão do gás de tratamento;
- Temperatura de nitretação;
- Tratamento térmicos de têmpera e revenido também influenciam na formação da camada nitretada pois modificam a microestrutura do material<sup>121</sup>.

A dureza da camada nitretada e o perfil de microdureza também dependem do tipo de interação entre o elemento de liga presente e o nitrogênio. Elementos de liga com forte afinidade com o nitrogênio como o vanádio por exemplo, apresentam o perfil de microdureza com uma variação muito abrupta entre a região nitretada e o núcleo não nitretado (fig. 2.23A) Se a afinidade for fraca, a nucleação dos precipitados é mais difícil e só ocorrerá quando a região estiver supersaturada de nitrogênio, resultando em uma interface difusa (fig. 2.23B).

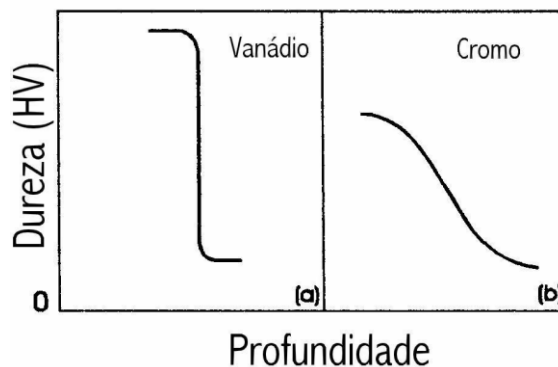


Figura 2.23 - Perfil de microdureza para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio

(a) Forte interação (b) Média interação<sup>119</sup>.

O aumento da temperatura causa um aumento da difusividade tornando a interface mais difusa (menos definida). Com o aumento do teor de nitrogênio no gás de tratamento e o aumento da concentração do elemento de liga, a interface torna-se mais definida (abrupta). O aumento do conteúdo de elementos de liga formadores de nitretos proporciona uma maior dureza embora tenda a diminuir a penetração do nitrogênio. O aumento de dureza se deve a maior quantidade de nitretos formados enquanto a diminuição da penetração é devido ao fato dos nitretos e carbonitretos se formarem preferencialmente nos contornos de grãos onde a taxa de difusão é mais elevada, representando uma barreira adicional à difusão.

Os elementos de liga influenciam na formação dos nitretos de ferro, presentes na camada de compostos. Com exceção do Si e C a maioria dos elementos diminuem o coeficiente de atividade do nitrogênio no ferro. Como consequência tem-se uma diminuição da quantidade de precipitados de nitretos de ferro. Além disso, os elementos de liga influenciam na velocidade de precipitação, no tamanho e na distribuição dos nitretos de ferro precipitados.

A tenacidade em ferramentas é um fator de fundamental importância. Alguns autores<sup>01,04,43</sup> apresentam que o principal problema com a nitretação de aços rápidos se deve à tendência da camada nitretada em lascas e ser arrancada do substrato durante solicitação. Neste sentido o processo de nitretação por plasma se mostra vantajoso pela possibilidade de maior controle do processo. Edenhofer<sup>102</sup> reporta que as propriedades mecânicas da camada de compostos são consideravelmente melhores se consistirem somente de uma fase  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ . Em camadas de compostos polifásicas, contendo uma mistura heterogênea das fases  $\epsilon$  (hexagonal) e  $\gamma'$  (cúbica) existem elevadas tensões inerentes na região de transição entre as diferentes redes cristalinas, que podem originar micro trincas mesmo quando baixas tensões externas são aplicadas. Especificamente para aços rápidos, é sugerido<sup>01,43,54</sup> a completa supressão da camada de compostos e a formação de uma fina zona de difusão, como forma de melhorar a tenacidade da camada. Com esse propósito o emprego de um tempo de tratamento curto ou um gás de tratamento com baixa concentração de nitrogênio se fazem necessários.

Conforme o diagrama de energia livre para formação de nitretos apresentado na figura 2.24, os nitretos de ferro presentes na camada de compostos exigem uma energia significativamente maior para a precipitação, quando comparado com os elementos de liga como vanádio, por exemplo. Desta forma, para a nucleação de nitretos de ferro, é necessário que ocorra uma elevada saturação de nitrogênio que dificilmente seria alcançada com uso de um gás de tratamento com teor, de 5% de  $N_2$ . Desse modo uma nitretação seletiva é obtida e somente os nitretos de liga que formam a zona de difusão são produzidos. A zona de difusão é

suficiente para produzir a elevada dureza pois são os nitretos de liga finamente precipitados que distorcem o reticulado da matriz, resultando na elevada dureza obtida nesses aços.

Estudos tem sido efetuados mostrando que a nitretação pode produzir considerável melhora na vida de ferramentas de aços rápidos. Smith<sup>01</sup> reporta que a nitretação a plasma pode aumentar significativamente a performance de machos empregados para trabalhar em aços de baixa dureza, resultando numa redução de torque de 40%. Bejar<sup>02</sup> publicou resultados de um estudo da influência da nitretação a plasma na vida de ferramentas de corte do aço AISI M2 mostrando que o tratamento pode aumentar significativamente a vida de ferramentas operando em corte contínuo e intermitente. Em trabalho anterior<sup>03</sup>, conseguiu-se um aumento de 80% na vida de fresas nitretadas, enquanto Edenhofer<sup>04</sup> apresenta resultados indicando a melhora da resistência ao desgaste de aços rápidos especialmente em fresas. Estes e outros trabalhos foram efetuados mostrando as vantagens da nitretação a plasma em aços rápidos. Contudo o processo ainda não foi testado extensivamente. Embora existam muitas investigações em aços carbono e ligas binárias de ferro, estudos da microestrutura da camada nitretada, produzida por processos a plasma, em aços alta liga e aços rápidos são raros. Desta forma, os principais objetivos do trabalho são: estudar a microestrutura da camada nitretada no aço AISI M2, investigar a fragilidade de camada e finalmente produzir uma camada nitretada ótima para a resistência ao desgaste

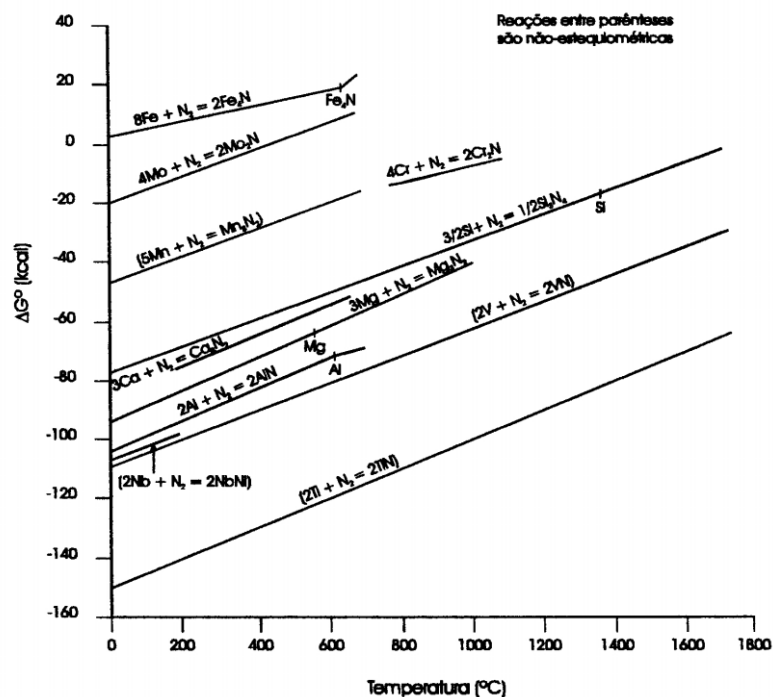


Figura 2.24 - Energia Livre de Formação de Nitretos<sup>123</sup>.



---

---

## CAPÍTULO TRÊS

---

---

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção é apresentado o procedimento utilizado para estudar os mecanismos de desgaste do aço rápido AISI M2 e a fragilidade da camada nitretada. Foram investigados o efeito da temperatura e tempo de tratamento, composição e pressão do gás nas propriedades da camada nitretada. As temperaturas empregadas variaram de 350°C a 550°C, tempos de 0,3 até 20 h, pressão de 200 a 900 Pa (2 a 9 mbar) e 5 a 75% N<sub>2</sub> (bal. H<sub>2</sub>) no gás de tratamento.

Na primeira etapa do trabalho, amostras foram nitretadas em 450°C, 500°C e 550°C, tempos de 18, 30, 60 e 120 minutos, pressão 400 Pa e composição do gás 5 ou 25% N<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>, e submetidas a um ensaio de desgaste. Os mecanismos de desgaste foram investigados em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Simultaneamente foram realizadas análises de difração de raios-X, Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS), micro e nanodureza, metalografia óptica e medição de tensões residuais. A nomenclatura de identificação das amostras é mostrada na tabela 3.1.

Para investigar a fragilidade da camada, foram nitretados corpos de prova por longos tempos de tratamento conforme indicado na tabela 3.2. Estas amostras foram analisados em Microscopia Eletrônica de Transmissão (vista plana) e Microscópio Eletrônico de Varredura.

Para avaliar o efeito descarbonetante do gás de tratamento, algumas amostras sofreram um *sputtering* com hidrogênio e/ou argônio, sendo analisadas em GDOS. Os parâmetros empregados durante tratamento estão apresentados na tabela 3.3.

Com o objetivo de se avaliar a estabilidade térmica da camada de compostos, amostras foram nitretadas em 500°C, 5 h, 40% N<sub>2</sub>, 400 Pa e após, revenidas em temperaturas de 450 a 650°C (intervalos de 50°C) por 1 hora. Estes corpos de prova foram analisados empregando-se a técnica de difração de raios-X e GDOS.



Finalmente, diferentes parâmetros de tratamento foram testados como o uso de uma descarbonetação prévia à nitretação (tabela 3.4), a adição de CH<sub>4</sub> ao gás de tratamento (tabela 3.5), o emprego de temperaturas de tratamento de 350°C e 400°C (tabela 3.6) e nitreções em pressões de 200 e 900 Pa (tabela 3.7).

Tabela 3.1 - Parâmetros de tratamento usados na primeira etapa do trabalho (400 Pa).

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	18 min	D1	E1	F1
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	30 min	D2	E2	F2
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	60 min	D3	E3	F3
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	120 min	-	-	F4
5%N <sub>2</sub> , 95% H <sub>2</sub>	60 min	-	E3-5	-

Tabela 3.2 – Parâmetros de tratamento usados na nitretação em longos tempos (400 Pa).

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	10 horas	-	5010254	5510254
75%N <sub>2</sub> , 25% H <sub>2</sub>	10 horas	-	-	5510754
75%N <sub>2</sub> , 25% H <sub>2</sub>	20 horas	4520754	-	-

Tabela 3.3 – Parâmetros de tratamento usados para avaliar o efeito da descarbonetação.

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Tratamento		
		450°C	500°C	550°C
Hidrogênio	10 horas	H2450	H2500	-
Argônio	10 horas	Ar450	-	Ar550
H <sub>2</sub> + Ar	10 horas	-	H2Ar500	H2Ar550

Tabela 3.4 – Nitretação com descarbonetação prévia.

Descarbonetação Prévia	Parâmetros de Nitretação				
	Atmosfera Nitretante	Tempo	Temperatura		
			450°C	500°C	550°C
10 h, 100 % H <sub>2</sub> , 550°C	25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub>	2 h	D452254	D502254	D552254
10 h, 100 % H <sub>2</sub> , 550°C	25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub>	1 h	-	D501254	-

Tabela 3.5 – Nitretação com a adição de CH<sub>4</sub> no gás de tratamento (400 Pa).

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Tratamento	
		500°C	550°C
25% N <sub>2</sub> + 74% H <sub>2</sub> + 1% CH <sub>4</sub>	1 hora	C501251	C551251
25% N <sub>2</sub> + 74% H <sub>2</sub> + 3% CH <sub>4</sub>	1 hora	C501253	C551253
25% N <sub>2</sub> + 74% H <sub>2</sub> + 5% CH <sub>4</sub>	1 hora	C501255	C551255

Tabela 3.6– Nitretação em baixas Temperaturas (400 Pa).

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação	
		350°C	400°C
25% N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	4 horas	-	4004254
25% N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	2 horas	3502254	-

Tabela 3.7 – Nitretação em altas e baixas pressões (25% N<sub>2</sub>, 75% H<sub>2</sub>).

Pressão na Câmara	Tempo	Temperatura de Nitretação	
		400°C	500°C
200 Pa	1 hora	K2	K9
900 Pa	1 hora	M2	M9

### 3.1 - MATERIAL E AMOSTRAS

O material usado como substrato para o tratamento de nitretação a plasma foi o aço rápido AISI M2. A composição química dos corpos de prova está indicada na tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Composição Química das amostras do aço rápido AISI M2.

C	Cr	Mo	V	W	Si	Mn	Ni	Fe
0,83	4,31	5,11	1,77	6,69	0,32	0,31	0,20	bal.

As amostras usadas para os experimentos apresentaram, após usinagem, uma geometria cilíndrica (φ 16mm X 12mm). Antes da nitretação o aço foi temperado a partir de uma temperatura de austenitização de 1200°C com resfriamento em óleo e submetido a um duplo revenido de 2 horas cada na temperatura de 550°C, atingindo uma dureza na faixa de 800 - 850 HV<sub>0.2</sub>. A figura 3.1 apresenta a microestrutura do material após têmpera e revenido. As faces dos corpos de prova utilizados no ensaio de desgaste foram lixadas até lixa de granulometria 400 enquanto que as amostras utilizadas nas demais análises foram lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 μm.

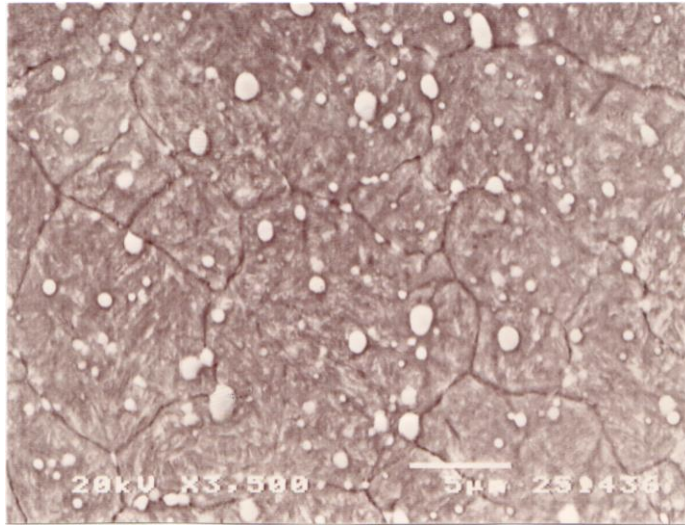


Figura 3.1 – Microestrutura do aço AISI M2 após têmpera e revenido.

Ataque: Reativo Picral. MEV.

### 3.2 - NITRETAÇÃO

O tratamento de nitretação foi realizado usando um reator comercial a plasma Klockner de 45 KW de potência, apresentado na figura 3.2. Inicialmente as amostras foram limpas e desengraxadas em ultra-som durante 30 minutos em acetona e inseridas em um dispositivo, cuja geometria é mostrada figura 3.3. Assim somente as faces dos corpos de prova ficaram expostas durante nitretação evitando-se o efeito de borda. Para o controle da temperatura foi utilizada uma amostra falsa com a mesma geometria das demais, possuindo um furo no centro para a fixação do termopar. A diferença de potencial normalmente utilizada durante tratamento esteve na faixa de 380 -550 V e a corrente entre 03 e 04 A.

Para iniciar o processo a câmara foi evacuada para a pressão de 10 Pa (0,1 mbar) quando então a potência do reator é acionada e o gás selecionado introduzido. Durante aquecimento utilizou-se somente hidrogênio e, após o material atingir a temperatura de tratamento, o nitrogênio foi inserido na composição desejada. Após finalizar a nitretação as amostras foram resfriadas na atmosfera do forno até uma temperatura inferior a 60°C.



Figura 3.2 – Reator a plasma Klockner 45 KW usado para a nitretação das amostras.

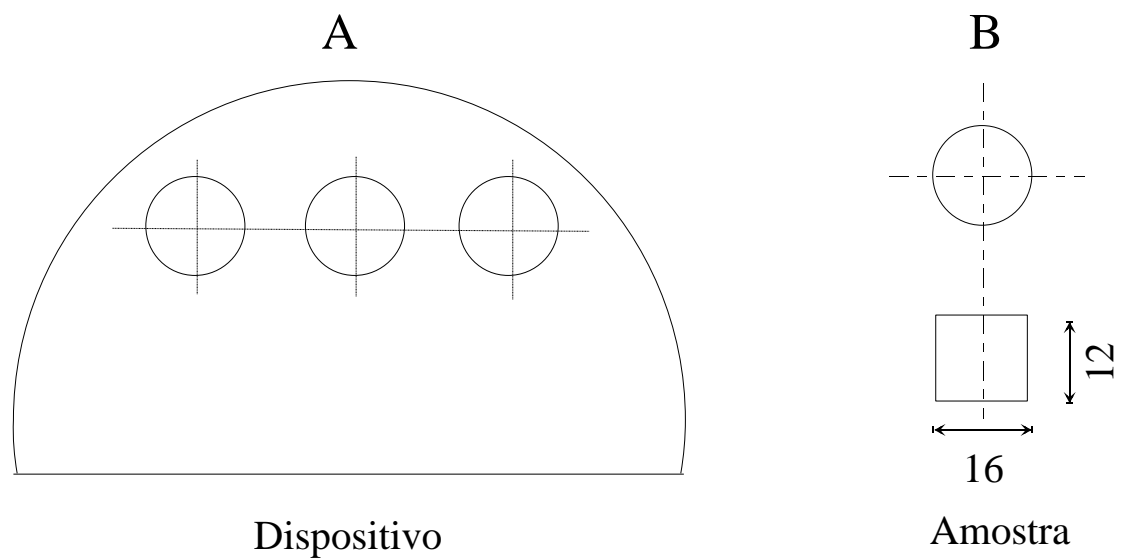
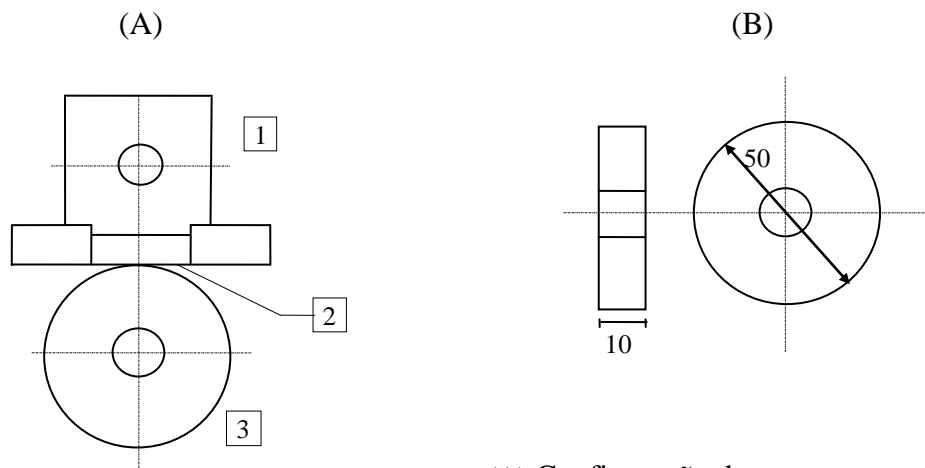


Figura 3.3 – (A) Dispositivo utilizado para nitretação e (B) geometria das amostras.

### 3.3 - ENSAIOS DE DESGASTE

Para a realização dos ensaios de desgaste utilizou-se um equipamento Amsler com a configuração do tipo disco contra superfície plana, apresentada na figura 3.4. O disco usado como par de contato foi usinado de aço En 19 (similar ao SAE 4130) apresentando dureza após têmpera e revenido de 40 HRC. O ensaio foi realizado através da rotação do disco de contato contra a superfície das amostras nitretadas que permaneceram fixas, empregando-se uma carga de 30 Kg, velocidade de 20m/s, sem lubrificação, por um tempo equivalente a 300 revoluções. Durante o ensaio foi medido o torque permitindo, desta forma, a determinação do coeficiente de atrito. Os parâmetros do teste foram ajustados de modo a produzir adesão, com o objetivo de avaliar o comportamento de amostras nitretadas frente ao desgaste adesivo, freqüentemente encontrado em ferramentas de corte. A adesão resultou em altas tensões de cisalhamento na região próxima a superfície permitindo comparações da tenacidade de camadas nitretadas. A avaliação do desempenho da amostra foi feita através da comparação da perda de peso, coeficiente de fricção e dos mecanismos de desgaste observados em microscopia eletrônica de varredura.



(A) Configuração do teste

(1) Dispositivo para fixação da amostra

(2) Amostra

(3) Par de desgaste

(B) Disco feito de aço En 19

Figura 3.4 - Configuração do ensaio de desgaste.

### 3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os mecanismos de desgaste das amostras nitretadas, foram identificados com o uso de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio Jeol 5410 operando em 20 KV. Para análises WDX empregou-se um microscópio Jeol 840.

### 3.5 - TESTE DE INDENTAÇÕES

Ensaio com indentações são usados para avaliar a resistência da adesão entre o recobrimento e o substrato<sup>124-127</sup>. Com as indentações, a trinca irá nuclear e se propagar preferencialmente ao longo da interface substrato/recobrimento, conduzindo ao descolamento da camada<sup>125</sup>. A carga mínima na qual a trinca interfacial se propaga ou o recobrimento se descola do substrato é usada para medir a resistência a adesão<sup>127</sup>. Neste trabalho, testes de indentações foram realizados em camadas nitretadas usando-se um indentador Vickers com uma carga que variou de 0,5 kg até 50 kg. Determinou-se a carga necessária para formar a primeira trinca e a carga que produz trincas em pelo menos três dos vértices da pirâmide.

### 3.6 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA EM DESCARGA INCANDESCENTE (GDOS)

Foi utilizado um equipamento Leco GDS-750 QDP para determinar o perfil de composição através da camada. Uma área de 4 mm de diâmetro foi bombardeada e analisada. Os elementos investigados foram N, C, Fe, W, Mo, V, Cr. Os parâmetros utilizados na análise foram: tensão média 703 V; corrente média 21,6 mA; potência média 15,2 W.

A descarga incandescente é uma fonte de excitação extremamente estável que cria um feixe plano e uniforme na amostra analisada. Esta característica única faz com que seja uma fonte ideal para análises quantitativas do perfil de composição química em camadas superficiais. O bombardeamento catódico usa uma lâmpada tipo grimm e é criado aplicando-se uma voltagem controlada na amostra e uma pressão de argônio na superfície da mesma (figura 3.5). Os átomos removidos pelo *sputtering* se difundem no plasma onde excitação e emissão ocorrem (figura 3.6). A separação da remoção atômica e a excitação proporcionam um espectro com uma relação linear entre a concentração do elemento e a intensidade do espectro. A lâmpada de emissão da descarga incandescente é acompanhada de um espectrômetro que usa uma configuração Paschen-Runge (figura 3.7) para separar os comprimentos de onda, permitindo a medição em um tubo fotomultiplicador. O vácuo é otimizado para evitar a redeposição de átomos.

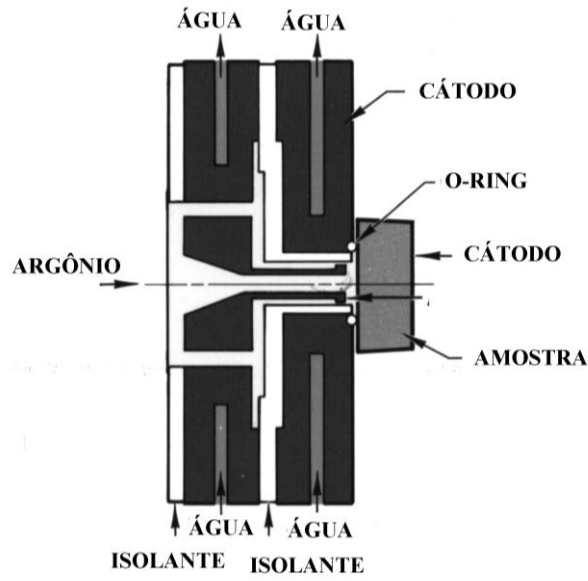


Figura 3.5 Sistema de Fixação da amostra<sup>128</sup>.

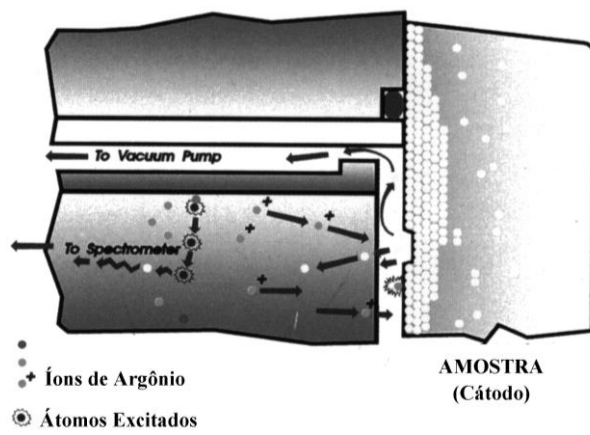


Figura 3.6 - Sputtering Catódico.<sup>128</sup>

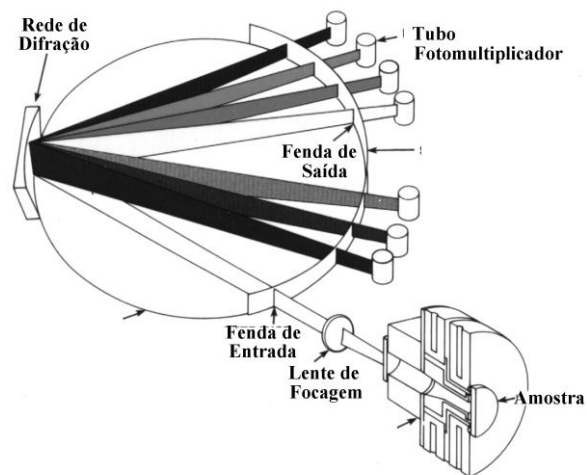


Figura 3.7 - Espectrômetro GDOS-750 QDP.<sup>128</sup>

### **3.7 - METALOGRAFIA E MICRODUREZA**

Amostras nitretadas foram seccionadas de maneira normal a superfície. Uma eletrodeposição de níquel na superfície da camada foi efetuada para evitar arredondamento da borda durante o polimento e lixamento. É comum o uso de cobre como borda de sacrifício pois a sua coloração amarelada apresenta excelente contraste. Contudo o níquel por apresentar maior dureza resulta em maior proteção. Após ataque com reativo Nital, Picral, Villela ou Marble as amostras foram analisadas em microscopia óptica e eletrônica de varredura. A espessura da camada nitretada foi determinada por GDOS e observações visuais em microscópio óptico. Os ensaios de microdureza foram realizados usando-se um microdurômetro Leitz com indentadores Knoop e Vickers com cargas de 50 a 300 g.

### **3.8 – ENSAIOS DE NANODUREZA**

Para as análises por nanoindentações foi utilizado um equipamento Nanotest 300 da Micro Materials com uma carga máxima de 30 milinewtons. Para as medições, o indentador lentamente penetra a superfície e, sob influência de uma carga crescente, a aquisição contínua da indentação x carga permite que o módulo de elasticidade e dureza sejam derivados<sup>129-131</sup>. O movimento do indentador é medido através de um transdutor capacitivo extremamente sensível. Usando-se um compartimento fechado para a máxima estabilidade térmica várias amostras pequenas podem ser fixadas em um suporte e analisadas. No início do ensaio, a peça é automaticamente movida até a posição de análise. O contato inicial é realizado com uma velocidade extremamente baixa. O diamante é, então, removido da posição de contato e posicionado em outro ponto de ensaio. Esse procedimento pode ser repetido sucessivas vezes envolvendo várias amostras. Após a especificação das diversas posições e parâmetros de ensaio a aquisição profundidade x carga pode ser iniciada.

### **3.9 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

O estudo das fases presentes na camada de compostos foi realizado através da técnica de difração de raios-X. Para análises com radiação de cromo  $K\alpha$  utilizou-se um difratômetro Philips com a tensão aplicada de 40KV, corrente de 30 mA, filtro de vanádio e ângulo de varredura  $\theta$ - $2\theta$  de 30 a 120 °, passo de 0,04° e o tempo de contagem de 10 segundos por ponto. Para Análises com radiação de Cobre foi empregado um difratômetro Philips Expert com varredura contínua de 20-140°, passo 0,02 e tempo de 1 segundo por passo.



### 3.10 - TENSÕES RESIDUAIS

Para as medições de tensões residuais utilizou-se um equipamento Rigaku Strainflex MSF-2M/PSF-2M com radiação de cromo. Foi analisado o pico equivalente ao  $d_{211}$  da martensita revenida, empregando-se o método da oscilação do ângulo incidente. O que deve ser obtido nas medições de tensões residuais é  $\partial 2\theta / \partial \sin^2 \psi$ , o gradiente do diagrama  $2\theta \times \sin^2 \psi$ . O método empregado para determinar esse gradiente foi  $\sin^2 \psi$ , através de medições de  $\psi_0$  em 4 pontos. O valor da inclinação  $\partial 2\theta / \partial \sin^2 \psi$  foi obtido pelo método dos mínimos quadrados.

### 3.11 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma poderosa técnica para caracterização de camadas superficiais devido a sua alta resolução e capacidade para providenciar informações da composição e cristalografia de uma mesma área da amostra, o que não é possível obter por outras técnicas como difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Para as análises foi utilizado um microscópio Jeol 4000 FX 400KV, com um detector Link e um analisador de raios-X AN 10.000 mais um sistema de perda de energia de elétrons (EELS).

A amostra ideal deve ser fina e de faces paralelas para evitar variações grosseiras de contraste e resistente o suficiente para permitir o manuseio. Na preparação não deve sofrer alterações de suas propriedades. Primeiro é obtido uma peça com uma espessura em torno de 1 mm em corte de precisão. Após, a espessura da peça é reduzida até uma transparência eletrônica (dezenas de nanômetros até um micrometro). Para o estágio final de afinamento as técnicas mais comuns são o polimento eletroquímico e o polimento iônico. Para o aço AISI M2 o polimento eletrolítico não funcionou de maneira adequada devido a heterogeneidade do aço. Portanto, no estágio final de preparação, as amostras foram afinadas ionicamente.

No polimento iônico, um feixe de íons (argônio) é direcionado para a superfície do material, a energia cinética da partícula é transferida e átomos são arrancados (*sputtering*), resultando no afinamento da amostra. O processo utilizou dois feixes de íons concêntricos. Para a preparação das amostras, inicialmente foi efetuado um corte com disco de precisão de nitreto de boro cúbico para produzir uma placa de 1mm de espessura. Os discos de 3 mm de diâmetro foram produzidos em eletroerosão com um tubo de cobre. Após foram lixados até uma espessura de 100 $\mu$ m utilizando-se lixas com granulometria 800 e 1200. Nova redução foi efetuada até uma espessura para 30 $\mu$ m empregando-se *dimpler*. Na etapa final durante polimento iônico usou-se um equipamento PIPS (sistema de polimento iônico de precisão) com o ângulo de incidência inicial dos feixes de íons de 10° e final de 3°.

---

---

# CAPÍTULO QUATRO

---

---

## RESULTADOS

### 4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam espectros de difração de raios-X utilizando radiação de Cr K $\alpha$  ( $\lambda = 2,29$ ) e CuK $\alpha$  (1,54). A radiação de cobre apesar do menor comprimento de onda é absorvida mais intensamente pelo ferro resultando em menor penetração. Assim, a radiação de cromo por apresentar maior penetração, fornece informações de maiores profundidades enquanto a radiação de cobre se concentra nas regiões superficiais da camada.

De acordo com as figuras 4.1 e 4.2, em amostras nitretadas por 18 minutos a camada de compostos não foi detectada. Para esta condição de tratamento não foi possível detectar nenhum pico proveniente da camada nitretada, pois a zona de difusão que está presente, possui uma dispersão dos nitretos de liga com baixa concentração individual. Os picos presentes no espectro são resultantes do carboneto do tipo M<sub>6</sub>C e da martensita revenida.

Durante nitretação em 450°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub> (amostra D3) verifica-se a presença do nitreto de ferro  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>(C,N) devido ao pico  $d_{100} = 2,34$  e também devido ao deslocamento do pico da martensita  $\alpha'_{101}$  para a esquerda. A martensita revenida apresenta um espaçamento interplanar  $d_{101} = 2.04$  enquanto que fase  $\epsilon$  apresenta um  $d_{101}$  de 2,06<sup>132</sup>. Assim, com a formação da fase  $\epsilon$  tem-se um deslocamento deste pico para a esquerda como resultado da presença da martensita e nitretos de ferro  $\epsilon$ . Adicionalmente o deslocamento deste pico para um menor ângulo de difração ( $d$  maior) sugere a presença de tensões residuais compressivas, como consequência do nitrogênio em solução que tende a expandir o reticulado do material.

Em 1 hora de tratamento ao aumentar-se a temperatura para 500 e 550°C, uma camada polifásica  $\epsilon + \gamma' - Fe_4N$ , se forma. Temperaturas mais elevadas e tempos mais longos indicam uma maior concentração da fase  $\gamma'$  de modo que em amostras nitretadas em 550°C, 2 horas (F4), observa-se a presença de uma camada formada basicamente por nitretos  $\gamma'$ , indicada pelos picos resultantes aos  $d_{111} = 2,19$  e  $d_{200} = 1,89$ .

O espectro da figura 4.3 mostra a estabilidade térmica da camada nitretada após revenidos em temperaturas de 450°C a 600°C. Verifica-se que a camada de compostos é estável até temperaturas próximas de 550°C mas está totalmente decomposta em 600°C.

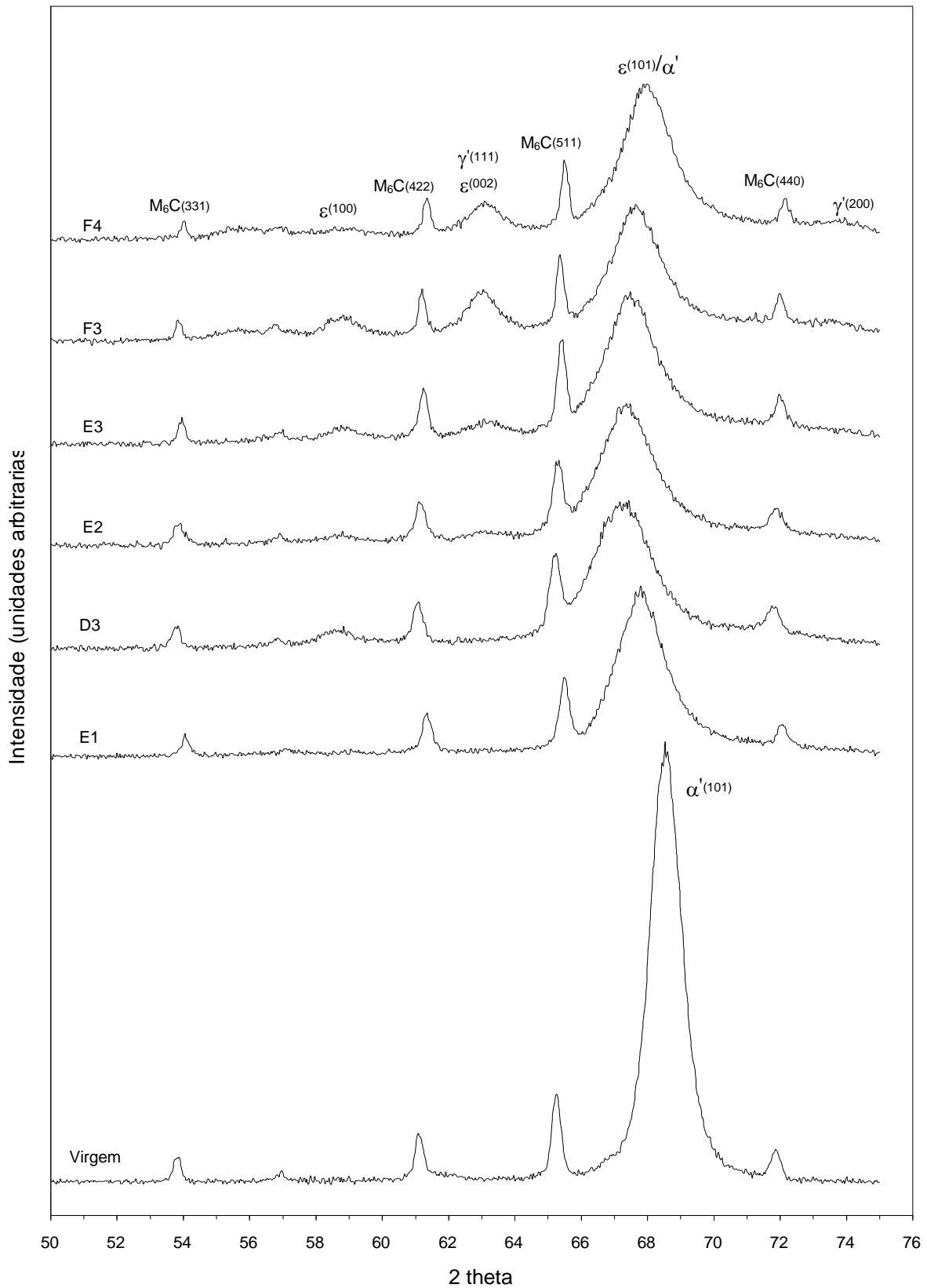


Figura 4.1 - Espectro de Difração de Raios-X (Radiação Cromo  $K\alpha$  -  $\lambda = 2,29$ ).

E1 (Nit 500°C, 18 min, 25%  $N_2$ , 400 Pa) - D3 (Nit 450°C, 1 hora, 25%  $N_2$ , 400 Pa).  
 E2 (Nit 500°C, 30 min, 25%  $N_2$ , 400 Pa) - E3 (Nit 500°C, 1 hora, 25%  $N_2$ , 400 Pa).  
 F4 (Nit 550°C, 2 horas, 25%  $N_2$ , 400 Pa) - F3 (Nit 550°C, 1 hora, 25%  $N_2$ , 400 Pa).

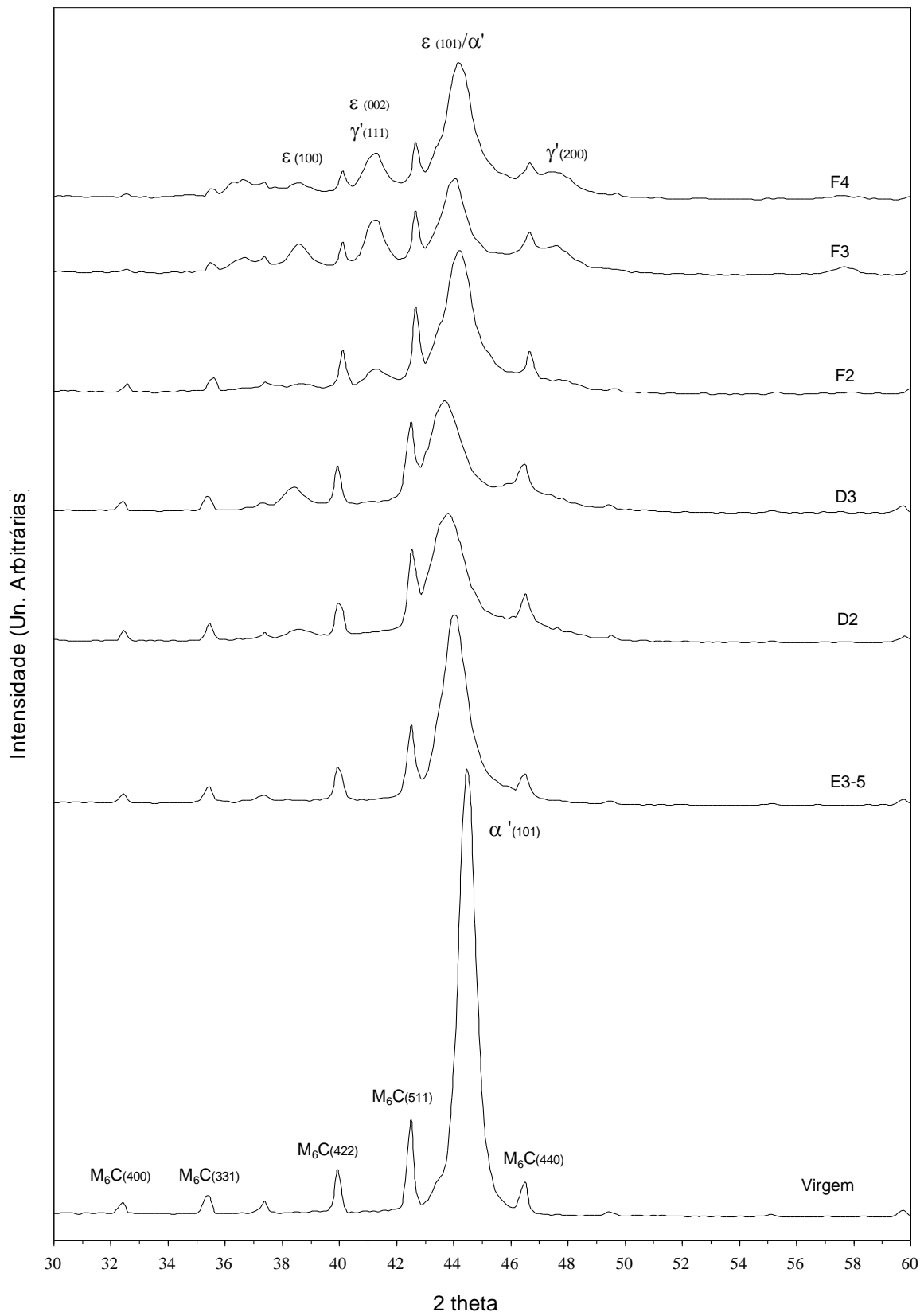


Figura 4.2 – Espectro de difração de raios X - (Radiação Cobre  $K\alpha$  -  $\lambda = 1,542$ ).

E3-5 (Nit 500°C, 1 hora, 5% N<sub>2</sub>, 400 Pa) - D2 (Nit 450°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa).  
 D3 (Nit 450°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa) - F2 (Nit 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa).  
 F3 (Nit 550°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa) - F4 (Nit 550°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa).

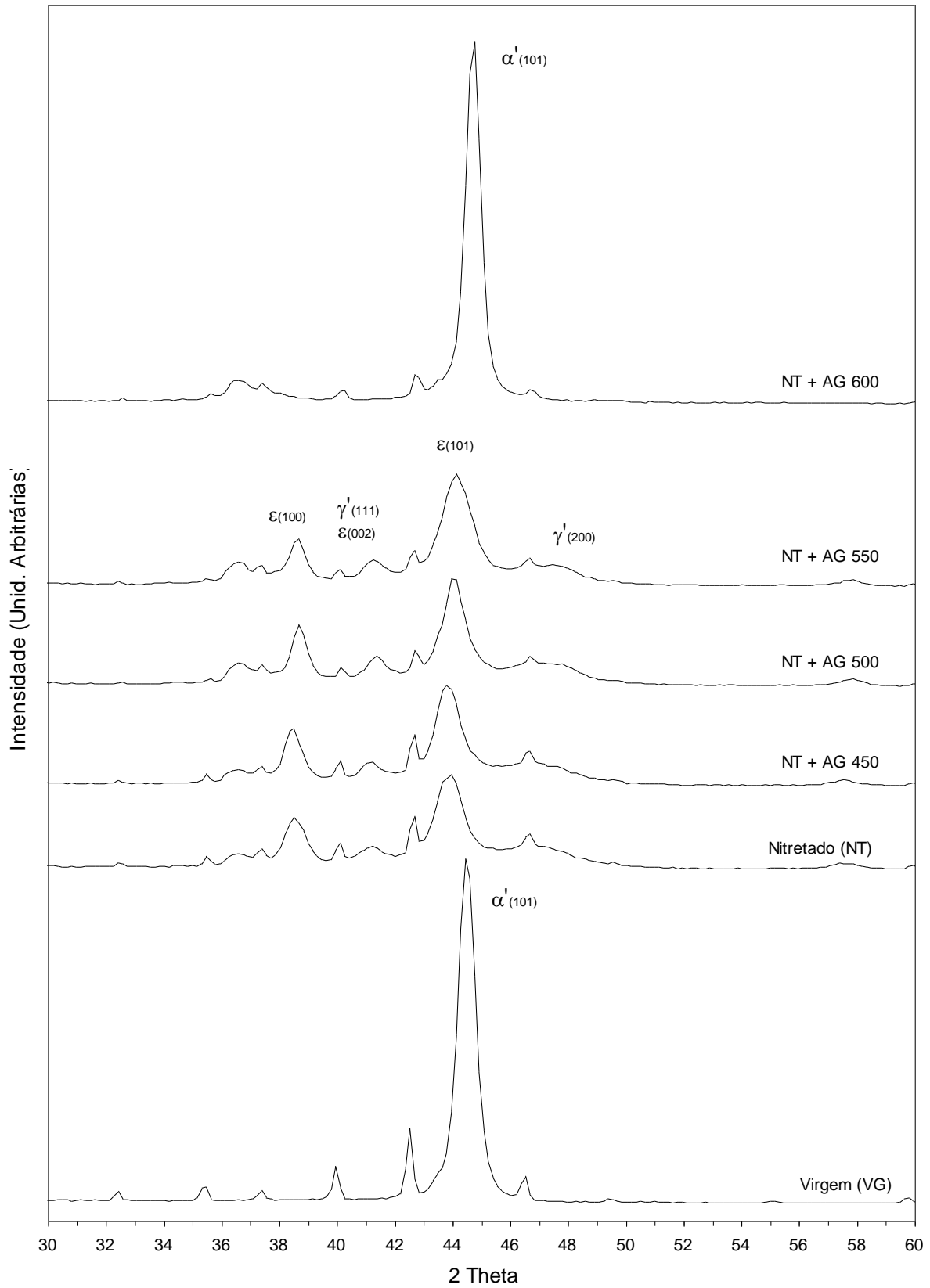


Figura 4.3 – Espectro de Difração de Raios-X (Radiação Cu K $\alpha$  -  $\lambda = 1,542$ ) para amostras nitretadas em 500°C, 5 h, 40% N<sub>2</sub>, 400 Pa e após, revenidas por 1 hora em temperaturas de 450°C (NT + AG 450), 500°C (NT + AG 500), 550°C (NT + AG 550), 600 (NT + AG 600).

## 4.2 - METALOGRAFIA E MICRODUREZA

A profundidade da camada nitretada e as microdurezas superficiais Vickers e Knoop estão indicadas nas tabelas 4.1 até 4.4. Observa-se que a diferença de dureza entre as amostras é pequena enquanto temperaturas mais elevadas e maior teor de nitrogênio resultam em maior profundidade da camada. As figuras 4.4 a 4.11 mostram a seção transversal das amostras nitretadas, observadas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

Tabela 4.1 - Profundidade da Camada Nitretada medida em GDOS

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	18 min	D1 = 18 μm	E1 = 26 μm	F1 = 40 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	30 min	D2 = 26 μm	E2 = 37 μm	F2 = 51 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	60 min	D3 = 32 μm	E3 = 52 μm	F3 = 77 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	120 min	-	-	F4 = 96 μm
5%N <sub>2</sub> , 95% H <sub>2</sub>	60 min	-	E3-5 = 37 μm	-

Tabela 4.2 - Profundidade da Camada Nitretada medida por Metalografia Óptica

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	18 min	D1 = 12 μm	E1 = 14 μm	F1 = 28 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	30 min	D2 = 18 μm	E2 = 26 μm	F2 = 50 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	60 min	D3 = 22 μm	E3 = 33 μm	F3 = 70 μm
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	120 min	-	-	F4 = 85 μm
5%N <sub>2</sub> , 95% H <sub>2</sub>	60 min	-	E3-5 = 21 μm	-

Tabela 4.3 - Microdureza Superficial Vickers (200 g)

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	18 min	D1 = 1240	E1 = 1290	F1 = 1282
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	30 min	D2 = 1253	E2 = 1306	F2 = 1288
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	60 min	D3 = 1274	E3 = 1286	F3 = 1317
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	120 min	-	-	F4 = 1279
5%N <sub>2</sub> , 95% H <sub>2</sub>	60 min	-	E3-5 = 1230	-

Tabela 4.4 - Microdureza Superficial Knoop (200 g)

Atmosfera	Tempo	Temperatura de Nitretação		
		450°C	500°C	550°C
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	18 min	D1 = 1208	E1 = 1209	F1 = 1196
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	30 min	D2 = 1203	E2 = 1197	F2 = 1213
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	60 min	D3 = 1201	E3 = 1172	F3 = 1201
25%N <sub>2</sub> , 75% H <sub>2</sub>	120 min	-	-	F4 = 1207
5%N <sub>2</sub> , 95% H <sub>2</sub>	60 min	-	E3-5 = 1214	-

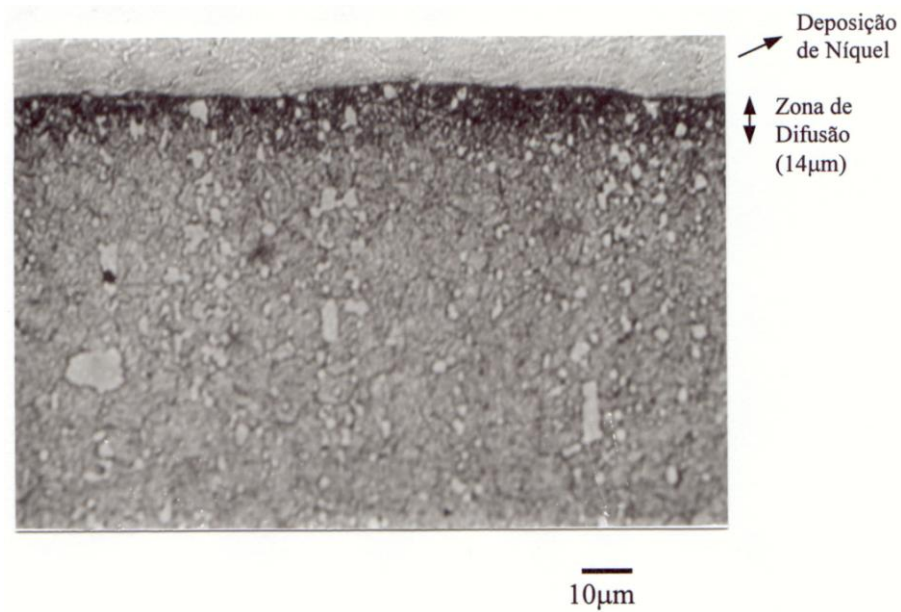


Figura 4.4 – Seção transversal da amostra E1 nitretada em 500°C, 18 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Ataque: Nital 2% - Microscópio Óptico.

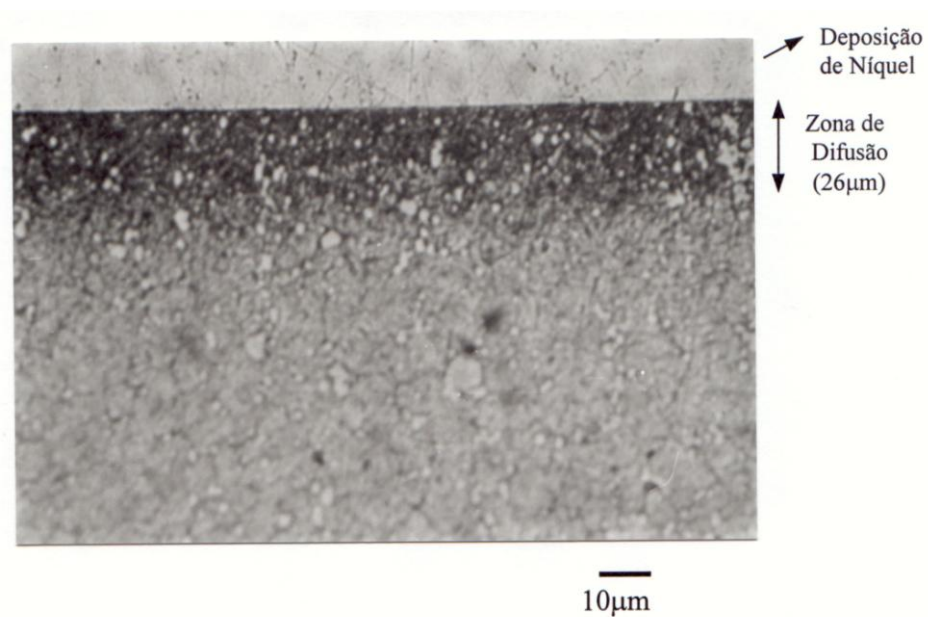


Figura 4.5 – Seção transversal da mostra E2 nitretada em 500°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Ataque: Nital 2% - Microscópio Óptico.

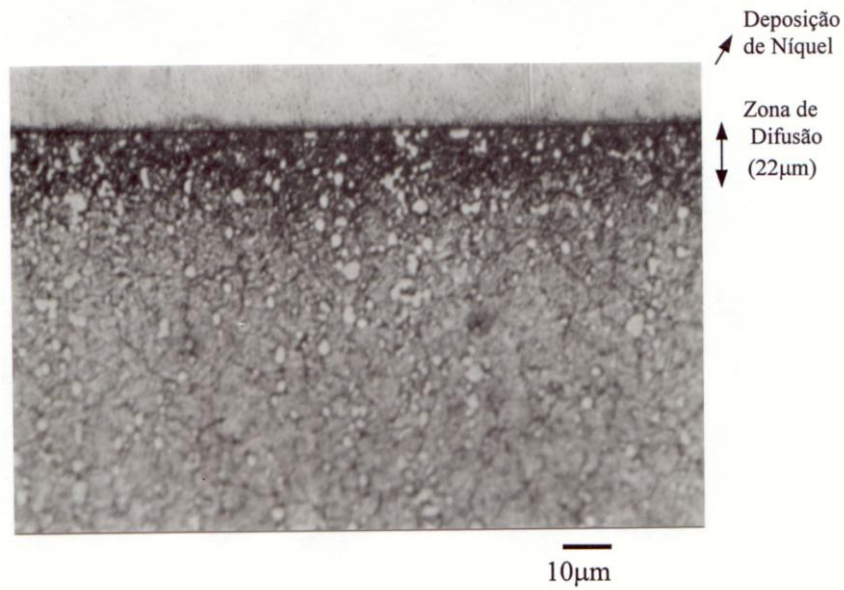


Figura 4.6 – Seção transversal da amostra D3 nitretada em 450°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

Ataque: Nital 2%. Microscópio Óptico.

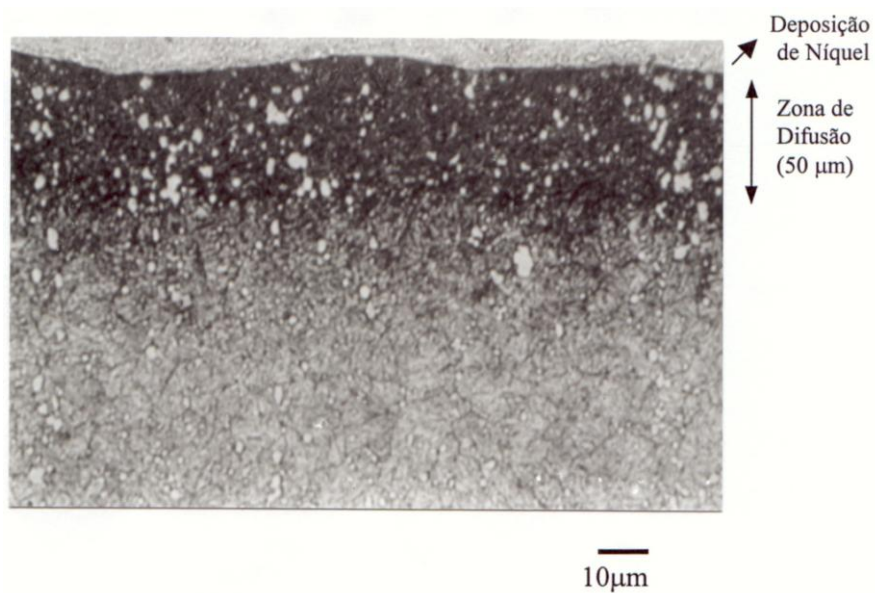


Figura 4.7 – Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

Ataque: Nital 2% - Microscópio Óptico.



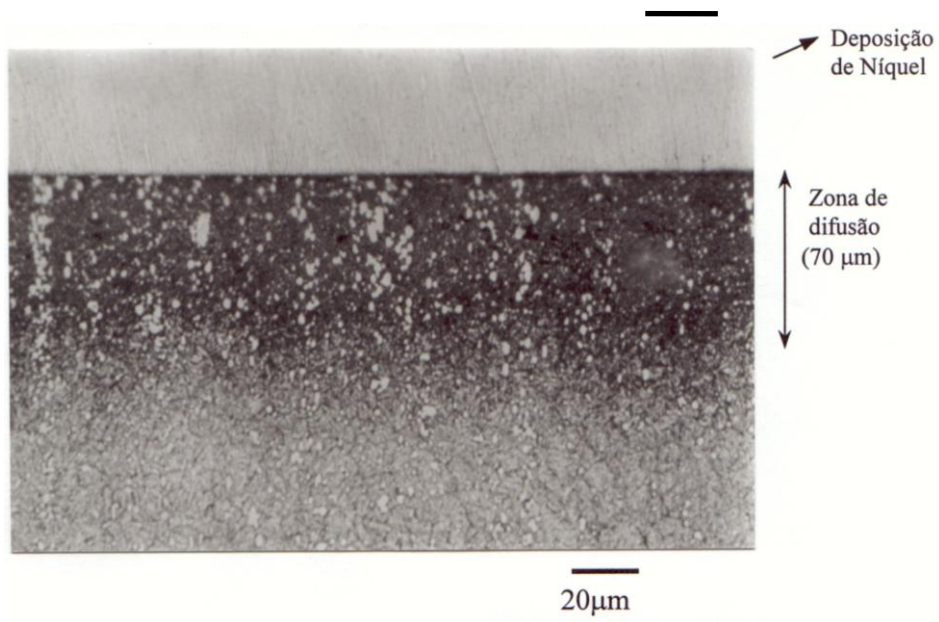


Figura 4.8 – Seção transversal da amostra F3 nitretada em 550°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa. Ataque: Nital 2% - Microscópio Óptico.

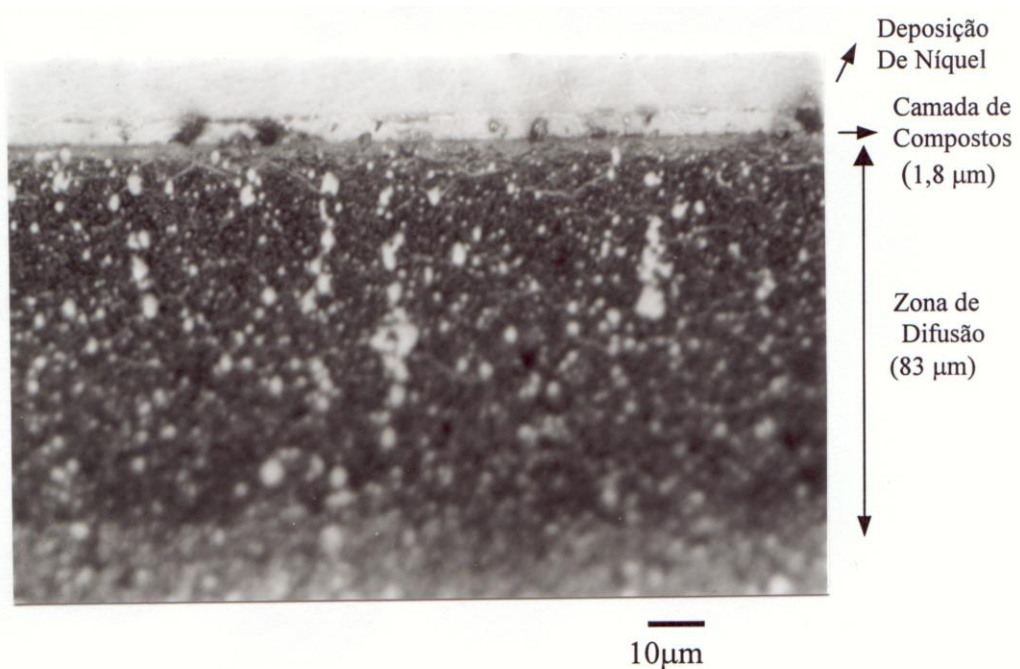


Figura 4.9 – Seção transversal da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa. Ataque Nital 2% - Microscópio Óptico.

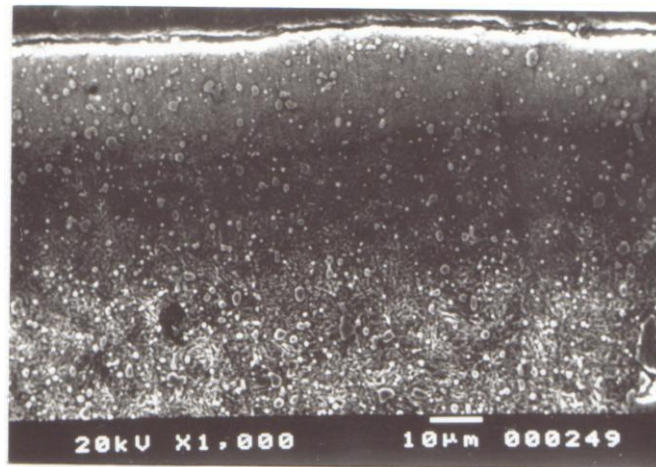


Figura 4.10 – Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Ataque: Marble - Microscópio Eletrônico de Varredura.

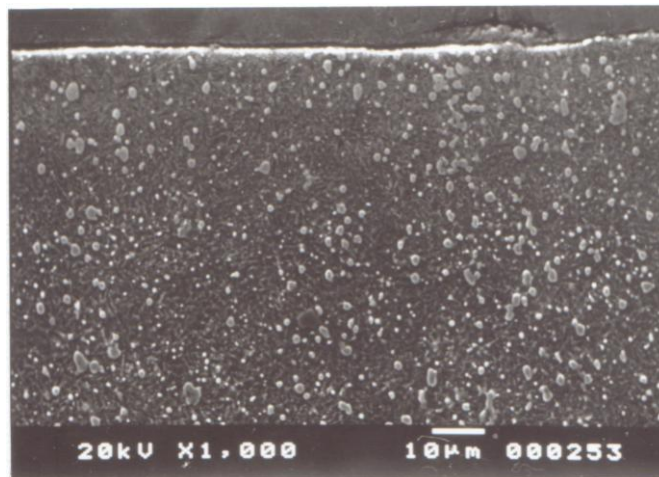


Figura 4.11 – Seção transversal da amostra E1 nitretada em 500°C, 18 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Ataque: Marble - Microscópio Eletrônico de Varredura.

### 4.3 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA EM DESCARGA INCANDESCENTE (GDOS)

Perfis de composição química de camadas nitretadas são apresentados nas figuras 4.12 a 4.14. Verifica-se que o nitrogênio possui uma elevada concentração junto a superfície, decrescendo rapidamente em direção ao núcleo do material. Adicionalmente observa-se uma região junto a superfície empobrecida em carbono. O nível de descarbonetação é mais intenso para amostras nitretadas em temperaturas mais elevadas. Abaixo da camada ocorre uma região enriquecida em carbono, com uma concentração mais elevada do que a matriz. Esta região foi observada em todas as amostras nitretadas. Quanto ao ferro e demais elementos de liga presentes no aço, não foram observadas significativas alterações quanto à concentração. Com a introdução do nitrogênio na camada ocorre uma diminuição percentual de todos os elementos (diluição), sem contudo ocorrer alterações em valores absolutos.

Na figuras 4.15 a 4.17 é possível comparar a descarbonetação superficial de amostras nitretadas com baixo (10% N<sub>2</sub>, 90% H<sub>2</sub>) e elevado teor de nitrogênio (75% N<sub>2</sub>, 25% H<sub>2</sub>). Para o corpo de prova nitretado com 10% N<sub>2</sub> o perfil da carbono é decrescente em direção a superfície enquanto que para tratamentos com 75% de N<sub>2</sub> o perfil é mais retilíneo, indicando uma menor descarbonetação. Adicionalmente, nas amostras nitretadas com 75% N<sub>2</sub>, verifica-se a presença de um pequeno pico de carbono (indicado pelo símbolo \*) dentro da camada nitretada, além do pico que sempre aparece na transição camada-núcleo.

As figuras 4.18 e 4.19 mostram o perfil de composição química na superfície de amostras que foram tratadas em um plasma utilizando como gás de tratamento hidrogênio e/ou argônio, sem a presença de nitrogênio. Temperaturas de 550°C e o uso de hidrogênio resultaram nos maiores níveis de descarbonetação. Abaixo da região descarbonetada, observa-se um pequeno pico de carbono. O uso de argônio apresentou um nível significativo de remoção de carbono sendo contudo, inferior ao efeito do hidrogênio enquanto a mistura de hidrogênio mais argônio resultou nos menores níveis de descarbonetação das condições testadas.

O aço AISI M2 apresentou um baixo nível de descarbonetação quando comparado com outros aços com teor médio de elementos de liga onde se consegue uma remoção total do carbono em profundidades superiores a 50  $\mu\text{m}$ <sup>133</sup>.

Para testar o efeito da pressão, foram nitretadas amostras em 200 e 900 Pa (fig. 4.20 a 4.23). Verifica-se que em baixas temperaturas (400°C) a amostra nitretada com 200 Pa apresenta um maior nível de descarbonetação. Contudo, para elevadas temperaturas (550°C) as diferenças são insignificantes indicando um pequeno efeito para a diferença de pressão.

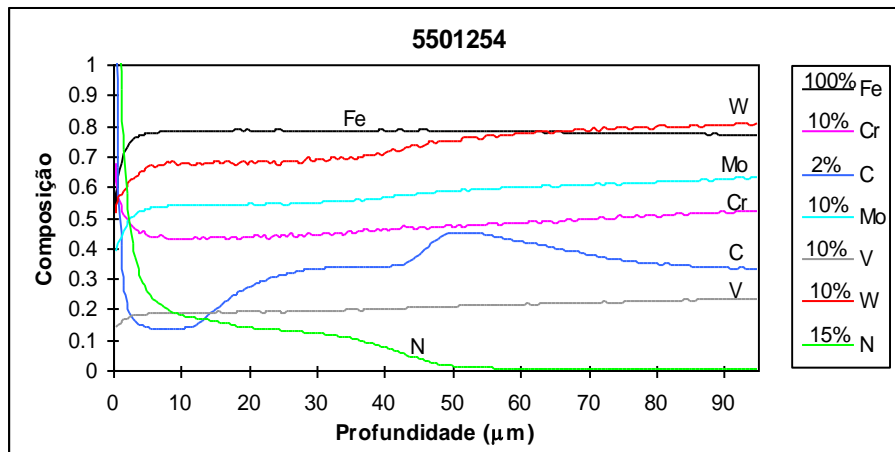


Figura 4.12 - Análise GDOS em amostra nitretada em 550°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

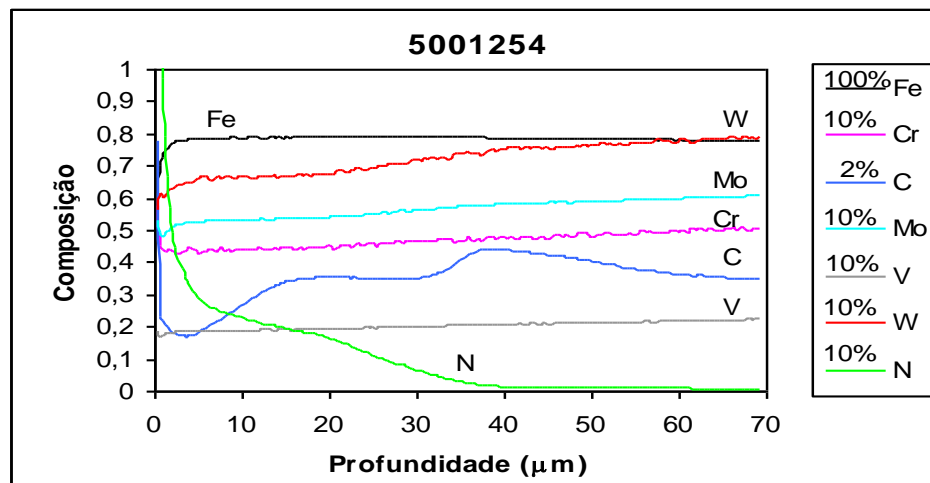


Figura 4.13 - Análise GDOS em amostra nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

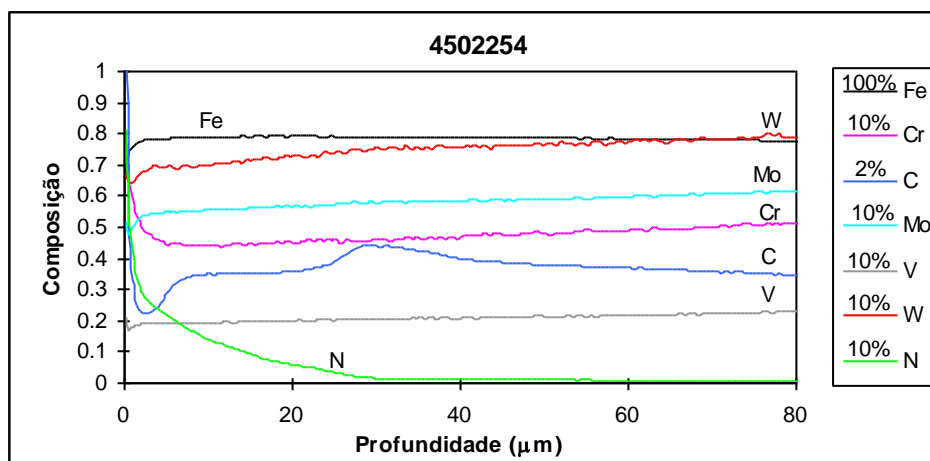


Figura 4.14 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

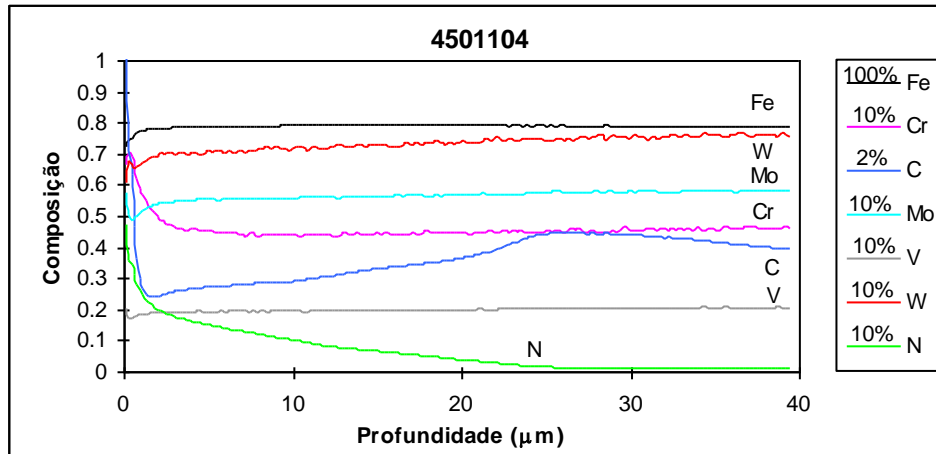


Figura 4.15 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 1 hora, 10% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

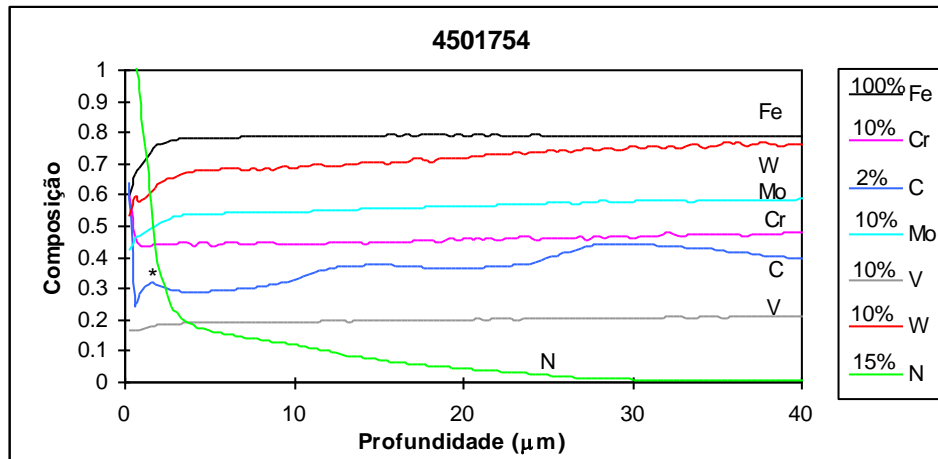


Figura 4.16 - Análise GDOS em amostra nitretada em 450°C, 1 hora, 75% N<sub>2</sub>, 400 Pa.

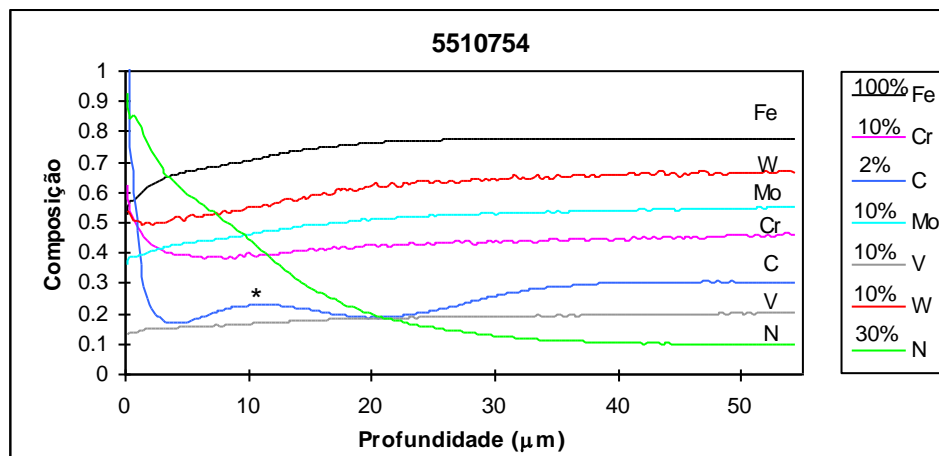
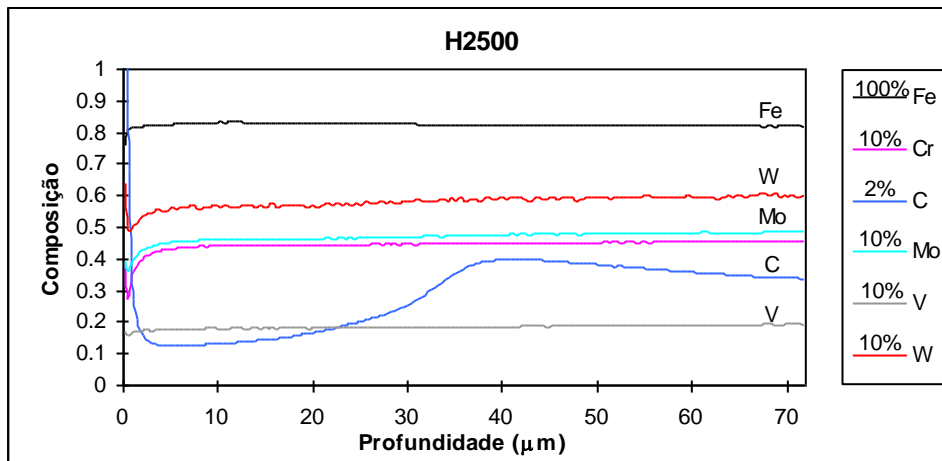
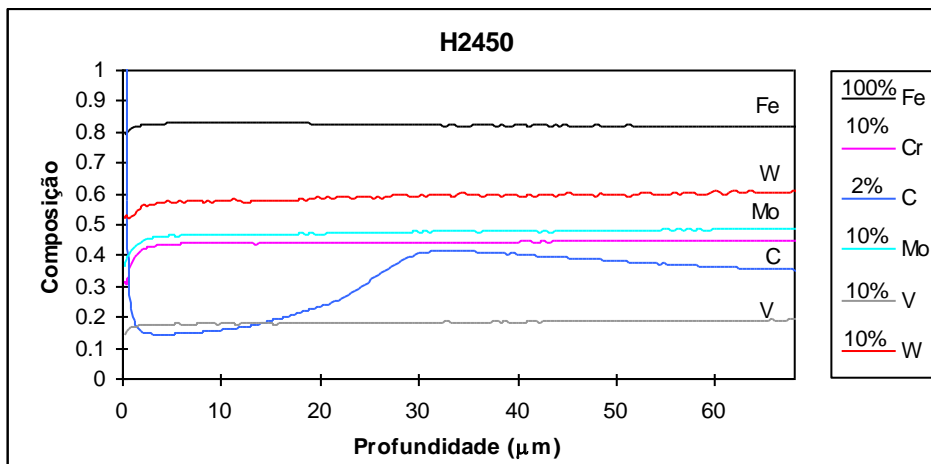


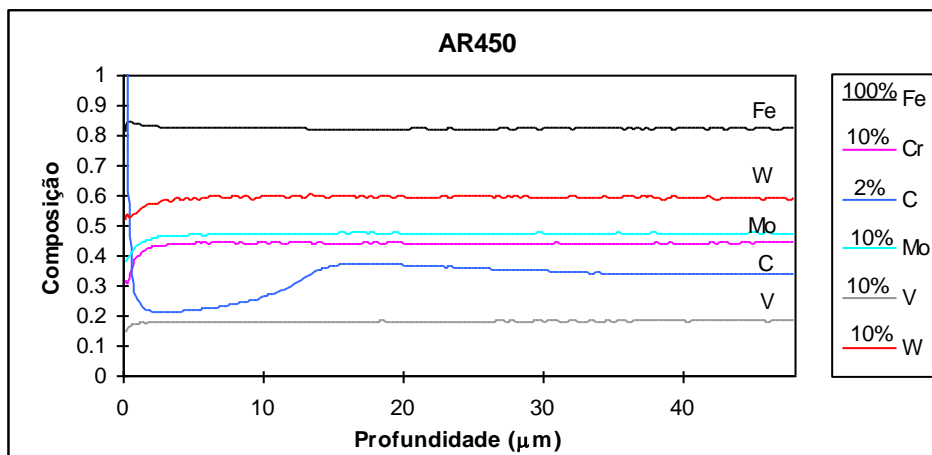
Figura 4.17 - Análise GDOS em amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N<sub>2</sub>, 400 Pa.



(A) 100% H<sub>2</sub>, 500°C, 10 h.

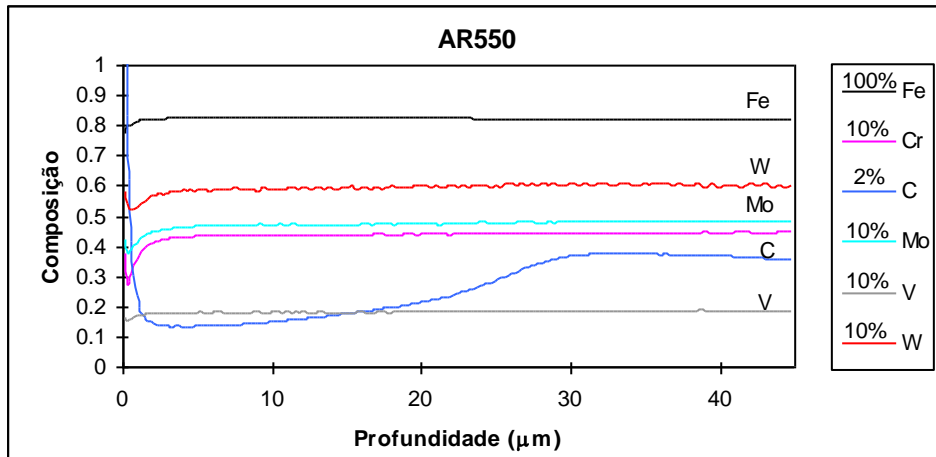


(B) 100% H<sub>2</sub>, 450°C, 10 h.

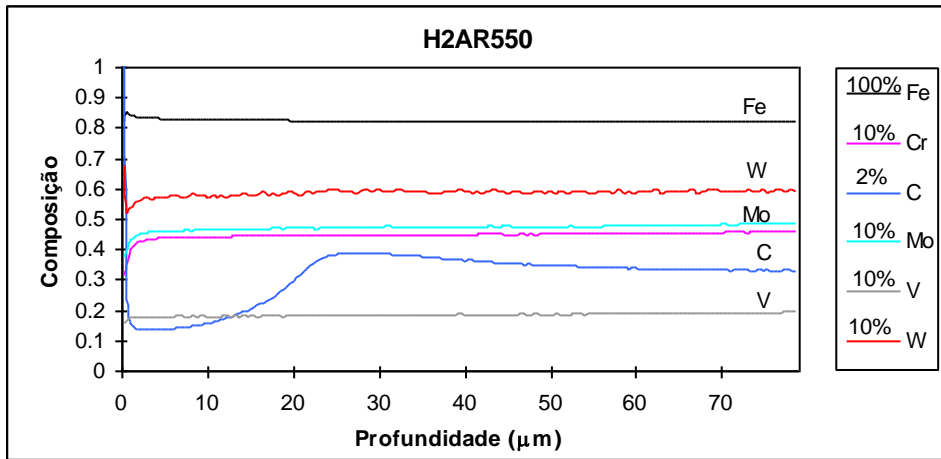


(C) 100% Ar, 500°C, 10 h.

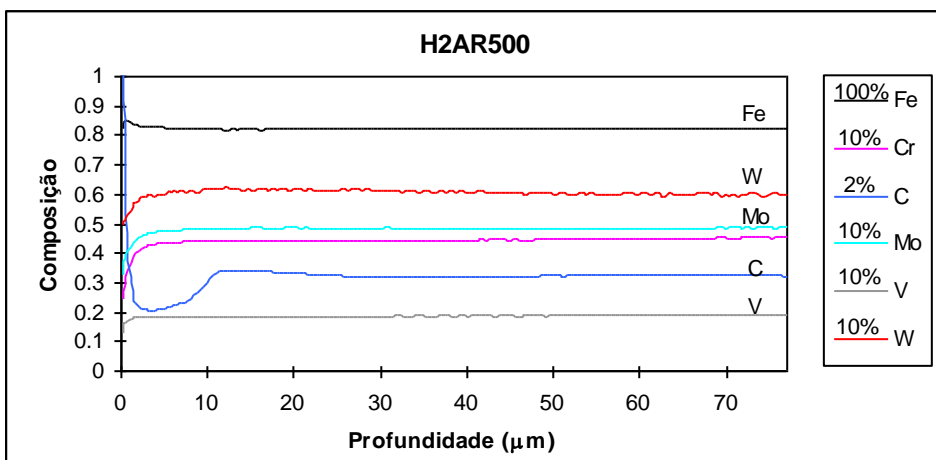
Figura 4.18 - Efeito do gás de tratamento e temperatura na decarbonetação.



(A) 100% Ar, 550°C, 10 h.



(B) 50% H<sub>2</sub> + 50% Ar, 550°C, 10 h.



(C) 50% H<sub>2</sub> + 50% Ar, 500°C, 10 h.

Figura 4.19 - Efeito do gás de tratamento e temperatura na decarbonetação.

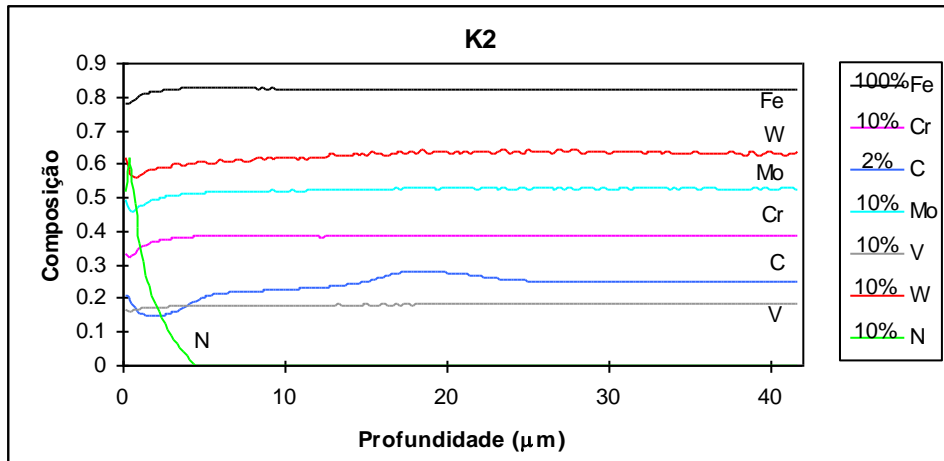


Figura 4.20 - Perfil de composição para amostra nitretada em 400°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, 200 Pa.

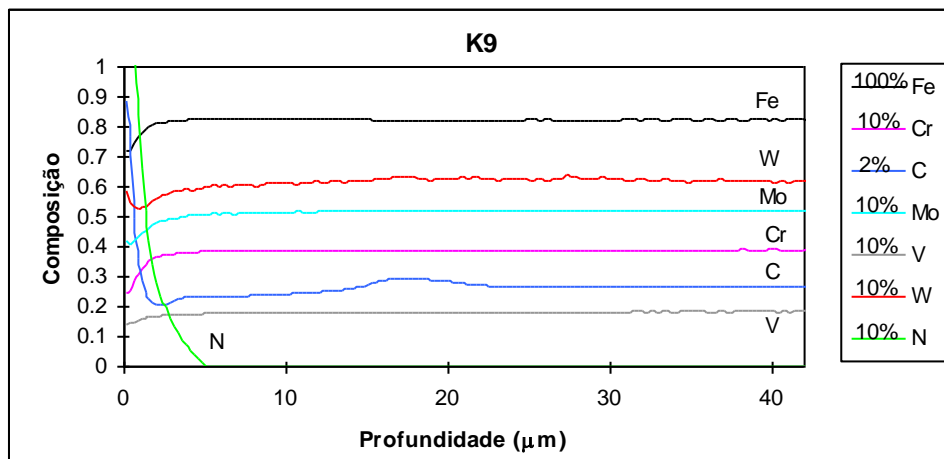


Figura 4.21 - Perfil de composição para amostra nitretada em 400°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, 900 Pa.



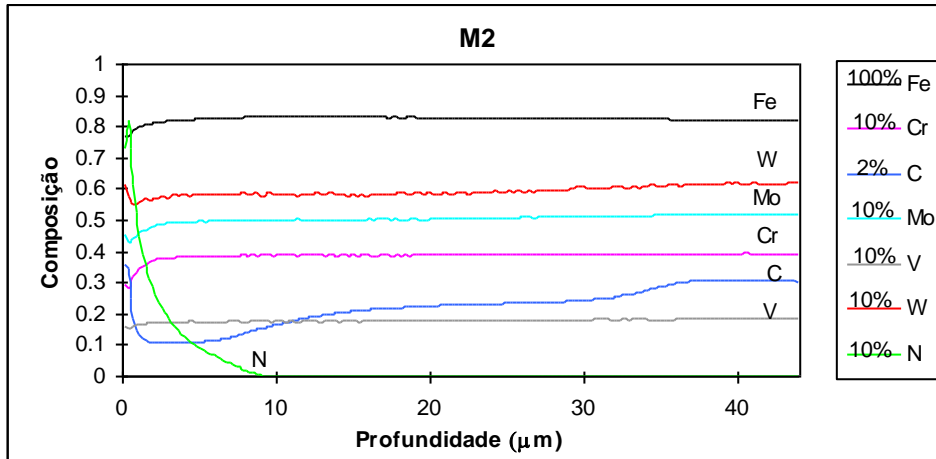


Figura 4.22 - Perfil de composição para amostra nitretada em 500°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, 200 Pa.

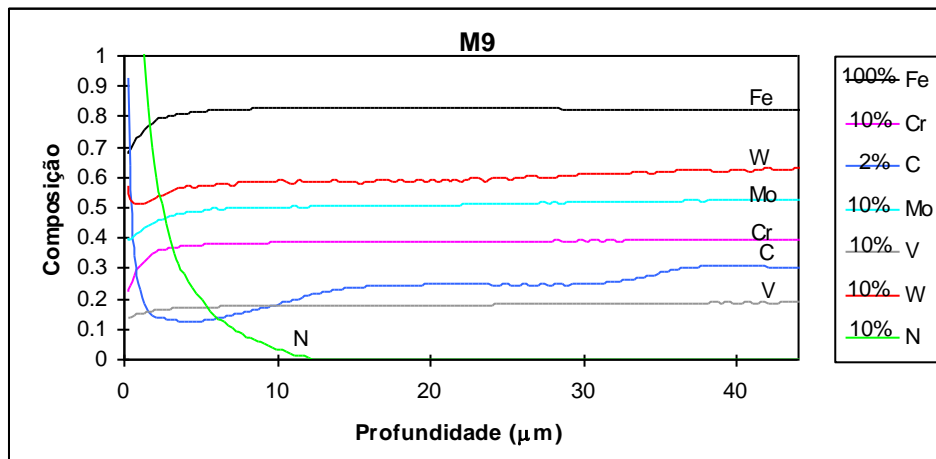


Figura 4.23 - Perfil de composição para amostra nitretada em 500°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, 900 Pa.

#### 4.4 - ENSAIOS DE DESGASTE

Em virtude dos parâmetros de ensaio utilizados, evitou-se a presença de desgaste por oxidação. A baixa velocidade reduz a temperatura da superfície da amostra dificultando a formação de óxidos, enquanto a elevada carga (30 Kg) aumenta a taxa de remoção dos óxidos, evitando o surgimento de filmes superficiais estáveis. Desta forma, de um modo geral, observou-se um desgaste do tipo metálico conforme indicado nas figuras 4.24 e 4.25.

A ausência de um filme de óxidos na superfície das amostras e a inexistência de lubrificação, resultou em uma tendência em se produzir adesão. Assim, foi possível avaliar-se o comportamento do tratamento de nitretação em relação ao desgaste adesivo, freqüentemente encontrado em ferramentas de corte. Adicionalmente a adesão produz elevadas tensões de cisalhamento permitindo uma comparação da tenacidade de amostras nitretadas. Para uma melhor compreensão os resultados do ensaio foram divididos em 3 grupos:

Grupo I – Em amostras nitretadas para possuírem somente uma zona de difusão ( $\mu=0,85$ ) ou corpos de prova que não foram tratados ( $\mu = 0,95$ ), a adesão de material foi intensa especialmente para a amostra não nitretada, como é verificado nas figuras 4.26 e 4.27. Análises EDS indicam que o material aderido na superfície das amostras é proveniente do disco de contato. É interessante ressaltar que a adesão irá resultar em tensões de cisalhamento mais elevadas e maiores temperatura durante a usinagem.

Comparando-se as amostras não nitretadas com as amostras possuindo somente uma camada de difusão, verifica-se que estas possuem um nível de adesão levemente menor apresentando contudo, um mecanismo de desgaste menos dúctil (fig.4.28 - 4.31).

Grupo II - Para materiais nitretados em altas temperaturas (550°C) a camada apresentou tenacidade inadequada. Lascamentos ocorreram logo após o início do ensaio resultando em uma perda significativa de material das amostras (fig. 4.32 a 4.35).

Grupo III - Amostras com camadas de compostos produzidas em baixas temperaturas (450°C e 500°C, 1 h) apresentaram uma tenacidade adequada e baixo coeficiente de fricção ( $\mu = 0,25$ ) resultando em uma redução significativa do desgaste adesivo (fig. 4.36 e 4.37).

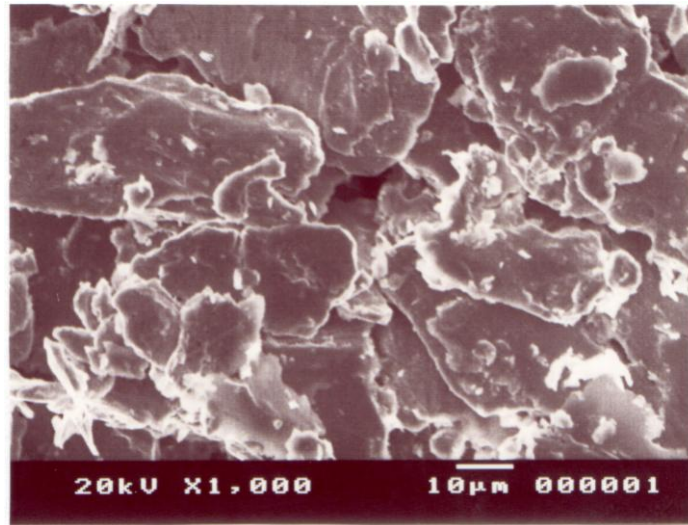


Figura 4.24 – Partículas coletadas durante ensaio de desgaste e analisadas em MEV indicando a presença predominante de um desgaste metálico.

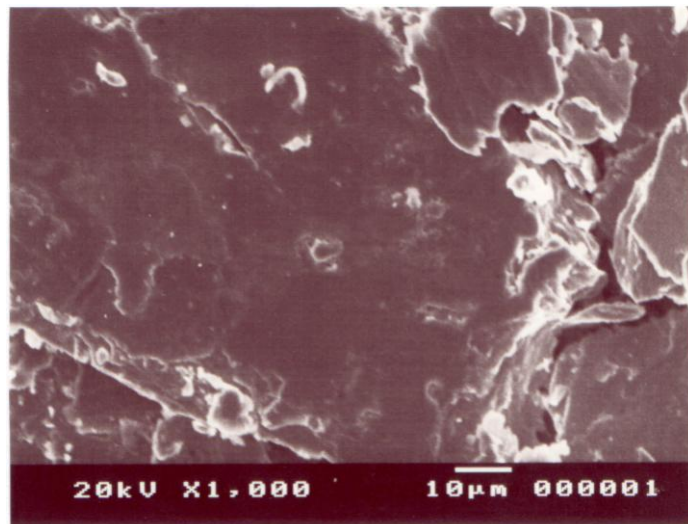


Figura 4.25 – Partículas coletadas durante ensaio de desgaste e analisadas em MEV indicando a presença predominante de um desgaste metálico.

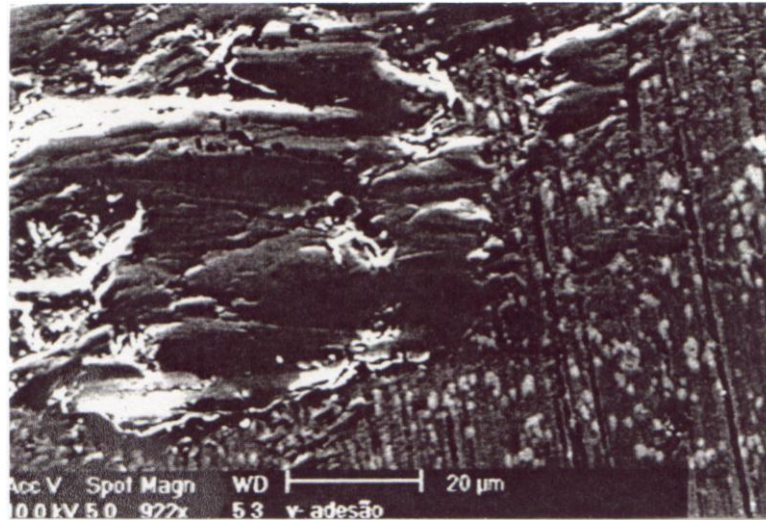


Figura 4.26 - Superfície de uma amostra não nitretada vista em microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.

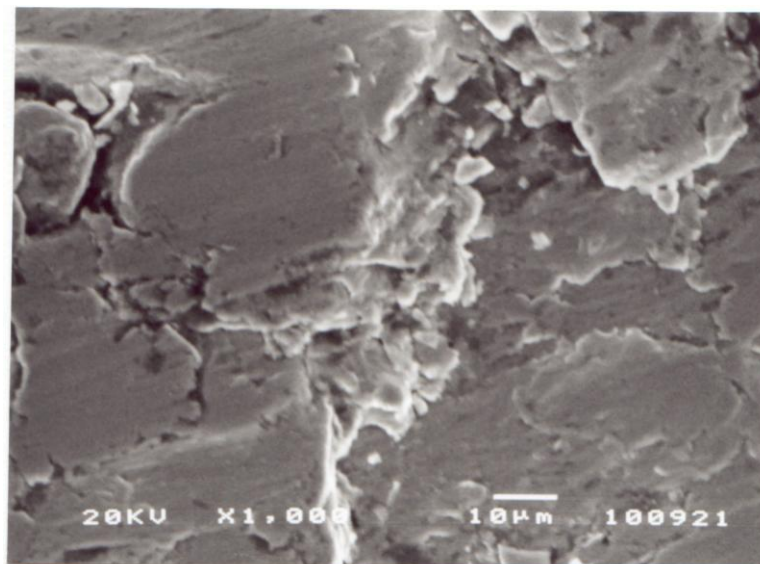


Figura 4.27 - Superfície de uma amostra não nitretada vista em microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.

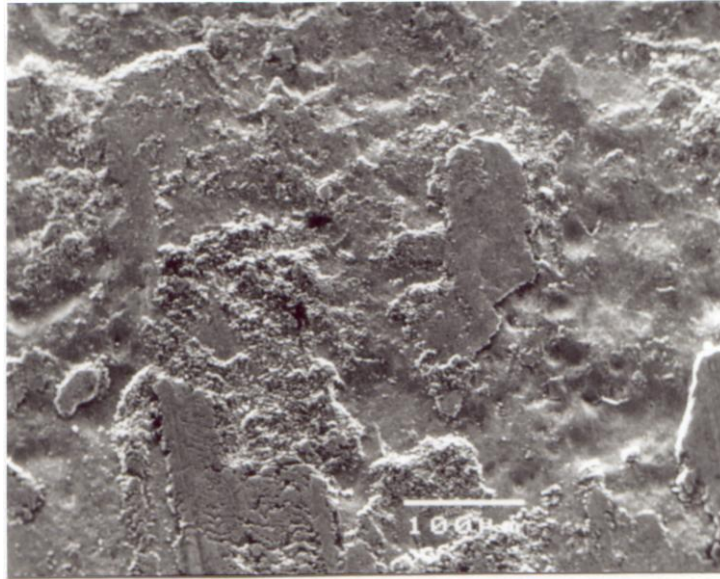


Figura 4.28 - Superfície da amostra D1 nitretada em 450°C, 18 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após ensaio de desgaste.

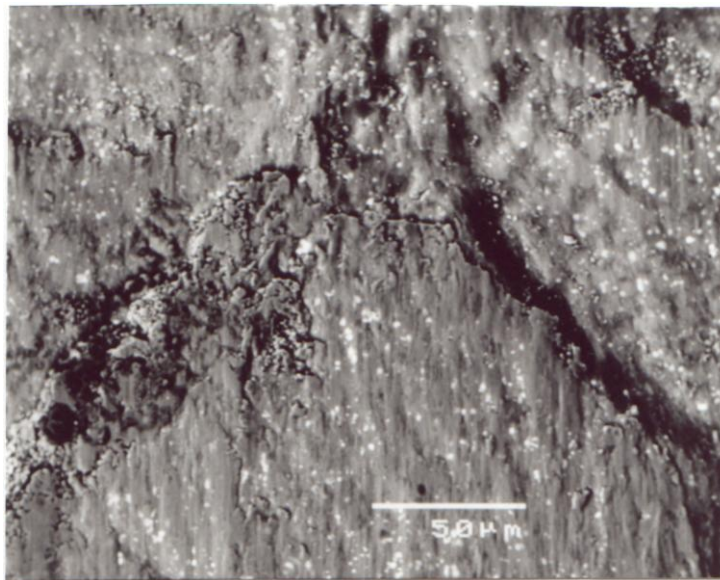


Figura 4.29 - Superfície da amostra E3-5 nitretada em 500°C, 1 hora, 5% N<sub>2</sub>, 4 00 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após ensaio de desgaste.



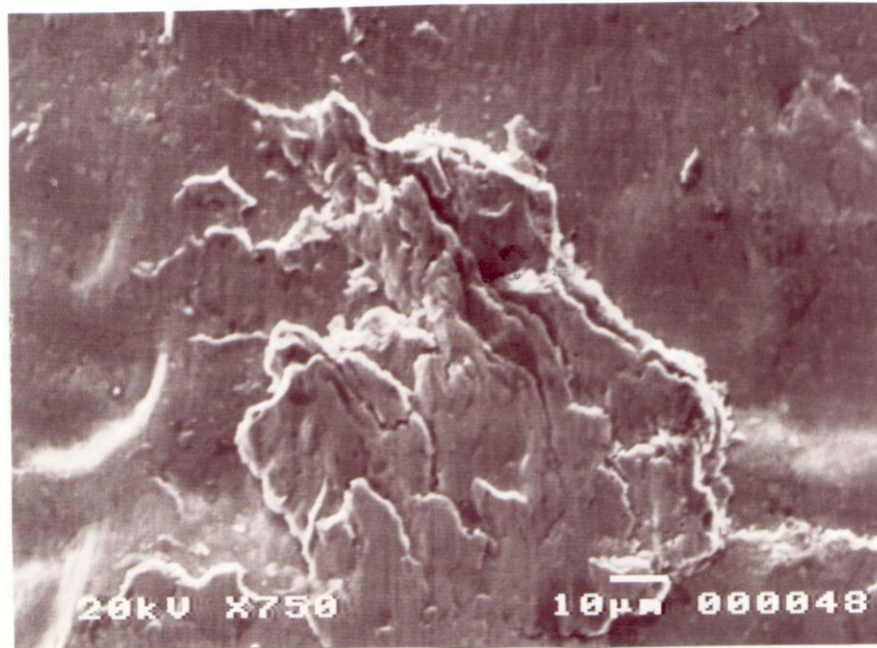


Figura 4.30 - Superfície da amostra E2 nitretada em 500°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após ensaio de desgaste.

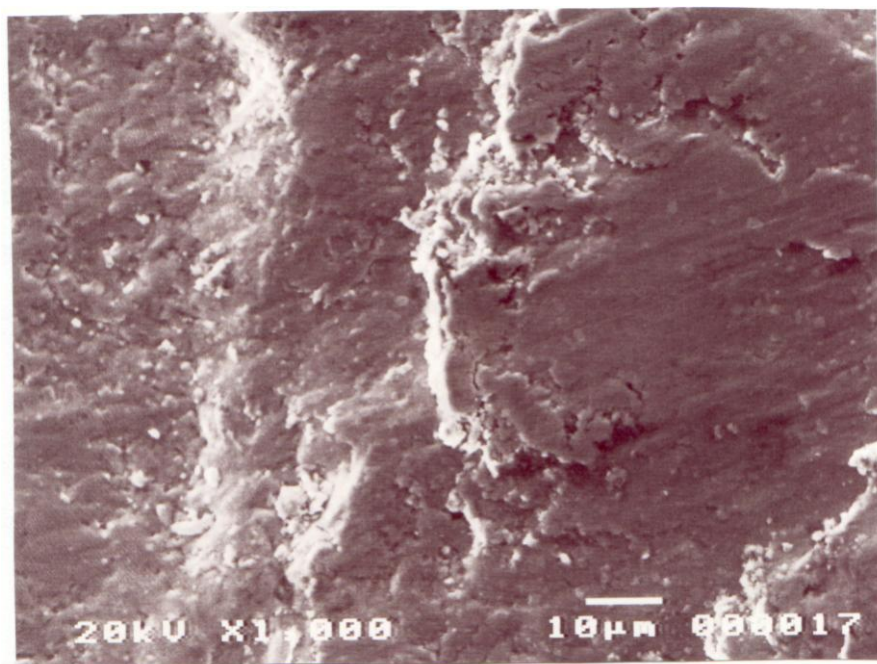


Figura 4.31 - Superfície da amostra F1 nitretada em 550°C, 18 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após ensaio de desgaste.

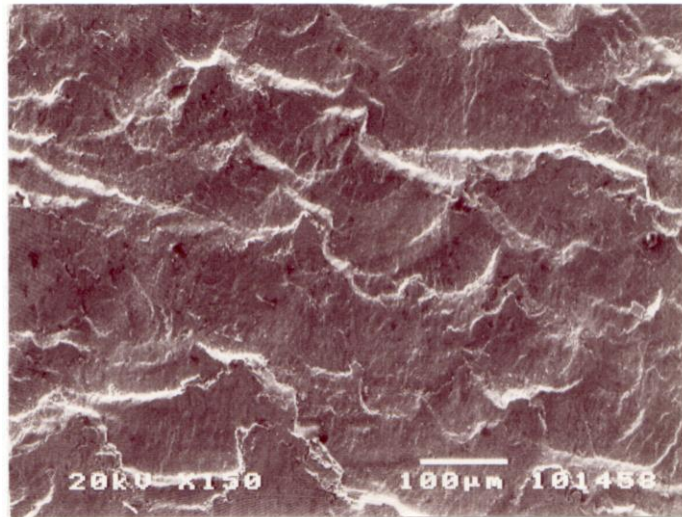


Figura 4.32 - Superfície da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.

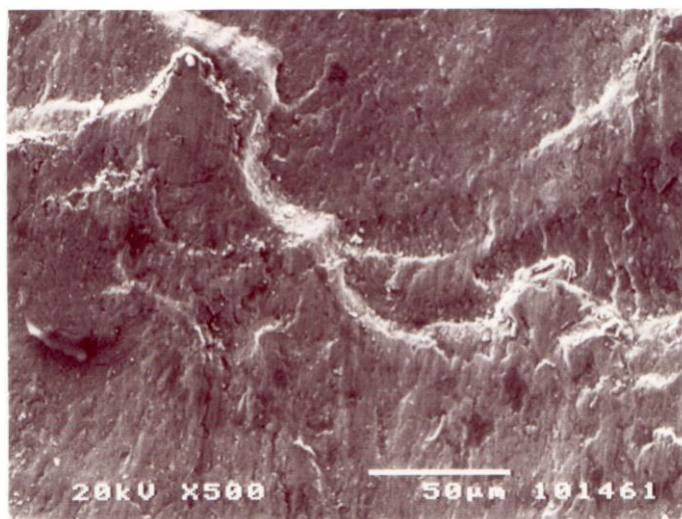


Figura 4.33 - Mesma região mostrada na foto anterior observada com maior aumento.

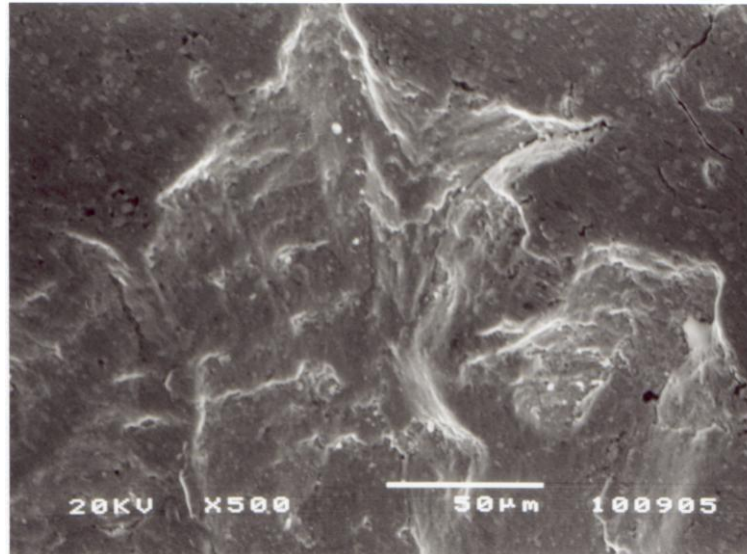


Figura 4.34 - Superfície da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista no microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.

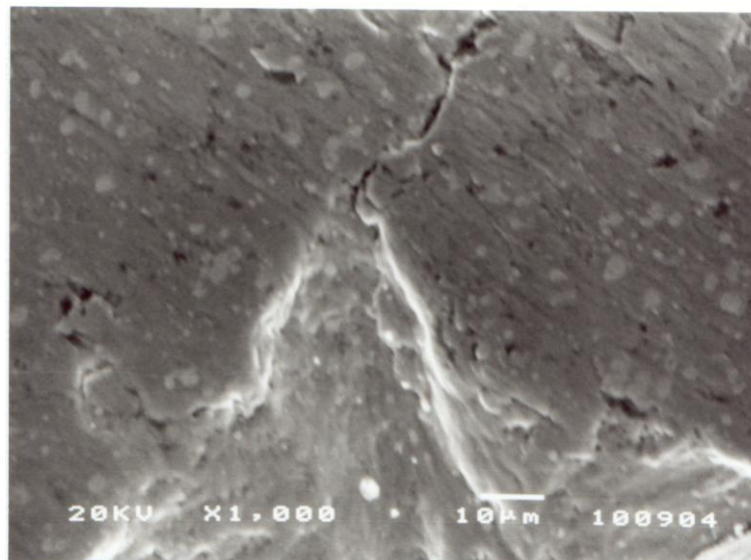


Figura 4.35 - Superfície da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.



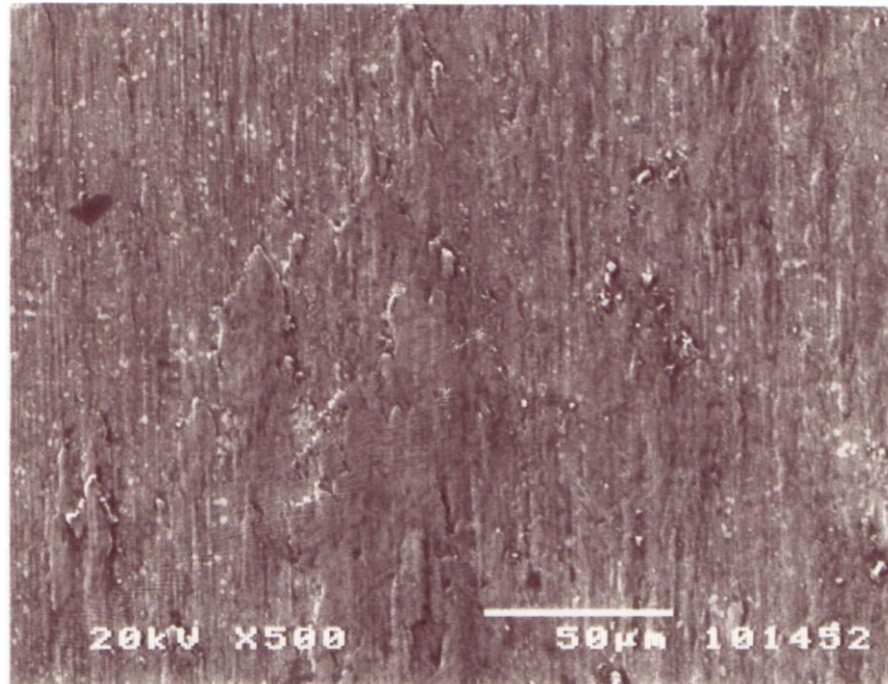


Figura 4.36 - Superfície da amostra E3 nitretada em 500°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após o ensaio de desgaste.

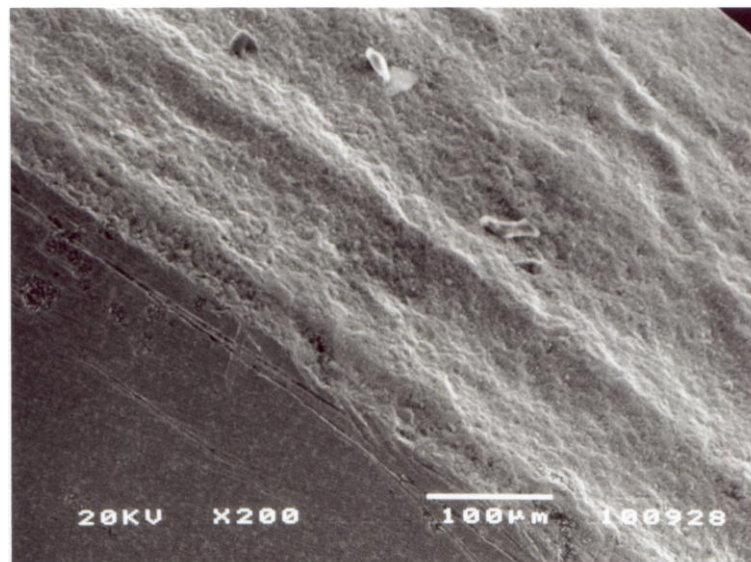


Figura 4.37 - Superfície da amostra D3 nitretada em 450°C, 1 hora, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em microscópio eletrônico de varredura, após ensaio de desgaste. O canto esquerdo inferior apresenta a região da superfície que não foi submetida ao ensaio.

Os mecanismos de desgaste podem ser melhor compreendidos comparando-se a perda de peso do par de contato, amostra e disco, depois do ensaio de desgaste (tabela 4.5).

Para amostras não nitretadas ou nitretadas para formar somente a zona de difusão, a adesão foi intensa, indicada pela significativa perda de material do disco de contato. A redução de peso da amostra não foi significativa devido a transferência de material do disco de contato. Para o caso da amostra sem tratamento (virgem) ocorreu, inclusive, um leve aumento de peso, indicado na tabela pelo sinal (-).

Para amostras nitretadas em altas temperaturas (550°C) onde a camada resultou frágil, houve uma significativa perda de peso da amostra. Os lascamentos aumentam a rugosidade superficial e, desta forma, elevam o coeficiente de fricção resultando em um perda de peso intermediária no disco de contato (F4).

Os melhores tratamentos foram aqueles com a presença da camada de compostos, para evitar a adesão e a conseqüente perda de material do disco de contato, e realizada em baixas temperaturas, para uma boa tenacidade evitando os lascamentos na amostra. Nesta situação a perda de material na amostra e disco de contato foi relativamente pequena ( D3 e E3).

Tabela 4.5 - Perda de massa das amostras e discos de contato, após o ensaio de desgaste (Variabilidade: 0,0005).

Amostra	Tipo de Camada	Perda de Massa (g)	
		Amostra	Disco
Virgem	-	- 0,0002	0,0816
D1 (Nit 450°C, 18 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0009	0,0739
D2 (Nit 450°C, 30 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0010	0,0519
D3 (Nit 450°C, 1 h, 25% N <sub>2</sub> )	$\epsilon$ - Fe <sub>2-3</sub> (C,N)	0,0003	0,0010
E1 (Nit 500°C, 18 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0013	0,0861
E2 (Nit 500°C, 30 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0013	0,0398
E3 (Nit 500°C, 1 h, 25% N <sub>2</sub> )	$\epsilon + \gamma'$	0,0007	0,0018
E3-5 (Nit 500°C, 1 h, 5% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0018	0,0714
F1 (Nit 550°C, 18 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0021	0,0624
F2 (Nit 550°C, 30 min, 25% N <sub>2</sub> )	Difusão	0,0011	0,0446
F3 (Nit 550°C, 1 h, 25% N <sub>2</sub> )	$\epsilon + \gamma'$	0,0014	0,0370
F4 (Nit 550°C, 2 h, 25% N <sub>2</sub> )	$\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$	0,0021	0,0386

Com o objetivo de investigar os motivos que ocasionam a fragilidade de camadas nitretadas produzidas em altas temperaturas (550°C), foram nitretadas amostras por longos tempos. Os parâmetros de tratamento utilizados foram os seguintes: 550°C, 10 h, 75% N<sub>2</sub>, 550°C, 10 h, 25% N<sub>2</sub>; 500°C, 10h, 25% N<sub>2</sub> e 450°C, 20 h, 75% N<sub>2</sub>. A seção transversal das amostras observadas em MEV estão apresentadas nas figuras 4.38 a 4.43.

Uma significativa precipitação em contornos de grãos está presente nas amostras nitretadas em 550°C enquanto para a amostra nitretada em 500°C o nível de precipitação em contornos de grãos é pequeno. Em 450°C mesmo usando 75% N<sub>2</sub> e 20 horas de tratamento o nível de precipitação em contornos é insignificante.

Observando-se a seção transversal de amostras nitretadas em 550°C, após o ensaio de desgaste, apresentadas nas figuras 4.44 a 4.47, verifica-se para a amostra F4 (Nit 550°C, 2h, 25% N<sub>2</sub>) a presença de uma fratura intergranular para amostra F4 indicando que os contornos de grãos estavam fragilizados após a nitretação por 2 horas. Desta forma existem fortes indícios de que a precipitação em contornos de grão exerce importante influência na fragilidade da camada presente em amostras nitretadas em elevadas temperaturas.

Para melhorar as propriedades da camada nitretada diferentes parâmetros de tratamento foram testados. A adição de CH<sub>4</sub> ao gás de tratamento como forma de incentivar a formação de camadas monofásicas  $\epsilon$  demonstrou ser inadequada por aumentar o nível de precipitação em contornos de grãos e reduzir a tenacidade da camada.

O uso de uma descarbonetação através de um *sputtering* com hidrogênio previamente à nitretação, apresentou resultados insatisfatórios durante ensaio de desgaste. Contudo o emprego de baixas temperaturas de tratamento resultou em excelentes propriedades mecânicas para a camada nitretada. Ensaios de desgaste realizados em amostras tratadas em 400°C demonstraram que o uso de baixas temperaturas é indicado para a nitretação de aços rápidos. Adicionalmente análises de raios-X demonstraram que a camada de compostos é formada em temperaturas de tratamento tão baixas quanto 350°C.

Micrografias realizadas em amostras nitretadas em 550°C e 450°C utilizando reativo Villela, confirmam a diferente morfologia da camada nitretada conforme mostrado nas figuras 4.48 a 4.450. Enquanto o material tratado em baixa temperatura apresenta uma camada compacta e homogênea a amostra nitretada em 550°C é bastante heterogênea mostrando inclusive a presença de trincas.

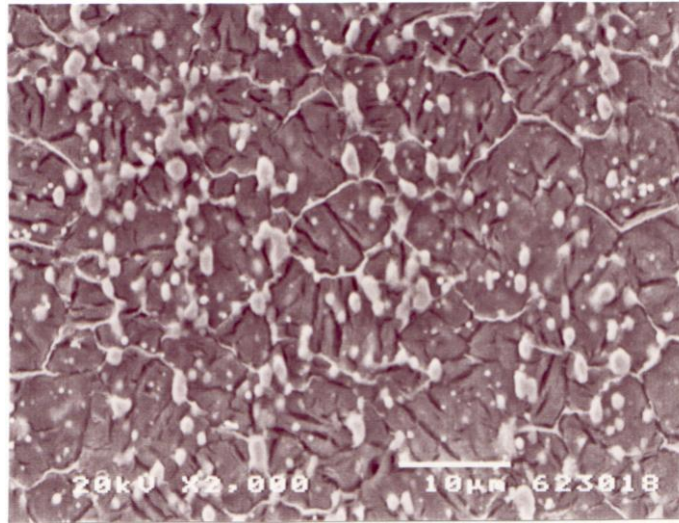


Figura 4.38 - Seção transversal da amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N<sub>2</sub>, 400 Pa vista ao microscópio eletrônico de varredura após ataque com reativo picral. Verifica-se a intensa precipitação em contornos de grãos.

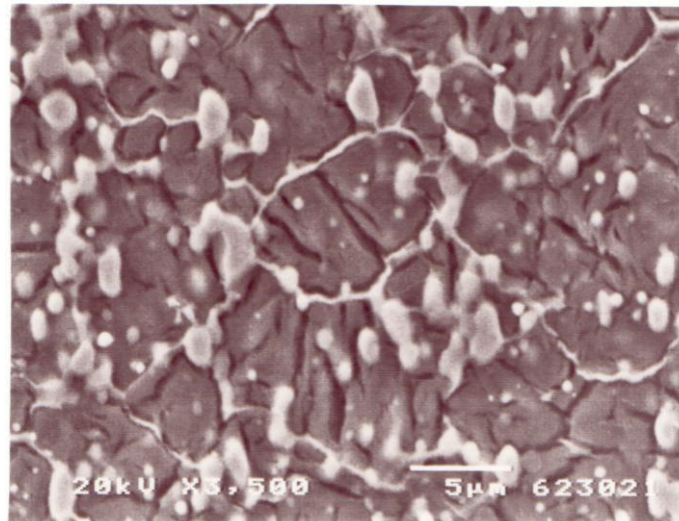


Figura 4.39 - Mesma região da foto anterior observada com maior aumento.



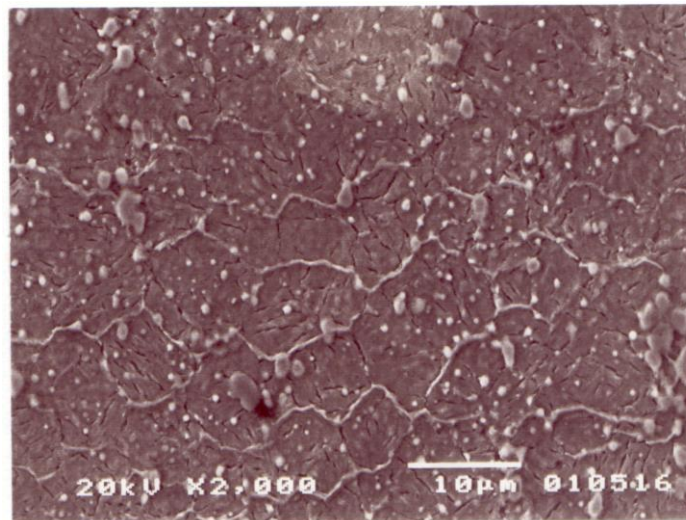


Figura 4.40 - Seção transversal de amostra nitretada em 550°C, 10 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa vista ao microscópio eletrônico de varredura após ataque com reativo picral.

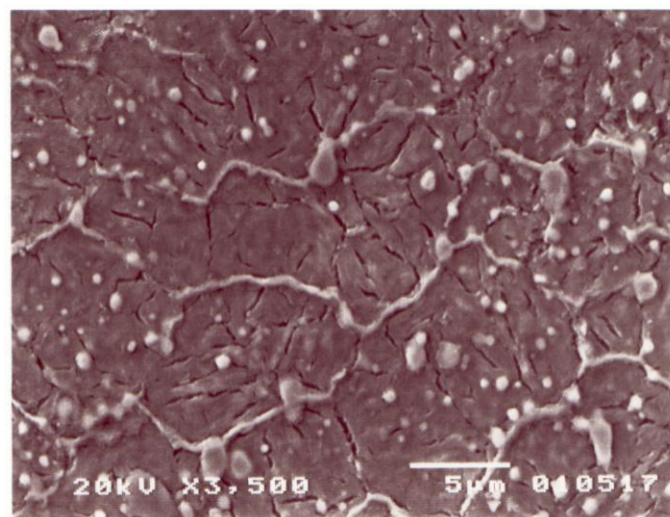


Figura 4.41 – Mesma região da foto anterior observada com maior aumento. Observa-se uma intensa precipitação em contornos de grãos.

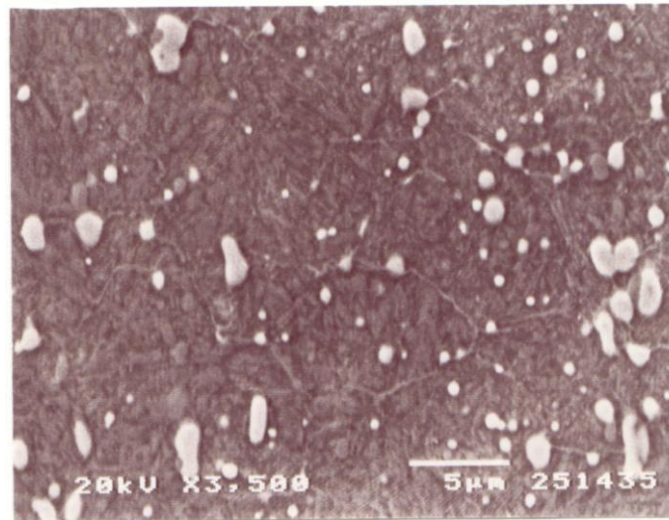


Figura 4.42 - Seção transversal de amostra nitretada em 500°C, 10 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa vista ao microscópio eletrônico de varredura após ataque com reativo picral. Pequeno nível de precipitação em contornos de grãos.

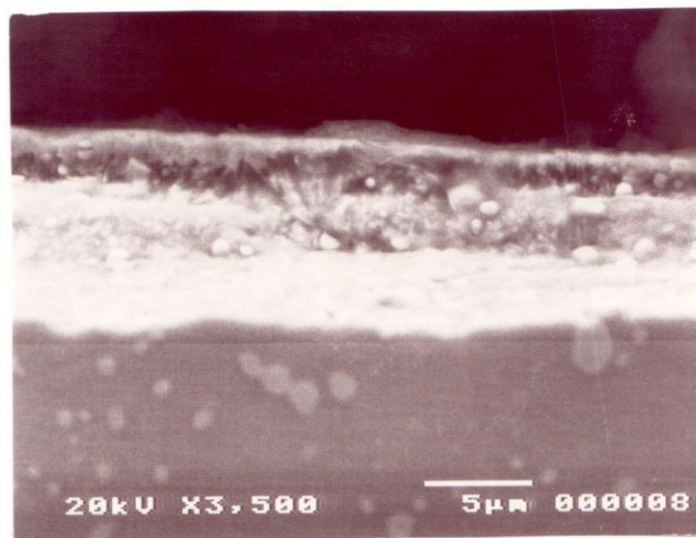


Figura 4.43 - Seção transversal de amostra nitretada em 450°C, 20 horas, 75% N<sub>2</sub>, 400 Pa vista ao microscópio eletrônico de varredura após ataque com reativo picral. Pequeno nível de precipitação em contornos de grãos.

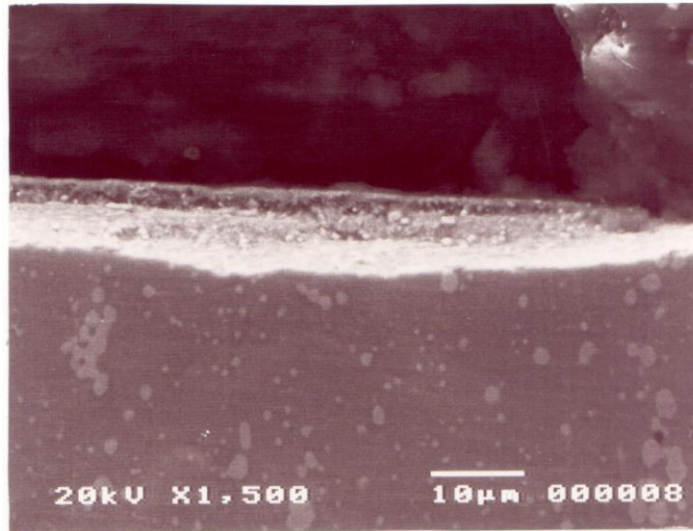


Figura 4.44 - Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, observada em MEV, após ensaio de desgaste.

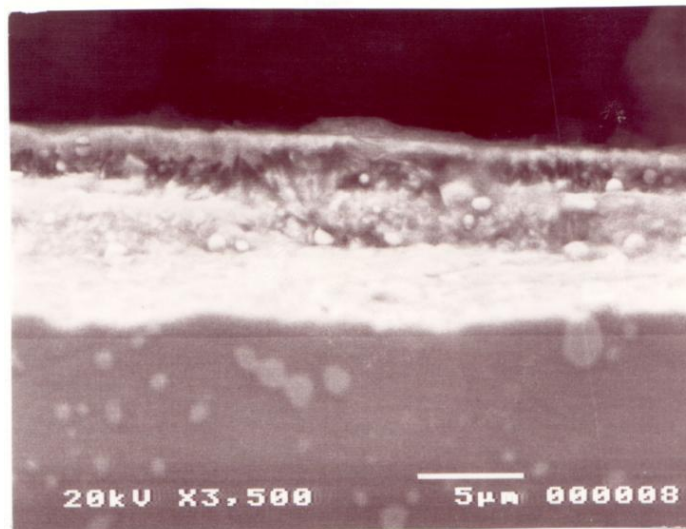


Figura 4.45 - Seção transversal da amostra F2 nitretada em 550°C, 30 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa observada em MEV, após ensaio de desgaste.

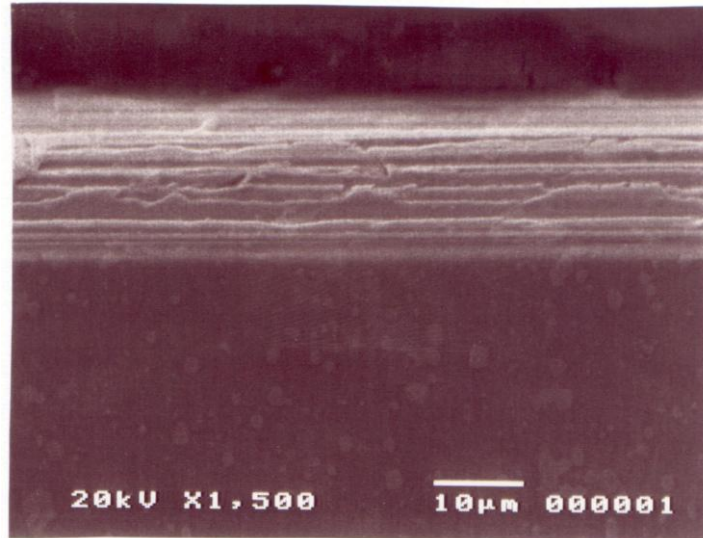


Figura 4.46 - Seção transversal da amostra F1 nitretada em 550°C, 18 min, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, observada em MEV, após ensaio de desgaste.

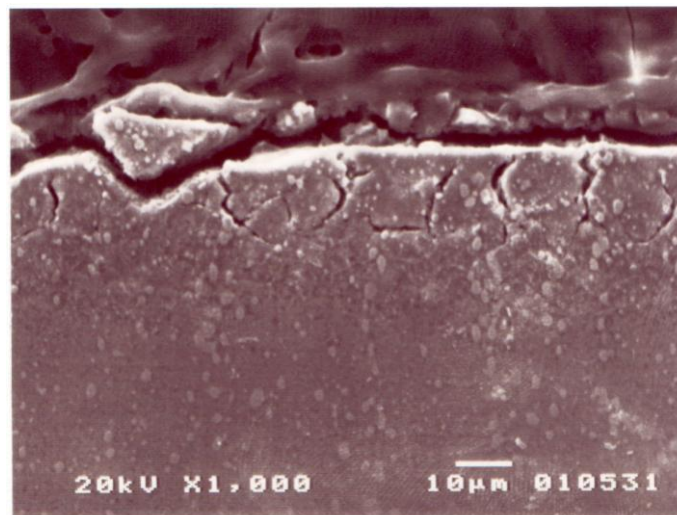


Figura 4.47 - Seção transversal da amostra F4 nitretada em 550°C, 2 horas, 25% N<sub>2</sub>, 400 Pa, vista em MEV, após ensaio de desgaste, mostrando a fratura frágil intergranular.



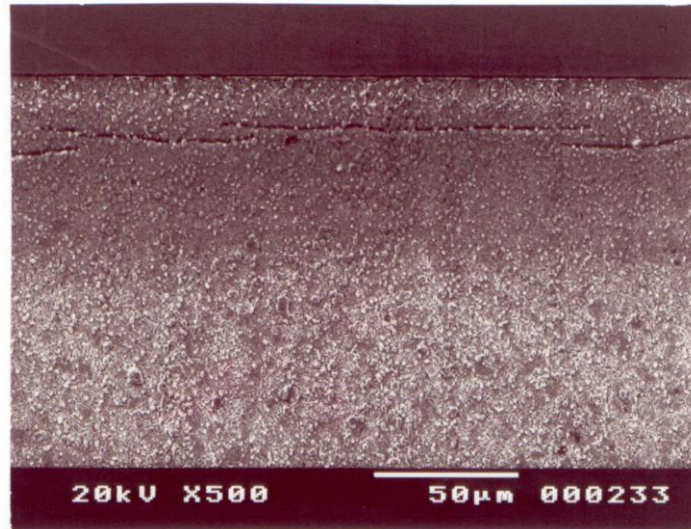


Figura 4.48 - Camada nitretada bastante heterogênea para amostra F3 tratada em 550°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, apresentando inclusive, trincas paralelas a superfície da amostra. Ataque: Reativo Villela.

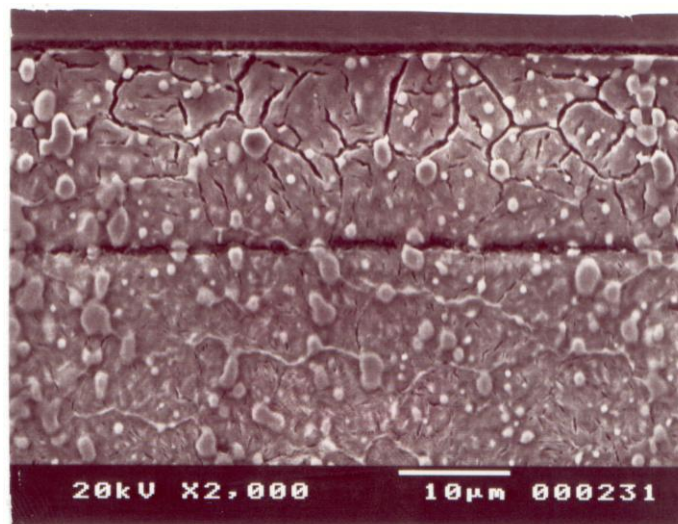


Figura 4.49 - Camada nitretada bastante heterogênea para amostra F3 tratada em 550°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>, apresentando inclusive, trincas paralelas a superfície da amostra. Ataque: Reativo Villela.

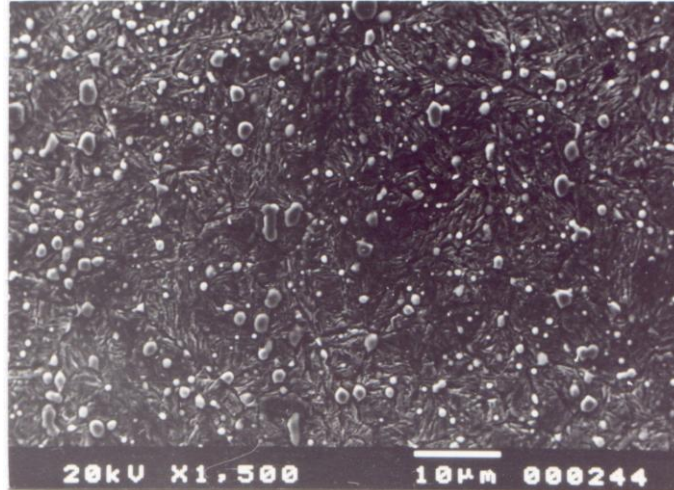


Figura 4.50 - Camada nitretada homogênea quando comparada com a amostra anterior.

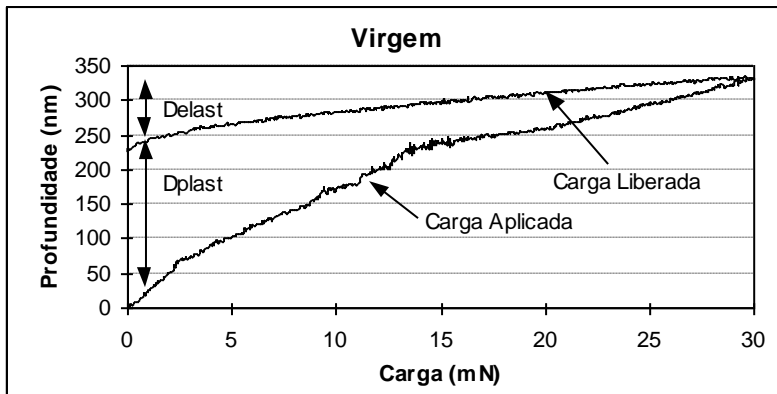
Amostra D3 tratada em 450°C, 1 h, 25% N<sub>2</sub>. Ataque: Reativo Villela.

#### 4.5 – ENSAIOS DE NANODUREZA

Os resultados dos ensaios de nanodureza apresentados na figura 4.51 auxiliam na compreensão dos mecanismos de desgaste. Verifica-se que após a nitretação ocorre uma redução do trabalho plástico e um aumento das deformações no regime elástico. As camadas de compostos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  apresentam curvas similares enquanto a camada de difusão resultou nos menores valores para a deformação total e deformação plástica.

Estes resultados explicam os mecanismos de desgaste menos dúcteis para algumas amostras com a presença da camada de difusão somente. Esta redução de ductilidade pode ser considerada normal devido a fina precipitação de nitretos que resulta em dureza extremamente elevada e bloqueia o movimento das discordâncias. Contudo deve-se considerar que este fato nada tem a ver com a fragilidade detectada após nitretação em 550°C.

A menor dureza e como consequência os maiores valores para a deformação plástica da camada de compostos em comparação com a zona de difusão pode ser considerada vantajosa. O maior nível de deformação plástica resulta em uma melhor distribuição das tensões aplicadas e uma maior dificuldade para a formação e propagação de trincas.

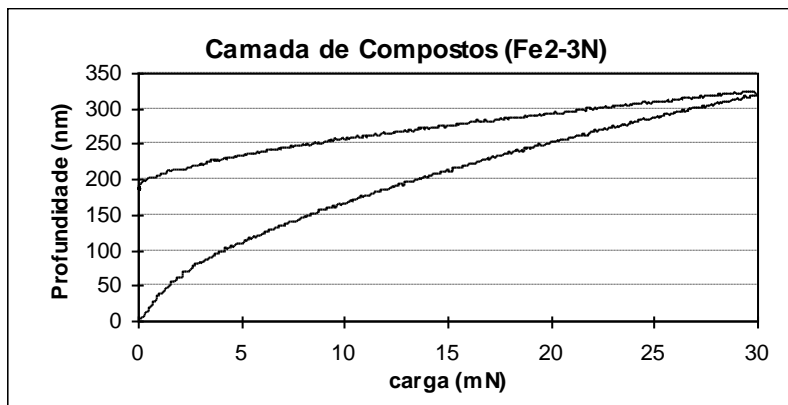


Dureza: 10.207 MPa.

Def. Total: 330 nm.

Def. Plástica: 228 nm.

Def. Elástica: 102 nm.

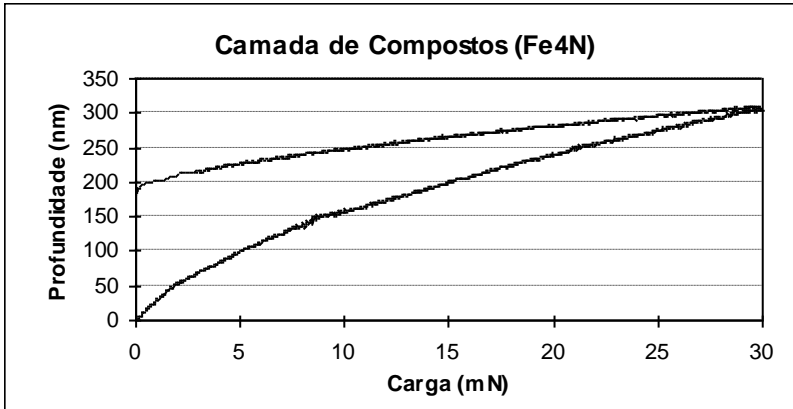


Dureza: 12.723 Mpa.

Def. Total: 322 nm.

Def. Plástica: 190 nm

Def. Elástica: 132 nm.

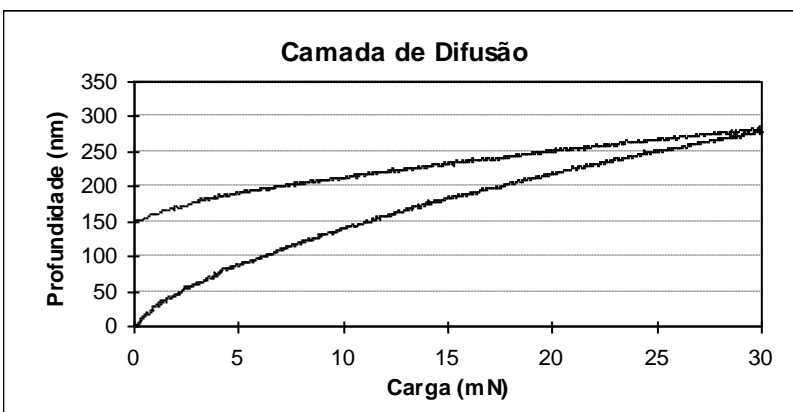


Dureza: 12.119 MPa.

Def. Total: 308 nm.

Def. Plástica: 188 nm.

Def. Elástica: 120 nm.



Dureza: 14.323 MPa

Def. Total: 280 nm.

Def. Plástica: 150 nm.

Def. Elástica: 130 nm.

Figura 4.51 - Resultados do ensaio de Nanodureza.

#### 4.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As figuras 4.52 a 4.55 apresentam a martensita e precipitados com seus respectivos espectros de difração para uma amostra não nitretada. Na figura 4.56 observamos a martensita na zona de difusão de uma amostra nitretada em 450°C, 25% N<sub>2</sub>. O espectro de difração da figura 4.57 indica que a martensita está altamente estressada devido a pequena cristalinidade dos *spots*. O valor medido para  $d_{101}$  2.12 Å, mais elevado do que o valor de referência 2.04 Å, indica que as tensões são de natureza compressiva. Na figura 4.58 observamos a martensita para amostra nitretada em 550°C, 25% N<sub>2</sub>, enquanto a figura 4.59 mostra com mais clareza a presença de microtwins como um possível mecanismo de relaxação de tensões.

Os resultados obtidos em microscopia eletrônica de transmissão confirmam as demais análises realizadas anteriormente. Durante o processo de preparação das amostras foi possível comprovar a fragilidade que ocorre após nitretação em altas temperaturas. Enquanto em amostras nitretadas em 450°C foi possível lixar até espessuras tão finas quanto 50µm, para materiais nitretados em 550°C foi difícil o lixamento após espessuras inferiores a 150µm devido a quebra das amostras. A figura 4.60 mostra uma trinca originada durante o polimento iônico de amostra nitretada em 550°C, 25% N<sub>2</sub>. A diferente orientação cristalográfica determinada por difração de elétrons a esquerda e a direita da trinca, indicam a região como um contorno de grão. A figura 4.61 apresenta uma região próxima ao contorno de onde foi obtido o espectro de difração indicado na figura 4.62. O espectro apresenta-se duplo com os pontos maiores e mais brilhantes resultantes da martensita enquanto os pontos menores indicam parâmetros de rede semelhantes ao da cementita. Verifica-se então que a fase que precipita em contornos de grãos é cementita, detectada também em outras regiões além dos contornos de grãos. Em amostras nitretadas em 450°C não observou-se a sua presença. Acredita-se que durante a nitretação, o nitrogênio desestabilize os carbonetos de liga para formar nitretos. Assim, carbono seria liberando e, em altas temperaturas, possui suficiente mobilidade para migrar para os contornos de grãos e precipitar como cementita. Com a diminuição da temperatura reduz-se a taxa de difusão do carbono ao mesmo tempo que se aumenta a energia livre de formação da cementita<sup>134</sup>, dificultando a nucleação e crescimento.

As figuras 4.63 a 4.65 comprovam que ocorre uma transformação de carbonetos durante nitretação. Na superfície do carboneto surgem agulhas identificadas como nitretos de molibdênio do tipo Mo<sub>16</sub>N<sub>7</sub>.

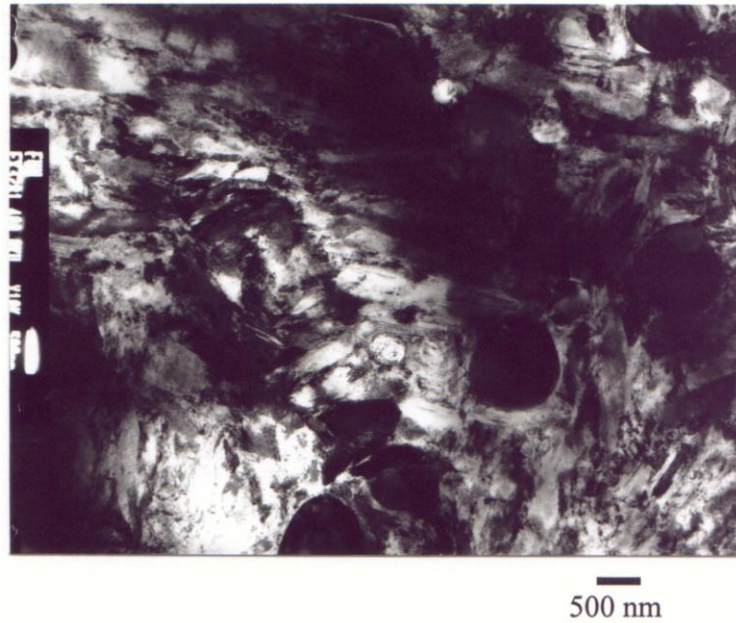


Figura 4.52 – Martensita e precipitados observados em amostra não nitretada. Magnificação 10.000 X - Campo Claro – MET (vista plana).

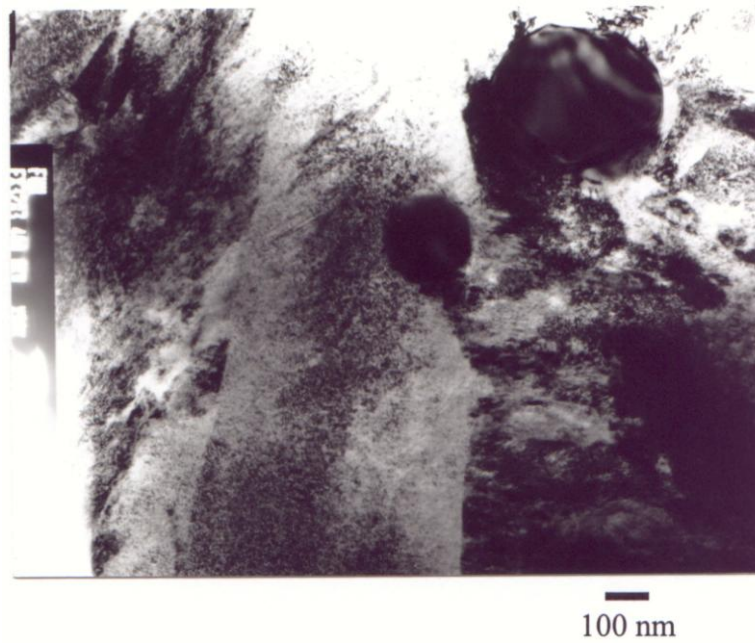


Figura 4.53 – Martensita e precipitados observados em amostra não nitretada. Magnificação 50.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).



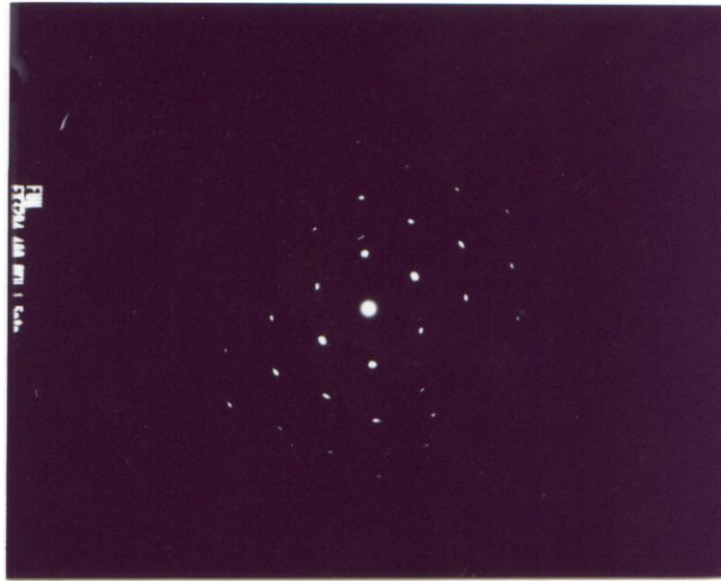


Figura 4.54 – Espectro de Difração da martensita apresentada na foto anterior.  
Fator de Câmera: 15,975 mmÅ – Direção do feixe: [111] – MET.

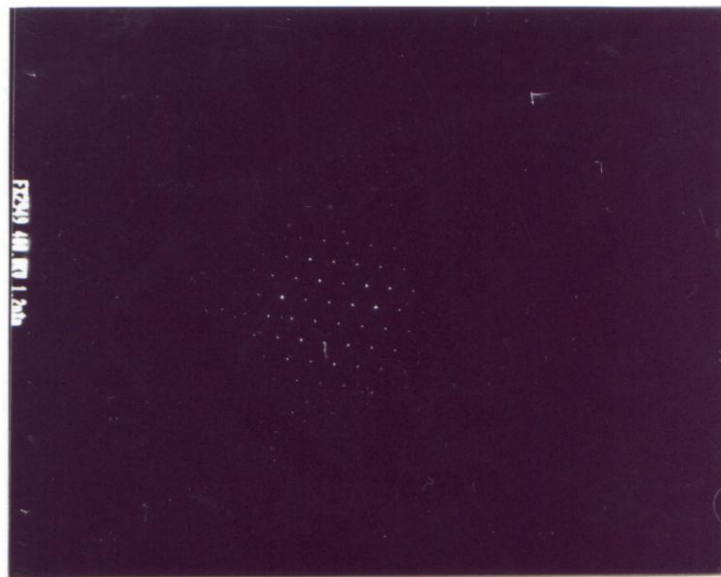


Figura 4.55 – Espectro de difração do precipitado apresentado na foto 4.53 indicando um carboneto do tipo  $\text{Fe}_6(\text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$  – Fator de Câmera: 12,78 mmÅ.  
Direção do Feixe: [111] – MET.

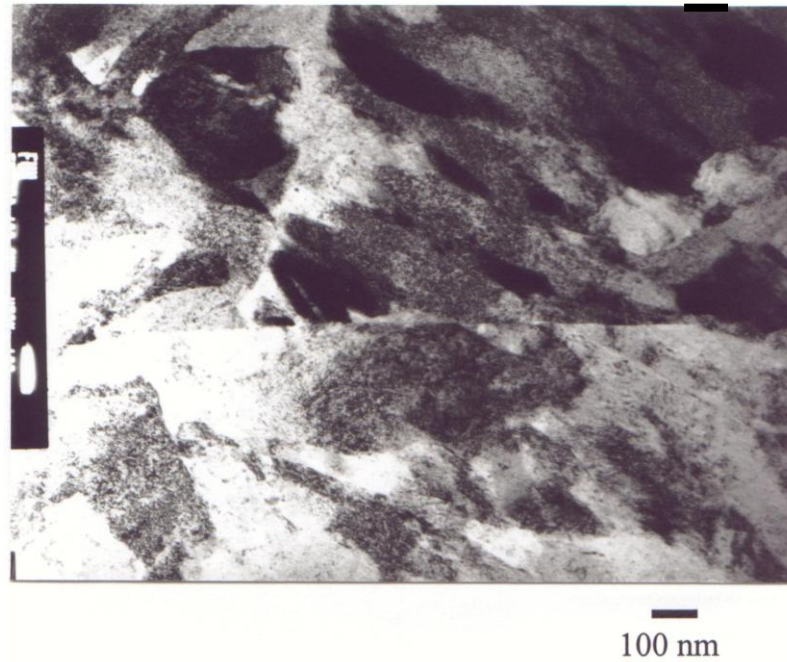


Fig. 4.56 - Martensita presente na camada de difusão de amostra nitretada em 450°C, 25% N<sub>2</sub>.  
Magnificação: 50.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).

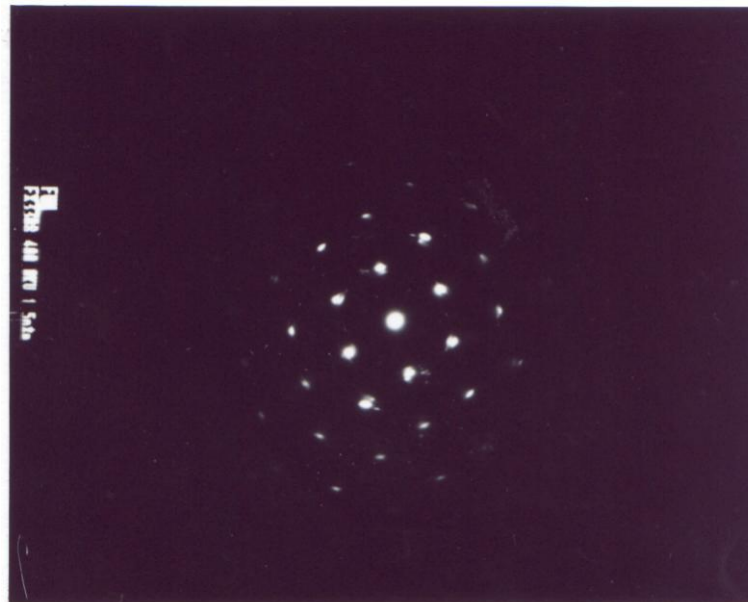


Figura 4.57 – Espectro de Difração da martensita apresentada na foto anterior. O espectro com baixa cristalinidade indica a presença de tensões residuais na amostra.  
Fator de Câmera: 15,975 mmÅ – Direção do feixe: [111] - MET.

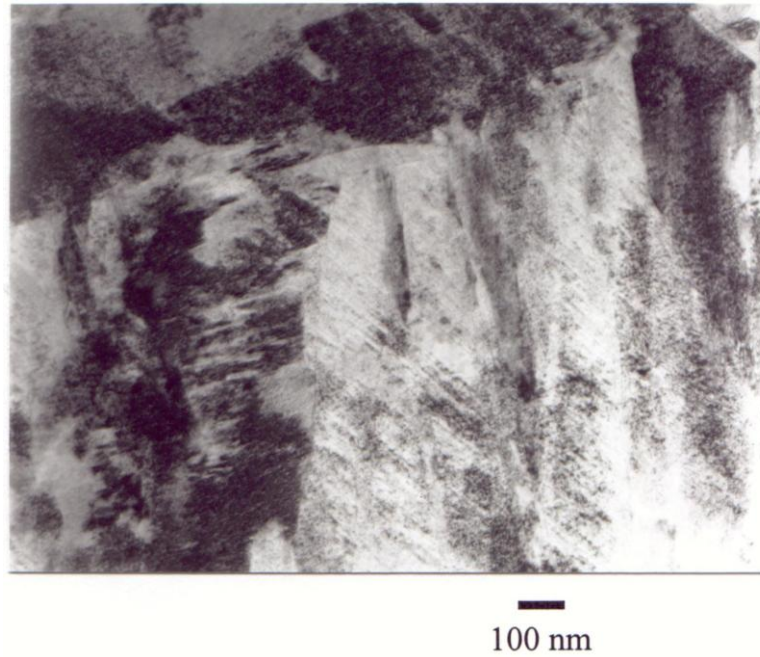


Figura 4.58 – Martensita presente na camada de amostra nitretada em 550°C, 25% N<sub>2</sub>.  
Magnificação: 50.000 X - Campo Claro - MET.

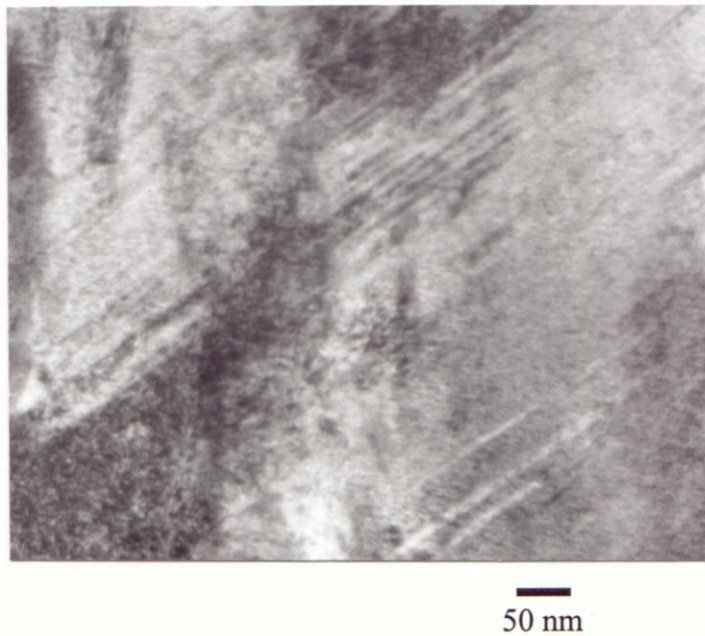


Figura 4.59 – Presença de micro-maclas indicando relaxação de tensões.  
Amostra nitretada em 550°C, 25% N<sub>2</sub>.  
Magnificação: 120.000 X - Campo Claro - MET.



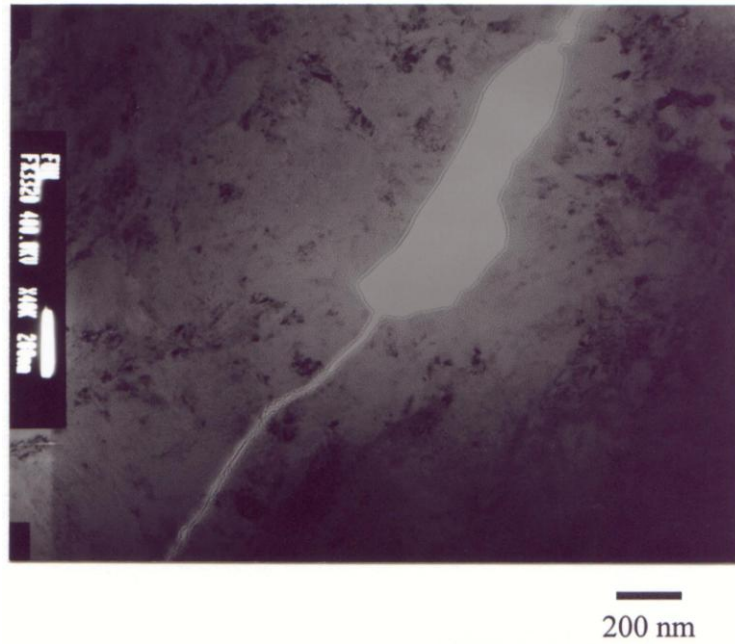


Figura 4.60 – Trinca originada em contorno de grão durante polimento iônico.  
Amostra nitretada em 550°C, 25% N<sub>2</sub>.  
Magnificação: 40.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).

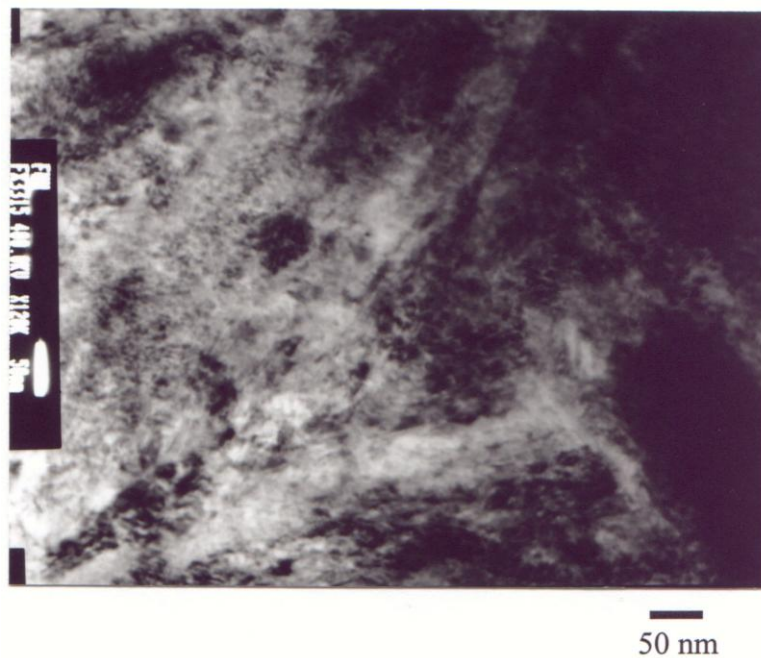


Figura 4.61 – Região próxima ao contorno de grão indicado na foto anterior.  
Magnificação: 120.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).

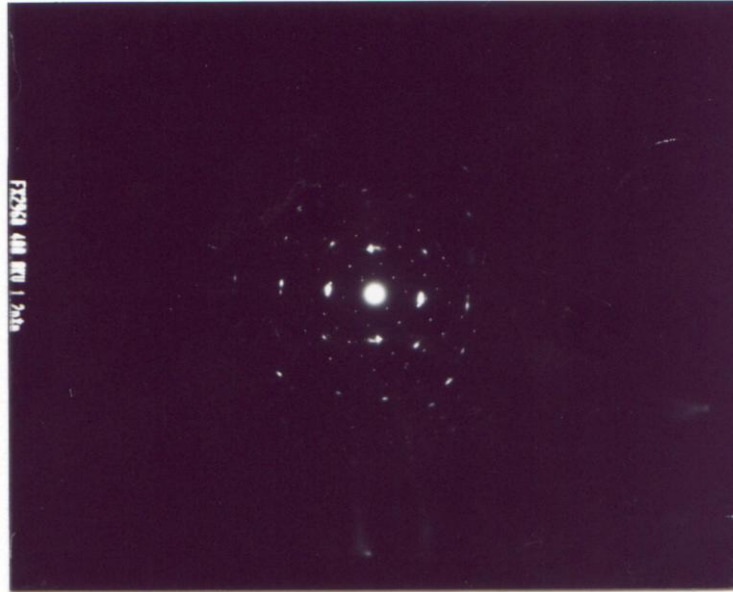


Figura 4.62 – Espectro de difração de área selecionada da região mostrada na foto anterior.  
Fator de Câmera: 12,78 mmÅ – Direção do feixe: [1 0 -1] – MET.

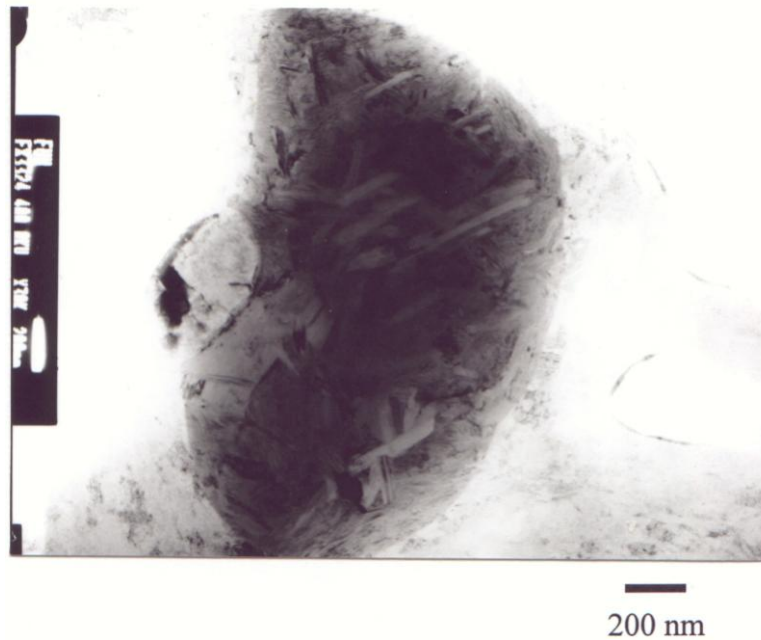


Figura 4.63 – Carboneto do tipo  $\text{Fe}_6\text{Mo}_6\text{C}$  com a presença de agulhas em sua superfície.  
Amostra nitretada em 550°C, 25%  $\text{N}_2$ .

Magnificação: 30.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).

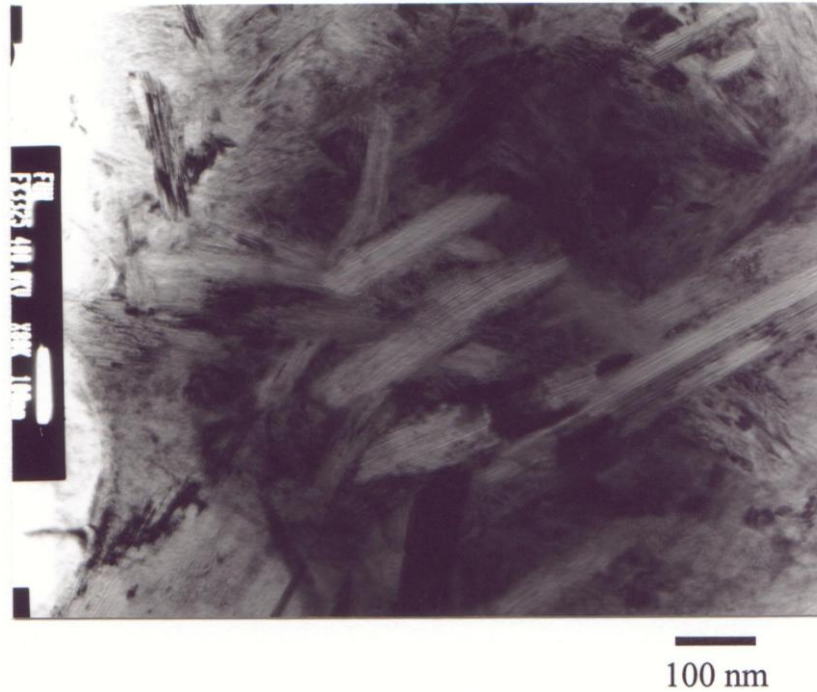


Figura 4.64 – Mesma região da foto anterior observada com maior aumento.  
Magnificação: 80.000 X – Campo Claro – MET (vista plana).

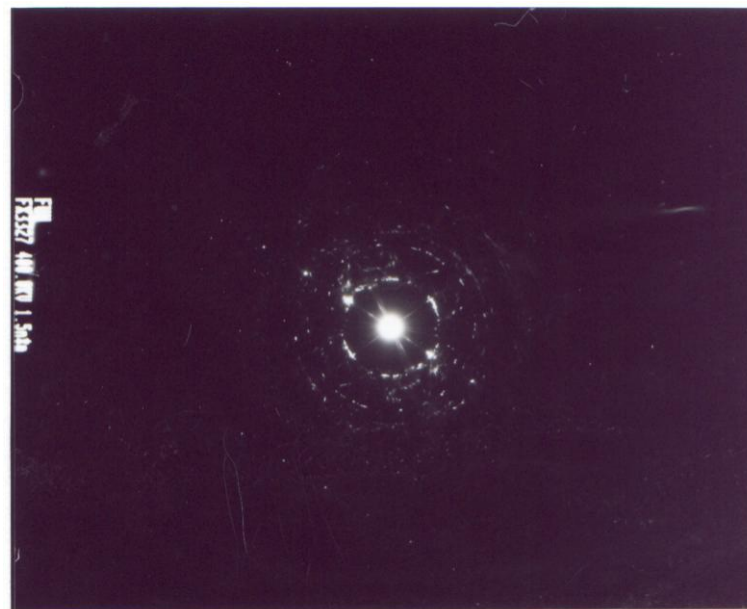


Figura 4.65 – Espectro de difração de área selecionada indicando que as agulhas presentes na superfície do precipitado são nitretos do tipo  $\text{Mo}_{16}\text{N}_7$ .  
Fator de Câmera: 15,975  $\text{mm}\text{\AA}$  - MET.

#### 4.7 – ENSAIOS DE INDENTAÇÕES

O emprego do ensaio de indentações tem como objetivo o desenvolvimento de um método simples e direto para a avaliação da tenacidade de camadas nitretadas. A tabela 4.6 apresenta a carga necessária para gerar uma e três trincas na superfície de amostras nitretadas. Os corpos de prova que apresentam o símbolo D, foram descarbonetadas previamente à nitretação por 10 horas, 550°C em uma atmosfera de hidrogênio.

Tabela 4.6 – Carga necessária para produzir trincas durante indentação Vickers

Parâmetros de Tratamento (400 Pa)	1ª trinca	3 trincas
D + Nit 450°C, 2 h, 25% N <sub>2</sub>	30 Kg	45 Kg
Nit 400°C, 4 h, 25% N <sub>2</sub>	25 Kg	35 Kg
Nit. 450°C, 2 h, 25% N <sub>2</sub>	25 Kg	30 Kg
Nit 450°C, 1 h, 10% N <sub>2</sub>	25 Kg	30 Kg
Nit 550°C, 1 h, 10% N <sub>2</sub>	20 Kg	25 Kg
Nit 500 °C, 1 h, 25% N <sub>2</sub>	15 Kg	25 Kg
D + Nit 500°C, 1 h, 25% N <sub>2</sub>	10 Kg	20 Kg
D + Nit 500°C, 2 h, 25% N <sub>2</sub>	10 Kg	15 Kg
Nit + 450°C, 1 h, 75% N <sub>2</sub>	10 Kg	15 Kg
D + Nit 550°C, 2 h, 25% N <sub>2</sub>	5 Kg	15 Kg
Nit 500°C, 1h, 75% N <sub>2</sub>	5 Kg	10 Kg
Nit 550°C, 1h, 25% N <sub>2</sub>	1 Kg	5 kg
Nit 550°C, 1 h, 75% N <sub>2</sub>	1 Kg	1 Kg

As figuras 4.66 a 4.71 mostram o comportamento das amostras durante o ensaio com indentador Vickers. A amostra não nitretada não apresentou trincas mesmo com o uso de uma carga de 80 Kg. Amostras nitretadas em altas temperaturas e com elevado teor de nitrogênio resultaram no pior desempenho, enquanto amostras nitretadas em baixas temperaturas, baixo teor de nitrogênio e/ou descarbonetadas previamente a nitretação, apresentaram os melhores resultados. A presença de trincas tangenciais às faces da pirâmide indicam que a camada está sofrendo um descolamento do substrato. Nesta situação amostras com camada mais profundas resultaram em melhor desempenho uma vez que apresentam maior capacidade de carga.

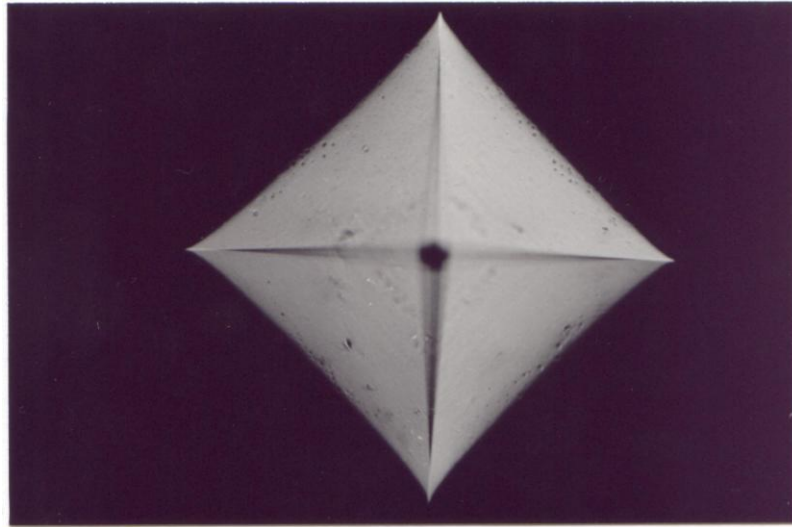


Figura 4.66 – Indentação Vickers vista ao microscópio óptico em amostra não nitretada.  
Não foi observada a presença de trincas.  
Magnificação: 180 X – Campo escuro - Carga 80 Kg.

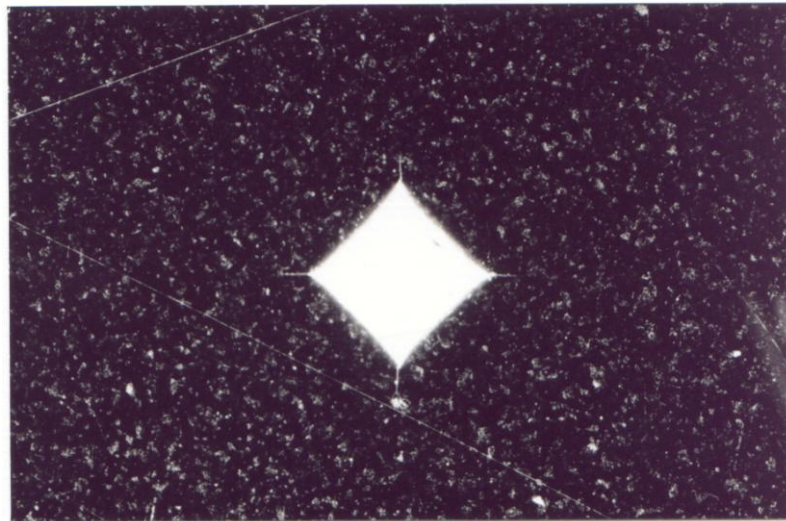


Figura 4.67 – Indentação Vickers de amostra nitretada em 550°C, 1 h, 25 % N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Observa-se a presença de trincas radiais nos 4 vértices da pirâmide.  
Magnificação 160 X – Campo Escuro - Carga 15 Kg – M. Óptico.



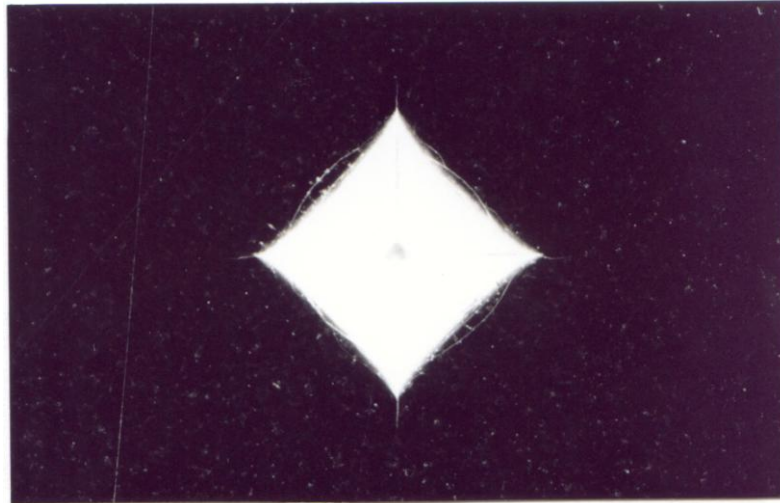


Figura 4.68 – Indentação Vickers de amostra nitretada em 500°C, 1 h, 25 % N<sub>2</sub>, 400 Pa. Presença de trincas radiais nos vértices da pirâmide. As trincas tangenciais nas faces da pirâmide indicam um descolamento da camada nitretada. Magnificação 180 X – Campo Escuro - Carga 30 Kg – M. Óptico.

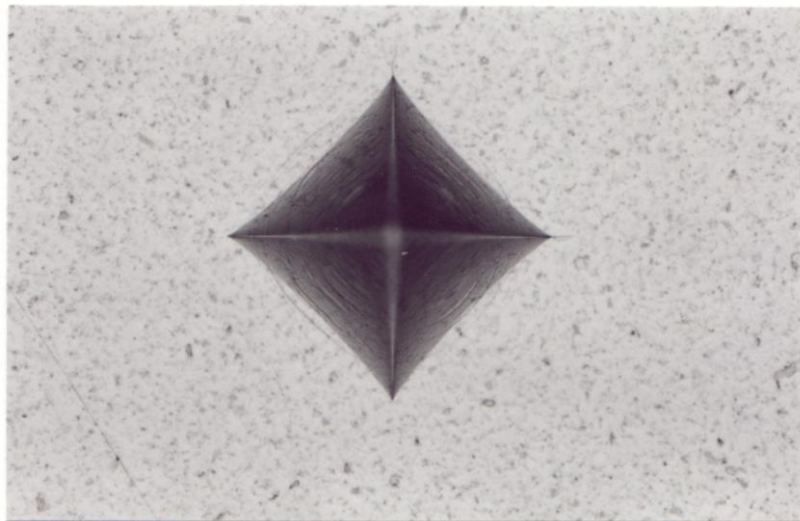


Figura 4.69 – Indentação Vickers de amostra nitretada em 450°C, 1 h, 75 % N<sub>2</sub>, 400 Pa. Magnificação 225 X – Campo Claro - Carga 20 Kg – M. Óptico.

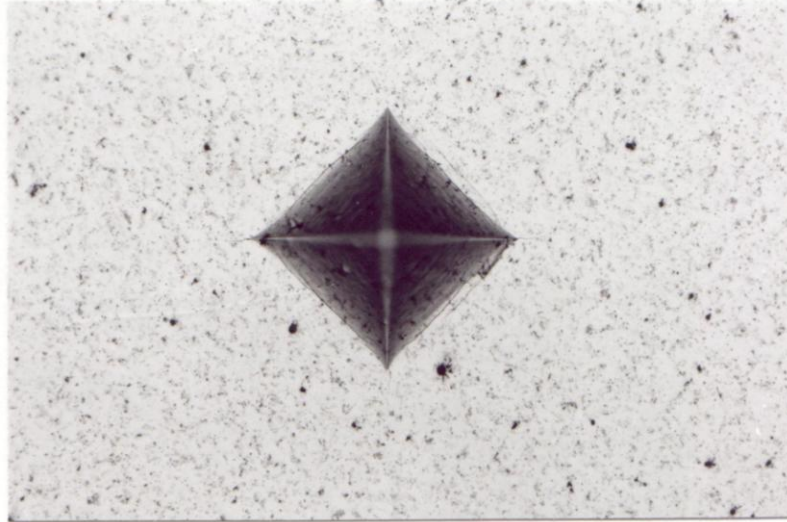


Figura 4.70 – Indentação Vickers de amostra nitretada em 450°C, 0,5 h, 25 % N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Magnificação 180 X – Campo Claro - Carga 20 Kg – M. Óptico.

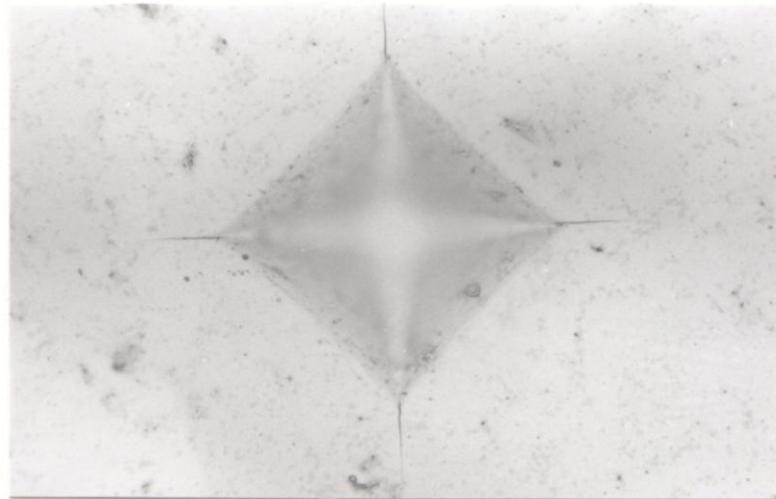


Figura 4.71 – Indentação Vickers de amostra nitretada em 550°C, 1 h, 75% N<sub>2</sub>, 400 Pa.  
Magnificação 450 X – Campo Claro - Carga 1,0 Kg – M. Óptico.

#### 4.8 – TENSÕES RESIDUAIS

A tabela 4.7 apresenta os valores de tensões residuais medidas na superfície das amostras. O símbolo “Dec” utilizado em alguns tratamentos indica que o material foi descarbonetado previamente à nitretação na temperatura de 550°C, 10 horas em uma atmosfera de hidrogênio. “AG” indica que a amostra foi revenida na condição especificada, após a nitretação.

Observa-se que os valores mais elevados para as tensões residuais foram encontrados para amostras nitretadas em baixas temperaturas, enquanto que os menores valores foram observados para a temperatura de 550°C. Estes resultados podem estar associados com a descarbonetação uma vez que conforme as análises GDOS a descarbonetação é maior para temperaturas mais elevadas. Desta forma a maior remoção de carbono durante nitretação em altas temperaturas compensaria a introdução de nitrogênio, resultando em menores tensões residuais composicionais.

Analisando as amostras descarbonetadas previamente à nitretação verifica-se que todas elas apresentam, um reduzido valor para as tensões residuais indicando que a remoção do carbono é um fator de importante influência. Contudo, verifica-se que mesmo após intensa descarbonetação as amostras nitretadas em altas temperaturas continuam a apresentar valores de tensões residuais compressivas inferiores em relação as amostras descarbonetadas e nitretadas em baixas temperaturas. Este fato sugere que a descarbonetação não é o único fator para explicar os menores valores de tensões residuais para amostras nitretadas em 550°C.

Comparando-se as amostras F3 e F4 verifica-se que a amostra F4 que possui intensa precipitação em contornos de grãos apresenta uma redução das tensões residuais. Acredita-se que uma precipitação significativa em contornos de grãos contribua para o processo de relaxação de tensões. Assim as tensões residuais compressivas que se formam no início do tratamento devido à introdução de nitrogênio e à precipitação de nitretos tenderia a ser relaxada através de elevadas temperatura de tratamento e tempos mais longos que acarretam maior descarbonetação, dissolução de carbonetos e a precipitação em contornos de grãos. Desse modo a tensão residual total da camada nitretada pode ser descrita como a soma das contribuições da tensão causada pelo nitrogênio em solução, pela precipitação de nitretos, pela redistribuição do carbono pelas tensões térmicas e relaxação de tensões.

Analisando as amostras revenidas após nitretação observa-se que acima de 450°C ocorre uma redução significativa das tensões residuais. Esta redução de tensões não se deve unicamente a mudança de fase pois as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são estáveis até 550°C.



Tabela 4.7 – Tensões Residuais Superficiais

Parâmetros de Tratamento	Tensão
Não Nitretada	-241 MPa
Nit 450°C, 18 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (D1)	-1162 MPa
Nit 450°C, 30 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (D2)	-1262 MPa
Nit 450°C, 1 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (D3)	-1404 MPa
Nit 500°C, 18 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (E1)	-1393 MPa
Nit 500°C, 30 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (E2)	-1408 MPa
Nit 500°C, 1 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (E3)	-1461 MPa
Nit 500°C, 1 h, 5 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (E3-5)	-1417 MPa
Nit 550°C, 18 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (F1)	-928 MPa
Nit 550°C, 30 min, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (F2)	-872 MPa
Nit 550°C, 1 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (F3)	-909 MPa
Nit 550°C, 2 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa (F4)	-735 MPa
Nit 450°C, 1 h, 10 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1396 MPa
Nit 450°C, 1 h, 75 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-2038 MPa
Nit 450°C, 2 h, 25 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1766MPa
Nit 400°C, 4 h, 25 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1521 MPa
Nit 500°C, 1 h, 75 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1609 MPa
Nit 500°C, 2 h, 10 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1015 MPa
Nit 550°C, 1 h, 10 % N <sub>2</sub> , 400 Pa	-1068 MPa
Dec 550°C, 10 h, 100% H <sub>2</sub> + Nit 450°C, 2 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa	-781 MPa
Dec 550°C, 10 h, 100% H <sub>2</sub> + Nit 500°C, 1 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa	-772 MPa
Dec 550°C, 10 h, 100% H <sub>2</sub> + Nit 500°C, 2 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa	-635 MPa
Dec 550°C, 10 h, 100% H <sub>2</sub> + Nit 550°C, 2 h, 25 %N <sub>2</sub> , 400 Pa	-466 MPa
Nit 500°C, 5 h, 40 %N <sub>2</sub> , 400 Pa	- 1052 MPa
Nit 500°C, 5 h, 40 %N <sub>2</sub> , 400 Pa + AG 450°C, 1 h	-1013 MPa
Nit 500°C, 5 h, 40 %N <sub>2</sub> , 400 Pa + AG 500°C, 1 h	- 675 MPa
Nit 500°C, 5 h, 40 %N <sub>2</sub> , 400 Pa + AG 550°C, 1 h	-131 MPa
Nit 500°C, 5 h, 40 %N <sub>2</sub> , 400 Pa + AG 600°C, 1 h	+ 246 MPa

Nit = Nitretada; Dec = Descarbonetada; AG = Revenida.

---

---

## CAPÍTULO CINCO

---

---

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 5.1 - CAMADA NITRETADA

Conforme esperado a profundidade da camada nitretada apresentou um comportamento parabólico em relação ao tempo de tratamento. A razão para a presença da fase  $\varepsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  em  $450^\circ\text{C}$  e a tendência para o aparecimento dos nitretos  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$  em  $550^\circ\text{C}$ , conforme as figuras 4.1 e 4.2, pode ser compreendida considerando-se o efeito da descarbonetação. A fase  $\gamma'$  somente consegue dissolver quantidades insignificantes de carbono<sup>54,135</sup> e, desta forma, uma vez que o aço AISI M2 apresenta em torno de 0.8% deste elemento, a fase resultante para baixas temperaturas é a  $\varepsilon$ . Em altas temperaturas de tratamento como a descarbonetação é significativamente mais elevada e a taxa de difusão do carbono é maior, a fase  $\gamma'$  é formada preferencialmente. Esta afirmação é confirmada ao verificar-se que durante nitretação em  $550^\circ\text{C}$  por 2 horas a camada de compostos é formada basicamente por nitretos  $\gamma'$ .

Os experimentos mostram que rapidamente a dureza atinge a saturação (tabela 4.3 e 4.4). A diferença de dureza das amostras nitretadas entre 18 minutos e 2 horas é muito pequena. Observa-se que para tempos de tratamento mais longos, como 2 horas por exemplo, a dureza máxima não está aumentando. A dureza depende do tamanho, distribuição e estrutura dos nitretos precipitados que por sua vez são dependentes da composição e estrutura da amostra, tempo e temperatura de nitretação<sup>136</sup>. Com o aumento no tempo e temperatura de nitretação a quantidade e tamanho dos precipitados aumenta, elevando o valor da dureza superficial. Contudo, depois de um certo tempo de tratamento, os precipitados alcançam um valor crítico que resulta na máxima dureza. Excedendo esse tempo de tratamento, a dureza diminui do valor máximo devido ao adicional aumento do tamanho das partículas precipitadas. Esse tempo e temperatura ótimos são diferentes para os diferentes materiais e parâmetros de nitretação. Para o aço M2 o fato de rapidamente ser alcançada a saturação indica que existe uma forte interação entre os elementos de liga do material base e o nitrogênio e deste modo desde o início do tratamento uma quantidade significativa de nitretos está precipitando.

Os ensaios de envelhecimento (figura 4.3) mostram que a camada de compostos está totalmente decomposta na temperatura de 600°C. Este fato sugere que o tratamento de nitretação não proporciona uma resistência térmica significativamente maior para a camada quando comparada com o substrato. A razão para o melhor desempenho de amostra nitretadas em desgaste está associada à presença de uma fina camada de compostos que reduz o coeficiente de fricção e, desta forma, diminui o atrito e a geração de calor durante o ensaio. Portanto, verifica-se que amostras nitretadas com a presença de uma camada de compostos não apresentam uma maior estabilidade térmica do que amostras não nitretadas mas sim que a temperatura na superfície de amostras nitretadas é menor do que em amostras não nitretadas, para as mesmas condições de ensaio. De qualquer forma mesmo que a camada resultasse em uma maior estabilidade térmica, o substrato seria um fator limitante. Independente da resistência da camada, temperaturas superiores a 550°C não são permitidas pois ocasionariam o amolecimento do substrato. A menor dureza do substrato resultaria em uma menor sustentação para a camada nitretada com o provável aparecimento de trincas devido a excessivas deformações do substrato.

## 5.2 – MECANISMOS DE DESGASTE

A profundidade e dureza da camada nitretada demonstraram não serem um bom referencial para prever o comportamento em desgaste. Materiais com o mesmo nível de dureza e espessura da camada apresentaram diferentes comportamentos durante ensaio. As amostra E2 e D3 são um bom exemplo para ilustrar essa situação.

A presença de uma camada polifásica  $\epsilon + \gamma'$  seria uma possível causa para a fragilização. Segundo Edenhofer<sup>102</sup> existem elevadas tensões residuais na interface entre as fases  $\epsilon$  (hexagonal) e  $\gamma'$  (cúbica). Da mesma forma as elevadas tensões residuais, geradas durante resfriamento devido a diferentes coeficientes de expansão térmica resultam em uma baixa adesão que pode ocasionar o arrancamento da camada durante solicitação. Para o aço M2 a camada de compostos é monofásica,  $\epsilon$ , após nitretação em 450°C, enquanto tratamentos realizados em 550°C por 1 hora apresentam uma camada polifásica  $\epsilon + \gamma'$  que poderia ocasionar a fragilização. Contudo verifica-se que a amostra E3 (Nit 500°C, 1h, 25% N<sub>2</sub>), possuindo uma camada polifásica, apresentou resultados satisfatórios durante ensaio de desgaste enquanto a amostra F4 (Nit 550°C, 2 h, 25% N<sub>2</sub>) que possui uma camada monofásica  $\gamma'$  apresentou a maior perda de peso entre todas as amostras analisadas, demonstrando um mecanismo de desgaste frágil. Deste modo a presença de uma camada polifásica não é uma

explicação adequada para a fragilização em altas temperaturas. Acredita-se que para componentes que são nitretados por longos tempos apresentando camadas  $\varepsilon + \gamma'$  espessas e interfaces bem definidas, possa ocorrer um descolamento da camada durante solitação. Contudo no presente caso a existência de uma camada polifásica não explica a fragilização.

### 5.3 – PRECIPITAÇÃO EM CONTORNOS DE GRÃOS

A nitretação empregando longos tempos de tratamento auxiliou em esclarecer a fragilização. A intensa precipitação em contornos de grãos presente após nitretação em 550°C e ausente nas amostras nitretadas em 450°C, juntamente com a fratura intergranular observada para uma amostra nitretada por 2 horas, 550°C, 25% N<sub>2</sub> (fig. 4.47) indica que os contornos de grãos estavam fragilizados e confirma que a precipitação em contornos de grãos exerce importante influência na fragilidade que ocorre após nitretação em altas temperaturas.

A análise WDX da região dos precipitados mostra que eles são ricos em carbono enquanto análises em microscopia eletrônica de transmissão indicam parâmetros de rede similares ao da cementita. Resultados semelhantes foram observados na nitretação de aços baixa liga<sup>137</sup>. Acredita-se que durante a nitretação, o nitrogênio desestabilize os carbonetos de liga para formar nitretos. Esta afirmação significa que na faixa de temperatura utilizada durante nitretação, os nitretos são mais estáveis que os carbonetos e, desta forma, o nitrogênio substituiria o carbono nos carbonetos para a formação de nitretos. Assim, carbono seria liberado e, em altas temperaturas, possui suficiente mobilidade para migrar para os contornos de grãos e precipitar como cementita. O carbono liberado atua então como uma força motriz para a precipitação. Com a redução de temperatura diminui-se o coeficiente de difusão do carbono no Fe- $\alpha$  ao mesmo tempo em que se aumenta a energia necessária para a nucleação da cementita<sup>134</sup>. Desta forma a sua nucleação e crescimento é dificultada. Outro aspecto a se considerar é que com a redução da temperatura a martensita e os carbonetos presentes no aço, que são as possíveis fontes de carbono, tornam-se mais estáveis diminuindo desta forma, o carbono liberado. Acredita-se que esses fatores em conjunto contribuem para a ausência da cementita em contornos de grãos, durante a nitretação em baixas temperaturas.

É razoável assumir que a transformação de carbonetos em nitretos é lenta quando comparada com a precipitação de nitretos a partir de átomos de elementos de liga dissolvidos na matriz. Assim, mesmo com um elemento de forte interação com o nitrogênio, se ele estiver na forma de carboneto é esperado que a formação do nitreto ocorrerá após a passagem da frente de nitretação. Portanto a cinética da nitretação ocorre inicialmente com a formação de

nitretos a partir de elementos de liga dissolvidos na matriz e após com a formação de nitretos resultantes da transformação de carbonetos.

Desta forma a microestrutura do aço AISI M2 nitretado em altas temperaturas consiste de uma camada nitretada contendo cementita nos contornos de grãos da austenita prévia e uma camada rica em carbono abaixo da zona nitretada. Também existe uma banda próximo à superfície onde não se forma cementita nos contornos de grãos. A banda ocorre devido à intensa descarbonetação durante nitretação.

#### 5.4 – DESCARBONETAÇÃO

A influência do tempo e temperatura indicam que o processo de descarbonetação é controlado por difusão. De acordo com a Lei de Fick o carbono é então transferido por difusão, de zonas mais profundas para a superfície onde é continuamente removido criando-se a região superficial descarbonetada.

O aço AISI M2 apresentou um baixo nível de descarbonetação quando comparado com o aço En 40B (C 0,23 Si 0,295 Cr 3,21 Mo 0,517) onde Hagman conseguiu<sup>133</sup> uma remoção total do carbono em profundidades superiores a 50 µm. A descarbonetação total durante *sputtering* com hidrogênio, indica que os carbonetos de cromo presentes no aço foram totalmente dissolvidos na temperatura de 550°C. Em outro estudo, Wolfart Jr.<sup>138</sup> mostra a modificação de carbonetos de cromo após nitretação do aço AISI D6. Os resultados obtidos por outros autores foram confirmados no presente trabalho ao constatar-se a presença de nitretos do tipo  $\text{Mo}_{16}\text{N}_7$  em forma de agulhas, na superfície de um carboneto de molibdênio. Contudo a descarbonetação apenas parcial sugere que existem carbonetos de liga estáveis no material. Acredita-se que alguns carbonetos, especialmente os de cromo, se transformem mais rapidamente durante a nitretação enquanto carbonetos de tungstênio por exemplo, seriam de difícil e lenta transformação evitando assim a descarbonetação total da camada nitretada.

Os tratamentos realizados utilizando um plasma com hidrogênio e/ou argônio em temperaturas entre 450 a 550°C (fig. 4.18-4.19) auxiliam na compreensão do fenômeno de descarbonetação. Os resultados indicam que o *sputtering* é um fator de importante influência pois o argônio sendo um gás inerte, produziu uma significativa descarbonetação. Contudo as reações do gás de tratamento na superfície da amostra também tem um efeito significativo. Os tratamentos com diferentes misturas de gases comprovam que o hidrogênio tem uma ação efetiva na descarbonetação com uma ação efetiva maior do que a do argônio. O hidrogênio reage com o carbono na superfície externa suprimindo a condensação (retropulverização) e

produzindo uma descarbonetação adicional. Esta região descarbonetada produz uma diferença de atividade da superfície para o núcleo, atuando como força motriz para a difusão do carbono, resultando em uma descarbonetação mais eficiente. O uso combinado de argônio e hidrogênio, diferente do esperado, apresentou o nível mais baixo de descarbonetação das condições testadas.

Outro fator de influência na descarbonetação é a presença da camada de compostos. A taxa de difusão do carbono na camada de compostos especialmente  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é pequena<sup>54,55</sup> podendo atuar como uma barreira, impedindo que o carbono chegue até a superfície onde seria removido pelo *sputtering* e reações com o hidrogênio. As análises GDOS confirmam esta afirmação pois em amostras que apresentam camadas de compostos bem definidas o nível de descarbonetação é menor do que em materiais com a presença da camada de difusão somente. Enquanto corpos de prova apresentando somente uma camada de difusão o perfil de carbono é decrescente em direção a superfície, amostras com a presença da camada de compostos apresentam um perfil de carbono mais retilíneo. Comparando-se amostras nitretadas com 10, 25 e 75% de N<sub>2</sub> (Fig. 4.15 - 4.17) verifica-se que o nível de descarbonetação é menor para tratamentos com 75% de N<sub>2</sub>. Deve-se considerar que com o aumento de nitrogênio, diminui-se o teor de hidrogênio, reduzindo-se assim o efeito descarbonetante do gás de tratamento. Contudo a influência da camada de compostos deve ser considerada. Em adição ao pico que normalmente ocorre abaixo da camada nitretada, nas figuras 4.16 e 4.17 observa-se um pico de carbono dentro da camada na interface da camada de compostos  $\gamma'$  com a zona de difusão. Este pico indica que a camada de compostos está funcionando como uma barreira impedindo que o carbono se difunda até a superfície.

Assim, verificamos que a presença da camada de compostos impede a saída do carbono para o exterior, que desse modo, em altas temperaturas irá precipitar nos contornos dos grãos como cementita. Esta afirmação é confirmada comparando-se as micrografias de amostras nitretadas em 550°C, 25 % N<sub>2</sub>, por 1 e 2 horas (fig. 4.8 e 4.9). Para duas horas de tratamento, onde ocorre a presença de uma camada de compostos do tipo  $\gamma'$  bem definida, o nível de precipitação é significativamente maior do que para a amostra nitretada por 1 hora.

Analisando o efeito da pressão do gás de tratamento (fig. 4.20 – 4.23) verifica-se que para baixas temperaturas (400°C) amostras nitretadas em 200 Pa apresentam um maior nível de descarbonetação do que amostras nitretadas em 900 Pa. Contudo, para temperaturas de 500°C as diferenças são pequenas. É proposto que a baixa pressão aumenta a taxa de descarbonetação devido a menor condensação de partículas. Edenhofer<sup>83</sup> sugere que se a

pressão do gás é ajustada para baixos valores (reduzida densidade de partículas), as partículas arrancadas tem mais longo "caminho médio livre" (*mean path free*), com menor possibilidade de colisão. Desse modo os átomos removidos podem mover-se para mais longe diminuindo a possibilidade de redeposição na superfície. Contudo, para as condições testadas verificou-se um pequeno efeito da pressão na descarbonetação. Acredita-se que a temperatura sendo suficientemente alta para uma boa difusão e o teor de hidrogênio elevado para reagir com o carbono na superfície a pressão tenha menor influência.

De acordo com os resultados aqui apresentados, verifica-se que para o aço AISI M2, os fatores que mais afetam o fenômeno de descarbonetação são a temperatura, a composição do gás de tratamento e a presença da camada de compostos. Com a elevação da temperatura a difusão do carbono é aumentada exponencialmente facilitando a migração para a superfície onde é arrancado pelo bombardeamento iônico. O hidrogênio reage com o carbono na superfície e evita a condensação enquanto que a presença da camada de compostos atua como uma barreira evitando que o carbono chegue até a superfície. Assim a sua presença é indesejada quando se quer o máximo de descarbonetação. Das condições testadas, a mais desfavorável, foi a nitretação na temperatura de 550°C utilizando 75% de nitrogênio no gás de tratamento. Nessa situação, acredita-se que uma quantidade significativa de carbono seja liberada devido à reação dos carbonetos com o nitrogênio e esse carbono é impedido de chegar até a superfície aonde seria removido, devido à formação da camada de compostos. Assim o nível de precipitação em contornos de grãos é extremamente elevado o que reduz sensivelmente a tenacidade da camada nitretada.

Foi reportado por Hagman<sup>133</sup> que devido à remoção do carbono durante a nitretação a plasma e a conseqüente formação do gradiente de concentração entre a superfície e regiões mais profundas da camada, o carbono se difundiria somente em direção à superfície evitando, dessa forma, a ocorrência do pico de concentração do carbono abaixo da camada nitretada. Contudo observa-se que a região mais rica em carbono está presente em todas as amostras nitretadas. Para o trabalho de Hagman, foram realizadas nitretações com tempos de tratamento superiores a 10 horas. Desta forma como a profundidade de análise GDOS situou-se em torno de 100 µm e as camadas formadas foram superiores a esse valor, o pico de carbono não foi observado possivelmente devido a análise não ter atingido uma profundidade suficiente. Conforme os resultados aqui apresentados observa-se que o pico de carbono abaixo da camada nitretada está sempre presente.

#### 5.4 - TENSÕES RESIDUAIS

As medições realizadas na superfície das amostras indicam a presença de tensões residuais compressivas com os valores mais elevados para amostras nitretadas em baixas temperaturas. Tensões residuais ocorrem quando existe a tendência de porções do material em assumir diferentes volumes e são impedidas por forças coesivas. Na nitretação ocorrem principalmente devido ao gradiente de composição da camada superficial em direção ao substrato (tensão composicional) e aos diferentes coeficientes de expansão térmica linear das fases presentes e substrato (tensão térmica). A tensão térmica na camada é induzida durante resfriamento da temperatura de nitretação até a temperatura ambiente. O gradiente de composição ocorre devido a presença de um perfil de concentração do nitrogênio de modo que o conteúdo aumenta em direção à superfície externa. Uma vez imposta uma força coesiva entre a camada e o substrato através de uma acomodação elástica, uma tensão compressiva paralela a superfície ocorre com uma magnitude que aumenta com a distância da interface em direção a superfície que é compensada pelo núcleo não nitretado que resulta com tensões trativas. Considerando a camada nitretada apresentando um perfil de tensões composicionais, a camada é muito fina comparada com o substrato. Então, baseado em um comportamento elástico, equilíbrio mecânico e uma distribuição homogênea da tensão devido ao desajuste camada/substrato, a camada absorve praticamente toda a deformação desse desajuste<sup>139-144</sup>.

Os menores valores de tensões residuais para amostras nitretadas em altas temperaturas podem estar associados com a descarbonetação. Em elevadas temperaturas o nível de descarbonetação é maior o que representa uma redução das tensões residuais composicionais. Desta forma a tendência de expansão provocada pela adição de nitrogênio na camada é amenizada pela remoção de carbono. Analisando as amostras descarbonetadas previamente a nitretação verificamos que todas elas apresentam um reduzido valor para as tensões residuais indicando que a remoção do carbono exerce importante influência nos valores de tensões residuais (tabela 4.7). Contudo, observa-se que com a descarbonetação prévia, apesar dos valores serem inferiores, continua a existir uma diferença entre as tensões residuais de amostras nitretadas em baixas e altas temperaturas indicando que a descarbonetação não é o único fator a influenciar no nível de tensões residuais medidas.

Mittemeijer et al<sup>145,146</sup> durante estudos da nitretação gasosa com amônia, sugerem que as reações de precipitação descontínuas na camada nitretada causam a relaxação das tensões presentes no momento da transformação. O correspondente decréscimo das tensões residuais compressivas na superfície ocorre simultaneamente com a nitretação de zonas mais profundas. A expansão da última zona nitretada seria balanceada pela parcialmente relaxada



camada superficial e o núcleo não nitretado. Em nitretações prolongadas, a tensão residual da superfície pode até mesmo reverter e se tornar de natureza trativa. Neste caso a precipitação contínua segue desenvolvendo-se abaixo da zona transformada, processo que é balanceado pela agora camada superficial transformada (relaxada) e pelo núcleo não nitretado. Como resultado tensões trativas são esperadas a se desenvolver na região próxima a superfície e no núcleo enquanto tensões compressivas são esperadas na zona de precipitação contínua.

Devemos considerar que os processos de relaxação descritos anteriormente estão associados com tempos de tratamento longos. Contudo, para o presente caso, uma vez que o material tratado apresenta um elevado teor de elementos liga, é possível que o processo de relaxação inicie em tempos de tratamento menores especialmente ao empregar-se o processo de nitretação a plasma que devido a alta concentração de nitrogênio na superfície do material tratado, acelera o processo de difusão e precipitação de nitretos.

Acredita-se que durante a nitretação em altas temperaturas ocorra uma redução de tenacidade na camada junto a superfície, devido ao processo de nitretação, descarbonetação e precipitação em contornos. Assim seria possível uma acomodação das tensões residuais através de pequenas deformações e a formação de microtrincas. Esta hipótese é reforçada ao observar-se trincas após preparação metalográfica, em amostras nitretadas em 550°C (fig. 4.48 e 4.49). As regiões mais profundas da camada por apresentarem maior resistência mecânica permanecem com tensões compressivas mais elevadas enquanto que a superfície com menor resistência mecânica sofre a relaxação. Assim, a tensão residual total pode ser descrita como a soma da tensão causada pelo nitrogênio em solução, pela precipitação de nitretos, pela redistribuição do carbono pelas tensões térmicas e relaxação de tensões.

Na camada nitretada as tensões compressivas atuam grandemente em duas direções no plano da superfície da amostra. A tensão perpendicular a superfície da amostra pode ser relaxada por expansão. Uma vez que a formação da cementita a partir da martensita e carbono é acompanhada por um aumento de volume existirá uma força motriz na interface entre a zona nitretada e o núcleo incentivando a precipitação de cementita em regiões de tensão trativa. Desta forma o carbono liberado pela dissolução de carbonetos pode reduzir os seu potencial químico produzindo cementita nos contornos de grãos prévios aonde tensões compressivas não atuam, ou seja, nos contornos paralelos com a frente de nitretação. Desse modo a precipitação nos contornos de grãos paralelos a superfície permitem uma expansão de volume e como consequência esta é a direção preferencial de precipitação.

## 5.5 - DISCUSSÃO GERAL

Basicamente a nitretação de aços pode ser dividida em dois grandes grupos. O primeiro grupo resulta de substratos que apresentam uma dureza baixa, da ordem de 600 HV ou menos. Neste caso um fator fundamental é a presença de uma camada nitretada espessa para uma boa sustentação<sup>147-153</sup>. A reduzida dureza do núcleo resultaria em deformações excessivas para uma camada muito fina com a conseqüente formação de trincas. No segundo grupo, que inclui o aço AISI M2, o substrato possui uma dureza próxima de 800 HV e não sofre amolecimento durante nitretação. Neste caso mesmo uma fina camada nitretada, é eficiente pois existe uma boa sustentação por parte do substrato. Contudo, nesse grupo, um problema freqüente é a fragilidade da camada<sup>52,154-157</sup>. Algumas publicações<sup>04,48</sup> sugerem que a camada de compostos é frágil não sendo indicada para aços ferramentas e desta forma a presença de somente a zona de difusão é sugerida. As explicações para a possível fragilidade da camada de compostos não são muito convincentes. Neste trabalho através das diferentes análises é possível verificar que muitos dos problemas de redução de tenacidade não são decorrentes da camada de compostos mas sim de fenômenos que ocorrem simultaneamente com a formação desta. Para a sua formação é necessário um tempo de tratamento próximo de uma hora e inúmeros fenômenos podem ocorrer durante este tempo. Verifica-se que o principal fator para a redução de tenacidade de camada nitretadas do aço AISI M2 se deve à precipitação de cementita em contornos de grãos. Neste fenômeno a camada de compostos tem influência indireta por impedir a descarbonetação. Contudo verifica-se que com o uso de baixas temperaturas de tratamento onde a precipitação em contornos é evitada, são obtidas camadas nitretadas com a presença de uma fina camada de compostos e excelentes propriedades mecânicas. As nanoanálises indicam que a camada de compostos possui boas propriedades mecânicas quando comparadas com a zona de difusão. A menor dureza permite uma maior deformação plástica. Este fato pode ser considerado benéfico pois a maior deformação plástica auxilia em restringir a propagação de trincas, resultando em maior tenacidade. Também, a maior deformação plástica permite uma melhor distribuição das tensões aplicadas.

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da camada, diferentes tratamentos foram testados como uma descarbonetação prévia à nitretação e a adição de carbono ao gás de tratamento para produzir uma camada monofásica  $\epsilon$ . A adição de carbono foi totalmente inadequada por aumentar a precipitação de cementita em contornos de grãos enquanto que a

descarbonetação não apresentou benefícios significativos. Edenhofer<sup>102</sup> sugere que a descarbonetação somente apresenta efeitos benéficos se realizada juntamente com a nitretação. Quando o nitrogênio é ocluído simultaneamente com a remoção do carbono, resulta em uma estrutura bastante estável. Para o caso da descarbonetação prévia seguida com uma nitretação posterior, a camada apresenta propriedades mecânicas desfavoráveis.

Benefícios significativos somente foram observados com o emprego de baixas temperaturas de tratamento. Além da temperatura de 450°C, que demonstrou bons resultados, ensaios de desgaste adicionais de amostras tratadas em 400°C apresentaram excelentes desempenhos, confirmando que o uso de baixas temperaturas de tratamento é indicado para aços rápidos. Em geral o uso de baixas temperaturas é sugerido para evitar o amolecimento do substrato<sup>41</sup>. No presente caso o aço M2 resiste ao amolecimento até temperaturas de 550°C e o emprego de baixas temperaturas de tratamento é sugerido para obter-se melhores propriedades mecânicas da camada nitretada.

Os bons resultados apresentados durante ensaio de desgaste para amostras nitretadas em baixas temperaturas pode ser explicado pela ausência de precipitação de cementita em contornos de grãos e pelas elevadas tensões residuais compressivas presentes na camada nitretada. O processo de formação e propagação de trincas ocorre na presença de tensões trativas e desta forma a existência de tensões residuais compressivas reduz o valor de tensão trativa que é aplicada por carregamento externo. Da mesma forma, a presença de um filme contínuo e de elevada dureza nos contornos de grãos é uma região onde a fratura pode facilmente se desenvolver e portanto deve ser evitada.

Análises de raios X mostram a presença da camada de compostos do tipo  $\epsilon$  mesmo em temperaturas tão baixas quanto 350°C. Desta forma, com o uso de baixas temperaturas onde a camada nitretada resulta em melhores propriedades mecânicas, é possível se produzir uma fina camada de compostos adequada para a redução do desgaste adesivo. Especial atenção deve ser tomada em ferramentas onde existe impacto, como ferramentas de corte e matrizes de martelo, e em muitos casos o uso de uma camada formada somente por uma zona de difusão pode ser a mais indicada. Contudo acredita-se que um avanço significativo foi obtido ao esclarecer alguns aspectos da fragilidade e comportamento tribológico do aço rápido AISI M2 nitretado por plasma, que podem permitir o uso de camadas de compostos em aplicação onde anteriormente acreditava-se não ser possível.

---

---

## CAPÍTULO SEIS

---

---

### CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados verifica-se que com o uso de parâmetros adequados, o tratamento de nitretação é benéfico para o aço rápido AISI M2, indicando potencial para aplicação em ferramentas de corte. Temperaturas de tratamento na faixa de 400°C a 500°C resultaram benéficas enquanto temperaturas de 550°C produziram uma camada frágil. Assim, o emprego de baixas temperaturas de tratamento é indicado para a nitretação de aços rápidos.

A camada de compostos é efetiva na redução da tendência do material em aderir e soldar nas amostras indicando potencial para um corte mais suave em mais baixas temperaturas. Somente a zona de difusão, sem a presença da camada de compostos, apresentou pequeno efeito em reduzir o coeficiente de fricção. Assim, a zona de difusão é indicada para reduzir o desgaste abrasivo devido à elevada dureza e a fina precipitação de nitretos de liga. Contudo, para combater o desgaste adesivo é importante a presença de uma fina camada de compostos.

A camada de compostos não é estável acima de 550°C. A sua composição e espessura aumentam com a elevação da temperatura, tempo e potencial de nitrogênio utilizados na nitretação. A quantidade relativa das fases  $\epsilon$  /  $\gamma'$  presentes na camada de compostos aumenta com a diminuição da temperatura e tempo de tratamento e aumenta com o aumento do teor de nitrogênio do gás utilizado.

Para o aço AISI M2 nitretado, a camada de compostos apresenta dureza menor do que a camada de difusão. Contudo dureza e profundidade da camada não são parâmetros adequados para inferir o comportamento em desgaste.

Depois da nitretação em altas temperaturas existe uma precipitação significativa de cementita nos contornos de grãos. Os materiais tratados nessas condições falham durante ensaio de desgaste através de uma fratura frágil intergranular. Existe, desta forma, uma forte

indicação de que a precipitação nos contornos de grãos exerce uma importante influência no comportamento tribológico do aço rápido AISI M2 nitretado a plasma.

A formação da camada de compostos especialmente a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N exerce importante influência no nível de precipitação em contornos de grãos atuando como uma barreira para a difusão do carbono até a superfície onde seria removido pelo *sputtering* e reações com o hidrogênio. Desta forma em elevadas temperaturas (550°C) a presença de uma camada de compostos bem definida eleva significativamente o nível de precipitação de cementita em contornos de grãos, resultando em um decréscimo acentuado de tenacidade da camada.

O carbono liberado dos carbonetos desestabilizados para a formação de nitretos na camada nitretada atua como uma força motriz para formar uma zona rica neste elemento e para a precipitação de cementita nos contornos de grãos. Sob a ação de tensões compressivas, a cementita se forma como um filme contínuo ao longo dos contornos de grãos paralelos a superfície da amostra. Se a nitretação é conduzida sob condições aonde a camada de compostos está presente a descarbonetação é dificultada e o nível de precipitação em contornos de grãos aumenta significativamente.

O método de Indentações, demonstrou ser um processo simples e eficiente para comparativamente indicar reduções significativas da tenacidade de amostras nitretadas.

A descarbonetação é um processo controlado por difusão e então, com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, a profundidade de descarbonetação aumenta. Uma menor pressão suporta a descarbonetação devido a menor nível de redeposição. Contudo, verificou-se que este fator tem pequeno efeito quando comparado com outros parâmetros como temperaturas e composição do gás de tratamento.

Os principais mecanismos envolvidos na descarbonetação são o bombardeamento iônico e as reações químicas do hidrogênio com carbono na superfície da amostra. A difusão do nitrogênio e a interação do nitrogênio e carbonetos também suportam a descarbonetação. Contudo a condensação influenciada pela pressão e mistura do gás, impede a descarbonetação. Assim, os melhores parâmetros para a descarbonetação são baixa pressão, elevado conteúdo de hidrogênio no gás de tratamento e alta temperatura.

A introdução de nitrogênio e a precipitação de nitretos na superfície do aço AISI M2 durante nitretação causa uma expansão de volume que resulta em macrotensões compressivas na camada com os valores mais elevados para tratamentos realizados em baixas temperaturas.

### SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Uma vez que o substrato possui quatro elementos de liga presentes em sua composição, cada um dos diferentes nitretos de liga precipitados apresentam-se em baixa concentração dificultando a identificação pela técnica de difração de raios-X. Assim é sugerido um estudo aprofundado sobre os nitretos de liga e seus efeitos nas propriedades da camada nitretada, empregado-se microscopia eletrônica de transmissão.

Na nitretação de aços rápidos, em geral é sugerido o emprego de tempos curtos de tratamento e sem a presença da camada de compostos com o objetivo de obter-se uma camada nitretada com uma tenacidade adequada. No presente trabalho foi possível verificar que um dos principais fatores que causam uma redução significativa de tenacidade é a precipitação em contornos de grãos que ocorre principalmente em temperaturas de tratamento de 550°C. Desta forma são sugeridos testes do comportamento em desgaste de amostras com o emprego de baixas temperaturas especialmente abaixo de 400°C e tempos de tratamento mais longos superiores a 2 horas. Da mesma forma de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho acredita-se ser possível o emprego com sucesso de uma fina camada de compostos desde que seja produzida em baixas temperaturas. Contudo cuidadoso acompanhamento deve ser realizado nesta condição antes de ser empregado em escala industrial.

Vários estudos tem sido realizados no desenvolvimento de tratamentos duplex: nitretação + recobrimentos com PVD. Foi possível verificar que alguns dos parâmetros de tratamento empregados para a nitretação, antes da deposição por PVD, são inadequados. Desta forma uma vez que a base para o recobrimento encontra-se frágil não são esperados resultados satisfatórios. Assim é indicado que estudo realizado no presente trabalho seja empregado como referência para a realização de um tratamento duplex. Desta forma acredita-se que será possível concentrar os esforços na deposição de PVD e obtenção de uma boa adesão entre as duas camadas, uma vez que o processo de nitreção já foi otimizado.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

- (01) SMITH AP and GANE N, The coating of high speed steel by ion nitriding, Australian Conference on Manufacturing Engineering, 17-19 August (1977), p 207-210.
- (02) BEJAR MA and VRANJICAN N, On the life of an ion nitrided hss cutting tools, Journal of materials processing technology 35 (1992), p 113-119.
- (03) TIER MD, Estudo do processo de nitretação em ferramentas de aços rápidos: Porto Alegre Março (1994), Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM-UFRGS.
- (04) EDENHOFER B, Improving tool surface quality by ionitriding, translated from Werkstatt und betrieb 109 N° 5 May (1976), p 289-293.
- (05) RAUTER RO, Aços Ferramentas Rio de janeiro: Livros Técnicos e Científicos, (1974).
- (06) TRENT EM, Metal Cutting Editora Butterworth Heinemann.
- (07) FERRARESI D, Fundamentos da usinagem dos metais 6ª Reimpressão São Paulo: Edgard Blücher, (1977), p 277-350.
- (08) CHIAVERINI V, Aços e ferros fundidos 6ª edição, ABM (1988).
- (09) LEE S et al, Correlation of microstructure and fracture toughness in three high-speed tools, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 28A January (1997), p123-134.
- (10) Metals Handbook, Ninth Edition Vol. 9, Metallography and Microstructures, (1985).
- (11) ELIAS CN, Viana CSC, The effect of partial substitution of Nb for V on austenite grain size and hardness of a tool steel, Journal of Materials Engineering and Performance Vol 1(6) December 1992, p 751-754.
- (12) Metals Handbook, Vol 1 Tenth edition (1990), Properties and selection: iron, steels and high performance alloys, ASM International.

- (13) SARAFIANOS N, The effect of austenitizing heat-treatment variables on fracture toughness of high-speed steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 28A October (1997) p 2089-2099.9
- (14) EL RAKAYBY, MILLS B, Tempering and secondary hardening of M42 high speed steel, *Materials Science and Technology*, February (1986) Vol. 2, p 175-180.
- (15) COLLINS DN, Deep cryogenic treatment of tool steels: a review, *Heat Treatment of Metals* (1996.2), p 40-42.
- (16) RABINOWICZ E, Friction and Wear of Materials, New York: John Wiley & Sons.
- (17) NOBLE DN, Abrasive wear resistance of welds deposits, *Metal Construction*, Cambridge, September (1985), p 605-611.
- (18) EYRE TS, The mechanisms of wear, *Tribology International* 12, April (1978), p 91-96.
- (19) EYRE TS, Wear characteristics of metals, *Tribology International* 10 (1976), p 203-121.
- (20) Metals Handbook, Vol 4, Tenth edition (1991), Friction lubrication and wear technology, ASM International.
- (21) HURRICKS PL, Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear of steels: a review, *Wear* 26 (1973), p 285-304.
- (22) BARWELL FT, The contribution of particle analysis to the study of wear of metals, *Wear* 90/1 (1983), p 167-181.
- (23) VARDAVOULIAS M, the role of Hard Second Phases in the mild oxidative wear mechanism of high speed steel based material, *Wear* 173 (1994), p 105-114.
- (24) BERKOWSKI L, The influence of warm plastic deformation on the structure and on the applicable properties of high speed steel, *Journal of Materials Processing Technology* 60 (1996), p 637-641.
- (25) HUTCHINGS IM, Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials, London: Edward Arnold (1992).
- (26) ALISON PJ and WILMAN H, The different behaviour of hexagonal and cubic metals in their friction wear and work hardening during abrasion, *British Journal of Applied Physics* Vol. 15 (1964), p 281-289
- (27) Metals Handbook, Vol. 16, Ninth Edition (1989), Machining ASM International.



- (28) SOROKIN GM, GRIGORIEV SP and SAPHONOV, Wear by abrasives: methodology and results of investigations, Tribology International Vol. 24, February (1991), p 3-9.
- (29) LEWIS DB et al, The effect of substrate surface preparation on the wear and failure modes of TiN coated high speed steel circular saw blades, Wear 197 (1996), p 82-88.
- (30) RECHBERGER J, BRUNNER P, High performance cutting tools with solid lubricant physically vapour deposited, Surface and Coatings Technology 62 (1993), p 393-398.
- (31) HE JL, LIN YH and CHEN KC, Wear performance of CAP-titanium nitrided-coated high-speed steel in different dry sliding conditions, Wear 208 (1997), pg 36-41.
- (32) DONG H, SUN Y and BELL T, Corrosion Behaviour of TiN CrN and (TiAl)N Coating, Proceedings of the International Conference on Surface Science and engineering, Beijing China, May 15-19 (1995), pg 107-111.
- (33) SUBRAMANIAN C et al, Performance evaluation of TiN-coated twist drills using force measurements and microscopy, Surface and Coatings Technology 62 (1993), p 641-648.
- (34) BRUNNER P, RECHBERGER J, High Performance cutting tools with a solid lubricant physical vapour deposited coating, Surface and Coatings Technology 62 (1993), p 393-398.
- (35) MINEVICH AA, Wear of cemented carbide cutting inserts with multilayer Ti-based PVD coatings, Surface and Coatings Technology 53 (1992), p 161-170.
- (36) HUANG ZP, SUN Y, BELL Y, Friction behaviour of TiN CrN and (TiAl)N coatings, Wear 173 (1994), p 13-20.
- (37) BIEK EJ, REITZ H, MIKKELSEN NJ, Wear and friction properties of hard PVD coatings, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995), p 475-480.
- (38) CORREIA JB and SHOHOPHI N, Inhibition of grain and precipitate growth of AISI M2 type tool steel powders by low temperature nitriding using ammonia gas, ISIJ international Vol. 36 No 3 (1996), p 363-365.
- (39) OZBAYSAL K, INAL OT, ROMIG Jr AD, Ion-Nitriding Behavior of Several Tool Steels, Materials Science and Engineering 78, 1986,179-191.
- (40) ÇİMEN Ö and ALNIPAK B, Ion-nitriding of the AISI M2 high speed tool steel and comparison of its mechanical properties with nitrided steels, Proceedings of Second International Conference on Carburizing and Nitriding With Atmospheres, 6-8 December (1995), Cleveland Ohio, USA, p 325-328.

- (41) EDENHOFER B, BEWLEY TJ, Low temperature ionitriding: nitriding at temperatures below 500°C for tools and precision machine parts, Heat treatment '76, (1976.9), p 7-13.
- (42) HICK AJ, Surface heat treatment of tools and Dies - the options, Heat Treatment of Metals (1983.3), p 77-82.
- (43) EDENHOFER B, Ionitriding of tools, translated from Fachberichte fur oberflachentechnik 7/8 (1973), p 212-214.
- (44) ROGALSKI Z Et al, Application of oxynitriding to a new grade of high speed steel designed for thermochemical treatment, Heat Treatment '76, Stratford-Up-Avon, 6-7 May (1976), p 21-26.
- (45) PLANKENSTEINER AF Et al, Modeling of layer structured high speed steel, Acta Materialia Vol. 45 No. 5 (1997), p. 1875-1887.
- (46) ROCHA AS, Estudo da nitretação iônica aplicada aos aços rápidos: Porto Alegre (1996) Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM-UFRGS.
- (47) BELL T, Plasma heat treatment of tooling for the plastic industry, Plastic and Rubber Institute Mould Design Conference, January (1976).
- (48) TAKASE T Et al, Ionitriding of steels - Part I Ionitriding of tool steels, Bratcher Translaction HB 9822 from Tetsu Hagané Vol 62 (1976), p S195-S196, Henry Bratcher Thecnical Translations P.O. Box 157, California USA.
- (49) PANTELIS DI et al, Influence of prior plastic deformation on liquid nitrocarburizing of tool-steels, 11<sup>th</sup> Conference on Surface Modification Technologies SMT11, Paris 8-10 September (1997).
- (50) TIER MD et al, Nitretação de ferramentas de aços rápidos, 11<sup>o</sup> Congresso brasileiro de Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro – SP, Dezembro (1994).
- (51) TIER M et al, The wear of plasma nitrated high speed steel, 11<sup>th</sup> Conference on Surface Modification Technologies SMT11, Paris 8-10 September (1997).
- (52) TIER MD et al, Os mecanismos de desgaste do aço rápido AISI M2 nitretado a plasma, IV seminário de desgaste, ABM, São Paulo SP 20 a 22 de Julho (1998).
- (53) KIVIVUORI SOJ, KOHOPÄÄ JJ Effect of nitriding and QPC surface heat treatments on service life of hot working tools, Heat treatment '87, London May 1987, p 25-28.
- (54) EDENHOFER B, Production and structure of highly ductile plasmanitrated layers without a white layer, Heat Treatment '79 (1979).

- (55) TREJO-LUNA R et al, Some features of low temperature ion nitriding of steels, *Scripta Metallurgica* Vol. 23 (1989), p 1493-1496.
- (56) PESSIN MA, ROCHA AS, TIER MA, STROHAECKER TR, Estudo da Influência da pressão gasosa no processo de nitretação a plasma do aço ABNT M2, 2<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais – ABM, São Paulo Outubro (1997).
- (57) KUNRATH AO, TIER MD, ROCHA AS, STROHAECKER TR, A Nitretação iônica empregada nos aços rápidos, 11<sup>o</sup> CBCIMAT, Águas de São Pedro – SP, Dezembro (1994).
- (58) PESSIN MA, TIER MD, STROHAECKER TR, Estudo do aço ABNT M2 nitretado a plasma, *Jornadas SAM 98 IBEROMET V*, Rosário – Argentina, Setembro (1998).
- (59) ROCHA AS, WOLFART M, ANTÔNIO CAV, STROHAECKER TR, Plasma Nitriding of Tool Steels, 2<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. ABM. 12-17 Outubro/97.
- (60) LEE SY Et al, Duplex plasma surface treatment process and high alloyed tool steel, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), p 325-331.
- (61) KINGDON RJ Et al, Optimisation of continuous plasma nitride-reactive magnetron deposition process for titanium nitriding of M2 steel, *Surface Engineering* (1995) Vol. 11 No. 4, p 315-318.
- (62) HÖCK K, Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components, *Surface and Coatings Technology* 88 (1996), p 44-49.
- (63) LEE SC, HO WY, PAO WL, Processes and Properties of CrN coatings deposited on plasma nitrided high speed steel, *Surface and Coatings Technology* 73 (1995), p 34-38.
- (64) ZLATANOVIC M et al, Influence of plasma nitriding on wear performance of TiN Coating, *Surface and Coatings Technology* 64 (1994), p 173-181.
- (65) MOHRBACHER H et al, Oxidational wear of TiN coatings on tool steel and nitrided tool steel in unlubricated fretting, *Wear* 188 (1995), p 130-137.
- (66) HUANG HH, HE JL, HON MH, Microstructure and mechanical properties of surface layer obtained by plasma nitriding and/or TiN coating on high speed steel, *Surface and Coatings Technology* 64 (1994), p 41-46.
- (67) MICHALSKI J et al, Wear and corrosion properties of TiN layers deposited on nitrided high speed steel, *Surface and Coatings Technology* 72 (1995), p 189-195.

- (68) DONG H, SUN Y, BELL T, Enhanced corrosion resistance of duplex coatings, *Surface and Coatings Technology* 90 (1997), p 91-101.
- (69) DINGREMONT N, BERGMANN E, COLLIGNON P, Application of duplex coatings for metal injection moulding, *Surface and Coatings Technology* 72 (1995), p 157-162.
- (70) HÖCK K et al, Larisch B, Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma nitrided and PVD hard coated high alloy tool steels, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995), p 339-344.
- (71) BRADING HJ , MORTON PH, BELL T, Plasma nitriding with nitrogen, hydrogen, and argon gas mixtures: structure and composition of coatings on titanium, *Surface Engineering* (1992) Vol. 8 No. 3, p 206-211.
- (72) KWIETNIEWSKI CEF, JAVORSKY C, SCHEID A, STROHAECKER TR, Plasma Nitriding of a Ti-6Al-4V Alloy, 2o Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. ABM. 12-17 Outubro/97.
- (73) CHEN HY, STOCK HR, MAYR P, Plasma-assisted nitriding of aluminium, *Surface and Coatings Technology* 64 (1994), p 139-147.
- (74) BELL T, REES T, KOROTCHENKO V, Industrial Applications of Plasma Nitriding, *IPAT\*77 Proceedings* (1977), p 230-237.
- (75) HOCHMAN RF, Effects of nitrogen in metal surfaces, *Proceedings of an International Conference on Ion Nitriding, Cleveland - Ohio, USA, 15 -17 September (1986)*, p 23-30.
- (76) KOVACS W, RUSSEL W, An introduction to ion nitriding, *Proceedings of an International Conference on Ion Nitriding, Cleveland USA, 15 -17 September (1986)*, p 9-17.
- (77) HOMBECK F, Foward view of ion nitriding application, *Proceedings of an International Conference on Ion Nitriding, Cleveland - Ohio, USA, 15 -17 September (1986)*, p 169-178.
- (78) EGAN JJ, U.S. Patent 1.837.256.
- (79) BERGHAUS B, German Patent 668.639.
- (80) JONES CK et al, Ion nitriding, *Heat Treatment '73, The Metals Society, London (1975)*, p 71-77.
- (81) LANAGAM J, Plasma thermochemical diffusion treatments for ferrous and non-ferrous alloys, *Trans. Inst. Metal Finish.* 69/2 (1991), p 50-57.
- (82) KUNRATH NETO, Tratamentos Térmicos em Plasma, POA, LAMEF-UFRGS (1995).

- (83) EDENHOFER B, Physical and metallurgical aspects of ionitriding part 1, Heat Treatment of Metals (1974.1), p 23-28.
- (84) KNÜPPEL H, BROTZMANN K, EBERHARD F, Glow discharge nitriding of steel, Iron & Steel, October (1959), p 463-468.
- (85) KNEWSTUBB P, TICKNER AW, Mass spectrometry of ions in glow discharge, The Journal of Chemical Phys. Vol. 37 No 12 (1962), p 2941-2949
- (86) SUN Y, LUO N and BELL T, Three dimensional characterization of plasma nitrided surface topography, Surface Engineering (1994) Vol 10 No 4, p 279-286.
- (87) RUSSET C, Shield method for temperature uniformity in plasma nitriding, Heat Treatment of Metals (1994.4), p 90-92.
- (88) MALISKA AM, KLEIN AN AND DE SOUZA AR, Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, Surface and Coatings Technology 70 (1995), p 175-179.
- (89) MALISKA AN, 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).
- (90) BELL T, SUN Y, Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance, International Conference on Surface Science and engineering, Beijing China May 15-19 (1995), p 9-14
- (91) MENTHE E, RIE KT, Schultze JW, Simon S, Structure and properties of plasma nitrided stainless steel, Surface and Coatings Technology 74-75 (1995), p 412-416.
- (92) KOROTCHENKO V AND BELL T, Applications of plasma nitriding in UK manufacturing industries: 1978, Heat Treatment of Metals (1978.4), p 88-94
- (93) MICHEL H et al, Progress in analysis of the mechanisms of ion nitriding, Surface and Coatings Technology 72 (1995), p 103-111.
- (94) STEINEGGER AF and JENTZSCH S, The behavior of ionitrided surfaces in the static torsion test, Translated from Forschungsberichte des landes nordrhein - westfalen N° 1743.
- (95) STEINEGGER A.F. and JENTZSCH S, Effect of hydrogen pretreatment on ionitriding of steel, Translated from Forschungsberichte des landes nordrhein - westfalen N° 1548.

- (96) TIBBETTS GG, Role of nitrogen atoms in ion nitriding, *Journal of Applied Physics* Vol. 45 No 11 November (1974), p 5072-5073.
- (97) DIGIACOMO MR, Influência do hidrogênio na dissociação do nitrogênio em descargas elétricas, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC, Julho (1995).
- (98) PETITJEAN L, RICARD A, Emission spectroscopy study of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge for metal surface nitriding, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17 (1984), p 919-929.
- (99) RICARD A et al, Active species in microwave post discharge for steel surface nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science* Vol. 18 No. 6 (1990), p 940-944.
- (100) SZASZ A et al, Nitriding of stainless steel in a rf plasma, *Journal of Applied Physics* 66 Vol. 11 (1989), p 5598-5601.
- (101) FIGUEIREDO RS, Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia Mössbauer, Dissertação, CPGFIS-UFSC, Junho (1991).
- (102) EDENHOFER B, Physical and metallurgical aspects of Ionitriding, *Heat Treatment of Metals* 1974.2, p 59-67.
- (103) CLAYTON DB and SACHS K, Reduction of white layer on the surface of nitrided components, *Heat Treatment '76, Stratford-Upon-Avon* 6-7 May (1976), p 1-6.
- (104) JACK KH, The iron nitrogen system: the crystal structures of  $\epsilon$ -phase iron nitrides, *Acta Crystallografica* Vol. 5 (1951), p 404-411.
- (105) INOKUTI Y et al, Formation of Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> on the surface of iron, *Source Book on Nitriding*, American Society for Metals, Ohio, (1977), p 303-314,
- (106) JACK KH, The synthesis structure and characterization of  $\alpha''$ - Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics* 76 No 10, 15 November (1994), p 6620 - 6625.
- (107) METZGER RM, BAO X, Magnetism of  $\alpha''$  - Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics* 76 No 10, 15 November (1994), p 6626 - 6631.
- (108) FALL I, GENIN JMR, Mössbauer spectroscopy study of aging and tempering of high nitrogen quenched Fe-N alloys: kinetics of formation of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nitride by interstitial ordering in martensite, *metallurgical and materials Transactions A* Vol 27A, August (1996), p2160-2177.
- (109) LAMPE T, EISENBERG and LAUDIEN G, Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising, *Surface Engineering* (1993) Vol. 9 No.1, pg 69-76.

- (110) BELL T, Ferritic thermochemical treatments, Heat Treatment Shanghai '83, 7-11 November (1983), p 1.1-1.10.
- (111) SOMERS MAJ, MITTEMEIJER EJ, Development of  $\epsilon$  carbonitride at compound layer/substrate interface during nitrocarburising: production of compound layers deficient in  $\gamma'$ carbonitride, Heat Treatment '87, London May (1987), p 197-202.
- (112) HARUMAN E, BELL T. and SUN Y, Compound layer characteristics resulting from plasma nitrocarburizing in atmospheres containing carbon dioxide gas additions, Surface engineering (1992) Vol. 8 N° 4. p 275-282.
- (113) ROZENDAAL HCF, COLIJN PF, MITTEMEIJER EJ, Morphology composition and residual stresses of compound layers of nitrocarburized iron and steels, Heat Treatment '84, The Metals Society, London (1985), p 31.1-31.15.
- (114) LEVY SA, LIBISCH JF and WOOD JD, A study of Fe-C-N alloys, Source book on nitriding, American Society for Metals, Ohio (1977), p 297-302
- (115) MITTEMEIJER EJ, J. Met September (1985), p 16-.
- (116) Jack KH, Nitriding, Heat Treatment '73, The Metals Society, London (1975), p 39-50.
- (117) DU H and HILLERT H, An assessment of Fe-C-N system, Z. metallkde 82 No 4 (1991), p 310-316.
- (118) MEIJERING JL, Adv in Mater. Res. 15 (1971) 1, New York.
- (119) LIGFOOT BJ, JACK DH, Kinetics of nitriding with and without white layer formation, source book on nitriding, American Society for Metals, Ohio, (1977), p 248-254.
- (120) JACK DH and STONEY IM, Scand. J. Metall 1 (1972), p 217 -.
- (121) LAWALL IT Et al, Macroscopic characteristic of plasma nitrided AISI 4340 steel, Journal of Materials Science 28 (1993), p 5036-5039.
- (122) ÇELİK A, KARADENİZ S, Investigation of compound layer formed during ion nitriding of AISI 4140, Surface and Coatings technology 80 (1996), pg 283-286.
- (123) Vacuum Engineering Tables and Diagrams, Edited by Leybold-Heraus.
- (124) CHIANG SS, Surface and interfaces in ceramic and ceramic-metal systems, Materials Science and Research 14 (1980), p 156-.
- (125) SIMPSON JCB et al, Surface and Coatings Technology 27 (1986), p 41-.

- (126) MA KJ, BLOYCE A, BELL T, Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings, *Surface and Coatings technology* 76-77 (1995), p 297-302.
- (127) NANOIECZNY A et al, Computer controled gas nitriding - a viable replacement for carburising, *Heat Treatment of Metals* (1997.4), p 81-88.
- (128) Catálogo Leco GDS-750 QDP Glow Discharge Spectrometer.
- (129) OLIVER WC, PHARR GM, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* Vol. 7 No 6, June (1992), p 1564-1583.
- (130) ZHENG S, SUN Y, BLOYCE A, BELL T, Characterization of plasma nitrided and PVD duplex treatment armco iron and En40B steel by nanoindentation, *Materials and Manufacturing Processes* Vol. 10 No 4 (1995), p 815-824.
- (131) SUN Y, BELL T, ZHENG S, Finite element analysis of the critical ratio of coatings thickness to indentation depth for coatings property measurements by nanoindentation, *Thin Solid Films* 258 (1995), p 198-204.
- (132) CHENG L, BÖTTGER A, KEIJSER Th H, MITTEMEIJER EJ, lattice parameters of iron carbon and iron nitrogen martensites and austenites, *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol. 24 (1990), p 509-514.
- (133) HAGMANN M, Plasma decarburisation and plasma nitriding of low alloy steel, Mphil, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, August (1994).
- (134) Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar Pressure and at high Temperatures, *Geological Survey Bulletin* 1452, (1979).
- (135) DU H, Agren J, Gaseous Nitriding Iron - Evaluation of diffusion data in  $\gamma'$  and  $\epsilon$  phases, *Z. Metallkd.* 86 (1995) 8, p 522-529.
- (136) MITTEMEIJER EJ, Nitriding response of chromium-alloyed steels, *Journal of Metals*, September (1985), p 16-20
- (137) MRIDHA S, JACK DH, Characterization of nitrided 3% chromium steel, *Metal Science* Vol 16 August (1982), p 398-404.
- (138) WOLFART Jr M, Nitretação iônica de aço ferramenta para trabalho a frio – AISI D6, Porto Alegre (1996) Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM-UFRGS.



- (139) VAN WIGGEN PC, ROZENDAAL HCF, MITTEMEIJER EJ, The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys, *Journal of materials science* vol 20 N12 (1985) p 4561-1582.
- (140) BELL T, SUN Y, MAO K AND BUCHHAGEM P, Modeling Plasma Nitriding, *Advanced Materials and Processes* 8/96, pp 40Y-40BB.
- (141) BUCHHAGEN P, MORDIKE BL, Residual stresses in plasma nitrided low alloy steels, *Surface Engineering* (1995) Vol. 11 No. 2, p 152-153.
- (142) KOOI BJ, MITTEMEIJER EJ, Development and Relaxation of stresses in thin layers, *Residual Stresses III* Vol 1 (1992), p 11-20.
- (143) SUN Y, BELL T, Modelling of plasma nitriding of low alloy steels, *Surface Engineering* 1995 Vol. 11 No. 2, p 146-148.
- (144) BUCHHAGEN P, BELL T, Simulation of the residual stress in the diffusion layer of low alloy/ plasma nitrided steels, *Computational Materials Science* 7 (1996), p 228-234.
- (145) HEKKER PM, ROZENDAAL HCF AND MITTEMEIJER EJ, Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrided iron-chromium alloys, *Journal of materials science* 20 (1985), p 718-729.
- (146) SOMERS MAJ, MITTEMEIJER EJ, Development and relaxation of stress in surface layers composition and residual stress profiles in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> layers on  $\alpha$ -Fe substrates, *Metallurgical Transactions A*, Vol . 21A January (1990), p 189-204.
- (147) KATO H, EYRE TS, RALPH B, Wear mechanism map of nitrided steel, *Acta Metallurgica et Materialia* Vol 42 N° 5 (1994), p 1703-1713.
- (148) KODENTSOV AA et al, High temperature nitriding of Ni-Cr alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 27A, January (1996), p 59-69.
- (149) KARAMIS MB, Experimental study of the abrasive wear behaviour of plasma nitrided gearing steel, *Wear* 161 (1993), p 199-206.
- (150) KARAMIS MB, Wear properties of steel plasma nitrided at high temperatures, *Materials Science and Engineering A* 168 (1993), p 49-53.
- (151) BELL T, SUN Y, Load bearing capacity of plasma nitrided steel under rolling sliding contact, *Surface Engineering* (1990) Vol 6 No. 2, p133-139.
- (152) YUMIN X, XIUTONG Z, Analysis of load bearing capacity of nitrided layer, *Heat Treatment Shanghai '83*, p 118-126.

- (153) CHEKUROVSKAYA ED, High temperature nitriding of steel, *Inorganic Materials* Vol. 32 No. 8 (1996), p 866-867.
- (154) WINNS KA, Nitride embrittlement failures of carbon steel and low alloy steel, *Material Selection and Design*, MP/ June (1997), p 62-65.
- (155) GUPTA HK and DOGGART T, Nitriding induced embrittlement, *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science* Vol 4 April (1996), p 271-277.
- (156) TIER MD, KUNRATH AO, STROHAECKER TR, DOS SANTOS CA, Nitruración de Herramientas de Aceros Rápidos, Centro de Informacion Tecnologica (CIT), La Serena - Chile. (Aceito para Publicação).
- (157) KUNRATH AO, TIER MD, ROCHA AS, STROHAECKER TR, La Nitruración Iónica Empleada en Aceros Rápidos, Centro de Informacion Tecnologica (CIT), La Serena - Chile. (Aceito para Publicação).
- (158) FANG XD, Experimental investigation of overall machining performance with overall progressive tool wear at different tool faces, *Wear* 173 (1994), p 171-178.
- (159) PLANKENSTEINER AF et al, Modeling of layer structured high speed steel, *Acta Materialia* (1997) Vol 45 No. 5, p 1875-1887.
- (160) EL-WARDANY TI, GAO D, ELBESTAWI MA, Tool condition monitoring in drilling using vibration signature analysis, *International Journal of Machining tools & Manufacture* Vol. 36 No 6 (1996), p 687-711.
- (161) VARDAVOULIAS M, JEANDIN M, GRILLON F, Effects of tempering on the sliding-wear behavior of sintered high speed steel. A quantitative image analysis approach, *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol. 29 (1993), p 359-364.
- (162) SHUKLA BM and SINGHAL S, Wear study under plastic deformation conditions, *Wear* 172 (1994), p 185-190.
- (163) ABDEL-HAMID A, WIFE AS, EL GALLAB M, A three dimensional finite element thermo-mechanical analysis of intermittent cutting processes, *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996), p 643-654.
- (164) TARNEY EJ, Cobalt free tool steel outperforms conventional type, *Advanced Materials & Processes* 10 (1994), p 41.

- (165) FOX-RABINOVICH GS, KOVALEV AI, AFANASYER SN, Characteristic features of wear in tools made of high speed steels with surface engineered coatings - I. Wear characteristics of surface engineered high speed steel cutting tools, *wear* 201 (1996), p 38-44.
- (166) FOX-RABINOVICH GS et al, Characteristic features of wear in tools made of high speed steels with surface engineered coatings - II. Study of surface engineered high-speed steel cutting tools by AES SIMS and EELFAS methods, *wear* 198 (1996), p 280-286.
- (167) FANCEY et al, The influence of process gas characteristics on the properties of plasma nitrided steel, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), p 694-699.
- (168) SALAS et al, Mechanisms of phase formation during post-discharge nitriding, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), p 332-337.
- (169) KAUFMANN H, Industrial applications of plasma and ion surface engineering, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995), p 23-28.
- (170) TOSIC MM, TERZIC I, Fatigue improvements of glow-discharge plasma nitrided steel rotary specimens, *Surface and Coatings Technology* 63 (1994), p 73-83.
- (171) ÇELIK A, KARADENIZ S, Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process, *Surface and Coatings Technology* 72 (1995), p 169-173.
- (172) HANADA Y, BELL T, SUN Y, Plasma nitriding of high strength low alloy bainitic steels, *Surface Engineering* (1995) Vol. 11 No. 2, p 149-151.
- (173) HOFFMANN F et al, Nitriding/nitrocarburising at high pressure, *Heat Treatment of Metals* (1992.3), p 80-85.
- (174) RUCET C, The influence of pressure on temperature uniformity in plasma nitriding process, *Heat Treatment of Metals* (1991.3), p 81-84.
- (175) REMBGES W, OPPEL W, Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry, *Surface and Coatings Technology* 59 (1993), p 129-134.
- (176) JACK KH, The iron nitrogen system: the preparation and the crystal structures on nitrogen-austenite( $\gamma$ ) and nitrogen martensite, *Proc. Royal Soc. A* (1951), p 200-215.
- (177) RICKARDS J et al, Hydrogen pickup in ion nitrided steels, *Materials Science and Technology*, June (1993) Vol 9, p 536-537.
- (178) D'HAEN J et al, Structure analysis of plasma-nitrided pure iron, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995), p 405-411.

- (179) DU H, LANGE N, ÅGREN J, Formation of compound layers on iron during gas nitriding, *Surface Engineering* Vol. 11 No 4 (1995), p 301-307.
- (180) KOOI BJ, SOMERS MAJ, MITTEMEIJER EJ, Thermodynamics and long range order of nitrogen in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 27A April (1996), p 1055-1061.
- (181) ANTONIO CAV, ROCHA AS, WOLFART M., STROHAECKER TR, Plasma Nitriding of ABNT 1020 / 8620 Steels". 2o Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. ABM. 12-17 Outubro/97.
- (182) MARCIANIK A, Equilibrium and non-equilibrium models of layer formation during plasma and gas nitriding, *Surface Engineering* (1985) Vol 1 No 4, p 283-288.
- (183) COLIJN PF, MITTEMEIJER EJ, ROZENDAAL HCF, Light-microscopical analysis of nitrated or nitrocarburized iron and steels, *Z. Metallkde* 74 (1983) H.9, p 620-627.
- (184) XU X et al, Transmission electron microscopy study on the cross-sectional microstructure of an ion-nitriding layer, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol 27A May (1996), p 1347-1352.
- (185) SEYBOLT AU, Some observations on the metallurgy of ion nitriding, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* Vol. 245 April (1969), p 769-778.
- (186) PHILLIPS VA and SEYBOLT AU, A Transmission Electron Microscopic Study of Some Ion-Nitreded Binary Iron Alloys and Steels, *Transactions of The Metallurgical Society of AIME* Vol 242, December 1968, 2415-2422.
- (187) MITTEMEIJER, SLYCKE JT, Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres, *Surface Engineering* (1996) Vol.12 No. 2, p 152-162.
- (188) KOOI BJ, SOMERS MAJ, MITTEMEIJER EJ, An evaluation of the Fe-N diagram considering long range order of N atoms in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 27A April (1996), p 1063-1071.
- (189) RUSSET C, BLOYCE A, BELL T, The influence of cooling rate on the microstructure of plasma nitrocarburised compound layers, *Heat Treatment of Metals* (1995.4), p 95-100.