

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

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS DE NITRETAÇÃO,  
NITROCARBURAÇÃO E CARBONITRETAÇÃO GASOSAS**

**Carlos Eduardo Zoldan dos Santos**

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2003

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

**SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS DE NITRETAÇÃO,  
NITROCARBURAÇÃO E CARBONITRETAÇÃO GASOSAS**

Carlos Eduardo Zoldan dos Santos

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Núcleo de Termodinâmica Computacional, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Metalúrgica

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre (RS)

2003

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Afonso Reguly (DEMET - UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Iduvirges Lourdes Muller (DEMET - UFRGS)

Prof. Dr. André L.V. da Costa e Silva (UFF)

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Nestor Cezar Heck pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

À Capes pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Tipos de Processos	3
2.1.1 Nitretação gasosa	3
2.1.2 Nitretação em banho de sais	8
2.1.3 Nitretação lônica	9
2.1.4 Nitrocarburação ferrítica gasosa	13
2.1.5 Carbonitretação gasosa	13
2.1.6 Outros tratamentos	14
2.1.6.1 Oxinitrocarburação	14
2.1.6.2 Boretção e boronitretação	14
2.1.6.3 PVD	15
2.2 A camada obtida na nitretação	16
2.2.1 A camada de difusão	16
2.2.2 A camada de compostos	18
2.3 Fases	18
2.3.1 O sistema Fe-N	18
2.3.2 O sistema Fe-C-N	22
2.3.2.1 Atmosferas que geram $a_C$ e $a_N$ simultaneamente	22
2.3.2.2 Fases sólidas do sistema Fe-C-N	24
2.3.3 Outros sistemas importantes	26
2.4 Os equipamentos e o processo industrial	27
2.4.1 Os equipamentos	27
2.4.2 O processo industrial	28
2.5 O efeito das variáveis na nitretação e nitrocarburação gasosas	31
2.6 O efeito dos elementos de liga	32
2.6.1 Efeito dos elementos de liga na dureza da camada	32
2.6.2 Efeito dos elementos de liga na profundidade da camada	32
2.6.3 Efeito do carbono na profundidade da camada	32
2.7 Vantagens e problemas do processo	32
2.8 Os aços para nitretação	36
2.9 Tipos de peças comumente nitretadas	38
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	39
3.1 Introdução ao tema	39
3.2 Fundamentos Termodinâmicos	40
3.2.1 Conceitos	40
3.2.2 Sistemas: fechado, aberto e isolado	40
3.2.3 Termodinâmica básica do processo de nitretação gasosa	41

3.3 Diagrama esquemático do método	45
3.4 Software utilizado	46
3.5 Banco de Dados	47
3.6 Fases consideradas no modelamento	47
3.7 Modelamento matemático das fases condensadas do tipo soluções	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>51</b>
4.1 Cálculo dos potenciais químicos de N para atmosferas de N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub>	51
4.2 Simulação das atmosferas	52
4.2.1 Atmosferas de N <sub>2</sub>	52
4.2.2 Atmosferas de NH <sub>3</sub>	63
4.2.3 Atmosferas nitrocarburentes e carbonitretantes	67
4.3 Simulação das fases sólidas	70
4.3.1 A simulação da nitretação gasosa do ferro puro	70
4.3.2 A simulação da nitretação de uma liga Fe-C (“aço”)	78
4.4 Estudo das fases condensadas e constituintes do sistema Fe-C-N	85
4.4.1 A formação e evolução das fases	86
4.4.2 O carbono e a sua distribuição nas fases	87
4.4.3 A evolução e distribuição do nitrogênio	89
4.5 Estudo da formação de outros nitretos e determinação da solubilidade dos elementos de liga	92
4.5.1 Formação dos nitretos	92
4.5.2 Determinação da curva de solubilidade	93
4.5.2.1 Sistema <u>Al-N</u> -AlN	94
4.5.2.2 Sistema <u>Mo-N</u> -Mo <sub>2</sub> N	95
4.5.2.3 Sistema <u>Cr-N</u> -Cr <sub>2</sub> N-CrN	97
4.6 Simulação da nitrocarburação gasosa	99
4.7 Simulação da carbonitretação gasosa e da nitretação em temperaturas elevadas	105
4.7.1 Simulação da carbonitretação gasosa	105
4.7.2 Simulação da nitretação sob temperaturas elevadas	108
4.8 Porosidades	110
4.8.1 Fundamentos termodinâmicos para formação de poros	110
4.8.2 Análise da espontaneidade das reações de decomposição dos nitretos Fe <sub>2</sub> N e Fe <sub>4</sub> N	110
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>112</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>114</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema das reações de adsorção e absorção que ocorrem na superfície ferrosa durante a nitretação gasosa	5
FIGURA 2 - Reações entre a amônia e o ferro durante a nitretação	7
FIGURA 3 – Influência da nitretação sobre a resistência à fadiga	12
FIGURA 4 – Algumas ferramentas revestidas com o processo PVD	15
FIGURA 5 – Camada de um aço SAE 8620 nitretado por 20 horas	17
FIGURA 6 – Gradiente de dureza de um aço ao carbono nitretado	20
FIGURA 7 – Estruturas do compósito “camada fosfonitretada” de acordo com a temperatura T	20
FIGURA 8 – Diagrama Fe-N de equilíbrio de fases, limitado até cerca de 11,5% N em massa	21
FIGURA 9 – Diagrama ternário de fases do sistema Fe-C-N publicado por Nauman e Langerscheid em 1965	25
FIGURA 10 – Diagrama de Fases Fe-C-N proposto por Slycke	25
FIGURA 11 – Sistema Al-N	28
FIGURA 12 – Instalação industrial de nitretação gasosa	29
FIGURA 13 – Esquema de funcionamento do controle de dissociação da amônia	29
FIGURA 14 – Fluxograma para o processo de nitretação gasosa	30
FIGURA 15 – Variação da espessura da camada com a temperatura de nitretação	31
FIGURA 16 – Influência dos elementos de liga na dureza	33
FIGURA 17 – Influência dos elementos de liga na profundidade da camada	33
FIGURA 18 – Influência do teor de carbono (%) no coeficiente de difusão do nitrogênio	34
FIGURA 19 – Desenho esquemático mostrando como se apresentavam as trincas nos pinos	35
FIGURA 20 – Metalografia mostrando a camada branca porosa e as trincas formadas no pino	35
FIGURA 21 – Exemplos de peças nitretadas	38
FIGURA 22 – Sistema termodinâmico	41
FIGURA 23 – a) um sistema fechado, b) um sistema aberto	41
FIGURA 24 – Diagrama esquemático da lógica da nitretação enfatizando a necessidade de uma atmosfera de N <sub>2</sub> sob elevada pressão	44
FIGURA 25 – O processo e o modelo termodinâmico	46
FIGURA 26 – Tela de apresentação dos resultados do Chemsage	47
FIGURA 27 – Potenciais químicos de nitrogênio versus T	52
FIGURA 28 – Teor de nitrogênio na ferrita em função da raiz da fugacidade do N <sub>2</sub> para algumas temperaturas usuais da nitretação gasosa; calculado com o ChemSage	55
FIGURA 29 – Teor de N na ferrita em função da raiz da fugacidade de N <sub>2</sub> , calculado com o ChemSage, $y = K_s \cdot x$	55
FIGURA 30 - Detalhe do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-N, à 1 atm de pressão, até 0,05% N em massa	56
FIGURA 31 - Diagrama Fe-N para a pressão de 1 atm; cálculos: Chemsage	57
FIGURA 32 - Diagrama Fe-N para a pressão de 10 atm; cálculos:	

ChemSage	57
FIGURA 33 - Diagrama Fe-N para a pressão de 100 atm; cálculos: ChemSage	58
FIGURA 34 - Diagrama Fe-N para a pressão de $10^3$ atm; cálculos: ChemSage	58
FIGURA 35 - Diagrama Fe-N para a pressão de $10^4$ atm; cálculos: Chemsage	59
FIGURA 36 - Diagrama Fe-N para a pressão de $10^5$ atm; cálculos: ChemSage	59
FIGURA 37- Diagrama Fe-N para a pressão de $10^6$ atm; cálculos: ChemSage	60
FIGURA 38 - Diagrama Fe-N para a pressão de $10^7$ atm; cálculos: ChemSage	60
FIGURA 39 - Efeito da pressão sobre as fases do ferro	61
FIGURA 40 - Logaritmo da atividade do $N_2$ em função da sua pressão	62
FIGURA 41 – Variação da energia livre padrão com a temperatura para a reação de dissociação da amônia, calculado com o ChemSage, P=1atm.	64
FIGURA 42 - Variação do log (K) com a temperatura para a reação de dissociação da amônia, calculado com o ChemSage, P=1atm	64
FIGURA 43 – Composição de uma atmosfera gerada a partir de $NH_3$ , na isoterma de $550^\circ C$ , calculado com o ChemSage	65
FIGURA 44 - Fugacidade <i>virtual</i> do $N_2$ em função do teor de amônia em hidrogênio	66
FIGURA 45 - Composição de uma atmosfera de equilíbrio gerada com $NH_3$ , na isoterma de $550^\circ C$ , em função da pressão total	67
FIGURA 46 - Variação da atividade de C com o potencial de carburação nas temperaturas de nitrocarburação entre $520^\circ C$ e $700^\circ C$	70
FIGURA 47 – Atividade de C em função do teor de monóxido de carbono na atmosfera de carbonitreção	70
FIGURA 48 – $a_c$ em função do potencial de carburação nas temperaturas de carbonitreção entre $760-860^\circ C$	71
FIGURA 49 – Diagrama atividade da fase versus teor de N em [g] à $550^\circ C$ , para a nitreção do ferro	71
FIGURA 50 – Peça submetida à uma pressão de $N_{2(g)}$ em uma determinada temperatura	72
FIGURA 51 – Diagrama de Lehrer	74
FIGURA 52 - Diagrama de Lehrer, resultados obtidos com o ChemSage resultados de outros autores para as fronteiras $\alpha / \gamma'$ e $\gamma' / \varepsilon$ estão graficados juntamente para comparação	75
FIGURA 53 - Esquema do processo controlado	75
FIGURA 54 – Diagrama de Lehrer, em termos de potencial de nitreção, rN, utilizado para o controle do processo de nitreção gasosa	76
FIGURA 55 - Diagrama de Lehrer obtido pela simulação com o Chemsage	77
FIGURA 56 – Diagrama de Lehrer em termos de teor de $NH_3$ [% , vol]	77
FIGURA 57 – Peça de aço submetida à uma pressão de $N_{2(g)}$ em uma determinada temperatura	78
FIGURA 58 – Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a nitreção de um aço com 0.1%C	79
FIGURA 59 – Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a nitreção de um aço com 0.45%C	79
FIGURA 60– Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a	



nitretação de um aço com 1%C	80
FIGURA 61 - Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ à 600°C	81
FIGURA 62 - Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ à 600°C obtido pelo Chemsage	82
FIGURA 63 – Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ para a temperatura de 570°C	82
FIGURA 64 – Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ para aços com teores de C de 0,2; 0,45; 0,8 e 1,0%	83
FIGURA 65 - Diagrama $\log a_c$ em função do teor de $NH_3$ à 570°C	84
FIGURA 66 – Diagrama de fases para a nitretação de um aço SAE 1045 em várias temperaturas	84
FIGURA 67 – Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ para a temperatura de 790°C	85
FIGURA 68 – Evolução da formação das fases durante o processo de nitretação de um aço com 0,45% de C na temperatura de 570°C	86
FIGURA 69 –Atividade do C em um aço com 0.45%C em função do teor de $NH_3$ , durante nitretação à 570°C	87
FIGURA 70 – Distribuição do C nas fases durante nitretação à 570°C	88
FIGURA 71 - Relação entre o $\log PN_2$ e o teor de $NH_3$ e as fases que se estabelecem no equilíbrio durante nitretação de um aço SAE 1045 à 570°C	89
FIGURA 72 - Efeito da nitretação sobre os teores dos elementos Fe, C e N em uma liga Fe-C com 0,45%C na temperatura de 570°C	91
FIGURA 73 – Distribuição do N nas fases durante a nitretação de uma liga Fe-C com 0,45%C na temperatura de 570°C	92
FIGURA 74 – Formação dos nitretos em função do $\log PN_2$ , componentes puros	93
FIGURA 75 – Sistema Termodinâmico utilizado para o cálculo com o Chemsage	95
FIGURA 76 – Curva em escala logarítmica de solubilidade do <u>Al</u> e <u>N</u> dissolvidos na ferrita em equilíbrio com o $AlN$ na temperatura de 570°C, calculada com o Chemsage	95
FIGURA 77 - Curva em escala logarítmica de solubilidade do <u>Mo</u> e <u>N</u> dissolvidos na ferrita em equilíbrio com o $Mo_2N$ na temperatura de 570°C, calculada com o Chemsage	96
FIGURA 78 - Curva de solubilidade em escala logarítmica para o <u>Cr</u> e <u>N</u> dissolvidos na ferrita para o equilíbrio com o $Cr_2N$ e o $CrN$ na temperatura de 570°C, calculado com o Chemsage	98
FIGURA 79 - Atividades de C e potenciais de nitretação gerados pelas atmosferas ASM, simuladas com o Chemsage à 580°C (fronteiras entre fases calculadas para a temperatura de 570°C)	101
FIGURA 80 - Diagrama $\log a_c \times \log r_N$ mostrando as fases geradas no aço para cada atmosfera	103
FIGURA 81 - Diagrama ternário Fe-C-N na temperatura de 570°C para a nitretação e nitrocarburação de ferros e aços	103
FIGURA 82 - Diagrama ternário de composição na temperatura de nitrocarburação de 570°C	105
FIGURA 83 - Atmosferas de carbonitretação simuladas e o efeito da dissociação da amônia	107
FIGURA 84 - Diagrama ternário de composição na temperatura de carbonitretação de 790°C	108
FIGURA 85 - Evolução do C e N durante a nitretação em temperaturas elevadas na temperatura de 790°C para aços com teores de 0,08% e 1% de C	109

FIGURA 86 – Instabilidade da formação dos nitretos de ferro mostrada em termos de $\Delta G^\circ$ , calculado com o Chemsage	111
FIGURA 87 – Comparação da instabilidade dos nitretos de ferro em termos da constante de equilíbrio (K) da reação de decomposição, calculado com o Chemsage	111

## LISTA DE TABELAS

TABELA I - Comparações entre os processos de nitretação iônica e gasosa	11
TABELA II - Fases do sistema Fe-N	22
TABELA III - Composições de algumas atmosferas para a nitrocarburação, à temperatura de 580°C, com as respectivas composições das misturas geradoras	24
TABELA VI - Propriedades mecânicas desenvolvidas pelos nitretos	27
TABELA V - Exemplo de composição química de um Nitralloy	37
TABELA VI – Tipos de aços e peças comumente nitretadas e o objetivo de sua aplicação	38
TABELA VII – Características das fases condensadas levadas em consideração no trabalho	48
TABELA VIII – Propriedades termodinâmicas das atmosferas	51
TABELA IX – Comparação de Ks em 3 temperaturas calculados com o ChemSage e calculados com dados da literatura	54
TABELA X - Coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) para o N <sub>2</sub> à temperatura de 0°C	62
TABELA XI – Valores de $\alpha$ e $\beta$ para as principais reações envolvidas nos processos de nitretação, carbonitretação, nitrocarburação e cementação	69
TABELA XII – Acréscimo de massa de N durante nitretação de um aço SAE 1045 com uma massa total inicial de 1000 g.	90
TABELA XIII – Cálculo com o Chemsage das concentrações de Mo e N e também do K <sub>PS</sub> na temperatura de 570°C	97
TABELA XIV – Cálculo (Chemsage) das concentrações de <u>Cr</u> e <u>N</u> em equilíbrio com o Cr <sub>2</sub> N e do K <sub>PS</sub> na temperatura de 570°C	99
TABELA XV – Cálculo (Chemsage) das concentrações de <u>Cr</u> e <u>N</u> em equilíbrio com o CrN e do K <sub>PS</sub> na temperatura de 570°C	99
TABELA XVI - Composições [% ,vol.] de algumas atmosferas para a nitrocarburação na temperatura de 580°C , com as respectivas composições das misturas geradoras; resultados da simulação com o Chemsage	100
TABELA XVII - Atmosferas nitrocarburentes, imaginadas e simuladas com o ChemSage na temperatura de 570°C, a) CHEM 1; b) CHEM2 ; c) CHEM 3; d) CHEM 4 ; CHEM5	101
TABELA XVIII - Resultados da simulação da carbonitretação à 790°C para a atmosfera CHEC1	106
TABELA XIX - Resultados da simulação da carbonitretação à 790°C para a atmosfera CHEC2	106
TABELA XX – Resultados da simulação da carbonitretação à 790°C para a atmosfera CHEC3	106
TABELA XXI – Evolução do teor de C e de N na liga resultantes da simulação com o Chemsage na nitretação à 790°C de um aço com 0,08%C	109
TABELA XXII – Evolução do teor de C e de N na liga resultantes da simulação com o Chemsage na nitretação à 790°C de um aço com 1%C	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å - angstrom

$a_C$  ou  $a_c$  – atividade do carbono

$a_N$  ou  $a_n$  – atividade do nitrogênio

$a_O$  ou  $a_o$  – atividade do oxigênio

cem – fase cementita

$df$  – derivada de uma função  $f$

$f_i^\circ$  - fugacidade de um elemento no estado padrão

$G$  – energia livre de Gibbs

$\Delta G^\circ$  – variação da energia livre padrão

$K_{PS}$  – produto de solubilidade

$K$  – constante de equilíbrio das reações

$K_s$  – constante de Sieverts

NHT – profundidade da camada de difusão

$P_{total}$  – Pressão total

$P$  ou  $p$  – pressão parcial de um elemento em um determinado estado

$P^\circ$  ou  $p^\circ$  - pressão parcial de um elemento no estado padrão

$r_N$  – potencial de nitretação

$R$  – constante dos gases; valor:  $8,31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$V$  – volume

$V_m$  – volume molar

$X_{i(sat)}$  – fração molar de um elemento  $i$  saturado

$T$  – temperatura

$\Delta\mu$  - diferença de potencial químico

$\mu_i^\circ$  - potencial químico do elemento  $i$  no estado padrão

$\mu_{[i]}$  – potencial químico do elemento  $i$  dissolvido

$\gamma$  - coeficiente de atividade (contexto 1); fase *gama* (contexto 2)

$\Delta H^\circ$ ;  $\Delta S^\circ$  - variação da entalpia padrão, variação da entropia padrão

$\alpha$  - razão entre  $\Delta S^\circ$  e  $R$  (contexto 1); fase *alfa* (contexto 2)

$\beta$  - razão entre  $\Delta H^\circ$  e  $R$

$\omega$  - grau de dissociação da amônia

## RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo dos tratamentos termoquímicos comuns na indústria metalúrgica denominados: nitretação, nitrocarburação e carbonitretação com o auxílio da ferramenta conhecida como 'termodinâmica computacional'.

Com o uso de um aplicativo computacional e de um banco de dados compacto procurou-se primeiramente o perfeito entendimento dos processos, por exemplo, através da análise do efeito de variáveis como temperatura, pressão e composição das fases gasosa e condensada. A partir deste entendimento procurou-se simular os tratamentos termoquímicos dentro de parâmetros conhecidos da prática industrial e, finalmente, procurou-se sugerir algumas outras atmosferas possíveis de serem aplicadas, que se mostraram apropriadas aos objetivos de tais tratamentos.

Durante a simulação, constatou-se que alguns resultados mostraram-se algo diferente dos existentes na literatura, provavelmente por diferenças nos dados termodinâmicos utilizados. Este fato, contudo, não invalida as simulações. Sugere-se apenas, para o futuro, a utilização de bancos de dados ainda mais compatíveis com os resultados obtidos na prática industrial.

## **ABSTRACT**

This work is aimed at the study of industrial thermochemical heat treating such as nitriding, nitrocarburizing and carbonitriding with the aid of the 'computational thermochemistry'. With the use of a computer software and a compact data bank firstly it was done the search for the perfect understanding of the processes by means of process variables change, e.g., temperature, pressure, gaseous and condensed phase compositions. From this on, processes were simulated within known industrial process parameters and finally some heat treating atmospheres were suggested and demonstrated as appropriated for the objectives of some processes.

During simulations it was found that some results showed some difference with the results from the literature probably due to the fact that the thermodynamic data used were different. This fact, however, does not invalidates the simulations. It is only suggested here, the utilization, in future works, data banks even closer to the industrial practice.

## 1 INTRODUÇÃO

Tratamentos termoquímicos são aplicados de forma intensa na indústria metalúrgica para que peças e componentes mecânicos adquiram propriedades adequadas e possam, assim, executar plenamente suas tarefas e suplantar exigências e demandas à que são submetidas quando estão em serviço.

A nitretação gasosa e suas variantes como a nitrocarburação são os processos termoquímicos mais utilizados quando se busca um tratamento que melhore a resistência ao desgaste e à fadiga sem causar grandes deformações em peças. A amônia é a fonte de nitrogênio do processo. Basicamente, a história da nitretação gasosa está ligada à história da amônia. De acordo com Nitron (2001) pode-se descrever um pequeno histórico do processo. Em 1913, Haber e Bosch começaram a fabricar a amônia a partir de seus elementos ( $N_2+H_2$ ). Neste mesmo ano, nos EUA, A. Machlet patenteou o uso da amônia na nitretação de aços e ferros fundidos. O uso completo da nitretação em processos de tratamento térmico foi feito após o desenvolvimento de aços especiais para nitretação por A. Fry nos anos de 1922-1923. Em 1930, Lehrer publicou sua pesquisa sobre o equilíbrio de fases entre o ferro e o nitrogênio em uma mistura de amônia e hidrogênio gasoso. Este trabalho, contudo, somente foi colocado em prática duas décadas depois. Durante as décadas de 20 e 30 a nitretação era exclusivamente feita na região superficial para aumento da resistência mecânica. Hoje a nitretação é realizada também para elevar a resistência à corrosão, além de aumentar a resistência à fadiga.

O efetivo controle de um processo será sempre proporcional ao grau de conhecimento que se tem sobre ele: quanto mais conhecido for, melhor será o controle. O conhecimento de um processo tem muitos aspectos a serem considerados; mas, sem dúvida, a compreensão dos seus fundamentos termoquímicos tem um papel de grande relevância neste conhecimento.

É dentro deste aspecto que se insere este trabalho de simulação termodinâmica. A manipulação de softwares, apoiados em bancos de dados termodinâmicos consistentes, permite a simulação das condições de tratamentos termoquímicos como a nitretação e assim, portanto, a previsão do resultado nas peças, dentro de certas condições específicas do processo.

Este trabalho, realizado no NTCm - *Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia* -, procurou demonstrar o potencial da simulação pela chamada

'termodinâmica computacional'. Com a utilização do programa comercial ChemSage versão 4.1, objetivou-se reproduzir todas as características termodinâmicas inerentes ao processo industrial. Formulou-se, inicialmente, uma série de raciocínios, que somados à experiência industrial, auxiliaram no bom andamento da simulação. Esta envolveu também o cálculo de propriedades de caráter científico, sem esquecer, contudo, dos parâmetros técnicos utilizados na indústria, como por exemplo, os parâmetros operacionais: 'dissociação da amônia e potencial de nitreção' e, os científicos, como: 'potencial químico e fugacidade do nitrogênio'.

Mesmo que os resultados da simulação em algum ponto durante o decorrer da pesquisa divergissem um pouco dos obtidos na prática ou de alguma outra pesquisa - por causa dos dados termodinâmicos -, a simulação continuou válida, pois permitiu um bom entendimento de como as variáveis do processo podem atuar e influenciar na formação das fases do *sistema* Fe-C-N.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Denomina-se *nitretação* o processo de difusão do nitrogênio monoatômico proveniente de uma fonte (um gás, um sal, etc.) em contato com a superfície de metais, com o objetivo de obter uma camada dura e resistente ao desgaste, através da formação de nitretos (meta) estáveis em temperaturas na faixa de 490 - 570°C. Na nitretação à plasma o processo pode ser realizado em temperaturas mais baixas.

Nitretos de metais têm despertado o interesse na indústria metal-mecânica em função de excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como: elevada dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, menor coeficiente de atrito e estabilidade química. De acordo com Garcia, Spim e Santos (2000), a resistência à fadiga também pode ser melhorada pelo fato de que o processo produz tensões residuais superficiais de compressão na superfície.

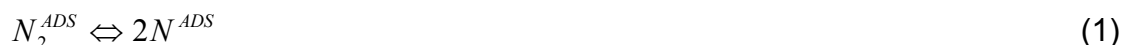
### 2.1 Tipos de processos

Os processos de nitretação se baseiam em métodos físicos ou químicos. Na nitretação iônica ou à plasma o método é físico, enquanto que na nitretação gasosa e líquida, o método utilizado é químico. A seguir descreve-se os tipos de processos de nitretação.

#### 2.1.1 Nitretação gasosa

A interação gás-metal é de grande interesse tecnológico e científico. Segundo Mijiritski (1973), o primeiro passo na interação entre o gás e o metal é a adsorção de uma molécula de gás na superfície metálica. Na superfície, uma molécula gasosa pode dissociar-se ou recombinar-se e voltar para a atmosfera. O produto da dissociação, contudo, pode ser absorvido pela massa metálica. A absorção ou a recombinação dependem da natureza do gás e do metal envolvido e, também, da temperatura e pressão do sistema. No caso do ferro  $\alpha$  aquecido em temperaturas abaixo de 600°C, à 1 atm de pressão de  $N_2$ , nenhuma quantidade apreciável de N é absorvida por ele após várias horas. Este fenômeno é explicado pelo fato de que a

interação entre Fe-N<sub>2</sub> é basicamente limitada pela adsorção e desadsorção das moléculas de N<sub>2</sub>, ou seja, a reação superficial:

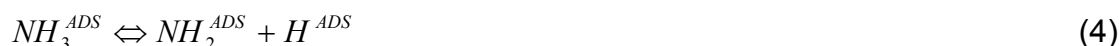


que deveria preceder a absorção, é muito lenta.

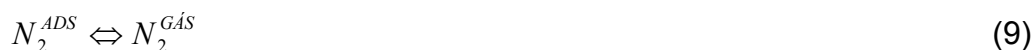
A dissociação de N<sub>2</sub> na superfície do ferro  $\alpha$  pode ser promovida pela adição de H<sub>2</sub>. Neste caso, a 'formação' de átomos de N adsorvidos pode ser representada pelas expressões:



que exigem uma maior energia de ativação do que a reação (1). Entretanto, se o ferro  $\alpha$  é aquecido em uma mesma temperatura à 1 atm de pressão de NH<sub>3</sub>, então boa quantidade de N atômico é produzida, quantidade essa bem maior do que a produzida apenas com N<sub>2</sub>. Cada passo na decomposição da amônia em N e H monoatômicos na superfície do ferro tem uma menor energia de ativação do que aquelas necessárias para as reações (1) e (2). As reações envolvendo a amônia estão demonstradas nas expressões:



Uma vez que N e H monoatômicos são adsorvidos pela superfície metálica, podem ocorrer dois fenômenos: o N monoatômico pode ser absorvido pelo volume metálico através da reação (7) ou dois átomos de N podem se recombinar e formar N<sub>2</sub>, voltando para a atmosfera, através das reações (8) e (9). São elas:



Na reação completa de dissociação tem-se, como resultado, uma significativa quantidade de N que pode ser absorvido pelo Fe. Do ponto de vista tecnológico, a

interação do Fe com  $\text{NH}_{3(g)}$  é muito importante, devido ao fato de que a exposição do Fe em  $\text{NH}_3$  em temperaturas elevadas representa a base da produção de nitretos de ferro pela nitretação gasosa - foco dos estudos desta dissertação. Basicamente, a produção de camadas de nitretos, de acordo com Nitron (2001), pode ser dividida cronologicamente em duas etapas. São elas:

1º etapa: difusão do nitrogênio e reação com o superfície do Fe até que a camada nitretada de cobertura seja formada;

2º etapa: crescimento da camada nitretada superficial e expansão subsequente do contorno da zona de difusão do nitrogênio.

A Fig. 1 mostra esquematicamente as reações individuais que ocorrem na produção de camadas por nitretação gasosa.

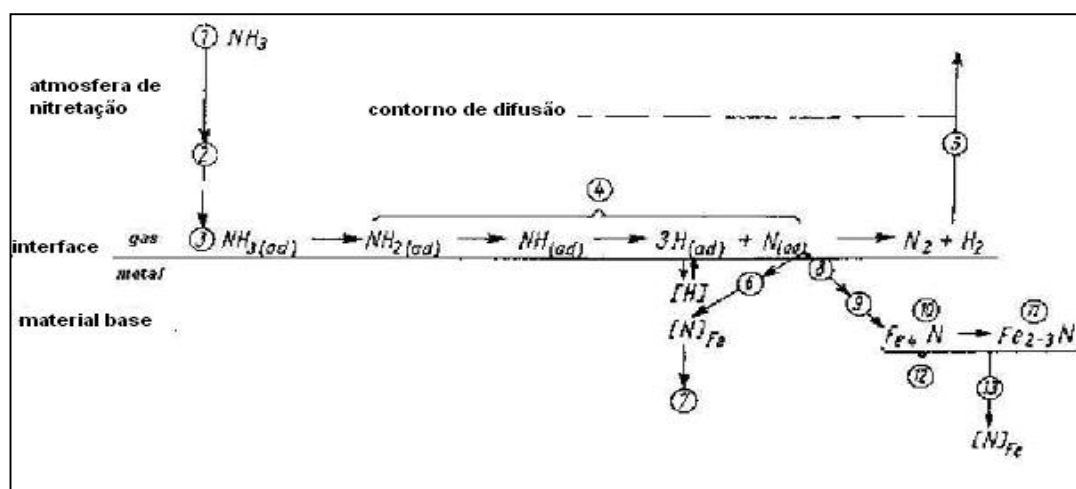


FIGURA 1 – Esquema das reações de adsorção e absorção que ocorrem na superfície ferrosa durante a nitretação gasosa (Fonte: Nitron, 2001)

Em relação a estas reações, parece coerente um questionamento com relação ao destino do H, pois, se absorvido, pode causar dano à estrutura do metal e às propriedades mecânicas, denominado 'fragilização por hidrogênio'. Os estudos realizados por Zakroczymski, Lukomski e Flis (1995) mediram a difusividade e concentração do hidrogênio em chapas de 0,99 mm de espessura de um aço para laminação à quente, nitretadas à plasma, com o uso de um modelo de três camadas de membranas, onde pode ser distinguida uma zona de difusão da camada de compostos. Este estudo concluiu que a absorção do hidrogênio cai com a realização de tratamentos de nitretação à plasma. Esta absorção reduzida pode ser explicada por dois efeitos. São eles:

- efeitos de superfície: este efeito é associado à presença de nitretos, óxidos e sulfetos que impedem a entrada do H.

- efeitos de barreira: este efeito resulta da baixa difusividade do H na camada de compostos, muito mais baixa do que na camada de difusão - fato que dificulta o transporte do H.

Vimos que, a amônia é a fonte do nitrogênio processo de nitretação gasosa. Nas temperaturas usuais do processo, ela se dissocia em:



A reação global acima pode ser composta pela soma de outras duas:



Liliental e Larson (2000) estudaram o que acontece entre o gás amônia e o ferro nas temperaturas de nitretação - conforme pode se observar na Fig. 2: sabe-se que o ferro funciona como catalisador de reações de dissociação e, para o caso da amônia dissociada, forma-se uma atmosfera composta basicamente de nitrogênio e hidrogênio. Essa atmosfera, localizada na interface gás/metalo, fica rica em nitrogênio monoatômico, o que gera uma diferença de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) no sistema entre o Fe e o gás. O sistema buscará o estado termodinamicamente mais estável - que é o chamado estado de equilíbrio - por meio da introdução e difusão de nitrogênio no Fe até que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido ( $\Delta\mu=0$ ).

O nitrogênio, em temperaturas adequadas, ao difundir-se no aço une-se aos elementos de liga formando nitretos estáveis e meta-estáveis nestas temperaturas. Dependendo do teor de nitrogênio presente, também o ferro forma nitretos (meta) estáveis que são ilustrados nessa Figura 2. Estes nitretos (de ferro) formam uma 'camada de compostos' ou 'camada branca' (devido ao aspecto branco que apresentam na metalografia) e serão melhor estudadas no item 2.2.

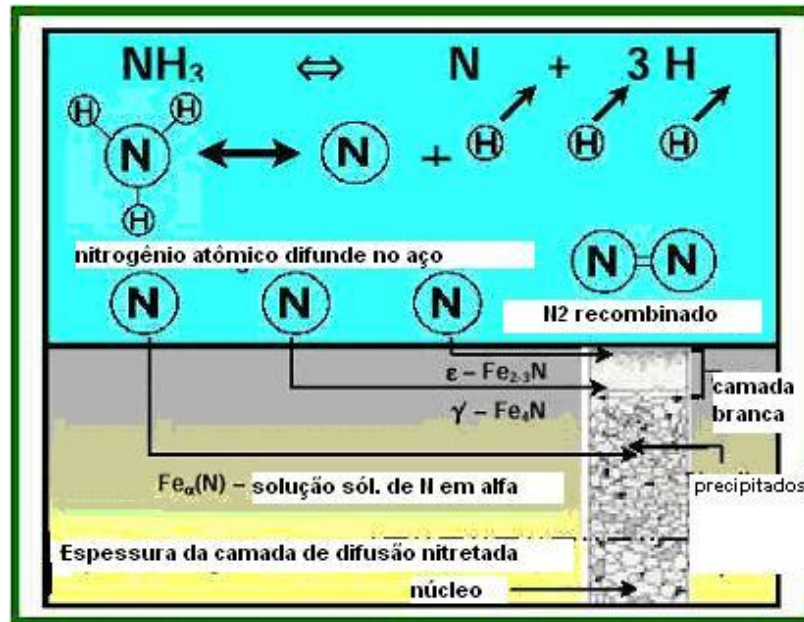


FIGURA 2 - Reações entre a amônia e o ferro durante a nitretação (Fonte: Liliental e Larson, 2000).

Segundo Chiaverini (1998), a nitretação gasosa pode ser feita em estágio simples ou duplo. No estágio simples, a temperatura varia entre 495 - 525°C, enquanto que a taxa de dissociação da amônia fica entre 15 - 30%. Através da nitretação em estágio simples obtém-se uma camada superficial rica em nitrogênio e frágil, conhecida como camada branca nitretada.

Com o tratamento em duplo estágio consegue-se uma redução da camada branca; as temperaturas indicadas são as mesmas do primeiro estágio ou crescem até 565°C, sendo que a taxa indicada de dissociação da amônia varia entre 80 e 85%. Na prática, a vantagem principal do uso do duplo estágio é a redução da vazão de amônia consumida por hora ou peças sem camada branca.

A nitretação gasosa apresenta algumas vantagens em relação à iônica. As principais vantagens da nitretação gasosa sobre a iônica são:

- Investimentos menores;
- Possibilidade de nitretação de furos broqueados de pequeno diâmetro;
- Possibilidade, para alguns tipos de aços, de realizar o revenimento da peça conjuntamente com a nitretação em temperaturas adequadas.

Alguns pesquisadores vêm estudando o caso da utilização da uréia ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ) como uma substância capaz de realizar a nitretação ou de formar nitretos, particularmente com o Ga e In. Um composto formado pela decomposição da uréia, o *dicarbamil amina* ( $\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$ ), é o principal agente nitretante na

formação do nitreto de Índio, enquanto que a *cianamida* ( $H_2CN_2$ ) é o principal agente para a formação do nitreto de Gálio, conforme estudos de Podsiadlo (1995). As temperaturas de formação destes nitretos em atmosfera de amônia são de  $700^\circ C$  para o  $InN$  e  $850^\circ C$  para o  $GaN$  (nitretos com mais de 99% de pureza). Heck (2001) também estudou o desenvolvimento da nitretação de aços com uréia. Seus estudos concentraram-se na possibilidade de nitretar com uréia pela sua decomposição em  $NH_3$  e  $CO_2$  nas temperaturas da nitretação.

### 2.1.2 Nitretação em banho de sais

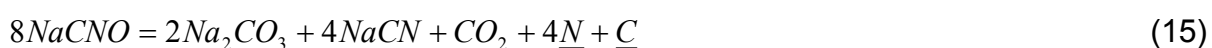
Segundo Chiaverini (1998), as operações de nitretação à gás e em banho de sal são semelhantes. Pode-se preferir a nitretação à gás quando se deseja camadas nitretadas mais profundas. Um banho comercial típico para nitretação líquida é constituído de uma mistura de 60 a 70% de sais de sódio e de 30 a 40% de sais de potássio. Os sais de sódio consistem de 96,5%  $NaCN$ , 2,5%  $Na_2CO_3$ , 0,5%  $NaCNO$ . Os sais de potássio consistem de: 96%  $KCN$ , 0,6%  $K_2CO_3$ , 0,75%  $KCNO$ , 0,5%  $KCl$ .

Neste processo, a relação entre cianeto e cianato é crítica, sendo a principal responsável pela ação de nitretação, pois de fato, nas temperaturas de nitretação, este cianato decompõe-se liberando carbono e nitrogênio que difundem-se no ferro. Nas temperaturas de nitretação somente o nitrogênio é mais ativo nessa ação de difusão, resultando na formação de maiores quantidades de nitretos do que carbonetos. A camada branca formada pelos nitretos e carbonetos – na sua maioria  $FeN$  e  $Fe_3C$  – pode atingir uma espessura de 0,005 a 0,015 mm, conforme o tempo de operação, que varia de 60 a 180 minutos. Esta camada, embora não apresente dureza muito elevada, possui elevada resistência ao desgaste e ao engripamento, além de possuir excelente resistência à corrosão. Da camada de difusão é que se obtém as propriedades de dureza – devido a precipitação de nitretos finos – e de resistência à fadiga. Esta última torna os aços nitretados pelo processo de nitretação em banho de sal em materiais de grande emprego na indústria automobilística, em peças como braços de direções, virabrequins, anéis, pinhões e engrenagens.

Conforme Strohaecker, Frainer, Licht e Kunrath (1995) a versatilidade é a maior vantagem deste tipo de processo. Ele é utilizado preponderantemente em situações onde se requer uma pequena camada, basicamente para aumentar a resistência ao desgaste, pela dificuldade de se controlar a sua composição. A

nitretação em banho de sais tem a desvantagem ambiental, muito combatida no mundo atual, por ser um processo poluente e tóxico – razão pela qual vem perdendo terreno para outras modalidades.

Industrialmente, o processo em meio líquido, em que nitrogênio e carbono são difundidos no aço, é conhecido como TENIFER. Este processo utiliza sais fundidos com uma composição básica de cianatos e carbonatos de sódio e potássio. As temperaturas usuais estão na faixa de 550-580°C. Segundo Neto, Kliauga e Padilha (2000) as reações químicas envolvidas no processo são as seguintes:



As equações (13) e (14) envolvem aeração, enquanto que as reações (15) e (16) ocorrem na superfície da peça a ser nitretada.

### 2.1.3 Nitretação iônica

Segundo Chiaverini (1998), neste processo utiliza-se a tecnologia de descarga incandescente para a introdução de nitrogênio nascente na superfície do aço. A alta voltagem empregada (500-1000V) é utilizada para a formação do plasma no vácuo, pelo fato de excitar o gás e ionizá-lo, resultando no brilho ou incandescência característica. Através deste plasma, íons de nitrogênio são acelerados e bombardeiam a superfície do aço, provocando a absorção do nitrogênio e a sua difusão em direção ao núcleo. Nesta técnica, as peças são colocadas no interior de uma câmara comum e utiliza-se elementos de aquecimento (resistências) que elevam a carga às temperaturas de 375°C a 650°C antes da descarga incandescente. A pressão, durante o aquecimento, é elevada evitando-se assim que o feixe incandescente não fique muito espesso. de modo a causar superaquecimento. Logo após fixa-se uma determinada velocidade de fluxo, conforme a área superficial da carga. A pressão é regulada na faixa de 1 a 10 torr. O gás de processamento é geralmente uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e, as vezes, pequenas quantidades de metano. A colocação das peças é feita de modo que fiquem isoladas eletricamente das paredes da câmara, sendo que essas

paredes constituem o ânodo enquanto as peças constituem o cátodo. Uma das vantagens principais da nitretação iônica em relação 'à gás' é a vantagem de se obter maior controle no suprimento do nitrogênio. A principal desvantagem é o superaquecimento isolado.

Conforme Nitron (2001), as principais vantagens da nitretação iônica são:

- maior endurecimento superficial;
- seleção de nitretos da camada branca;
- possibilidade de nitretação abaixo de 500°C; e
- nitretação livre de problemas para os aços inoxidáveis como, por exemplo, a perda da resistência à corrosão devida à precipitação de CrN.

Em Strohaecker, Frainer, Licht e Kunrath (1995) pode-se observar uma lista com algumas outras vantagens da nitretação iônica sobre as convencionais (gasosa e líquida). São elas:

- menor distorção das peças;
- eliminação de problemas ambientais;
- eliminação do uso de máscaras de cobre, substituídas por máscaras mecânicas, que impedem a formação do plasma em áreas onde não se deseja nitretar;
- menor tempo de processo;
- menores temperaturas.

Tier, Pessin, Strohaecker e Bell (1995), em seus estudos sobre os mecanismos de desgaste do aço M2 nitretado a plasma, constataram que as baixas temperaturas de nitretação são as mais indicadas para os aços rápidos, devido ao fato de apresentarem, por exemplo, à 400°C, excelentes resultados de resistência ao desgaste. Isto pode ser explicado pelo fato de que, em temperaturas baixas, a taxa de difusão do carbono diminui; além disso, ocorre uma dificuldade de nucleação da cementita, o que impede a precipitação desta fase (responsável pela fragilização) em contorno de grão, resultando em uma maior tenacidade na camada nitretada. Ainda, estudos realizados em aços da classe AISI M2 por Santos, Almazan, Rocha, Piana e Strohaecker (2001) mostram que, na nitretação iônica, é possível a eliminação total da formação da camada branca – que é a responsável por



problemas de lascamento ou fragilidade da ferramenta durante as operações de usinagem. Embora nestes aços não se tenha produzido camada branca na superfície, todas as amostras nitretadas mostraram uma maior resistência ao desgaste do que as não nitretadas.

Conforme Liliental, Timowski e Tarfa (2002), para se obter uma camada superficial capaz de suportar cargas deve-se ter como pré-requisito que o teor de carbono mais nitrogênio contido não ultrapasse o valor de 8,5 at%.

De acordo com Knerr, Rose e Filkowski (1991) em relação a resistência à fadiga, a camada de compostos produzida na nitretação gasosa é uma mistura de  $\gamma'$  e  $\epsilon$ . Tensões internas decorrem da diferença de volume associado com a formação de cada fase. A interface entre as duas estruturas cristalinas são fracas. Espessuras, tensões internas e interfaces fracas produzem fratura na camada branca quando até mesmo pequenas cargas são aplicadas. Procura-se, portanto, por camadas mais finas e monofásicas, compostas de  $\gamma'$ , por esta ser mais dúctil. Uma trinca pode começar a se propagar a partir da camada branca e comprometer o funcionamento de uma determinada peça. A Fig. 3 mostra o comportamento das amostras de aço AISI 4140 temperadas, nitretadas ionicamente e por gás, frente à fadiga.

Na Tabela I pode-se ver, de acordo com certos critérios, uma comparação entre os processos de nitretação à plasma e a nitretação gasosa.

TABELA I - Comparações entre os processos de nitretação iônica e gasosa

<b>CRITÉRIO</b>	<b>NITRETAÇÃO IÔNICA</b>	<b>NITRETAÇÃO GASOSA</b>
Distorção Mínima	Sim	Sim, mas não em todos os casos
Aumento da massa	Desprezível	Sim, mínimo
Temperatura de Tratamento	baixa	520-540°C (mais alta do que à iônica)
Proteção à corrosão	Sim	Menor que por plasma
Aumento da proteção à corrosão pela oxidação subsequente	Sim	Sim, mas somente com custos excessivos e trabalho
Aumento da rugosidade	Desprezível	Sim
<b>CRITÉRIO</b>	<b>NITRETAÇÃO IÔNICA</b>	<b>NITRETAÇÃO GASOSA</b>
Boa capacidade de	Sim	Não em todos os casos

polimento		
Dureza em espessuras acima de 1mm	Sim	Sim
Duração do tratamento para uma mesma dureza e espessura	Pequena	3 vezes maior
Todos os materiais a base de Fe podem ser tratados	Sim	Sim, com exceção de aços alta liga
Resíduo Salino	Nenhum	Nenhum
Nitretação de furos broqueados	Sim	Sim
Áreas cobertas podem ser nitretadas	Sem problema	Difícil
Soldabilidade	Sim	Não
Camada branca livre de poros	Sim	Não
Produção da exata especificação da superfície nitretada possível	Sim	Não
Camada branca fina possível	Sim	Sim
Camada branca espessa possível	Sim	Sim

(Fonte: NITRION, 2001)

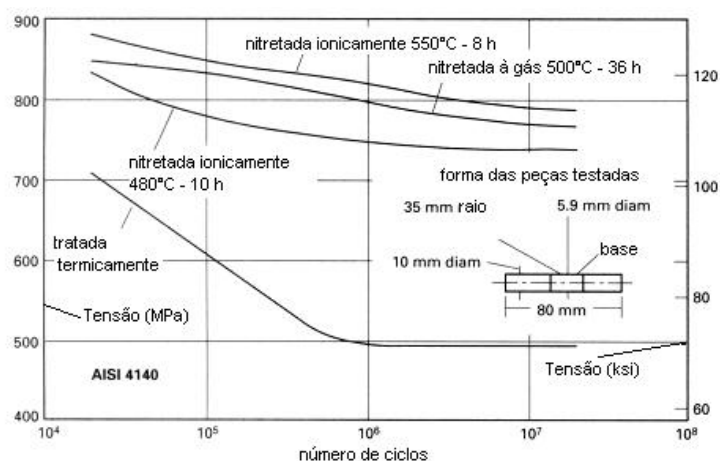


FIGURA 3 – Influência da nitretação sobre a resistência à fadiga (Fonte: Knerr; Rose ;Filkowski, 1991)

#### 2.1.4 Nitrocarburação ferrítica gasosa

Este processo distingue-se da carbonitreção pelo fato do processo ser realizado em temperaturas próximas á 570°C, na faixa ferrítica. A atmosfera gasosa empregada é uma mistura dividida em partes iguais de amônia e gás endotérmico ou 35% de amônia e 65% de gás exotérmico. O tempo de tratamento pode variar de 1-5 horas, conforme Chiaverini (1998). Este processo pode ser aplicado em aços carbono, inoxidáveis, ferramentas e baixa liga. Neste tratamento obtém-se como uma boa característica, resistência ao roçamento, pelo fato de se-criar na superfície uma camada fina composta de nitretos e carbonitretos de ferro, a qual melhora igualmente as propriedades de resistência à fadiga. De acordo com Bell (1991) esta camada é composta das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , cementita e vários carbonetos e nitretos.

De acordo com Lampman (1991), as camadas produzidas na nitrocarburação são finas e os carbonitretos  $\epsilon$  têm uma tendência reduzida ao lascamento, se comparada com a camada branca formada durante a nitreção convencional.

#### 2.1.5 Carbonitreção gasosa

Conforme Chiaverini (1998), este tratamento consiste no aquecimento do aço a uma temperatura elevada, geralmente acima da temperatura de transformação, em uma atmosfera gasosa que pode fornecer carbono e nitrogênio, simultaneamente, que são absorvidos pela superfície do metal. Praticamente, a carbonitreção gasosa é um processo de cementação gasosa modificado.

Os constituintes da atmosfera carbonitretante são:

- gás endotérmico, produzido pela decomposição (em gerador endotérmico) de gás natural ou outro hidrocarboneto, e que é essencialmente uma mistura de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $CO$ , com porções de metano, oxigênio, vapor de água e  $CO_2$  ;
- Gás natural, propano ou butano;
- Amônia anidra (99% de pureza, no mínimo).

Pode-se afirmar que, na prática, o teor de amônia utilizado é de 2-12% em uma atmosfera carburante.

O principal objetivo da carbonitreção é conferir ao aço uma camada dura e resistente ao desgaste. A espessura desta camada pode variar de 0,07 - 0,7 mm. Uma vantagem importante é que uma camada carbonitretada possui uma melhor

temperabilidade do que uma camada cementada, de modo que, fazendo-se uma carbonitreção e uma têmpera subsequente, pode-se obter uma camada dura e resistente ao atrito, de custo mais baixo, dentro da espessura solicitada, usando-se aço ao carbono ou aço baixa liga. A resistência ao amolecimento de uma camada carbonitretada é bem maior do que a da cementada.

As temperaturas utilizadas no processo variam de 705°C à 900°C. As temperaturas mais baixas, como 705°C, apresentam risco de explosão e geram camadas superficiais ricas em nitrogênio e frágeis, com núcleo de baixa dureza, o que torna o processo nestas temperaturas inconveniente para a maior parte das aplicações.

Os aços mais comumente carbonitretados são aqueles onde há dificuldade para se obter dureza via cementação e têmpera – ou seja, aços com baixo teor de carbono. Aços sinterizados também podem ser carbonitretados.

## **2.1.6 – Outros Tratamentos**

### **2.1.6.1 – Oxinitrocarburação**

Este tratamentos incluem um tratamento de oxidação em superfícies nitretadas. Este tratamento promove a formação de uma camada de óxido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ ) mais fortemente resistente à corrosão. Estudos realizados por Hoppe (1998) mostram que este tratamento tem a capacidade de associar uma melhor resistência à corrosão com uma resistência ao desgaste obtida pela nitreção ou nitrocarburação.

### **2.1.6.2 – Boretação e boronitreção**

Conforme Maragoudakis, Stergioudis, Omar, Pavlidou e Tsipis (2002) a boretação é o tratamento de difusão através da superfície metálica que resulta na formação de boretos que elevam a resistência ao desgaste mecânico dos aços. Em alguns meios corrosivo os aços também têm mostrado uma boa resistência. A nitreção de aços boretados pode ser chamada de boronitreção. Por exemplo, no aço da classe US 37-1 foi possível a produção de uma camada boronitretada livre de poros e trincas e que mostrou excelente aderência devido a formação de uma camada composta de boronitretos.

### 2.1.6.3 – PVD

PVD é a sigla que, na língua inglesa, significa Physical Vapour Deposition e pode ser traduzida para o português como Deposição Física de Vapor. É um processo de deposição à vácuo onde o material é primeiramente transformado em vapor e, após, depositado sobre um substrato. O Centro de Revestimentos da empresa Brasimet relata três processos de PVD: evaporação por feixe de elétrons, arco catódico e “magnetron sputtering”. São oferecidos processos em duas diferentes temperaturas, selecionadas de acordo com o tipo de material a ser revestido. O processo padrão é realizado a 500°C, enquanto os chamados processos de “baixa temperatura” realizam-se em torno de 200°C. Uma seqüência normal de processo consiste primeiramente na preparação do produto fora da câmara de deposição, iniciando com uma limpeza em um equipamento de ultra-som, seguido da montagem do produto nos dispositivos e carregamento na câmara. Já com o produto no interior da câmara de deposição, esta é evacuada, as peças são aquecidas, ocorre uma limpeza por bombeamento com gases inertes, uma limpeza por bombardeamento com íons metálicos e, por fim, o revestimento. Este processo permite depositar uma infinidade de metais puros e ligas como ouro, cromo, etc.; bem como uma série de nitretos e outros compostos, conforme dados industriais divulgados na internet, Brasimet (2001a). Alguns benefícios que podem ser obtidos com o tratamento: o aumento de vida útil de ferramentas, minimização de paradas de máquinas, diminuição de custos de manutenção, ganhos de produtividade, melhor acabamento do produto e diminuição ou eliminação de fluidos refrigerantes. Na Fig. 4 pode-se ver algumas ferramentas revestidas pelo processo PVD.

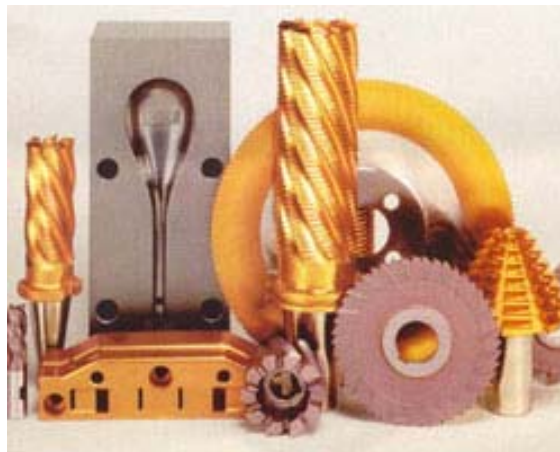


FIGURA 4 – Algumas ferramentas revestidas com o processo PVD (Fonte: Site da Brasimet, 2001a).

Estudos realizados por Smolik, Walkowicz e Tacikowski (2000) comprovaram que a durabilidade de ferramentas de trabalho à quente é aumentada, quando é produzida uma camada dupla, composta pela camada nitretada mais a camada produzida por PVD, na superfície destas ferramentas (tratamento duplex). A escolha correta do material que será a base da camada PVD influencia fortemente a durabilidade da camada dupla nos aços para trabalho à quente. Por exemplo: no caso destes estudos foi comprovado que as ferramentas que apresentaram melhor durabilidade em relação ao número de forjados produzidos foram as que possuíam a camada dupla composta por CrN + (Fe $\alpha$ [N]). Esta camada mostrou-se superior neste critério em relação à camada dupla formada por TiN + (Fe $\alpha$ [N]).

Conforme Pinedo, Tschiptschin e Franco Júnior (2002), em seus estudos sobre a influência da composição gasosa na rugosidade de aços nitretados por plasma, para um desempenho ótimo de uma superfície híbrida é necessário combinar rugosidade e microestrutura após a nitretação, garantindo ausência de camada de compostos e de nitretos em contornos de grão. Seus estudos mostraram que a rugosidade aumenta com o aumento do teor de nitrogênio na mistura gasosa da nitretação à plasma. Este fenômeno é mais acentuado para o aço AISI D2 do que para o aço AISI H13. O aumento da rugosidade é consequência da modificação microestrutural na superfície nitretada. A formação da camada de compostos e a precipitação de nitretos em contornos de grão são os fatores microestruturais importantes. A nitretação por plasma pode ser utilizada com sucesso na formação de camadas híbridas com TiN pela possibilidade de obtenção de rugosidade baixa aliada com uma superfície nitretada composta apenas pela zona de difusão.

## **2.2 A camada obtida na nitretação**

Entende-se por camada nitretada àquela obtida via tratamento termoquímico de nitretação. Pode-se dizer que a camada nitretada é formada pela camada branca (se existente) mais camada de difusão. Medeiros, Reguly, Ferreira e Strohaecker (2000) estudaram a resistência à corrosão dos aços ABNT 8620 e 8550. Na Fig.5 pode-se ver um exemplo de camada nitretada em um aço SAE 8620 nitretado por 20 horas.

### **2.2.1 A camada de difusão**

A camada de difusão na nitretação é a responsável direta pela dureza no aço

nitretado em profundidades maiores que as produzidas pela camada de compostos. Para que a camada de difusão possua dureza elevada, é necessário que o aço possua elementos de liga que formem nitretos estáveis nas temperaturas de nitretação. Os elementos mais comuns, presentes em aços e formadores de nitretos estáveis, são o Mn, Al, Cr, Mo, etc.

Os nitretos precipitados possuem propriedades mecânicas próprias, que melhoram bastante as propriedades da camada nitretada na superfície do aço.

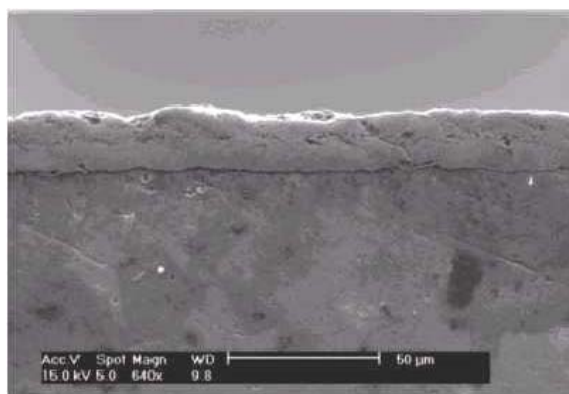


FIGURA 5 - Camada de um aço SAE 8620 nitretado por 20 horas; ampliada 640 x. Fonte: Medeiros; Reguly; Ferreira; Strohaecker (2000)

Segundo Vendramim (2001), devido à melhorias nas técnicas atuais da nitretação que introduziram, por exemplo, controle termodinâmico do *potencial de nitrogênio*, (será visto mais adiante) e desenvolvimento de novas tecnologias como a nitretação iônica ou plasma, já pode-se especificar um processo, de modo a diminuir a camada branca ou eliminá-la totalmente. Por exemplo, para ferramentas de trabalho a frio, com a aplicação de revestimentos duros posteriormente – nitretos de Cr e Al, por processo PVD –, a camada nitretada não pode apresentar camada branca. Para outros tipos de aços com elevados teores de ligas, ela pode estar presente ou não, dependendo da aplicação da peça. A especificação da “camada de difusão” obedece a norma DIN 50190, que define profundidade de camada de difusão (NHT) como a profundidade de camada onde a dureza está 50 HV<sub>0,5</sub> acima da dureza do núcleo. Assim, tem-se a seguinte expressão:

$$\text{Camada de Difusão (NHT)} = \text{Dureza de Núcleo} * + 50 \text{ HV}_{0,5}$$

(\*) medido em HV<sub>0,5</sub>

## 2.2.2 A camada de compostos

Segundo Vendramim (2001), a camada de compostos é formada por dois tipos de nitretos de ferro. São eles:

$\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) – nitreto com teor de nitrogênio superior a 8,0% em peso e de configuração atômica HC frágil.

$\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) – nitreto com teor de nitrogênio entre 5,9% e 6,5% em peso e de configuração atômica CFC dúctil.

Esta camada é a primeira camada superficial existente na superfície do aço nitretado. E, conforme comentado anteriormente, é chamada também de camada branca, devido ao aspecto branco que ela apresenta em um ensaio de microscopia óptica com preparação adequada, polimento e ataque com reagente químico (geralmente Nital), pois não reage.

Nos aços ao carbono com poucos elementos de liga, a camada branca é a responsável direta pela dureza superficial obtida, sendo que a dureza fica limitada à espessura desta camada. Pode-se observar isto na Fig. 6 onde Liliental, Tymowski e Tarfa (2001) mostram o gradiente de dureza em um aço ao carbono nitretado.

Estudos realizados por Medeiros, Reguly, Ferreira e Strohaecker (2000) demonstraram que, quanto maior a espessura da camada branca nos aços ABNT 8550 e 8620, maior a resistência à corrosão em névoa salina.

Algumas modificações realizadas por Nowacki (2000) vêm sendo estudadas na busca de melhores propriedades mecânicas para a camada branca. Uma mistura de gás fosforoso com amônia parcialmente dissociada, por exemplo, gera uma camada branca composta de nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e precipitados de  $\text{Fe}_3\text{P}$  e  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Obtêm-se, com esta camada polifásica, melhores propriedades tribológicas e melhores durezas superficiais. Na Fig. 7 pode-se observar como ficariam distribuídas as fases no aço com estas modificações no processo.

## 2.3 FASES

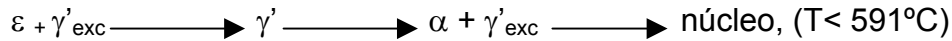
### 2.3.1 O Sistema Fe-N

A presença de certas fases no aço nitretado depende do teor de nitrogênio atingido na liga e da temperatura.



Darken e Gurry (1953) apresentam uma descrição pormenorizada dos estudos elaborados sobre este sistema.

Conforme Lakhtin, a seqüência de fases produzida no aço, da superfície para o núcleo, durante a nitretação em temperaturas menores que a eutetóide (591°C) é a seguinte:



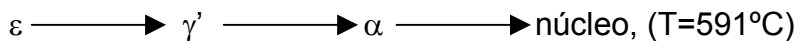
Já para temperaturas acima da eutetóide a seqüência de fases produzidas no aço, é:



Resfriando lentamente, a camada nitretada deverá consistir de:



Conforme Lakhtin, se a nitretação for realizada exatamente na temperatura eutetóide, tem-se a seguinte seqüência de fases:



De acordo com o teor de nitrogênio na liga estas fases podem ou não aparecer. O diagrama Fe-N metaestável da Fig. 8, que pode ser encontrado em Darken e Gurry (1953) ou em Lieneweber (1999), ilustra melhor as condições em que estas fases aparecem. Por exemplo: a fase  $\alpha$  de estrutura CCC suporta no máximo 0,073% em peso de nitrogênio dissolvido na temperatura de 550°C. Acima deste valor, o nitrogênio em excesso se reorganiza de tal forma a estabelecer uma nova fase na superfície do aço chamada  $\gamma'$ , formando o campo  $\alpha + \gamma'$ . Quando o teor de nitrogênio atinge faixas entre 5,5 à 5,9% tem-se somente  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N). Acima deste valor esta fase satura e o nitrogênio em excesso novamente se reorganiza, agora numa estrutura hexagonal compacta, formando a fase  $\varepsilon$ . De 5,9% até em torno de 7,4% de nitrogênio dissolvido temos no aço uma microestrutura bifásica, formada pelas fases  $\gamma' + \varepsilon$ . Acima deste valor tem-se somente um campo monofásico, formado por  $\varepsilon$ (Fe<sub>2-3</sub>N). A existência de uma fase  $\xi$ (Fe<sub>2</sub>N) de estrutura ortorrômbica é prevista em Darken e Gurry (1953) para teores de nitrogênio entre 11,1-11,3% em temperaturas abaixo de 450°C. Acima desta temperatura esta fase se decompõe facilmente.

Recentemente verificou-se a existência de mais duas fases cúbicas  $\gamma''$  e  $\gamma'''$  conforme Mirijitski (1973); ambas fases possuem átomos de N situados em vazios locais tetraédricos. Sobre estas fases sabe-se ainda pouco.

A nitretação em baixas temperaturas na faixa dos 300°C produz outros tipos de fases que são conhecidas como  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . Entre 6 e 11 at% N tem-se um campo bifásico formado por estas duas fases. De acordo com Mirijitski (1973) a fase  $\alpha'$  tem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) com parâmetros de rede  $a_{\alpha'}$  e  $c_{\alpha'}$  respectivamente de 2,867 e 3,145 Å, dependendo do conteúdo de N. Nesta fase, os átomos de N ocupam ao acaso os vazios locais na sub-rede metálica. Na saturação, esta fase tem composição  $\text{Fe}_8\text{N}$ . Nesta composição,  $\alpha'$  pode transformar-se em  $\alpha''$ , de composição  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Esta fase difere de  $\alpha'$  pelo fato de que a distribuição dos átomos de N é ordenada.

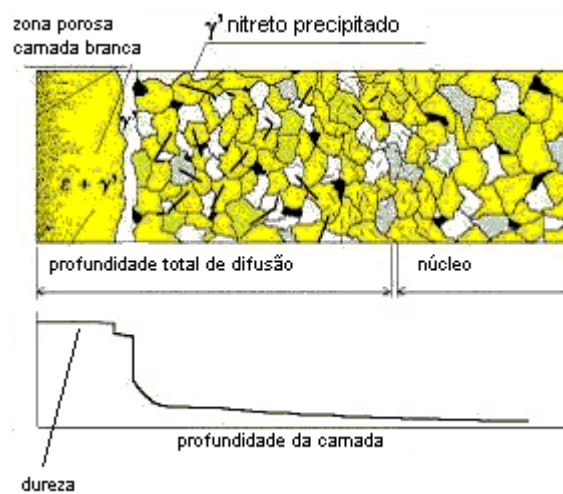


FIGURA 6 – Gradiente de dureza de um aço carbono nitretado (Fonte: Liliental; Tymowski; Tarfa. 2001)

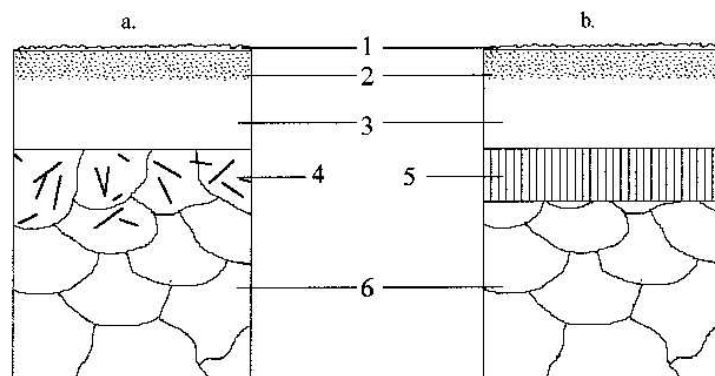


FIGURA 7 – Estruturas do composto "camada fosfonitretada" de acordo com a temperatura T: a)  $T < 590^\circ\text{C}$ , b)  $T > 590^\circ\text{C}$ , 1. Zona compacta  $\text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}_3\text{P}$ ; 2. zona de nitretos  $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$  com precipitados de  $\text{Fe}_3\text{P}$ ; 3. Zona de  $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N}) + \gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ ; 4.  $(\text{Fe}_4\text{N})$  precipitados na ferrita; 5. Braunita; 6. ferro  $\alpha$ . (Fonte: Nowacki, 2000)

A nitretação em altas temperaturas ( $T > 590^\circ\text{C}$ ) produz a fase  $\gamma$ , ou austenita. Este processo também é chamado de *nitretação austenítica*. Esta fase consegue dissolver no máximo 10,3 at% de N e tem estrutura CFC com parâmetros de rede

3,572-3,652 Å. Industrialmente, de acordo com Schneider e Hiebler (1998), a nitretação, em temperaturas mais elevadas e em tempos mais curtos, não é aplicada pelo fato de que se confronta com o decréscimo da dureza superficial e do núcleo, e a formação de uma camada austenítica durante o processo. O estudo feito por eles mostrou também que o efeito de envelhecimento é outro inconveniente no processo de nitretação em alta temperatura, pois pode reduzir a espessura nitretada. Ficou demonstrado que a nitretação em altas temperaturas pode ser realizada pela utilização de passos, em temperaturas que iniciam no campo ferrítico e chegam ao campo austenítico. Comprovou-se que o aço DIN 34AlCrNi7 pode ser nitretado em alta temperatura sem perda de dureza e espessura de nitretação pois, devido ao seu teor de 1,04% em peso de Al, forma nitretos estáveis, podendo manter a dureza superficial e favorecer a difusão de N, aumentando a camada de difusão. Isso é devido ao fato de que o alumínio não é um elemento formador de carbonetos, logo, não sofre o efeito de envelhecimento.

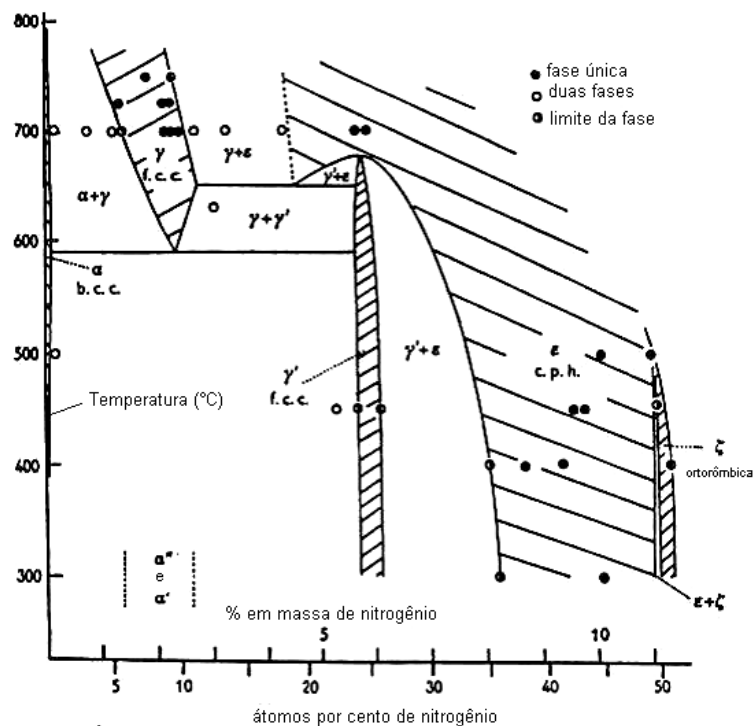


FIGURA 8 – Diagrama Fe-N de equilíbrio de fases, até cerca de 11,5% N em massa ( $\alpha$  = ferrita;  $\gamma$  = austenita;  $\gamma'$  =  $\text{Fe}_4\text{N}$ , gama primo ou austenita do nitrogênio;  $\varepsilon$  =  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ;  $\zeta$  =  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) (Fonte: Lieneweber, 1999)

Na Tabela II pode-se observar as diferentes fases encontradas no aço e os percentuais de nitrogênio máximos nas suas fronteiras.

TABELA II - Fases do sistema Fe-N: símbolo; 'composição nominal' – usual na literatura; valor da concentração máxima de N, na fronteira da fase; rede cristalina dos átomos de Fe.

Fase	Composição nominal	Faixa de composição, conc. N [% , mol]	Rede cristalina
$\alpha$	-	< 0,4	CCC
$\alpha'$	-	2,8 - 9,5	CCC - tetragonal deformada
$\alpha''$	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	$\approx 11,1$	CCC - tetragonal deformada
$\gamma$	-	< 10,6	CFC
$\gamma'$	$\text{Fe}_4\text{N}$	$\approx 20$	CFC
$\varepsilon$	$\text{Fe}_3\text{N}, \text{Fe}_{24}\text{N}_{10}, \text{Fe}_2\text{N}$	18,0 - 33,0	HCP
$\zeta$	$\text{Fe}_2\text{N}$	$\approx 33,3$	HCP - ortorrômbica deformada
$\gamma''$	$\text{FeN}$	$\approx 40$	CFC
$\gamma'''$	$\text{FeN}$	47 - 50	CFC

(Fonte: Lieneweber, 1999)

### 2.3.2 O Sistema Fe-C-N

O sistema Fe-C-N é o objeto de estudo quando a nitretação é realizada em aços ou quando utiliza-se simultaneamente misturas gasosas ricas em carbono e nitrogênio, que elevam o potencial químico destes elementos na atmosfera e que posteriormente difundem-se através da superfície do ferro. Este sistema não apresenta novas fases, somente as já conhecidas para o sistema Fe-N e Fe-C. A diferença está no fato de que certas fases aparecem com o teores de elementos diferente dos anteriores. Reafirma-se, com isto, que a presença de outros elementos como o carbono, afeta o equilíbrio termodinâmico de fases de sistemas binários porque modifica o coeficiente de atividade dos outros elementos.

#### 2.3.2.1 Atmosferas que geram $a_C$ e $a_N$ simultaneamente

Conforme Bell (1991), na nitrocarburação existem pequenos níveis de ácido cianídrico na atmosfera do forno presentes como resultado da interação da amônia como o monóxido de carbono. Isto pode ser visto na reação abaixo:



onde a atividade do nitrogênio é dada por:

$$a_N = \frac{K_{17} P_{\text{HCN}}}{a_C P_{\text{H}_2}} \quad (18)$$

e  $a_C$  é a atividade do carbono,  $P_{H_2}$  é a pressão parcial de hidrogênio e  $P_{HCN}$  é a pressão parcial do ácido cianídrico.

A reação descrita acima é considerada agora a principal fonte para a transferência de massa de nitrogênio na construção rápida da camada de compostos. Os conteúdos dos constituintes que suportam carbono e oxigênio na atmosfera nitrocarburente dependem da reversão da reação água - gás:



A produção de monóxido de carbono é de particular importância na obtenção de uma atmosfera com atividade de carbono suficientemente alta quando dióxido de carbono é usado como um alimentador suporte de carbono. Se a atmosfera é composta de uma mistura de amônia e endogás com um alto conteúdo de monóxido de carbono então a atividade de carbono deverá ser alta e a reação carburante dominante à 570°C é:



com a atividade do carbono dada por:

$$a_C = \frac{K_{20} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (21)$$

A presença de carbono durante a nitrocarburação estabiliza a fase épsilon ( $\epsilon$ ), conforme afirma Bell (1991). Assim, ela se forma em uma atividade de nitrogênio mais baixa do que na ausência de carbono. Na Tabela III pode-se observar a variação da atividade do carbono em diferentes atmosferas. Pode-se observar que, se preciso, pode-se baixar a atividade do C misturando-se ar na atmosfera. A presença de oxigênio não é tão importante quando se busca boa qualidade como resultado da nitrocarburação como a formação da fase épsilon ( $\epsilon$ ). Na reação 17 pode-se notar que, para cada um átomo de N transferido para a massa metálica, um de C também o é. Isto leva ao aumento de carbono na camada de compostos e eventual formação de cementita, o que quase sempre é indesejável. Para o caso da cementita, esta pode ser removida pela reação 20 com uma baixa atividade de C, que produzida pela presença de oxigênio na atmosfera.

TABELA III: Composições de algumas atmosferas para a nitrocarburação, à temperatura de 580°C, com as respectivas composições das misturas geradoras.

Mistura*	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN	a <sub>N</sub>	a <sub>C</sub>	a <sub>O</sub>
50% endogas e 50% NH <sub>3</sub>	24,1	25,9	9,0	0,76	0,68	38,4	1,16	1620	22.4	0.07
40% endogás, 10% de ar, 50% de NH <sub>3</sub>	29,2	24,3	6,7	2,46	1,77	35,4	0,244	1650	4.81	0.25
5% de CO <sub>2</sub> , 60% de N <sub>2</sub> , 35% NH <sub>3</sub>	58,8	15,5	2,9	2,98	1,45	18,4	0,045	1680	1.09	0.48
5% CO <sub>2</sub> , 5% CO, 55% NH <sub>3</sub>	54,4	15,9	6,4	2,22	2,31	18,6	0,135	1640	3.32	0.34
5% CO <sub>2</sub> , 20% H <sub>2</sub> , 4% N <sub>2</sub> , 30% NH <sub>3</sub>	45,4	26,6	3,4	3,50	1,16	19,9	0,049	806	1.88	0.33

(Fonte: Bell, 1991)

### 2.3.2.2 Fases sólidas do sistema Fe-C-N

Segundo Bell (1991), admite-se que o intervalo de solubilidade do carbono e do nitrogênio para uma fase  $\varepsilon$  estável pode ser trazida da isoterma do diagrama de fases Fe-C-N publicado por Nauman e Langerscheid em 1965 (Fig. 9). Em 1983, Wells and Bell demonstraram que a fase  $\varepsilon$  podia existir com conteúdo intersticial mais baixo do que aquele predito pelo diagrama de fases Fe-C-N. Em 1987, Xu e Li mostraram que o cálculo termodinâmico da região da fase Fe<sub>4</sub>N do diagrama de fase de Nauman e Langerscheid estava basicamente correto, mas que o campo  $\varepsilon$  exigia revisão; além disso, mostraram que os dados experimentais obtidos por Wells e Bell eram razoáveis. Um novo diagrama diferia do diagrama proposto por Nauman e Langerscheid pela inclusão de um campo trifásico  $\alpha + \varepsilon + \text{cem}$  (Fe<sub>3</sub>C) nas temperaturas próximas à 570°C. Adicionalmente, durante nitretação tem sido observado que a cementita perlítica em aços baixa liga transforma-se em  $\varepsilon$ . A partir destes dados, Slycke propôs um novo diagrama de fases para o sistema Fe-C-N que pode ser visto na Fig. 10. Este diagrama mostra especialmente o contato direto da fase  $\alpha$  com a  $\varepsilon$ , fato que é observado na prática durante o tratamento termoquímico de nitrocarburação ferrítica.

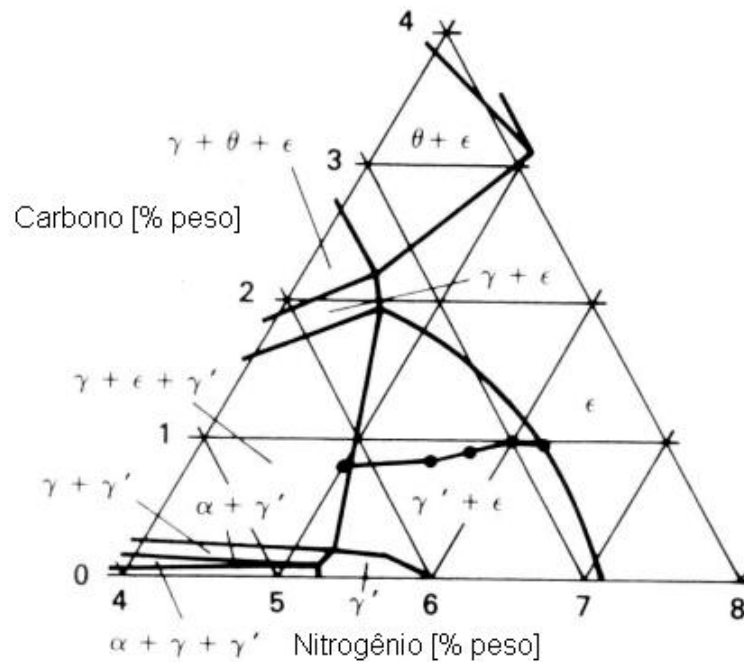


FIGURA 9 – Diagrama ternário de fases do sistema Fe-C-N publicado por Nauman e Langerscheid em 1965 (Fonte: Bell, 1991)

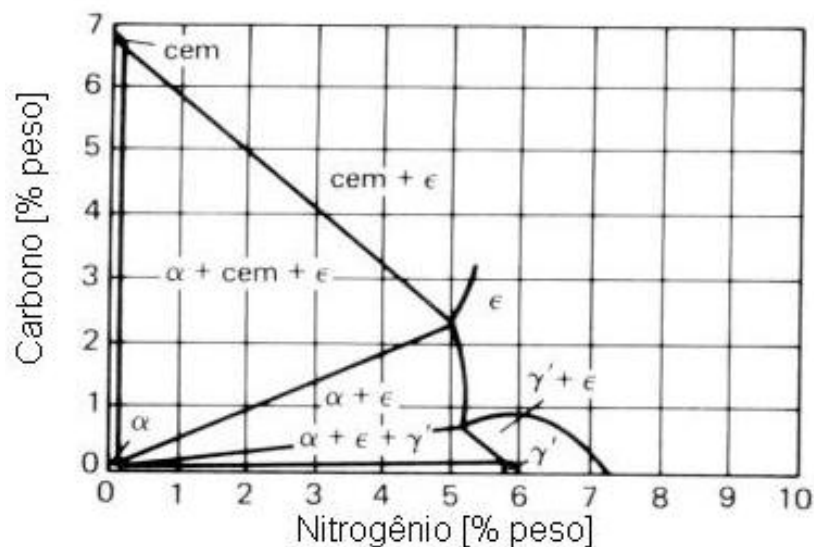


FIGURA 10 – Diagrama de Fases Fe-C-N proposto por Slycke (Fonte: Bell, 1991)

Com esse diagrama pode-se explicar o desenvolvimento da camada de compostos para uma variedade de aços e processos.

Estudos mostrados em Bell (1991), para o caso de aços de alto carbono tratados sob uma atmosfera com um largo intervalo de atividades de C, explicam que a seguinte seqüência de eventos deve ocorrer:

- > ferrita e cementita dissolvem nitrogênio;
- > cementita transforma-se em  $\epsilon$  segundo: ferrita + cementita  $\rightarrow$  ferrita +  $\epsilon$  ;

- > a fase  $\epsilon$  cresce, consumindo ferrita, até que a camada de compostos seja formada;
- > o crescimento da camada de compostos monofásica é controlado pela difusão de N.

### 2.3.3 Outros sistemas importantes

Além das fases formadas por nitretos de ferro, previstas pelo diagrama Fe-N metaestável à baixa fugacidade de  $N_2$ , tem-se ainda a formação de nitretos de outros metais, estáveis nas temperaturas de nitretação, destacando-se: AlN, CrN, MoN, além de outros tais como o VN. A condição necessária para que estas fases se formem é que as concentrações de nitrogênio atingidas no aço ou Fe sejam maiores do que aquelas necessárias para a superação do produto de solubilidade em uma determinada temperatura. A formação destes nitretos é indispensável para a obtenção das características mecânicas desejadas na peça final. Na Tabela IV pode-se observar alguns nitretos e as propriedades mecânicas que eles desenvolvem.

O AlN é o nitreto mais estável nas temperaturas de nitretação. A reação de formação pode ser descrita da seguinte forma:



Esta reação é espontânea nas temperaturas de nitretação, pois este nitreto forma-se em pressões de  $N_2$  muito mais baixas que a pressão atmosférica, veja, por exemplo, cálculos realizados por Heck e Santos (2002.a.). Na Fig. 11 pode-se observar o diagrama Al-N, conforme Hillert e Jonsson (1992).

## 2.4 Os equipamentos e o processo industrial

Uma instalação de uma empresa capaz de realizar o processo de nitretação gasosa, disponível na Internet (Nitrex 2001), pode ser vista na Fig. 12. Esta instalação é mais avançada do que aquelas comumente encontradas no Brasil, pois dispõe de sistema de controle de potencial automatizado e equipamento de neutralização do gás de exaustão.



TABELA IV – Propriedades mecânicas desenvolvidas pelos nitretos.

<b>Tipos de Nitretos</b>	<b>Propriedades Principais</b>
<b>AlN</b>	Boa refractabilidade, boa resistência choque térmico e baixo coeficiente de expansão térmica. Efetivo agente endurecedor em aços nitretados.
<b><math>\alpha</math>-BN</b>	Excelente refractabilidade, boa resistência elétrica semicondutor a altas temperaturas. Muito bom lubrificante sólido (“grafita branca”).
<b><math>\beta</math>-BN</b>	Muito duro e substituto eventual do diamante. Utilizado na composição de ligas resistentes ao calor. Excelente potencial para aplicações tribológicas.
<b>Nitretos de Cromo e Ferro</b>	Elevada dureza, muito boa resistência ao desgaste e corrosão, podendo conferir maior resistência a fadiga nos aços nitretados.
<b>TiN e Ti<sub>2</sub>N</b>	Boa resistência a choque térmico e muito boa resistência à abrasão. Excelente para revestimento CVD e PVD. Boa resistência à corrosão.
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	Boas propriedades em altas temperaturas e resistência a oxidação.

(Fonte: Vendramim, 2001)

#### 2.4.1 Os equipamentos

Os equipamentos necessários para a realização do processo de nitretação gasosa podem ser simples e consistem basicamente de fornos de aquecimento elétrico, tipo poço ou câmara, que atinjam as temperaturas de nitretação. Estes fornos devem permitir a alimentação com o gás amônia. O uso de ventiladores internos tem a finalidade de produzir uma boa homogeneização da atmosfera do forno, forçando a circulação de baixo para cima na parte central. Abaixo estão descritos alguns equipamentos necessários para o controle do processo:

*Medidores de dissociação e vazão:* O controle da vazão é realizado por meio de rotâmetros que medem a taxa de gás que entra no forno. O controle da dissociação da amônia é feito com uma pipeta graduada ligada ao sistema de exaustão (ver Fig. 13). Para medir esta dissociação abre-se inicialmente as válvulas C e D. Após o ar ser expelido fecha-se essas válvulas e abre-se a válvula E. A água preenche a câmara até o nível proporcional à quantidade de amônia não dissociada, pois a amônia tem boa solubilidade em água.

*Painel de controle de temperatura:* Este painel deve fornecer a temperatura do interior da câmara através de termopares localizados no interior do forno.

*Sistema de Resfriamento:* O sistema de resfriamento pode ser natural, por circulação de ar em carcaças de parede dupla ou por camisa d’água. O resfriamento das peças nitretadas pode ser importante quando se quer um determinado acabamento ou a rapidez na entrega das peças.

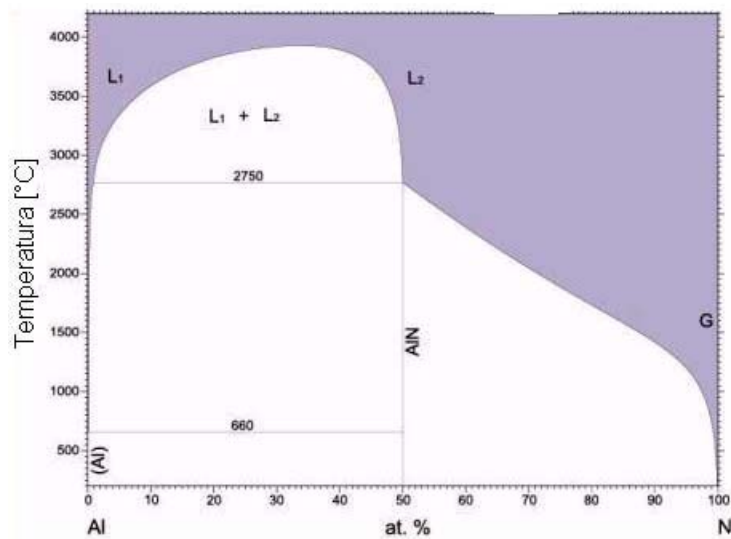


FIGURA 11 – Sistema Al-N (Fonte: Hillert; Jonsson; 1992)

#### 2.4.2 O processo industrial

Tem-se, na Fig. 14, de acordo com Habesch (1966), um diagrama simples do processo de nitretação gasosa utilizada em indústrias provedoras de serviços de tratamentos térmicos. Para a realização do processo com sucesso são necessários cuidados em cada uma das etapas:

a) *limpeza das peças*: para a retirada de óleos e graxas, é feita, na maioria das empresas, com solventes. Os aços inoxidáveis martensíticos, ou aços com teor de Cr acima de 5%, necessitam de uma preparação especial da superfície a ser nitretada. Além da lavagem com solvente, é indicada uma ativação superficial, ou decapagem leve, antes da nitretação gasosa, para a retirada de possíveis filmes passivantes ou de óxidos. Essa ativação superficial pode ser feita com ácido clorídrico ou com a pirólise de PVC nas temperaturas de nitretação. Aços inoxidáveis austeníticos devem ser levemente decapados em soluções feitas com a mistura de ácido clorídrico e nítrico para a retirada de filmes de passivação e devem ser tratados imediatamente, para se evitar a regeneração do filme passivante. Estudos realizados por Baranowska e Wysiecki (2000) demonstraram que a influência de um pré-tratamento superficial como o *cathode sputtering* produz uma melhoria na cinética dos fenômenos que ocorrem sob a camada superficial formada. Este efeito tem grande importância nas condições de formação da camada de difusão. O aumento do número de centros ativos abaixo da superfície ferrosa poderia explicar este fenômeno.

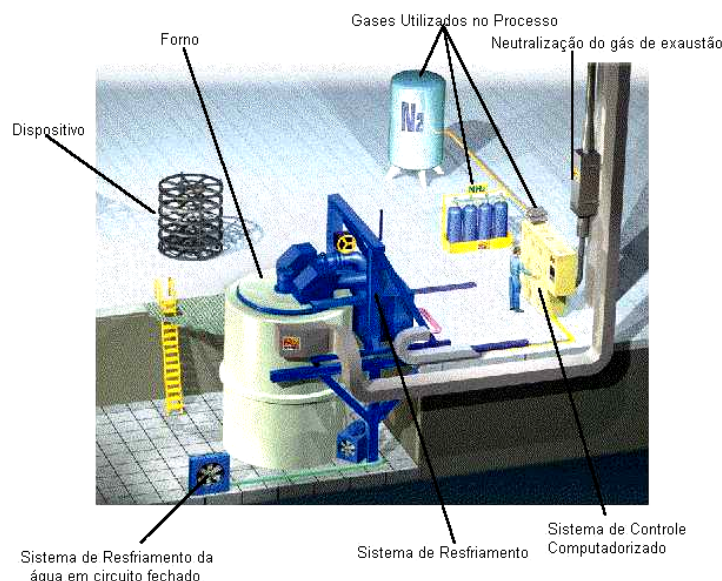


FIGURA 12 – Instalação industrial de nitretação gasosa (Fonte: Nitrex, 2000)

*b) Preparo do Forno:* Além dos cuidados com os equipamentos do forno tais como: ventiladores, termopares, tubulações, etc. deve-se cuidar especialmente da limpeza dos refratários. Sabe-se que também os materiais metálicos no interior do forno catalisam a reação de dissociação da amônia o que pode causar a formação de camada branca que, uma vez formada, pode aumentar rapidamente o poder de catálise, aumentando ainda mais a dissociação e alterando as condições de funcionamento do forno. Com isso, o forno pode produzir uma dissociação da  $\text{NH}_3$  em tal grau que pode até ser ultrapassado o limite previsto para o processo.

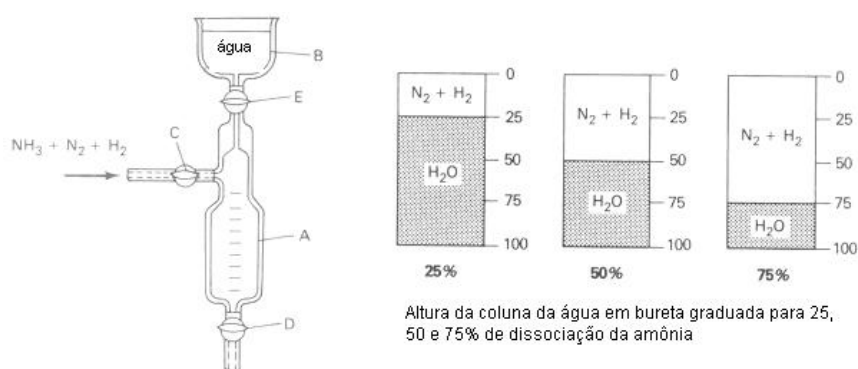


FIGURA 13 - Esquema de funcionamento do controle de dissociação da amônia (Fonte: Knerr; Rose; Filkowski 1991)

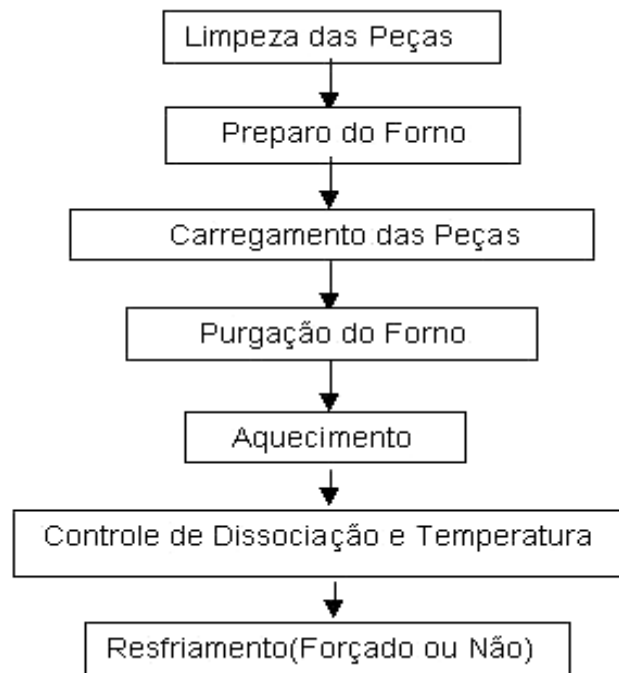


FIGURA 14 – Fluxograma para o processo de nitretação gasosa (Fonte: Habesch, 1966)

Uma solução para isso pode ser inicialmente o aquecimento destas partes até 900°C. Após o resfriamento deve-se desmontá-las, submetê-las a um jato de areia, e, antes de iniciar novo ciclo, deve-se aquecê-las novamente até 900°C, em atmosfera oxidante.

*c) Carregamento das peças:* as precauções, quanto ao carregamento de peças pequenas, devem ser de manter uma circulação de gás homogênea. As peças não devem ficar encostadas entre si, o que pode ocasionar pontos moles pois não serão nitretadas uniformemente, nem com a intensidade desejada.

*d) Purgação do forno:* a purgação pode ser feita com  $N_2$  ou com amônia. A purga com  $N_2$  é a mais interessante pelo seu menor custo e maior segurança. Com a purga elimina-se qualquer risco de haver misturas explosivas, que se formam com dissociações de amônia menores que 6% e com porcentagens de amônia em ar entre 15-25%. Além disto, a purgação serve para evitar a oxidação das peças na presença de oxigênio.

*e) Aquecimento:* pode ser feito durante a purga, desde que a temperatura do forno esteja abaixo de 150°C, até a porcentagem de insolúveis atingir 5%.

*f) Nitretação (controle de dissociação e temperatura):* durante esta etapa deve-se controlar rigorosamente a temperatura e a dissociação da amônia para se

evitar problemas na formação e na estrutura final da camada nitretada. A dissociação da amônia no forno ainda é o método mais utilizado pelas empresas de tratamento térmico, por ser um método simples e barato.

g) *Resfriamento*: pode ser realizado com nitrogênio até a temperatura ambiente. Deve-se manter a pressão do forno positiva para se evitar a oxidação das peças.

## 2.5 Efeito das variáveis na nitretação e nitrocarburação gasosas

As principais variáveis na nitretação gasosa são: temperatura, tempo e grau de dissociação da amônia.

a) *temperatura*: esta variável é o fator decisivo quanto à profundidade da camada, pois ela cresce com o seu incremento, chegando ao máximo em 580°C. De acordo com Leppanen e Jonsson (1999), em temperaturas baixas, a camada é fina, devido à baixa taxa de difusão do nitrogênio. Em temperaturas altas, a espessura é pequena devido ao decréscimo do *potencial de nitretação*,  $r_N$  (será definido adiante), além disso, a dureza da camada tende a cair. Na Fig. 15 pode-se observar esta característica do processo.

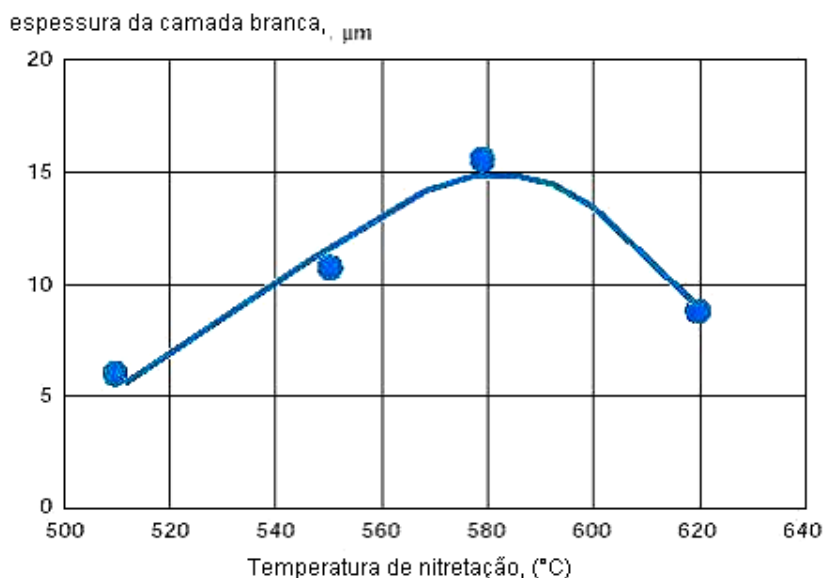


FIGURA 15 – Variação da espessura da camada com a temperatura de nitretação (Fonte: Leppanen; Jonsson, 1999)

b) *tempo*: o tempo age da mesma forma que a temperatura, quanto mais tempo, maior será a espessura da camada nitretada.

c) *grau de dissociação da amônia*: A dissociação da amônia ou concentração de nitrogênio atômico influi especialmente na profundidade da camada branca. Processos em duplo estágio, onde a taxa de dissociação no final do processo fica em torno de 85%, não produzem camada branca e a dureza abaixo da superfície é quase igual à dureza do núcleo para o caso de aços carbono não-ligados

## **2.6 Efeito dos elementos de liga**

### **2.6.1 Efeito dos elementos de liga na dureza da camada**

Nota-se claramente na Fig. 16 que os elementos de liga influenciam a dureza final da camada nitretada. Elementos como Al e Ti em teores entre 1 e 1,7% em peso no aço melhoram consideravelmente a dureza final da camada. O elemento Ni não tem efeito endurecedor. Para se conseguir aumentos consideráveis na dureza da camada nitretada, são necessários teores de Cr mais elevados, em torno de 4-6%. O Mo tem efeito endurecedor até teores entre 0,5-1,5%.

### **2.6.2 Efeito dos elementos de liga na profundidade da camada**

Pode-se notar claramente, na Fig. 17, que os elementos de liga prejudicam a difusão do nitrogênio; assim quanto maior o teor de elementos de liga, menor será a espessura da camada. Somente o Al em pequenos teores é capaz de melhorar a difusividade do N no aço.

### **2.6.3 Efeito do carbono na profundidade da camada**

O carbono é claramente um inibidor da camada, pois, de acordo com a Fig. 18, o coeficiente de difusão do nitrogênio cai com o aumento do teor de carbono. Nota-se que este elemento atua de forma a inibir o processo de difusão do nitrogênio no aço.

## **2.7 Vantagens e problemas do processo**

As vantagens da nitretação, em relação à outros processos de tratamento térmico, são muitas, entre elas: menor distorção e empenamento, economia de

energia, resistência à corrosão, acabamento superficial das peças com boa aceitação, acabamento final desnecessário, etc.

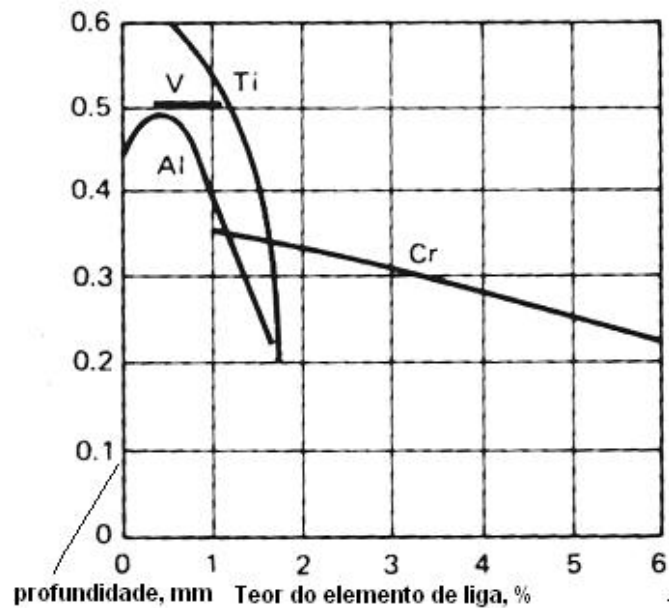


FIGURA 16 – Influência dos elementos de liga na dureza (Fonte: Lampman, 1991)

O processo - como qualquer outro - também apresenta alguns problemas. De acordo com Knerr, Rose e Filkowski (1991), os problemas mais comuns nos processos de nitretação gasosa são:

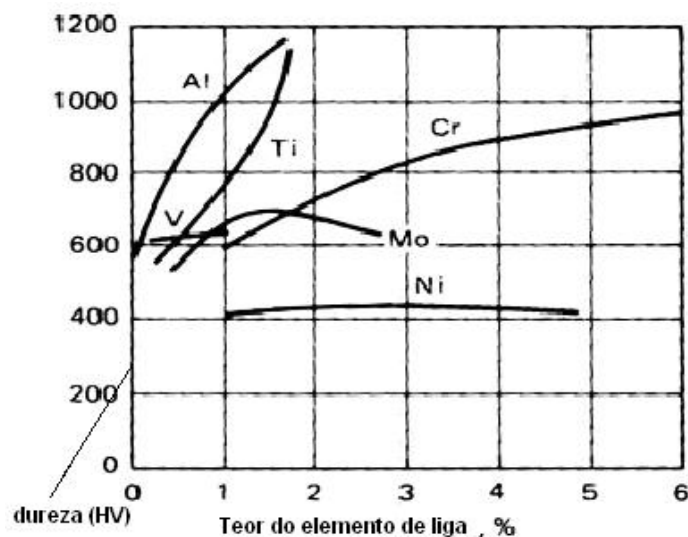


FIGURA 17 – Influência dos elementos de liga na profundidade da camada (Fonte: Lampman, 1991)

a) *camada pouco profunda*: este problema pode acontecer pelas características do aço tais como: composição química não favorável para a nitretação, microestrutura

imprópria, falhas na têmpera ou revenimento, baixa dureza do núcleo, superfície passivada, etc. ou, então, em termos de processo: baixa temperatura, insuficiente fluxo de amônia e tempo insuficientes, etc.

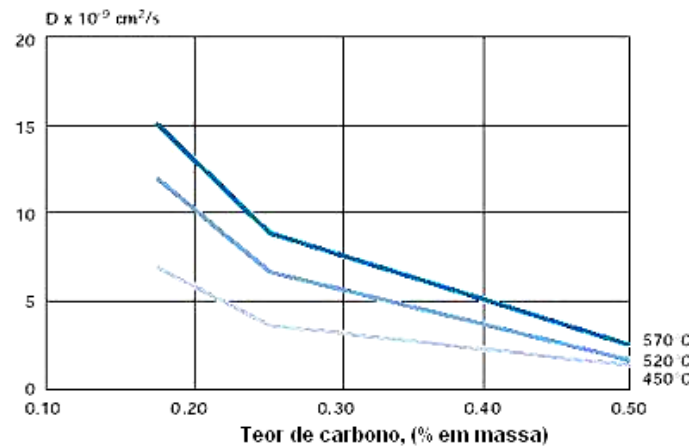


FIGURA 18 – Influência do teor de carbono no coeficiente de difusão do nitrogênio (Fonte: Leppanen e Jonsson, 1999)

b) *descoloração das peças*: isto ocorre, por exemplo, devido a um tratamento superficial impróprio, anterior à nitretação. Óleo, ar ou misturas na retorta também podem gerar este tipo de problema.

c) *excessiva alteração dimensional*: estes problemas podem ocorrer devido ao alívio de tensões inadequado realizado antes da nitretação, a colocação inadequada das peças durante a nitretação, a variações bruscas de seção na peça, etc.

d) *trincas ou lascamentos na superfície nitretada*: podem ser devidas à dissociação excessiva da amônia (causada por: variações da temperatura do forno, mudança do fluxo de gás por causa de aumento de pressão no forno, carga pequena em relação à área do forno, etc.) ou também pela excessiva espessura da camada branca, descarbonetação da superfície antes do tratamento térmico e tratamento térmico impróprio.

e) *camada branca excessiva*: este problema pode ser ocasionado por temperatura de nitretação baixa, porcentagem de dissociação abaixo da recomendada (de 15% durante o primeiro estágio), primeiro estágio muito longo e porcentagem de dissociação baixa durante o segundo estágio.

f) *porosidade*: é um problema conhecido nos processos que envolvem a formação de nitretos na superfície do ferro ou aço. A região porosa, quando espessa, associada



com uma camada branca frágil, pode iniciar a quebra de componentes por fadiga conforme afirmado por Leppanen e Jonsson (1999). Também pode ocasionar problemas como as trincas superficiais em pinos produzidos com aço 42CrMo4, nitretados à 540°C em banho de sais e resfriados em óleo à 80°C - conforme estudado por Godec (2002). Constatou-se que, nestes pinos, a velocidade de resfriamento foi muito alta e que as diferenças de temperatura, entre o núcleo e a superfície, também eram grandes. As tensões produzidas por estes fatores causaram trincas que iniciavam nos poros. Nas Figs 19 e 20 pode-se ver o aspecto e localização destas trincas e uma metalografia da camada mostrando os poros e a trinca formada.

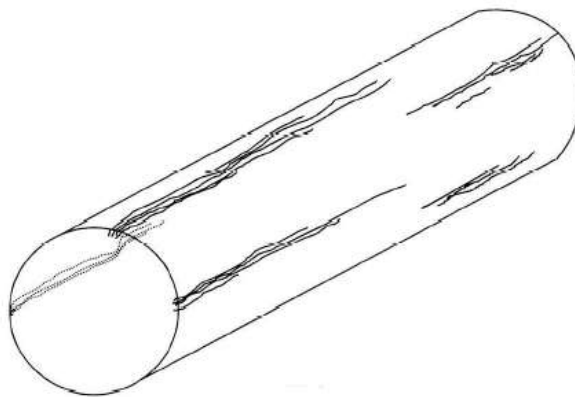


FIGURA 19 – Desenho esquemático mostrando como se apresentavam as trincas nos pinos (Fonte: Godec, 2002)

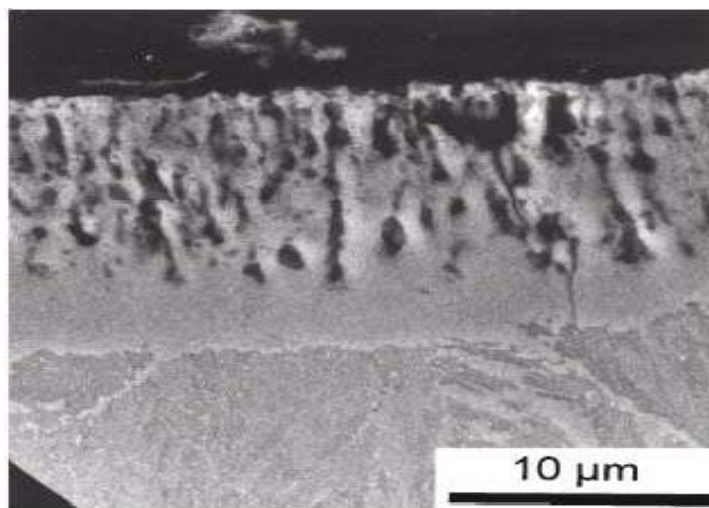


FIGURA 20 – Metalografia mostrando a camada branca porosa e as trincas produzidas no pino (Fonte: Godec, 2002)

Geralmente, a quantidade de poros aumenta com o tempo de tratamento, atividade do nitrogênio e baixo teor de elementos de liga. A temperatura também desempenha um papel fundamental pois, conforme Qiang, Ge e Xue (1999) um aço

SAE 1045 nitretado em banho de sais à 570°C teve a fase  $\epsilon$  quase que totalmente decomposta durante aquecimento para têmpera à 840°C. A decomposi o da fase  $\epsilon$  começa nas temperaturas próximas aos 650°C, onde uma pequena porão do N difunde-se no aço e a maior porão de átomos de N combinam-se formando  $N_2$  e, por conseqüência, a porosidade. Em temperaturas acima dos 750°C a fase  $\epsilon$  decompõe-se quase que por inteiro.

## 2.8 Os aços para nitreta o

Praticamente todos os aços podem ser nitretados. Aços baixo carbono tais como: SAE 1010, SAE 1020, etc. podem ser nitretados de tal maneira que seja obtida somente uma dureza superficial correspondente   espessura da camada branca. Devido   sua composi o - sem elementos formadores de nitretos duros e resistentes ao desgaste - praticamente a dureza se concentra nos limites da camada de compostos. Aços baixa liga, aços ferramenta e aços rápido são facilmente nitretados, pois cont m em sua composi o elementos de liga formadores de nitretos tais como Cr, Mo, Al, etc.

Os aços Nitralloy apresentam, depois da nitreta o, a camada superficial mais dura e o núcleo com uma resistência mecânica mais adequada. Quando se pode admitir dureza superficial menor, pode-se empregar aços AISI contendo Cr e Mo, portanto, sem alumínio. Chiaverini (1998) lista (Tabela V) os principais tipos de aços que podem ser empregados na nitreta o.

Ao ser nitretado, o aço, além da composi o adequada, deve apresentar estrutura adequada. A estrutura que melhor se presta   nitreta o   a sorb tica, (obtida por revenido, nas faixas de temperatura entre 540-700°C); isso se deve ao fato dela apresentar, na superfície, carbonetos em emulsão na ferrita, o que contribui para que a camada nitretada adquira as qualidades de tenacidade desejadas.

Busca-se, para os aços inoxidáveis austeníticos, temperaturas de nitreta o abaixo de 480°C. Nestas temperaturas, obtém-se uma melhora nas propriedades mecânicas desses aços, sem perda da sua excelente resistência   corrosão.

Menthe, Bulak, Olfe e Zimmermann (2000) e Fewell, Priest Baldwin, Collins e Short (2000) tratam deste assunto e sugerem, como tratamento alternativo, o processo de nitreta o   plasma, visto que as temperaturas utilizadas neste processo são bem mais baixas do que aquelas utilizadas no processo gasoso

convencional, o que garante que não ocorra a precipitação de CrN, causador da queda na resistência à corrosão do aço inoxidável.

Aços sinterizados nitrocarbureados ionicamente têm dado melhores resultados quanto à resistência à fadiga do que os sem tratamento. Isto foi observado por Park, Lee, Kim e Lee (1999), onde um aço sinterizado com composição química de 0,75%C; 0,07%Cr; 0,32%Mo; 0,11%Mn; 4,2%Ni e 1,57%Cu foi nitrocarbureado ionicamente e apresentou uma vida em fadiga que superou em três vezes a da espécie sem tratamento.

TABELA V – Exemplo de composição química de um Nitralloy

Tipo de aço	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Al	Outros	Tratamento Térmico	
									Austenitização	Revenido
Nitralloy G	0.35	0.55	0.3	1.2		0.2	1		950	565-700
Nitralloy 135 Mod.	0.42	0.55	0.3	1.6		0.38	1		950	565-700
Nitralloy N	0.24	0.55	0.3	1.15	3.5	0.25	1		900	650-675
Nitralloy EZ	0.35	0.8	0.3	1.25		0.2	1	0.2Se	950	565-700
H11 Mod.	0.4	0.3	0.9	5		1.3		0.5V	1010	540-625 <sup>1</sup>
H13	0.4	0.4	1.1	5		1.35		1.1V	1010	540-625 <sup>1</sup>
18Ni250	0.015	0.05	0.05		18	4.8	0.1	7.5Co/0.4Ti		<sup>2</sup>
18Ni300	0.15	0.05	0.05		18	4.8	0.1	9.0Co/0.6Ti		<sup>2</sup>
SAE 4140	0.4	0.9	0.3	0.95		0.2			850	575-625
SAE 4340	0.4	0.7	0.3	0.8	1.85	0.25			815	575-625
31CrMoV9 (alemão)	0.3	0.55	0.25	2.5		0.2		0.15V	860	575-625
2240(Sueco)	0.32	0.7	0.27	2.5	0.5	0.3		0.25V	915	575-675
30CD 12(francês)	0.32	0.55	0.25	3		0.4			900	575-650

<sup>1</sup> Revenimento Duplo, <sup>2</sup>Envelhecimento à 480°C, durante 3 horas

(Fonte: Chiaverini, 1998)

## 2.9 Tipos de peças comumente nitretadas

Devido ao fato da nitretação ser o tratamento termoquímico preferido por causa dos seus benefícios, já discutidos no item 2.8, as indústrias procuram, sempre que possível, nitretar suas peças.

Na Tabela VI pode-se observar os tipos de peças que são comumente nitretadas e as características mecânicas produzidas na peça final.

Nas Figuras 21.a, 21.b e 21.c têm-se fotos de peças produzidas na indústria, freqüentemente nitretadas para a melhoria das suas propriedades mecânicas.

TABELA VI – Tipos de aços e peças comumente nitretadas e o objetivo de sua aplicação.

Material	Aplicações Típicas	Objetivo (melhorias de propriedades)
1020	Eixos / Mancais / Tuchos / Luvas	Corrosão / Desgaste
1045	Eixos / Amortecedores / Moldes para Plástico / Guias / Tuchos / Cursores / Luvas / Mancais / Balancins / Cilindros hidráulicos	Corrosão / Desgaste
4140	Eixos-Comando / Virabrequins / Rodas Dentadas para Redutores / Molde para Plástico / Cilindros Hidráulicos / Pinhões	Desgaste
8620	Engrenagens baixa transmissão / Pontas-de-Eixos / Mancais / Pinhões / Carcaças-Diferencial	Desgaste / fadiga
8550	Rosca Extrusora para Plástico	Desgaste
FoFo	Virabrequins / Eixos-Comando / Garfos	Desgaste
M2	Brocas / Fresas	Desgaste / Redução Atrito
P20	Molde para plástico	Desgaste / corrosão
H13	Molde para plástico / Matriz Extrusão de Al. / Matriz de Forja a Quente / Camisas / Balancins / Punções	Desgaste / corrosão
D2	Matriz para conformação a frio / Estampos	Desgaste
Inox Aust.	Anéis de pistão de motores de combustão interna	Desgaste

(Fonte: Vendramim, 2001)

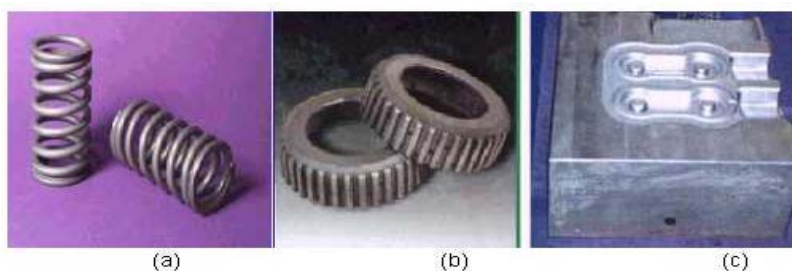


FIGURA 21 – Exemplos de peças nitretadas: (a) Mola (b) engrenagem (Fonte: Vendramim, 2001) e (c) matriz para forjamento (Fonte: Liliental; Larson, (2000)

### 3 MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Introdução ao tema

O modelamento matemático é a aplicação de equações, ou de um conjunto delas, que definem cientificamente o conhecimento físico ou químico do processo. Segundo Corrêa, Martins e Leonel (2002) existem basicamente três tipos de modelos:

- Modelos teóricos: refletem os princípios estabelecidos cientificamente pelas leis da física e da química.
- Modelos empíricos: são os mais simples, elaborados através de dados experimentais ou industriais. Os modelos refletem processos particulares com um grande número de dados colecionados industrialmente.
- Modelos fenomenológicos: são desenvolvidos a partir do mecanismo de processo associado ao grau de influência de parâmetros físicos do processo. São poderosos, constituindo uma representação realista do processo.

A simulação (computacional) é a instrução (auxiliada por computador) que consiste na construção de modelos de um sistema real ou imaginário, em forma dinâmica e simplificada, para a exploração de situações fictícias ou reais, possibilitando ao pesquisador formular hipóteses, testá-las e analisar os resultados sem se expor aos possíveis riscos das situações, conforme Peixoto e Oliveira (1995). Ela está dividida em dois grupos:

- Estática: simulação no qual o pesquisador assiste, sem participação;
- Interativa: simulação que introduz um modelo sobre o qual o pesquisador pode intervir, retirando ou colocando variáveis, redefinindo relações entre os elementos, etc., com o objetivo de estabelecer hipóteses, realizar experimentos, refutar ou verificar suposições.

A simulação computacional de processos ou fenômenos é uma ferramenta muito útil na área da pesquisa básica e industrial, pois permite, com o uso de aplicativos adequados, a previsão de resultados. Ela pode trazer benefícios imediatos, sem grandes ônus ou investimentos, de forma rápida, além de contribuir para um patamar mais elevado no domínio e conhecimento dos processos.

A simulação realizada neste trabalho pode ser classificada como interativa, pois foi possível intervir com a modificação de variáveis do modelo e atribuir valores a elas de tal modo a simular diferentes condições do processo.

O modelo utilizado na simulação foi o teórico baseado nas leis da termodinâmica.

## **3.2 Fundamentos termodinâmicos**

### **3.2.1 Conceitos**

De acordo com Van Wylen, Sonntag e Borgnakke (1998), a termodinâmica é a ciência que trata da energia e da entropia. Ela também pode ser definida como a ciência que trata do calor, do trabalho e daquelas propriedades das substâncias relacionadas ao calor e ao trabalho. Outro conceito, conforme Black e Hartley (1996), simplesmente define a termodinâmica como o estudo da energia e suas relações com as propriedades da matéria. Embora a maioria das pessoas tenham familiaridade com o conceito de energia, poucas são hábeis para conceituar rigorosamente energia. Em um nível simplificado, a energia pode ser definida com a capacidade de produzir mudanças.

### **3.2.2 Sistemas fechado, aberto e isolado**

Sistema termodinâmico ou simplesmente sistema é uma região limitada por um contorno imaginário conforme definido por Black e Hartley (1996). Todo sistema termodinâmico tem três elementos básicos: a fronteira imaginária que contorna o sistema; o volume delimitado por ela; e, a vizinhança. Um sistema pode ser aberto, isolado ou fechado (Fig. 22):

⇒ aberto: é o sistema que permite a transferência de massa e energia através de seu contorno. Na Fig. 23 b pode-se observar um aquecedor de água via energia solar como um exemplo de um sistema aberto.

⇒ isolado: é aquele sistema em que nem energia nem massa atravessam o seu contorno.

⇒ fechado: é o sistema que permite que somente a energia atravesse o seu contorno. Na Fig. 23 a pode-se observar um pistão e cilindro como exemplo de sistema fechado.

A simulação realizada neste trabalho utilizou, em alguns pontos, o sistema fechado e, em outros, o aberto.

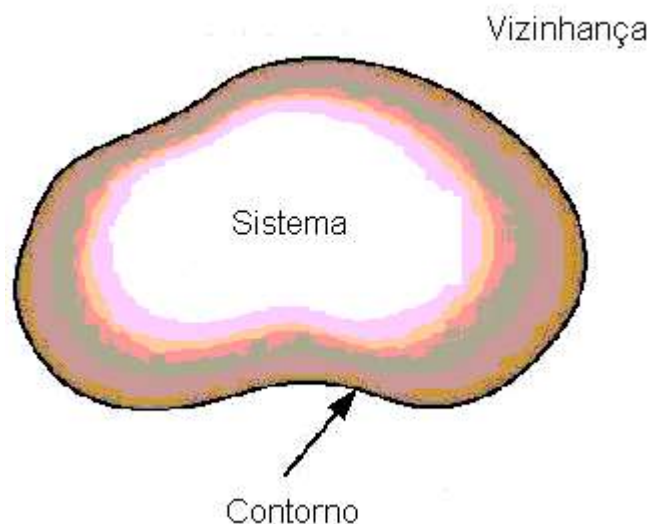


FIGURA 22 – Sistema termodinâmico (Fonte: Black e Hartley, 1996)

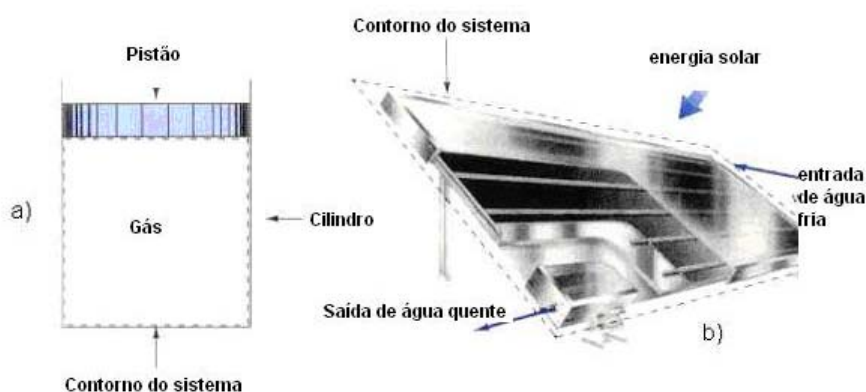


FIGURA 23 – a) um sistema fechado, b) um sistema aberto (Fonte: Black e Hartley, 1996)

### 3.2.3 Termodinâmica básica do processo de nitretação gasosa

Sabe-se que o processo de nitretação gasosa só acontece quando, no sistema termodinâmico, tem-se estabelecido, em uma determinada temperatura, uma diferença no potencial químico do nitrogênio entre o meio gasoso e o substrato. Segundo Gaskell (1973), o diferencial total da energia livre de uma substância pura ou de um sistema cuja composição é constante pode ser descrita através da seguinte equação:

$$dG = (V \cdot dP - S \cdot dT). \quad (23)$$

Considerando um sistema isotermico, o termo  $S \cdot dT$  é igual a zero. Assim tem-se que o diferencial da energia livre de um gás é:

$$dG = (V \cdot dP) . \quad (24)$$

Utilizando quantidades molares, pode-se escrever:

$$d\mu = (V_m \cdot dP) . \quad (25)$$

Sabendo-se que, para os gases ideais, o volume molar  $V_m = \frac{V}{n}$ , onde  $n$  é o número de mols, pode ser descrito pela seguinte equação:

$$V_m = \frac{RT}{P} \quad (26)$$

Substituindo-se na equação (25) tem-se que:

$$d\mu = (RT)(dP / P) \quad (27)$$

Integrando os dois lados da equação (27) entre um estado qualquer e outro, denominado padrão, tem-se que:

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln(P / P^\circ), \quad (28)$$

ou seja, o potencial químico de um gás pode ser descrito como uma função da pressão no sistema termodinâmico. A atividade do gás é definida como:

$$a = (P / P^\circ) \quad (29)$$

Assim, o potencial químico,  $\mu$ , de um gás ideal é igual à:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a) \quad (30)$$

Se a pressão do estado padrão é igual a 1 atm, a equação (28) fica:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(P) \quad (31)$$

Pode-se avaliar como o potencial químico de um elemento (proveniente deste gás) dissolvido em um substrato, se comporta em relação ao potencial químico de um gás padrão. Considerando-se que na nitreção a reação de dissolução do nitrogênio no ferro pode ser descrita como:



Então, de acordo com Mittemeijer e Slycke (1996), quando houver equilíbrio entre a fase gasosa e o elemento N dissolvido em um substrato, o potencial químico de nitrogênio gasoso está relacionado ao potencial químico do nitrogênio dissolvido pela seguinte equação:



$$\frac{1}{2}\mu(N_{2(g)}) = \mu_N \quad (33)$$

Logo, utilizando as equações 31 e 33 e, sabendo que – para um gás ideal – a atividade é igual à pressão parcial, quando o estado padrão escolhido é igual à 1 atm, chega-se, no equilíbrio, à conclusão de que o potencial químico do elemento nitrogênio dissolvido, em relação ao gás  $N_2$ , é igual à:

$$\mu_{[N]} = \frac{1}{2}\mu^{\circ}(N_{2(g)}) + \frac{1}{2}RT \ln P(N_{2(g)}) \quad (34)$$

Portanto, a atividade do elemento N dissolvido é igual à:

$$a_N = P^{\frac{1}{2}}(N_{2(g)}). \quad (35)$$

O potencial químico de N dissolvido em um metal M pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\mu_{[N]} = \mu_{[N]}^0 + RT \ln(a_{[N]}). \quad (36)$$

Atingido o equilíbrio entre a fase gasosa e a sólida têm-se:

$$\mu_{[N]} = \mu_{N(g)} = \frac{1}{2}\mu_{N_{2(g)}}. \quad (37)$$

Igualando-se as equações 34 e 36, justifica-se a liberdade de selecionar:

$$\mu_{[N]}^0 = \frac{1}{2}\mu_{N_{2(g)}}^0. \quad (38)$$

Sabendo-se que o potencial químico varia com a pressão, em uma pressão de 1 atm de  $N_2$  tem-se um potencial químico de N muito baixo, que reflete a impossibilidade da nitreção do ferro (ou aço) nessas condições. Somente em pressões elevadas, maiores que  $\sim 10^3$  atm, é que se consegue obter resultados satisfatórios, Fig. 24. Pressões dessa ordem, contudo, são muito difíceis de serem obtidas na prática, o que torna o processo inviável ou impossível.

Na prática, a nitreção é realizada com uma atmosfera de amônia que se dissocia parcialmente – conforme já comentado anteriormente –, à pressão de cerca de 1 atm.

O potencial químico de N que se desenvolve da reação de dissociação parcial de amônia é igual ao obtido pelo uso de uma atmosfera de  $N_{2(g)}$  em uma pressão muito elevada. Pela manipulação da reação 10 obtém-se:

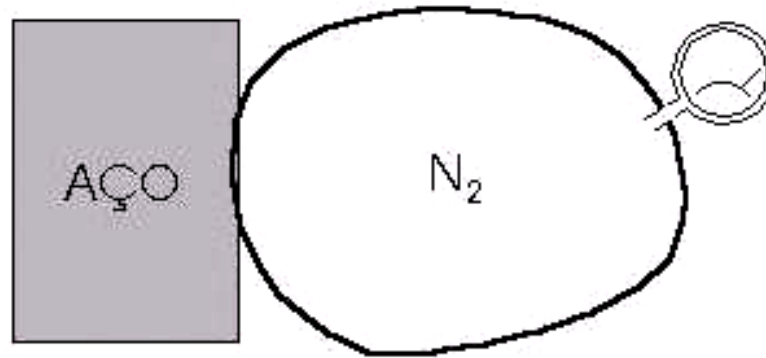


FIGURA 24 – Diagrama esquemático, simbolizando a lógica da nitretação, enfatizando a necessidade de uma atmosfera de  $N_2$  sob elevada pressão.



No equilíbrio, tem-se que:

$$\frac{1}{2}\mu_{N_2} = \mu_{NH_3} - \frac{3}{2}\mu_{H_2} \quad (40)$$

Utilizando a igualdade dada pela equação 33, chega-se à:

$$\mu_N = \mu_{NH_3} - \frac{3}{2}\mu_{H_2} \quad (41)$$

Desenvolvendo-se esta equação, utilizando  $P^\circ$  como 1 atm para todos os gases envolvidos na expressão 34, pode-se chegar à seguinte igualdade:

$$\mu_N = \mu_{NH_3}^\circ + RT \ln(P_{NH_{3(g)}}) - \frac{3}{2}[\mu_{H_2}^\circ - RT \ln(P_{H_{2(g)}})] \quad (42)$$

Logo, tem-se:

$$\mu_N = \mu_{NH_3}^\circ - \frac{3}{2}\mu_{H_2}^\circ + RT \ln \left[ \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right] \quad (43)$$

onde a seguinte expressão:

$$\left[ \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right] = r_N \quad (44)$$

é conhecida como potencial de nitretação da atmosfera.

A pressão de  $N_{2(g)}$  pode ser estabelecida pelo equilíbrio dado pela reação 10. A constante de equilíbrio,  $K$ , da reação pode ser descrita por:

$$K = \frac{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \quad (45)$$

Isolando  $P_{N_2}$  chega-se a expressão:

$$P_{N_2} = \left[ K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right]^2 \quad (46)$$

Aplicando a equação 44 na equação 46 chega-se à expressão que define a  $P_{N_2}$  como função do potencial de nitreção da atmosfera:

$$P_{N_2} = [K \cdot r_N]^2 \quad (47)$$

A simulação do processo usando amônia, pela termodinâmica, é impossível, tendo em vista o valor elevado de K para a reação 10, que determina a quase completa dissociação desta substância nas temperaturas de nitreção. Na prática, por razões cinéticas, a dissociação da amônia é apenas parcial nas temperaturas de nitreção, estando, portanto, fora do equilíbrio termodinâmico. Este é o fato, aliás, que permite que a amônia gere um potencial de N adequado para o processo, ou seja, uma pressão virtual de  $N_2$  alta o suficiente para a obtenção das fases desejadas do processo.

### 3.3 Diagrama esquemático do método

O método utilizado para a simulação, portanto, está baseado nos seguintes fatos: a nitreção gasosa, que é realizada industrialmente com a injeção de amônia dentro do forno, que dissocia-se parcialmente nas temperaturas de nitreção produzindo  $N_2$  e  $H_2$ , pode ser realizada utilizando-se  $N_{2(g)}$  sob alta pressão (alguns nitretos como o GaN, já foram produzidos experimentalmente em atmosferas acima de 20 kbar por Krukowski (1999) - na prática industrial isto é inviável, pois essas pressões são elevadíssimas e de difícil produção, estando na casa de  $10^5$  atm para a produção da fase  $\epsilon$ ).

Já vimos que o potencial químico da espécie  $[N]_{aço}$  na atmosfera gerada pela dissociação parcial da amônia equivale ao potencial gerado por uma atmosfera de nitrogênio com uma pressão ( $P_{N_{2(g)}}$ ) elevada, e é através da diferença de potencial químico de nitrogênio entre o substrato e a atmosfera que surge a força motriz necessária ao processo (a medida em que essa força motriz diminui e o sistema

começa a entrar em equilíbrio chega-se finalmente à situação em que a corrente líquida na interface sólido-gás é zero).

Sabe-se que duas atmosferas podem ser ditas equivalentes em relação a um componente quando o potencial químico deste componente é igual em ambas ( $\Delta\mu=0$ ). Em relação à nitretação, quando isto acontece, a força motriz do processo em ambas atmosferas é idêntica. Sabendo-se de tudo o que já foi exposto, que a simulação não é possível com a amônia, fez-se uso de uma atmosfera de  $N_2$  puro e buscou-se reproduzir – em termos termodinâmicos – a atmosfera gerada pela dissociação parcial da amônia. Para isso foram calculados os potenciais químicos de nitrogênio gerados por atmosferas de amônia parcialmente dissociada (os resultados serão apresentados na seção de *Resultados e Discussões, item 4.1*). Na Fig. 25 pode-se observar um diagrama esquemático do processo e do modelo utilizado para a simulação.

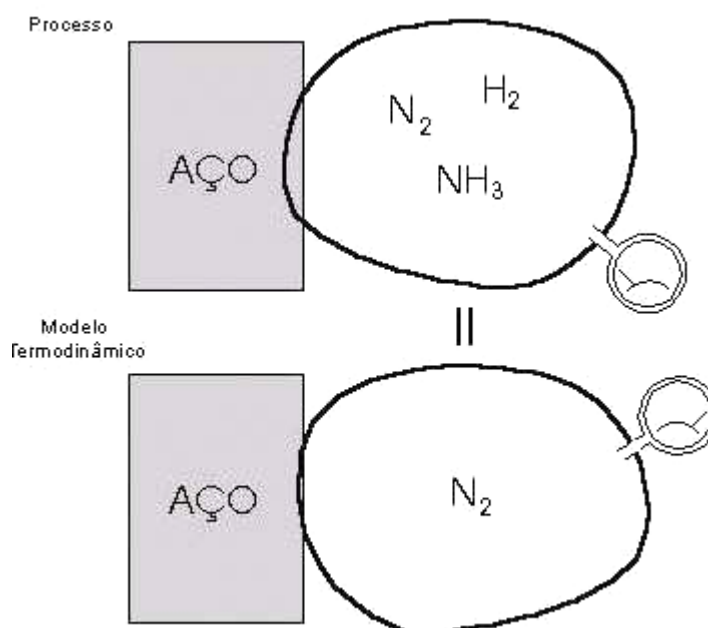


FIGURA 25 – O processo e o modelo termodinâmico

### 3.4 Software Utilizado

O aplicativo utilizado para a simulação, base deste trabalho, denomina-se ChemSage (versão 4.1). De acordo com Castro Filho (2002) ele é um programa baseado na minimização da energia livre de Gibbs para sistema multifásicos, composto por substâncias puras ou soluções, projetado para desenvolver cálculos termoquímicos em sistemas complexos. Fazem parte de suas características: o

cálculo de funções termodinâmicas, equilíbrio de fases heterogêneas e simulação de reatores de múltiplo estágio em condições de fluxo permanente. Deve-se enfatizar que o Chemsage é um programa que não contém qualquer dado termodinâmico. Contudo, por causa da uma interface, ele pode ser facilmente integrado a um banco de dados apropriado. Uma descrição pormenorizada deste aplicativo pode ser encontrada em Eriksson e Hack (1990). Na Fig. 26 é mostrado um exemplo de cálculo, verificando-se a forma em que são apresentados os resultados.

ChemSage Result Browser							Line:	1 of	23
P = 1.00000E+00 atm									
Reactants:									
NH3/GAS/									
Products:									
0.5 N2/GAS/ + 1.5 H2/GAS/									
T/C	dCp/J.K-1	dH/J	dS/J.K-1	dG/J	dV/dm3				
500.00	9.62891E+00	5.34440E+04	1.14976E+02	-3.54494E+04	6.34430E+01				
505.00	9.52001E+00	5.34919E+04	1.15037E+02	-3.60244E+04	6.38533E+01				
510.00	9.41196E+00	5.35392E+04	1.15098E+02	-3.65998E+04	6.42636E+01				
515.00	9.30475E+00	5.35860E+04	1.15158E+02	-3.71754E+04	6.46739E+01				
520.00	9.19839E+00	5.36323E+04	1.15216E+02	-3.77514E+04	6.50842E+01				
T/C	K	lg K	ln K						
500.00	2.48274E+02	2.39493E+00	5.51453E+00						
505.00	2.61903E+02	2.41814E+00	5.56798E+00						
510.00	2.76106E+02	2.44108E+00	5.62078E+00						
515.00	2.90897E+02	2.46374E+00	5.67297E+00						
520.00	3.06292E+02	2.48614E+00	5.72454E+00						
Commands: ↑,↓,PgUp,PgDn   E-Exit   S-Save   F-Find								?-Help_	

FIGURA 26 – Tela de apresentação dos resultados do Chemsage.

### 3.5 Banco de dados

Os dados termodinâmicos utilizados foram extraídos dos bancos de dados “Substâncias Puras” SPS96T02 e “Soluções” SSL92N05, do consórcio de laboratórios europeus Scientific Group Thermodata Europe, SGTE.

### 3.6 Fases consideradas no modelamento

A simulação da interação entre o ferro e o nitrogênio foi representada pelas fases condensadas do sistema Fe-N e pela atmosfera. Na interação entre o aço e o nitrogênio, o aço foi representado pelas fases condensadas do sistema Fe-C-N. As fases condensadas levadas em consideração neste trabalho, portanto, foram:  $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,

$\gamma'$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$  – todas elas soluções sólidas – e a fase grafita – um composto estequiométrico (ver Tabela VII).

TABELA VII: Características das fases condensadas levadas em consideração no trabalho

Nome	Símbolo	Denominação SGTE <sup>1</sup>	Elementos	Modelo utilizado na solução
atmosfera	-	-	N, C, H, O	Mistura ideal
ferrita	$\alpha$	BCC_A2	C, N e Fe	SUBL <sup>2</sup>
austenita	$\gamma$	FCC_A1	C, N e Fe	SUBL
épsilon	$\varepsilon$	HCP_A3	C, N e Fe	SUBL
gama-primo	$\gamma'$	FE4N	C, N e Fe	RKMP <sup>3</sup>
cementita	$\text{Fe}_3\text{C}$	CEMENTITE	C, N e Fe	RKMP
grafita	C(gr.)	GRAPHITE	C	Estequiométrico <sup>4</sup>

1) Scientific Group Thermodata Europe (fornecedor de dados termod.)

2) Sub-rede

3) Polinômio de Redlich-Kister com o formalismo de Muggianu

4) Não é uma fase solução

### 3.7 Modelamento matemático das fases condensadas do tipo soluções

O cálculo do valor da energia livre de Gibbs,  $G$ , (ou de qualquer outra função termodinâmica) de uma solução é muito mais difícil do que a de uma substância pura ou de um composto estequiométrico. Como o aplicativo utilizado neste trabalho emprega os modelos de Redlich-Kister-Muggianu e de sub-redes para representar o comportamento termodinâmico das fases do tipo solução sólida, serão apresentados, a seguir, simplificada e, os fundamentos desses modelos.

Conforme Hillert (1998), a primeira aproximação para a representação de  $G$  molar de uma solução binária é aquela da média ponderada dos valores dos seus componentes  $A$  e  $B$ .

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B \text{ ou } G_m = \sum x_i {}^oG_i$$

Isso pode ser entendido como  $G$  para a formação de uma mistura mecânica entre  $A$  e  $B$ . A transformação da mistura em ‘solução’ – em que pese a manutenção do nome mistura – é baseada na hipótese da mistura randômica, sem nenhuma interação especial entre os seus constituintes. No caso das soluções sólidas é lembrado, muito apropriadamente, o conceito da solução substitucional. Para esse caso:

$$G_m = \sum x_i^o G_i - T \cdot {}^M S_m^{ideal}$$

Para a mistura ideal, temos a entropia da mistura definida por:

$${}^M S_m^{ideal} = -R \sum x_i \ln x_i .$$

Por causa do cancelamento que se dá quando a fração molar é zero, ele confere ao gráfico de  $G$  a imagem característica de uma corda pendurada entre dois pontos. A equação completa do modelo ideal é a seguinte:

$$G_m = \sum x_i^o G_i + RT \cdot \sum x_i \ln x_i .$$

As soluções reais se desviam do modelo ideal e induzem ao uso de outras quantidades, que representem esse desvio em relação à solução ideal, que são denominadas quantidades de excesso.

$$G_m = \sum x_i^o G_i + RT \cdot \sum x_i \ln x_i + {}^E G_m .$$

Para uma solução substitucional, o excesso deve ser nulo em cada um dos extremos da composição, portanto a energia livre de excesso deve ter essa forma geral:

$${}^E G_m = x_A x_B \cdot I .$$

Uma aproximação empírica para  $I$ , representada por uma série de potências, sugerida por Redlich e Kister e assim denominada, é capaz de representar essas quantidades adequadamente:

$$I = {}^o L + {}^1 L (x_A - x_B) + \dots \text{ ou, } I = \sum_{k=0}^n {}^k L (x_A - x_B)^k$$

onde  $L$  são os coeficientes de interação binários (ou de segunda ordem), mas não necessariamente de uma solução binária. Frequentemente trabalha-se apenas com o primeiro termo (caso da solução regular), mas admite-se a sua dependência com a temperatura, normalmente numa equação do tipo  $N + M T$ .

Coeficientes que levem em consideração interações ternárias (necessariamente em soluções ternárias ou de mais alta ordem) fazem parte de um formalismo matemático conhecido pelo nome de Muggianu, em homenagem ao seu autor (Costa e Silva, 1999).

Costa e Silva (1999) apresenta os termos da equação genérica da energia livre de excesso de uma solução ternária modelada segundo o modelo Redlich-Kister utilizando o formalismo de Muggianu (modelo no ChemSage: RKMP):

$${}^E G_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{k=0}^n L(x_i - x_j)^k + x_1 x_2 x_3 \sum_{i=1}^3 {}^{ter} L_i x_i .$$

O segundo tipo de modelo matemático utilizado no ChemSage para representar as fases soluções sólidas é denominado de modelo de sub-redes (SUBL). A principal característica desse modelo é admitir que a mistura se dá somente entre os componentes de cada sub-rede – ao invés de permitir a completa mistura entre todos os componentes.

Costa e Silva (1998) exemplifica a situação descrevendo o caso de uma liga Fe-Nb-C. A fase CCC dessa liga pode ser modelada como sendo constituída de duas sub-redes. Na primeira estão presentes o Fe e o Nb; na segunda o C e as vacâncias (Va). Representando-se por  $y_i$  a fração dos sítios ocupados pelo constituinte  $i$ , a energia livre da fase pode ser descrita por:

$$G_m = x_{FeVa} {}^o G_{FeVa} + x_{NbVa} {}^o G_{NbVa} + x_{FeC} {}^o G_{FeC} + x_{NbC} {}^o G_{NbC} + \dots \\ \dots + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Nb} \ln y_{Nb} + y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^E G_m$$

onde  $x_{FeVa} = y_{Fe} \cdot y_{Va}$ , etc., e ‘FeVa’ e os outros compostos podem ser virtuais ou reais (por causa disso, esse modelo também é chamado de ‘modelo da energia dos compostos’).

A energia livre de excesso, descrita com o uso do formalismo de Redlich-Kister e apenas com os parâmetros de interação de ordem zero, pode ser representada por:

$${}^E G_m = y_{Fe} y_{Nb} y_C L_{Fe,Nb:C} + y_{Fe} y_{Nb} y_{Va} L_{Fe,Nb:Va} + y_{Fe} y_C y_{Va} L_{Fe:C,Va} + y_{Nb} y_C y_{Va} L_{Nb:C,Va} .$$



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Cálculo dos potenciais químicos de N para atmosferas de N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>

Com o conhecimento do método utilizado para a simulação, apresentado na parte da metodologia, foram calculados os potenciais químicos de N das atmosferas de NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> para verificar se eram iguais.

A P N<sub>2(g)</sub> escolhida escolhidos para os cálculos foi de 1x10<sup>4</sup>atm.

Esta pressão foi escolhida por ser suficiente para formar a fase  $\gamma'$  no ferro. Com o uso do ChemSage, calcularam-se os valores de K,  $\mu^\circ$  de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub> em várias temperaturas de interesse na nitretação. Pelo uso da equação 44 calculou-se o potencial de nitretação ( $r_N$ ) que correspondia à pressão de N<sub>2(g)</sub> estipulada. Verificou-se, assim, que os  $\mu_N$  das duas atmosferas eram essencialmente os mesmos, bem como suas  $a_N$  – o que confirmava a possibilidade de substituição da atmosfera de amônia à pressão de 1 atm pela de N<sub>2(g)</sub> sob uma pressão finita. Na Tabela VIII, pode-se verificar os resultados obtidos.

TABELA VIII – Propriedades termodinâmicas das atmosferas (cálculos: Chemsage)

Temp. [°C]	$\mu_N$ (N <sub>2(g)</sub> ) [J / mol]	$\mu_N$ (mistura) [J / mol]	$a_N$ (N <sub>2(g)</sub> )	$a_N$ (mistura)	$\mu^\circ$ (NH <sub>3(g)</sub> ) [J / mol]	$\mu^\circ$ (H <sub>2(g)</sub> ) [J / mol]	$\mu^\circ$ (N <sub>2(g)</sub> ) [J / mol]
450	-4.474E+04	-4.472E+04	100	100	-1.94E+05	-1.01E+05	-1.45E+05
480	-4.686E+04	-4.685E+04	100	100	-2.01E+05	-1.05E+05	-1.51E+05
500	-4.829E+04	-4.827E+04	100	100	-2.05E+05	-1.09E+05	-1.56E+05
520	-4.973E+04	-4.971E+04	100	100	-2.10E+05	-1.12E+05	-1.60E+05
540	-5.117E+04	-5.115E+04	100	100	-2.15E+05	-1.15E+05	-1.65E+05
570	-5.336E+04	-5.333E+04	100	100	-2.22E+05	-1.20E+05	-1.71E+05
600	-5.555E+04	-5.553E+04	100	100	-2.29E+05	-1.25E+05	-1.78E+05

$\mu^\circ$  = de potencial químico no estado padrão (P = 1atm);  $a_N$  = atividade do nitrogênio monoatômico,  $\mu_N$  (mistura) = potencial químico nitrogênio gerado pela mistura NH<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>,  $a_N$  (mistura) = atividade de N gerado pela mistura NH<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>.

Estes resultados foram graficados para a observação do comportamento do potencial químico de N gerado pelas atmosferas em relação à T. Estes resultados estão plotados na Fig. 27.

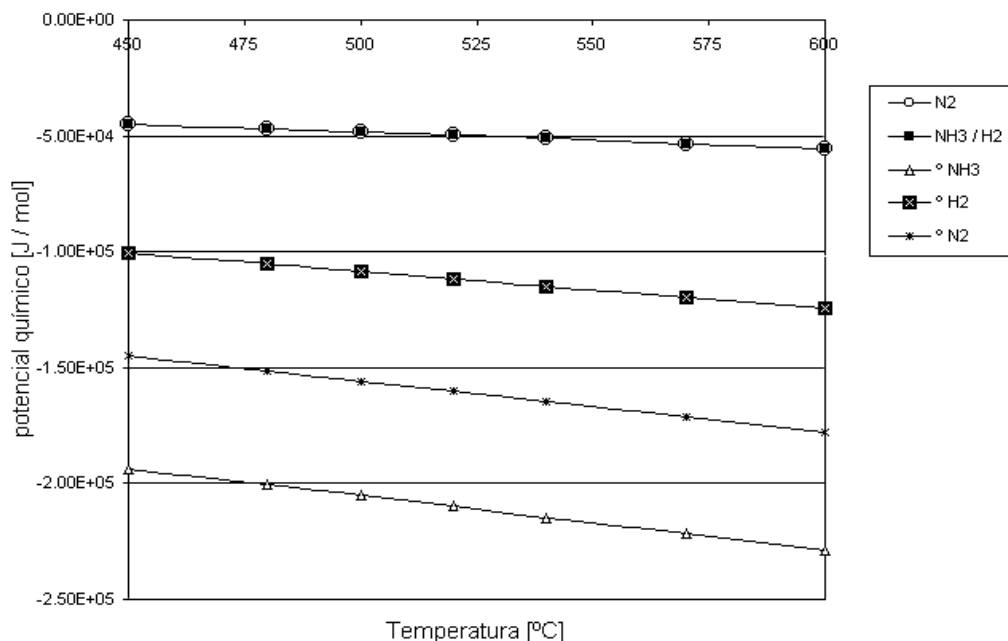


FIGURA 27 – Potencial químico de N para  $N_2$  e para uma mistura entre  $NH_3$  e  $H_2$ , potencial padrão de  $H_2$  e potencial padrão de  $NH_3$  versus temperatura

## 4.2 Simulação das atmosferas

Uma vez completado esse estudo inicial, teve início a simulação. Nesta etapa de estudo, pode-se dizer que o objetivo principal é simular o comportamento das atmosferas dos fornos de nitretação. As atmosferas estudadas foram:  $N_2$  e amônia.

A atmosfera mais imediata para a nitretação de algum tipo de metal (aço, ferro, etc.) deveria ser o nitrogênio gasoso. Sabemos, contudo, que o gás utilizado no processo industrial é a amônia ( $NH_3$ ). A comprovação para a pouca utilidade industrial do  $N_2$  será obtida com o auxílio da simulação termodinâmica.

### 4.2.1 Atmosferas de $N_2$

Já vimos que, no caso da interação entre uma fase gasosa e uma sólida, tem-se um valor do potencial químico do N associado a cada uma das fases isoladamente. Para que haja a transferência de massa – no caso, a dissolução do gás no metal –, é necessário que haja uma diferença de potencial químico entre as fases. Esta diferença de potencial, pode-se afirmar, é a força motriz do processo. Ela comandará o processo até que o equilíbrio químico se estabeleça, e o potencial químico nas duas fases seja igual.

Utilizando-se as reações estudadas na seção 3, torna-se mais fácil o entendimento dos fenômenos que ocorrem com a atmosfera de nitrogênio em contato com o ferro. Conforme literatura disponível na internet em Chemical (2001), existem dois diferentes mecanismos pelos quais os gases se dissolvem em fases condensadas. Eles podem ser classificados em:

- Não dissociativos: referem-se à dissolução física sem mudança na estrutura molecular do gás. Um exemplo poderia ser a dissolução de  $O_{2(g)}$  em água.

- Dissociativos: ocorre quando gases diatômicos difundem-se em metais. Muitos metais formam ligações M-O, M-N e M-H que são suficientemente fortes para quebrar a molécula diatômica e absorver o gás na forma monoatômica.

Utilizando o exemplo do equilíbrio da dissolução de N no ferro, representada pela equação 32, chega-se à equação 33, que estabelece o equilíbrio em termos de potenciais químicos na fase gasosa e sólida, ( $\frac{1}{2}\mu(N_{2(g)}) = \mu_N$ ). Substituindo-se os termos desta equação pelos definidos nas equações 34 e 36, respectivamente, chega-se à seguinte igualdade:

$$\frac{1}{2}\mu^{\circ}_{N_{2(g)}} + \frac{1}{2}RT \ln P_{N_{2(g)}} = \mu^{\circ}_{[N]} + RT \ln(a_{[N]}) \quad (48)$$

Onde a atividade de um elemento em uma solução pode ser definida por:

$$a = \gamma \cdot X \quad ; \quad (49)$$

$\gamma$  é o coeficiente de atividade do elemento e  $X$  é a fração molar do elemento.

Substituindo a equação 49 em 48, tem-se a seguinte igualdade

$$\frac{X_N}{\sqrt{P_{N_{2(g)}}}} = \frac{1}{\gamma_N} = K_S \quad . \quad (50)$$

$K_S$  é conhecida como constante de Sieverts.

Com a utilização da 'lei de Sieverts' pode-se chegar à resposta da impossibilidade de se nitrificar com nitrogênio gasoso puro em uma pressão baixa como, por exemplo, de 1 atm: nessa pressão de nitrogênio, não é possível dissolver quantidades significativas de nitrogênio que possam provocar a precipitação das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  no ferro ou aço.

A Fig. 28, mostra as solubilidades máximas do N na ferrita em contato com uma atmosfera de  $N_2$  à pressão de 1 atm, em três diferentes temperaturas, obtidas com o auxílio do ChemSage. Nota-se que os teores de N são incapazes de produzir novas fases no ferro. Pode-se observar, na Fig. 29, o aumento na solubilidade do N na ferrita produzido pela elevação da pressão de  $N_2$ . Utilizou-se, a comparação com

dados obtidos por Kunze (2000), para a comprovação destes resultados. Segundo ele, a variação da energia livre padrão da expressão (26) pode ser representada por:

$$G_{N,\alpha} - \frac{1}{2} G_{N_2(g)}^0 = 30745 + 19,35T, \quad (51)$$

(T temperatura em Kelvin). Como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (52)$$

pode-se chegar aos valores de  $K_s$ . Os resultados obtidos com os dados de Kunze (2000) podem ser observados na Tabela IX. Comparando-se os valores de  $K_s$  obtidos via simulação, para as 3 temperaturas consideradas, com esses resultados, nota-se que os valores são iguais até três casas decimais, validando a simulação feita.

TABELA IX – Comparação de  $K_s$  em 3 temperaturas calculados com o ChemSage e calculados com dados da literatura

Temperatura(°C)	Valores para $K_s$ calculados com o Chemsage	Valores para $K_s$ calculados com dados obtidos via Kunze
430	0,0005	0,0005
550	0,0011	0,0011
585	0,0013	0,0013

(Fonte: Kunze, 2000)

No campo austenítico também se observa a baixa solubilidade do N na ferrita, na fugacidade de 1 atm. Como se pode observar na Fig. 30, a solubilidade calculada pelo ChemSage, é de no máximo 0,03%, quando a temperatura é de 900°C. Nesta mesma temperatura, o limite máximo de solubilidade do N na ferrita é de apenas 0,004%.

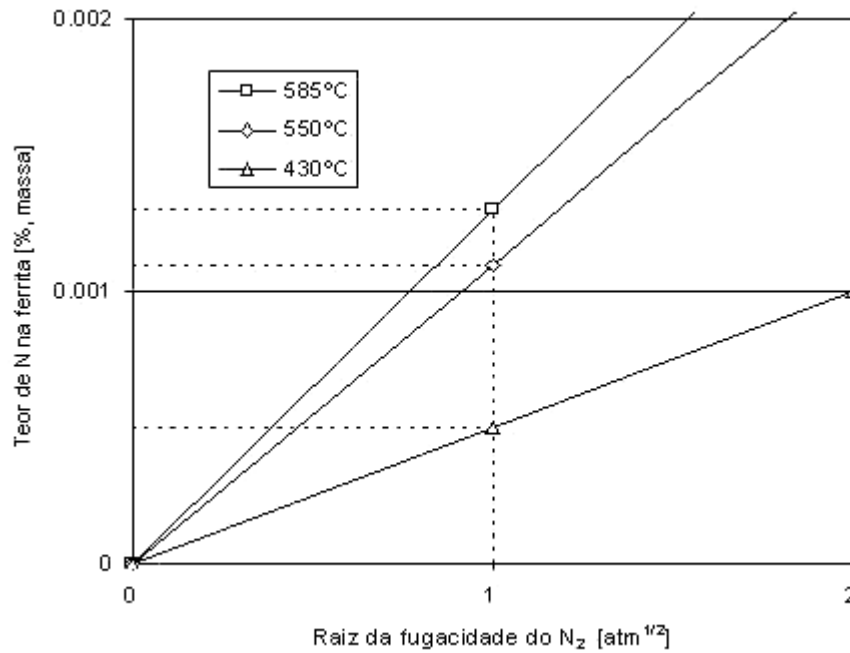


FIGURA 28 – Teor de nitrogênio na ferrita em função da raiz da fugacidade do N<sub>2</sub> para algumas temperaturas usuais da nitretação gasosa; calculado com o ChemSage.

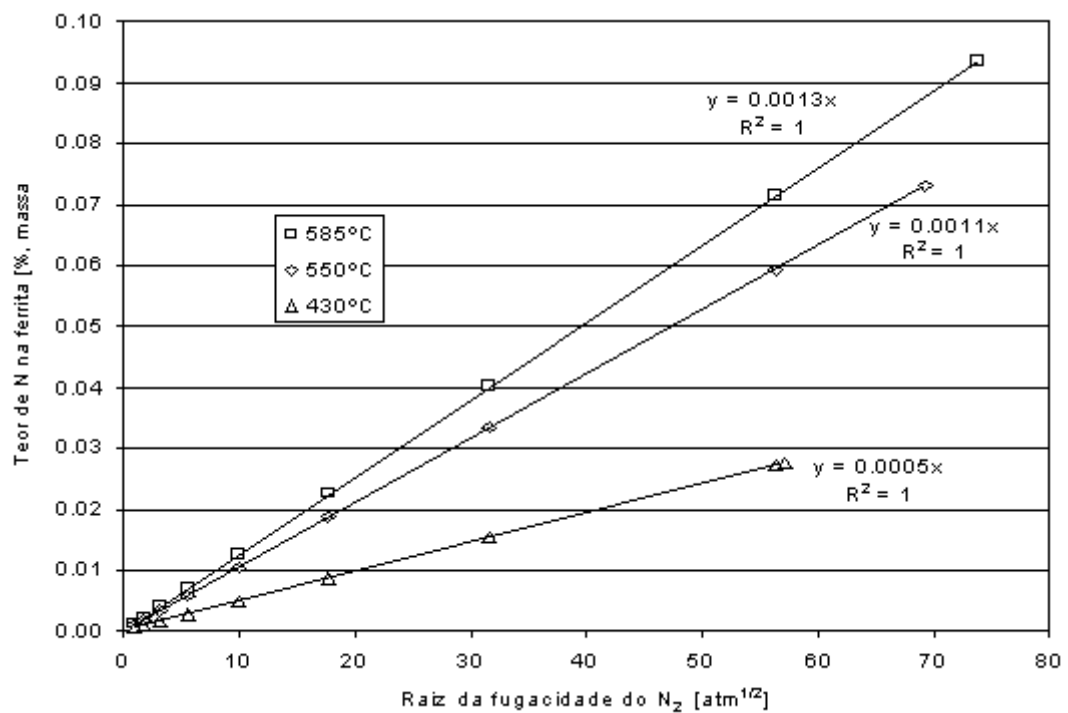


FIGURA 29 – Teor de N na ferrita em função da raiz da fugacidade de N<sub>2</sub>, calculado com o ChemSage,  $y = K_s \cdot x$ .

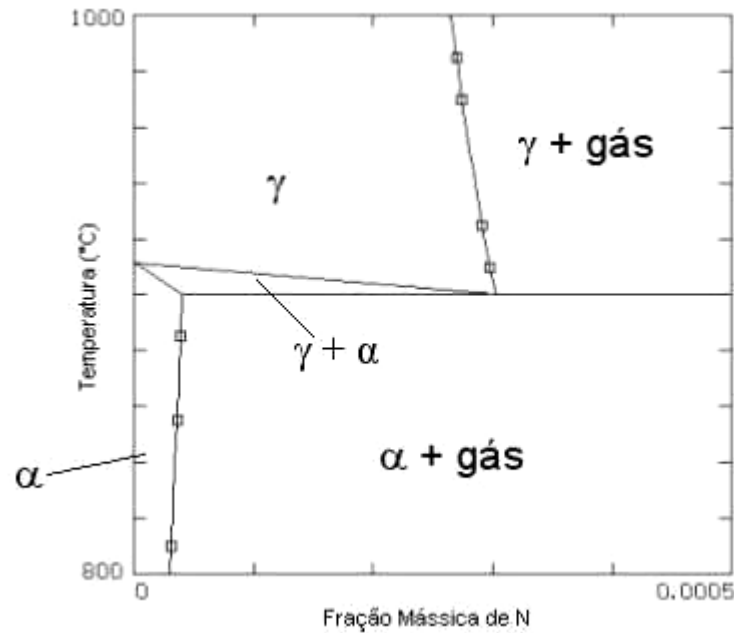


FIGURA 30 - Detalhe do diagrama de equilíbrio estável de fases do sistema Fe-N, à 1 atm de pressão, até 0,05% N em massa (Fases: FCC\_A1 = austenita; BCC\_A2 = ferrita; GAS = N<sub>2</sub>); calculado com o ChemSage.

O diagrama de equilíbrio de fases Fe-N calculado pelo ChemSage para  $p_{N_2} = 1$  atm, mostrado na Fig. 31, apresenta-se diferente daquele conhecido e apresentado nos livros (ver Fig. 8). A diferença entre estes dois diagramas é que no diagrama da Fig. 8, todo o nitrogênio fornecido ao sistema incorpora-se ao sólido. É o mesmo que dizer que não existe a fase gasosa. Logo, neste diagrama aparecem as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  que somente surgem em  $a_N$  elevadas. Já no diagrama da Fig. 31 tem-se somente as fases sólida,  $\alpha$  e  $\gamma$  em equilíbrio com gás N<sub>2</sub> nas temperaturas de nitretação.

Na prática, se fosse possível atingir pressões elevadas, a nitretação com N<sub>2</sub> puro seria perfeitamente possível. Através da simulação termodinâmica computacional foi possível verificar as transformações que ocorrem no diagrama de equilíbrio de fases Fe-N, para teores de N de 0 até 10% de N em peso, quando o sistema é submetido a elevadas pressões, e o surgimento das fases presentes no diagrama da Fig. 8. Isto pode ser observado na seqüência de Figs 31 até 38.

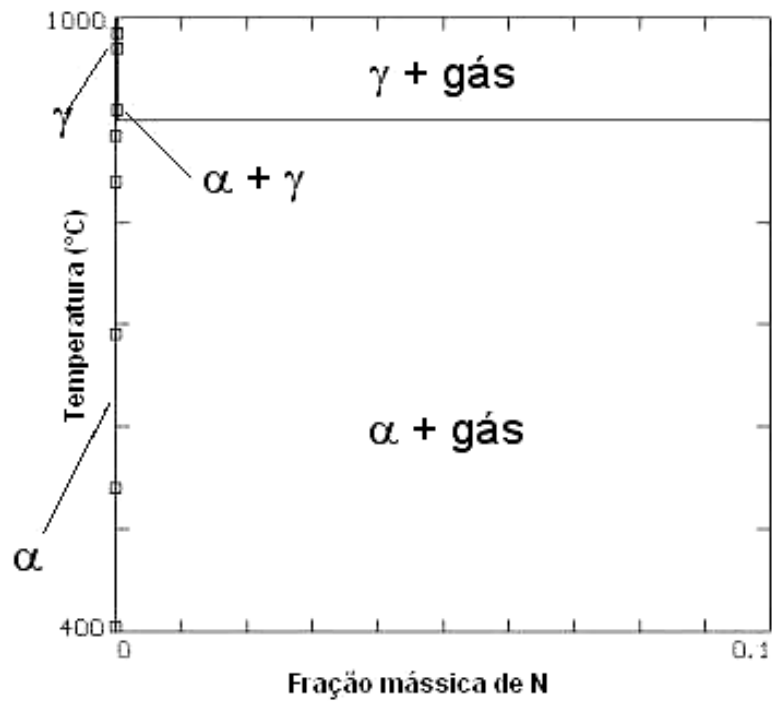


FIGURA 31 – Diagrama Fe-N para a pressão de 1 atm; cálculos: Chemsage.

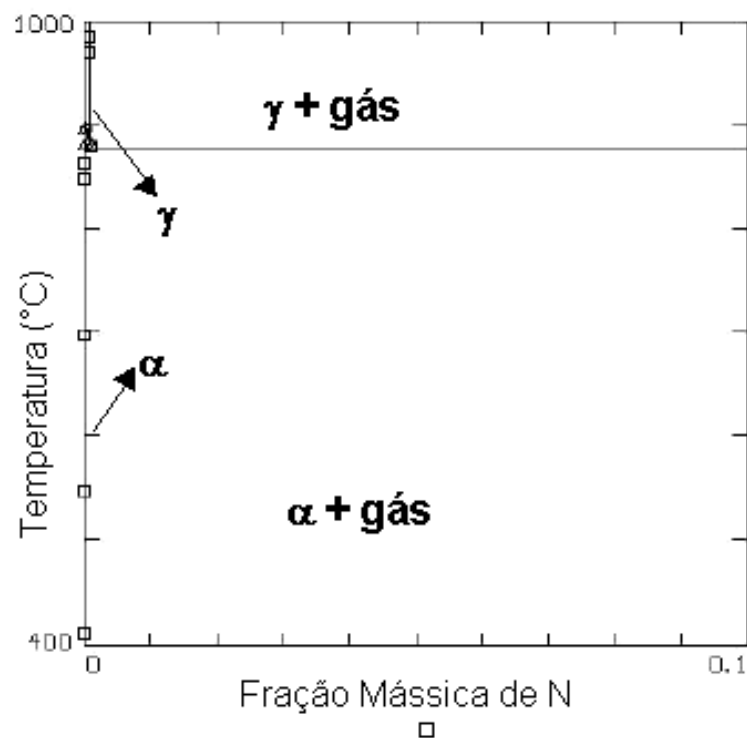


FIGURA 32 - Diagrama Fe-N para a pressão de 10 atm; cálculos: ChemSage.

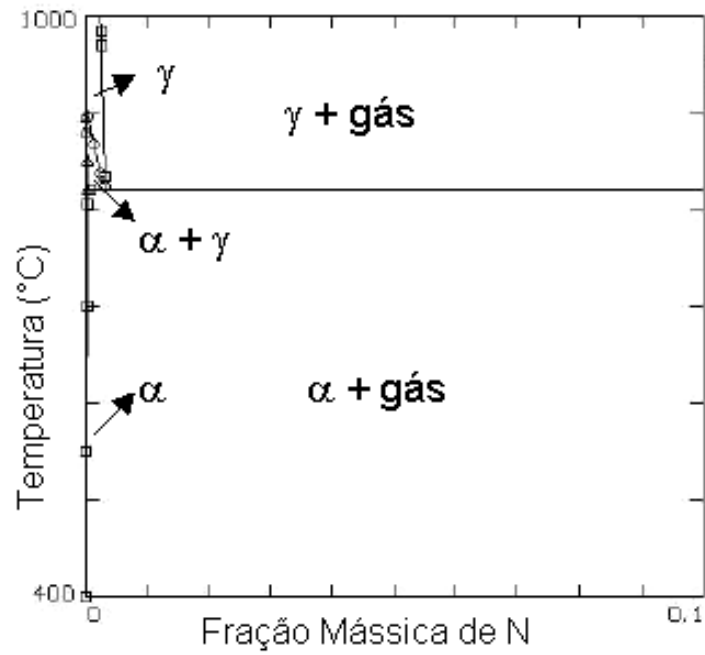


FIGURA 33 – Diagrama Fe-N para a pressão de 100 atm; cálculos: ChemSage.

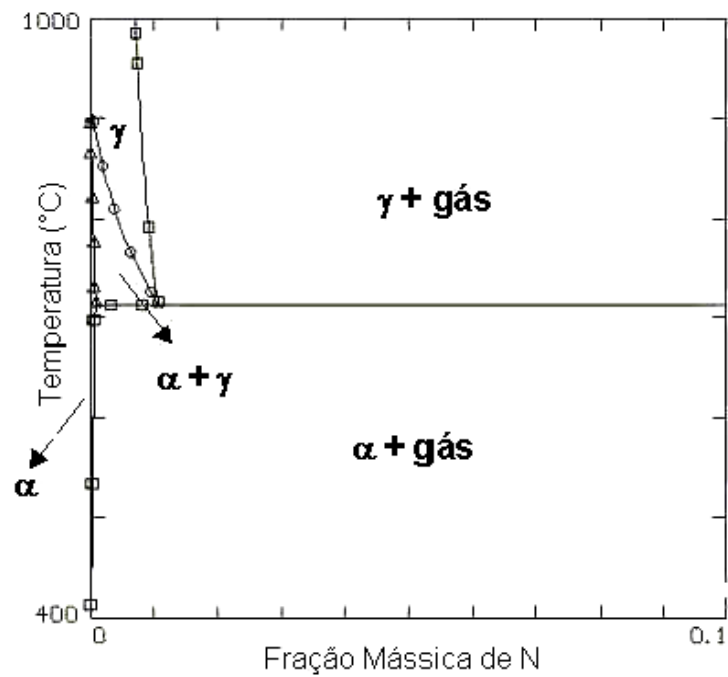


FIGURA 34 – Diagrama Fe-N para a pressão de  $10^3$  atm; cálculos: ChemSage.



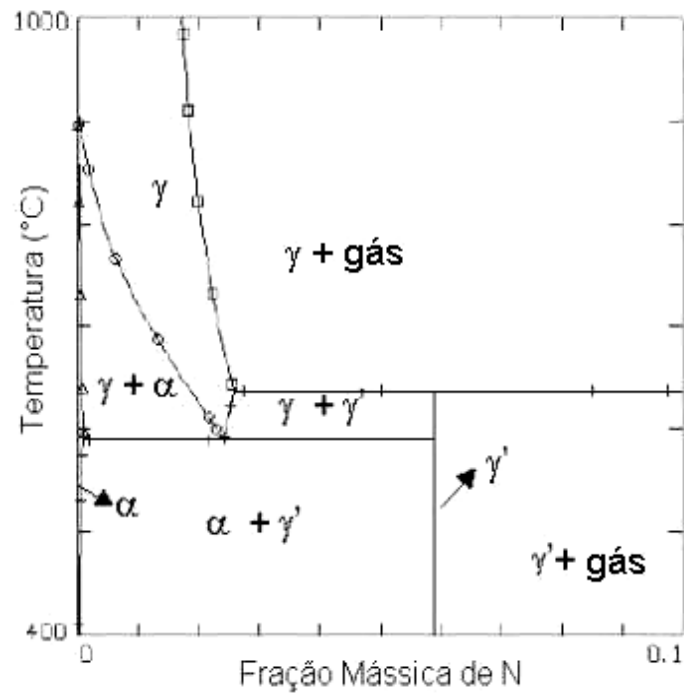


FIGURA 35 – Diagrama Fe-N para a pressão de  $10^4$  atm; cálculos: Chemsage.

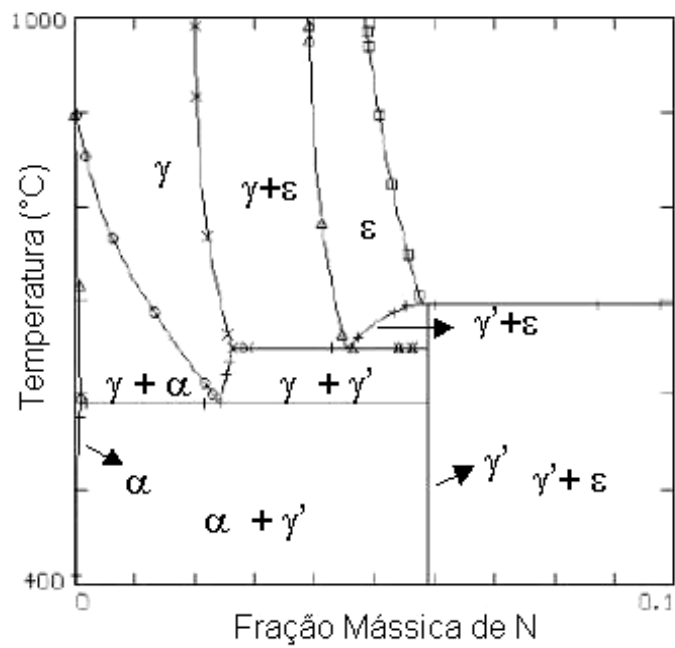


FIGURA 36 – Diagrama Fe-N para a pressão de  $10^5$  atm; cálculos: ChemSage.

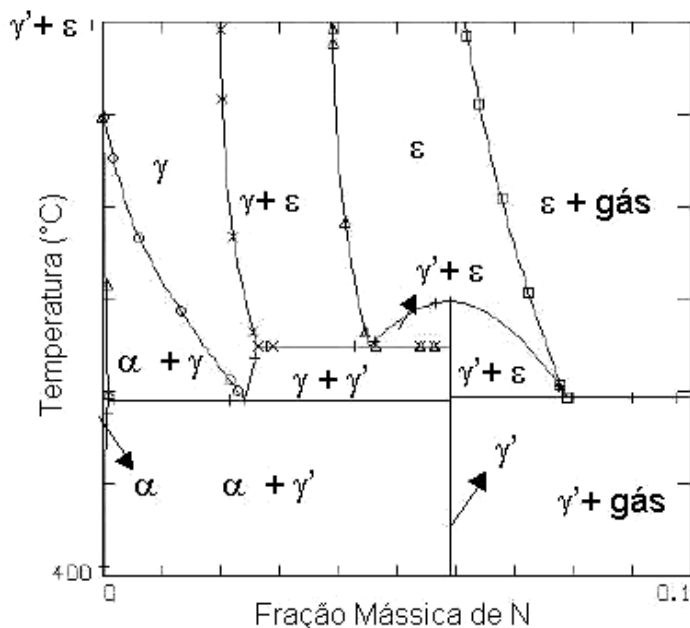


FIGURA 37 – Diagrama Fe-N para a pressão de  $10^6$  atm; cálculos: ChemSage.

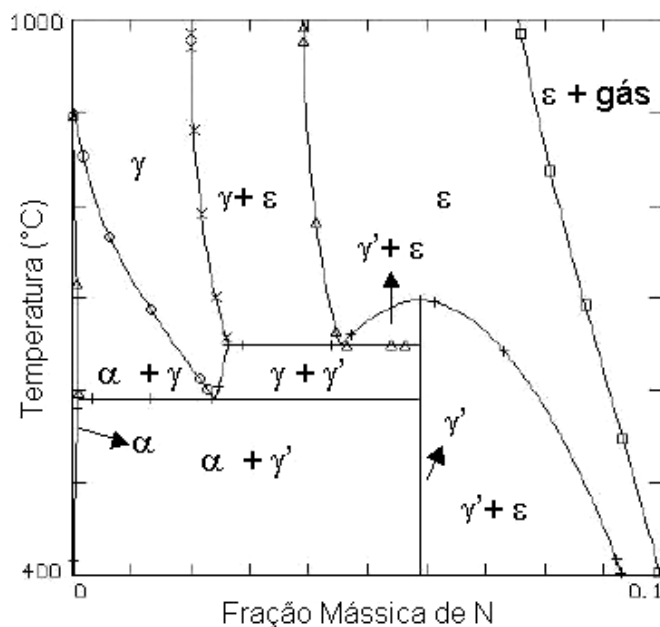


FIGURA 38 – Diagrama Fe-N para a pressão de  $10^7$  atm; cálculos: ChemSage.

Deve-se notar que, na simulação, sempre esteve presente a fase gasosa, pois desejar-se observar o comportamento do sistema Fe-N em pressões elevadas. Deve-se salientar que o nitrogênio acrescentado ao sistema termodinâmico é alocado nas fases gasosa e sólidas, permanecendo constante a sua pressão máxima na fase gasosa, para qualquer temperatura.

Já um método que pode ser utilizado é o chamado 'adormecimento' (eliminação do cálculo) da fase gasosa, vetando-se a possibilidade do N de se

recombinar e voltar para a forma gasosa. Logo, todo N do sistema obrigatoriamente irá para o aço e obtém-se, assim, facilmente o diagrama da Fig. 8.

Deve-se salientar ainda que, durante esta simulação, as fases sólidas não sofrem a influência da pressão pelo fato de que a função de estado G, no banco de dados utilizado, não está definida em função de P. Sabe-se que o Fe sob pressões elevadas (mesmo mecânicas) muda de fase; isto poderia complicar o presente processo de simulação. As mudanças de fase do Fe sob elevadas pressões é melhor visualizada na Fig. 39.

Outro comportamento importante a ser salientado é que os gases em temperaturas moderadas e pressões elevadas não se comportam idealmente. Portanto, não seguem o modelo da equação dos gases ideais. Para os gases reais existem alguns modelos que descrevem o seu comportamento. Na Tabela X pode-se observar que a fugacidade do N<sub>2</sub> para pressões na faixa de 1-200 atm apresenta um desvio negativo, com coeficientes de atividade menores que a unidade.

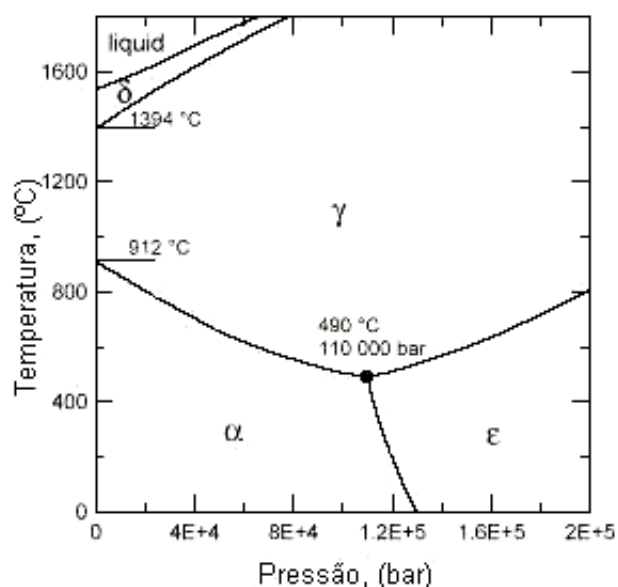


FIGURA 39 – Efeito da pressão sobre as fases do ferro (Fonte: Kunze, 2002).

Surpreendentemente, pode-se observar que este comportamento se inverte em uma determinada ponto, quando a sua atividade ( $f^{\circ}=1\text{bar}$ ) começa a superar em muito o valor da pressão. Segundo Krukowski (1999), à medida que o valor da pressão total cresce até a casa das dezenas de milhares de atmosferas, o valor da atividade atinge a casa de  $1 \times 10^7$  (Fig. 40).

Este fato, embora favorável, não é utilizado na indústria de tratamentos térmicos de nitretação gasosa por causa das elevadas pressões. O autor citado

utilizou nitrogênio em alta pressão à 1500°C na produção, em laboratório, de nitreto de gálio, GaN, por causa da rápida decomposição da amônia em temperaturas elevadas, acima de 1100°C, que impossibilitava a nitretação convencional.

Foram calculados, com os dados apresentados por Swalin (1972), para a temperatura de 575°C (848K), os valores da atividade em função da pressão de N<sub>2</sub>. Estes valores, quando comparados com aqueles obtidos por meio do ChemSage utilizando-se o modelo Virial, apresentam um desvio relativamente pequeno, porém, crescente com a pressão (Fig. 40).

Deve-se enfatizar que toda a simulação da nitretação com o uso do ChemSage foi feita dentro do modelo 'ideal'. Utilizou-se o modelo 'virial' Somente para gases reais, com o objetivo de ilustrar o comportamento do N<sub>2</sub>.

TABELA X - Coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) para o N<sub>2</sub> à temperatura de 0°C (Fonte: Swalin, 1972)

Pressão [atm]	1	10	50	100	200	400	600
$\gamma$	0,9996	0,9956	0,9812	0,9703	0,9721	1,006	1,239

(Fonte: Swalin, 1972)

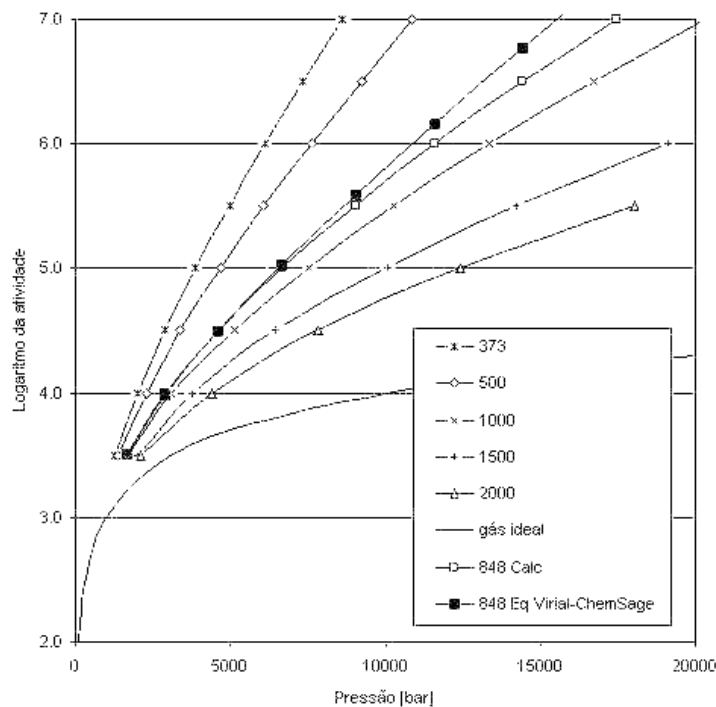


FIGURA 40 - Logaritmo da atividade do N<sub>2</sub> em função da sua pressão (temperaturas em Kelvin); linha para a temperatura de 848 K (575°C) foi calculada a partir dos dados da referência (quadrados brancos) e com o ChemSage (quadrados pretos).

### 4.2.2 Atmosferas de NH<sub>3</sub>

De acordo com Heck (2001), a amônia e seu vapor são inflamáveis, sob certas proporções em mistura com o ar. A amônia é corrosiva para certos metais e ligas contendo Cu. Por ser um gás armazenado sob pressão, o cilindro que a contém não deve ser exposto ao sol de forma que possa se aquecer. Uma temperatura de 50°C não deve ser excedida. Além disso, a amônia pode ser venenosa – por causar certos efeitos fisiológicos no organismo humano –, se sua concentração superar valores de 100 ppm (vol.) no ar, causando irritação nas vias respiratórias e nos olhos. Devido ao seu cheiro pungente, contudo, seu odor dará o alerta em caso de vazamento. A amônia dissociada requer medidas adequadas para o manuseio do hidrogênio. Particularmente importante é a purga dos fornos de nitretação à gás (já comentada) com nitrogênio ao invés de ar.

É possível, através da termodinâmica computacional, observar o comportamento das funções termodinâmicas da reação de dissociação da amônia com a temperatura.

Cálculos com o ChemSage foram feitos de modo a verificar a variação das propriedades termodinâmicas da reação. Nota-se que em termos de variação da energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) esta reação só se torna espontânea  $\Delta G^\circ < 0$  em temperaturas acima de 183°C aproximadamente (ver Fig. 41). Na Fig. 42, os resultados mostram o comportamento do logaritmo de K com a temperatura.

É importante neste ponto salientar-se que, nas temperaturas usuais de nitretação gasosa, entre 500°C - 580°C, termodinamicamente, não há nenhum empecilho ou barreira para a dissociação do gás durante o processo.

À partir do conhecimento do comportamento das funções termodinâmicas com a temperatura, pode-se simular o comportamento da atmosfera de amônia na temperatura de nitretação, 550°C, nas mais variadas pressões – conforme pode ser visto na Fig. 43. Pode-se notar que a amônia, na pressão de 1 atm, dissocia-se quase que completamente, chegando ao equilíbrio. Pelos resultados que foram obtidos, pode-se chegar a conclusão de que a reação de dissociação da amônia é espontânea e quase completa nas temperaturas de nitretação!

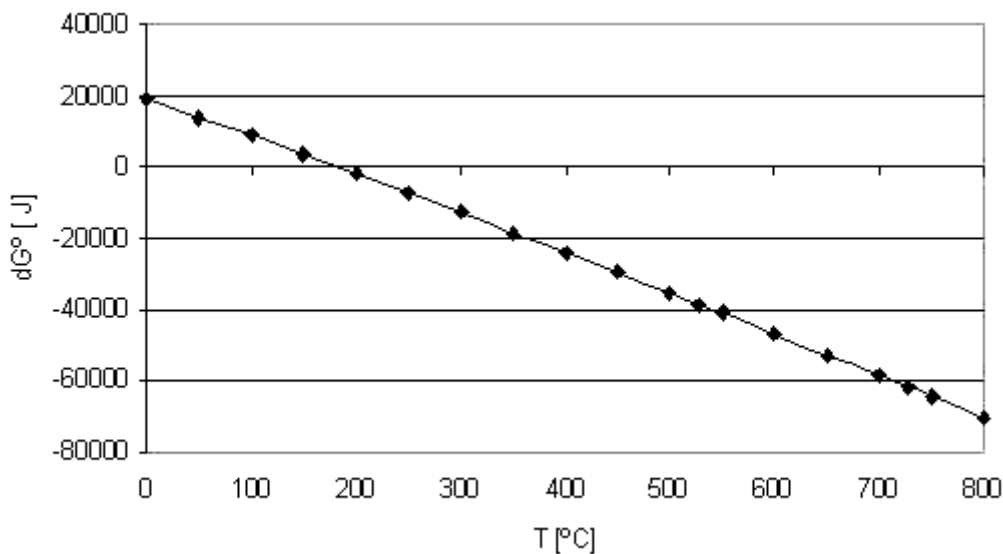


FIGURA 41 – Variação da energia livre padrão com a temperatura para a reação de dissociação da amônia, calculado com o ChemSage, P=1atm.

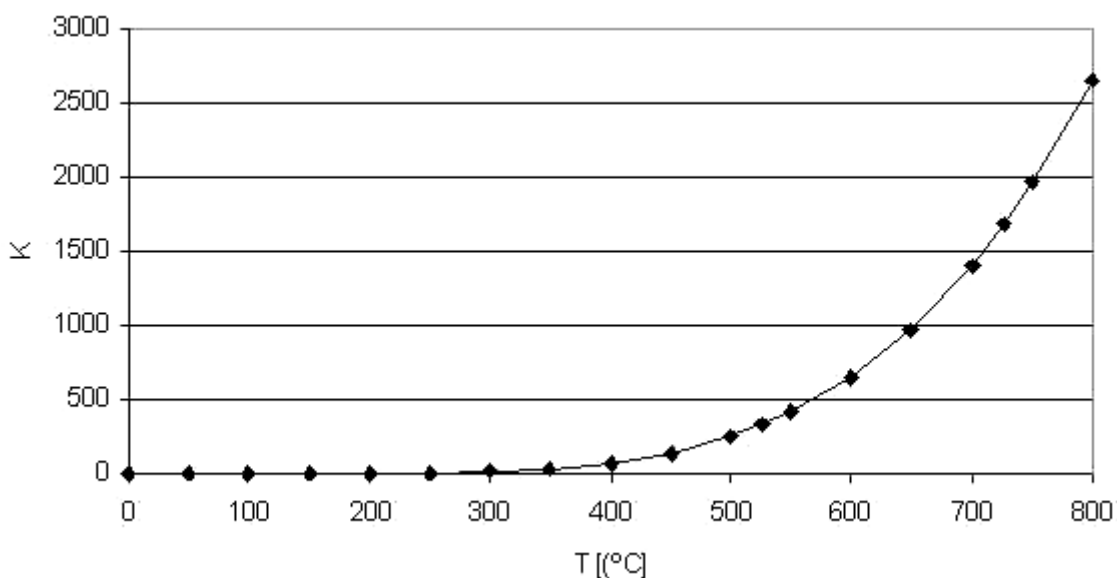


FIGURA 42 - Variação do log (K) com a temperatura para a reação de dissociação da amônia, calculado com o ChemSage, P=1atm.

Como se pode explicar, então, a presença de teores razoáveis de amônia nos fornos de nitretação à 1 atm? A explicação pode se basear no fato de que a cinética da reação é lenta e deve ser combinada com uma vazão adequada deste gás. Na verdade, este afastamento do equilíbrio é o único motivo para a existência do potencial químico de nitrogênio ( $\mu_N$ ) com valor suficiente para a precipitação das fases no ferro, que permite a nitretação à 1 atm de pressão.

Como visto, as atividades do  $N_2$  ( $a_{N_2}=p_{N_2}$ ) na atmosfera dos fornos industriais correspondem àquelas que se estabelecem em pressões totais muito elevadas no equilíbrio.

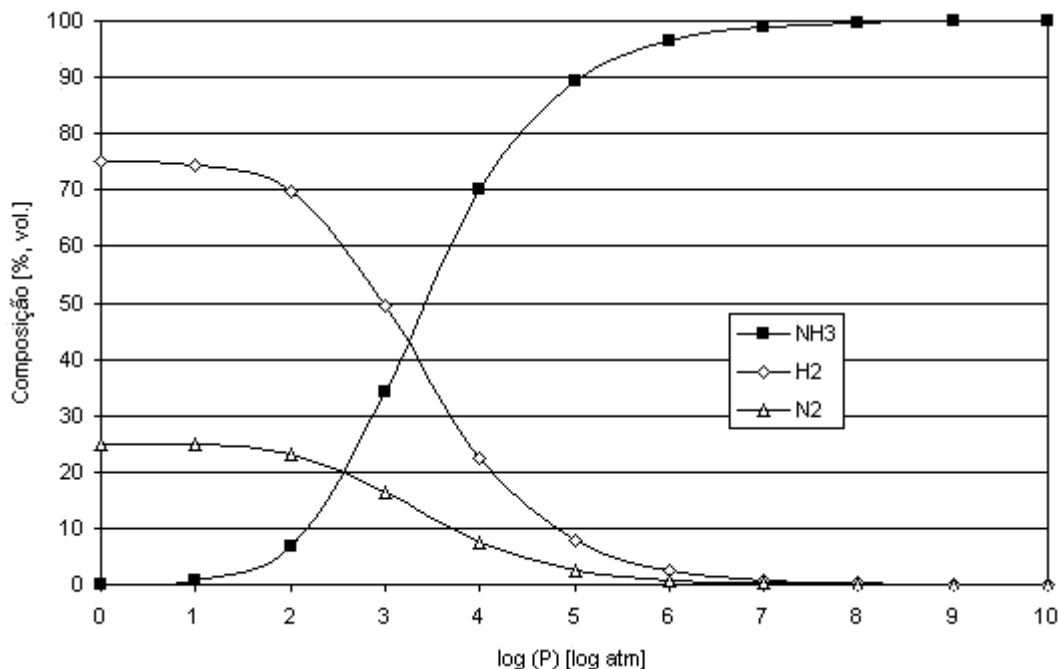


FIGURA 43 – Composição de uma atmosfera gerada a partir de  $NH_3$ , na isoterma de  $550^\circ C$ , calculado com o ChemSage.

Basicamente, um sistema simples de três equações é capaz de demonstrar isto, como por exemplo:

$$K = \frac{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}}, \quad (53)$$

$$\frac{H}{N} = \frac{3p_{NH_3} + 2p_{H_2}}{p_{NH_3} + 2p_{N_2}} \quad (54)$$

$$P_{Total} = p_{NH_3} + p_{N_2} + p_{H_2} \quad (55)$$

As equações (53), (54) e (55) são as que definem a constante de equilíbrio, K, a expressão da conservação de massa e a lei de Dalton, respectivamente.

No equilíbrio é possível obter o valor da fugacidade virtual de  $N_2$  (teoricamente existente) dentro de um forno industrial de nitretação gasosa, em função do teor ou grau de dissociação da amônia contida no forno de nitretação, à partir da equação:

$$p_{N_2} = [K \cdot r_N]^2 \quad (56)$$

Estes resultados podem ser melhor vistos na Fig. 44.

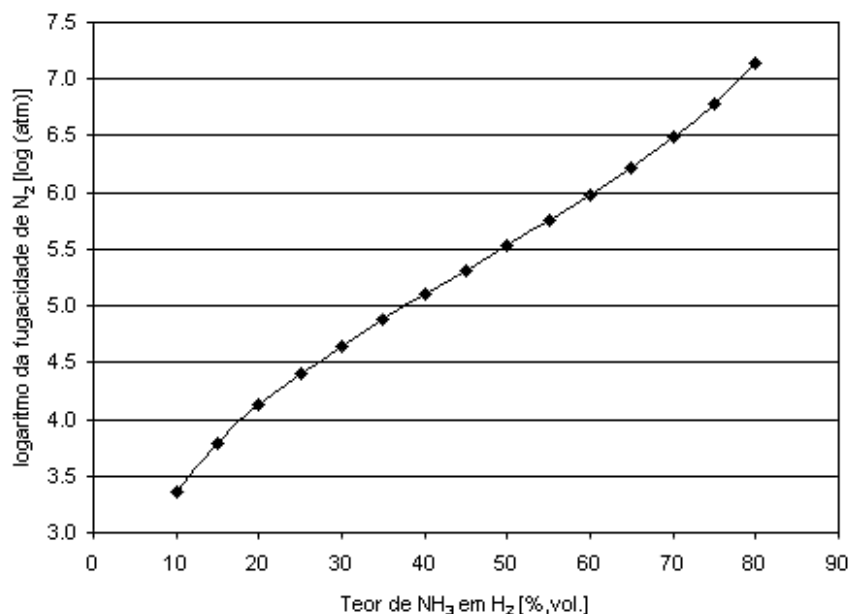


FIGURA 44 - Fugacidade do N<sub>2</sub> em função do teor de amônia em hidrogênio, à 1 atm, na isoterma de 550°C, calculado com o auxílio do Chemsage.

Praticamente a simulação das atmosferas de fornos de nitretação pode ser feita considerando-se atmosferas decorrentes da dissociação da amônia ou seja compostas de NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> ou a partir de misturas já preestabelecidas de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub> que geram a<sub>N</sub> necessárias às precipitações das fases de interesse do sistema Fe-N. Com o ChemSage é possível simular atmosferas decorrentes da dissociação da amônia com potenciais de nitretação semelhantes àqueles da nitretação. As pressões parciais de N<sub>2</sub> atingem valores muito além daqueles possíveis de serem empregados em fornos industriais e este fato apenas certifica o fenômeno já conhecido, da necessidade de um valor elevado para a fugacidade do N<sub>2</sub>, da ordem de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> atm, para uma nitretação eficaz.

Na Fig. 45 pode-se observar a composição de uma fase gasosa calculada com o ChemSage na isoterma de 550°C, gerada a partir da amônia pura. Este cálculo confirma que a existência de altas pressões ou atividades de N<sub>2</sub> somente ocorrem em pressões extremamente altas e não exequíveis na prática. Contudo, embora o sistema termodinâmico e o industrial sejam diferentes na sua essência, a simulação pode ser realizada pois o potencial químico de nitrogênio atômico ( $\mu_N$ ) necessário a precipitação de fases é o mesmo para ambos os sistemas.



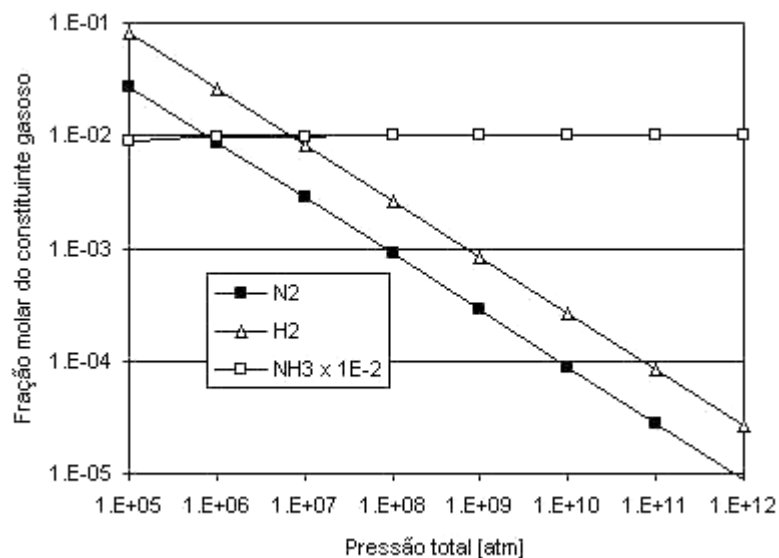


FIGURA 45 - Composição de uma atmosfera de equilíbrio gerada com  $\text{NH}_3$ , na isoterma de  $550^\circ\text{C}$ , em função da pressão total

#### 4.2.3 Atmosferas nitrocarburentes e carbonitretantes

No caso dos tratamentos termoquímicos à gás que envolvem a difusão de C e N no aço ou ferro simultaneamente, deve-se considerar que, industrialmente, os dois elementos citados surgem de reações de craqueamento de fontes gasosas tais como a amônia e um hidrocarboneto, como por exemplo, o propano. Estes tratamentos possuem nomes variados, dependendo da faixa de temperatura em que são realizados. A nitrocarburação, realizada nas faixas de temperatura menores que a eutetóide do diagrama Fe-N, e a carbonitreção, em temperaturas mais altas, em torno dos  $750^\circ\text{C}$ , são os tratamentos objetos deste estudo. Seus fundamentos básicos já foram tratados na seção 2.1.4 e 2.1.5.

Basicamente a simulação pode ser feita baseando-se no fato de que existem atividades determinadas de C e N que quando atingidas no sistema termodinâmico precipitam fases no aço ou ferro. Conforme Mittemeijer e Slycke (1996), a nitreção, ou seja, o processo que envolve somente atmosferas puras e ricas em amônia, pode ser definido pelas equações 37 à 50. Quando as atmosferas envolvem N e C, deve-se considerar que o carbono altera o sistema Fe-N. Fases que, no sistema Fe-N, surgiam com determinadas composições de N, agora, no sistema Fe-N-C surgem com composições diferentes. As fases serão estudadas mais adiante neste trabalho. A cementação em misturas  $\text{CO-CO}_2$  pode ser vista como a soma das reações hipotéticas:



dando:



onde  $\underline{C}$  representa o carbono dissolvido em um metal M. Assumindo-se que um equilíbrio local entre a fase gasosa e a fase sólida é estabelecido na superfície das peças, as 'constantes de equilíbrio' das reações 57, 58 e 59 podem ser definidas como:

$$K_{56} = a_C / a_{C_{gr}} \quad (60)$$

$$K_{57} = (a_{C_{gr}} \cdot P_{CO_2}) / P_{CO}^2 \quad (61)$$

$$K_{58} = K_{56} \cdot K_{57} = a_C \cdot P_{CO_2} / P_{CO}^2 \quad (62)$$

sendo que  $K_{58}$  tem dimensões de  $p^{-1}$ . De acordo com as reações 26 e 57, pode-se admitir que:

$$\mu_{C_{gr}} = \mu_C \quad (63)$$

Assim, de acordo com a definição de potencial químico,  $\mu$ , tem-se que:

$$\mu_{C_{gr}}^{\circ} + RT \ln(a_{C_{gr}}) = \mu_C^{\circ} + RT \ln(a_C) \quad (64)$$

Conforme equação (38) pode-se definir:

$$\mu_{C_{gr}}^{\circ} \cong \mu_C^{\circ} \quad (65)$$

e chega-se à conclusão de que:

$$a_{C_{gr}} = a_C \quad (66)$$

Com o uso das equações 61, 62 e 66, pode-se chegar à conclusão de que a atividade de C ( $a_C$ ), é igual à:

$$a_C = K_{58} \cdot (P_{CO}^2 / P_{CO_2}) = K_{59} \cdot (P_{CO}^2 / P_{CO_2}) \quad (67)$$

onde  $r_C = (P_{CO}^2 / P_{CO_2})$ , é o 'potencial de cementação' do sistema. Assim, pode-se definir a atividade de C como função deste potencial de cementação do sistema. Assim sendo, pode-se concluir que:

$$a_C = K_{59} \cdot r_C \quad (68)$$

Pode-se observar que a determinação da atividade de um elemento depende da constante de equilíbrio K da reação na temperatura em que ele é gerado. A variação de energia livre padrão no equilíbrio pode ser definida por:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S \quad (69)$$

onde  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$  são a variação de entalpia padrão e entropia padrão, respectivamente. De acordo com Mittemeijer e Slycke (1996), as constantes de

equilíbrio das principais reações envolvidas no processo de nitretação, carbonitretação, nitrocarburação e cementação podem ser definidas através da seguinte equação:

$$\ln K = \alpha + \beta / T \quad (70)$$

Essa equação origina-se da definição da variação de energia livre padrão  $\Delta G^\circ$  vista na equação (68), então  $\alpha = -\Delta S^\circ / R$  e  $\beta = \Delta H / R$ . Na Tabela XI são mostradas as principais reações envolvidas nos processos citados e os respectivos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ .

TABELA XI – Valores de  $\alpha$  e  $\beta$  para as principais reações envolvidas nos processos de nitretação, carbonitretação, nitrocarburação e cementação. WG – reação gás-água; HWG-reação heterogênea gás-água.

Nº da reação	equilíbrio	$\alpha$	$\beta$	Unidade de 'K'
37	$\frac{1}{2}N_2 = [N]$	0	0	$\text{atm}^{-1/2}$
38	$NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2}H_2$	14,05	-6594	atm
39	$NH_3 = [N] + 3/2 H_2$	14,05	-6594	$\text{atm}^{1/2}$
56	$C_{gr} = [C]$	0	0	
57	$2CO = C_{gr} + CO_2$	-21,111	20577	$\text{atm}^{-1}$
58	$2CO = [C] + CO_2$	-21,111	20577	$\text{atm}^{-1}$
WG	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-3,871	4252	
HWG	$CO + H_2 = C + H_2O$	-17,240	16325	$\text{atm}^{-1}$

( Fonte: Mittemeijer; Slycke; 1996)

Com o uso da equação 67, pode-se simular matematicamente como se comporta a atividade do C em uma atmosfera composta de uma mistura CO-CO<sub>2</sub>. Na Fig. 46, pode-se observar este comportamento em função de  $r_C$ . Em temperaturas usuais de nitrocarburação, um teor pequeno de CO na atmosfera já é capaz de gerar altas atividades de C no sistema. Mas, para o caso da carbonitretação, que é realizada em temperaturas superiores a 700°C, para a geração de atmosferas com alto potencial de carburação são necessários altos teores de CO – como pode-se ver na Fig. 47. Mas é importante notar que, embora estes altos teores de CO, a atividade de C não é muito alta – o que é um indício de que a constante de equilíbrio diminui bastante com o aumento da temperatura. Logo, isto indica que a Reação 58 tende a produzir maiores teores de CO<sub>2</sub> nestas temperaturas. A relação entre  $a_C$  e  $r_C$  para as temperaturas de carbonitretação pode ser vista na Fig. 48.

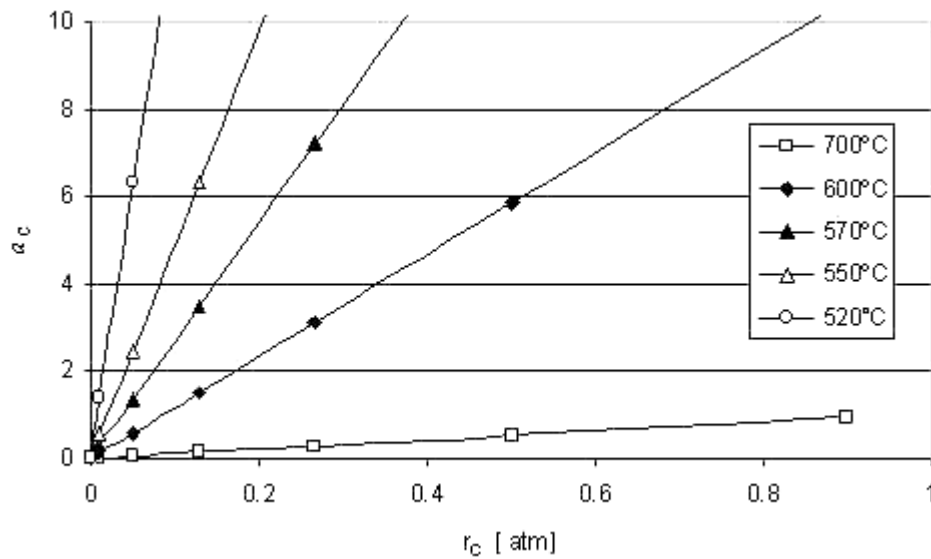


FIGURA 46 - Variação da atividade de C com o potencial de carburação nas temperaturas de nitrocarburação entre 520°C e 700°C, calculado por fórmulas propostas. (Fonte: Mittemeijer; Slycke, 1996)

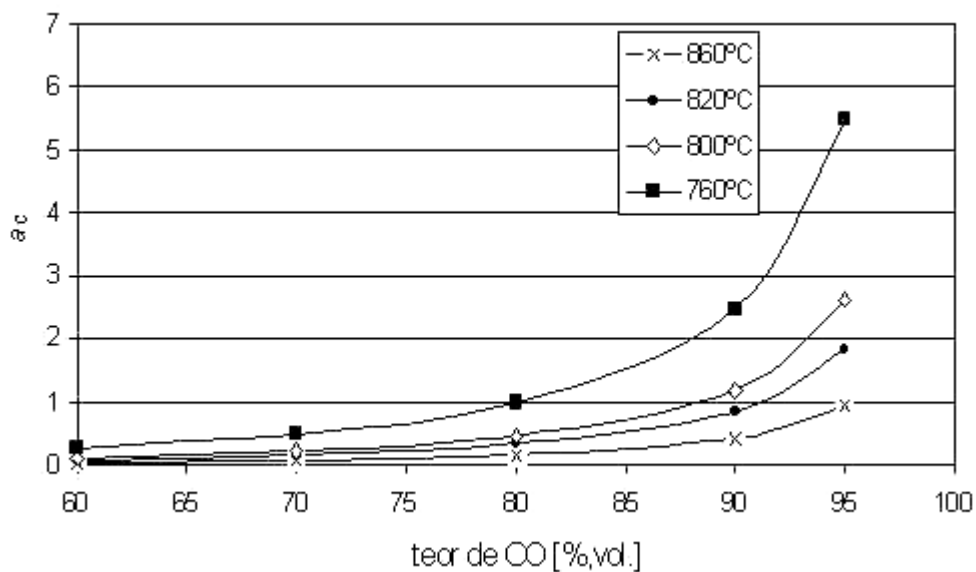


FIGURA 47 – Atividade de C em função do teor de monóxido de carbono nas temperaturas de carbonitreção; calculado por fórmulas propostas (Fonte: Mittemeijer; Slycke, 1996).

### 4.3 Simulação das fases sólidas

#### 4.3.1 A simulação da nitreção gasosa do ferro puro

Pode-se prever o comportamento do sistema Fe-N através de um diagrama que coloca a atividade da fase versus a quantidade do elemento nitrogênio.

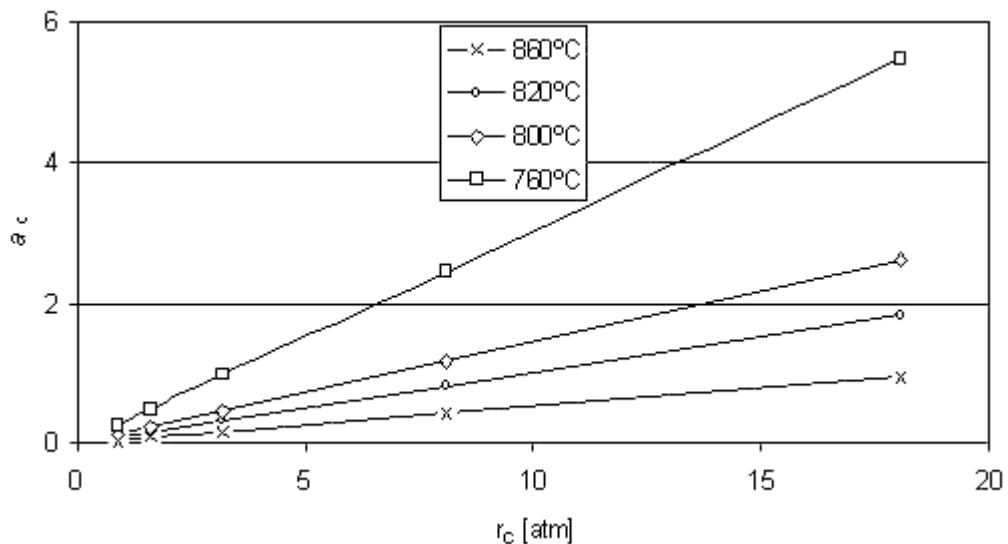


FIGURA 48 –  $a_c$  em função do potencial de carburação nas temperaturas de carbonitretação entre 760-860°C (Fonte: Mittemeijer; Slycke, 1996).

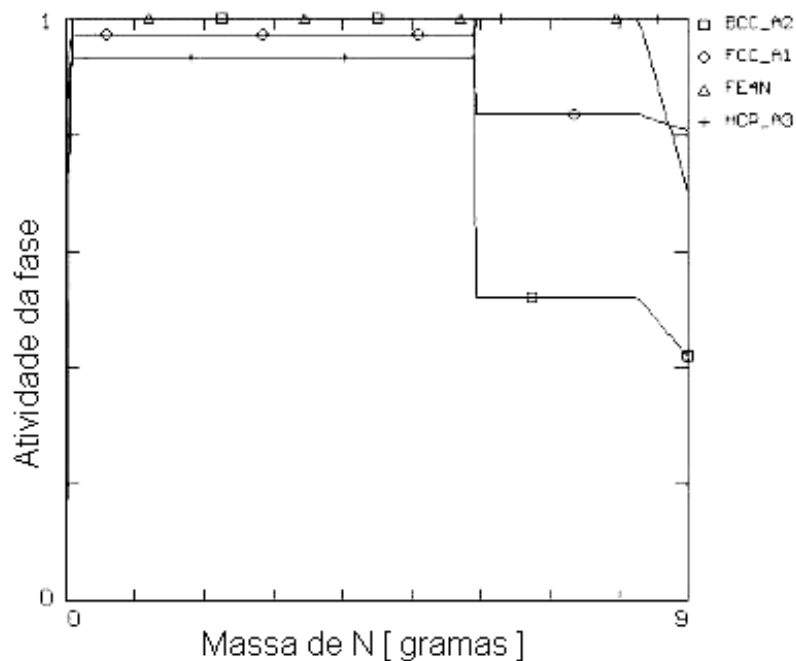


FIGURA 49 – Diagrama atividade da fase versus teor de N em [g] à 550°C, para a nitretação do ferro (massa total de 100g de material), calculado pelo Chemsage.

Este diagrama, na fase inicial do estudo, permite a previsão da seqüência de fases ou a existência de mais de uma fase quando um determinado teor de N é atingido no sistema Fe-N. Isto acontece quando a atividade da fase é igual a 1. Com o auxílio do Chemsage foi construído o diagrama que pode ser visto na Fig. 49. Através dele pode-se observar que a fase ferrita (BCC\_A2) é a única fase presente até teores próximos à 0,1%N. A partir deste ponto a fase  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N) começa a surgir e tem-se então um campo bifásico formado por  $\alpha+\gamma'$ . Em teores próximos à 6% de N

tem-se um intervalo muito pequeno em que a fase  $\gamma'$  aparece sozinha e, logo após, surge o campo bifásico composto pelas fases  $\varepsilon+\gamma'$ . Este campo permanece até teores maiores que 8% de N, a partir do qual a fase  $\varepsilon$  se torna predominante. Este tipo de diagrama permite que se tenha uma idéia geral de quais campos de fases se formam no sistema, quantas fases o compõe e quais são elas. Comparando-se os resultados mostrados neste diagrama com o diagrama Fe-N conhecido (ver Fig. 8) pode-se chegar à conclusão de que os resultados são coerentes. Frisk (1991), em seus estudos, grafica o diagrama de fases do sistema Fe-N, compara-o com dados experimentais, e sugere uma reavaliação das propriedades termodinâmicas do sistema Fe-N.

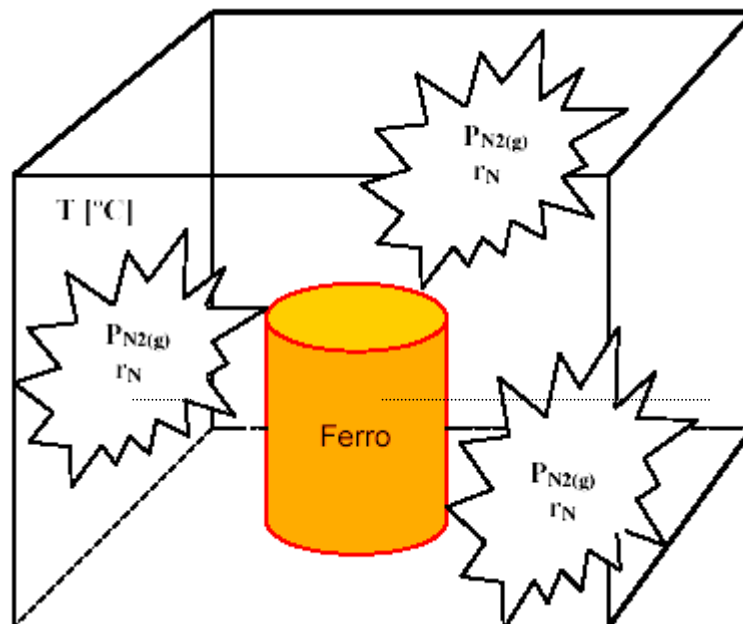


FIGURA 50 – Peça submetida à uma pressão de  $N_{2(g)}$  em uma determinada temperatura.

Para a simulação do processo, parte-se do princípio que uma peça metálica está submetida a uma determinada pressão de  $N_{2(g)}$  ou a um correspondente potencial de nitretação ( $r_N$ ) – conforme a equação 47. A Fig. 50 ilustra o esquema adotado para a simulação.

Conforme os resultados já mostrados na seção 4.1, o nitrogênio sob pressões elevadas é capaz de possibilitar a dissolução de N na superfície ferrosa e portanto, no equilíbrio, atingida a solubilidade máxima em uma fase, precipitar outras. Foi mostrado também que existe uma relação entre a pressão de  $N_{2(g)}$  e a solubilidade

máxima atingida nas fases condensadas quando é atingido o equilíbrio termodinâmico entre as fases gasosa e condensada. Logo, quanto maior a pressão, maior será o percentual em massa ou fração molar de N dissolvido no ferro em equilíbrio com a fase gasosa. Isto pode ser explicado pelo conjunto de equações abaixo.

De acordo com Swalin (1972) o cálculo do efeito da pressão sobre o teor de um soluto  $i$  pode ser iniciado com a seguinte relação:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT \quad (71)$$

onde  $p$  é a pressão aplicada. Sabendo que:

$$d\mu_i = RT d \ln(a_i), \quad (72)$$

em uma temperatura constante, tem-se que:

$$d \ln a_i = \frac{\bar{V}_i dp}{RT}. \quad (73)$$

Como  $a_i$  está relacionada a  $X_i$ , para um gás diatômico, pode-se escrever a equação da seguinte maneira, se a pressão parcial do componente  $i$  é mantida constante.

$$d \ln a_i = d \ln X_{i(sat)} \quad (74)$$

Portanto:

$$d \ln X_{i(sat)} = \frac{\bar{V}_i dp}{RT} \quad (75)$$

Integrando-se a equação 75 de  $p=1$  até  $p$  [atm], obtém-se:

$$\ln \frac{X_{i(sat)}}{X_{i(sat), p=1atm}} = \frac{\bar{V}_i (p-1)}{RT} \quad (76)$$

Se  $p$  é bastante grande o termo  $(p-1) \cong p$ .

Assim, fica demonstrada a dependência da concentração com a pressão do sistema termodinâmico.

O diagrama que demonstra o aparecimento das fases condensadas em equilíbrio com a fase gasosa em determinadas temperaturas é o conhecido diagrama de Lehrer – que pode ser visto em Kooi, Somers e Mittemeijer(1996), Schaaf (2002), e Heck e Santos (2002e), mostrado na Fig.51.

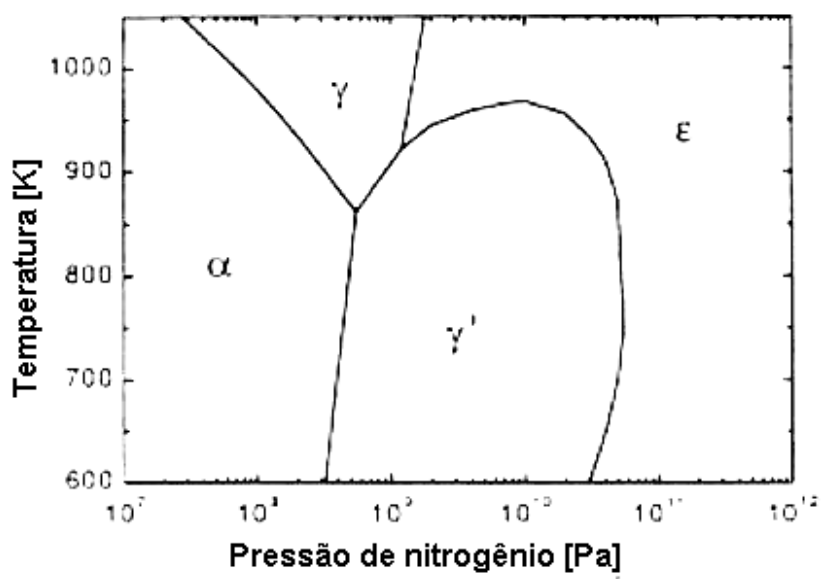


FIGURA 51 – Diagrama de Lehrer (Fonte: Schaaf, 2002)

Com a simulação através do ChemSage foi possível a construção do diagrama de Lehrer nas temperaturas de nitretação. Este diagrama apresentou algumas discrepâncias em relação ao conhecido da literatura. Pode-se, notar na Fig. 52, que alguns autores utilizados situam a fronteira entre as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  um pouco mais à esquerda daquela calculada pelo Chemsage. Isto claramente pode ser interpretado como uma menor pressão de  $N_2$  necessária para a formação majoritária da fase  $\epsilon$ . Já a posição da fronteira entre as fases  $\alpha$  e  $\gamma'$  é traçada diferentemente, pelos autores Kooi, Somers e Mittemeijer (1996). Os resultados da simulação também se diferenciam desses autores quanto à posição da fronteira entre  $\alpha$  e  $\gamma'$ . Uma análise realista, contudo, deve concluir que o raciocínio – sobre o qual a simulação se baseia – está correto, apenas os dados termodinâmicos é que são passíveis de uma correção, para adequá-los aos resultados mais conhecidos do processo.

Diagramas como o de Lehrer são muito importantes cientificamente mas, na prática industrial, suas variáveis são substituídas por outras.

As variáveis mais conhecidas na indústria são o potencial de nitretação,  $r_N$ , – nas empresas mais avançadas tecnologicamente –, ou o grau de dissociação da amônia,  $\omega(\%)$ , – nas empresas que realizam o processo de forma mais ‘artesanal’.



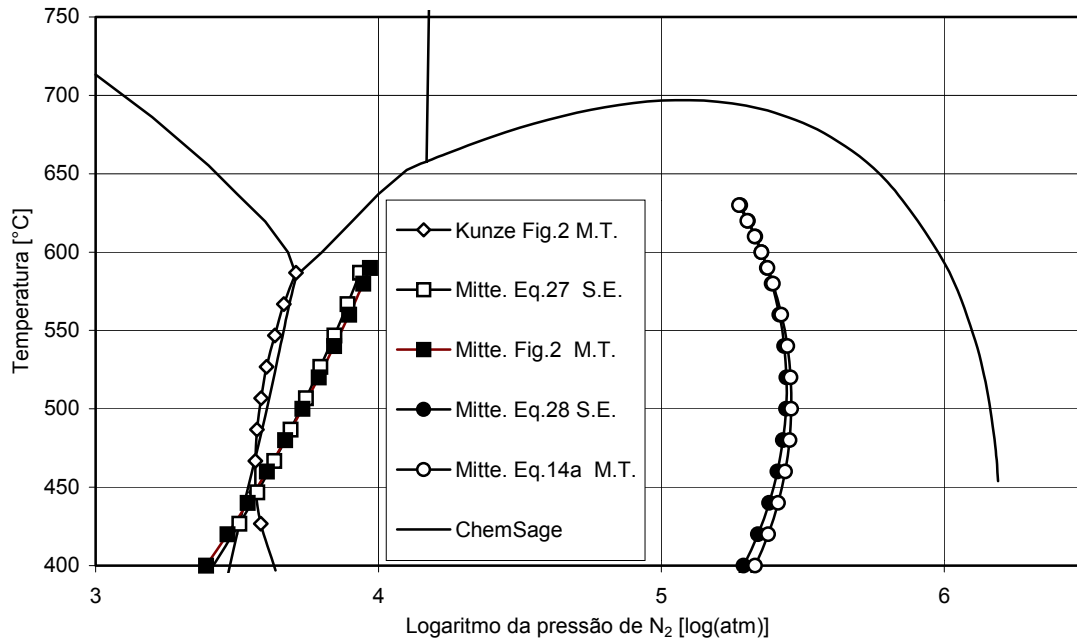


FIGURA 52 - Diagrama de Lehrer, resultados obtidos com o ChemSage; resultados de outros autores para as fronteiras  $\alpha / \gamma'$  e  $\gamma' / \varepsilon$  estão graficados juntamente para comparação; M.T (Fonte: Kooi; Mittemeijer e Somers, 1996) e S.E (Mittemeijer e Slycke, 1996)

Conforme pode-se ver em Liliental e Larson (2000) e Liliental, Tymowski e Tarfa (2001), o ajuste do potencial de nitretação em uma determinada temperatura é a principal variável do processo de nitretação controlado. O diagrama de Lehrer – transformado de forma que tenhamos o valor numérico do potencial de nitretação da atmosfera em vez do valor da  $P_{N_2(g)}$  – é o diagrama utilizado para o controle do processo. Mas afinal, como é o ‘processo de nitretação controlado’? O ‘processo de nitretação controlado’ utiliza um sistema computadorizado completo e automático. Neste método, o potencial  $r_N$  é introduzido no sistema, que este é capaz de mantê-lo constante. Contudo, do início ao fim, o processo requer ajustes.

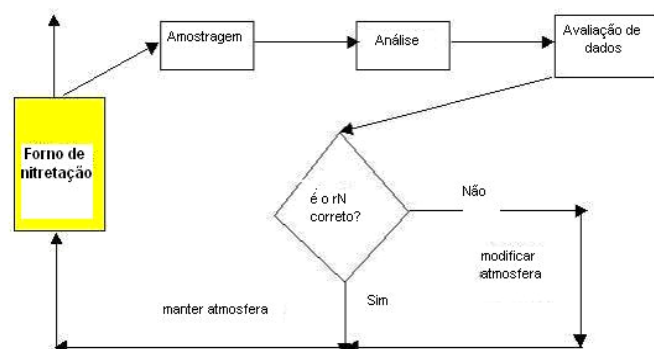


FIGURA 53 - Esquema do processo controlado (Fonte: Liliental; Larson, 2000)

Este método é capaz de produzir ciclos repetidos, conforme parâmetros exigidos. Na Fig. 53 pode-se ver um esquema do sistema de controle.

Como parâmetro  $r_N$  é o parâmetro de controle do processo, o diagrama de Lehrer pode ser modificado para ser visualizado em termos de  $r_N$ , na Fig. 54.

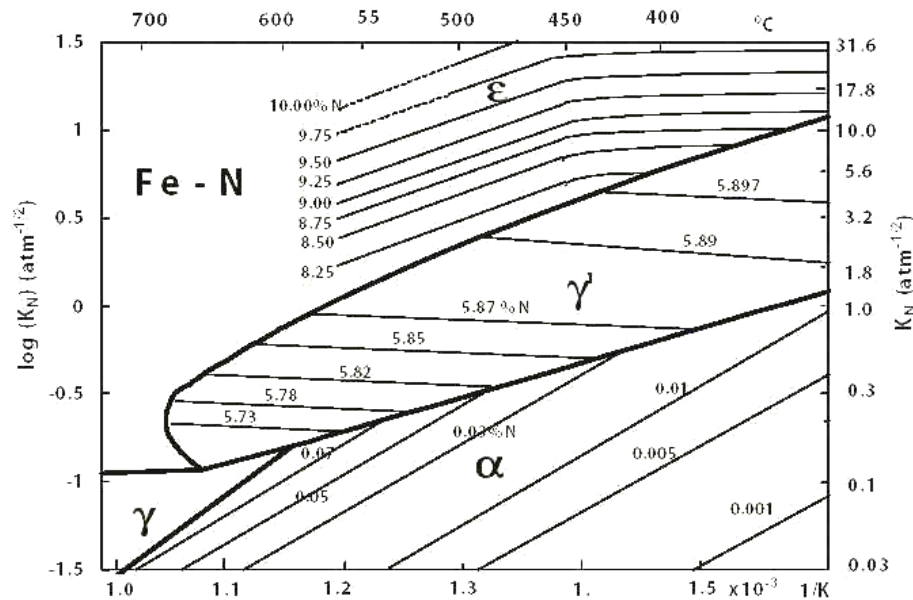


FIGURA 54 – Diagrama de Lehrer, em termos de potencial de nitretação,  $k_N$ , utilizado para o controle do processo de nitretação gasosa ( Fonte: Liliental; Tymowski; Tarfa, 2001)

\* $k_N = r_N$ , símbolo utilizado pelo autor.

Os processos de nitretação controlada estão evoluindo – como é o caso do processo Tenifer Plus ®. Conforme informativo técnico disponível na internet, Brasimet (2001b), a possibilidade de formação de constituintes frágeis na camada nitretada é eliminada, evitando assim a aceleração de mecanismos de formação de trincas térmicas que ocasionam perdas prematuras em ferramentas.

Através da simulação foi calculado o diagrama de Lehrer em termos de potencial de nitretação; este diagrama pode ser visto na Fig. 55.

Foi possível com a simulação reproduzir, também, o diagrama de Lehrer para a nitretação do ferro puro em termos do teor de amônia contido no forno. Este tipo de diagrama pode ser muito útil, para as indústrias menos avançadas tecnologicamente (e que não dispõem de recursos para investimentos no controle da nitretação), por permitir a previsão de fases no equilíbrio quando se tem simplesmente o valor do teor de amônia dentro do forno ou o seu grau de dissociação.

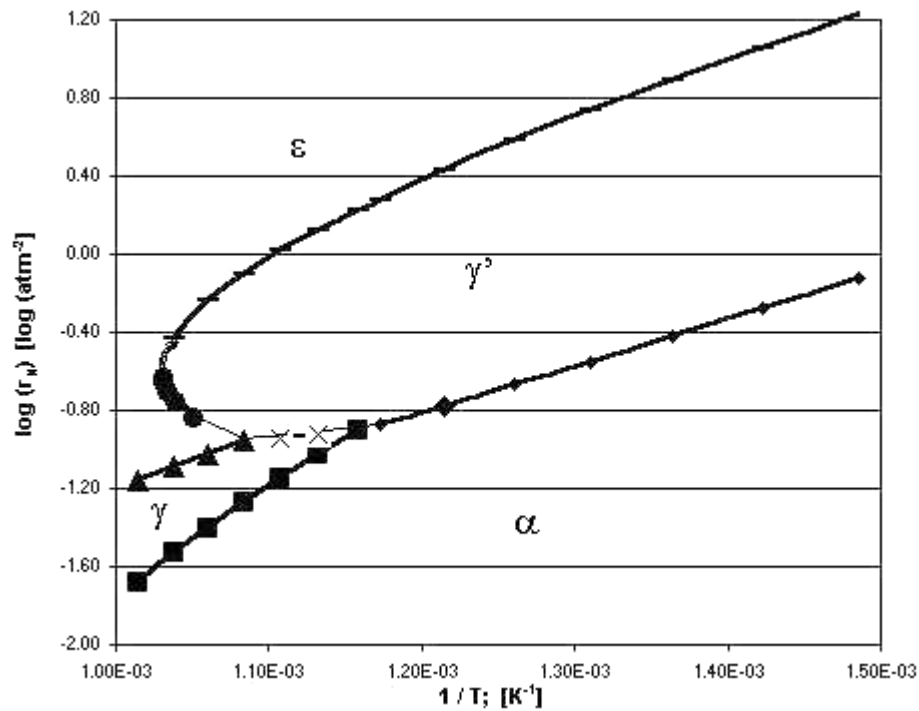


FIGURA 55 - Diagrama de Lehrer obtido pela simulação com o Chemsage.

Esta medida, do teor de amônia, é facilmente realizada - conforme mostrado na seção 2.4.1. O grau de dissociação da amônia,  $\omega$ , em (%), para atmosferas produzidas por misturas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$  ou por  $\text{NH}_3$  pura, pode ser calculado matematicamente pela seguinte fórmula:

$$\omega(\%) = [100 - (\%) \text{NH}_3] \quad (77)$$

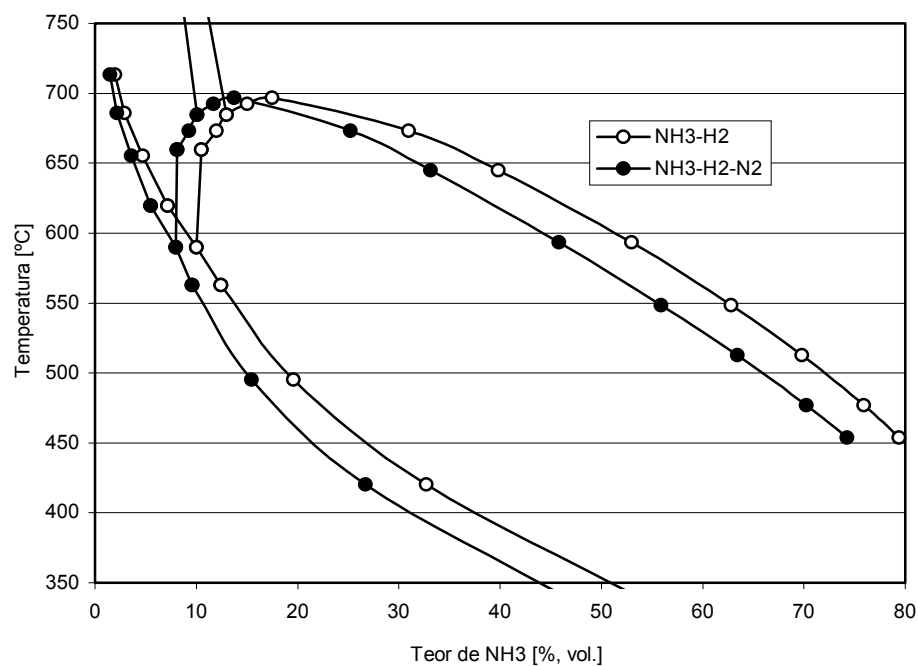


FIGURA 56 – Diagrama de Lehrer em termos de teor de  $\text{NH}_3$  [% vol].

Na Fig. 56 pode-se observar o diagrama de Lehrer em termos do teor de amônia para atmosferas resultantes da mistura de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$  e também para aquelas originadas pela dissociação parcial da amônia pura.

Nota-se claramente, nesta figura, que quanto maior o teor de amônia dentro do forno, ou reciprocamente, menor o grau de dissociação da amônia, mais facilmente ocorre a precipitação da fase  $\epsilon$  maioritariamente.

Outra informação de importância, que pode ser retirada deste resultado, é que em uma mesma temperatura, há necessidade de teores mais altos de amônia na formação das fases do processo para as atmosferas geradas a partir de misturas  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ .

#### 4.3.2 A simulação da nitretação gasosa de uma liga Fe-C

A simulação da nitretação gasosa, levando em consideração a presença de carbono no sistema, é mais um passo em direção à simulação dos processos reais. O estudo estará limitado ao diagrama ternário Fe-C-N para a simulação da nitretação gasosa de uma liga Fe-C qualquer.

A simulação do processo de nitretação gasosa de um 'aço' – assim será chamada, de agora em diante, a liga Fe-C – é diferente da simulação do processo de nitretação para o ferro puro pela presença de C com uma determinada atividade nas fases sólidas já existentes. Na Fig. 57 pode-se observar o sistema utilizado para a simulação.

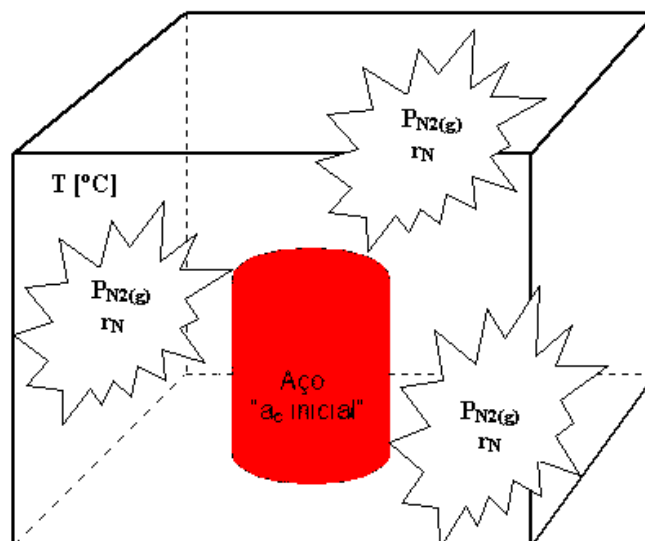


FIGURA 57 – Peça de aço submetida à uma pressão de  $\text{N}_{2(g)}$  em uma determinada temperatura.

Inicialmente, pode-se prever as fases que se formam no sistema pela construção, através da simulação, de diagramas do tipo atividade da fase versus teor de N, para aços com teores iniciais de 0,1%C; 0,45 e 1%C – teores escolhidos por representarem aços amplamente utilizados no ramo industrial. A temperatura escolhida foi a de 570°C. Os diagramas obtidos podem ser vistos nas Figs 58, 59 e 60.

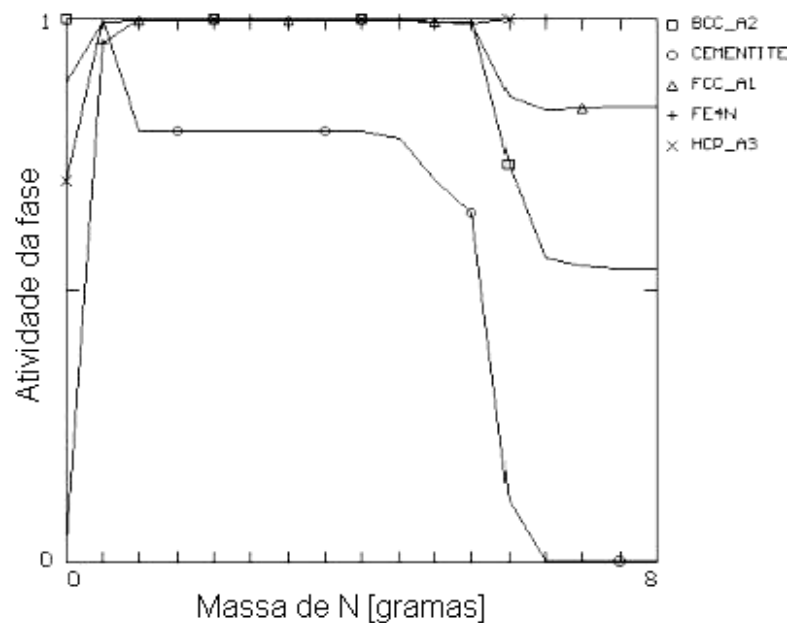


FIGURA 58 – Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a nitretação de um aço com 0.1%C (total de 100g de material), calculado com o Chemsage.

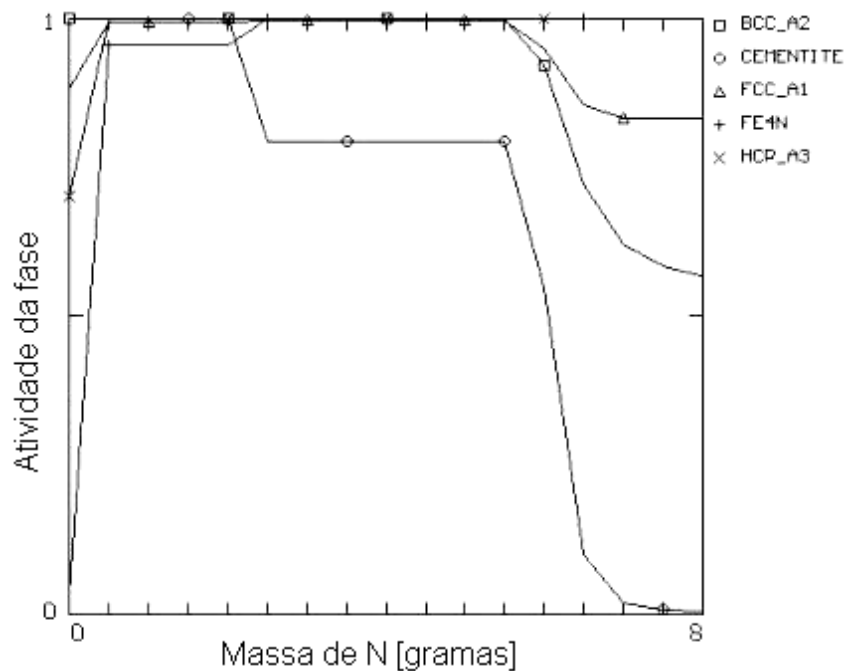


FIGURA 59 – Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a nitretação de um aço com 0.45%C (total de 100g de material), calculado com o Chemsage.

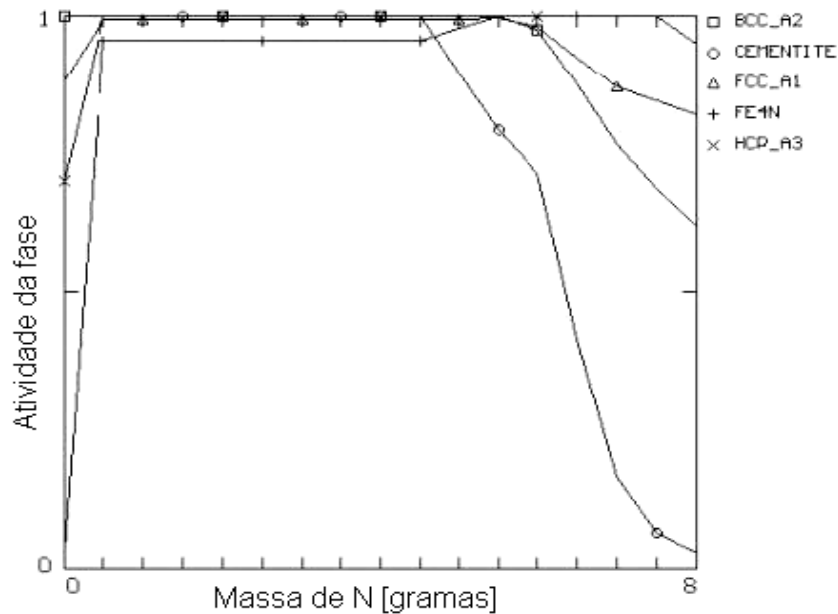


FIGURA 60 – Diagrama atividade da fase versus massa de N, para a nitretação de um aço com 1%C (total de 100g de material), calculado com o Chemsage.

A presença da fase cementita para algumas composições do sistema Fe-C-N já era esperado, pelo fato desta fase ser uma das principais fases pertencentes ao sistema Fe-C.

A primeira mudança observada claramente na nitretação de um aço é a questão do aparecimento da fase  $\varepsilon$  em teores de N muito mais baixos do que na nitretação do Fe. Isto já foi percebido anteriormente por Heck e Santos (2002c). Em Bell (1991) encontra-se o registro de que tanto a cementita quanto a ferrita dissolvem nitrogênio e a cementita transforma-se em  $\varepsilon$  segundo  $ferrita + cementita \rightarrow ferrita + \varepsilon$ . A fase  $\varepsilon$  cresce pelo consumo da ferrita até que a camada de compostos ( $\varepsilon + \gamma'$ ) se forme.

Um segundo fenômeno é a questão que envolve a fase  $\gamma'$ : quanto maior o teor de carbono da liga, maior é o percentual de N necessário para o aparecimento desta fase – conforme pode ser observado nas Figs 62 à 64. A capacidade do carbono de estabilizar a fase  $\varepsilon$ , conforme Bell (1991), poderia explicar este fenômeno.

Os campos bifásicos e trifásicos também são vistos no sistema Fe-C-N conforme Heck e Santos (2002d) e podem ser observados nos diagramas das Figs. 58 à 60. Os diagramas do tipo potencial também são possíveis de serem obtidos via simulação para o sistema Fe-C-N. O diagrama obtido por Kunze (2000), à 600°C, Fig. 61, apresenta as mesmas fases conhecidas no sistema Fe-N, conforme já era

esperado. Ele apresenta os campos monofásicos e as linhas de equilíbrio entre duas ou três fases. Esta característica prevê que um diagrama Fe-C-N isotérmico, nesta temperatura, deverá ter campos monofásicos, bifásicos e trifásicos semelhantes aos da Fig. 10.

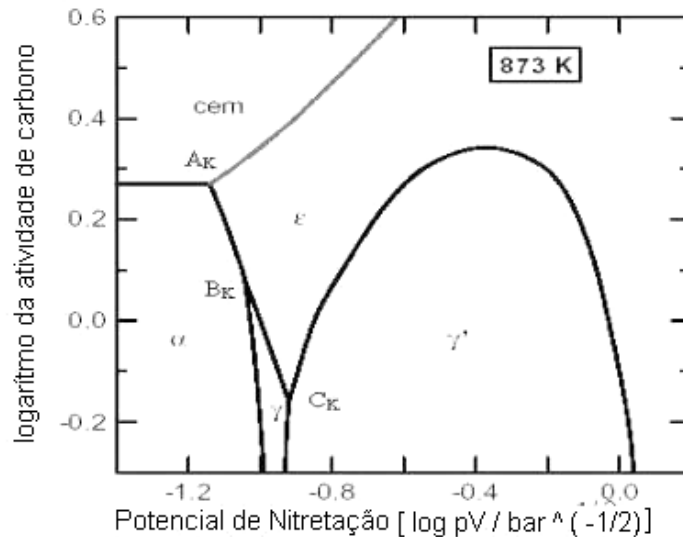


FIGURA 61 - Diagrama  $\log a_C \times \log r_N$  à 600°C, ( $A_K$ ,  $B_K$  e  $C_K$  = pontos inseridos neste trabalho, que definem campos trifásicos obtidos por Kunze (Fonte: Kunze, 2000))

Com o Chemsage buscou-se simular o comportamento da liga submetida à pressão de  $N_2$  à 600°C. O diagrama obtido pode ser visto na Fig. 66. Este diagrama, embora diferente no que diz respeito à limites entre fases, apresenta uma forma similar ao obtido por Kunze (2000). As diferenças situam-se na posição das linhas que definem o equilíbrio entre duas fases (campos bifásicos) e também nos pontos de interseção de três curvas (pontos que definem campos trifásicos). Por exemplo, o ponto  $A_K$  do diagrama da Fig. 65 apresenta como existentes as fases  $\alpha + \epsilon + \text{cementita}$ , enquanto que o ponto  $A_C$  do diagrama da Fig. 62 apresenta o equilíbrio  $\alpha + \gamma + \text{cem}$ . Já nos pontos  $B_K$  e  $B_C$ , as fases presentes são  $\alpha + \gamma + \epsilon$  e  $\gamma + \epsilon + \text{cementita}$ , respectivamente. Os dois diagramas concordam – nos pontos  $C_K$  e  $C_C$  – que as fases presentes são  $\gamma + \gamma' + \epsilon$ .

Construiu-se, também, um diagrama do tipo potencial  $\log a_C \times \log r_N$  para a temperatura de 570°C. Este diagrama pode ser visto na Fig. 63.

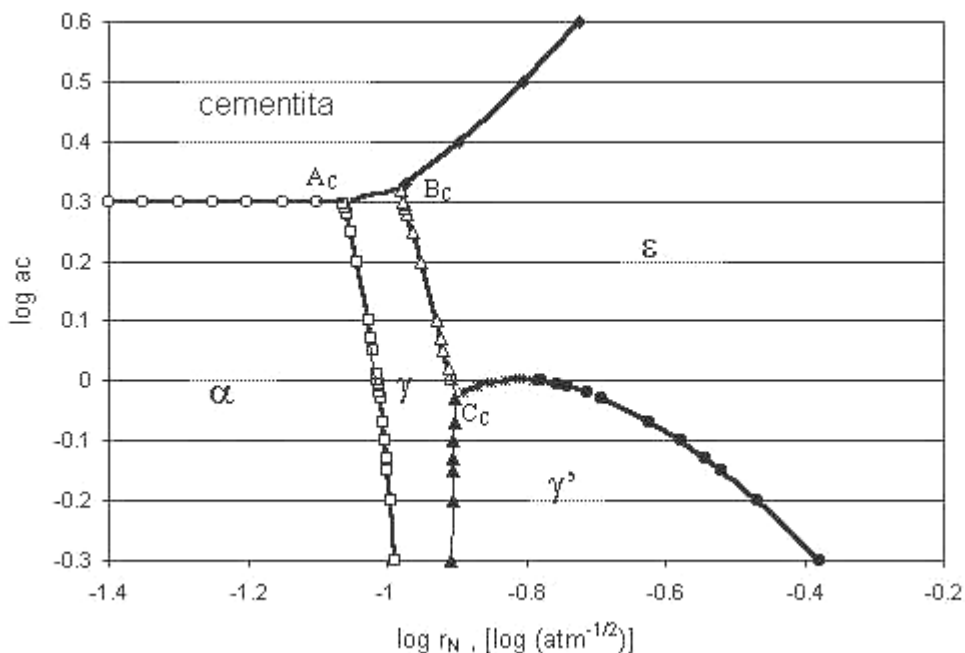


FIGURA 62 - Diagrama  $\log a_c$  x  $\log r_N$  à 600°C calculado pelo Chemsage ( $A_c$ ,  $B_c$  e  $C_c$  = pontos que definem campos trifásicos).

Para a nitretação de aços à 570°C, pode-se observar, que, à medida que o potencial de nitretação aumenta, as fases vão se transformando em outras. Inicialmente, para  $\log(r_{Ns})$  muito baixos, temos o equilíbrio entre as fases  $\alpha$  + cementita (conforme explicado anteriormente para os diagrama potencial versus potencial, supõe-se a presença de um campo bifásico nestas condições).

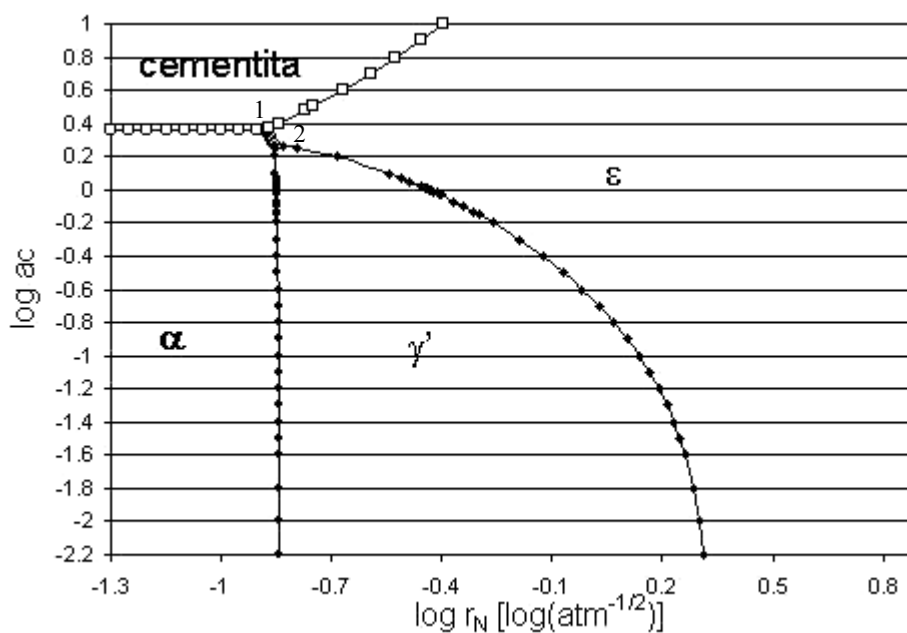


FIGURA 63 – Diagrama  $\log a_c$  x  $\log r_N$  para a temperatura de 570°C.



Quando o  $\log(r_N)$  chega ao ponto 1 ( $\cong -0,87$ ), ocorre o equilíbrio entre três fases, ou seja, existe um campo trifásico formado pelas fases  $\alpha$  + cementita +  $\varepsilon$ . Aumentando-se o potencial de nitretação, ocorre o equilíbrio entre as fases  $\alpha$  +  $\varepsilon$  até o ponto 2 ( $\cong 0,85$ ) onde o equilíbrio é dado pelas fases  $\alpha$  +  $\varepsilon$  +  $\gamma'$ . Elevando-se mais este valor, chega-se ao equilíbrio entre as fases  $\varepsilon$  +  $\gamma'$ . Olhando-se este diagrama, chega-se a imaginar que nos aços não ocorre o campo monofásico  $\varepsilon$ , mas este é um diagrama de equilíbrio para um aço sem um teor de C fixo. Quando se fixa um teor de C, nota-se que, a partir de um valor de  $r_N$  e de  $a_c$ , o aço torna-se monofásico, constituído somente pela fase  $\varepsilon$ , conforme pode ser visto na Fig. 64.

Os valores de  $a_c$  e  $r_N$  onde o aço torna-se monofásico (fase  $\varepsilon$ ) vão depender do seu teor inicial de carbono. Estes diagramas também podem ser apresentados trocando-se  $r_N$  pelo teor de amônia. Na Fig. 65, pode-se observar o diagrama  $\log a_c$  em função do teor de  $NH_3$  à 570° C.

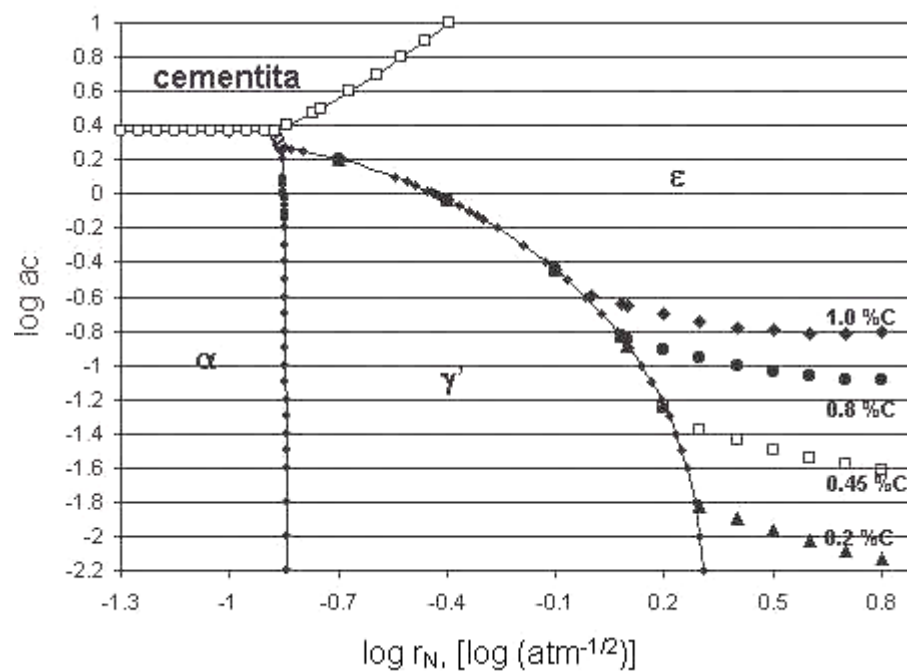


FIGURA 64 – Diagrama  $\log a_c$  x  $\log r_N$  para aços com teores de C de 0,2; 0,45; 0,8 e 1,0%.

Nas temperaturas de nitretação, um aço SAE 1045 exposto a uma atmosfera nitretante, tem, na sua superfície, camadas bifásicas e trifásicas em equilíbrio com a atmosfera. Essa é uma característica prevista da nitretação gasosa dos aços. As linhas neste diagrama indicam os equilíbrios entre três fases.

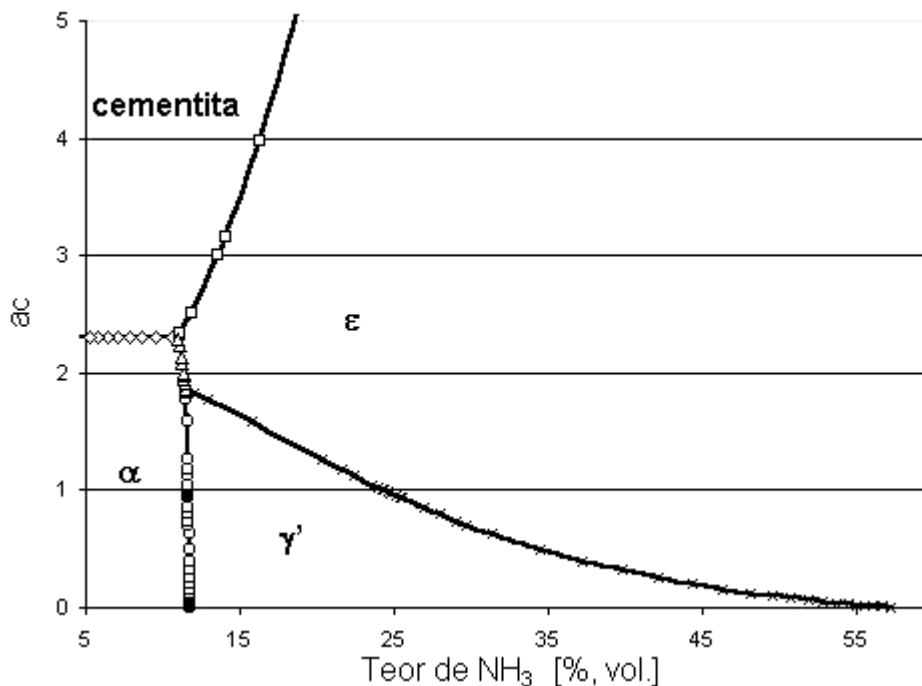


FIGURA 65 - Diagrama  $\log a_c$  em função do teor de  $\text{NH}_3$  à  $570^\circ\text{C}$ .

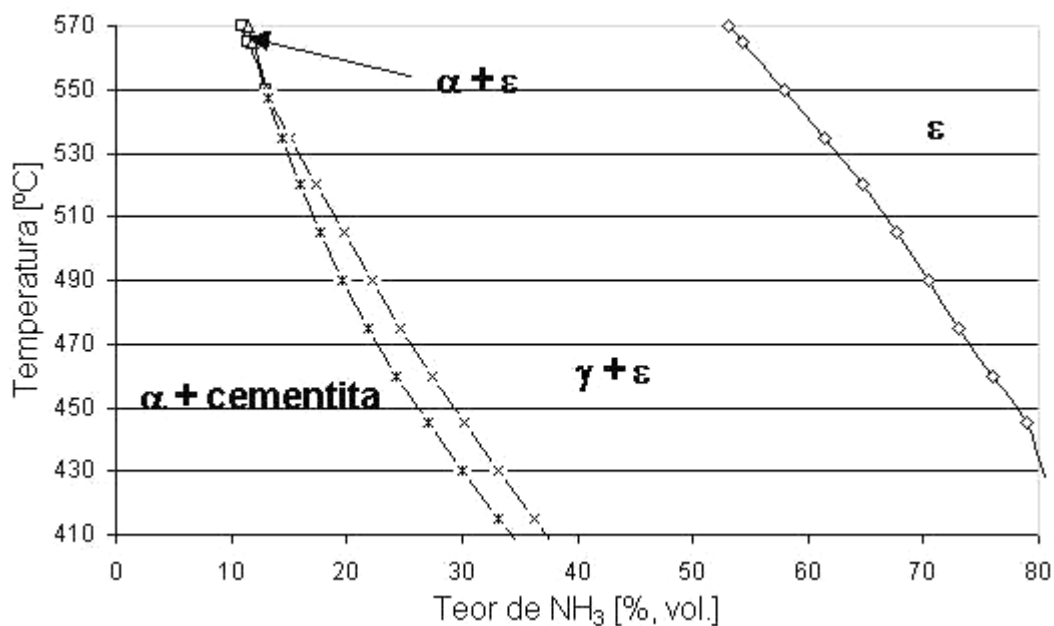


FIGURA 66 – Diagrama de fases para a nitretação de um aço SAE 1045 em várias temperaturas.

Fazendo-se um corte neste diagrama à  $570^\circ\text{C}$  e plotando-se  $\log a_c$  em função do teor de  $\text{NH}_3$ , obtém-se exatamente a seqüência já apresentada de formação de fases. O valor do teor de amônia no qual a fase  $\epsilon$  aparece depende do teor de carbono do aço.

O diagrama na temperatura de  $570^\circ\text{C}$  mostra que a presença da fase  $\gamma'$  – denominada por Mittemeijer e Slycke (1996) de ‘austenita do nitrogênio’ – não é

termodinamicamente possível nas temperaturas de 570°C. Esta fase só aparece em temperaturas maiores, em torno dos 580°C – para o caso dos aços (conforme pode-se ver no diagrama da Fig. 51). A partir destas temperaturas, a fase  $\gamma$  aparece no sistema Fe-C-N – por exemplo, no diagrama  $\log a_c \times \log r_N$  para a temperatura de 790°C. Este diagrama pode ser utilizado para o estudo da nitretação austenítica dos aços ou no estudo da carbonitretação do ferro ou aço conforme será visto mais adiante, na simulação da carbonitretação.

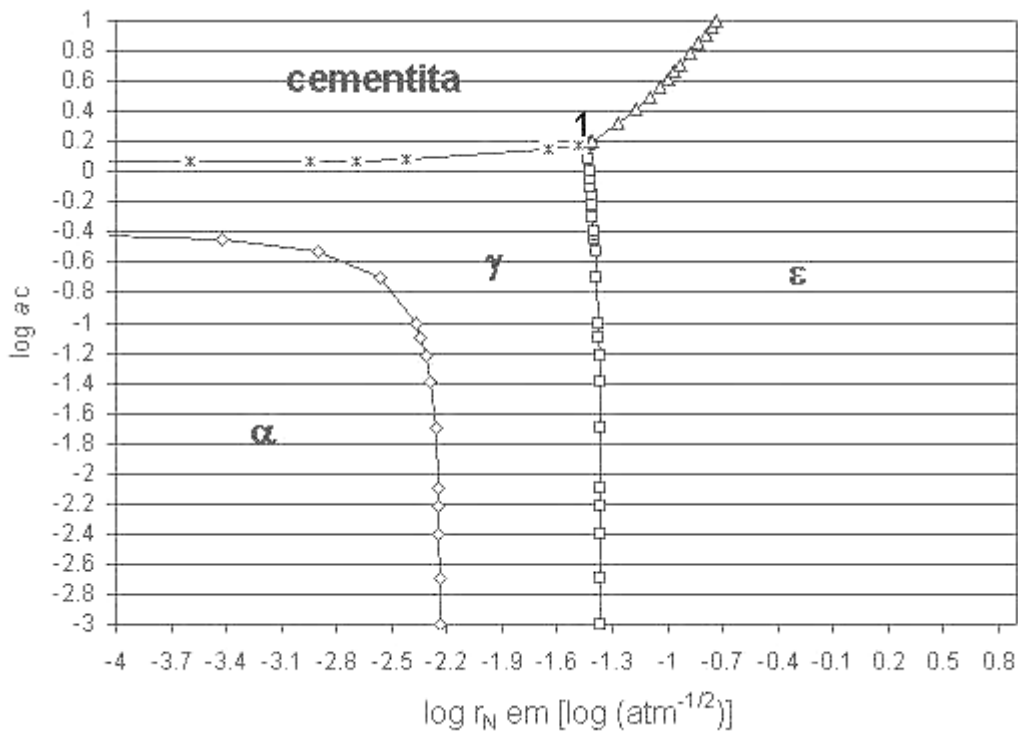


FIGURA 67 – Diagrama  $\log a_c \times \log r_N$  para a temperatura de 790°C.

Olhando atentamente para este diagrama, nota-se a existência de apenas um campo trifásico, representado pelos potenciais de C e N (ponto 1). Espera-se, portanto, que no diagrama ternário Fe-C-N, na temperatura de 790°C, ocorra a presença de um campo trifásico composto das fases cementita -  $\gamma$  -  $\epsilon$  em equilíbrio no sistema. Este diagrama ternário será apresentado na seção correspondente à simulação da carbonitretação e nitretação austenítica.

#### 4.4 Estudo das fases e dos constituintes do sistema Fe-C-N

Agora que já foi visto o comportamento de uma liga Fe-C durante a nitretação e as fases possíveis de ocorrerem durante o processo, em termos de diagramas de potencial ou em função do grau de dissociação da amônia, cabe um estudo mais

detalhado da evolução das fases e dos constituintes de cada fase durante o decorrer do processo.

#### 4.4.1 A formação e evolução das fases

Um estudo das fases do sistema Fe-C-N e dos elementos que a constituem é bastante útil no entendimento dos tratamentos termoquímicos que envolvem estes elementos.

A simulação com o Chemsage permite o estudo da evolução da formação das fases e dos elementos dissolvidos nestas fases no ferro ou aço durante o processo de nitretação.

Foi feito – como exemplo – um estudo em uma liga Fe-C com 0,45% de C submetido ao processo de nitretação à temperatura de 570°C. Durante a nitretação, o substrato é submetido à determinadas pressões de N<sub>2</sub> provocadas por atmosferas de amônia pura, parcialmente dissociada, ou misturas de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>. O diagrama que mostra a evolução das fases durante o processo pode ser observado na Fig. 68.

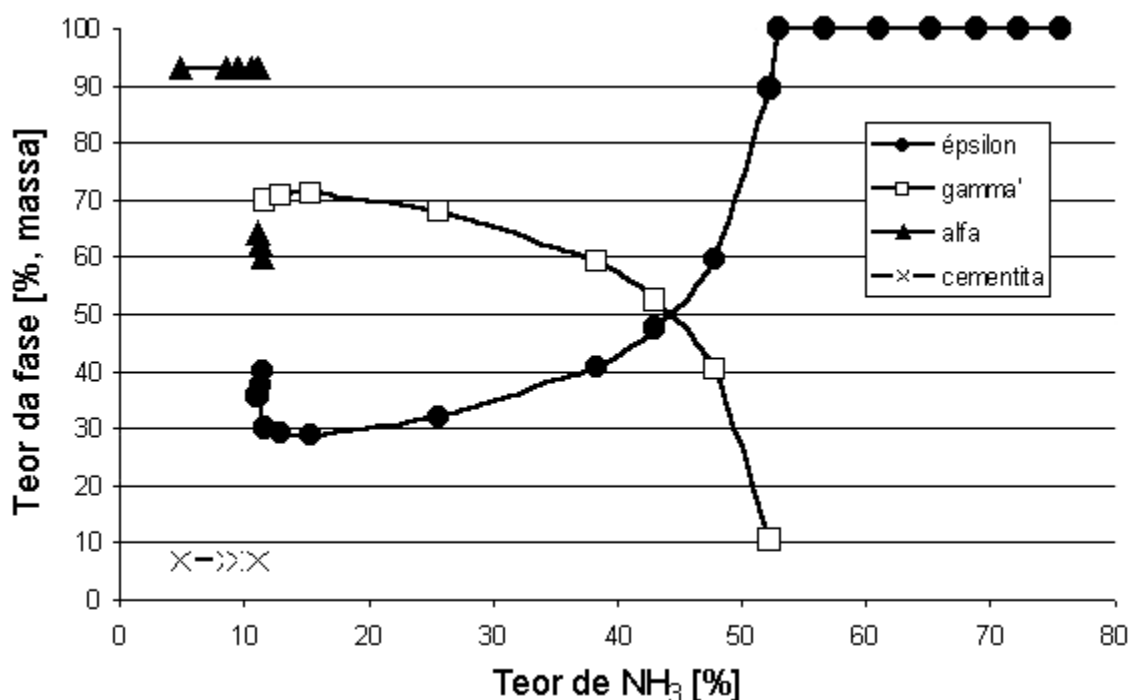


FIGURA 68 – Evolução da formação das fases durante o processo de nitretação de um aço com 0,45% de C na temperatura de 570°C.

De acordo com esta figura, o aço exposto a uma atmosfera inicialmente com teores de amônia baixos é composto pelas fases  $\alpha$  + cementita. À medida que o teor de NH<sub>3</sub> aumenta, novas fases se formam em equilíbrio com a fase gasosa. Nota-se

que o desaparecimento da fase cementita é compensado pelo aparecimento da fase  $\varepsilon$ . O teor desta fase, neste momento, é menor que o teor da fase  $\alpha$  para teores de  $\text{NH}_3$  em torno dos 11%. Em torno destes teores surge a fase  $\gamma'$ . A fase  $\alpha$  desaparece. As proporções entre as fases  $\varepsilon$  e  $\gamma'$  fica em torno dos 30 e 70%, em massa, respectivamente. Com o aumento do teor de  $\text{NH}_3$ , a quantidade da fase  $\varepsilon$  vai aumentando no sistema enquanto que a quantidade da fase  $\gamma'$  vai caindo até o teor de  $\text{NH}_3$  de aproximadamente 53%, onde desaparece e fica somente a fase  $\varepsilon$  presente no sistema.

#### 4.4.2 O carbono e a sua distribuição nas fases

Sabe-se que o carbono é estabilizador da fase  $\varepsilon$  – conforme Bell (1991) – e que esta fase ocorre em teores de N muito menores do que aqueles exigidos para o sistema Fe-N, Heck e Santos (2002d).

Durante o processo, à medida que a pressão de  $\text{N}_2$  (ou o teor de  $\text{NH}_3$  ou o potencial de nitretação) aumenta, a  $a_c$  do aço vai caindo. Foi possível, com o uso do Chemsage, observar esta queda para o aço com 0,45%C. A Fig. 69 mostra este comportamento durante o processo.

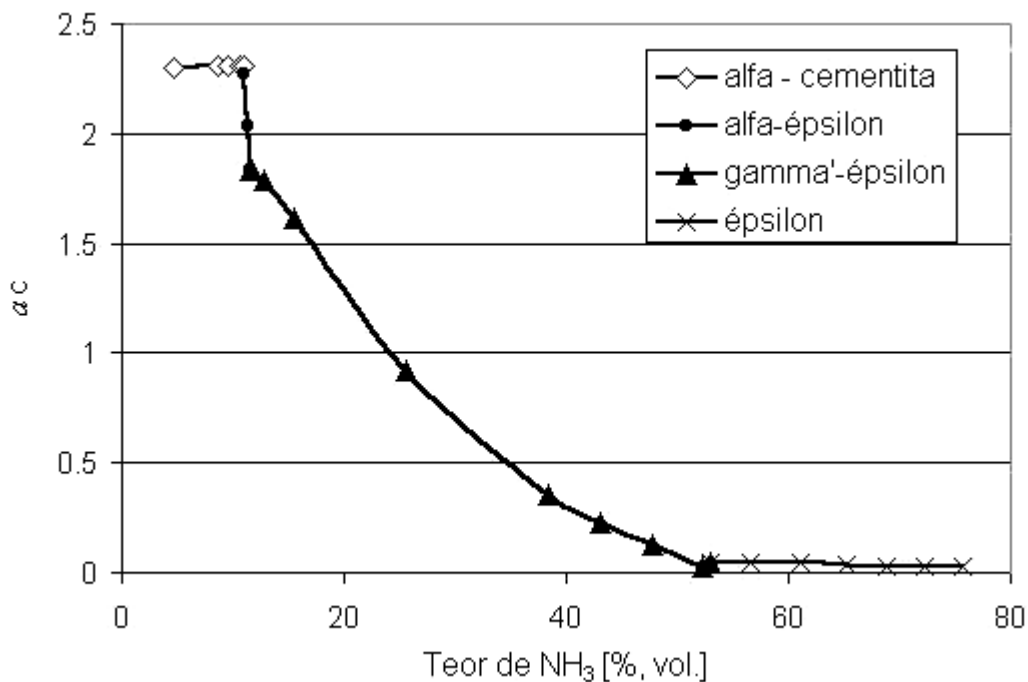


FIGURA 69 –Atividade do C em relação à grafita em um aço com 0.45%C em função do teor de  $\text{NH}_3$ , durante nitretação à 570°C. “referência:  $a_c = 1$  para a grafita”

Uma certa queda já era esperada, pois, com o aumento do teor de  $\text{NH}_3$ , ocorre o aumento do teor de N dissolvido no aço e a conseqüente diluição de C; contudo, a ordem de grandeza deste decréscimo superou esta análise.

De acordo com esta figura, o ponto em que a fase  $\epsilon$  aparece pela primeira vez como única no sistema corresponde à aproximadamente 53% de  $\text{NH}_3$  e  $a_c$  igual a 0,04785. Observando a Fig. 69, nota-se que o ponto de início em que a fase  $\epsilon$  aparece sozinha é coerente com o apresentado no diagrama  $\log a_c \times \log r_N$  para um aço com 0,45% de C – o que garante a homogeneidade dos resultados.

A distribuição da massa total de carbono no sistema, nas fases existentes, durante o processo, pode ser verificada utilizando o Chemsage. Na Fig. 70 pode-se observar como o carbono está distribuído nas fases do sistema Fe-C-N.

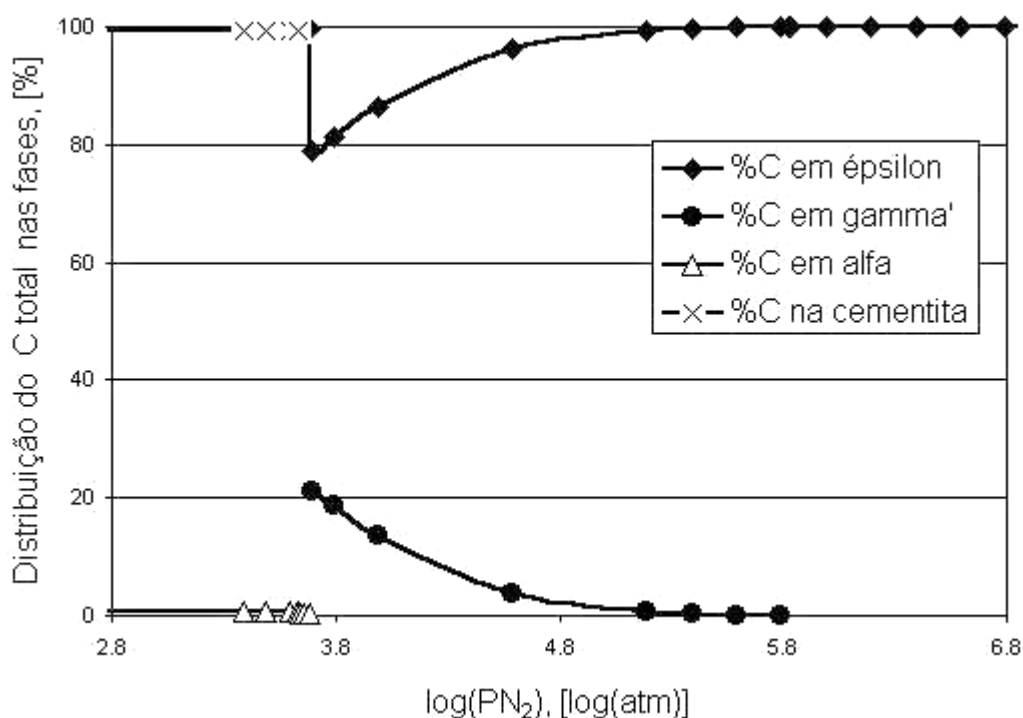


FIGURA 70 – Distribuição do C nas fases durante nitretação à 570°C.

O aço praticamente tem todo o seu carbono dissolvido na cementita – pois a ferrita dissolve teores baixíssimos de C – até que novas fases apareçam durante o processo. Com o aumento da  $PN_2$ , o campo  $\alpha + \epsilon$  surge em um intervalo curtíssimo de pressões de  $N_2$ . Conforme a Fig. 70, este campo tem praticamente todo o carbono dissolvido na fase  $\epsilon$  – embora esta fase esteja em menor proporção em massa que  $\alpha$  – conforme já visto na Fig. 68. Quando do surgimento da campo  $\gamma' + \epsilon$ , o carbono – que estava dissolvido praticamente 100% em  $\epsilon$  – divide-se em aproximadamente 80% dissolvido nesta fase e 20% na fase  $\gamma'$ . Nota-se que a fase  $\gamma'$

não dissolve muito carbono, pois, no momento em que ela aparece, perfaz em torno de 70% da massa do campo (ver Fig. 68). Com a elevação da pressão de  $N_2$ , sua massa vai caindo até desaparecer; o carbono dissolve-se, assim, em  $\epsilon$  – que é a única fase presente nestas condições no sistema Fe-C-N. Devido ao fato do carbono dissolver-se em grandes quantidades em  $\epsilon$ , diz-se que ele é o estabilizador desta fase.

#### 4.4.3 A evolução e distribuição do nitrogênio

A amônia parcialmente dissociada é o gás utilizado industrialmente como fonte de nitrogênio para o processo. Neste trabalho, a amônia se comporta como uma fonte geradora do potencial químico de nitrogênio ( $\mu_N$ ) necessário ao processo. Uma relação entre o logaritmo da  $PN_2$  e o teor de amônia é bastante útil no entendimento do processo quando se tem o equilíbrio de fases do sistema Fe-C-N. Na Fig. 71 pode-se ver esta relação, bem como as fases que se formam durante a nitretação de um aço SAE 1045, na temperatura de 570°C quando se tem estabelecido um determinado teor de amônia no forno.

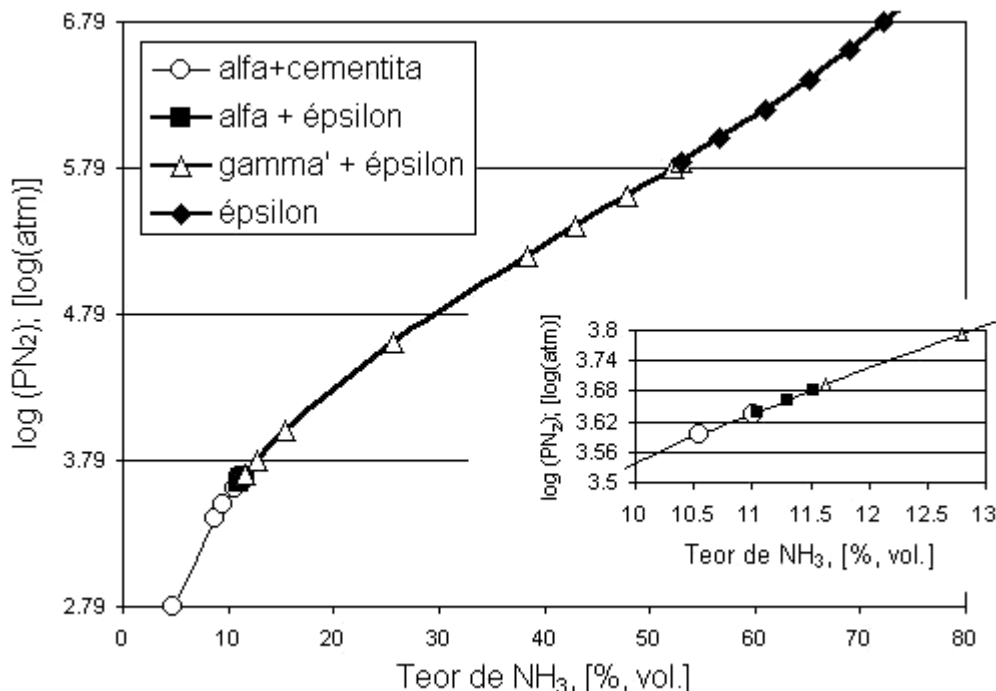


FIGURA 71 - Relação entre o  $\log PN_2$  e o teor de  $NH_3$  e as fases que se estabelecem no equilíbrio durante nitretação de um aço SAE 1045 à 570°C.

Fica comprovado, com estes resultados mostrados na Fig.71, que, industrialmente, quando o operador aumenta o teor de amônia dentro do forno, ele

está aumentando a  $PN_2$  do sistema. As fases em equilíbrio que se formam durante o processo também são mostradas na Fig. 71. Vale a pena enfatizar que o campo  $\alpha + \varepsilon$  pode ser melhor observado no quadro inserido na mesma figura. Pode-se obter desta figura um valor para  $\log PN_2$  diretamente do teor de  $NH_3$  do forno e vice-versa, à temperatura de  $570^\circ C$ .

Sabendo-se – conforme exemplificado nas equações apresentadas na seção 3.4.1 – que um incremento na pressão de  $N_2$  causado por um aumento do teor de  $NH_3$  no forno aumenta o teor de N dissolvido nas fases presentes, pôde-se simular este aumento de  $PN_2$  e verificar os valores de acréscimo de massa de N durante a nitretação de um aço SAE 1045. Estes resultados estão apresentados na Tabela XII.

TABELA XII – Acréscimo de massa de N durante nitretação de um aço SAE 1045 com uma massa total inicial de 1000 g, calculado pelo Chemsage.

Teor de $NH_3$ , [%, vol.]	$\log PN_2$ [log (atm)]	Massa de N adicionado ao sistema [g]
4.76	2.79	0.28
8.67	3.39	0.55
9.57	3.49	0.62
10.56	3.59	0.69
11.01	3.64	0.73
11.05	3.64	21.94
11.30	3.66	23.07
11.52	3.68	24.23
11.63	3.69	61.33
12.80	3.79	62.25
15.43	3.99	63.76
25.64	4.59	67.35
38.32	5.19	71.47
42.99	5.39	73.71
47.82	5.59	77.40
52.20	5.79	85.80
52.95	5.83	88.59
53.02	5.83	88.63
56.66	5.99	90.96
61.08	6.19	93.68
65.22	6.39	96.28
68.91	6.59	98.73
72.27	6.79	101.04
75.77	6.99	103.21

\* Valores arredondados na 2ª casa decimal

Nota-se, na Tabela XII, que – desprezados os fatores cinéticos – a termodinâmica nos mostra o quanto é significativo o aumento da massa de N



durante o processo de nitretação de um aço SAE 1045 – aumento que causa uma queda nos teores de C e de Fe. Este efeito pode ser observado na Fig. 72. Através dela, pode-se correlacionar também as zonas de formação das fases e os teores totais de C, N e Fe nestas zonas. Na prática, utilizando estes resultados, pode-se controlar – por meio do teor de amônia dentro do forno – as fases desejadas na superfície do aço e também os teores totais dos elementos Fe, C e N nas zonas. Por exemplo: mantendo-se os valores de  $\log(PN_2)$ , que podem ser transformados em teores de  $NH_3$  (na atmosfera do forno) – como no caso da relação mostrada na Fig. 71 –, à esquerda da linha tracejada 1, garante-se, no equilíbrio, a existência do campo  $\alpha+cem$ . Se o valor for mantido entre as linhas pontilhadas 1 e 2, tem-se o campo formado pelas fases  $\alpha + \epsilon$ . Valores entre as linhas pontilhadas 2 e 3 são formadores do campo bifásico  $\gamma' + \epsilon$ . Valores de  $\log PN_2$  à direita da linha pontilhada 3 são formadores da fase  $\epsilon$ .

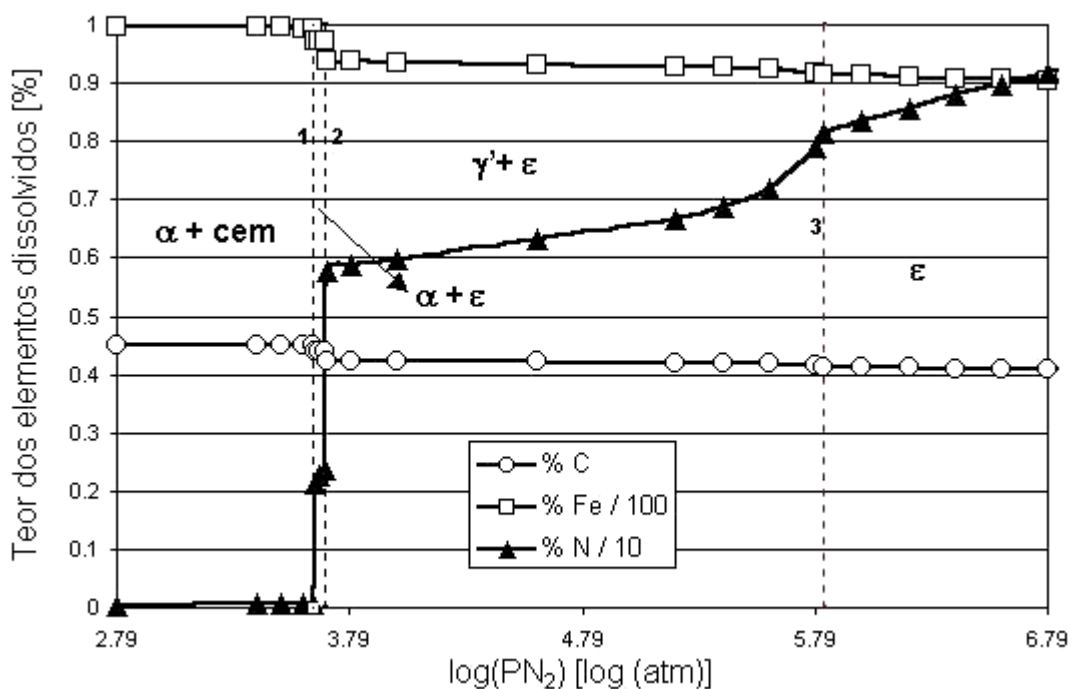


FIGURA 72 - Efeito da nitretação sobre os teores dos elementos Fe, C e N, em uma liga Fe-C com 0,45% C na temperatura de 570°C.

A distribuição do nitrogênio durante a formação das fases foi simulada com o uso do Chemsage. Os resultados podem ser vistos na Fig. 73. Através desta figura pode-se notar que o nitrogênio no campo bifásico  $\alpha+cem$  está dissolvido quase na totalidade na fase  $\alpha$ . À medida que o processo avança e o potencial de nitrogênio do sistema aumenta, causado pelo aumento da  $PN_2$ , a fase cementita desaparece

dando lugar ao surgimento da fase  $\epsilon$ . Este campo bifásico tem praticamente todo o nitrogênio dissolvido (cerca de 98%) na fase  $\epsilon$ , embora esta fase tenha bem menos massa neste campo – conforme pode-se ver na Fig. 68. Com o andamento do processo, a fase  $\alpha$  desaparece dando lugar a fase  $\gamma'$  de maior massa, sendo que esta fase, no seu aparecimento, dissolve aproximadamente 70% do N total da zona bifásica. Com o aumento da  $PN_2$ , os teores de N dissolvido e a massa desta fase vão caindo enquanto que na fase  $\epsilon$  tanto o teor de N dissolvido quanto a massa da fase vão aumentando, até o desaparecimento da fase  $\gamma'$ .

Ressalta-se que, na nitretação de aços – ao contrário do sistema Fe-N, em que o ferro é na, maior parte do tempo, monofásico –, somente a partir deste ponto torna-se possível a existência de um campo monofásico.

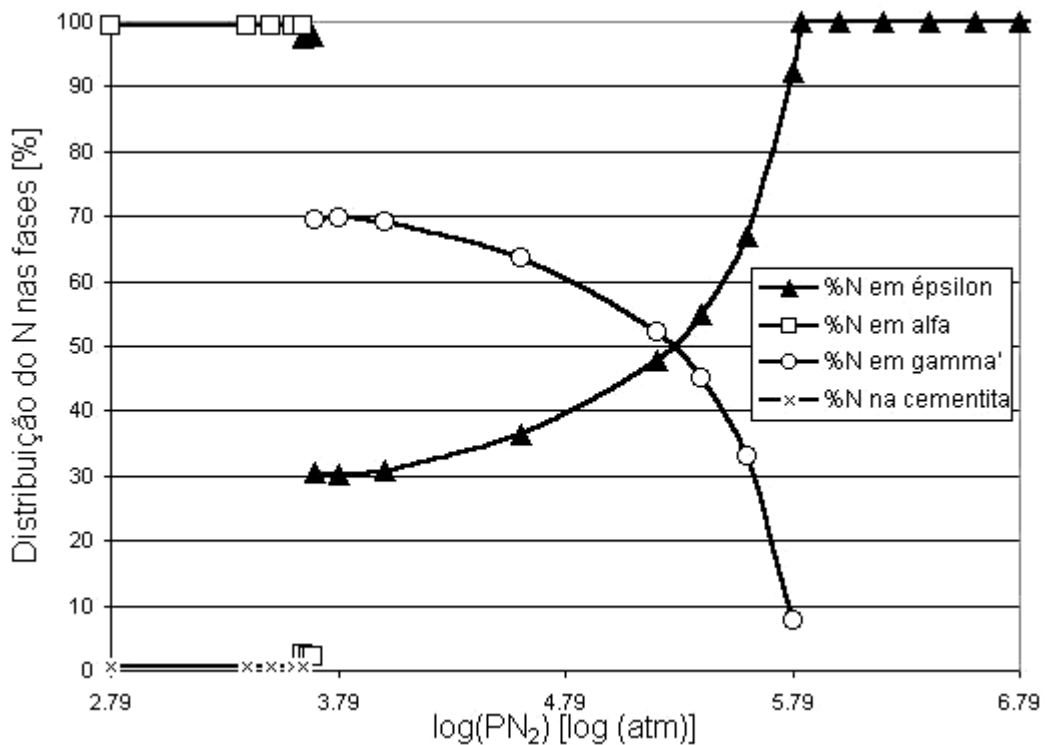


FIGURA 73 – Distribuição do N nas fases durante a nitretação de uma liga Fe-C com 0,45%C na temperatura de 570°C.

#### 4.5 Estudo da formação de alguns nitretos e a determinação da solubilidade dos elementos de liga

##### 4.5.1 Formação dos Nitretos

Um outro estudo pode ser feito, com o auxílio do Chemsage, comparando-se as pressões de  $N_2$  necessárias para a formação dos nitretos de Ferro e alguns

nitretos como  $\text{AlN}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ ,  $\text{Mn}_4\text{N}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os resultados deste estudo podem ser vistos na Fig. 74. Nota-se, entre todos eles, que o nitreto mais estável é o  $\text{AlN}$  – pois exige a menor pressão de  $\text{N}_2$  em equilíbrio no sistema. Os outros nitretos estudados, com exceção dos nitretos de ferro e do  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ , necessitam, para a sua precipitação, pressões de  $\text{N}_2$  relativamente baixas e menores que a atmosférica. Já os nitretos de ferro necessitam de pressões de  $\text{N}_2$  extremamente elevadas para a sua formação, o que lhes dá este caráter termodinâmico de instabilidade. Ou seja, partindo-se de atmosferas de baixa pressão de  $\text{N}_2$  ( $<10^{-28}$  atm) até pressões elevadas maiores que  $10^5$  atm temos a seguinte seqüência de formação dos nitretos estudados:

1°  $\text{AlN}$ , 2°  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 3°  $\text{Mn}_4\text{N}$ , 4°  $\text{Cr}_2\text{N}$ , 5°  $\text{CrN}$ , 6°  $\text{Mo}_2\text{N}$ , 7°  $\text{Fe}_4\text{N}$ , 8°  $\text{Fe}_2\text{N}$ , 9°  $\text{Mn}_5\text{N}_2$

Nota-se que o  $\text{Mn}_5\text{N}_2$  é o nitreto menos estável entre todos, seguido de perto pelos nitretos de ferro. Todos os outros nitretos são estáveis em pressões menores que a atmosférica.

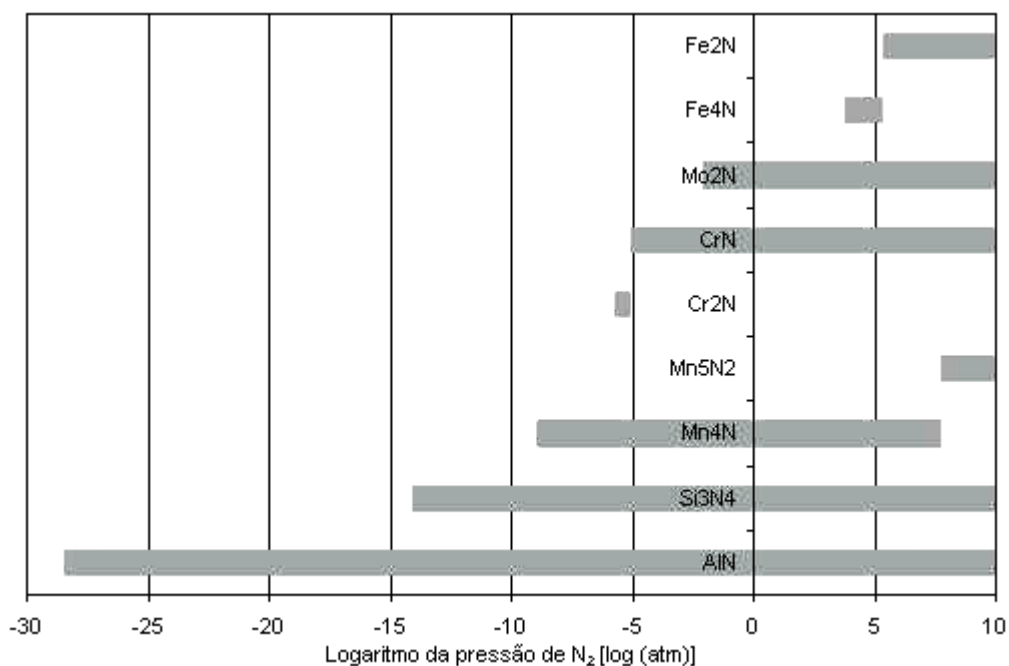


FIGURA 74 – Formação dos nitretos em função do  $\log \text{PN}_2$ , componentes puros, calculado com o Chemsage.

#### 4.5.2 - Determinação da curva de solubilidade

A determinação da curva de solubilidade para alguns nitretos formados durante a nitretação de aços é importante devido ao fato que ela permite a previsão da precipitação ou formação destes nitretos sob determinada temperatura, pelo conhecimento das concentrações destes elementos (N + elemento de liga). Como exemplo, a reação:



sendo  $c_a$ ,  $c_b$  e  $c_c$  os coeficientes estequiométricos da reação. A constante de equilíbrio desta reação pode ser determinada pela seguinte equação:

$$K = \frac{[a_C]^{c_c}}{[a_A]^{c_a} \cdot [a_B]^{c_b}} \quad (79)$$

Para substâncias puras, a atividade pode ser definida como igual a 1. A constante de equilíbrio, dada em termos da concentração dos solutos com baixa concentração na matriz – neste caso a atividade do elemento soluto é igual a sua concentração –, pode ser definida por:

$$K_{PS} = [\underline{A}]^{c_a} \cdot [\underline{B}]^{c_b} \quad (80)$$

Calculou-se, usando o Chemsage, o produto de solubilidade e, por consequência, traçou-se a curva de solubilidade, para os nitretos AlN, CrN e Cr<sub>2</sub>N e Mo<sub>2</sub>N.

#### 4.5.2.1 Sistema Al - N - AlN

Foi utilizada, para os cálculos, uma liga simples Fe-Al. Esta liga contém no máximo 1% de Al. Este teor de Al foi utilizado para o cálculo por ser comum em aços para nitretação.

Para o cálculo do produto de solubilidade da reação foi utilizada a seguinte reação:



onde Al e N representam o Al e o N dissolvidos na ferrita. Este tipo de nitreto é o mais estável dos estudados por este trabalho.

O sistema termodinâmico (esquemático) utilizado pode ser visto na Fig 75.

A curva de solubilidade, calculada com o auxílio do Chemsage, pode ser vista na Fig. 76. Nela pode-se observar a função que define a curva de solubilidade e a constante ‘produto de solubilidade’ de valor igual à  $5 \cdot 10^{-11}$ . Nota-se também que valores em torno de 0,001% de Al e valores baixíssimos de concentração de N – em torno dos  $3,7 \cdot 10^{-8}\%$  – já são capazes de precipitar o AlN. Logo, pode-se afirmar que Al e N são bastante ávidos por formarem o composto AlN.

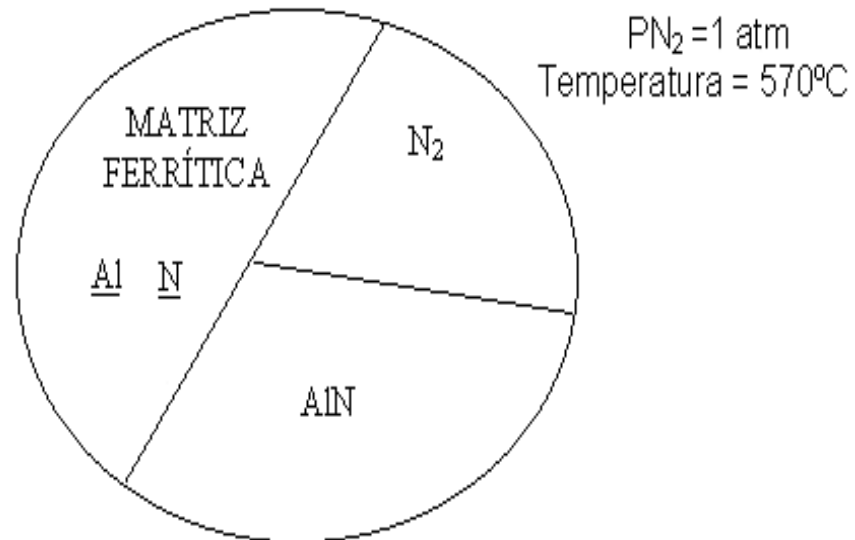


FIGURA 75 – Sistema termodinâmico utilizado para o cálculo com o Chemsage.

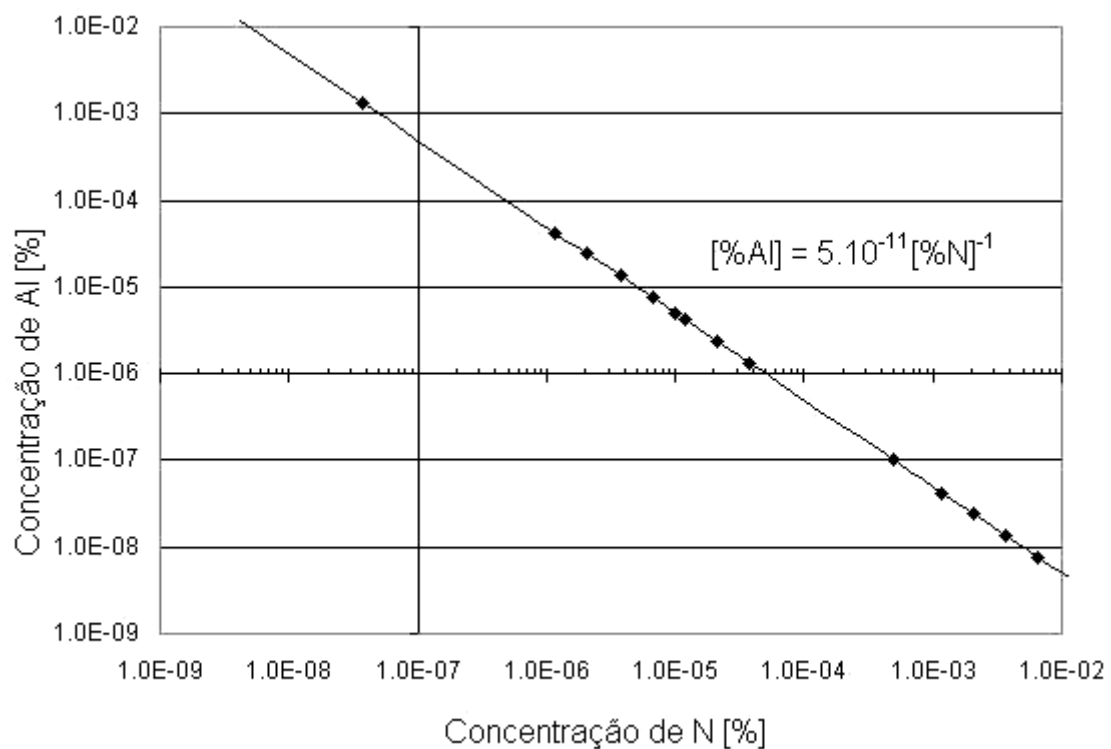


FIGURA 76 – Curva em escala logarítmica de solubilidade do Al e N dissolvidos na ferrita em equilíbrio com o AlN na temperatura de 570°C, calculada com o Chemsage.

#### 4.5.2.2 Sistema Mo - N - Mo<sub>2</sub>N

Foi utilizada para os cálculos uma liga Fe-Mo. Esta liga continha no máximo 1% de Mo.

Para o cálculo do produto de solubilidade da reação foi utilizada a seguinte reação:



sendo que  $\text{Mo}$  e  $\text{N}$  representam o Mo e o N dissolvidos na ferrita. Este tipo de nitreto é o menos estável entre os nitretos de Cr, Al e Mn, ou seja necessita de pressões maiores de nitrogênio para a sua formação.

O sistema termodinâmico utilizado é semelhante ao utilizado para o Al.

A curva de solubilidade, na temperatura de 570°C, calculada com o auxílio do Chemsage, pode ser vista na Fig. 77. Nesta figura, o campo de concentrações válido é aquele limitado pelas linhas verticais pontilhadas; para a esquerda da primeira delas, o cálculo é limitado pelo aparecimento da fase  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ , que altera o produto de solubilidade do sistema Mo-N. Para a outra linha pontilhada, não existe a fase ferrita – que dá lugar à fase  $\gamma'$ . Pode-se observar uma diferença bastante acentuada em relação à curva calculada para o Al: no caso do Mo são necessárias concentrações bem maiores de Mo e N para a precipitação do nitreto.

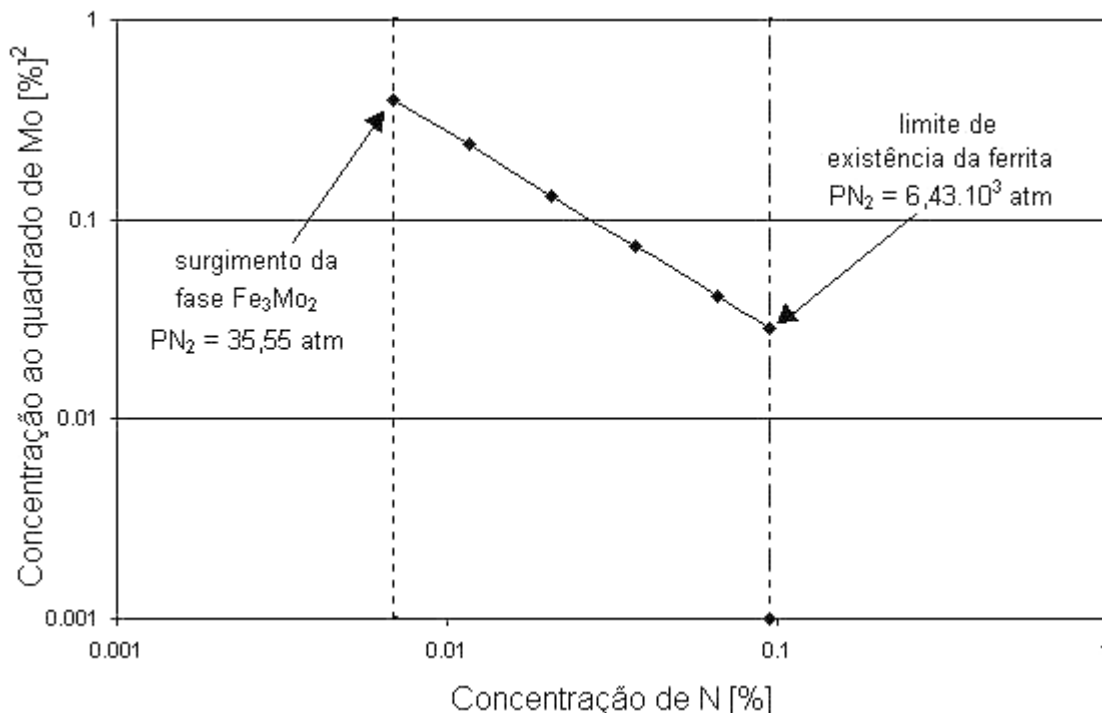


FIGURA 77 – Curva em escala logarítmica de solubilidade do  $\text{Mo}$  e  $\text{N}$  dissolvidos na ferrita em equilíbrio com o  $\text{Mo}_2\text{N}$  na temperatura de 570°C, calculada com o Chemsage.

Na Tabela XIII, pode-se observar as concentrações de Mo e N necessárias, bem como o valor do produto de solubilidade.

TABELA XIII – Cálculo com o Chemsage das concentrações de Mo e N e também do  $K_{PS}$  na temperatura de 570°C.

log PN <sub>2</sub> [log (atm)]	PN <sub>2</sub> [atm]	concentração de Mo [%]	concentração de N [%]	concentração ao quadrado de Mo [%] <sup>2</sup>	K <sub>PS</sub>
1.55084	35.55	6.30E-01	0.006896	0.396358	0.002733
2	100	0.48584	0.011625	0.236041	0.002744
2.5	316.22 78	0.36379	0.020761	0.132343	0.002748
3	1000	0.27201	0.037028	0.073989	0.00274
3.5	3162.2 78	0.20289	0.065967	0.041164	0.002715
3.807535	6420	0.16908	0.094047	0.028588	0.002689
				K <sub>PS</sub> médio	2,728.10 <sup>-3</sup>

Nesta tabela pode-se observar que o valor do  $K_{PS}$  médio calculado com o Chemsage no valor de  $2,728.10^{-3}$  é bastante maior do que para o caso do Al. Isto já demonstra a necessidade de concentrações bem maiores de Mo e N para a formação do precipitado.

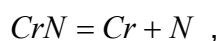
#### 4.5.2.3 Sistema Cr – N - Cr<sub>2</sub>N – CrN

Foi utilizada para os cálculos uma liga Fe-Cr. Esta liga continha no máximo 5% de Cr. Este teor foi escolhido por ser este um teor comum em muitos aços para trabalho à quente que são nitretados na indústria.

Para o cálculo do produto de solubilidade da reação foram utilizadas as seguintes reações:



e



onde Cr e N são o Cr e N dissolvidos na ferrita. Estes nitretos, estudados por Buijnsters, Shankar, Sietsma e Ter Meulen (2002), são formados durante nitretação de ligas Fe-Cr e Ni-Cr. No topo da camada forma-se CrN e, logo abaixo, uma zona de transição formada por CrN + Cr<sub>2</sub>N. A seqüência de camadas formadas em uma nitretação rápida de filmes finos de Cr à 500°C é a seguinte:



A Fig. 78 apresenta os resultados da simulação na temperatura de 570°C. Pontos sob a curva, à esquerda da linha tracejada, correspondem aos pontos de equilíbrio entre o  $\underline{\text{Cr}}$  e  $\underline{\text{N}}$  dissolvidos na ferrita e a fase  $\text{Cr}_2\text{N}$  e, pontos à direita da mesma, ao equilíbrio entre o  $\underline{\text{Cr}}$  e  $\underline{\text{N}}$  dissolvidos na ferrita e a fase  $\text{CrN}$ . O ponto exato em que ocorre a interseção entre a linha tracejada e a curva da Fig. 78 corresponde ao ponto máximo da concentração de  $\underline{\text{N}}$  em que a fase  $\text{Cr}_2\text{N}$  existe. Este ponto (1) corresponde à uma  $P_{\text{N}_2}$  em equilíbrio de  $9,36 \cdot 10^{-3}$  atm.

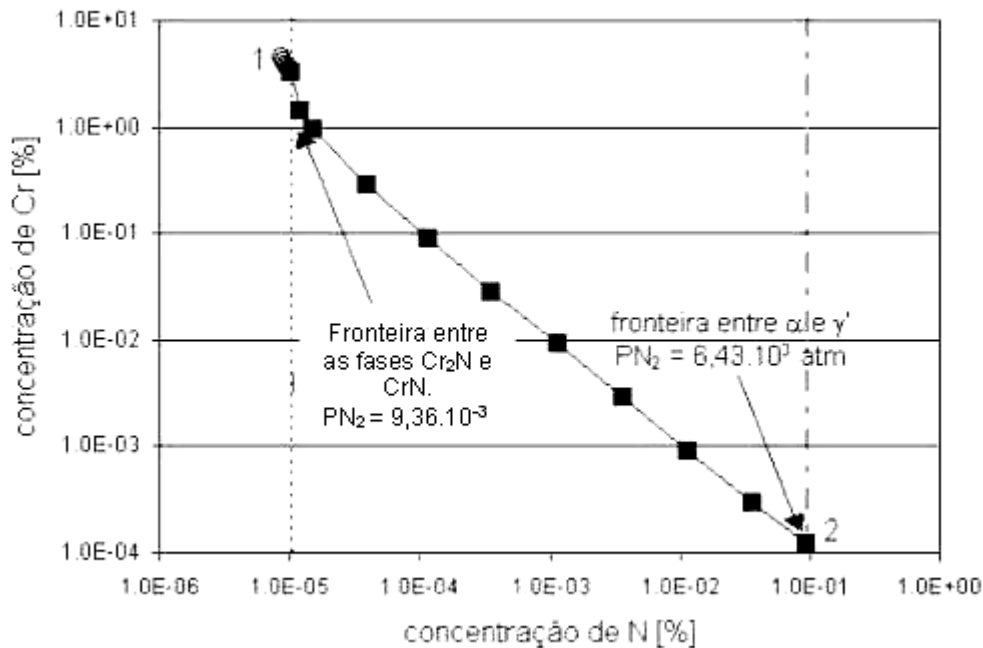


FIGURA 78 – Curva de solubilidade em escala logarítmica para o  $\underline{\text{Cr}}$  e  $\underline{\text{N}}$  dissolvidos na ferrita para o equilíbrio com o  $\text{Cr}_2\text{N}$  e o  $\text{CrN}$  na temperatura de 570°C, calculado com o Chemsage

A partir dele, aparece a fase  $\text{CrN}$ . Esta fase estará presente no sistema em equilíbrio com o  $\underline{\text{Cr}}$  e  $\underline{\text{N}}$  dissolvidos na ferrita até que a  $P_{\text{N}_2}$  atingir uma pressão de  $6,42 \cdot 10^3$  atm, ponto representado pela interseção da reta com a linha tracejada direita da Fig. 78 (ponto 2), onde a ferrita deixa de existir e dá lugar à fase  $\gamma'$ . Nas tabelas XIV e XV pode-se observar as concentrações de  $\underline{\text{Cr}}$  e  $\underline{\text{N}}$  calculadas e as  $P_{\text{N}_2}$  em equilíbrio no sistema. Os valores de  $K_{\text{PS}}$  para ambos os nitretos são intermediários em relação aos anteriormente estudados  $\text{Mo}_2\text{N}$  e  $\text{AlN}$ .

Pode-se notar também que as pressões de  $\text{N}_2$  em equilíbrio no sistema são baixíssimas em relação ao  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Mas, por conseqüência, exige-se uma alta concentração de  $\underline{\text{Cr}}$  para a formação desta fase pelo fato da concentração de  $\underline{\text{N}}$  também ser baixa. Já para a formação do  $\text{CrN}$ , a concentração de  $\underline{\text{Cr}}$  pode ser baixíssima mas, mesmo assim, a fase se forma em concentrações de  $\underline{\text{N}}$  em torno de 0,09%.



TABELA XIV – Cálculo (Chemsage) das concentrações de Cr e N em equilíbrio com o  $\text{Cr}_2\text{N}$  e do  $K_{\text{PS}}$  na temperatura de  $570^\circ\text{C}$

$\text{PN}_2$ [atm]	concentração de Cr [%]	concentração de N [%]	concentração ao quadrado de Cr [%] <sup>2</sup>	$K_{\text{PS}}$
3.17E-06	4.46E+00	8.86E-06	1.99E+01	1.76E-04
4.17E-06	4.11E+00	9.11E-06	1.69E+01	1.54E-04
5.17E-06	3.86E+00	9.38E-06	1.49E+01	1.40E-04
6.17E-06	3.66E+00	9.64E-06	1.34E+01	1.29E-04
7.17E-06	3.51E+00	9.89E-06	1.23E+01	1.22E-04
8.17E-06	3.38E+00	1.01E-05	1.14E+01	1.16E-04
9.17E-06	3.27E+00	1.04E-05	1.07E+01	1.11E-04
9.36E-06	3.25E+00	1.04E-05	1.05E+01	1.10E-04
			$K_{\text{PS}}$ médio	1.32E-04

TABELA XV – Cálculo (Chemsage) das concentrações de Cr e N em equilíbrio com o  $\text{CrN}$  e do  $K_{\text{PS}}$  na temperatura de  $570^\circ\text{C}$

$\text{PN}_2$ [atm]	concentração de Cr [%]	concentração de N [%]	$K_{\text{PS}}$
9.37E-06	3.25E+00	1.04E-05	3.38E-05
4.37E-05	1.40E+00	1.24E-05	1.73E-05
9.37E-05	9.35E-01	1.56E-05	1.46E-05
9.37E-04	2.88E-01	3.97E-05	1.14E-05
9.37E-03	9.02E-02	1.17E-04	1.06E-05
9.37E-02	2.85E-02	3.63E-04	1.03E-05
9.37E-01	9.00E-03	1.14E-03	1.03E-05
9.37E+00	2.86E-03	3.60E-03	1.03E-05
9.37E+01	9.12E-04	1.14E-02	1.04E-05
9.37E+02	2.98E-04	3.60E-02	1.07E-05
6.42E+03	1.22E-04	9.40E-02	1.15E-05
		$K_{\text{PS}}$ médio	1.40E-05

#### 4.6 Simulação da nitrocarburação gasosa

Como já foi dito na seção 2.1.4, a nitrocarburação gasosa é o processo de enriquecimento simultâneo de carbono e nitrogênio na superfície dos aços, com o objetivo de produzir uma camada de nitretos e carbonitretos com boas propriedades mecânicas. A temperatura mais utilizada na indústria é  $570^\circ\text{C}$ . Na Tabela III foram apresentadas algumas possíveis atmosferas para a nitrocarburação. Essas atmosferas foram simuladas com o Chemsage, obtendo-se os compostos resultantes e as atividades do C e do N interessantes ao processo de nitrocarburação na temperatura de  $580^\circ\text{C}$  (conforme mostrado na Tabela XVI, essas atmosferas foram chamadas de atmosferas 'ASM'). Cabe ressaltar que a simulação

utilizou como compostos resultantes os mesmos encontrados por Bell (1991), que estão expostos na Tabela III no intuito de manter o mesmo padrão para comparações.

As atmosferas ASM simuladas com o Chemsage mostraram valores de teores dos compostos e atividades de N e C bastante próximos aos valores mostrados na Tabela III, com exceção da atmosfera ASM1 – que apresentou um resultado da atividade de carbono exagerado, muito além do campo exposto no diagrama da Fig. 79 –, todas as outras atmosferas ASM deram como resultados da simulação,  $a_{CS}$  e  $a_{NS}$  interessantes ao processo – pois, todos os valores situaram-se no campo da fase  $\epsilon$ . Isto é uma evidência clara de que, teoricamente, estas atmosferas são possíveis de serem aplicadas na prática da nitrocarburação gasosa.

TABELA XVI Composições [%vol.] de algumas atmosferas para a nitrocarburação na temperatura de 580°C, com as respectivas composições das misturas geradoras; resultados da simulação com o Chemsage (ver Tabela III).

Nome	Atmosfera de entrada (% vol.)	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN	$a_N$	$a_C$
ASM1	50% endogas 50% NH <sub>3</sub>	24.4	26.8	10.5	0.12	0.15	37.9	1.9e-3	1507	148
ASM2	40% endogás, 10% ar, 50% NH <sub>3</sub>	29.2	24.6	6.8	2.16	1.81	35.3	7e-5	1577	5.22
ASM3	5% CO <sub>2</sub> , 60% N <sub>2</sub> , 35%NH <sub>3</sub>	58.8	15.6	2.8	2.84	1.54	18.4	1.6e-5	1619	1.04
ASM4	5%CO <sub>2</sub> , 5%CO, 55%NH <sub>3</sub>	54.4	16.1	6.4	2.00	2.39	18.6	5.1e-5	1558	1.78
ASM5	5%CO <sub>2</sub> , 20%H <sub>2</sub> , 45%N <sub>2</sub> , 30%NH <sub>3</sub>	45.4	26.7	3.35	3.35	1.26	19.9	3.1e-5	783	1.78

Neste trabalho, algumas atmosferas possíveis foram propostas e analisadas com o Chemsage à 570°C. Estas atmosferas foram denominadas CHEM. Na Tabela XVII pode-se observar estas atmosferas e os resultados gerados pela simulação.

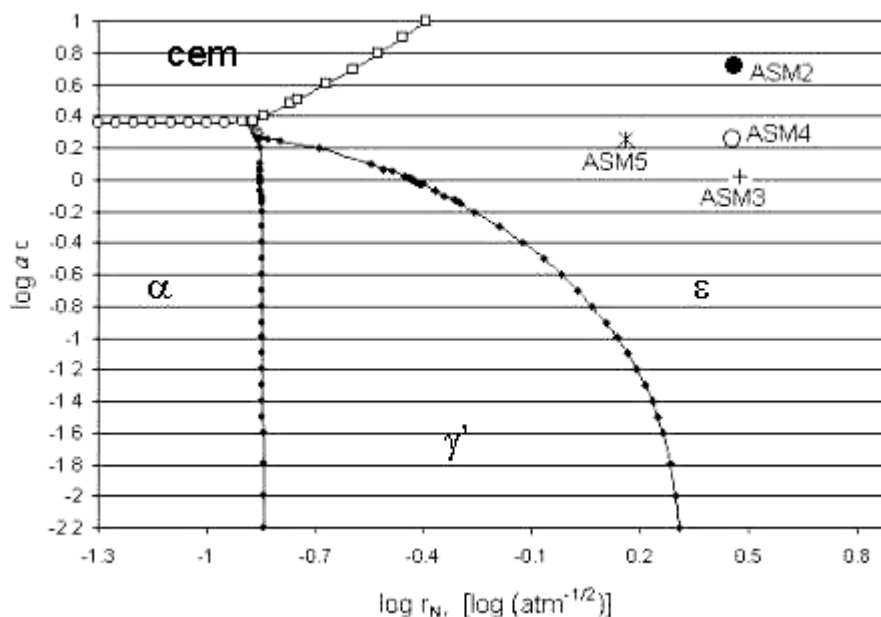


FIGURA 79 – Atividades de C e potenciais de nitreção gerados pelas atmosferas ASM, simuladas com o Chemsage à 580°C (fronteiras entre fases calculadas para a temperatura de 570°C).

TABELA XVII – Atmosferas nitrocarburantes propostas e analisadas com o ChemSage na temperatura de 570°C, a) CHEM 1; b) CHEM2 ; c) CHEM 3; d) CHEM 4 ; e) CHEM5; valores arredondados em % vol.

a) CHEM 1

Atmosfera de entrada no forno: 1% (vol.) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,5% H<sub>2</sub>O e 98,5% NH<sub>3</sub>

Símbolo	dissociação (%)	r <sub>N</sub> produzido	a <sub>C</sub> produzida
A	20	5.85	0,63
B	50	0,99	0,12
C	75	0,29	0,06
D	90	0,09	0,05

b) CHEM 2

Atmosfera de entrada no forno: 1% (vol.) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 5% H<sub>2</sub>O e 94,0% NH<sub>3</sub>

Símbolo	dissociação (%)	r <sub>N</sub> produzido	a <sub>C</sub> produzida
A	20	5.19	0,40
B	50	0,99	0,12
C	75	0,29	0,06
D	90	0,09	0,05

## c) CHEM 3

Atmosfera de entrada no forno: 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,05% H<sub>2</sub>O e 98,95% NH<sub>3</sub>

Símbolo	dissociação (%)	r <sub>N</sub> produzido	a <sub>C</sub> produzida
A	20	5,94	0,66
B	50	0,98	0,12
C	75	0,28	0,06
D	90	0,09	0,05

## d) CHEM 4

Atmosfera de entrada no forno: 5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,5% H<sub>2</sub>O e 94,5% NH<sub>3</sub>

Símbolo	dissociação (%)	r <sub>N</sub> produzido	a <sub>C</sub> produzida
A	20	9,58	6,53
B	50	1,20	0,83
C	75	0,32	0,39
D	90	0,10	0,28

## e) CHEM 5

Atmosfera de entrada no forno: 7% (vol.) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,5% H<sub>2</sub>O e 92,5% NH<sub>3</sub>

Símbolo	dissociação (%)	r <sub>N</sub> produzido	a <sub>C</sub> produzida
A	20	13,9	15,5
B	50	1,34	1,40
C	75	0,35	0,62
D	90	0,10	0,44

Basicamente, utilizou-se como atmosfera de entrada as atmosferas utilizadas no processo industrial de nitrocarburação baseadas em misturas de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e NH<sub>3</sub>. Verificou-se também que pequenos teores de H<sub>2</sub>O também estão presentes no conteúdo da amônia industrial, justificando a sua presença na simulação. Procurou-se variar os teores de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> nas atmosferas de entrada e verificar seus efeitos, assim como os da dissociação da amônia. Pode-se notar claramente que o aumento do teor de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> na mistura de entrada condicionava valores de a<sub>C</sub> mais elevados, enquanto que o aumento do grau de dissociação levava a valores de r<sub>N</sub> cada vez menores.

A intenção dessa simulação foi a de apresentar atmosferas capazes de produzir atividades necessárias para a formação das fases do sistema Fe-C-N à

570°C. Os resultados obtidos com as atmosferas CHEM estão graficadas no diagrama  $\log a_C \times \log r_N$ , mostrados na Fig. 80.

Os resultados expostos deixam claro os efeitos do teor de propano e da dissociação da amônia na formação das fases. Estas duas variáveis combinadas são capazes de produzir todas os campos monofásicos do sistema Fe-C-N. Por exemplo: quando elevamos o teor de propano da atmosfera somos capazes de produzir, por exemplo, a (mono) fase  $\epsilon$  em potenciais de nitretação menores ou graus de dissociação maiores que os necessários no sistema Fe-N. A fase cementita também pode ser produzida na nitrocarburação, desde que os valores do potencial de nitretação e da atividade de carbono da atmosfera situem-se no campo de estabilidade da fase.

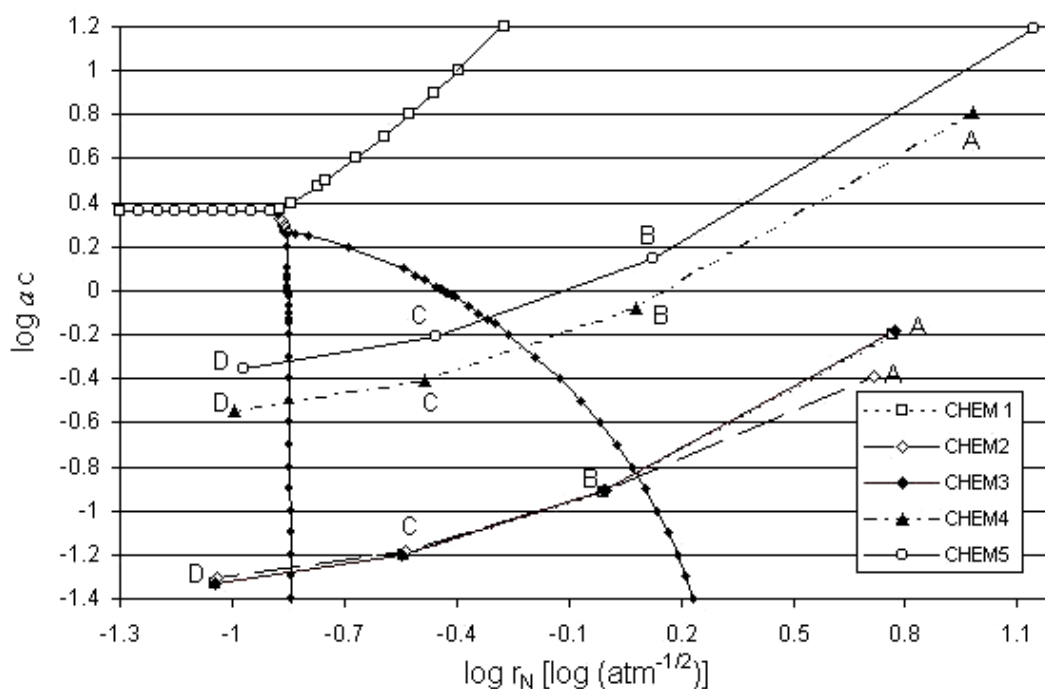


FIGURA 80 – Diagrama  $\log a_C \times \log r_N$  mostrando as fases geradas no aço para cada atmosfera.

Pode-se observar que o potencial de nitretação atua de forma a amenizar o efeito da atividade de carbono da atmosfera pois é possível, mesmo com atividades de carbono suficientes para a formação da fase cementita, obter-se a fase  $\epsilon$ . O caso contrário também é válido, ou seja, mesmo com atmosferas que produzam atividades de carbono baixas, com um potencial de nitretação elevado, pode-se obter a fase  $\epsilon$ .

Pode-se afirmar que cada uma das fases do sistema Fe-C-N podem ser obtidas na superfície dos aços, na temperatura de 570°C. O fator que irá determinar qual fase estará em equilíbrio com a fase gasosa sairá basicamente da combinação adequada da atividade de carbono e do potencial de nitretação da atmosfera.

O diagrama ternário do sistema Fe-C-N, apresentado em termos de composição, pode ser calculado com o Chemsage na temperatura de nitrocarburação de 570°C. Este diagrama é bastante semelhante ao apresentado em Bell (1991), e é mostrado na Fig. 81. Através deste diagrama, pode-se prever a fase que ocorre quando determinada combinação das concentrações de Fe, C e N é atingida. Este diagrama coincide com o nº de campos monofásicos, bifásicos e trifásicos, assim como com as fases que compõem estes campos, já mostrados no diagrama de fases da Fig. 10. Isto demonstra a coerência dos resultados obtidos com o Chemsage.

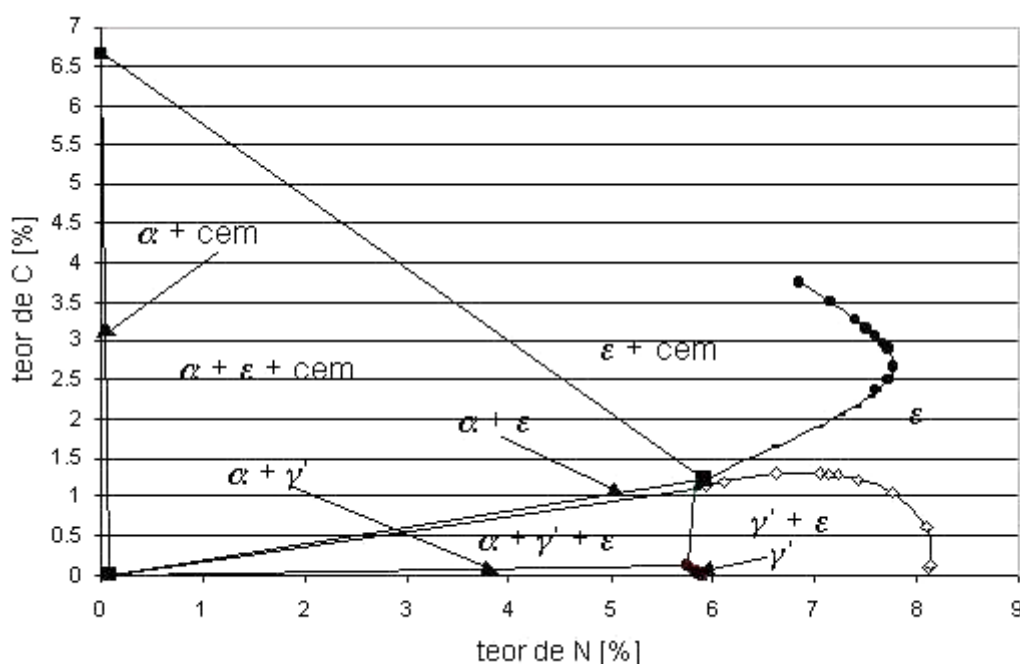


FIGURA 81 – Diagrama ternário Fe-C-N na temperatura de 570°C para a nitretação e nitrocarburação de ferros e aços.

Com a obtenção deste diagrama foi possível simular a nitretação de uma liga Fe-C com 0,45% e observar a fase existente de acordo com a composição instantânea de C e N dissolvido no aço, assim como o ‘caminho’ percorrido até a composição final da liga. Durante a nitretação deste “aço”, com o enriquecimento da liga com N, ocorre uma queda no teor de C da liga. Esta queda pode ser observada na Fig. 82. Embora esta queda seja bastante pequena (em termos de teor na liga)

pois no ponto *a* – que representa o início do processo – a concentração de carbono é de 0,45%, chegando ao final (ponto *b*) com uma concentração em torno de 0,4%. A  $a_C$  cai ligeiramente, pois no início do processo (ponto *a*), a atividade é de cerca de 2,30 e, no final (ponto *b*), chega a valores bastante baixos, em torno de 0,024. Esta característica demonstra claramente a influência do N na  $a_C$  do aço.

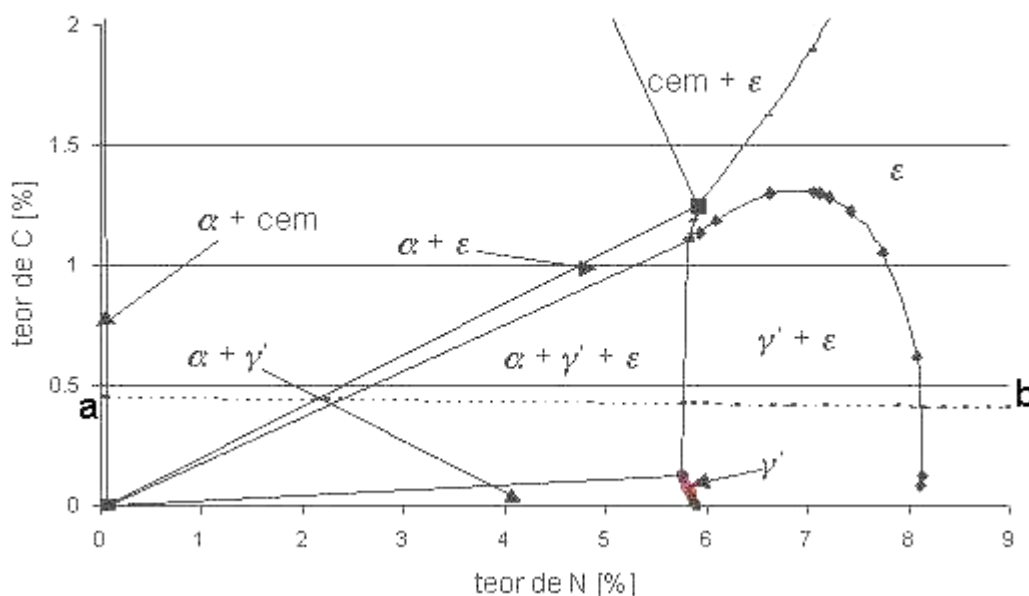


FIGURA 82 - Diagrama ternário de composição na temperatura de nitrocarburação de 570°C.

## 4.7 Simulação da carbonitreção gasosa e da nitreção em temperaturas elevadas

### 4.7.1 Simulação da carbonitreção

Um diagrama  $\log a_C \times \log r_N$  é útil para a simulação da carbonitreção do ferro ou aço e pode ser igual ao já apresentado na Fig. 67 para a temperatura de 790°C. Conforme já citado, as atmosferas de carbonitreção consistem basicamente de uma mistura de gás endotérmico, hidrocarboneto e amônia. A faixa de teores de amônia aplicados industrialmente fica entre 2-12%.

O objetivo deste trabalho – quanto ao tema de carbonitreção – foi o de propor algumas atmosferas e, através dos valores de  $r_N$  e  $a_C$  que elas produzem, verificar no diagrama à 790°C se estas atmosferas são viáveis ao processo. Para isso foram utilizadas três atmosferas para comparação. As atmosferas utilizadas, seus elementos de formação e os resultados obtidos em termos de potenciais são mostrados nas tabelas XVIII à XX. Graficando estes resultados em cima de um

diagrama do tipo  $\log a_C \times \log r_N$ , na temperatura de 790°C, obtém-se as curvas relativas ao efeito da dissociação da amônia no processo. Fica evidente a similaridade das atmosferas CHEC 1 e 3. Este fenômeno pode ser explicado pela igualdade entre as proporções do número de átomos-grama de C, H e O para o caso dessas atmosferas. O efeito do  $N_2$  é apenas de diluição, não afetando as atividades de N e C do sistema.

TABELA XVIII – Resultados da simulação da carbonitreção à 790°C para a atmosfera CHEC1 (metanol, nitrogênio e 5% de amônia no forno).

Volume de entrada do forno							
Denominação atmosfera		CH <sub>3</sub> OH(L)	N <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> )	NH <sub>3</sub> (Nm <sup>3</sup> )			
CHEC1		1.00	1.17	0.15			
dissociação do NH <sub>3</sub> (%)	log (r <sub>N</sub> )	log (a <sub>C</sub> )	r <sub>C</sub>	a <sub>C</sub>	r <sub>N</sub>	a <sub>N</sub>	PN <sub>2</sub>
0.00	-0.63	0.18	8.89	1.52	0.24	593.54	3.52E+05
20.00	-0.74	0.17	8.65	1.48	0.18	451.10	2.03E+05
40.00	-0.94	0.16	8.42	1.44	0.12	288.67	8.33E+04
60.00	-1.09	0.15	8.21	1.40	0.08	203.43	4.14E+04
90.00	-1.72	0.13	7.92	1.35	0.02	47.49	2.26E+03
95.00	-2.03	0.13	7.87	1.34	0.01	23.58	5.56E+02
98.00	-2.43	0.13	7.84	1.34	0.00	9.35	8.74E+01

TABELA XIX– Resultados da simulação da carbonitreção à 790°C para a atmosfera CHEC2 (metanol, nitrogênio e 12% de amônia no forno).

Volume de entrada do forno							
Denominação atmosfera		CH <sub>3</sub> OH(L)	N <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> )	NH <sub>3</sub> (Nm <sup>3</sup> )			
CHEC2		1.00	3.49	0.70			
dissociação do NH <sub>3</sub> (%)	log (r <sub>N</sub> )	log (a <sub>C</sub> )	r <sub>C</sub>	a <sub>C</sub>	r <sub>N</sub>	a <sub>N</sub>	PN <sub>2</sub>
0.00	0.18	0.18	8.89	1.52	1.53	3829.84	1.47E+07
20.00	-0.02	0.13	7.89	1.35	0.96	2394.51	5.73E+06
40.00	-0.23	0.09	7.14	1.22	0.58	1458.02	2.13E+06
60.00	-0.49	0.05	6.55	1.12	0.32	810.50	6.57E+05
90.00	-1.19	0.00	5.88	1.00	0.06	160.90	2.59E+04
95.00	-1.51	-0.01	5.78	0.99	0.03	77.66	6.03E+03
98.00	-1.92	-0.01	5.72	0.98	0.01	30.35	9.21E+02

TABELA XX– Resultados da simulação da carbonitreção à 790°C para a atmosfera CHEC3 (endogás e 5% de amônia no forno).

Composição de entrada do forno							
Denominação atmosfera		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Moles Totais	
CHEC3	MÓIS	2.000	4.000	0.515	1.000	7.515	
	% molar	26.613	53.227	6.853	13.307		
dissociação do NH <sub>3</sub> (%)	log (r <sub>N</sub> )	log (a <sub>C</sub> )	r <sub>C</sub>	a <sub>C</sub>	r <sub>N</sub>	a <sub>N</sub>	PN <sub>2</sub>
0.00	-0.64	0.18	8.89	1.52	0.23	576.49	3.32E+05
20.00	-0.76	0.17	8.65	1.48	0.17	437.62	1.92E+05
40.00	-0.90	0.16	8.43	1.44	0.12	312.34	9.76E+04
60.00	-1.10	0.15	8.22	1.40	0.08	198.45	3.94E+04
90.00	-1.73	0.13	7.93	1.35	0.02	46.32	2.15E+03
95.00	-2.04	0.13	7.89	1.35	0.01	22.95	5.27E+02
98.00	-2.44	0.13	7.86	1.34	0.00	9.10	8.29E+01

Analisando-se criteriosamente o diagrama da Fig. 83, nota-se que, para as três atmosferas estudadas, a fase inicialmente em equilíbrio é a fase  $\epsilon$ . À medida que a dissociação da amônia ocorre, passamos do ponto A (0% diss.) para o ponto



B (20% diss.) e, assim, sucessivamente, até os pontos F e G (95 e 98% diss. respectivamente), localizados dentro do campo  $\gamma$ .

A importância de se ter a fase  $\gamma$  situa-se na necessidade de temperar as peças submetidas ao tratamento de carbonitreção.

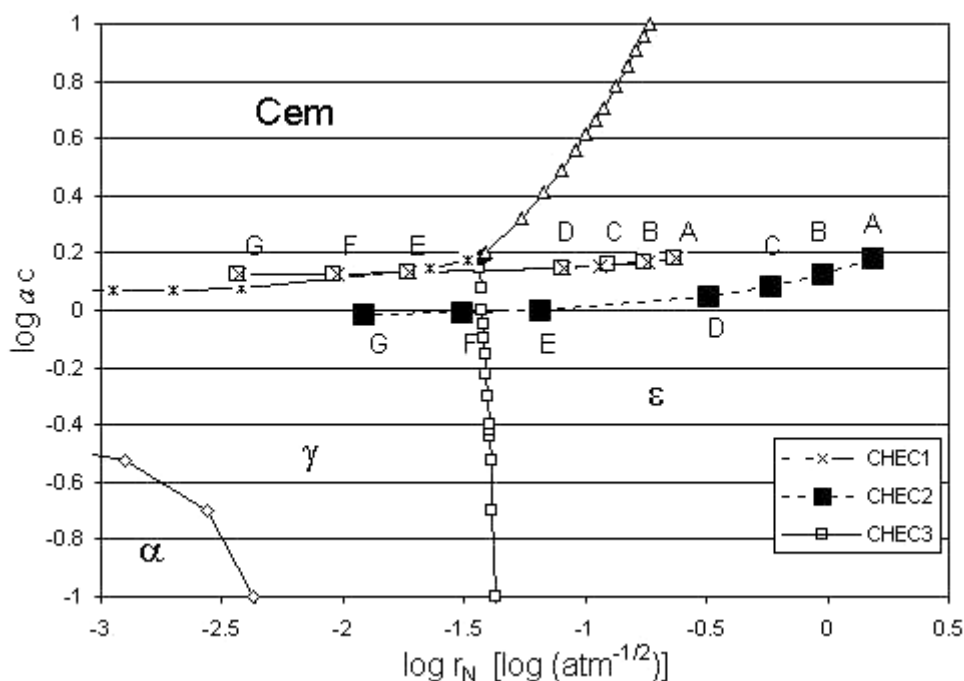


FIGURA 83 – Atmosferas de carbonitreção simuladas e o efeito da dissociação da amônia; resultados do Chemsage.

Os diagramas  $\log a_c \times \log r_N$ , conforme já foi citado anteriormente, oferecem uma visão de quais os campos e fases estão presentes no sistema quando se atinge um determinado potencial de C e N – por exemplo, durante a nitreção de um aço na temperatura de 790°C ou a carbonitreção de um aço ou ferro. Verificou-se, para o sistema Fe-C-N, que na temperatura de 790°C somente um campo trifásico é possível. Espera-se, portanto que, em um diagrama ternário de composição para o sistema Fe-C-N nesta mesma temperatura, os resultados apresentem apenas um único campo trifásico. Um diagrama ternário de composição nesta temperatura permite uma visão em termos da concentração de C e N e das fases presentes no sólido. Este diagrama é apresentado na Fig. 84. Ele novamente é coerente com os resultados do diagrama obtido em termos de potencial, apresentando todos os campos monofásicos, bifásicos e apenas um campo trifásico, como já era esperado, formado pelas fases  $\text{cem} + \gamma + \epsilon$ .

#### 4.7.2 Simulação da nitretação sob temperaturas elevadas

Com o diagrama do tipo da Fig.84 pode-se traçar linhas que demonstrem as mudanças na composição do carbono e do nitrogênio durante a nitretação. Na Fig. 85 pode-se observar as linhas que descrevem o comportamento do C e do N para dois tipos de “aços”: com teores de 0,08 e 0,2%C. Os valores dos cálculos estão nas Tabelas XXI e XXII.

Embora este processo tenha inconvenientes como, decréscimo de dureza superficial e do núcleo e a formação de uma fase  $\gamma$ , ele é aplicado industrialmente, conforme Schneider e Hiebler (1998).

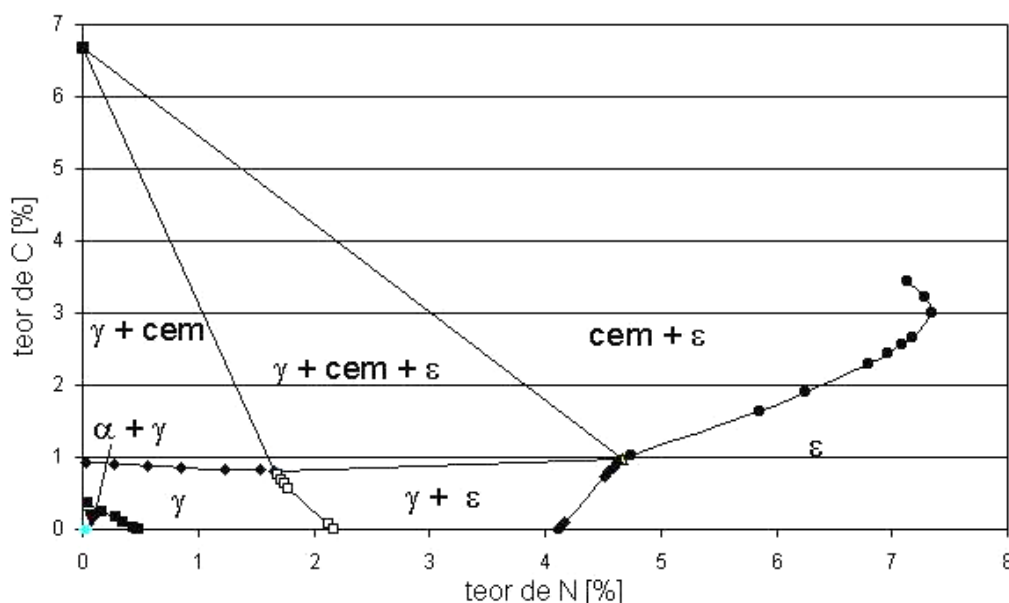


FIGURA 84 - Diagrama ternário de composição na temperatura de carbonitretação de 790°C.

Nota-se – observando a linha pontilhada da Fig. 85 – que há uma pequena queda no teor de C para ambos aços durante o processo na temperatura de 790°C, mas, a evolução do teor de N é bastante significativa, saindo de 0% e atingindo teores em torno de 7,5. A diferença básica é que, para o aço com 0,08% de C, a fase cementita não aparece em nenhum momento enquanto que para o aço com 1%C, esta fase prevalece em boa parte do processo, desaparecendo somente no momento em que se forma o campo monofásico  $\epsilon$ . Além disso, para aços com esse teor de C, a linha pontilhada que representa o processo corta um intervalo de composições em há, no equilíbrio, um campo trifásico formado pelas fases cem +  $\gamma$  +  $\epsilon$ .

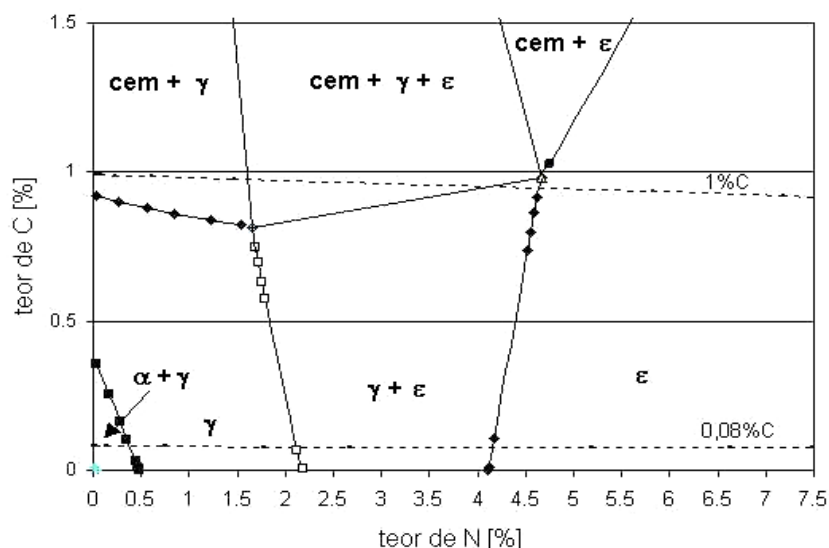


FIGURA 85 – Evolução do C e N durante a nitretação em temperaturas elevadas na temperatura de 790°C para aços com teores de 0,08% e 1% de C.

TABELA XXI – Evolução do teor de C e de N na liga resultantes da simulação com o Chemsage na nitretação à 790°C de um aço com 0,08%C.

$\log(r_N)$	$r_N$	$PN_2$	%C	%N
-4	0.0001	6.27E-02	0.0799983	0.002168
-3.5	0.000316	6.27E-01	0.0799944	0.007062
-3.2	0.000631	2.49E+00	0.0799882	0.014729
-3	0.001	6.27E+00	0.0799802	0.02477
-2.5	0.003162	6.27E+01	0.0798964	0.129463
-2	0.01	6.27E+02	0.0793982	0.752275
-1.5	0.031623	6.27E+03	0.0785887	1.764074
-1.15993	0.069194	3.00E+04	0.0778639	2.670147
-1	0.1	6.27E+04	0.0758571	5.178628
-0.5	0.316228	6.27E+05	0.0747008	6.624055
-0.2	0.630957	2.49E+06	0.0740074	7.490784

TABELA XXII – Evolução do teor de C e de N na liga resultantes da simulação com o Chemsage na nitretação à 790°C de um aço com 1%C.

$\log(r_N)$	$r_N$	$PN_2$	%C	%N
-4	0.0001	6.27E-02	0.9908139	0.00706
-3.5	0.000316	6.27E-01	0.9906636	0.02223
-3.2	0.000631	2.49E+00	0.9904476	0.044024
-3	0.001	6.27E+00	0.9901967	0.069353
-2.5	0.003162	6.27E+01	0.9887975	0.210559
-2	0.01	6.27E+02	0.9849891	0.594905
-1.5	0.031623	6.27E+03	0.9765032	1.451293
-1	0.1	6.27E+04	0.9333348	5.80785
-0.5	0.316228	6.27E+05	0.9198523	7.168509
-0.2	0.630957	2.49E+06	0.9123911	7.921488

## 4.8 Porosidades

### 4.8.1 Fundamentos termodinâmicos para a formação de poros

Conforme Mittemeijer e Slycke (1996), o equilíbrio químico entre a atmosfera gasosa e a camada de nitretos (dupla ou simples) ocorre somente na superfície, por isto diz-se que esta é uma zona de *equilíbrio local*. Dentro da camada, energia é liberada quando um nitreto se decompõe com formação de  $N_2$ . Assume-se que: se uma redistribuição de nitrogênio local – conectada com a decomposição do nitreto – ocorre mais rapidamente que o transporte de nitrogênio através da camada, então ocorre a formação de poros. Para tempos longos de nitretação, a camada formada necessariamente torna-se porosa!

Foi possível, com o uso do Chemsage, fazer cálculos da energia livre de Gibbs padrão que mostram a instabilidade da reação de formação dos nitretos de ferro. As reações estudadas foram:



e



### 4.8.2 Análise da espontaneidade das reações de decomposição dos nitretos $Fe_2N$ e $Fe_4N$

Na Fig. 86 pode-se observar os valores calculados pelo Chemsage para a energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) para estas reações nas temperaturas de nitretação e nitrocarburação. Nesta figura pode-se ver que as reações de formação dos nitretos  $Fe_4N$  e  $Fe_2N$  são reações não espontâneas nas temperaturas de nitretação, ou seja, termodinamicamente estes nitretos são instáveis e tendem a se decompor. Entre estes dois nitretos de ferro, a maior instabilidade pode ser atribuída ao nitreto que representa a fase  $\epsilon$  ( $\Delta G^\circ$  mais positivo). Esta constatação pode ser feita também em termos da constante de equilíbrio destas reações, mostrada na Fig. 87. Nesta figura, pode-se observar que a reação de decomposição do nitreto  $Fe_2N$  apresenta uma constante de equilíbrio aproximadamente 3 vezes maior que a do nitreto  $Fe_4N$  (fase  $\gamma'$ ). Logo, considerando a força motriz termodinâmica, a reação de decomposição do nitreto  $Fe_2N$  ocorrerá antes que a decomposição de  $Fe_4N$  e, portanto, é aquela onde inicia-se a formação de poros na camada nitretada.

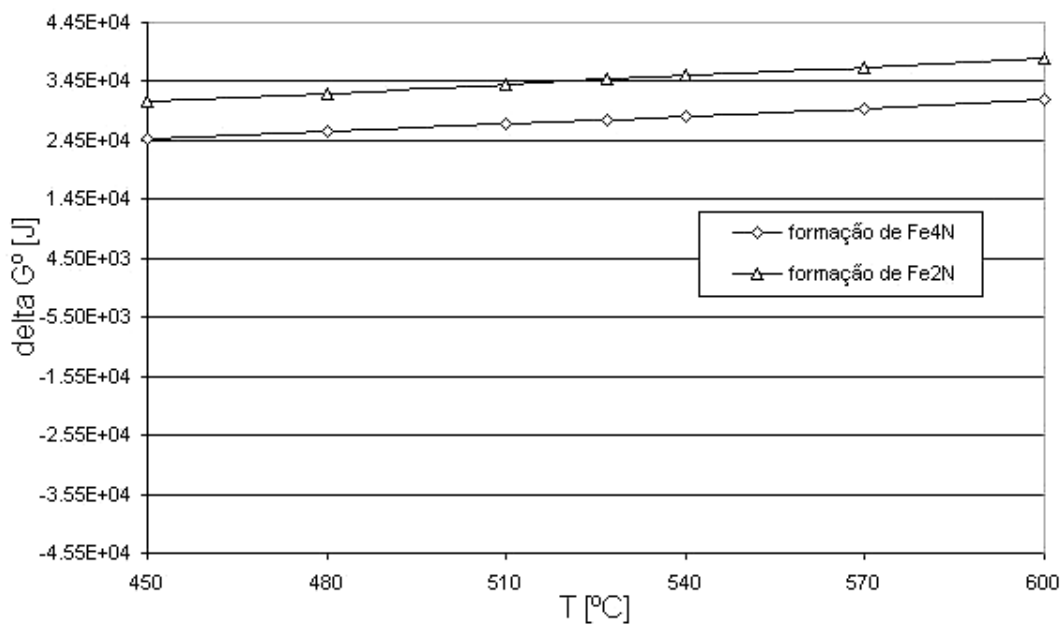


FIGURA 86– Instabilidade da formação dos nitretos de ferro mostrada em termos de  $\Delta G^\circ$ , calculado com o Chemsage.

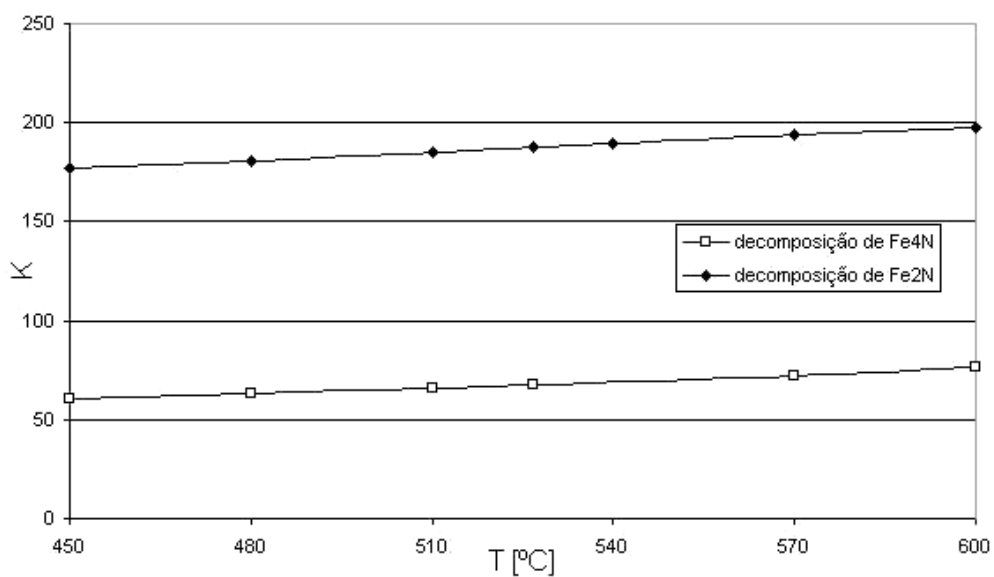


FIGURA 87 – Comparação da instabilidade dos nitretos de ferro em termos da constante de equilíbrio (K) da reação de decomposição, calculado com o Chemsage.

## 5 CONCLUSÕES

Após este estudo de caráter teórico e fundamental, usando a termodinâmica computacional para a simulação de processos de tratamentos termoquímicos denominados nitretação, nitrocarburação e carbonitretação gasosas, concluí-se que:

1. Foram bem sucedidas as correlações entre as variáveis industriais e termodinâmicas, de modo que foi possível o estudo dos efeitos das variáveis que governam os processos industriais com o auxílio de um programa computacional e de um banco de dados apropriado.

2. Foi possível a simulação termodinâmica de atmosferas usuais dos tratamentos termoquímicos como a nitretação e similares, que estão fora de equilíbrio, e que apresentam uma complexidade elevada, por possuírem duas atividades ou dois potenciais químicos simultaneamente, pela substituição destas por outras mais simples e em equilíbrio termodinâmico com os mesmos potenciais químicos.

3. Observou-se que, no sistema Fe-C-N, é possível o equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\epsilon$  inexistente no sistema comumente utilizado pela indústria (Diagrama de Lehrer: Fe-N).

4. Observou-se também que, no sistema Fe-C-N, o surgimento da fase  $\epsilon$  ocorre em graus de dissociação menores da amônia, menores do que aqueles verificados no sistema Fe-N, tornando menos drástica a necessidade de haver uma resistência cinética à dissociação da amônia.

5. Pôde-se constatar que a prática da carbonitretação de componentes mecânicos está bem fundamentada, pois a fase  $\gamma$  aparece em temperaturas muito inferiores à conhecida no diagrama Fe-C, o que facilita o processo de têmpera e reduz o risco de distorções, devido ao menor gradiente de temperatura envolvido no processo.

6. Pôde-se comprovar que existe uma razão termodinâmica para o surgimento de porosidades durante os processos termoquímicos baseados na difusão do nitrogênio nos sistemas Fe-C-N e Fe-N, pelo fato de que os nitretos de ferro são os termodinamicamente mais instáveis dentre os usualmente formados nos aços (o AlN é o nitreto mais estável enquanto que o  $Mn_5N_2$  o menos estável).

7. Verificou-se, durante o estudo da nitrocarburação, que atividade de carbono calculada para atmosferas geradas a partir de  $NH_3$  e  $C_3H_8$  era demasiadamente

elevada e extrapolava os limites conhecidos ficando, com isso, evidente a necessidade de haver a presença de  $O_2$  na atmosfera. Observando-se a composição química da amônia comercial comprovou-se a existência de pequenas quantidades de oxigênio. Concluí-se que o uso do oxigênio durante a simulação do processo de nitrocarburação ficou assim justificado.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e das conclusões obtidas neste trabalho, estão indicadas abaixo algumas sugestões para trabalhos posteriores que podem complementar o estudo aqui apresentado.

1. Realizar estudos para verificação da consistência dos dados termodinâmicos utilizados nas simulações dos processos de tratamentos termoquímicos estudados neste trabalho;
2. Avançar os estudos utilizando sistemas quaternários ou de maior ordem tendo por base o sistema Fe-C;
3. Estudar a nitretação de outros metais e ligas;
4. Estudar outros tratamentos termoquímicos com base na termodinâmica computacional que o envolvam o elemento nitrogênio como, por exemplo, a boronitretação, oxinitretação, etc.



## REFERÊNCIAS

CHEMICAL Thermodynamics. Disponível em: <<http://www.nuc.berkeley.edu/courses/classes/E-115/Reader/chap10.pdf>> . Acesso em: 30 Out. 2001.

BARANOWSKA, J.; WYSIECKI, M.; Influence of surface pretreatment on case formation during gaseous nitriding. Surface & Coatings Technology. [S.l.:s.n], v.125, 2000. p.30-34.

BELL, T. ASM-Handbook. Warriendale.: ASM International; v.4, 1991. p.425-436.

BLACK, W.Z.; HARTLEY, J.G.; Thermodynamics. 3. ed., [s.l.]: Harper Collins College Publishers, 1996.

BRASIMET. Disponível em: <<http://www.brasimet.com.br>>. Acesso em: 13 Out. 2001a.

BRASIMET. Tenifer Plus® em buchas para injeção de alumínio. Informativo Técnico da Divisão de Tratamentos Térmicos - Brasimet Comércio e Indústria S.A, n. 3, 2000. Disponível em: <<http://www.brasimet.com.br>>. Acesso em: 23 Ago. 2001b.

BUIJNSTERS, J.G.; SHANKAR, P.; SIETSMA, J.; TER MEULEN, J.J.; Gas Nitriding of Chromium in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres. Materials Science & Engineering A. [S.l.:s.n.], v.A00, 2002. p.1-7.

CASTRO FILHO, A.N. de. Aplicação da Termodinâmica Computacional na Incineração. 2002. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7.ed. São Paulo: ABM, 1998.

CORRÊA, M. G.; MARTINS, M. A. S.; LEONEL, C.M.L.; Simulação do Processo Mineral, Tec Hoje : uma revista de opinião. Disponível em: <<http://www.techoje.com.br/mineração/mm9512-1.htm>>. Acesso em: 13 dez. 2002.

COSTA E SILVA, A. An Overview of the use of Calphad Methods in Steelmaking. Journal of Mining and Metallurgy. [S.l.:s.n.], v.35, n.1B. 1999. p. 85 - 112.

DARKEN, L.S.; GURRY, R.W.; Physical Chemistry of Metals. [S.l.]: Mcgraw Hill

Book Company, 1953.

ERIKSSON,G.; HACK,K.; ChemSage – a computer program for the calculation of complex chemical equilibria. Met. Transactions B. [S.l.:s.n.], v.21B. 1990. p.1013-1023.

FEWELL, M.P; PRIEST, J.M; BALDWIN, M.J; COLLINS, G.A; SHORT, K.T.; Nitriding at low temperature. Surface & Coatings Technology. [S.l.:s.n.], v.131. 2000. p.284-290.

FRISK, K. A Thermodynamic Evaluation of the CR-N, FE-N, MO-N and CR-MO-N Systems. Calphad. [S.l.:s.n.] v.15, n.1. 1991. p.79-106.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C.A.; Ensaio dos Materiais. São Paulo: LTC, 2000.

GASKELL, D.R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. [s.l.]: Mcgraw-Hill. 1973.

GODEC, M. Cooling cracks on nitrided pins. Engineering Failure Analysis. [S.l.:s.n.], v.9. 2002. p.665-671.

HABESCH, R. Efeito da Reiteração de Ciclos de Nitretação Gasosa em Três Tipos de Aços. Metalurgia. São Paulo: ABM. v.22, n.109, 1966. p.972-985.

HECK, N.C. Desenvolvimento da Nitretação de Aços com Uréia. Relatório Técnico de Projeto FAPERGS. Porto Alegre, 2001.

HECK, N.C.; SANTOS, C.E.Z.; Simulação Termodinâmica do processo de nitretação gasosa, Parte I; In: CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, 57., 2002, São Paulo. p.264-273. Anais . . . São Paulo; ABM, 2002a.

HECK, N.C.; SANTOS, C.E.Z.; Tratamento Térmico de Nitretação Gasosa: uma Simulação Termodinâmica, In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 1., 2002, Joinville, Anais . . . Joinville : [s.n.], 2002b.

\_\_\_\_\_. Simulação dos Tratamentos Termoquímicos por meio da termodinâmica computacional. In: SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES, 4., 2002, Gramado, Anais . . . Gramado: [s.n.], 2002c.

\_\_\_\_\_. Simulação Termodinâmica do processo de nitretação gasosa, Parte II. CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, 57. 2002, São Paulo. p.274-282. Anais . . . São Paulo: ABM, 2002d.

HILLERT, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformation: Their Thermodynamic Basis. [s.l.]: Cambridge University Press, 1998.

HILLERT, M. JONSSON, S.; An Assesment of the Al-Fe-N System. Metallurgical Transactions A. [S.l.:s.n.], v. 23A, 1992. p.3141-3149.

HOPPE, S. Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing. Surface & Coatings Technology. [S.l.:s.n.]: v.98, 1998. p.1199 – 1204.

KNERR, C.H; ROSE, T.C; FILKOWSKI.; J.H. ASM Handbook. Warriendale: ASM International; v.4. 1991. p.387-409.

KOOI, B.J; SOMERS, M.A.J; MITTEMEIJER, E.J.; An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>. Metallurgical and Materials Transactions A. [S.l.:s.n], v.27, 1996. p.1063-1071.

KRUKOWSKI, S. Growth of GaN single crystals under high nitrogen pressures and their characterization. Crystal Research Technology. [S.l.:s.n.], v.34. p.785-795, 1999. Disponível em: <<http://www.crystalresearch.com/crt/ab34/785a.pdf>>. Acesso em: 25 Mai. 2001.

KUNZE, J. Physikalisch-chemische Grundlagen der Wärmebehandlung und Randschichttechnik. Apostila. Freiberg: [s.n.] Technische Universität Bergakademie Freiberg, RFA, 2000.

LAKHTIN, Y. Engineering Physical Metallurgy. 2.ed. Moscou: Mir Publishers

LAMPMAN, S.; Introduction to Surface Hardening of Steels. ASM Handbook. Warriendale: ASM International; v.4. 1991. p. 259-267.

LEINEWEBER, A.; Ordnungsverhalten von Stickstoff sowie Magnetismus in binären Nitriden einiger 3d-Metalle: Mn/N, Fe/N und Ni/N. 1999. Tese (Doutorado), Faculdade de Química, Universidade de Dortmund, RFA,.

LEPPÄNEN, R.; JONSSON, H.; Properties of Nitrided Components: a result of the material and the nitriding process. Technical Report of the Ovako Steel. 1999. Disponível em: <[http://www.ovako.com/Data/r1585/v1/Technical\\_Report\\_1\\_1999.pdf](http://www.ovako.com/Data/r1585/v1/Technical_Report_1_1999.pdf)>. Acesso em: 28 Out. 2002.

LILIENTAL, W.K.; LARSON, M.; Longer Life for Forging Dies through Nitreg Potential controlled gas nitriding. Technical Paper. NITREX, 2000.

LILIENTAL, W.K.; TYMOWSKI, G.J.; TARFA, N.; Melhorando propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas na nitretação a gás controlada e automática. Literatura Técnica. Disponível em: <<http://www.combustol.com.br/Downloads/>>. Acesso em: 20 jul. 2002.

LILIENTAL, W.K.; TYMOWSKI, G.J.; TARFA, N.; Bringing Out the best properties of Nitrided Layers through controlled gas nitriding. Technical Paper. Disponível em: <<http://www.tms.rg3.net>>, Acesso em: 02 Jun. 2001.

MARAGOUDAKIS, N.E.; STERGILOUDIS, G.; OMAR, H.; PAVLIDOU, E.; TSIPAS, D.N.; Boro-nitriding of steel US 37-1. Material Letters [S.l.:s.n.], v.57. 2002. p.949 – 952.

MEDEIROS, J.B.; REGULY, A.; FERREIRA, J.Z.; STROHAECKER, T.R.; Resistência a Corrosão dos Aços ABNT 8620: ABNT 8550 Nitretados, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55., 2000, Rio de Janeiro. p.474 - 483. Anais . . . Rio de Janeiro: ABM, 2000.

MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.T.; Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. Surface & Coatings Technology. [S.l.:s.n.], v.133 -134, 2000. p.259-263.

MIJIRITSKI, A.V. Structure of surfaces and bulk phases formed during gas-metal interactions. 1973. Tese (Doutorado), Universidade de Groningen, Moscou.

MITTEMEIJER E.J; SLYCKE J.T.; Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres. Surface Engineering. [S.l.:s.n.], v.12. n.2. 1996. p.152-162.

NITREX.[S.l.:s.n.]. Disponível em: <<http://www.nitrex.com/indexr.htm>>. Acesso em: 10 nov. 2001.

NITRION. Plasma Nitriding in Comparison with gas nitriding. Disponível em: <<http://www.nitron.com/berichte/TB209e.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2001.

NETTO, E.; KLIAUGA, A. M.; PADILHA, A.F.; Estudo comparativo entre nitretação iônica e nitrocarbonetação em meio líquido e em meio gasoso, utilizando como substratos três tipos de aços inoxidáveis: austenítico, ferrítico e duplex ferrítico-austenítico . In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55., 2000. p. 2063-2072. Rio de Janeiro. Anais . . . Rio de Janeiro: ABM, 2000.

NOWACKI, J.; Modification of composite nitride layers by phosphorus compounds. Surface Coatings e Technology. [S.l.:s.n.], v. 125, 2000. p.9-12.

PARK, J.; LEE, S.; KIM, J.; LEE, K.; Tribological characteristics of ion nitrided sintered steels. Surface & Coatings Technology. [S.s.:s.n.], v. 114, 1999. p.169 – 173.

PEIXOTO, A.S.B.; OLIVEIRA, R. A.; Terminologia do Ensino por Computador: abordagem socioterminológica. Ciência da Informação. [S.l.:s.n.] v. 24, n.3, 1995.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P; FRANCO JUNIOR, A.R.; Influência da Composição Gasosa na Rugosidade de Aços Ferramentas Nitretados por Plasma, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, 57., 2002, São Paulo. Anais . . São Paulo: ABM, 2002. p.1993-2000.

PODSIADLO, S. Stages of the synthesis of indium nitride with the use of urea. Thermochimica Acta. [S.l.:s.n.] v.256, 1995. p.375 – 380.

\_\_\_\_\_. Stages of the synthesis of gallium nitride with the use of urea. Thermochimica Acta. [S.l.:s.n.] v.256, 1995. p. 367 - 373.

QIANG, Y.H; GE, S.R.; XUE, Q.J.; Microstructure and tribological behaviour of nitrocarburizing quenching duplex treated steel. Tribology International. [S.l.:s.n.], v.32, 1999. p.131-136.

SANTOS, G.R.; ALMAZAN, M.E.; ROCHA, A.S.; PIANA, L.A.; STROHAECKER, T.R.; Avaliação do desgaste de brocas de aço rápido nitretadas à plasma. Disponível em: <<http://www.brasimet.com.br/artigos/Desgaste%20em%20brocas.pdf>>. Acesso em: 30 Mar. 2003.

SCHAAF, P. Laser Nitriding of metals. Progress in Materials Science. [S.l.:s.n.], v.47, 2002. p.1-161.

SCHNEIDER, R.S.E.; HIEBLER, H.; Influence of increased nitriding temperatures on the hardness profile of low-alloy steels. Journal of Materials Science. [S.l.:s.n.], v.33, 1998. p.1737-1744.

SMOLIK, J.; WALKOWICZ, J.; TACIKOWSKI, J.; Influence of the structure of the composite: 'nitrided layer / PVD coating on the durability of tools for hot working. Surface & Coatings Technology. [S.l.:s.n.], v.125, 2000. p.134 - 140.

STROHAECKER, T.R.; FRAINER, V.J; LICHT, P.A.B; KUNRATH, A.O.; Curso de Tratamento Térmico dos Aços. Apostila, Porto Alegre: UFRGS, 1995.

SWALIN, R.A. Thermodynamics of Solids. 2nd ed., [S.l.]: Wiley-Interscience Publication, 1972.

TIER, M.D; PESSIN, M.A; STROHAECKER, T.R; BELL, T.; Os Mecanismos de Desgaste do Aço Rápido AISI M2 Nitretado a Plasma. In: SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA FERRAMENTAS, 1., Porto Alegre, RS, 1995, Anais . . . Porto Alegre : [S.n.]: 1995.

VAN WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E.; BORGNAKKE, C.; Fundamentos da Termodinâmica. [S.l.] : Edgard Blucher Ltda, 1998. Tradução da 5. Ed. americana.

VENDRAMIM, J.C. Seleção de Aços para Nitretação. Disponível em: <<http://www.tms.rg3.net>>. Acesso em: 02 Jun. 2001.

ZAKROCZYMSKI, T.; LUKOMSKI, N.; FLIS, J.; The Effect of plasma nitriding-base treatments on the absorption of Hydrogen by Iron. Corrosion Science. [S.l.] : Elsevier v.37, n.5, 1995. p.811-822.