

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MODIFICAÇÃO POR NITRETAÇÃO A PLASMA DAS SUPERFÍCIES DOS
AÇOS AISI-4140, AISI-420C E DIN16MnCr5

Marcel Fabiano Zambon

São Carlos

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**MODIFICAÇÃO POR NITRETAÇÃO A PLASMA DAS SUPERFÍCIES DOS
AÇOS AISI-4140, AISI-420C E DIN16MnCr5.**

Marcel Fabiano Zambon

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Z24mn

Zambon, Marcel Fabiano.

Modificação por nitretação a plasma das superfícies dos aços AISI-4140, AISI-420C e DIN16MnCr5 / Marcel Fabiano Zambon. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
69 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia de superfície. 2. Nitretação a plasma. 3. Filmes finos. I. Título.

CDD: 620.44 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz Carlos e Sueli, ao meu irmão Rafael

À minha esposa Livia.


VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro mecânico graduado pela Universidade Federal de Uberlândia em 2004.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCEL FABIANO ZAMBON

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 26 DE MAIO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
ORIENTADOR

DEMa/UFSCAR



PROF. DR. SEBASTIÃO ELIAS KURI
PPG-CEM/UFSCAR



PROF. DR. LUIZ CARLOS CASTELETTI
EESC/USP

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente pela orientação, paciência, confiança e amizade demonstrada no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais (PPGCEM), pela possibilidade de realização desta dissertação de mestrado.

À empresa Ello Correntes Comércio e Indústria Ltda, pelo apoio dispensado.

Ao colega Frederico A. P. Fernandes e ao prof. Dr. Luis Carlos Casteletti pelo auxílio no processo de tratamento de nitretação a plasma na instituição EESC/USP.

Ao grande amigo Alan dos Santos pelo apoio e auxílio nesses dois anos e meio desta etapa em São Carlos.

Aos companheiros do Laboratório do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM – e do Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE – pelo apoio nos ensaios metalúrgicos.

Aos meus pais, irmão, que sempre me incentivaram a continuar meus estudos.

À minha esposa pela paciência e incentivo nos momentos mais difíceis. Seu apoio e conhecimento que me ajudaram durante todo o período de desenvolvimento deste mestrado.

RESUMO

Nitretação a plasma é uma técnica de modificação superficial para melhorar a dureza, a resistência ao desgaste e à fadiga. Neste trabalho, amostras de aços AISI-4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C foram tratadas termicamente formando microestrutura martensítica e em seguida submetidas à nitretação a plasma, por cinco horas, em temperaturas de 400, 450 e 500°C, com pressão 5mbar e uma mistura de gases hidrogênio e nitrogênio. As amostras foram caracterizadas por microscopias óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X e ensaios de microdureza. Foi observado um aumento de dureza, conforme previsões a partir de estudo da literatura. Foram obtidas camadas com aumento da espessura em relação ao aumento de temperatura. Foi observada a presença de nitretos γ' (Fe_4N) e também nitreto de elementos de liga (CrN) que caracterizam a dureza. Verificou-se o revenimento das camadas endurecidas por têmpera por indução nas temperaturas de nitretação.

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF THE AISI-4140, DIN16MnCr5, AND AISI-420C STEELS' SURFACES

ABSTRACT

Plasma nitriding is a surface modification technique used for improving hardness, wear resistance, and fatigue. In this work, samples of AISI-4140, DIN16MnCr, and AISI-420C steels were heat treated, forming martensitic structures, and then were submitted to plasma nitriding for 5 hours at 400, 450, and 500°C, under a hydrogen and nitrogen gas mixture having a pressure of 5 mbar. The samples were characterized by hardness tests, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. There has been an increase in surface hardness as expected from the literature. The rise of nitriding temperature produced an increase in the surface layers' thickness. The results obtained show a compact layer composed of Fe₄N nitrides and CrN nitrides, identified by X-ray diffraction, characterizing the hardness. With these nitriding temperatures, there was a decrease in hardness caused by the annealing.

PUBLICAÇÕES

- ZAMBON, M.F.; NASCENTE, P.A.P.; FERNANDES, F.A.P.; CASTELETTI, L.C.; “Nitretação a plasma das superfícies dos aços AISI4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C”. In: 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos. **Anais**.....Sorocaba-SP, Outubro, 2010.

- ZAMBON M.F.; FERNANDES, F.A.P.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P.; “Modificação e caracterização da superfície dos aços: AISI-4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C”. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais**... Campos do Jordão-SP, Novembro, 2010.

SUMÁRIO

| | Pág. |
|---------------------------------------|------|
| BANCA EXAMINADORA | i |
| AGRADECIMENTOS | ii |
| RESUMO | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| PUBLICAÇÕES (quando for o caso) | vi |
| SUMÁRIO | vii |
| ÍNDICE DE TABELAS | x |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Questão de trabalho | 2 |
| 1.2. Objetivo | 4 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 5 |
| 2.1. Aços | 5 |
| 2.1.1. Sistema Fe-C | 5 |
| 2.1.2. Sistema Fe-N | 8 |
| 2.1.3. Tratamento Térmico | 10 |
| 2.1.3.1. Têmpera | 10 |
| 2.1.3.2. Têmpera por indução | 10 |
| 2.1.3.3. Revenimento | 11 |
| 2.1.3.4. Cementação | 11 |
| 2.1.4. Composição química | 12 |
| 2.2. Nitretação..... | 12 |
| 2.2.1. Nitretação gasosa | 13 |
| 2.2.2. Nitretação líquida | 14 |
| 2.2.3. Nitretação sob plasma | 14 |
| 2.2.4. Formação de camadas | 21 |

| | |
|---|----|
| 2.2.5. Influência do carbono | 24 |
| 2.2.6. Influência do hidrogênio | 24 |
| 2.2.7. Nitretação e elementos de liga | 24 |
| 2.2.8. Nitretação e os aços | 26 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1. Materiais do substrato | 28 |
| 3.2. Tratamentos térmicos | 29 |
| 3.2.1. Tratamento térmico no aço AISI-4140 | 29 |
| 3.2.2. Tratamento térmico no aço DIN16MnCr5 | 30 |
| 3.2.3. Tratamento térmico no aço AISI-420C | 30 |
| 3.3. Nitretação a plasma | 30 |
| 3.3.1. Equipamento | 30 |
| 3.3.2. Preparação e limpeza das amostras | 32 |
| 3.3.3. O processo de nitretação iônica | 33 |
| 3.4. Análises | 33 |
| 3.4.1. Metalografia | 33 |
| 3.4.2. Microdureza das camadas nitretadas | 34 |
| 3.4.3. Difração de raios-X | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 4.1. Estado temperado sem nitretação | 35 |
| 4.2. Estado nitretado | 37 |
| 4.2.1. Metalografia das superfícies nitretadas | 38 |
| 4.2.2. Caracterização por difração de raios-X (DRX) | 50 |
| 4.2.3. Microdureza | 57 |
| 4.2.4. Considerações gerais | 60 |
| 5. CONCLUSÕES | 63 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 64 |

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 66

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 2.1 - Comparações entre a nitretação a plasma e os processos convencionais..... | 21 |
| Tabela 2.2 - Dados de referência para nitretação em aços. | 27 |
| Tabela 3.1 - Composição química dos aços. | 28 |
| Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados na nitretação das amostras. | 32 |
| Tabela 4.1 - Durezas encontradas nos materiais temperados por indução e revenidos. | 37 |
| Tabela 4.2 - Espessuras das camadas nitretadas para os aços tratados em diferentes temperaturas. | 43 |
| Tabela 4.3 - Durezas superficiais (HV) nas amostras. | 57 |
| Tabela 4.4 - Durezas (HV) do aço AISI-4140. | 58 |
| Tabela 4.5 - Durezas (HV) do aço DIN16MnCr5. | 58 |
| Tabela 4.6 - Durezas (HV) do aço inox AISI-420C. | 58 |
| Tabela 4.7 – Durezas superficiais encontradas nas amostras nitretadas comparados à literatura | 59 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Elos de correntes industriais utilizados nos equipamentos das esteiras intermediarias nas moendas das usinas de cana-de-açúcar. | 3 |
| Figura 2.1 - Diagrama de fases Fe-Fe ₃ C. | 6 |
| Figura 2.2 - Diagrama CCC para o aço. | 7 |
| Figura 2.3 - Sistema Fe-N simples. | 9 |
| Figura 2.4 - Esquema simplificado do equipamento de nitretação gasosa..... | 14 |
| Figura 2.5 - Nitretação sob plasma - esquema básico. | 16 |
| Figura 2.6 - Curva característica da voltagem x corrente entre dois eletrodos numa descarga elétrica em gases..... | 18 |
| Figura 2.7 - Representação da nitretação iônica de um aço..... | 19 |
| Figura 2.8 – Sistema Fe-N simples..... | 22 |
| Figura 2.9 - Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma..... | 24 |
| Figura 2.10 - Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa..... | 26 |
| Figura 3.1 - Equipamento de nitretação a plasma - USP-São Carlos..... | 31 |
| Figura 3.2 - (A) Câmara de amostra para nitretação | 32 |
| Figura 3.2 - (B) amostras sofrendo o processo de nitretação..... | 32 |
| Figura 4.1 - Aço inoxidável martensítico AISI-420C temperado. Microestrutura martensítica..... | 35 |
| Figura 4.2 - Camada formada pelo processo de têmpera por indução..... | 36 |
| Figura 4.3 - Micrografia do aço AISI-4140 temperado por indução realizadas com aumento nominal de 12x..... | 36 |
| Figura 4.4 - Microestrutura típica do aço DIN16MnCr5 cementado, temperado e revenido..... | 37 |
| Figura 4.5 - Aspecto da microestrutura das camadas nitretadas do aço AISI-4140 em função da temperatura. Tratamento realizado com pressão 5mbar, com 20% de N ₂ na mistura gasosa em 400°C..... | 38 |
| Figura 4.6- Aspecto da microestrutura das camadas nitretadas do aço AISI-4140 em função da temperatura. Tratamento realizado com pressão 5mbar, com 20% de N ₂ na mistura gasosa em 500°C | 39 |
| Figura 4.7 - Microestrutura do aço carbono de baixa liga DIN16MnCr5 nitretado a 400°C por 5 horas em mistura gasosa com 20% de nitrogênio..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.8- Microestrutura do aço carbono de baixa liga DIN16MnCr5 nitretado a 500°C por 5 horas em mistura gasosa com 20% de nitrogênio..... | 40 |
| Figura 4.9 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtidas na temperatura de 400°C. Tratamentos de nitretação realizados em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N ₂ | 41 |
| Figura 4.10 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtidas na temperatura de 450°C. Tratamentos de nitretação realizados em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N ₂ | 42 |
| Figura 4.11 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtidas na temperatura de 500°C. Tratamentos de nitretação realizados em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N ₂ | 42 |
| Figura 4.12 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 400°C, com 20% N ₂ | 44 |
| Figura 4.13 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 450°C, com 20% N ₂ | 44 |
| Figura 4.14 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 500°C, com 20% N ₂ | 45 |
| Figura 4.15 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 400°C, com 20% N ₂ | 46 |
| Figura 4.16 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 450°C, com 20% N ₂ | 46 |
| Figura 4.17 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 500°C, com 20% N ₂ | 47 |
| Figura 4.18 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N ₂ , na temperatura de 400°C | 48 |
| Figura 4.19 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N ₂ , na temperatura de 450°C | 48 |
| Figura 4.20 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N ₂ , na temperatura de 500°C | 49 |
| Figura 4.21 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 400°C, mistura gasosa de N ₂ :H ₂ = 1:4..... | 51 |
| Figura 4.22 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 450°C, mistura gasosa de N ₂ :H ₂ = 1:4..... | 51 |
| Figura 4.23 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 500°C, mistura gasosa de N ₂ :H ₂ = 1:4..... | 52 |
| Figura 4.24 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado com temperatura de 400°C..... | 53 |
| Figura 4.25 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado com temperatura de 450°C..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.26 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado com temperatura de 500°C..... | 54 |
| Figura 4.27 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado com temperatura de 400°C..... | 55 |
| Figura 4.28 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado com temperatura de 450°C..... | 56 |
| Figura 4.29 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado com temperatura de 500°C..... | 56 |

1. INTRODUÇÃO

Os aços baixa liga e inoxidáveis são largamente empregados em diferentes áreas de produção da indústria moderna, em particular tomando vantagem da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Muitos desses materiais trabalham em condições de alta abrasão e altas cargas, sendo que estes desgastes e solicitações são uns dos principais fatores que promovem a necessidade de manutenção ou troca de componentes nos diversos setores industriais.

Soluções de projeto, modificações de materiais, tratamentos térmicos e uso de lubrificantes são algumas ações que são adotadas a fim de se minimizar os problemas descritos. Porém, outras técnicas, que estão sendo muito utilizadas como melhoria das propriedades mecânicas, são relacionadas a processos tribológicos e triboquímicos, técnicas que estão inclusas em processos de engenharia de superfície [1]. Os processos de engenharia de superfícies metálicas melhoram as propriedades superficiais do material, como a resistência ao desgaste, dureza, resistência à fadiga, atrito e resistência à corrosão.

Dentre os processos de engenharia de superfície está a nitretação, processo que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho. A nitretação é um tratamento termoquímico, assim como a cementação e a boretação. Esses tratamentos termoquímicos são processos que visam a adição, por difusão, de elementos químicos tais como carbono e nitrogênio na superfície do aço, promovendo melhoras nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do mesmo [2].

O processo de nitretação teve sua primeira patente registrada em 1913 e vem se desenvolvendo com o uso do sistema de plasma desde 1931, com a patente de J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha. Esse processo, que inicialmente ficou conhecido como nitretação por descargas luminescente (glow discharge), nitretação iônica ou nitretação a plasma [3], apresenta muitas vantagens. Avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o desenvolvimento da tecnologia do plasma [4]. A tecnologia do plasma tem um

apelo à preservação ambiental por não gerar resíduos poluentes. A nitretação a plasma tem avançado e conseguido espaço comercial, principalmente na indústria automotiva, para se tornar um processo economicamente válido na busca por materiais com melhoramentos de suas propriedades.

O processo de nitretação pode aumentar a dureza superficial dos aços, a qual melhora a resistência ao desgaste. A nitretação a plasma promove o endurecimento da superfície com a utilização da tecnologia de descarga luminosa, introduzindo nitrogênio nascente (elementar) na superfície de uma peça [5]. A cinética das reações ocorre em uma faixa de temperaturas inferior a dos processos convencionais, o que reduz o risco a deformações e permite que outros tratamentos térmicos sejam realizados antes da nitretação, como a têmpera e/ou revenimento [6].

1.1. Questão de trabalho.

A cana-de-açúcar, historicamente, sempre foi um destaque na economia brasileira. Desde a época da colonização, o Brasil vem atuando como um dos maiores produtores e exportadores de cana-de-açúcar, além do também produto, etanol, tendo aos poucos ampliada a sua produção em larga escala, diminuindo a dependência do petróleo. Esse mercado vem promovendo um aumento na safra de cana e conseqüentemente uma diminuição no tempo de manutenção das unidades produtoras [7]. De acordo com Antônio de Pádua Rodrigues, diretor técnico da UNICA (União da Indústria de Cana-de-açúcar), aproximadamente 40 usinas de açúcar e álcool do centro-sul do Brasil, ou cerca de 15% do total, seguirão moendo cana de janeiro a março de 2010, período em que normalmente as unidades param para manutenção.

Muitos equipamentos são retirados no final da safra e levados para empresas especializadas, onde são realizadas as manutenções dos mesmos, e retornam para o início da nova safra.

Para manter toda esta estruturas em funcionamento são necessários novos desenvolvimentos em equipamentos, que garantam sua disponibilidade

para a produção, com o menor número de paradas provocadas por interrupções não programadas, o que geraria grandes prejuízos para as usinas.

As correntes industriais são um desses componentes que necessitam de manutenção. Elas são compostas de peças fabricadas em aço baixa liga, e também, atualmente o aço inoxidável vem sendo também aplicado na fabricação de componentes de junção, por apresentarem uma melhora nas resistências à corrosão e também ao desgaste em comparação ao aço baixa liga. A figura 1.1 representa um elo de corrente utilizado em equipamentos dos setores canavieiros.



Figura 1.1 - Elos de correntes industriais utilizados nos equipamentos das esteiras intermediárias nas moendas das usinas de cana-de-açúcar.

A principal deterioração dos componentes dessas correntes é o desgaste que ocorre por abrasão. Além disso, as correntes industriais trabalham em ambientes hostis, com ambiente corrosivo (ph baixo), presença de água, que acentua a corrosão, presença de terra, a qual age como um elemento que aumenta o desgaste dos componentes devido ao atrito entre as partes.

Cada componente da corrente industrial possui características específicas visando uma maior durabilidade, sendo essas: tipo de material, tratamento térmico, acabamento e dimensional.

1.2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o conhecimento da aplicação do tratamento superficial de nitretação por plasma pulsado em aços baixa ligas e aços inoxidáveis submetidos a tratamentos térmicos que geram altas durezas superficiais, utilizados em uma vasta gama de produtos nos setores industriais, como no caso deste trabalho, correntes industriais.

Analisar as características da camada nitretada e suas alterações nas propriedades mecânicas na aplicação de modificações superficiais obtidos por nitretação a plasma em diferentes temperaturas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aço

O aço, devido a sua resistência mecânica, tenacidade e ductilidade, tornou-se o material preferido para aplicações em engenharia. Essa liga faz parte de 90% da produção mundial de metais.

Esse material é produzido com vários elementos de liga, mas adota-se o sistema binário Fe-C para avaliar as reações e transformações que ocorrem no mesmo. Os aços são ligas Fe-C com teor de carbono abaixo de 2,0%, sendo considerado ferro fundido teores entre 2,0% a 6,67% [3].

2.1.1. Sistema Fe-C

A combinação entre ferro e carbono, em equilíbrio termodinâmico, dará origem a diferentes fases para temperaturas variadas e o diagrama Fe-C é uma importante ferramenta para se compreender este comportamento. Sob condições de equilíbrio termodinâmico real, as fases presentes nas ligas Fe-C puras, são soluções sólidas de carbono em ferro - α , γ e δ , juntamente com grafita pura, a qual está presente quando os limites de solubilidade são ultrapassados [3, 8].

Entretanto, os processos de transformação industriais são rápidos, resultando na formação de fases metaestáveis, dentre as quais a cementita, que em temperatura ambiente não se transforma em grafita. Para melhor visualização das transformações do aço, utiliza-se o diagrama de fase Fe-Fe₃C representado na figura 2.1.

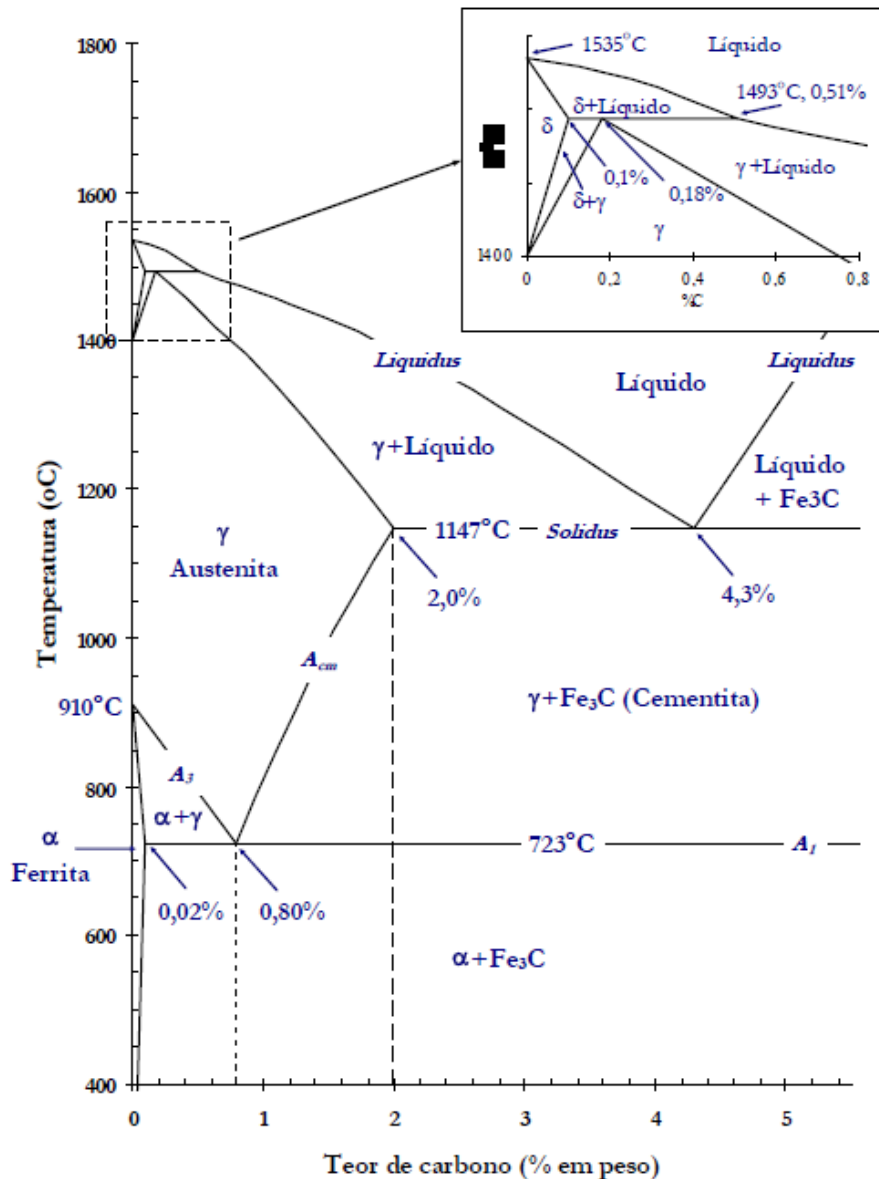


Figura 2.1 - Diagrama de fases Fe-Fe₃C

No diagrama estão presentes as seguintes fases: Ferrita (α), solução sólida de carbono em ferro CCC, presente até a temperatura de 912°C. Austenita (γ), solução sólida de carbono em ferro CFC, presentes em temperaturas de 723 a 1493°C até 2% de teor de carbono. Ferrita (δ), solução sólida de carbono em ferro CCC, estável de 1394 a 1535°C. Cementita (Fe₃C), carboneto de ferro com estrutura ortorrômbica e de alta dureza [3].

Uma reação invariante importante dos aços é a eutetóide a 723°C. Um aço com 0,8%C forma num resfriamento, a perlita, que é uma mistura de fases

ferrita e cementita, com estrutura lamelar característica. Aços com 0,77%C apresentam só a perlita em sua microestrutura, os aços com menos de 0,77%C apresentarão ferrita e perlita e os com mais de 0,77%C, perlita e cementita, num resfriamento lento. Porém para resfriamentos rápidos, aparecerão fases como bainita e martensita, que não estão previstas nos diagramas Fe-Fe₃C.

Para acompanhar essas transformações utilizam-se as curvas TTT (temperatura, tempo e transformação), representada na figura 2.2. A velocidade de resfriamento de um material austenitizado faz com que apareçam fases como bainita e martensita.

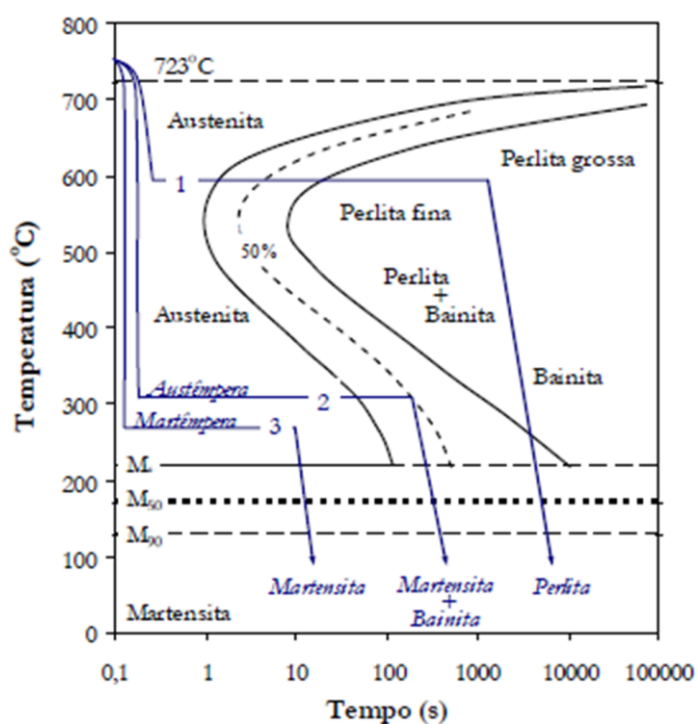


Figura 2.2 - Diagrama TTT para o aço.

A martensita é uma fase composta de ferro supersaturado com carbono, numa transformação sem difusão (cisalhamento da estrutura), resfriada bruscamente até temperaturas inferiores àquelas em que se formaria a bainita. Os átomos de carbono permanecem como impurezas intersticiais em solução sólida supersaturada. Em excesso distorcem a estrutura cristalina, assim a martensita assume uma estrutura cristalina monofásica tetragonal de corpo centrado (TCC). A transformação da austenita em martensita está

representada no diagrama de transformação isotérmica representada na figura 2.2. A martensita tem aparência de ripas, são duras e resistentes, porém frágeis.

As características de dureza e fragilidade são devidas à restrição do movimento de discordâncias pelos átomos de carbono. Sendo assim, variam com o teor de carbono. A martensita neste estado não é aplicável na maioria das vezes em engenharia, requerendo um tratamento térmico de revenimento que resulta a martensita revenida, onde há um alívio de tensões e sua tenacidade e ductilidade são melhoradas adequando-se as especificações do projeto.

Quando se adiciona elementos de liga no sistema Fe-C há envoltórios nos diagramas de equilíbrio e também no diagrama TTT, além de formações de carbonetos. No caso do cromo ocorre a diminuição da extensão do campo monofásico de estabilidade da austenita e a formação de carbonetos complexos de elemento de liga [1].

2.1.2. Sistema Fe-N

Assim como o sistema Fe-C, as relações de equilíbrio neste sistema são complicadas pela existência de compostos metaestáveis. A figura 2.3 mostra um sistema Fe-N simples.

O diagrama Fe-N é utilizado no entendimento das transformações que ocorrem no processo de nitretação à medida que a concentração de nitrogênio é difundida no substrato [1]. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade ocorre à precipitação de compostos intermetálicos denominados nitretos.

Esse sistema apresenta os nitretos que são precipitados no processo de nitretação.

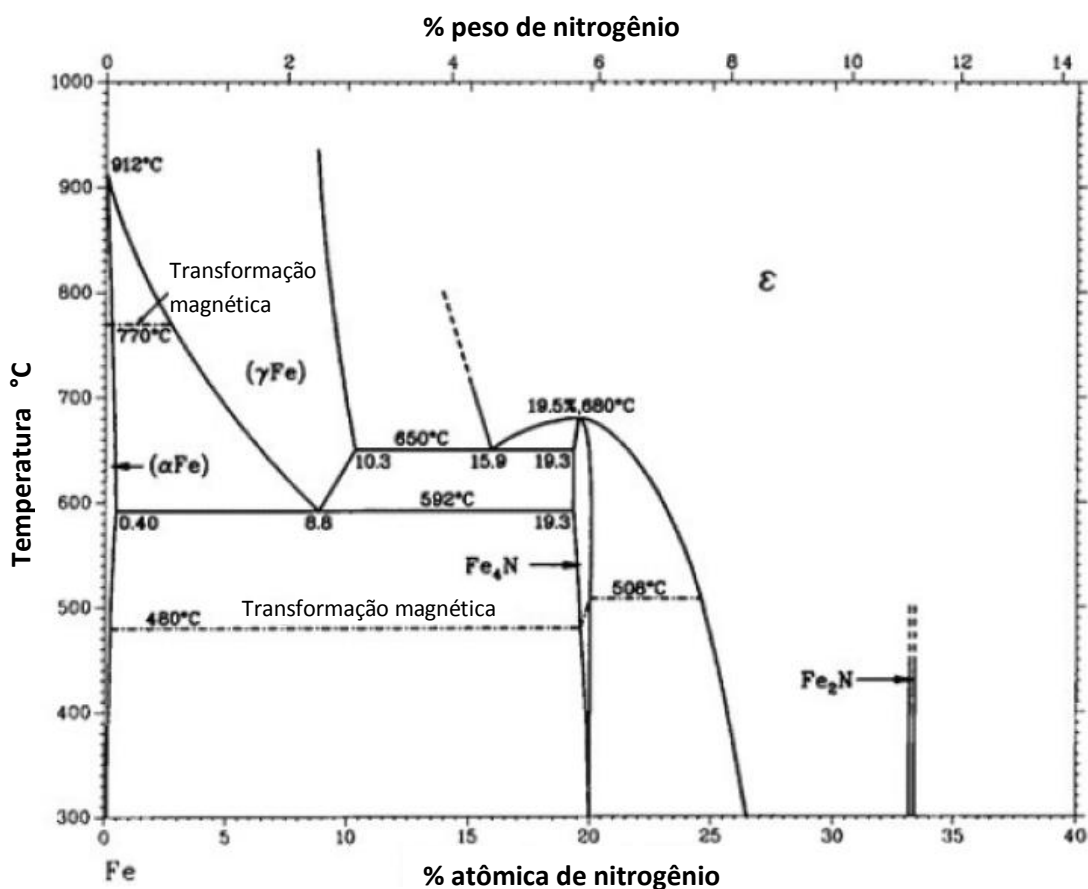


Figura 2.3 - Sistema Fe-N simples.

Como uma impureza intersticial, os átomos de N tendem a dilatar a rede. A concentração atômica de nitrogênio (%N) promoverá a formação de diferentes fases e estruturas. Nos processos industriais de nitretação, atmosferas compostas de nitrogênio e hidrogênio, isentas de carbono, tendem a formação de fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ' - Fe₄N [6].

A fase ϵ , com estrutura hexagonal compacta (hcp) com átomos de nitrogênio nos sítios octaédricos. Com uma composição de 20% de átomos de nitrogênio, há uma transição para a fase γ' - Fe₄N que possui arranjo estrutural cúbico de face centrada (CFC) onde o nitrogênio ocupa o centro do cubo, arranjo este semelhante ao da austenita. Este nitreto é estável até a temperatura de 680°C [2].

Para descrever o tratamento de nitretação deve-se analisar o diagrama de fases Fe-N e também o potencial de nitretação.

2.1.3. Tratamento Térmico

As operações de aquecimento e resfriamento controlados constituem-se nos tratamentos térmicos. Esses processos são utilizados na otimização das propriedades dos aços e são ótimos no desenvolvimento de combinações de resistência e tenacidade, sendo que a martensita revenida é a estrutura que melhor permite essa união.

2.1.3.1. Têmpera

Esse processo consiste em resfriar um aço austenitizado com velocidade muito rápida, não havendo transformações perlíticas e bainíticas. A estrutura adquirida pelo processo será a estrutura martensítica [3].

O tratamento de têmpera visa obter propriedades de dureza e resistência elevadas. Durante o processo, a queda de temperatura gera o surgimento de tensões internas. Assim, será necessário um tratamento de revenimento posterior.

A taxa de resfriamento necessária varia de acordo com a composição química do aço. Aços que possuem elementos de liga são mais temperáveis, pois retardam as transformações perlíticas e bainíticas. O aumento do teor de carbono diminui a temperatura de início e fim da transformação martensítica.

2.1.3.2. Têmpera por indução

O aquecimento indutivo é utilizado quando se deseja obter alterações nas propriedades superficiais do metal, como é o caso dos componentes das correntes industriais, onde se deseja aumentar a resistência ao desgaste por atrito entre metais [3]. Bobinas apropriadas aquecem as peças por meio de indução eletromagnética. Em seguida ao aquecimento, é realizado um rápido resfriamento com água da peça, este resfriamento vem caminhando junto com a espira de indução. A camada endurecida formada tem sua profundidade controlada pela velocidade de aquecimento e resfriamento

2.1.3.3. Revenimento

O processo de revenimento é aplicado às peças temperadas. A martensita no estado temperado é extremamente dura e frágil. Nesse estágio corre grande risco de trinca e fratura. O tratamento consiste em aquecer a peça até uma temperatura inferior a de austenitização, mantendo-a até que seja equalizada a temperatura e obtidas as propriedades desejáveis. A estrutura obtida é diferente da têmpera e se trata de uma martensita revenida, o carbono sairá da supersaturação precipitando como carboneto, aliviando tensões da têmpera.

A alteração na estrutura promove melhora na ductilidade, mas reduz os valores de dureza e resistência à tração. As mudanças nas propriedades dependem do tempo e da temperatura de revenimento. No início, a queda de dureza é acentuada, diminuindo após duas horas.

2.1.3.4. Cementação

Trata-se de um tratamento termoquímico que consiste na adição por difusão de carbono na superfície do aço de modo que depois de temperado seja atingida uma superfície mais dura. O objetivo é aumentar a dureza e a resistência ao desgaste da superfície ao mesmo tempo em que o núcleo permanece dúctil e tenaz. O processo consiste em aquecer a temperatura entre 815 e 950°C, onde o ferro se encontra na forma alotrópica gama [3].

A cementação líquida trabalha com um banho de sal fundido e a camada depende da composição do banho e da temperatura utilizada.

As peças assim tratadas por cementação seguida de têmpera, apresentam elevada dureza na superfície e grande maleabilidade no núcleo (dependendo do tipo de aço). Estas características tornam o processo recomendado a certas peças que requerem muito esforço superficial, como é o caso das engrenagens, de roletes, buchas metálicas, e assim por diante.

2.1.4. Composição química

Os aços de baixa liga são aços que possuem teor de elementos de liga inferior a 5% que tem a finalidade de aumentar a temperabilidade e a resistência ao revenido, além de melhorar a resistência mecânica e a corrosão. São elementos típicos: cromo, molibdênio, níquel, manganês e silício.

Os aços inoxidáveis martensíticos caracterizam-se por possuírem teor de cromo entre 11,5% a 18%. O cromo tem a capacidade de endurecer através de transformações martensíticas obtidas por têmpera. Possuem boa resistência à corrosão sem perda em suas propriedades mecânicas, que é devida a uma camada passiva, aderente e impermeável que se forma na superfície do aço, composta de óxido de cromo.

2.2. Nitretação

A maior demanda por componentes com melhores propriedades mecânicas faz da engenharia de superfície uma das opções mais procuradas na tentativa de solucionar problemas apresentados em funcionamento de equipamentos. Os processos de engenharia de superfícies metálicas melhoram as propriedades como a resistência ao desgaste, dureza, resistência à fadiga, atrito e resistência à corrosão [9]

Esses tratamentos termoquímicos, tais como cementação e nitretação, são processos que visam à adição, por difusão, de elementos químicos como o carbono e o nitrogênio na superfície do aço [3]. Assim aumentam a dureza e a resistência superficial ao desgaste mantendo o núcleo da peça dúctil.

A nitretação é um desses tratamentos termoquímicos, assim como a cementação e a boretação. O carbono e o nitrogênio são elementos de liga com maior capacidade de endurecimento por formação de solução sólida intersticial [3].

O processo de nitretação consiste na introdução de nitrogênio na superfície do aço através de um aquecimento para obter uma camada dura de

nitretos resultado da combinação do nitrogênio com elementos de liga do aço e/ou solução sólida de nitrogênio. O mecanismo de endurecimento superficial de aços deve-se à solubilidade de elementos substitucionais e intersticiais e à formação de nitretos e carbonitretos com diferentes morfologias [2]. Existem diversos processos para se realizar um tratamento de nitretação. Esses processos diferenciam-se pelo meio em que se realiza o tratamento termoquímico, que pode ser gasoso, líquido, ambos conhecidos como processos convencionais, e o processo a plasma.

2.2.1. Nitretação gasosa

A nitretação gasosa, forma mais comum do processo, consiste na imersão da peça em uma atmosfera de amônia entre 500 e 565°C. Nesse processo a amônia decompõe-se liberando o nitrogênio segundo a reação [3]:



O fluxo de amônia e a temperatura são elementos controladores da dissociação da amônia (15 a 30%) que produz uma camada branca quebradiça na superfície da camada nitretada. Um modo de controlar a formação da camada frágil é o processo Floe, um processo com menor tempo de aplicação, seguido de um segundo estágio, onde a temperatura é elevada para 550 a 565°C e a taxa de dissociação de amônia para 65 a 85%. Nesse processo há uma ligeira modificação dimensional que deve ser levado em conta no projeto.

A figura 2.4 representa um esquema simplificado da nitretação gasosa.

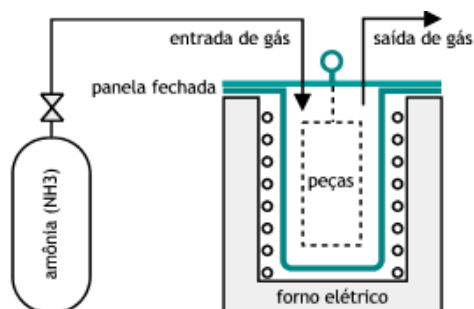
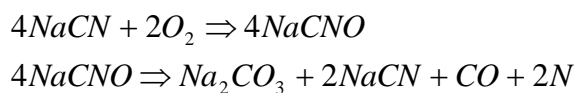


Figura 2.4 - Esquema simplificado do equipamento de nitretação gasosa.

2.2.2. Nitretação líquida

A temperatura de trabalho para a nitretação líquida é a mesma para a gasosa (500 a 570°C). Esse processo utiliza-se de um meio nitretante constituído de um banho de sais à base de cianeto ou cianato, que fornecem o nitrogênio à peça. Possui vantagem com relação à nitretação gasosa na questão de tempo de nitretação, que é bem menor, porém a camada nitretada também é menor (máxima de 0,015mm contra 0,7mm na gasosa). Existem vários métodos que utilizam sais fundidos, um dos mais conhecidos comercialmente é o método “Tufftride”, onde se tem a oxidação do cianeto de sódio, transformando-se em cianato, este entra em contato com a superfície da peça e produz a segunda reação, conforme descrito abaixo:



Naturalmente, problemas de segurança e de ambiente estão presentes, assim como na cementação líquida.

2.2.3. Nitretação sob plasma

O processo de nitretação a plasma foi desenvolvido inicialmente no começo dos anos de 1930 por Berghaus na Suíça e J.J. Egan nos Estados Unidos, mas não obteve estudos contínuos por falta de tecnologia na época [4]. Com novas tecnologias em eletrônica, automação e informática no final do século XX, desenvolveu-se a tecnologia do plasma, assim foi possível solucionar problemas que consistiam basicamente em aberturas de arcos elétricos e superaquecimento de partes da peça [1, 2] o que permitiu a ampliação campo de atuação da nitretação sob plasma. Na atualidade brasileira, processos de nitretação a plasma, os quais geram novas características de desempenho na superfície, estão mais voltados ao mercado de ferramentas, mas outros mercados se encontram em intensa atividade de pesquisa, principalmente a indústria automotiva [4].

Na literatura internacional, essa técnica recebe denominações como nitretação iônica (ion nitriding, nitriding ionic, ionitriding), nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding, nitriding in plasma) [3].

A nitretação é um método de introdução de nitrogênio na superfície do aço, promovendo um endurecimento dessa região por meio da formação de uma camada dura de nitretos. Esse método utiliza a tecnologia de descarga luminosa para introdução de nitrogênio nascente (elementar) na superfície da peça [3, 5].

O processo de nitretação utiliza gases como meio nitretante e agente de aquecimento quando ionizada. Alguns desses gases são nitrogênio, hidrogênio, argônio e metano, com misturas específicas [1]. Em geral, a mistura usada é constituída de N_2 e H_2 , em variadas concentrações. O nitrogênio tem sido utilizado por combinar vantagens econômicas de um recurso gasoso, que envolvem menores gastos de energia [10].

Para o processo de nitretação, há necessidade de um equipamento contendo basicamente um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator, como mostrado na figura 2.5. Além de componentes para controle de processo, deverá haver válvulas de controle de vazão de gases e equipamentos de medição de pressão, temperatura, além de outros itens. A fonte de potência possui uma saída d.c. com uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida. O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} torr de pressão. O porta amostra ou peças (cátodo) estará localizado no reator, onde o próprio corpo funcionará como anodo [2].

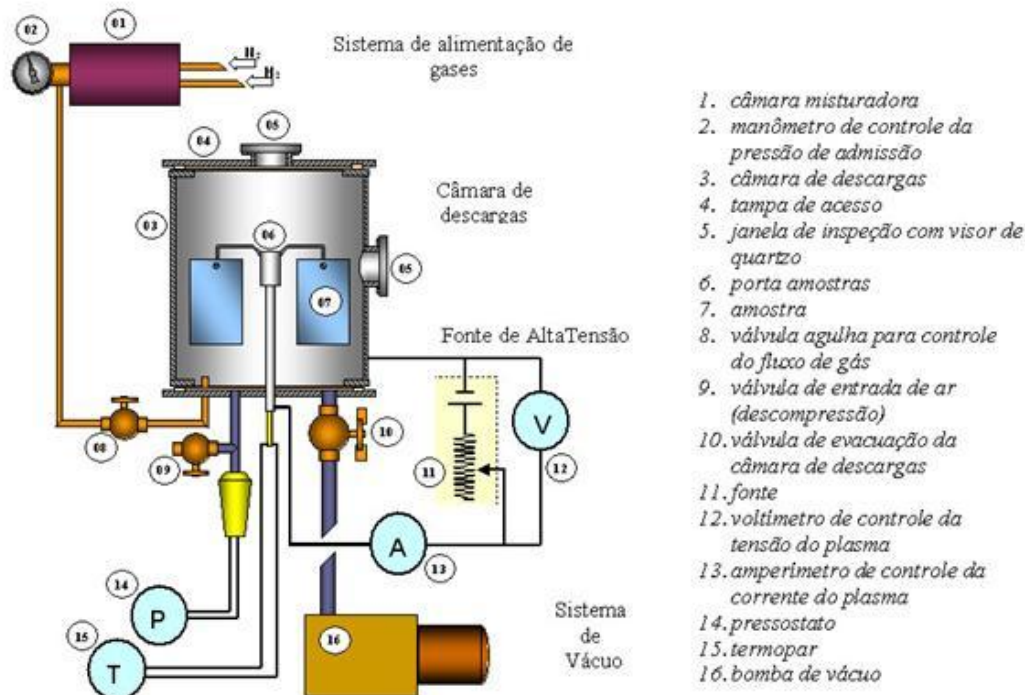


Figura 2.5 - Nitretação sob plasma - esquema básico.

O processo inicia-se com a produção inicial de um vácuo na câmara onde já estarão localizadas as amostras ou peças, sendo que em seguida será aplicada uma diferença de potencial em forma de onda quadrada pulsada, com duração de 50 μ s e 100 μ s, entre os eletrodos (entre 400 e 1200V) com repetição do ciclo entre 50 μ s e 2000 μ s. Somente então, introduz-se o gás nitretante até atingir a pressão de trabalho (1 a 20 torr) e atingir a condição de descarga (anormal) propícia à nitretação.

A utilização de forma de pulso quadrado é permitir um salto na voltagem de zero à voltagem da descarga, o que é uma das condições para eliminar a abertura de arcos catódicos [2].

Quando o plasma já reveste toda a peça a ser nitretada, íons são acelerados em direção à superfície da peça, cátodo, devido à aplicação do campo elétrico negativo na peça. Ocorre um aquecimento da peça devido ao bombardeamento de íons que constituem o plasma, além de defeitos na rede e arrancamento de átomos da superfície (“sputtering”). A partir desse momento se inicia a contagem do tempo do processo.

O controle da temperatura é feito através da corrente que passa pela peça. Uma relação entre a tensão e a correntes promove diversos efeitos, sendo que a formação da descarga brilhante ou “glow discharge” ocorre na zona de descarga anormal, como mostra a figura 2.6 [1]. Na zona de descarga anormal, o gás encontra-se ionizado e nessa ionização, descargas de fótons são gerados ao redor da peça e é chamada de bainha de plasma. Essa região possui uma maior densidade de corrente, e confere um tratamento homogêneo em toda a superfície. Os átomos retirados reagem com o plasma, formando nitretos de ferro que são depositados sobre a superfície da peça.

A região luminosa, emitida durante o processo, possui uma cor violeta característica para o processo de nitretação com aços e deve-se à emissão de fótons, pelo decaimento das espécies excitadas. Essas espécies contêm excesso de energia, a qual é emitida na forma de luz quando decai ao modo fundamental ou normal de menor energia.

Um aumento da corrente faz com que a temperatura suba demais, produzindo uma alta emissão termiônica, que contribui para um aumento da corrente e isso leva o plasma ao estado de arco elétrico, não desejável ao processo aqui descrito [11].

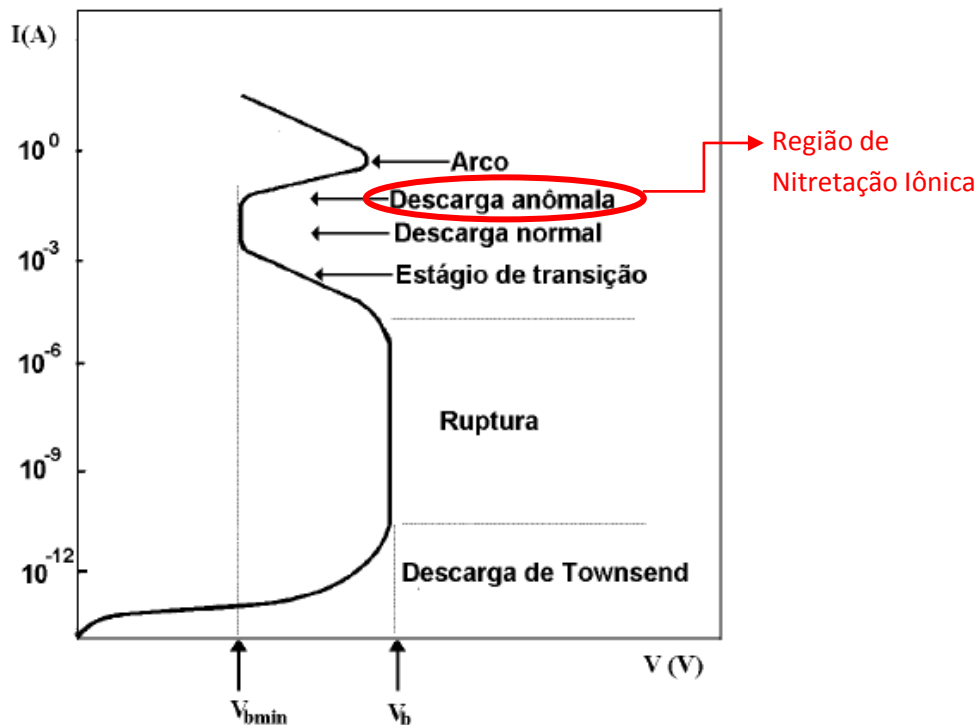


Figura 2.6 - Curva característica da voltagem x corrente entre dois eletrodos numa descarga elétrica em gases.

O nitrogênio, dissociado para formação do nitrogênio elementar sob influência da descarga luminosa, é primeiramente implantado no metal para depois difundir termoquimicamente a gerar a camada nitretada [5, 12]. Por fim, após a fonte ser desligada, a peça é esfriada naturalmente.

A figura 2.7 apresenta um esquema do mecanismo de interação das espécies em nitretação a plasma e representa o conjunto de fenômenos que envolvem a nitretação a plasma de um aço. A seta em laranja representa as espécies aceleradas em direção à superfície do aço devido à aplicação de um campo elétrico negativo na peça. O processo em violeta representa o desarranjo e ejeção de átomos da superfície da peça, esse processo também conhecido como “sputtering” está associado ao bombardeamento da superfície por partículas do plasma [2].

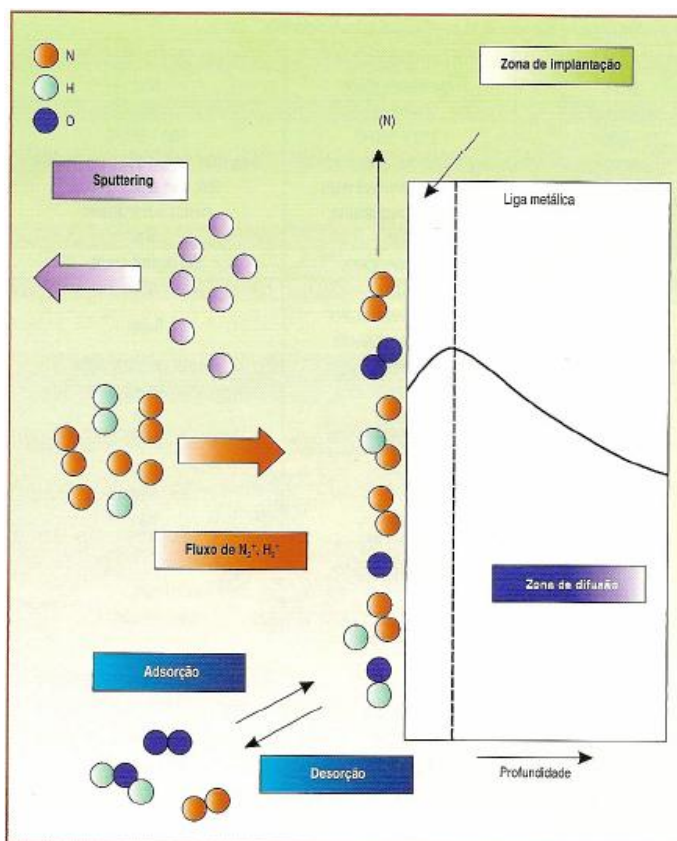


Figura 2.7 - Representação da nitretação iônica de um aço.

A interação entre as espécies presentes no plasma nitretante é complexa e assim vários modelos de interação foram propostos. Um dos primeiros modelos proposto foi o modelo de Kölbl, o qual não se considera o tipo de espécies que interagem com a superfície da amostra. Os átomos retirados da superfície pelo processo de sputtering reagem com as espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN e são depositados na superfície da peça e são recombinados formando nitretos mais estáveis. O excesso de nitrogênio irá difundir para uma zona mais interna [2].

Outros modelos também são utilizados, como o proposto por *Lakhtin et al.* [2] e também *Jones et al.* [2] que acreditam que a transferência de massa das espécies NH^+ e NH_2^+ seja o mecanismo predominante. *Tibbetts* [2] propõem outro modelo que se baseia na transferência de átomos neutros para a superfície da peça, ou seja, a nitretação é controlada por espécies neutras com contribuição secundária de espécies na forma de NH_x [2].

Um componente nitretado terá um aumento de dureza superficial, o que melhora a resistência ao desgaste [5], pois a superfície será uma região alterada devido à presença de nitrogênio, que fica em solução sólida e ligado na forma de nitretos de ferro ou de outros elementos de liga. Essas alterações levam à geração de uma tensão residual compressiva, que está associado à deformação na rede cristalina provocada pelo nitrogênio em solução sólida na matriz, pela precipitação de diferentes nitretos e pela diferença na contração volumétrica entre a matriz e os precipitados, o que auxilia na resistência a fadiga [4, 13].

Comparado com processos convencionais, o processo a plasma tem vantagem em relação aos demais, pois possui um melhor e mais simples controle metalúrgico, aumento do controle da espessura da camada. A operação é realizada em baixas temperaturas, o que muitas vezes permite que seja realizada a nitretação em peças temperadas e conseqüentemente também ocorrerá menores distorções, além de um menor tempo de processo. Em questões ambientais, trata-se de um processo que não danifica o ambiente [5, 14]. A tabela 2.1 coloca um comparativo entre os processos de nitretação convencionais e o processo de nitretação iônica.

O ótimo controle operacional permite que a camada formada seja uniforme e sua composição química controlada, além de provocar menor distorção nas peças, por trabalhar com menores temperaturas. Esse controle automático dos equipamentos resulta num processo de maior confiabilidade e reprodutibilidade e consiste na mais importante vantagem do processo a plasma sobre o processo convencional, especialmente para aços de alta liga [15].

Tabela 2.1 - Comparações entre a nitretação a plasma e os processos convencionais.

| CRITÉRIO DE JULGAMENTO | NITRETAÇÃO A PLASMA | NITRETAÇÃO A GÁS | NITRETAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS |
|---|------------------------|---|---|
| Distorção mínima | Sim | Em alguns casos | Não |
| Aumento de volume | Desprezível | Mínima | Sim |
| Temperatura de tratamento | 350 – 580°C | 500 – 580°C | 500 – 580°C |
| Proteção contra corrosão | Sim | Menor do que com plasma | Sim, mas menor que com plasma |
| Pós-oxidação | Sim, no mesmo processo | Sim, mas envolve mais custos e retrabalho | Sim, mas envolve mais custos e retrabalho |
| Aumento da rugosidade | Desprezível | Sim | Sim |
| Capacidade de polimento | Sim | Em alguns casos | Em alguns casos |
| Camada nitretada até 1 µm | Sim | Sim | Não |
| Tempo de tratamento numa determinada profundidade | Baixo | Até três vezes maior do que em plasma | Baixo |
| Tipos de ligas ferrosas a serem nitretadas | Todo tipo | Não pode tratar aços altamente ligados | Não pode tratar aços altamente ligados |
| Resíduos de sais | Não | Não | Sim |
| Nitretação parcial | Fácil | Difícil | Difícil |
| Possibilidade de solda | Sim | Não | Não |
| Camada branca livre de poros | Sim | Difícil | Não |
| Especificação exata da camada superficial | Sim | Não | Não |
| Formação de uma camada branca fina | Sim | Com baixa dureza em profundidade | Não |
| Formação de uma camada branca espessa | Sim | Sim | Sim |
| Reagentes químicos e meio ambiente | Compatível | Não-compatível | Não-compatível |

Algumas desvantagens também estão presentes, como: alto custo do equipamento, necessidade de fixação das peças com conectores para passagem de corrente elétrica e o processo é mais lento.

2.2.4. Formação de camadas

A formação da camada nitretada a plasma pulsado é controlada por diversos fatores como temperatura, pulso, pressão, composição dos gases, composição química do aço, entre outros.

A formação da camada começa quando o nitrogênio proveniente do plasma começa a difundir no metal. O nitrogênio entra nos interstícios em concentrações cada vez maiores, formando uma camada supersaturada. A presença de átomos intersticiais aumenta a tensão na rede podendo haver expansão do parâmetro de rede [11]. Como a difusão é lenta, devido a baixas temperaturas, uma região estreita é formada. Quando ocorre a saturação da solução em estado sólido, inicia-se a precipitação de nitretos que dependem dos elementos de liga e da temperatura de formação desses compostos [11].

Nas condições comerciais de nitretação, normalmente se formam duas camadas ou regiões distintas. Essas camadas nitretadas podem ser divididas em: camada de compostos, ou também chamada camada branca (compound zone ou white layer), assim dita por não ser atacada por reagentes metalográficos [5], e a camada de difusão (diffusion zone), zona formada pela difusão do nitrogênio que se estende em direção do núcleo do substrato.

Considerando o sistema Fe-N simples, figura 2.3, a camada branca é formada pelos nitretos $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ e $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$. A fase $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ é desejada para aplicações que requerem resistência ao desgaste e à fadiga sem choque. A fase $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ tem maior tenacidade, porém menor dureza e menor resistência ao desgaste e é aplicada em trabalhos com choque ou cargas severas [3, 4]. A camada de compostos é a camada mais externa da superfície nitretada em contato com a atmosfera gasosa. Assim, os valores de dureza estão relacionados à fração volumétrica de Fe_4N e Fe_{2-3}N .

Além dessas propriedades, a camada branca reduz o coeficiente de atrito e melhora a resistência à fadiga em ambientes corrosivos. Se for desejável uma camada sem a zona de compostos, pode-se aumentar a taxa de sputtering ou diminuir-se a concentração de nitrogênio na mistura para valores abaixo de 10%, o que possibilita que não ocorra desprendimento da camada, resultando assim uma melhor resistência ao desgaste.

Abaixo da camada de composto ocorre a chamada de zona de difusão, na qual uma parte do nitrogênio fica dissolvida nos interstícios da ferrita, promovendo endurecimento por solução sólida, também ocorrendo que nitretos de ferro ou de elementos de liga, que provocam endurecimento da matriz por precipitação. [3, 4].

Quanto à camada de difusão, não há contornos de grãos da rede de nitretos, e há uma interface planar definida entre a zona de difusão e o substrato [15]. Essa região tem seu controle pelo processo de difusão e seu principal efeito é o endurecimento do substrato, sendo proporcional à quantidade, tamanho e distribuição dos precipitados de nitretos, diminuindo gradativamente em direção ao núcleo, como também ocorre com o teor de nitrogênio difundido [1]. De acordo com *Pinedo* [1], a profundidade de

endurecimento é proporcional ao tempo de nitretação, decorrente da dependência da difusão de nitrogênio para o interior do substrato.

O nitrogênio está diretamente relacionado à formação da camada nitretada. A relação do teor do nitrogênio no processo é a seguinte: em baixas proporções de nitrogênio, com atmosferas compostas predominantemente por hidrogênio ou argônio, gera-se uma superfície modificada, livre de camada branca e em altas concentrações de nitrogênio promove-se a formação da camada branca [3]. Na figura 2.9, observa-se a relação de formação das camadas nitretadas com relação à proporção de nitrogênio no gás ionizante.

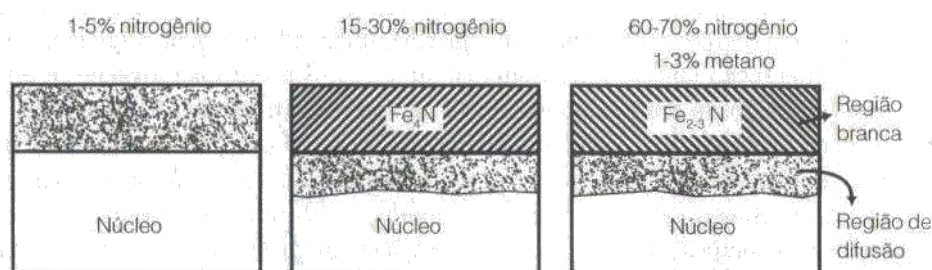


Figura 2.9 - Efeito da composição do gás na camada nitretada a plasma.

- (A) Sem região branca
- (B) Região branca de γ' (Fe_4N)
- (C) Região branca de ϵ (Fe_{2-3}N)

De acordo com Pinedo [1], a profundidade da camada nitretada, é controlada pela temperatura e tempo de processo, composição do material, além do potencial de nitrogênio que determina a taxa de introdução de nitrogênio na superfície. O plasma pode ser regulado pela quantidade de nitrogênio [1, 5].

Uma das vantagens da nitretação a plasma é o controle da camada. A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Essas camadas podem ser escolhidas dependendo da aplicação e pode-se formar uma camada fina e tenaz monofásica de γ' ou uma camada espessa monofásica de ϵ [2].

2.2.5. Influência do carbono

A composição química do material influi fortemente na nitretação a plasma. O elemento carbono pode causar um deslocamento do equilíbrio do nitreto γ' para o nitreto ϵ , aumentando assim a espessura da camada de compostos, havendo um predomínio de formação de nitretos tipo ϵ que tem uma maior faixa de solubilidade que a fase γ' , tornando-se um carbonitreto de ferro – $\text{Fe}_{2-3}(\text{C}_x\text{N}_y)$ [1].

Outra característica do efeito do carbono na camada nitretada é diminuir a camada de difusão, evitando a difusão do nitrogênio pela existência de uma dissolução de carbonetos, antes da formação de nitretos.

2.2.6. Influência do hidrogênio

Já a presença do hidrogênio possui duas funções: remoção do oxigênio da superfície da peça que se encontra em forma de óxido, pois esta camada forma uma barreira à penetração de nitrogênio e melhoramento do coeficiente de ionização do nitrogênio pelo aumento da quantidade de espécies ativas no plasma [16].

A remoção de óxidos passivados pelo hidrogênio na nitretação a plasma faz deste processo seja de grande interesse no tratamento superficial de aços inoxidáveis, pois estes aços possuem um filme superficial de óxido de cromo que é eliminado pelo bombardeamento de hidrogênio. Como o processo se dá no vácuo, não haverá a repassivação devida a ausência de oxigênio [2].

2.2.7. Nitretação e elementos de liga

A resposta à nitretação a plasma depende dos elementos de liga. A presença de elementos de liga (Ti, V, Cr, Mo, etc.) influencia na espessura da

camada de nitretação e também na dureza obtida. Os elementos de liga prendem o nitrogênio e assim promovem uma diminuição na espessura da camada nitretadas, tanto na camada de compostos quanto da zona de difusão, assim como aumentam a dureza pela formação de nitretos. Na região de difusão há átomos de nitrogênio dissolvido nos interstícios da ferrita (endurecimento por solução sólida) e outras partes na forma de nitretos de ferro (endurecimento por precipitação) [1].

A presença de elementos de liga, particularmente formadores de nitretos, tem uma forte influência na dureza da superfície, morfologia e características cinéticas da superfície nitretadas. Esta influência depende do grau de interação com o nitrogênio. Elementos como alumínio e titânio tem forte interação com o nitrogênio, enquanto o cromo é dependente do teor de liga no aço [15]. Experiências de Pinedo [1] mostram que o molibdênio e o níquel passam a diminuir a dureza, após uma determinada concentração, conforme pode ser visto na figura 2.10.

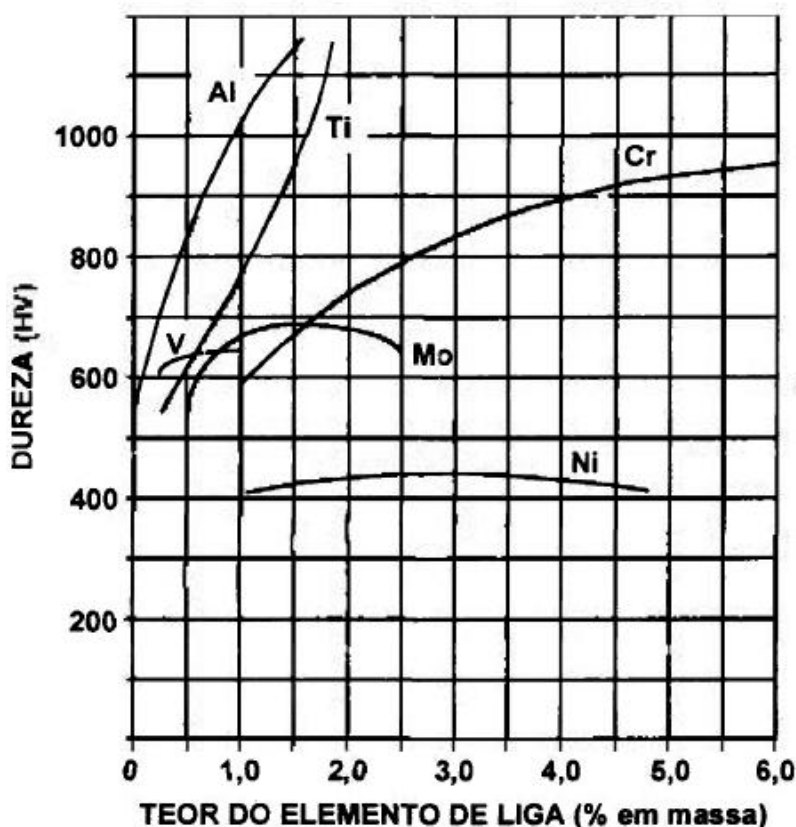


Figura 2.10 - Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa.

Outras características do material podem ser destacadas em relação à nitretação. Materiais temperados e revenidos influem na difusão dos nitretos e dissolução do carboneto para formação de nitretos. Em experimentos de *Cardoso [28]*, foi observado uma tendência de maior profundidade de camada para peças temperadas. E também se observou que o crescimento da camada nitretada é parabólico e tende a obedecer a lei de Fick para todas as condições de tratamento térmico.

2.2.8. Nitretação e os aços.

Os aços de baixa liga podem ser nitretados, apresentando assim uma dureza superficial alta. Essa modificação na superfície é devida à formação de uma zona de difusão e uma camada de compostos (fase ϵ ou uma fase γ'). Um dos pontos que caracterizam a espessura da zona de difusão é a presença de elementos de liga.

Os aços inoxidáveis martensíticos contêm uma concentração maior de elementos formadores de nitretos, como o caso do cromo. Aços com essa modificação atingem durezas em torno de 1200 HV. O alto teor de cromo impede a formação de camada de compostos pela precipitação de CrN que evita a saturação da matriz.

Em aços inoxidáveis, o óxido de cromo da camada passiva na superfície representa uma barreira à nitretação e deve ser removido pelo bombardeamento de hidrogênio (sputtering) [5]. Para que não haja a formação dessa camada de óxido, o hidrogênio deve estar presente ao longo de todo o processo, realizando a redução dos óxidos superficiais e facilitando a entrada de nitrogênio no material [11].

Nesses aços, devido ao alto teor de cromo, presente em sua composição química, verifica-se que na sua superfície nitretada há a presença de CrN, devido à alta afinidade desse elemento com o nitrogênio [10]. Conforme Gontijo [17], esse fenômeno é responsável pela diminuição da

resistência à corrosão, principalmente em temperaturas acima de 450°C. A essa temperatura o cromo torna-se móvel [14].

Na nitretação iônica do aço inoxidável martensítico AISI-420C, obtêm-se uma camada superficial espessa, com elevada dureza. Essas elevadas durezas são obtidas devido ao surgimento de uma fase denominada martensita expandida, assim denominada em comparação com a austenita expandida, que é uma fase supersaturada em nitrogênio (N₂), também chamada de fase S. [5, 17, 18].

A tabela 2.2 mostra valores típicos de dureza, profundidade de camada e tipo de camada de compostos formada na superfície para uma aplicação particular é apresentada abaixo para os aços utilizados nesse trabalho.

Tabela 2.2 - Dados de referência para nitretação em aços.

| Material | Dureza do Núcleo (Vickers) | Dureza da Superfície (Vickers) | Espessura (µm) | |
|------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------|
| | | | Camada de Compostos | Camada Total |
| AISI-4140 | 300 | 500 - 700 | 5 - 7,5 | 375 - 625 |
| DIN16MnCr5 | 213 | 600 - 700 | 4 - 8 | 300 - 700 |
| AISI-420C | 290 | 900 - 1100 | - | 125 - 250 |

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais dos substratos

Os materiais escolhidos para este estudo foram os aços AISI-4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C, aços utilizados na fabricação de correntes industriais. Esses aços foram fornecidos pela empresa *Ello Correntes Comércio e Indústria Ltda.* Essas peças sofreram tratamentos térmicos específicos, os quais dependem muito da composição química do aço utilizado, antes de serem submetidos à nitretação a plasma. Essa composição química permite verificar se o material está dentro das especificações estabelecidas por normas ou pelo projeto.

Na tabela 3.1 são apresentadas as composições químicas dos aços utilizados neste trabalho, realizadas pela empresa Ello Correntes.

Tabela 3.1 - Composições químicas dos aços.

| Aços | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Outros |
|-------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| SAE-4140 | 0,40 | 0,226 | 0,83 | 0,011 | 0,010 | 1,02 | 0,111 | 0,18 | - |
| DIN16MnCr5 | 0,16 | 0,25 | 1,15 | 0,035 | 0,040 | 0,95 | - | - | - |
| AISI-420C | 0,42 | 0,34 | 0,44 | 0,012 | 0,015 | 12,43 | 0,394 | 0,076 | - |

Nesse trabalho foi aplicado o tratamento de nitretação a plasma pulsado em ligas de aço baixa liga AISI-4140, DIN16MnCr5 e aço inoxidável AISI-420C. Esses aços passaram anteriormente por processos de têmperas e cementação no caso do aço DIN16MnCr5 para adquirir durezas de núcleo maiores condizentes com a aplicação. Sendo assim, foca-se o processo iônico, o qual trabalha com temperaturas menores que os processos convencionais, para não alterar a microestrutura do núcleo do material.

3.2. Tratamentos térmicos

Da matéria-prima (barras redondas) foram fabricados os componentes para correntes industriais, conforme padrão de fabricação dos mesmos. Esses materiais sofreram tratamentos térmicos específicos de acordo com sua composição química.

Nesse trabalho utilizam-se os seguintes materiais e tratamento térmico: aço AISI-4140 e seu tratamento térmico é têmpera por indução, revenimento, aços DIN16MnCr5 que são tratados da seguintes forma, primeiro cementação seguidos de têmpera e revenimento. Aço inoxidável AISI-420C com tratamento térmico de beneficiamento, têmpera por indução e revenimento.

3.2.1. Tratamento térmico no aço AISI-4140

O aço AISI-4140, que é utilizado na fabricação de pinos, foi aquecido em banho de sal a uma temperatura de 780°C por trinta minutos, sendo em seguida resfriado em salmoura, para obter uma dureza de 65 HRC. Para diminuir essa dureza e aliviar as tensões foi realizado um revenimento a 515°C por duas horas e trinta minutos. A dureza obtida foi de 39 HRC. Em seguida foi realizada a têmpera por indução, a qual proporcionou dureza na superfície de 58 HRC. Para finalizar um revenimento foi realizado a 180°C por duas horas e trinta minutos, aliviando as tensões residuais. Como resultado, uma camada endurecida de 2,3mm foi formada na superfície. Esses processos foram realizados na empresa Ello Correntes.

O processo de têmpera nesse trabalho se baseia na têmpera líquida, esse tratamento aquece a peça, porém não há adição ou remoção de elementos químicos na superfície do aço. A têmpera é realizada através do uso de sais fundidos a base de bário, cianeto, estrôncio, cianato, entre outros.

3.2.2. Tratamento térmico no aço DIN16MnCr5

O material DIN16MnCr5, utilizado na fabricação de buchas, foi tratado termicamente nas dependências da empresa Ello Correntes, de forma diferente do aço AISI-4140

Primeiramente, o aço foi cementado em banho de sal a uma temperatura de 930° por 9 horas e resfriado ao ar livre, onde há a introdução de carbono na superfície do aço, para em seguida ser aquecido em banho de sal a uma temperatura de 780-800°C por trinta minutos, realizando assim, um tratamento de martêmpera com temperatura de resfriamento em 180°C por dois minutos. Em seguida foram revenidas a 180°C por duas horas e trinta minutos onde se obteve dureza superficial de 60 HRC e dureza de núcleo de 24 HRC. Camada endurecida de 1,0 a 1,2mm foi formada na superfície devido à cementação.

3.2.3. Tratamento térmico no aço AISI-420C

O aço AISI-420C foi beneficiado e temperado em forno com atmosfera controlada pela empresa Bodycote Brasimet e revenido em seguida. Uma dureza de 36 HRC foi obtida. Em seguida, um processo de têmpera por indução seguido de revenimento foi realizado pela empresa Inductotherm e essa etapa promoveu uma dureza superficial à peça de 52 HRC, com uma camada endurecida de 2,0 a 2,4mm.

3.3. Nitretação a plasma

3.3.1. Equipamento

Os experimentos de nitretação foram realizados no equipamento de *Nitretação Assistida por Plasma Pulsado* pertencente ao laboratório de

Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos – *USP/EESC*.

Esse equipamento é constituído de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, sendo o ânodo as paredes da câmara e o cátodo o porta-amostra. O controle de processo é realizado pela medição de pressão, temperatura, composição do gás e outras variáveis. Além disso, possui bomba de vácuo e fonte de potência, equipamentos necessários à nitretação a plasma das amostras.

O equipamento utilizado no processo de nitretação é mostrado na figura 3.1, a câmara onde se colocam as amostras (figura 3.2.A) e em seguida uma foto ampliada das amostras sofrendo o processo de nitretação (figura 3.2.B).



Figura 3.1 - Equipamento de nitretação a plasma - USP-São Carlos



Figura 3.2.A

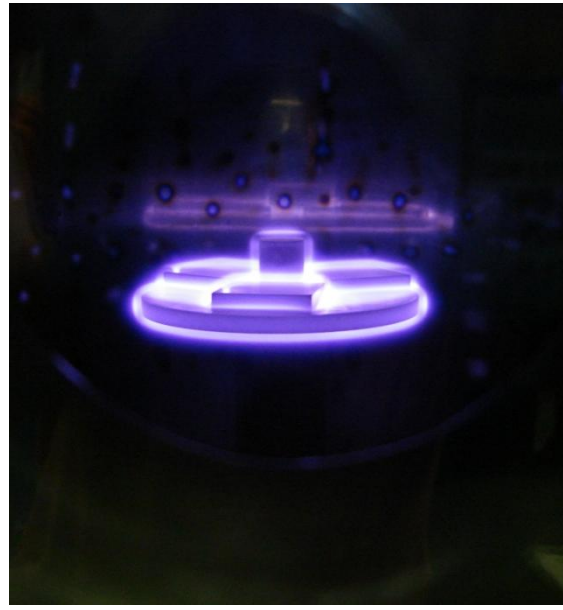


Figura 3.2.B

Figura 3.2 - (A) Câmara de amostra para nitretação - (B) amostras durante o processo de nitretação.

3.3.2. Preparação e limpeza das amostras

Amostras cilíndricas de 5,0mm de espessura foram preparadas através de lixamento e polimento das superfícies. Os diâmetros de cada amostra estão na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Tamanhos das amostras que foram submetidas à nitretação a plasma.

| Material | | Tamanho das amostras |
|------------|---------------|---------------------------|
| AISI-4140 | Barra redonda | Ø25,4mm x 5,0mm |
| DIN16MnCr5 | Tubo mecânico | Ø31,8mm x Ø22,7mm x 5,0mm |
| AISI-420C | Barra redonda | Ø30,0mm x 5,0mm |

Na câmara do equipamento de nitretação, as amostras inicialmente foram limpas por “sputtering” com gás argônio a uma temperatura de 50°C

mais baixa que a do processo de nitretação, por um tempo de trinta minutos (350°C, 400°C e 450°C). Uma amostra de cada material foi utilizada para cada temperatura processada.

3.3.3. O processo de nitretação iônica

Os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes, 400°C, 450°C e 500°C, com tempo de duração de cinco horas e pressão de 5mbar (500 Pa). A mistura gasosa utilizada constituiu numa mistura de 80% de hidrogênio e 20% de nitrogênio.

Assim, apenas um parâmetro foi modificado, permitindo analisar as modificações nas estruturas e espessuras das camadas nitretadas comparando as modificações com a temperatura.

O resfriamento após nitretação foi feito com as amostras no interior da câmara sob vácuo até a temperatura ambiente.

3.4. Análises

3.4.1. Metalografia

As análises microestruturais das camadas nitretadas foram realizados com o auxílio de um microscópio ótico Leica – Leitz Laborlux 12ME S utilizando a técnica de contraste, após o ataque com Nital. Também foram realizados exames metalográficos em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Quanta 400 com filamento de tungstênio. Esses equipamentos pertencem ao CCDM/UFSCAR – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais localizado no DEMa/UFSCAR – Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de São Carlos.

3.4.2. Microdureza das camadas nitretadas

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas com pasta de diamante. Foram realizadas medidas no topo, ou seja, na superfície das amostras nitretadas usando-se um microdurômetro Shimadzu – HMV2 com sistema CAMS (Computer Assisted Microhardness System) com uma carga de 50 gf.

3.4.3. Difração de raios-X

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro Rigaku – Geigerflex Analix, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Esse equipamento operou com radiação de cobre ($Cu K\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A excitação da fonte foi efetuada com corrente de 30 mA e uma diferença de potencial aplicada de 40 kV. Uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e ângulo de varredura (2θ) de 5° a 90° foram aplicados ao ensaio. A análise por difração de raios-X foi usada para identificar as fases formadas na zona nitretada e a indexação dos picos e os diagramas foram realizadas com auxílio da base de dados do software EVA, assim é possível a comparação dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente pelas técnicas de caracterização de superfície, levando em consideração as diferentes condições de tratamento da superfície. Amostras nitretadas em diferentes temperaturas foram avaliadas comparativamente quanto a sua microestrutura e durezas em relação a peças temperadas sem o processo de tratamento superficial.

4.1. Estado temperado sem nitretação

Antes de iniciar as nitretações foram analisadas amostras de materiais, isto é, com tratamento de têmpera realizado, aguardando o processo de nitretação.

A figura 4.1 mostra a microestrutura do aço inoxidável AISI-420C, no estado como recebido. Nota-se que se trata de um aço tratado termicamente com microestrutura predominante de martensita, com uma dispersão de carbonetos não dissolvidos. A figura 4.2 ilustra a camada produzida pela têmpera por indução, a qual proporcionará uma superfície (55-52 HRC) mais dura do que o núcleo (42-38 HRC).



Figura 4.1 - Aço inoxidável martensítico AISI-420C temperado. Microestrutura martensítica.



Figura 4.2 - Camada formada pelo processo de têmpera por indução.

A figura 4.3 mostra a microestrutura martensítica do aço AISI-4140, onde também é possível a visualização da camada endurecida por têmpera por indução.



Figura 4.3 - Micrografia do aço AISI-4140 temperado por indução realizadas com aumento nominal de 12x.

A figura 4.4 mostra a microestrutura do aço DIN16MnCr5 que é constituída de martensita. Essa microestrutura é típica de aço baixo carbono, baixa liga, cementado, temperado e revenido.



Figura 4.4 - Microestrutura típica do aço DIN16MnCr5 cementado, temperado e revenido.

Medidas de dureza foram realizadas e a média dos resultados foi obtida em cinco medidas diversas na amostra e é mostrada na tabela 4.1 para a superfície e para o núcleo

Tabela 4.1 - Durezas encontradas nos materiais temperados por indução e revenidos.

| Aços | Dureza superficial | | Dureza Núcleo | |
|------------|--------------------|-----|---------------|-----|
| | HRC | HV | HRC | HV |
| SAE-4140 | 58 | 653 | 39 | 382 |
| DIN16MnCr5 | 60 | 697 | 24 | 260 |
| AISI-420C | 52 | 544 | 36 | 354 |

4.2. Estado nitretado

Após o processo de nitretação foram realizadas as análises de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X. Elas são realizadas a fim de caracterizar os materiais, além de medidas de microdurezas na superfície das amostras nitretadas.

4.2.1. Metalografia da Superfície Nitretada

As microestruturas formadas nas superfícies dos aços após o tratamento de nitretação por plasma, em diferentes temperaturas, com mistura gasosa de nitrogênio (20%) e hidrogênio (80%), foram caracterizadas pelo processo de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 4.5 a 4.11 apresentam as microscopias óticas dos aços AISI-4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C nitretados.

As micrografias da figura 4.5 e 4.6 mostram as camadas formadas nessas diferentes condições, em ordem da menor para a maior temperatura. É evidente a alteração na espessura da camada em cada condição, as quais serão analisadas em detalhes adiante.

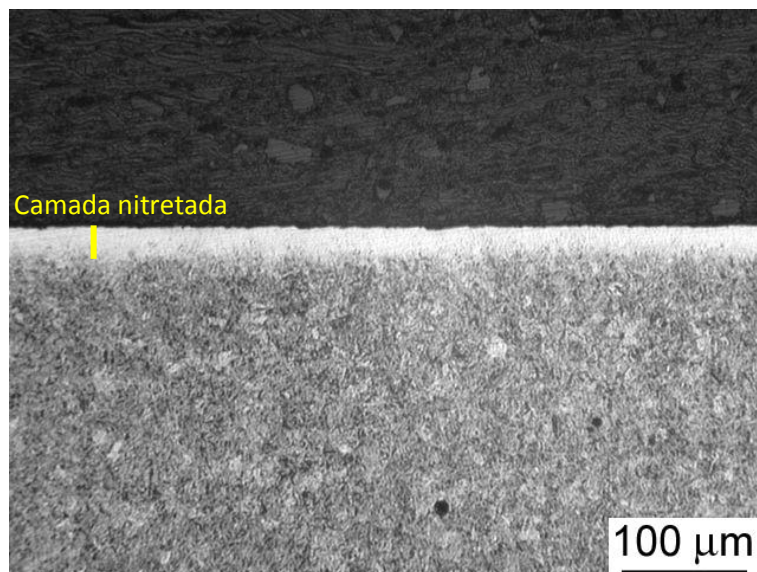


Figura 4.5 - Aspecto da microestrutura das camadas nitretadas do aço AISI-4140 em função da temperatura. Tratamento realizado com pressão 5mbar, com 20% de N₂ na mistura gasosa a 400°C.

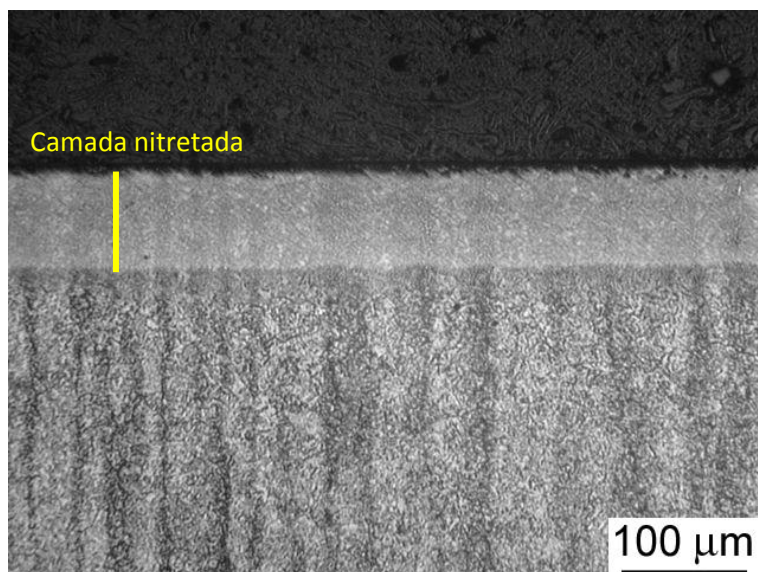


Figura 4.6- Aspecto da microestrutura das camadas nitretadas do aço AISI-4140 em função da temperatura. Tratamento realizado com pressão 5mbar, com 20% de N_2 na mistura gasosa a 500°C.

As figuras 4.7 e 4,8, mostram as microestruturas do aço DIN16MnCr5 nitretados a plasma nas diferentes temperaturas. Na camada nitretada, de tonalidade mais clara, que se localiza na região mais externa da amostra em contato direto com a atmosfera nitretante, é observada em uma interface com o substrato muito definida e plana. É possível verificar a presença de uma camada nitretada com diferença morfologia em relação ao substrato após ataque com Nital.

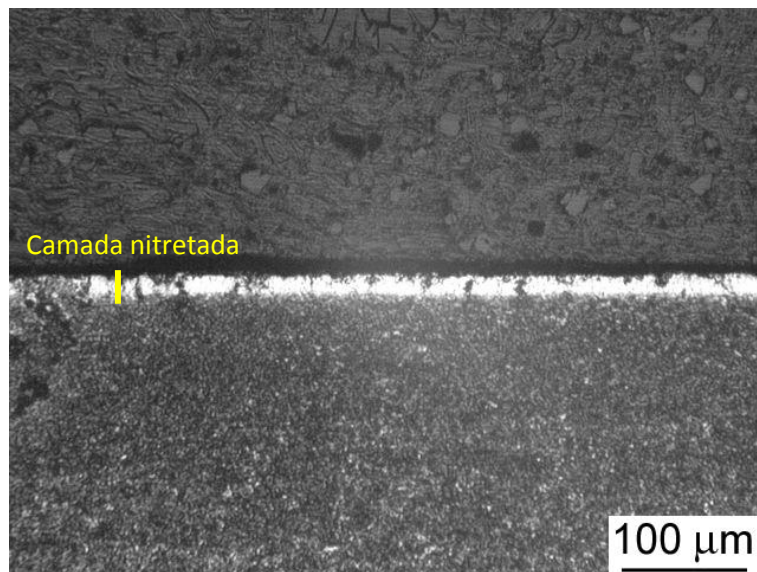


Figura 4.7 - Microestrutura do aço de baixa liga DIN16MnCr5 nitretado a 400°C por 5 horas em mistura gasosa com 20% de N₂.

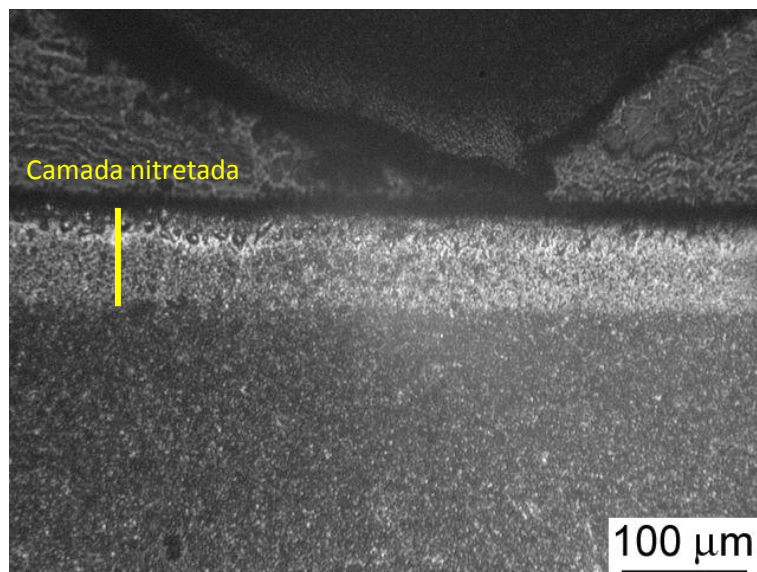


Figura 4.8- Microestrutura do aço de baixa liga DIN16MnCr5 nitretado a 500°C por 5 horas em mistura gasosa com 20% de nitrogênio.

Na análise microestrutural do aço inoxidável AISI-420C por microscopia óptica, mostradas nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, não foi verificada a presença de camada de compostos ou camada branca.

A região mais escurecida entre o substrato e a camada nitretada no tratamento a 500°C do aço inoxidável pode vir ser uma região de acúmulo de carbonetos, pois de acordo com Lightfoot e Jack [19], nessa temperatura, a precipitação de CrN, na camada nitretada, torna instáveis a cementita e os carbonetos complexos, assim há uma difusão do carbono livre em direção ao núcleo rico em cromo, onde ocorre novamente a precipitação de carbonetos. Na temperatura de 450°C também há uma região mais escura, porém de menor intensidade do que a 500°C. Em 400°C, não há a formação da região de carbonetos, devido à mobilidade de cromo se tornar restrita a essa temperatura.

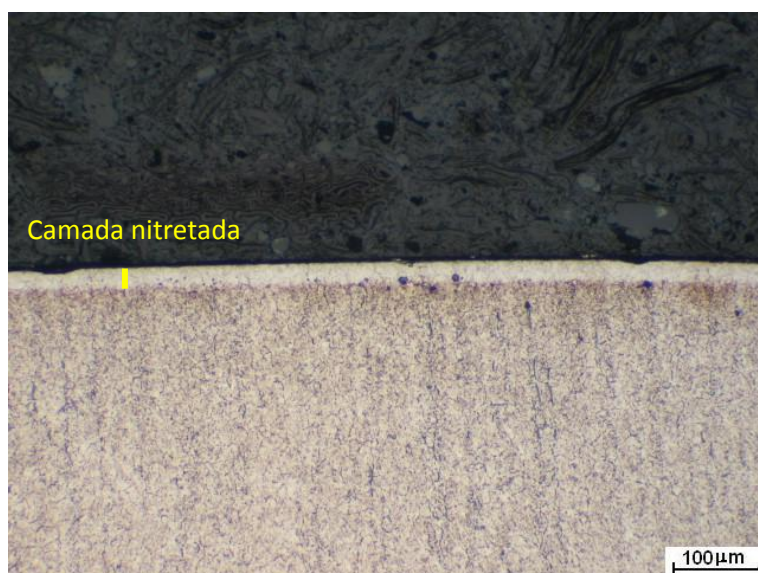


Figura 4.9 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtida na temperatura de 400°C. Tratamento de nitretação realizado em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N₂.



Figura 4.10 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtida na temperatura de 450°C. Tratamento de nitretação realizado em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N₂.



Figura 4.11 - Aspecto da camada nitretada do aço AISI-420C obtida na temperatura de 500°C. Tratamento de nitretação realizado em 5 horas com pressão de 5 mbar e mistura gasosa com 20% de N₂.

Analisando as imagens formadas pela microscopia óptica, verifica-se que a espessura da camada nitretada aumenta com o aumento da

temperatura. Medidas da profundidade da zona de difusão são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Espessuras das camadas nitretadas para os aços tratados em diferentes temperaturas.

| Aços | Profundidade camada (mm) | | |
|------------|--------------------------|-------|-------|
| | 400°C | 450°C | 500°C |
| SAE-4140 | 0,022 | - | 0,075 |
| DIN16MnCr5 | 0,02 | - | 0,05 |
| AISI-420C | 0,015 | 0,046 | 0,071 |

Há também, a influência dos elementos de ligas na formação dessas camadas. A presença em grandes quantidades de elementos de liga faz com que haja o aprisionamento do nitrogênio por estes elementos e assim uma maior dureza e também modificações no tipo de camada formada pelo mesmo motivo. Os elementos de liga dificultam a difusão do nitrogênio, assim maior o teor de elementos de liga, menor será a espessura da camada em comparação com materiais sem elementos de liga.

Para uma melhor análise da camada nitretada, utilizou-se observações em MEV, que são apresentadas nas figuras 4.12 a 4.20.

As análises do aço AISI-4140 feitas através do MEV são representadas nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 e mostram as superfícies do aço AISI-4140 nitretado a plasma a 400, 450°C e 500°C. Dois tipos de camada estão presentes: Uma camada de compostos no topo (1,54 μm para 500°C) e uma camada de difusão de nitrogênio abaixo (75,0 μm para 500°C) em uma matriz martensítica. Para temperatura de 400°C, foi obtida uma camada de compostos de 0,92 μm e uma camada de nitretação com 22,0 μm , observada na microscopia ótica, figura 4.5.

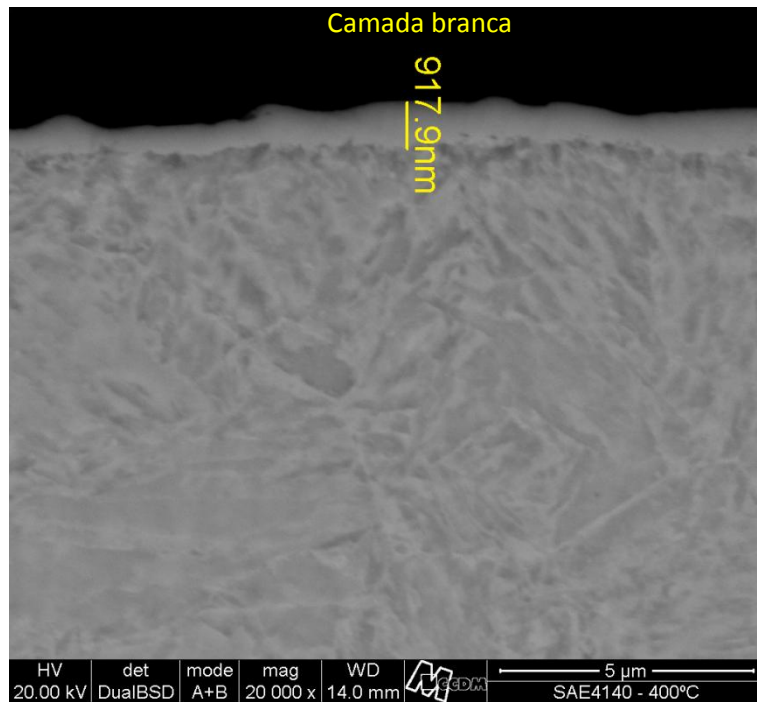


Figura 4.12 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 400°C, com 20% N₂.

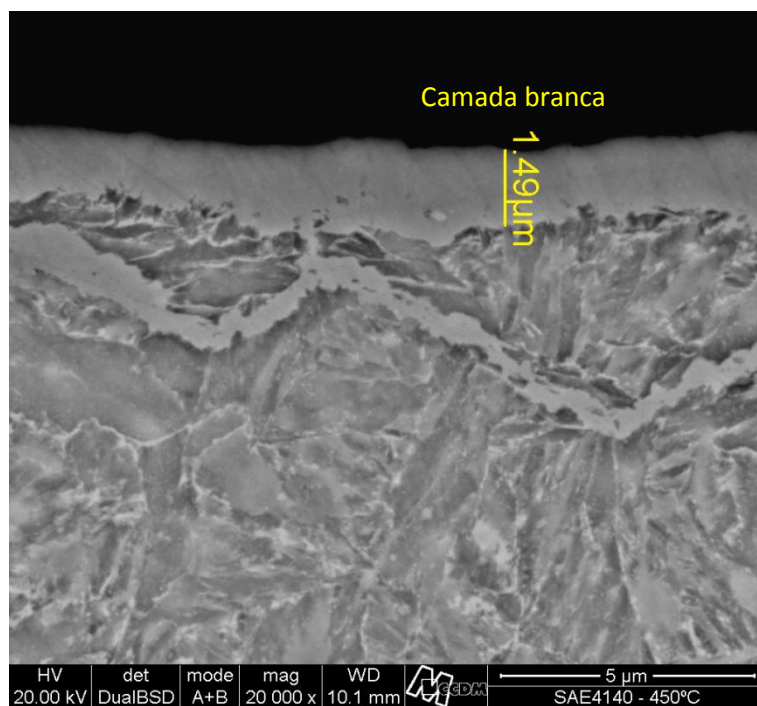


Figura 4.13 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 450°C, com 20% N₂.

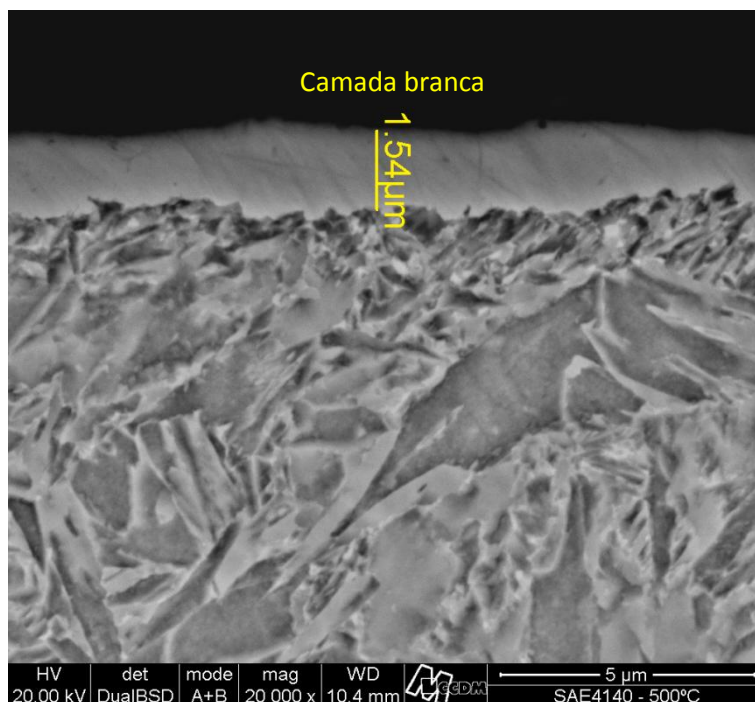


Figura 4.14 - Detalhes da camada nitretada do aço AISI-4140 nitretado por 5 horas, a 500°C, com 20% N₂.

As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam as micrografias obtidas por MEV do aço DIN16MnCr5 nitretado a plasma em temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C, mostrando a presença do substrato martensítico, com uma fina camada nitretada no topo, semelhante ao aço AISI-4140. As camadas de compostos encontradas possuem uma pequena alteração com a temperatura de tratamento, sendo 2,96 μm (500°C) e 3,1 μm (400°C), porém, não mostram uma relação com a temperatura. Porém as camadas totais nitretadas são diferentes: aproximadamente 50 μm (500°C) e 20 μm (400°C). Assim a camada total nitretada apresenta um aumento com o aumento da temperatura.

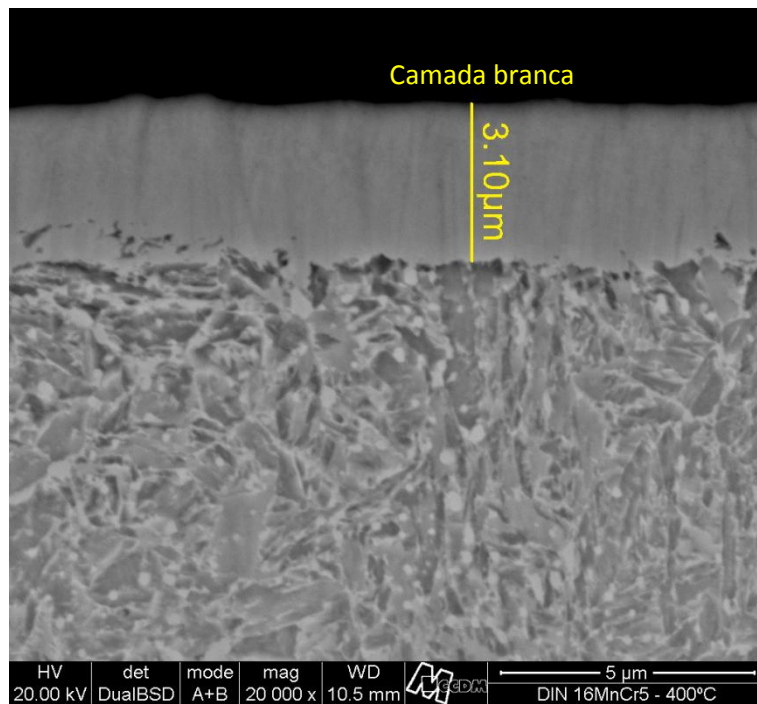


Figura 4.15 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 400°C, com 20% N₂.

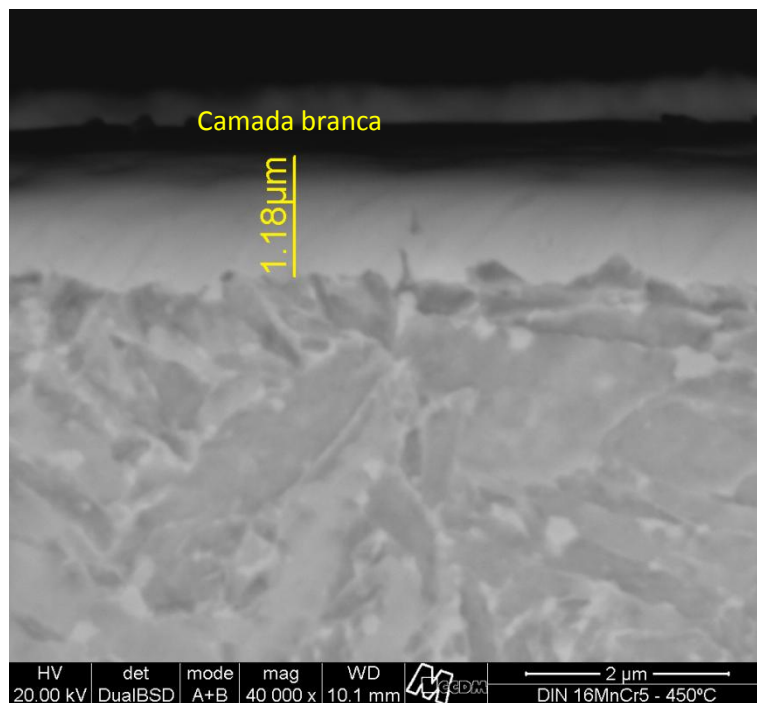


Figura 4.16 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 450°C, com 20% N₂.

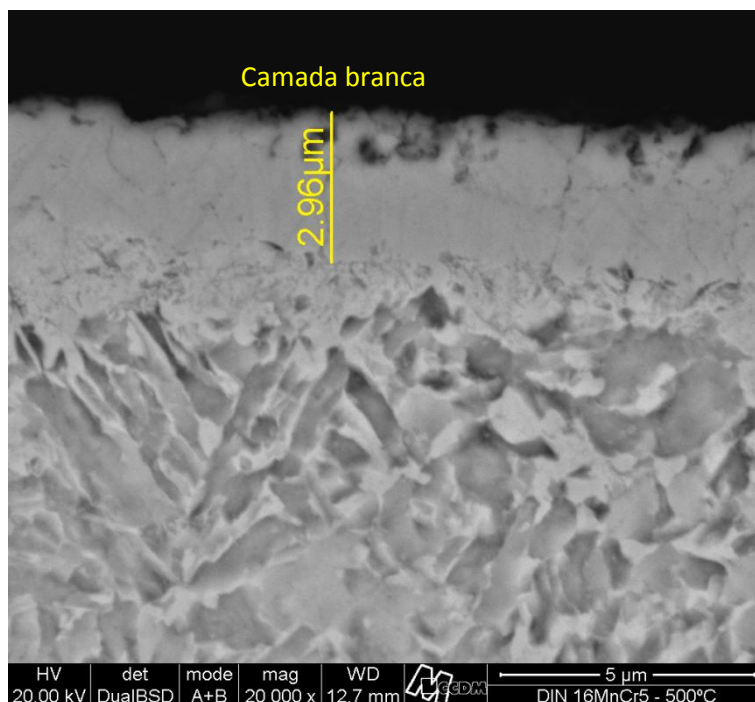


Figura 4.17 - Detalhes da camada nitretada do aço DIN16MnCr5 nitretado por 5 horas, a 500°C, com 20% N₂.

As figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram as micrografias obtidas por MEV do corte transversal das amostras de aço AISI-420C nitretadas a plasma para as diferentes temperaturas. Pode-se observar uma mudança na morfologia da superfície e também na espessura da camada nitretada devido às diferentes temperaturas de tratamento. Verifica-se que a camada nitretada a 500°C equivale a aproximadamente 0,071 mm. Com a diminuição da temperatura de processo, a camada nitretada se mostra menor, aproximadamente 0,046 mm para a temperatura de 450°C e 0,015mm para temperatura de 400°C. Assim, a mesma relação com a temperatura é identificada para o aço AISI-420C.

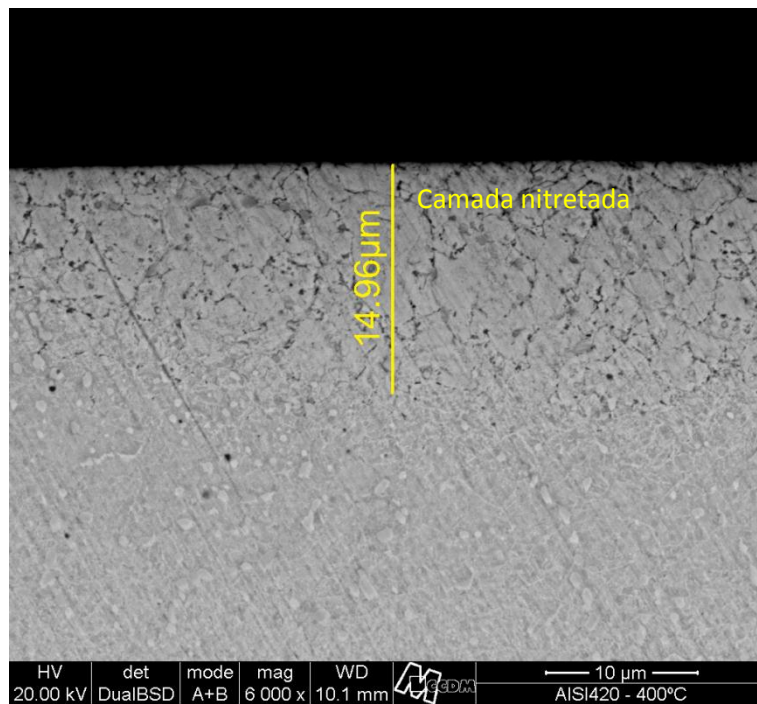


Figura 4.18 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N₂, na temperatura de 400°C.

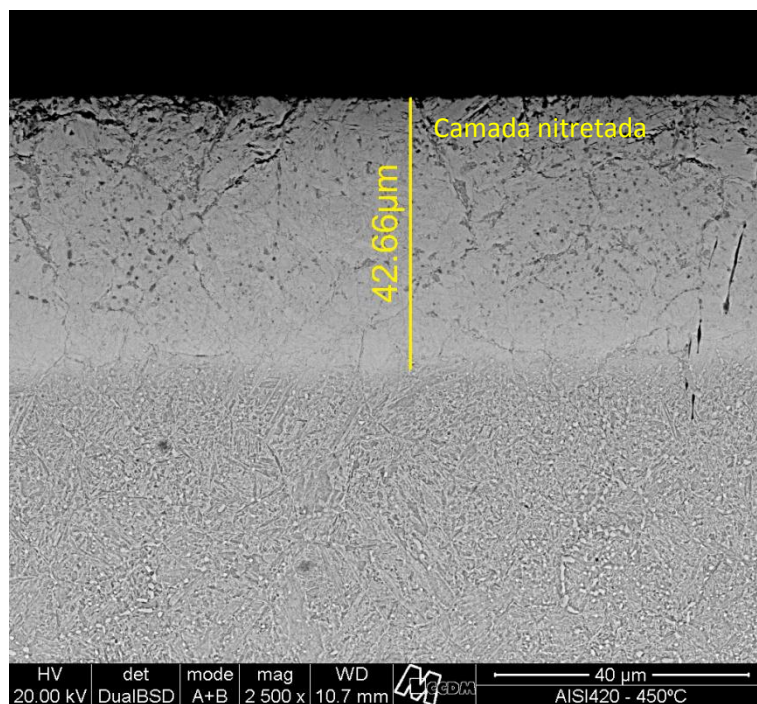


Figura 4.19 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N₂, na temperatura de 450°C.

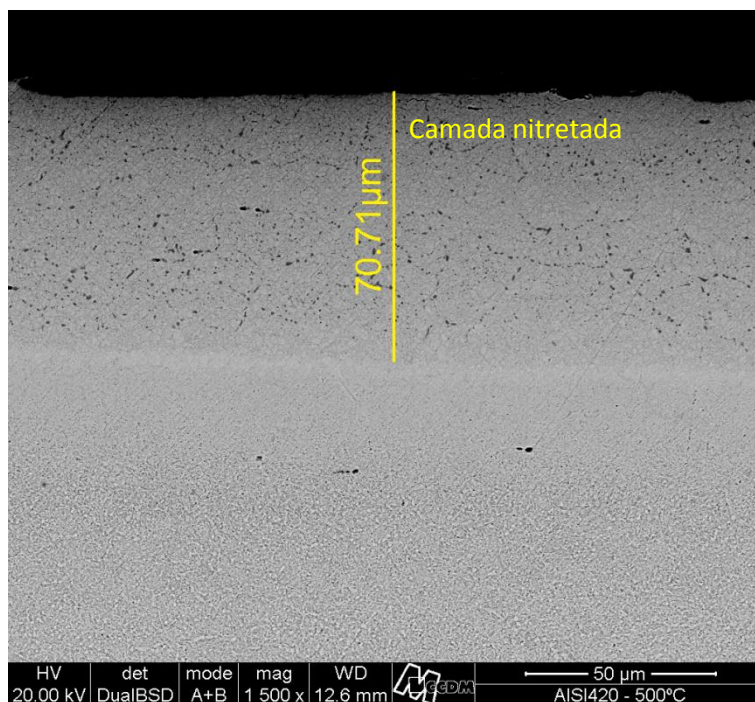


Figura 4.20 - Microestrutura do aço AISI-420C nitretado por 5 horas em uma mistura gasosa com 20% de N_2 , na temperatura de 500°C.

As imagens obtidas por meio da análise com MEV mostram claramente em todos os casos a morfologia plana da interface entre a camada nitretada com o substrato, ou seja, uma espessura constante de camada nitretada [1]. Verifica-se a camada branca ou camada de compostos nos aços de baixa liga utilizados nesse trabalho e confirma que não ocorre a formação de camada de compostos no aço inoxidável AISI-420C. De acordo com Pinedo [1], a camada branca forma-se nos aços AISI-420C, apenas em temperaturas de nitreção superiores a 500°C. Observa-se a camada de difusão de nitrogênio. O alto teor de Cr evita a saturação da matriz, devido a precipitação de CrN.

Uma relação entre a temperatura e a espessura da camada é verificada. O aumento da temperatura de processo de nitreção produziu uma maior espessura da camada total nitretada. Os resultados são mostrados na tabela 4.2, onde se apresenta a medida da espessura da zona de difusão obtida para as diferentes temperaturas de processo. Essas mesmas características foram relatadas na literatura, em experimentos de Pinedo. [15].

4.2.2. Caracterização por difração de raios-X (DRX)

Os espectros de DRX das superfícies das amostras nitretadas a 400°C, 450°C e 500°C por 5 horas em mistura gasosa $N_2:H_2 = 1:4$ são mostrados nas figuras 4.21 a 4.29, para os diferentes tipos de aços (AISI-4140, DIN16MnCr5 e AISI-420C).

As análises dos espectros de DRX para o aço AISI-4140, figura 4.21, 4.22 e 4.23, mostram a existência de nitretos de ferro tipo γ' (Fe_4N) e picos referentes ao Fe e Cr característicos do substrato do material. Na literatura, Ochoa *et al* [20] também encontraram, em análises de DRX na superfície da amostra nitretada, a fase γ' . Na análise do diagrama de fases Fe-N, se deduz que realmente deve conter a fase Fe_4N , de acordo com a composição do gás nitretante. Portanto, a dureza obtida deve-se a presença de nitretos Fe_4N formados pela incorporação de nitrogênio no substrato através do processo de nitretação a plasma.

Resultados encontrados por Pannoni [21] mostram que misturas gasosas diferentes resultam em microestruturas com diferentes concentrações de nitrogênio. Em concentração de 5% de nitrogênio, a camada é formada com predominância da zona de difusão e com concentrações altas de nitrogênio há formação da camada branca ou de compostos.

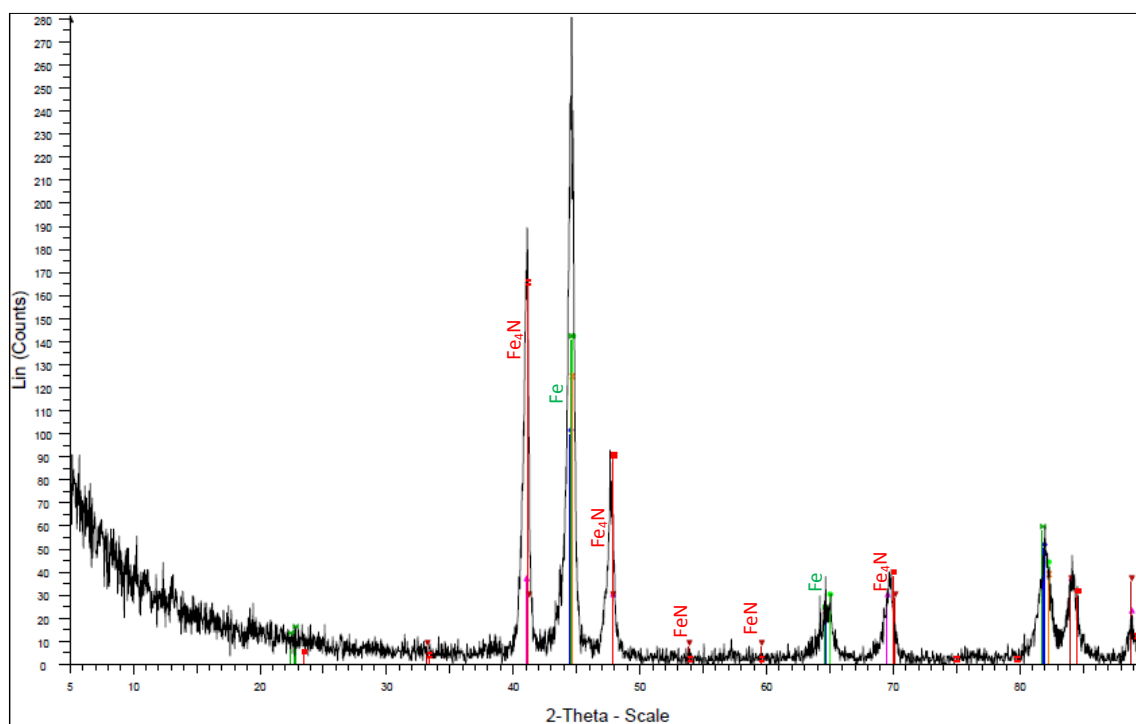


Figura 4.21 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 400°C, mistura gasosa de $N_2:H_2 = 1:4$

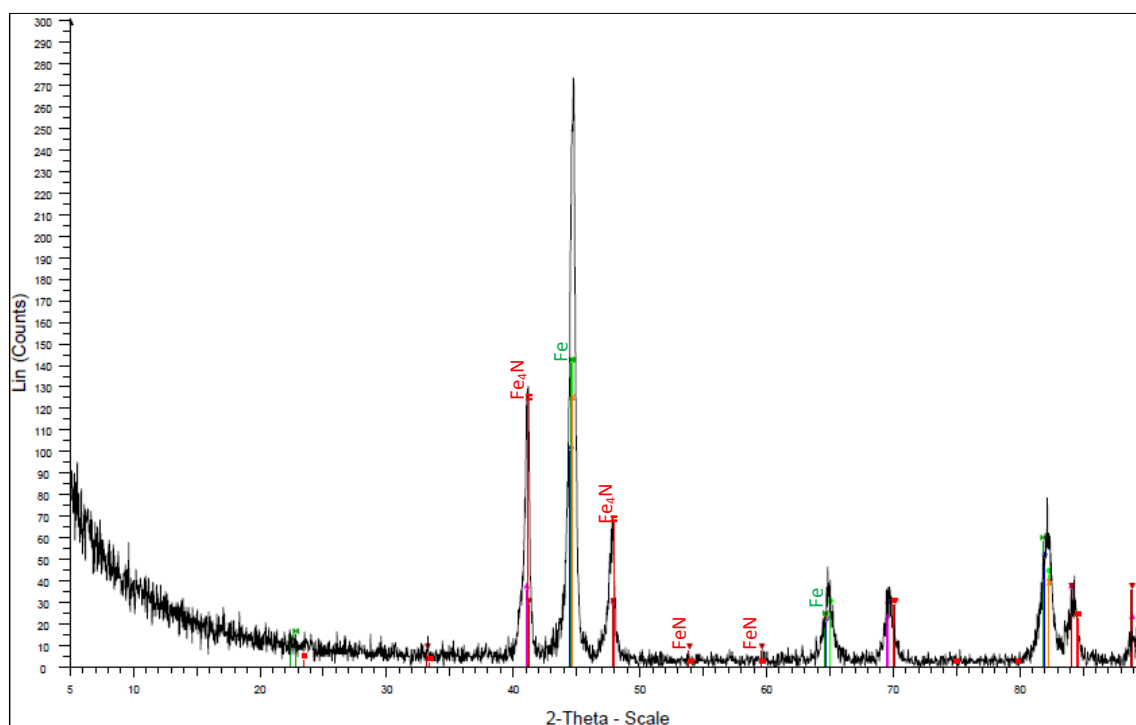


Figura 4.22 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 450°C, mistura gasosa de $N_2:H_2 = 1:4$

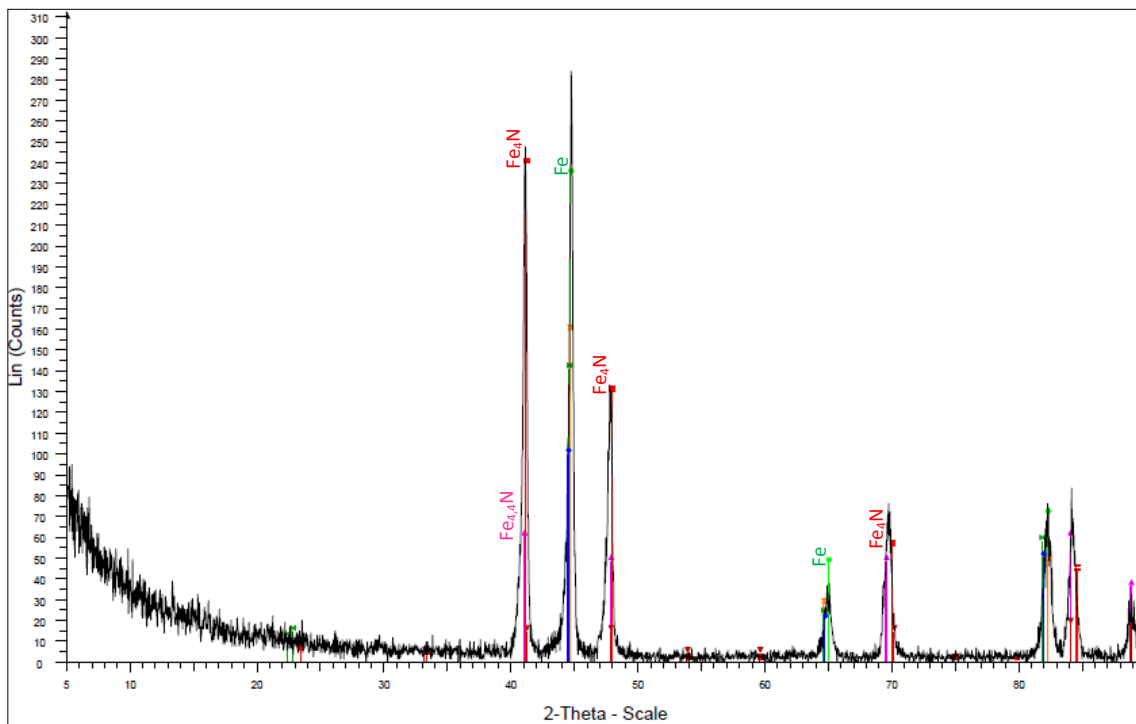


Figura 4.23 - Difratoograma do aço AISI-4140 nitretado com temperatura de 500°C, mistura gasosa de $N_2:H_2 = 1:4$

As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 representam a difração de raios-X do aço DIN16MnCr5 nitretados a temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C respectivamente. Nesses espectros de DRX, agora para o aço DIN16MnCr5, também encontram-se nitretos de ferro do tipo γ' (Fe_4N) para todas as temperaturas utilizadas no processo de nitretação. Um detalhe é percebido no processo realizado na temperatura de 400°C, onde se verifica a formação de nitretos tipo ϵ (Fe_2N e Fe_3N), porém em baixas quantidades. Como é visto nas análises de MEV, as camadas compostas apresentaram espessuras muito finas.

Comparando os resultados obtidos com informações do prestador de serviço em nitretação, Plateg®, que mostra seu trabalho com a nitretação iônica em aço DIN16MnCr5, aço utilizado para insertos, com temperatura de nitretação entre 500°C e 550°C durante 10 a 20 horas. Nesse caso, são obtidas durezas superficiais de 600 a 700 HV com uma profundidade de

camada de 0,3mm a 0,7mm. Há formação de camadas compostas e zona de difusão. A camada composta contém nitretos ϵ e $\epsilon+\gamma$. Portanto, os resultados obtidos nesse trabalho são semelhantes ao obtidos pela empresa prestadora de serviço.

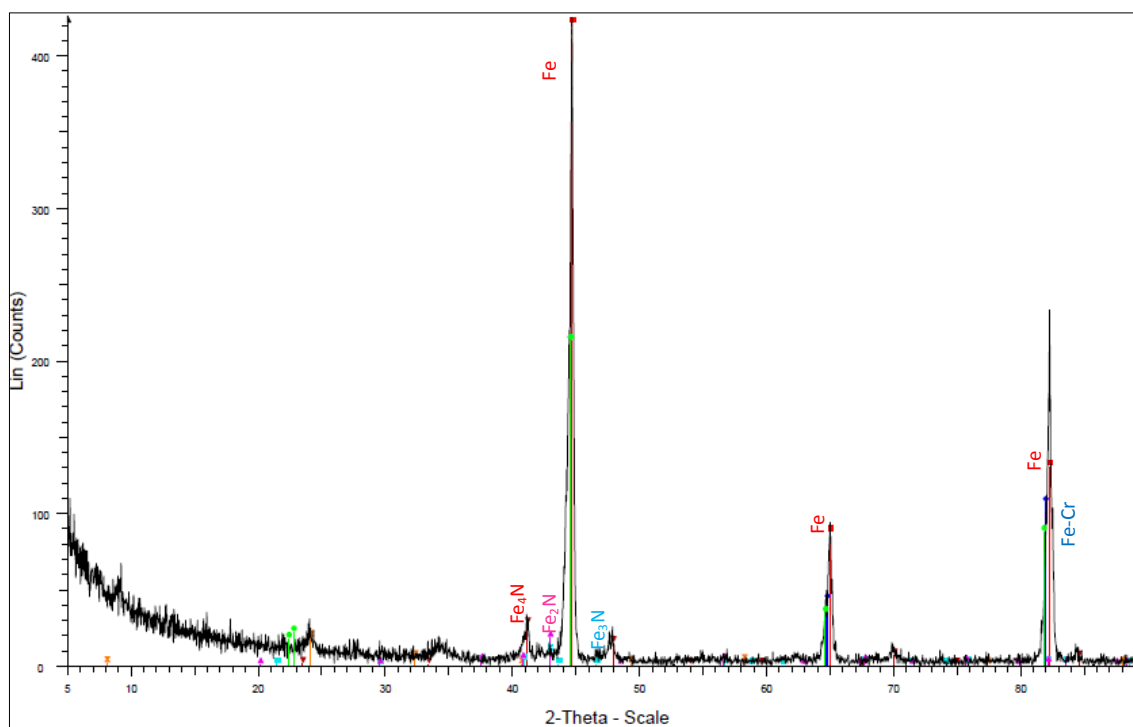


Figura 4.24 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado na temperatura de 400°C.

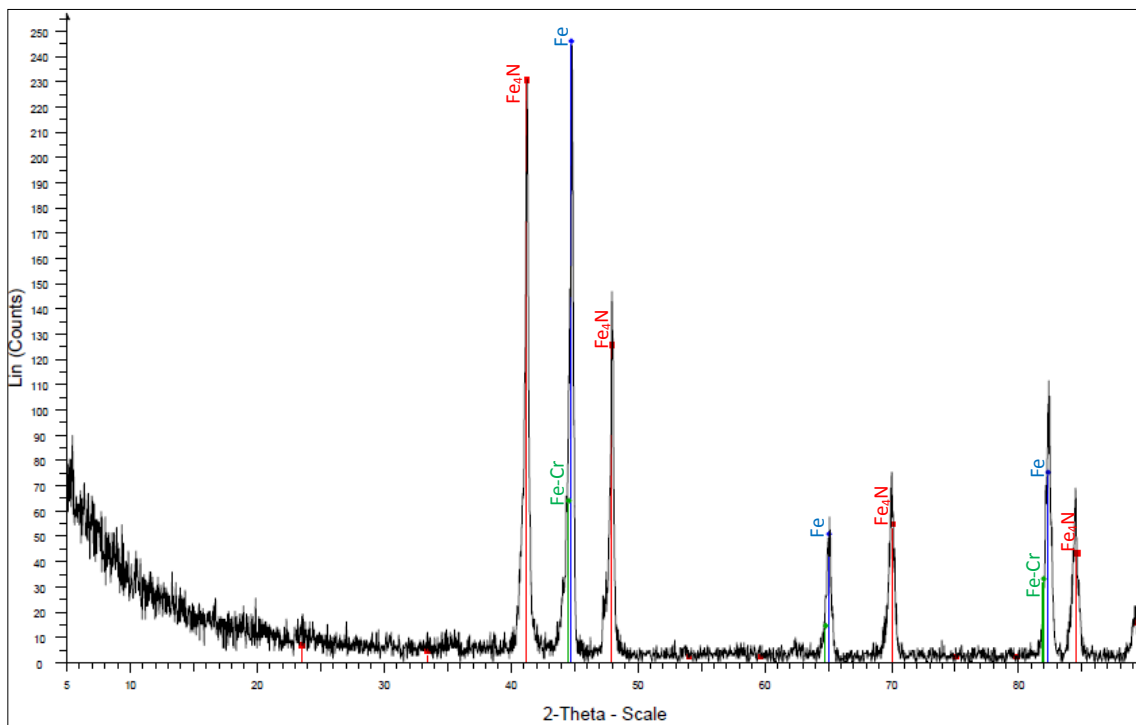


Figura 4.25 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado na temperatura de 450°C.

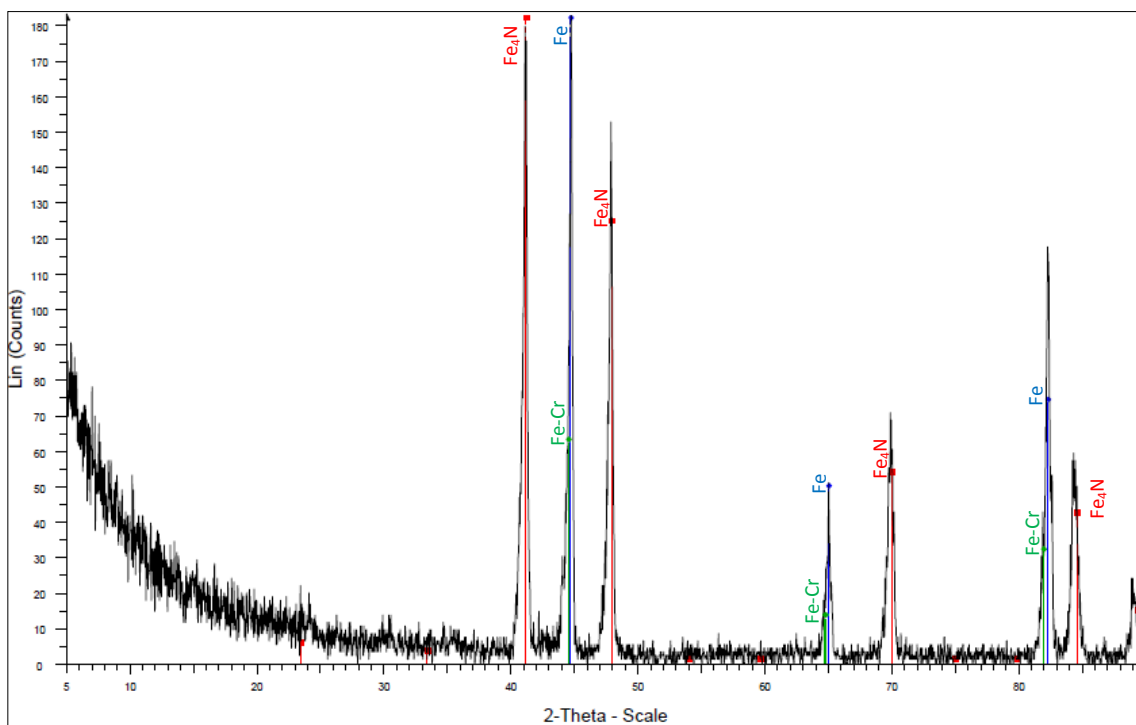


Figura 4.26 - Espectro de difração de raios X do aço DIN16MnCr5 nitretado na temperatura de 500°C.

Os resultados de DRX para o aço AISI-420C, figura 4.27, 4.28 e 4.29, mostram a existência de nitretos de ferro do tipo γ' (Fe_4N) e picos referentes aos nitretos de cromo CrN para temperaturas de 450°C e 500°C . Também apresenta a presença de alguns carbonetos, que são esperados por serem remanescentes do processo de têmpera, pelo equilíbrio ternário na temperatura de 1025°C [1].

O cromo, quando em teores acima de 5,6% em massa, apresenta uma forte interação com o nitrogênio [13, 20]. A presença de CrN , que aparecerá em tratamentos realizados acima de 450°C , afetará a resistência a corrosão, de acordo com Xi *et al* [1, 22], devido a precipitação do nitreto de cromo e consequente redução do teor de cromo na matriz [18]. Para a temperatura de 400°C a mobilidade do cromo se torna restrita e apenas a “fase S” é formada. No caso do aço AISI-420C temperado, Sousa [14, 18] denomina essa fase como martensita expandida, com semelhança a austenita expandida. Essa fase terá elevadas durezas e resistência ao desgaste associadas a uma excelente resistência a corrosão [18].

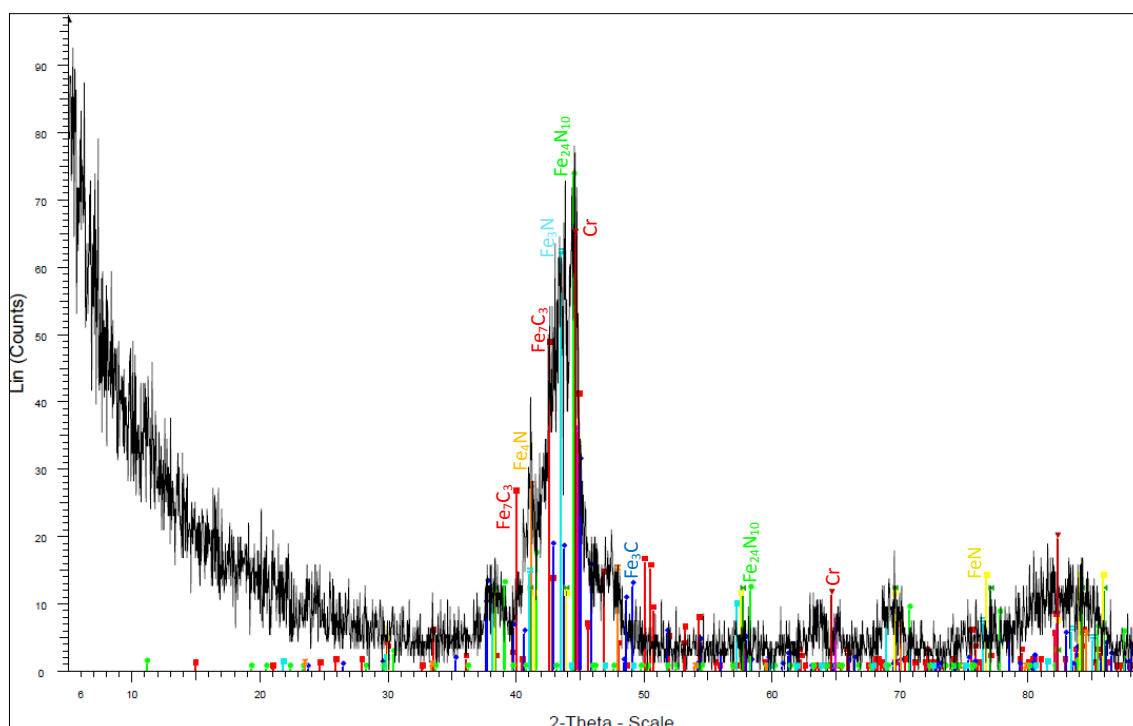


Figura 4.27 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado na temperatura de 400°C .

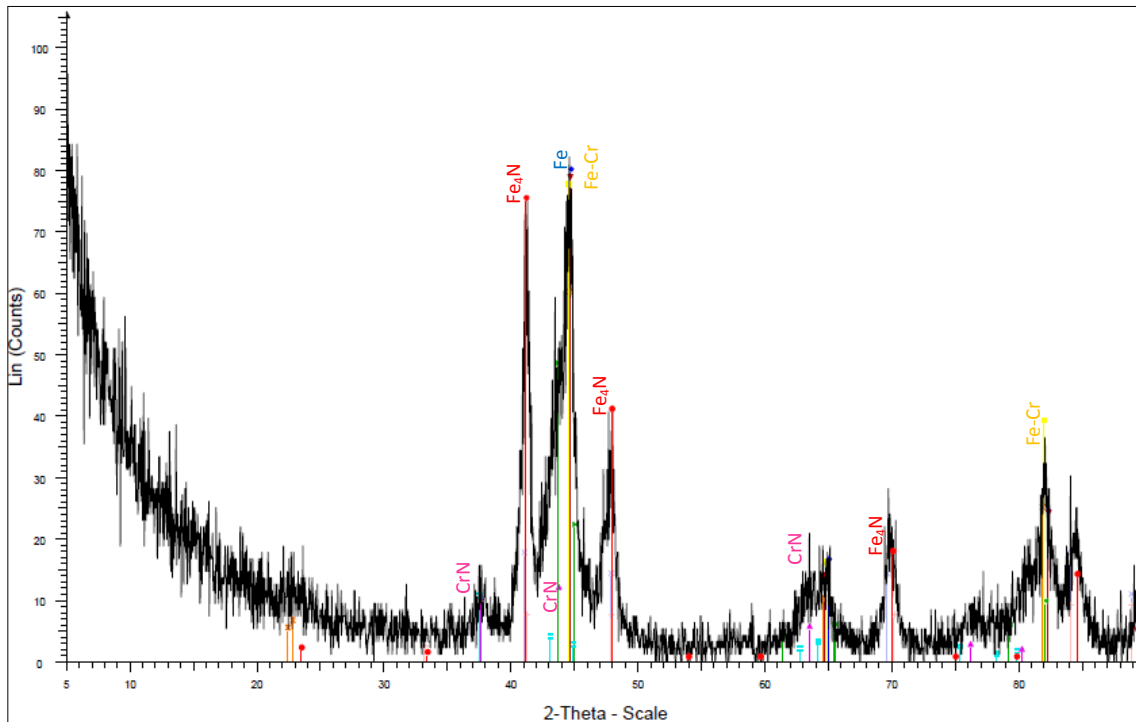


Figura 4.28 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado na temperatura de 450°C.

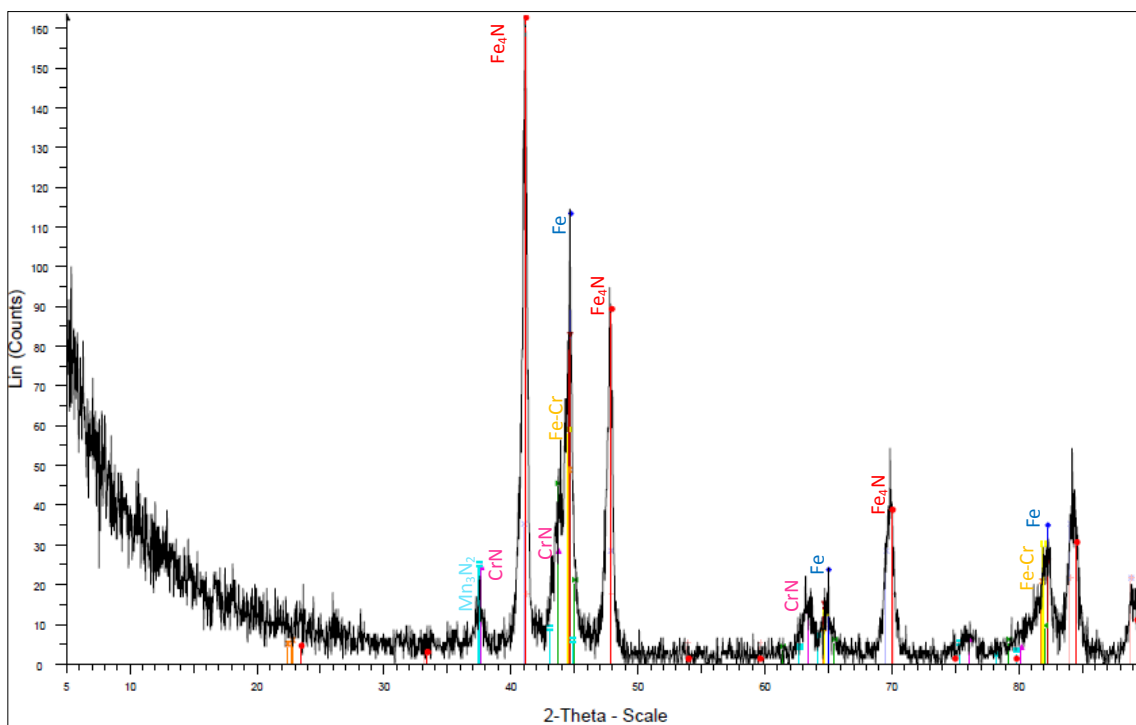


Figura 4.29 - Espectro de difração de raios X do aço AISI-420C nitretado com temperatura de 500°C.

Os nitretos identificados na análise de DRX para os aços nitretados nesse trabalho são encontrados na literatura em forma semelhante [1].

No processo de nitretação iônica, a participação de cada gás, principalmente o hidrogênio e o nitrogênio na mistura, condiciona o tipo final de camada que se pretende formar. Sintetizando, baixas proporções de nitrogênio geram uma superfície modificada livre de camada branca e altas concentrações de nitrogênio promovem a formação da camada branca.

4.2.3. Microdureza

Os valores de microdureza do topo das amostras dos aços nitretados são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Durezas superficiais (HV) nas amostras.

| Dureza superficial (HV) | | | |
|-------------------------|----------|------------|-----------|
| | SAE-4140 | DIN16MnCr5 | AISI-420C |
| Sem nitretação | 653 | 697 | 544 |
| Nitretadas a 400°C | 647 | 745 | 1172 |
| Nitretadas a 450°C | 704 | 620 | 1264 |
| Nitretadas a 500°C | 410 | 610 | 1108 |

A dureza máxima obtida foi de 1264 HV para o aço inoxidável AISI-420C nitretado a 450°C. A dureza sofre uma queda brusca após o patamar de dureza máxima, fato relacionado com o mecanismo de endurecimento na nitretação.

Nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 são mostradas as comparações entre as durezas superficiais adquiridas após o processo de nitretação com as durezas encontradas das camadas formadas pela têmpera por indução e também com a dureza de núcleo, após o processo de nitretação.

Tabela 4.4 - Durezas (HV) do aço AISI-4140.

| Dureza superficial (HV) | | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| SAE-4140 | Nitretação iônica | Têmpera por indução | Têmpera (núcleo) |
| Sem nitretação | - | 653 | 382 |
| Nitretadas a 400°C | 647 | 383 | 403 |
| Nitretadas a 450°C | 704 | 373 | 383 |
| Nitretadas a 500°C | 410 | 334 | 334 |

Tabela 4.5 - Durezas (HV) do aço DIN16MnCr5.

| Dureza superficial (HV) | | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| DIN16MnCr5 | Nitretação iônica | Têmpera por indução | Têmpera (núcleo) |
| Sem nitretação | - | 697 | 260 |
| Nitretadas a 400°C | 745 | 257 | 251 |
| Nitretadas a 450°C | 620 | 325 | - |
| Nitretadas a 500°C | 610 | 264 | - |

Tabela 4.6 - Durezas (HV) do aço inox AISI-420C.

| Dureza superficial (HV) | | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| DIN16MnCr5 | Nitretação iônica | Têmpera por indução | Têmpera (núcleo) |
| Sem nitretação | - | 544 | 354 |
| Nitretadas a 400°C | 1172 | 393 | 334 |
| Nitretadas a 450°C | 1264 | 317 | 334 |
| Nitretadas a 500°C | 1108 | 293 | 325 |

Para os aços baixa liga, apesar de não se verificar uma grande modificação da dureza superficial das amostras, houve um aumento da mesma. Porém, a temperatura do processo de nitretação promoveu uma diminuição da dureza do substrato, pois a dureza superficial antes da nitretação é alta. A temperatura utilizada no processo de nitretação promove um super-revenimento nas amostras, diminuindo assim a dureza do substrato, para uma faixa de 330 a 400 HV, variando com a temperatura do processo.

Entretanto, mesmo com a queda de dureza observada, o processo de nitretação pode ser considerado atingido, pois houve formação da camada nitretada, e o fato do aumento da dureza superficial deve-se à presença de nitretos e nitrogênio difundido [23].

Os valores encontrados para as durezas superficiais do aço são próximos ao encontrado por Pannoni [21] em suas experiências com o aço AISI-4140, em tratamentos realizados com diferentes composições gasosas (~700HV).

A análise de microdureza do aço inoxidável martensítico, AISI-420C, mostram durezas superficiais obtidas extremamente altas em comparação ao processo antes da nitretação. Essas modificações na propriedade, podem ser atribuídas a um efeito combinado da difusão de nitrogênio e a presença de precipitação de CrN, o que promove um aumento na dureza devido ao maior dificuldade de movimentação das discordâncias [3].

Alphonsa *et al* [24] obtiveram durezas na faixa de 1300HV a 1400HV com a mesma composição de gás de 20% de nitrogênio e 80% de hidrogênio, mas com diferenças no tempo e temperatura de nitretação (20 horas e 530°C).

Portanto, esses aços inoxidáveis podem ser temperados e posteriormente nitretados sem deterioração das propriedades de resistência do núcleo, porém não para a camada endurecida por têmpera por indução.

Os valores de durezas superficiais encontrados são comparados com a literatura. O aço DIN16MnCr5 é comparado a dados do prestador de serviço em nitretação a plasma Plateg®, aço cementado, tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Durezas superficiais encontradas nas amostras nitretadas comparados à literatura.

| Dureza superficial (HV) | | | |
|---------------------------|----------|------------|-----------|
| | SAE-4140 | DIN16MnCr5 | AISI-420C |
| Literatura | 550-650 | 600-700 | 900-1100 |
| Nitretadas a 400°C | 647 | 745 | 1172 |
| Nitretadas a 450°C | 704 | 620 | 1264 |
| Nitretadas a 500°C | 410 | 610 | 1108 |

Analisando-se as durezas encontradas nas regiões onde havia uma camada endurecida pelo processo de têmpera por indução, verifica-se que as temperaturas de processo de nitretação trabalhadas promovem o revenimento dessas regiões, fazendo com que a dureza antes alta, em relação ao núcleo, acabe se equivalendo a dureza encontrada nessa região. Assim não há

vantagem na aplicação de nitretação em aços temperados por indução, onde a dureza superficial adquirida irá reverter com a temperatura de processo de nitretação.

Essas características atingidas promovem uma queda na dureza superficial por indução ou cementação e não são adequadas à aplicação do componente em questão neste trabalho, ou seja, correntes transportadoras para altas cargas de trabalho. As camadas endurecidas superficiais, que são projetadas para minimizarem o efeito do desgaste superficial, tem resultados deletados pela alta temperatura do processo de nitretação, assim esse produto, terá desgastes superficiais elevados o bastante para que venha a ocorrer fratura do componente.

Em correntes agrícolas e de menores esforços, a nitretação passa a ser um processo viável, pois seus componentes são de menores dimensões e não sofrem tantos esforços com cargas de trabalho menores, além desses componentes apenas passarem pelo processo de têmpera, não havendo formação de camada superficial endurecida. Os aços aqui estudados são frequentemente aplicados em outras áreas e equipamentos, os quais se submetem apenas ao tratamento de têmpera.

Diversos equipamentos que utilizam os aços que se submeteram somente a este processo estão abertos ao processo de nitretação a plasma para que aumentem as suas propriedades mecânicas. Por exemplo, na nitretação por plasma de anéis de pistão fabricados a partir do aço inoxidável martensítico tipo AISI-440C, com dureza de partida de 38 HRC, o efeito do superenvelhecimento não é verificado [26], o que demonstra a dependência entre a temperatura de revenimento e a temperatura de nitretação.

4.2.4. Considerações gerais

O processo de nitretação a plasma foi bem sucedido para os materiais aço AISI-4140, DIN16MnCr5 e aço inoxidável AISI-420C, pois houve modificações na superfície, formando camadas nitretadas de espessuras constantes.

As camadas nitretadas para os aços baixa ligas são compostas de camadas de compostos e zonas de difusão onde estão presentes nitretos Fe_4N . O aço inoxidável apresenta somente camadas de difusão, com nitretos CrN e presença de Fe_4N . A precipitação de nitretos complexos na interface de nitretação, principalmente devido à presença do elemento cromo na composição química dos aços, parece ser o parâmetro que determina estas características [1]. A formação de CrN aumenta a dureza, porém esse processo promove uma perda na resistência à corrosão, pois há migração do cromo do núcleo para a superfície [25].

A presença de nitretos Fe_4N pode ser característica da atmosfera gasosa formada por 20% de nitrogênio e 80% de hidrogênio. Na literatura, uma composição desse tipo formará região branca de γ' (Fe_4N) mais a zona de difusão [3].

As espessuras das camadas formadas mostram uma relação direta com a temperatura do processo, sendo tanto maior a camada, quanto maior for a temperatura. O mesmo pode ser verificado em experiências de Pinedo [15] onde também ocorre o aumento da camada de compostos e da zona de difusão.

As altas durezas encontradas nas superfícies das amostras são devidas a presença de CrN, nitretos Fe_4N e da alta concentração da martensita expandida.

O elemento cromo possui uma forte interação com o nitrogênio, levando a formação contínua de nitretos de liga (CrN). Essa formação é verificada em temperaturas superiores a $450^\circ C$ devido à mobilidade do cromo nessa temperatura. Esse nitreto promove um aumento da dureza devido a sua formação intergranular, porém essa característica do cromo diminui a resistência à corrosão pela migração do elemento cromo do núcleo para a superfície para formação de nitretos.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos de nitretação a plasma realizados com aços temperados por indução e com aços cementados, que proporcionam a formação de camada endurecida na superfície, apresentam uma acentuada redução nos níveis de dureza superficial. Fato explicado pela temperatura de revenimento desses aços, uma vez que a temperatura de revenimento deve ser em torno de 180°C para manter a dureza superficial e o processo de nitretação foi realizado com 400°C, 450°C e 500°C. O uso dessas temperaturas de nitretação promovem resultados deletérios para a região superficial endurecida. Estes resultados mostram que não será possível a utilização do processo de nitretação para os componentes de correntes industriais com os atuais padrões de fabricação.

As espessuras das camadas nitretadas aumentam com a temperatura de nitretação, o que mostra que a condição de transformação depende desse um parâmetro. Nesse trabalho foi alterado somente esse parâmetro, porém outros parâmetros também alteram a característica da camada nitretada, como tempo de nitretação, composição gasosa, entre outros.

Os resultados de DRX mostram a formação de nitretos de liga tipo CrN e também nitretos do tipo γ' (Fe_4N) que são responsáveis pelas durezas superficiais altas encontradas. A formação desse tipo de nitreto está relacionado a composição gasosa aplicado ao processo de nitretação a plasma, no caso 20% nitrogênio e 80% hidrogênio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A nitretação iônica tem a versatilidade de poder ser conduzida numa ampla faixa de temperatura desde 150 até 650 °C. Assim, um trabalho complementar de nitretação em aços com têmpera por indução como o deste trabalho, em temperaturas por volta de 150 a 200°C, de acordo com Vendramim [27], pode ser realizado a fim de verificar as características dos efeitos da nitretação junto à têmpera por indução.

Considerando que a formação de CrN promove uma diminuição da resistência à corrosão, seria importante avaliar a modificação no comportamento do aço em condições de trabalho.

Em relação à avaliação da propriedade de resistência ao desgaste, devem ser realizados ensaios de desgaste para avaliar o comportamento das superfícies nas diferentes condições.

Avaliar a modificação da superfície com análises comparativas em relação à formação de camada de compostos ou somente zona de difusão, em relação ao desgaste sofrido por uma corrente industrial.

Realizar testes em correntes que utilizam componentes apenas temperados, acompanhando o efeito do desgaste nesses componentes em comparação com os componentes somente temperados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PINEDO, C.E.; “**Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico AISI420**”. Tese de doutorado, IPEN/USP, 176p., 2000.
- [2] ALVES JUNIOR, C.; “**Nitretação a plasma: Fundamentos e aplicações.**” Editora UFRN, 2001.
- [3] SILVA, A.L.V.C.; Mei, P.R.; “**Aços e Ligas Especiais**”, Editora Blücher, pag. 171-181, São Paulo, 2006.
- [4] PINEDO, C.E.; “Nitretação por plasma de aços inoxidáveis”; **Metalurgia & Materiais**, v.60, nº 543, Caderno Técnico – Editorial, p.162-164, 2004.
- [5] CASTELETTI, L.C.; NETO, A.L.; “Nitretação à plasma de aços inoxidáveis”. **Industrial Heating**, Editora SF, v. J 2009, pag. 20-24, 2009.
- [6] BALLEES, A.C.; “**Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono**”. Tese de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 76p., Curitiba, 2004.
- [7] BRASIL. Ministério da agricultura. Anuário estatístico da agroenergia. Brasília/DF, 2009, Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/images/MAPA/arquivos_portal/anuario_cana.pdf>.
Acessado em 13/01/2010.
- [8] MILAN M.T ; MALUF, O.; SPINELLI D.; BOSE FILHO W.W.; **Metais - Uma Visão Objetiva**. 1ª. ed. Suprema Gráfica e Editora Ltda, v.1, São Carlos - SP, 2004.
- [9] FIGUEROA, C.A.; PEREIRA, A.A. DA R.; OCHOA, É.A.; Zagonel, L.F.; Dropcke, G.H.; Fogaroli, F.; Wisnivesky, D.; Alvarez, F. “**Nitretação, carbonitretação e oxidação por plasma: princípios e aplicações em aços ao carbono e sinterizados.**” Encontro de Ferramentas, SP, Brasil, 2006.

- [10] LEE, C.K.; SHIH, H.C.; "The abrasive corrosion behavior of plasma-nitrided alloy steels in chloride environments." **Journal of Materials Science**, v.35, p. 2361-2369, 2000.
- [11] CORDEIRO, R.C.; "**Nitreção iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis duples**". Tese de doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- [12] FIGUEROA, C.A.; WISNIVESKY, D.; ALVAREZ, F.; "Nitretação de metais a plasma: princípios, comparações com as técnicas convencionais e aplicações." **Máquinas e metais**, v.492, p.116-123, Janeiro, 2007.
- [13] JACK, D.H.; JACK, K.H.; "Invited review: Carbides and nitrides in steel" **Materials Science and Engineering**, v. 11, Iss. 1, p.1-27, Janeiro 1973.
- [14] KIM, S.K.; YOO, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P.; "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma". **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p.380-385, 2003.
- [15] PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A.; "On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI-420". **Surface and Coatings Technology**, v.179, p.119-123, 2004.
- [16] MÖLLER, W.; PARASCANDOLA, S.; TELBIZOVA, T.; GÜNZEL, R.; RICHTER E.; "Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium." **Surface and Coatings Technology**, v. 136, p.73-79, 2001.
- [17] GONTIJO, L.C.; MACHADO R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ALCÂNTARA, N.G.; NASCENTE, P.A.P.; "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI316L stainless steel" **Materials Science & Engineering**, A431, p.315-321, 2006.
- [18] SOUSA, R.M.; DE ARAUJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; DE SOUSA, R.S.; BARBOSA, J.C.P.; ALVES JUNIOR, C.; "Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI420" **Revista Matéria**, v.13, n.1, p.104-109, 2008.

[19] LIGHTFOOT, J.; JACK, D.H.; "Kinetics of Nitriding with and without white layer formation" **Heat Treatment'73**, Proc. Conf., 12-13 December, London-UK, Ed. The Metals Society, p.59-65, 1973.

[20] OCHOA, E.; FIGUEROA, C.A.; WISNIVESKY, D.; ALVAREZ, F.; "**Plasma nitriding of AISI-4140 steel: influence of the ion current density on its physical properties.**" In: 1º Conferência de tratamento térmico, 26 a 27 de junho de 2003, São Paulo, 2003.

[21] PANNONI, F.D.; PINEDO, C.E.; "Comportamento à corrosão do aço AISI-4140 nitretado sob plasma em diferentes misturas gasosas." **Anais do 61º Congresso Anual da ABM.** 24 a 27 de Julho de 2006, Rio de Janeiro, 2006.

[22] XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2577-2583, 2008.

[23] LI, X.Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability. **Surface Engineering**, v. 17, n. 2, p. 147-152, 2001.

[24] ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P.M., GANGULI, B.; JOHN, P.I.; "A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding." **Surface and Coatings Technology**, 150, p.263-268, 2002.

[25] CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E.; "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI-410 martensitic stainless steel." **Surface and Coatings Technology**, 187, p.63-69, 2004.

[26] METIN, E. & INAL, O. T. - "Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding", **Journal of Materials Science**, V. 22, p.2783-2788, 1987.

[27] VENDRAMIM, J.C.; "A Modificação de superfícies de ligas ferrosas pelo processo de nitretação iônica ou nitretação a plasma". Disponível em: http://www.cimm.com.br/portal/publicacao/arquivo/105/Nitreta_a.Isoflama.pdf. Acessado em 03/04/11.

[28] CARDOSO, P.A.S.L.; **“Influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento no processos de nitretação em banho de sais no aço rápido AISI M-2”** Dissertação de mestrado, IPEN/USP, 89p., 1999.