Campus de São Carlos

**Efeito dos teores de Si em aços
ultra-resistentes e do V em aços
ferramenta sinterizados nitretados
ionicamente, sobre a resistência à abrasão**

Rosamel Melita Muñoz Riofano

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ÁREA INTERUNIDADES EM
“CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS”**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**EFEITO DOS TEORES DE Si EM AÇOS ULTRA-RESISTENTES E
DO V EM AÇOS FERRAMENTA SINTERIZADOS NITRETADOS
IONICAMENTE, SOBRE A RESISTÊNCIA À ABRASÃO**

ROSAMEL MELITA MUÑOZ RIOFANO

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador: Prof. Assoc. Dr. Luiz Carlos
Casteletti**

DEDALUS - Acervo - EESC

31100037176

**São Carlos
2002**

Class.	TESE-EESC
Cutt.	1/3779-t
Tombo	T053/03
Sysno	1297619

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M967e

Muñoz Riofano, Rosamel Melita
Efeitos dos teores de Si em aços ultra-resistentes e
do V em aços ferramenta sinterizados nitretados
ionicamente, sobre a resistência à abrasão / Rosamel
Melita Muñoz Riofano. -- São Carlos, 2002.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de
Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2001.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Assoc. Luiz Carlos Casteletti.

1. Nitretação iônica. 2. Aços ultra-resistentes.
3. Aços ferramenta sintetizados. 4. Desgaste abrasivo.
- I. Título.

*A meus pais Jacinto Muñoz J., Julia
Riofano G. e aos meus irmãos William,
Waldemar, Percy, Kiner e Eduardo,
pelo amor e compreensão.*

A determinação, a vontade forte é o que faz do homem um vencedor. Não uma resolução fraca, mas uma vontade firme e infatigável, que enfrenta as dificuldades e os perigos com um sorriso de desafio. Uma vontade forte que incendeia o olhar e o cérebro, ativamente dirigidos para o inatingível.

A. M.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho. Em particular, agradeço:

Ao Professor Associado Dr. Luiz Carlos Casteletti, meu orientador, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Professor Clodomiro Alves Júnior, pela contribuição de seus conhecimentos.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao programa de Pós-graduação à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da USP, Vladerez e Érika.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, pela amizade, apoio e colaboração: Eliete, Ana, Lúcia e em especial a Regina e Elza.

A todos os técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, pela amizade e colaboração neste trabalho: Eliezer, João, Pedro, Silvano e Alberto.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, pela amizade e companheirismo.

Ao companheiro Carlos Alberto da S, Bento, pelo manuseio do equipamento de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento da Química da Universidade de São Paulo de São Carlos pela concessão do equipamento para realização das micrografias.

A CAPES, pela bolsa concedida e à FAPESP, pelo projeto PROC-1995/0677-0.

A todos aqueles que contribuíram para a concretização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.	i
LISTA DE TABELAS.	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
I- INTRODUÇÃO	1
II- REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
II.1- CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS AÇOS	4
II.1.1- Aços Ultra-Resistentes	4
II.1.2- Aços Sinterizados	6
II.2- TÉCNICAS PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES	8
II.3- NITRETAÇÃO IÔNICA	9
II.3.1- Fundamentos do Plasma e da Descarga Luminescente	11
II.3.1.1- O Plasma	11
II.3.1.2- Características Elétricas da Descarga	11
II.3.2- Técnica da Nitretação Iônica	16
II.3.2.1- Equipamento para Nitretação Iônica	16
II.3.2.2- Processo de Nitretação Iônica	18
II.3.2.3- Reações entre o Plasma e a Superfície durante a Ionitretação	20
II.3.3- Estrutura e Composição da Camada Nitretada	24
II.3.3.1- Sistema Fe-N	24
II.3.3.2- Estruturas dos Nitretos de Ferro	25
II.3.3.3- Camada Nitretada	29
II.3.4- Vantagens e Limitações da Nitretação Iônica	33
II.3.5- Propriedades de Aços Nitretados Ionicamente	36
II.4- NITRETAÇÃO DE AÇOS ULTRA-RESISTENTES E AÇOS SINTERIZADOS	37
II.4.1- Nitretação de Aços Ultra-resistentes AISI 4340	37
II.4.2- Nitretação de Aços Sinterizados dos Tipos CPM-3V, 10V, 15V e M4	38
III- PROPOSIÇÃO	39
IV- MATERIAIS E MÉTODOS	40
IV.1- MATERIAIS E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	40
IV.2- TRATAMENTOS TÉRMICOS	42
IV.3 NITRETAÇÃO IÔNICA	44

IV.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
IV.4.1 Ensaios de Dureza e Espessura da Camada	45
IV.4.2 Microscopia Ótica (MO)	46
IV.4.3 Ensaio de Desgaste	47
IV.4.4 Difração de Raios-X (DRX)	48
IV.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
V.1- LIGAS 4340 MODIFICADOS (4340M)	50
V.1.1- Análise das Ligas após os Tratamentos Térmicos	51
V.1.2- Nitretação Iônica	55
V.1.2.1- Topografia da Superfície Nitretada	55
V.1.2.2- Análise de Microdureza	57
V.1.2.3- Análise Geral da Camada Nitretada	66
V.1.2.4- Análise do Desgaste Abrasivo	93
V.2- AÇOS SINTERIZADOS	104
V.2.1- Análise dos Aços Sinterizados após os Tratamentos Térmicos ..	106
V.2.2- Análise dos Aços Sinterizados após Nitretação Iônica	108
V.2.2.1- Topografia da Superfície Nitretada	108
V.2.2.2- Microdureza	111
V.2.2.3- Análises das Camadas Nitretadas	115
V.2.2.4- Análise do Desgaste Abrasivo	140
VI- CONSIDERAÇÕES FINAIS	150
VII- CONCLUSÕES	153
VIII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154
IX- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
X- TRABALHOS PUBLICADOS	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Curva característica da tensão/corrente para diferentes tipos de descarga ^[35]	12
Figura 2-	Distribuição das zonas escuras e luminescentes durante a descarga luminescente anômala ^[36]	14
Figura 3-	Diagrama esquemático do sistema de nitretação iônica, usado nos experimentos ^[26, 36]	16
Figura 4-	Fotografia do equipamento de nitretação iônica, usado no experimento ^[36]	17
Figura 5-	Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento ^[40]	21
Figura 6-	Reações superficiais durante a nitretação iônica, proposto por Kölbel ^[6]	22
Figura 7-	Diagrama de fases Fe-N ^[27]	24
Figura 8-	Sítios intersticiais da fase ϵ . a) Interstícios octaédricos. b) Interstícios tetraédricos ^[65]	25
Figura 9-	Arranjo estrutural da fase γ^I - Fe ₄ N, mostrando o átomo de nitrogênio ocupando o centro do cubo.	26
Figura 10-	(a) Arranjo estrutural da fase ϵ - Fe ₂₋₃ N. (b) e da fase ξ ^[27]	26
Figura 11-	Camada de planos de interstícios octaédricos para os nitretos ϵ - Fe ₃ N e ϵ - Fe ₂ N ^[27]	27
Figura 12-	(a) Estrutura cristalina do nitreto α'' - Fe ₁₆ N ₂ , transitória da martensita, durante o envelhecimento a 120°C. (b) Estrutura do α'' , vista como uma estrutura cfc distorcida. ^[64, 66]	28
Figura 13-	Microestrutura típica de um aço Maraging nitretado por plasma.	29
Figura 14-	Componentes nitretados ionicamente. Formação de camada de compostos do tipo γ ^[68]	31
Figura 15-	Componentes nitretados ionicamente. Formação de camada de compostos do tipo ϵ ^[68]	32
Figura 16-	Componentes nitretados ionicamente. Formação só da zona de difusão ^[68]	33
Figura 17-	Aquecimento diferenciado. 17a e b) em cargas com mesmo volume, mas áreas superficiais diferentes: a) aquecimento lento, b) aquecimento rápido. c) em regiões distintas de uma mesma peça ^[38]	34
Figura 18-	Recobrimento de um orifício pela bainha catódica: a) baixa pressão de gás, b) condição do efeito do catodo oco, c) alta pressão de gás ^[71]	35
Figura 19-	Esquema representativo das medidas de dureza na superfície do corpo de prova nitretado ionicamente.	46

Figura 20-	Representação esquemática da determinação das medidas de durezas e das profundidades de nitretação, de acordo com a norma JIS ^[80] ..	46
Figura 21-	Esquema do aparelho de desgaste abrasivo tipo "pino-sobre-disco", onde: (A) amostra; (B) porta-amostra; (C) peso; (D) braço com movimento; (E) disco de metal rotativo; (F) conta-voltas..	47
Figura 22-	Fluxograma da seqüência dos procedimentos realizados nas ligas 4340M..	49
Figura 23-	Fluxograma da seqüência dos procedimentos realizados nos aços sinterizados.	49
Figura 24-	Efeito do teor de Si e do tempo de revenido sobre a dureza das ligas. Amostras revenidas a 550°C.	52
Figura 25-	Efeito dos elementos ligantes Si e Mo na retardação de amolecimento durante o revenimento a 540°C (1000°F), relativo a ligas Fe-C. ^[18]	53
Figura 26-	Microestrutura martensítica em ripas da liga L1 revenida. A) 1 hora, B) 3 horas, C) 5 horas.	54
Figura 27-	Microestrutura da liga L4 revenida. A) 1 hora, B) 3 horas, C) 5 horas. Em destaque a martensita fina.	54
Figura 28-	Aspecto resultante da superfície nitretada ionicamente em 350°C, 500°C e 550°C. Liga L1-1R.	56
Figura 29-	Variação da dureza superficial das ligas L1, L2, L3 e L4 antes e depois de nitretadas ionicamente, nas diversas condições de tratamento.	58
Figura 30-	Disposição das indentações ao longo da seção transversal à camada nitretada, para a obtenção do perfil de microdureza, nas amostras nitretadas.	61
Figura 31-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 350°C durante 4 horas.	62
Figura 32-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 350°C durante 8 horas.	62
Figura 33-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 500°C durante 2 horas.	63
Figura 34-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 500°C durante 4 horas.	63
Figura 35-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 550°C durante 2 horas.	64
Figura 36-	Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 550°C durante 4 horas.	64

Figura 37–	Microdureza do substrato antes e após da nitretação iônica, nas diferentes condições.	65
Figura 38–	Micrografias das ligas L1 e L4 revenidas em 5 horas e íonitretadas a 350°C por 4 e 8h. Mostrando a zona de difusão e o surgimento da camada de compostos na amostra: L1-5R/350°C/8hs. Ataque: Nital 2%.	67
Figura 39–	Micrografias da seção transversal, das ligas L1 e L4 revenidas em 1 hora e íonitretadas a 500°C por 2 e 4 horas. Destaque a camada de compostos e a zona de difusão. Ataque: Nital 2%.	68
Figura 40–	Micrografias da secção transversal, das ligas L1 e L4 revenidas em 5 horas e íonitretadas a 500°C por 2 e 4 horas. Destaque a camada de compostos e a zona de difusão. Ataque: Nital 2%.	69
Figura 41–	Penetração da camada de compostos na zona de difusão (setas a e b). Ataque: Nital 2%.	70
Figura 42–	Micrografia de MEV da camada nitretada. (A) Formação da camada de compostos e a variação de sua espessura. Amostra: L4-3R/500°C/2h. (B) espessura da camada de compostos mais contínua. Amostra: L4-3R/500°C/4h. Aumento:10,000x.	71
Figura 43–	Micrografias da secção transversal, das amostras revenidas em 1 hora e íonitretadas a 550°C por 2 e 4 horas. Destaque a camada de compostos e subcamada. Ataque: Nital 2%.	72
Figura 44–	Micrografias das secções transversais, ligas L1 e L4 revenidas em 3 horas e íonitretadas a 550°C por 2 e 4 horas. Destaque a camada de compostos e subcamada. Ataque: Nital 2%.	73
Figura 45–	Micrografia de MEV da camada nitretada. Destaque, a formação da subcamada entre a camada de compostos e a zona de difusão. Amostra: L2-5R/550°C/4h. Aumento: 10,000x.	73
Figura 46–	Aspecto da diminuição da espessura da camada de compostos e da subcamada, com o aumento do teor de silício. Amostras nitretadas a 550°C em 4 horas. Aumento: 5000x.	74
Figura 47–	Destaque o trincamento e desprendimento do material da superfície constituída de uma camada de compostos. Na matriz encontra-se uma estrutura de martensita revenida.	75
Figura 48–	Espessura da camada total das ligas nitretadas a 350°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 hs.	77
Figura 49–	Espessura da camada total das ligas nitretadas a 500°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 hs.	77
Figura 50–	Espessura da camada total das ligas nitretadas a 550°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 horas.	78
Figura 51–	Efeito do tempo de revenido, nitretação e o teor de Si, sobre as espessuras das camadas de compostos das ligas íonitretadas a 500°C.	79

Figura 52-	Efeito do tempo de revenido, nitretação e o teor de Si, sobre as espessuras das camadas de compostos e subcamadas das ligas íonitretadas a 550°C.	80
Figura 53-	Resultados das análises de raios X das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas e tempos. Liga 4, revenido em 1 hora.	82
Figura 54-	Difratograma de raios X mostrando o efeito do teor de silício, nas amostras revenidas em 3 horas e nitretadas nas mesmas condições (550°C/2h).	85
Figura 55-	Difratograma de raios X mostrando o efeito do teor de silício, nas amostras revenidas em 1 hora e nitretadas nas mesmas condições (550°C/4h).	86
Figura 56-	Difratograma de raios X, mostrando o efeito do tempo de revenido, nas amostras (L2 e L4) nitretadas a 550°C/2h.	87
Figura 57-	Mapeamento geral por EDX da camada nitretada das amostras pertencentes a L4-3R e nitretadas nas diferentes condições. Aumento: 2000x.	88
Figura 58-	Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 350°C. Aumento: 2000x.	89
Figura 59-	Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 500°C. Aumento: 2000x.	90
Figura 60-	Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 550°C. Aumento: 2000x.	91
Figura 61-	Varredura pontual por EDX da camada nitretada. (A) Amostra L4-3R/500°C/2h (15 pontos), (B) Amostra L4-3R/550°C/2h (13 pontos). Aumento: 5000x. Espessura da camada total ~45µm.	92
Figura 62-	Resultado dos ensaios de desgaste abrasivo das ligas 4340M (L1, L2, L3 e L4) revenidas em diferentes tempos, antes e após nitretadas em diferentes condições.	95
Figura 63-	Efeito do teor de silício sobre a perda de massa das amostras nitretadas nas diferentes condições. (A) 1R, (B) 3R e (C) 5R.	98
Figura 64-	Imagens por microscopia ótica das superfícies desgastadas antes e após nitretação. (A) amostra L1-1R tem/rev., (B) amostra L4-5R tem/rev., (C) amostra: L4-1R/500°C/2h, menor perda de massa, (D) amostra: L4-3R/500°C/4h e, (E) amostra: L1-1R/500°C/4h, maior perda de massa.	100
Figura 65-	Imagem por MEV da superfície nitretada a 350°C e desgastada. (A) Amostra: L2-1R/350°C/4h, (B) Amostra: L2-1R/350°C/8h.	101
Figura 66-	Resultados das análises de raios X da amostra íonitretada, que apresentou maior perda de massa durante o desgaste abrasivo.	102
Figura 67-	Resultados das análises de raios X da amostra íonitretada, que apresentou maior perda de massa durante o desgaste abrasivo.	103
Figura 68-	Metalografias dos aços sinterizados como recebidos. Ataque: Nital 3%.	105

Figura 69-	Metalografias dos aços sinterizados após revenido. Ataque: Nital 3%.	107
Figura 70-	Topografia das superfícies dos aços sinterizados CPM-3V e CPM-10V, depois da nitretação iônica.	109
Figura 71-	Topografia das superfícies dos aços sinterizados CPM-15V e CPM-M4, depois da nitretação iônica.	110
Figura 72-	Perfis de microdureza dos aços sinterizados, nitretados em diferentes tempos.	114
Figura 73-	Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM-3V. Destaque da camada de compostos e zona de difusão. Ataque: Nital 3%.	116
Figura 74-	Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM-10V. Destaque da camada de compostos e zona de difusão. Ataque: Nital 3%.	117
Figura 75-	Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM 15V. Destaque da zona de difusão e distribuição uniforme dos carbeto. Ataque: Nital 3%.	118
Figura 76-	Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM M4. Destaque da camada de compostos, zona de difusão e distribuição uniforme dos carbeto. Ataque: Nital 3%.	119
Figura 77-	Profundidade da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo de íonitretação, para os aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4.	120
Figura 78-	Profundidade da camada nitretada como uma função do teor de Vanádio para os aços sinterizados CPM-3V, 10V e 15V.	121
Figura 79-	Profundidade da camada de compostos em função do tempo de tratamento para os aços sinterizados CPM-3V, 10V e M4.	122
Figura 80-	Difratogramas de raios-X, mostrando o efeito do teor de vanádio e o tempo de tratamento nos aços sinterizados íonitretados a 550°C.	124
Figura 81-	Difratogramas de raios-X, mostrando o efeito do tempo de nitretação no aço sinterizado CPM-15V nitretado a 550°C.	125
Figura 82-	Amostra CPM-3V nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	127
Figura 83-	Amostra CPM-3V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	128
Figura 84-	Amostra CPM-10V nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	130
Figura 85-	Amostra CPM-10V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	131

Figura 86–	Amostra CPM-15V nitretada durante 3 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	132
Figura 87–	Amostra CPM-15V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	133
Figura 88–	Amostra CPM-M4 nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	134
Figura 89–	Amostra CPM-M4 nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.	135
Figura 90–	Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente à amostra CPM-15V/550°C/3h. Aumento: 600x.	138
Figura 91–	Perda de massa em função do número de giros para todos os aços sinterizados e nitretados em diferentes tempos.	140
Figura 92–	Resultados dos ensaios de desgaste abrasivo dos quatro tipos de aços sinterizados nitretados a 550°C por 1, 3 e 5 horas.	142
Figura 93–	A variação da perda de massa total em função da microdureza e o teor de vanádio nas amostras dos aços sinterizados CPM-3V, M4, 10V e 15V nitretados ionicamente a 550°C por 1, 3 e 5 horas..	143
Figura 94–	Difratogramas de raios X das amostras de aço sinterizado, que apresentaram o melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo.	144
Figura 95–	Difratogramas de raios X das amostras de aço sinterizado nitretadas antes e depois do desgaste abrasivo. (A) amostra: CPM-3V/550°C/1h, (B) amostra: CPM-15V/550°C/5h.	145
Figura 96–	Superfície desgastada do aço CPM-3V nitretado. (A) 1h., (B) 5hs.	148
Figura 97–	Superfície desgastada do aço CPM-10V nitretado. (A) 1h., (B) 5hs..	148
Figura 98–	Superfície desgastada do aço CPM-15V nitretado. (A) 1h., (B) 5hs..	148
Figura 99–	Superfície desgastada do aço CPM-M4 nitretado. (A) 1h., (B) 5hs.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 4340 (% em peso).....	40
Tabela 2 - Composição química nominal das ligas (% em peso).	41
Tabela 3 - Composições químicas nominais (% em peso) dos aços sinterizados..	41
Tabela 4- Descrição dos tratamentos de têmpera e revenido. Ligas 4340M.	42
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para os tratamentos térmicos dos aços sinterizados.	42
Tabela 6 - Código dos corpos de prova depois do tratamento térmico de revenido..	43
Tabela 7- Condições do tratamento de nitretação iônica. Ligas 4340M.	44
Tabela 8 - Condições de tratamento de nitretação iônica. Aços sinterizados.	45
Tabela 9 - Composição química das ligas (% em peso), analisado no SMM-USPSC.	50
Tabela 10 -Resultados dos valores médios de dureza das 4 ligas utilizadas.. ...	51
Tabela 11 -Profundidade da camada nitretada e da camada de compostos.	76
Tabela 12 -Resultado da varredura pontual usando o tipo de espectro EDX. 500/2h.	93
Tabela 13 -Resultado da varredura pontual usando o tipo de espectro EDX. 550/2h.	93
Tabela 14 -Valores de dureza superficial e resultados de perda de massa das amostras antes e após a nitretação.	96
Tabela 15 -Composição química dos aços sinterizados, (% em peso).	104
Tabela 16 -Dureza média dos aços sinterizados como recebidos.	104
Tabela 17- Durezas superficiais dos aços sinterizados antes e depois da nitretação iônica em diferentes tempos.	111
Tabela 18- Espessuras das camadas nitretadas totais e de compostos e dureza superficial dos aços sinterizados nitretados em diferentes tempos.	122
Tabela 19- Resultados das análises gerais da camada nitretada e da matriz. ..	136
Tabela 20- Resultado da varredura pontual na camada nitretada e na matriz dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4.	139
Tabela 21- Resultados de durezas superficiais e perda de massa.	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
TME	fragilização da matensita revenida
MP	metalurgia do pó
CPM	Crucible Powder Metallurgy
CVD	Deposição química a vapor
PVD	Deposição física a vapor
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
V	voltio
eV	eletrovolt.
e	elétron
p	peso
cfc	cubo de face centrada
ccc	cubo de corpo centrado
hcp	hexagonal compacta
L	liga
R	revenido
EDS/EDX	Microanálise por dispersão de energia
MO	Microscopia ótica
SMM	Departamento de Engenharia de Materiais
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
DRX	Difração de raios X
CCDM	Centro de Caracterização de Desenvolvimento de Materiais
JCPDS	Joint Committe on Power Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
CN	camada nitretada
CC	camada de compostos
SC	subcamada.

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
Fe_3C	cementita
A/cm^2	densidade de corrente (Ampére/área)
Ar	argônio
H_2	molécula de hidrogênio
N_2	molécula de nitrogênio
N_2^+	íon de nitrogênio
N	átomo de nitrogênio
N_2^*	molécula de nitrogênio no seu estado de excitação
FeN	nitretos de ferro
γ	austenita
α	ferrita
a	parâmetro de rede
α^I	martensita
ε	fase épsilon
γ^I	fase gama linha
A/V	área/volume
HRc	dureza Rockwell
HV	dureza Vickers

RESUMO

Os aços ultra-resistentes e os sinterizados estão bem estabelecidos tecnologicamente, sendo utilizados nas mais variadas aplicações. Entretanto para certas situações, como é o caso de componentes sujeitos ao desgaste severo, existe a necessidade de se melhorar suas propriedades superficiais. Dentre as técnicas de endurecimento superficial, a nitretação iônica se apresenta como uma boa alternativa para o tratamento desses aços, uma vez que as peças ficam menos suscetíveis a empenamentos e distorções, como ocorre em outros tratamentos superficiais convencionais e permite o controle adequado da camada produzida.

O presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito do silício em aços ultra-resistentes com relação ao tratamento térmico bem como a influência desse elemento na nitretação e conseqüentemente no desgaste abrasivo e verificar a influência do V sobre essas mesmas características no caso de aços sinterizados. Foram utilizadas oito ligas, com diferentes teores de silício e vanádio, que foram nitretadas ionicamente em diferentes condições de temperatura e/ou tempo. As camadas nitretadas obtidas foram avaliadas por meio de ensaios de microdureza na superfície e na seção transversal, microscopia ótica e eletrônica de varredura, com microsonda (EDX), análise por difração de raios X e ensaios de abrasão do tipo "pino-sobre-disco". Observou-se que, com o aumento do teor de silício, nas ligas ultra-resistentes aumentou a dureza após o revenido e que a presença desse elemento aumenta consideravelmente a dureza da camada nitretada. O aumento do teor de silício produziu camadas de compostos menos espessas e de alta dureza, que apresentaram as melhores resistências ao desgaste abrasivo. As análises superficiais por meio de raios X demonstraram que essas camadas são formadas por uma mistura de nitretos $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, CrN, MoN e Si_3N_4 , que variam suas proporções com as condições de nitretação. Nas ligas sinterizadas as durezas das camadas aumentaram consideravelmente depois da nitretação iônica, devido a formação de VN. No ensaio de desgaste abrasivo verificou-se que tal aumento de dureza resultou em uma menor perda de massa, quando a camada de compostos é constituída significativamente de VN e fase $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$. O incremento do tempo de tratamento não influenciou na forma e tamanho dos carbonetos presentes nesses aços.

Palavras-chaves: Nitretação Iônica, Aços ultra-resistentes, Aços Ferramenta sinterizados, desgaste abrasivo.

ABSTRACT

The ultra-strength and sintered steels are technologically very established, being used in the most varied applications. In the cases where the main selection requirements are the mechanical resistance and the cost of the material, those steels are an interesting option. However for certain applications, as it is the case of components subject to the severe wear, the need exists of improving its surface properties. Among the techniques of superficial hardening, the ion nitriding present it self as a good alternative for the treatment of those steels, once the specimen are less susceptible to the warpage and distortions, as it happens in another conventional superficial treatments.

The objective of the present work is to study the effect of the Si in ultra-strength steels relating it to the heat treatment as well as the abrasive wear resistance of the same and of sintered tool steels with variable content of V, after ion nitriding. Eight alloys were used with different content of Si and V. The alloys were ion nitrided in different conditions of temperature and/or time. The nitrided layers obtained were appraised by means of microhardness test in the surface and in the cross section of the layers, optical and scanning electron microscopy (SEM), with energy dispersive spectrometry (EDS), analysis for X-ray diffraction and "Pin-on-Disc" type abrasion test. It was observed that with the increase of the content of Si in the ultra-resistant alloys, increased the hardness after the tempering and the presence of that element it increases the hardness of the nitrided layer considerably. The increase of the content of Si produced smaller compound layers and of high hardness, that presented the best resistance to the abrasive wear. The superficial analysis by means of X-ray has shown that the compound layers are formed by a mixture of γ^I -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, CrN, MoN and Si₃N₄, nitrides that vary its proportions with the nitriding conditions. In the sintered alloys the hardness of the layers increased considerably after the ion nitriding, due to formation of VN. In the test of abrasive wear it was verified that such increase of hardness results in a smaller mass loss, when the compound layer is constituted of VN and γ^I -Fe₄N phase. The increase of time of treatment did not influence in the shape and size of the present carbides in the steels.

Keywords: Ion nitriding, Ultra-strength Steel, Sintered Tool Steel, Abrasive wear.

I- INTRODUÇÃO

Os componentes de materiais metálicos estão sendo submetidos a condições cada vez mais severas de desgaste, que causam danos consideráveis nos mesmos, acarretando em perdas de eficiência dos equipamentos e paralisações de unidades de produção. Dentre as formas existentes de desgaste, o abrasivo é considerado o mais destrutivo, sendo responsável por mais de 50% dos problemas industriais^[1]. Em muitos casos tais problemas podem ser resolvidos, com o desenvolvimento de novos materiais e pelo uso de tratamentos de superfícies, de modo a proporcionarem a máxima vida útil possível ao componente. O melhoramento do desempenho dos aços pode ocorrer por meio da otimização das composições químicas dos aços existentes bem como pelo uso de processos, tal como a sinterização com pressão isostática a quente.

O estudo de propriedades superficiais dos novos aços ligados obtidos por processos convencionais ou pela metalurgia do pó são de grande importância, devido ao amplo emprego destes aços na indústria mecânica, aeroespacial e outras. O principal objetivo dos tratamentos de superfícies desses aços é o de ampliar as faixas de aplicação bem como a vida útil dos mesmos aumentando com isso a produtividade^[2], porque são diminuídos os tempos de parada nas indústrias.

Nas últimas décadas, tornou-se disponível uma quantidade crescente de técnicas de modificação de superfícies. Estas técnicas fazem uso de plasmas, feixes de íons ou elétrons, laser e deposição química ou física de vapor^[3], substituindo gradativamente as técnicas convencionais como a galvanoplastia,

zincagem, pastas metálicas, nitretação líquida, cementação e outras que geram substâncias nocivas ao meio ambiente e/ou baixa eficácia comparada com as técnicas modernas. Entre elas, a mais usada para tratamentos de superfícies é a que utiliza plasma^[4]. Os tratamentos por plasma não produzem gases tóxicos e apresentam alta eficiência energética, além do baixo consumo de gases. Dentre estes tratamentos, destaca-se o tratamento termoquímico de **nitretação iônica ou por plasma** por ser um processo controlável, repetitivo e que possibilita a produção de superfícies com propriedades metalúrgicas apropriadas para se adaptar as várias condições de uso^[5-8].

O processo de **Nitretação iônica/plasma** conhecido inicialmente como "descarga luminescente", apresenta uma longa história de sucesso iniciada na Alemanha no ano de 1920^[9]. A primeira patente data de 1930^[4], e o processo tornou-se comercialmente viável e disponível desde 1960^[10]. Já em 1990 a nitretação iônica representava 10% do mercado mundial de nitretação^[11]. Desde então, seu crescimento tem sido notável, especialmente nas indústrias aeroespacial, automobilística e de ferramentaria^[9], visando a melhoria das propriedades metalúrgicas dos componentes.

A **nitretação iônica** é um processo termoquímico de endurecimento superficial, que utiliza uma descarga elétrica em gases para a produção de um plasma que possibilita a formação de nitretos na superfície da peça, denominada de camada de compostos, com a subsequente difusão de nitrogênio para o interior da mesma. A presença de Fe e dos elementos de liga (Cr, Al, Ti, Si, Mo, V, Mn, W etc.) no aço a ser nitretado é de fundamental importância, pois estes irão determinar o tipo e comportamento da camada nitretada por serem elementos formadores de nitretos^[12-14]. O nitrogênio difundido nos aços acarreta um efeito endurecedor por solução sólida, e pela formação de nitretos ao interagir com o ferro e os elementos de liga presentes, constituindo a zona de difusão^[12]. A camada de compostos e a

zona de difusão geram: maiores durezas superficiais, aumento da resistência ao desgaste e à fadiga, e eventualmente menor coeficiente de fricção, maior resistência à corrosão e oxidação. A formação da camada nitretada dependerá de muitos parâmetros de tratamento. Em aplicações de engenharia, para se assegurar desempenho ótimo em serviço do componente, será necessário o controle na formação e espessura da camada nitretada, o que se torna possível controlando os parâmetros do processo de nitretação iônica, sendo essa versatilidade uma das principais características do mesmo.

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito do silício em aços ultra-resistentes e do vanádio em aços sinterizados nitretados ionicamente sobre as características das camadas nitretadas, bem como as condições mais adequadas do processo, em termos de tempo e temperatura de tratamento, visando a disponibilização de dados referentes a essas duas importantes classes de aços, para posteriores desenvolvimentos tecnológicos.

II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS AÇOS USADOS.

II.1.1- Aços Ultra-Resistentes

Os aços ultra-resistentes, que apresentam convencionalmente limites de escoamento mínimos de 1400 MN/m^2 ^[16], foram desenvolvidos principalmente em decorrência das necessidades da indústria aeroespacial, na qual as altas relações resistência/peso são fundamentais para o desenvolvimento dos projetos. Dentre tais aços, destaca-se o **aço AISI 4340**, considerado como um padrão para essa classe^[16]. Tais aços, são utilizados no estado temperado e revenido para alcançarem a melhor combinação de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade, sendo suscetíveis à fragilização durante o revenido que pode ser resultante de dois tipos de ciclos térmicos: (1) Manutenção ou resfriamento lento do aço temperado, na faixa de temperaturas de 350 a 550°C (fragilização do revenido), o que provoca um enfraquecimento dos contornos de grãos, devido à segregação de impurezas (S, P, Sb, Sn). (2) Manutenção ou resfriamento, pelo tempo suficiente, na faixa de temperaturas de 260 e 370°C (fragilização da martensita revenida).

Uma importante variação do aço AISI 4340 é o aço 300M que se distingue por maiores teores de silício (1,6%p), de molibdênio (0,40%p) e de vanádio (0,1%p). Suas propriedades são superiores as do AISI 4340, apresentando maior

endurecimento e resistência mecânica além de tolerar temperaturas de revenido mais altas, uma vez que o silício retarda a transformação dos carbonetos- ϵ em cementita Fe_3C ^[17], por conseguinte, aumentando a temperatura dessa transformação (terceiro estágio de revenido/200-350°C), e transferindo a fragilização da martensita revenida (TME/260-370°C) para temperaturas mais elevadas. Um fator muito importante para a manifestação de TME é a formação de cementita durante a decomposição da austenita retida, na faixa de revenido de 200-300°C^[17, 18]. Pode ocorrer também a possibilidade do silício retardar a decomposição da austenita retida inter-ripas fazendo com que o processo ocorra em temperaturas mais elevadas. Esta decomposição dá origem à finas películas de cementita nos limites das ripas e, se a concentração de austenita retida é elevada, há uma continuidade de película de cementita frágil entre as ripas, que se constituirá em região propícia à propagação de trincas. É provável que esta cementita inter-ripas seja responsável pela fragilização da martensita revenida, fenômeno que se traduz por um mínimo de tenacidade para temperaturas de revenido entre 300-350°C^[17]. Análises por meio de microscópio eletrônico de transmissão, realizados por Thomas^[19] revelaram a presença de filmes finos de austenita retida entre as ripas de martensita, mesmo em aços de médio-carbono como-temperados e a transformação desta austenita retida para cementita no revenimento.

Vale ressaltar que o aço 300M vem desempenhando papel importante na indústria aeronáutica brasileira, sendo o material utilizado na construção do foguete sonda IV fabricado pela Avibrás S/A^[20].

Os aços ultra-resistentes abordados acima, se submetidos a tratamentos de endurecimento superficial, tem aumentado as suas resistências ao desgaste e à fadiga, ampliando a sua faixa de utilização. A nitretação iônica é particularmente adequada a essa aplicação, uma vez que diferentemente dos demais processos de

nitretação, admite tratamentos em temperaturas relativamente baixas, próximas a $350^{\circ}\text{C}^{[21]}$ sem provocar o fenômeno de fragilidade do revenido no substrato.

II.1.2- Aços Sinterizados

O emprego da técnica de “metalurgia do pó” (MP) para a produção de aços, vem se ampliando rapidamente, principalmente porque se consegue obter materiais com composições químicas impossíveis de serem obtidas pelos processos convencionais de fundição, com excelente homogeneidade estrutural e microestrutura fina, além da possibilidade da produção de componentes com dimensões dentro de estreitas faixas de tolerância.

O processo de metalurgia do pó produz aços melhorados com estrutura homogênea e são caracterizados pela estabilidade dimensional, abrasividade, e tenacidade superiores as dos aços produzidos pelos processos convencionais.

A presença de poros em materiais sinterizados, tem sido durante muito tempo, o fator limitante na aplicação destes materiais em projeto de componentes estruturais submetidos à tensões cíclicas. Esta preocupação, em vários casos, tem impedido o desenvolvimento de novos componentes por técnicas já dominadas pela metalurgia do pó. Hoje é possível produzir materiais de elevadas densidades, com ausência de poros, usando-se a prensagem isostática a quente (HIP). Recentemente a indústria disponibilizou no mercado os aços ferramenta sinterizados **CPM-3V**, **CPM-10V**, **CPM-15V** e **CPM-M4** (CPM-Crucible Powder Metallurgy) com elevada densidade ($\sim 7.7,9\text{g/cm}^3$). Estes aços, com altos teores de vanádio, possuem uma excepcional resistência ao desgaste e boa tenacidade tornando-se excelentes candidatos para substituírem carbonetos sinterizados e outros materiais altamente resistentes ao desgaste em aplicações de usinagem.

Tais fatos motivaram sua escolha. Suas aplicações típicas são em: facas industriais rotativas para corte contínuo, plaina para cisalhamento e para rebarbação; ferramentas para compactação de pó, matrizes para conformação a morno, usinagem de madeira; peças que sofrem desgaste; punções e matrizes para corte, furação, conformação, extrusão a frio e forjamento a frio; rolos para conformação, guias e laminação^[22, 23].

O aço rápido *CPM-M4* é uma modificação do aço AISI M4, com maior teor de carbono, silício, tungstênio e molibdênio, para maior temperabilidade. Possui resistência ao desgaste, resistência a quente e tenacidade superiores a dos aços rápidos convencionais, sendo aplicado em ferramentas de corte, como ferramentas para furação (brocas, alargadores, machos); ferramentas de conformação; ferramentas estáticas de corte; ferramentas para corte de engrenagens; fresas circulares; fresas de topo para desbaste e para acabamento, e outras^[24].

As exigências crescentes de peças sinterizadas com maiores durezas, resistência ao desgaste, resistência à tração e resistência à fadiga tornaram os tratamentos termoquímicos desses materiais uma prática usual. A *nitretação iônica* é um tratamento termoquímico promissor para melhorar a resistência dos mesmos, abrindo-se assim um novo campo de aplicação destes materiais.

Em 1993 o Brasil produzia cerca de 50 milhões de peças de aços sinterizados por ano. Hoje, tornou-se um dos maiores produtores de metalurgia do pó do mundo. Dentre as empresas que utilizam a MP como processo de fabricação de seus componentes destaca-se: Brassinter, Cofap, Metal Leve e Schunk do Brasil^[25].

II.2- TÉCNICAS PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES

Nas últimas décadas, houve um grande crescimento no número de técnicas associadas à modificação de superfícies, ou seja, métodos que mudam as propriedades da superfície da peça sem alterar significativamente as propriedades do núcleo. Estas técnicas incluem deposição de um revestimento fino sobre um substrato de um material diferente, como também da modificação das camadas superficiais de um material, alterando sua morfologia e composição química. Em ambos os casos o objetivo da modificação é adaptar, da maneira mais efetiva possível, as propriedades superficiais do material tratado aos requisitos requeridos.

A principal razão para este crescimento das técnicas de revestimento é que as maiores solicitações mecânicas nas aplicações tecnológicas concentram-se na parte externa do componente, requerendo propriedades superficiais que sejam superiores as do interior da peça. Além disto, há também a preocupação com uso de técnicas que não causem impacto ambiental, e devido a isso, são cada vez mais utilizadas as técnicas que fazem uso de plasmas, feixes de íons ou de elétrons, laser, e deposição química e física de vapor, com tendência a abandonar as técnicas ditas convencionais.

As técnicas mais recentes de modificação superficial, incluem: a aspersão térmica, onde um plasma ou um arco elétrico é usado para fundir um pó ou um fio, e gotas de material fundido são aspergidas sobre a superfície do material que se deseja revestir; a deposição química a vapor (CVD), a deposição por plasma e a deposição física a vapor (PVD). Além destas técnicas, têm-se: os tratamentos térmicos com laser, feixe de elétrons, que endurecem a superfície através de solidificação rápida; os tratamentos químicos, tais como ataque e oxidação, que removem ou mudam a composição dos materiais com reação química; a implantação iônica (feixe de íons), onde a composição da superfície é modificada

pela implantação de íons de alta energia em camadas próximas à superfície^[26, 27], entre outras. Nos tratamentos com difusão estão também incluídos os tratamentos termoquímicos de: *nitretação iônica*, *carbonetação iônica*, *carbonitretação iônica*, *oxidação iônica* e *boretção iônica*^[28]. O processo de *nitretação iônica* será abordado com mais detalhe por ser o tratamento usado no presente trabalho.

Recentemente está sendo utilizado tratamento superficial duplex, onde a superfície nitretada ionicamente é subseqüentemente revestida por técnicas de revestimento PVD (sputtering ou eletrodeposição) ou CVD. As peças duplamente tratadas apresentam resistências ao desgaste muito superiores às aquelas tratadas com apenas uma das técnicas^[29].

II.3- NITRETAÇÃO IÔNICA

A *nitretação iônica* ou por plasma é um processo termoquímico conhecido inicialmente como descarga luminescente (glow discharge). Apesar da patente datar de 1930^[4], o processo somente se tornou comercialmente viável e disponível a partir de 1960^[10], sendo utilizado industrialmente em peças automotivas e em equipamentos têxteis^[30]. Em 1973 já existiam 65 unidades empregando o processo^[31]. Com o desenvolvimento da tecnologia de vácuo e controle automatizado do processo, o número aumentou para aproximadamente 1500 unidades no mundo em 1992^[32]. Atualmente o processo tem alcançado um alto nível de maturidade e perfeição e tem ganhado uma ampla aceitação industrial.

No Brasil, o processo é pouco utilizado no meio industrial e seu desenvolvimento é realizado em laboratórios nas Universidades. Este processo iniciou-se no meio científico entre 1985 e 1986 nas Universidades de UFRN, UFRGS e UFSC. Em 1991 foi construído na Universidade Federal de São Carlos

(UFSCar) um sistema de nitretação por plasma pulsado com potência de 2KVA^[26]. A EESC-São Carlos conta com um equipamento de nitretação com plasma contínuo e pulsado desde 1995.

O processo de nitretação iônica é uma extensão do processo de nitretação convencional que se caracteriza por seu curto tempo de tratamento, limpeza, e em particular, por sua não agressão ao meio ambiente. Este processo é um método de endurecimento superficial usando descarga luminescente para introduzir nitrogênio na superfície do material para difusão subsequente no mesmo. Sob vácuo, energia elétrica de alta voltagem é utilizada para formar um plasma, formado, íons de nitrogênio que são acelerados em direção à superfície de uma peça. O bombardeamento de íons aquece a peça, limpa a superfície, e proporciona nitrogênio ativo. Este processo oferece melhor controle na formação da camada nitretada garantindo: alta dureza superficial, alta resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste e à corrosão, mínima alteração de rugosidade, e superfícies isentas de resíduos^[33, 34]. Este processo está sendo aplicado a produtos manufaturados^[34], ferramentas, componentes aeronáuticos, equipamentos agrícolas^[26], na indústria automobilística especialmente em peças para carros de competição^[31].

Para se ter uma idéia mais clara do que acontece durante o processo de nitretação iônica, torna-se necessário introduzir alguns conceitos básicos do plasma e das características da descarga luminescente.

II. 3.1- Fundamentos do Plasma e da Descarga Luminescente

II.3.1.1- O Plasma

O plasma é considerado como o quarto estado da matéria e é definido como um gás parcialmente ionizado, constituído de partículas carregadas positivas e negativas, em tal proporção que a carga total é igual a zero (estado quase-neutro), e que exibe um comportamento coletivo devido à interação eletromagnética entre as partículas carregadas.

Plasmas diferem em muitos aspectos, de acordo com os quais eles serão classificados. Esses aspectos incluem a pressão, densidade de partículas carregadas e temperatura. Também deve ser considerada a presença de campos externos elétricos/magnéticos^[35]. Para se produzir qualquer tipo de plasma, é importante que exista uma descarga ou fluxo de corrente elétrica, através de um meio gasoso.

II.3.1.2- Características Elétricas da Descarga

A descarga luminescente usada para nitretação iônica ocorre quando um potencial elétrico externo é aplicado entre os eletrodos, posicionados dentro de uma câmara com uma mistura gasosa. A descarga luminescente surge quando elementos moleculares nesta mistura gasosa são ionizados pelas colisões com os elétrons movendo-se do catodo/peça as paredes da câmara sob a influência da diferença de potencial. Existem vários tipos de descargas, dependendo na relação voltagem/densidade de corrente, tal como mostrado na figura 1. Como se observa, a curva apresenta regiões com características bem definidas. Uma discussão detalhada dos processos envolvidos pode ser verificada em Muñoz^[36].

Figura 1- Curva característica da tensão/corrente para diferentes tipos de descarga ^[35].

Das regiões apresentadas na figura 1, são de especial interesse para tratamentos de superfícies as regiões de “descarga anômala” e de arco. As demais são indicadas para estudos fundamentais do plasma^[37, 38].

Na região de “descarga anômala”, a voltagem e corrente aumentam simultaneamente^[35] e o catodo (componente/peça) é completamente e uniformemente envolto pelo plasma. Estas características permitem uma boa uniformidade da camada nitretada e o controle da descarga. A densidade de corrente na descarga anômala geralmente situa-se entre 0.1 a 5.0mA/cm², para voltagens no intervalo de 400 à 800V^[34, 39].

Analisando-se a figura 1, o trabalho na região de “descarga anômala” apresenta o risco de entrada da descarga na região de arco, se a tensão crítica for ultrapassada. Na região de arco, o bombardeamento de partículas aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. Neste caso a descarga se mantém com baixa tensão e devido a alta densidade de corrente destes arcos, a integridade dos componentes tratados pode também ser comprometida. Para

diminuir este risco na prática, utiliza-se fonte pulsada. Outra medida preventiva, consiste na realização de uma pré-descarga em baixa pressão de Ar ou H₂, antecedendo ao tratamento, de modo a eliminar possíveis micro-arcos provenientes da fácil ionização de moléculas orgânicas, contidas no sistema, aumentando o risco de entrada da descarga na região de arco.

Quando a descarga anômala se estabiliza, o espaço entre os eletrodos é preenchido por zonas luminosas e escuras, nas quais vários processos são dominantes, figura 2. Na primeira zona, próximo ao catodo, os elétrons expulsados têm energias inferiores a 1eV, a qual não é suficiente para excitar as moléculas do gás a menos que sua energia alcance o potencial de excitação, o qual acontece na faixa de energia de 5 a 10eV, correspondendo ao espaço escuro de Aston, formada em frente ao catodo. A zona próxima a este é chamada de luminescência catódica. Esta é a primeira zona luminosa e surge devido à excitação dos átomos da superfície do catodo bombardeada pelas partículas do plasma. Adjacente a esta luminescência catódica encontra-se o espaço escuro de Crookes (bainha catódica). Devido à falta de cargas, há pouca excitação das moléculas de gás, e por esta razão a região é aparentemente escura. Vizinha a esta zona escura existe outra zona muito luminosa, denominada de luminescência negativa. É aqui onde acontece a ionização e excitação do gás residual^[39]. Os íons positivos, depois de atravessarem a interface entre a luminescência negativa e o espaço escuro de Crookes são acelerados em direção à superfície do catodo, pela diferença de potencial. O bombardeamento dos íons não somente inicia a reação química para o processo de tratamento por plasma, mas também causa a produção de elétrons secundários, que são essenciais para manter a descarga luminescente anômala^[40,34].

Figura 2- Distribuição das zonas escuras e luminescentes durante a descarga luminescente anômala^[36].

Como elétrons dissipam facilmente sua energia, a ação de excitação diminui porque elétrons não ganham energia em campos elétricos fracos e quando isso acontece começará a recombinação com os íons positivos^[41]. O campo aumenta lentamente e a probabilidade de recombinação diminui, desenvolvendo o espaço escuro de Faraday. Ao longo do espaço de Faraday o campo aumenta gradualmente para um valor que caracteriza a coluna positiva, sendo a energia média dos elétrons aqui em torno de $1\text{-}2\text{eV}$ ^[42]

É na região luminescente (plasma) que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância no processo de nitretação de superfícies. Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas. Além dos elétrons da região luminescente chamados de primários, existem os elétrons secundários, que são arrancados do cátodo pelo bombardeamento de íons ou moléculas rápidas. Estes elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica e alcançam a região luminescente com grande energia, sendo responsáveis pela manutenção da descarga. Na criação das espécies ativas, destacam-se os seguintes processos colisionais^[40]:

Onde: e , N_2 , N_2^+ , e N correspondem a elétron, molécula de nitrogênio, íon de nitrogênio e átomo de nitrogênio, respectivamente. A espécie N_2^* representa a molécula de nitrogênio no seu estado de excitação.

Deve-se frisar que os processos acima descritos, ocorrem tanto para os átomos e moléculas como para os compostos presentes na mistura gasosa. Assim sendo, num plasma formado por N_2 e H_2 podem ser encontradas as seguintes espécies: N , N^+ , N^* , N_2 , N_2^+ , N_2^* , H , H^+ , H^* , H_2 , H_2^+ , H_2^* , (N_iH_j) , $(N_iH_j)^+$, $(N_iH_j)^*$, entre outras.

A introdução de hidrogênio no plasma é justificada pelos seguintes motivos:

a) devido a seu caráter redutor, elimina o oxigênio presente, que reagiria quimicamente com as espécies excitadas, **b)** aumento da estabilidade do plasma, com o hidrogênio facilitando o processo de ionização^[43], e **c)** diminuição dos riscos de formação de arcos.

Teoricamente, a descarga luminescente pode ser usada para impregnar a superfície de qualquer material eletricamente condutivo, com qualquer elemento que seja capaz de difundir no mesmo (por exemplo boretação iônica, siliconização iônica). A outra condição requerida, é que o elemento seja capaz de ser introduzido na câmara em forma de gás^[44].

II.3.2- Técnica da Nitretação Iônica

II.3.2.1- Equipamento para Nitretação Iônica

O sistema de nitretação iônica é constituído basicamente de uma câmara; sistema de vácuo; sistema de distribuição de gases; fonte de energia elétrica, que pode ser contínua ou pulsada e unidade de controle do processo. Um esquema do equipamento é apresentado na figura 3, onde se destacam os principais componentes do sistema, e na figura 4 pode-se ver uma fotografia do equipamento de nitretação iônica utilizado no presente trabalho.

Figura 3- Diagrama esquemático do sistema de nitretação iônica, usado nos experimentos^[26, 36].

O sistema mostrado na figura 3 foi construído no Laboratório de Superfícies do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da EESC-USP. A câmara de vácuo cilíndrica, fabricada em aço inoxidável, tem diâmetro interno de 300mm e altura de 300mm. Ela possui flanges (inferior e superior) também confeccionados em aço inoxidável, sendo a flange superior móvel. O terminal positivo da fonte de tensão tem conexão com a flange superior e

com as paredes laterais, constituindo o anodo. A flange inferior possui sete orifícios: no central passa o termopar de cromel-alumel eletricamente isolado que serve para medir a temperatura das peças, nos seis periféricos encontram-se conexões necessárias para a instrumentação. O porta-amostra que constitui o catodo possui a forma de uma disco de 90mm de diâmetro e 4mm de espessura, apoiado sobre um suporte, o qual possui uma blindagem elétrica que permite maior eficiência no tratamento^[36].

Figura 4- Fotografia do equipamento de nitretação iônica, usado no experimento^[36].

A fonte de potência consiste de um sistema de retificação que recebe tensão alternada da rede elétrica com 220V. Possui tensão máxima de saída de 800V, corrente contínua, ajustável, com uma potência de 2KVA. Além da tensão contínua, pode-se obter uma tensão pulsada com tempo de duração de pulso ligada e desligada, com onda quadrada, com frequência variável de 1 a 10 kHz e ciclo de trabalho de 30 a 90%.

O sistema de aquisição e controle de dados está interfaceado com um microcomputador. Há ainda mostradores digitais que permitem o monitoramento visual de todas as variáveis requeridas para o tratamento.

II.3.2.2- Processo de Nitretação iônica

A nitretação iônica apresenta flexibilidade para resolver muitos problemas tribológicos como: desgaste, fadiga, corrosão, adesão e fricção^[45]. Peças fabricadas de aços carbono, aços de baixa liga, aços para nitretação, aços ferramenta, aços inoxidáveis, aços "maraging", diferentes tipos de ferros fundidos e ferro sinterizado, são nitretadas ionicamente, garantindo uma melhora na suas propriedades superficiais, as quais já foram comprovadas em numerosas aplicações industriais.

Os parâmetros mais importantes para a aplicação do processo de nitretação iônica são: pressão, temperatura, tempo e composição do gás de tratamento. O tratamento da peça é feito sob uma pressão de 1 até 10Torr. A escolha da pressão de tratamento é determinada pela geometria da peça e pela microestrutura desejada na camada endurecida. Dependendo do material e da estrutura desejada, são usados como gases de tratamentos o argônio, nitrogênio puro ou uma mistura de nitrogênio-hidrogênio. A temperatura de tratamento é na maioria dos casos, ajustada entre 290 e 750°C, dependendo na composição e estrutura do material a ser tratado. Uma vantagem deste processo é o fato de que mesmo em baixas temperaturas, entre 290 a 450°C, a saturação de nitrogênio na superfície torna-se possível. Tempos de tratamento variam de 10 minutos para um máximo aproximado de 50 horas^[46], dependendo do tipo de aço, da microestrutura e da profundidade de endurecimento requerida^[5, 7].

O ciclo completo do processo de nitretação iônica consiste das seguintes etapas:

- a)- Limpeza preliminar dos componentes,
- b)- carregamento dos componentes.
- c)- evacuação da câmara,
- d)- aquecimento dos componentes,
- e)- tratamento de nitretação, e

f)- resfriamento.

a) Limpeza preliminar dos componentes- O processo se inicia com a limpeza dos componentes/peças a serem nitretados. Estes componentes geralmente possuem consideráveis quantidades de gases presos, umidade, óxidos e outros contaminantes na sua superfície; por isso antes de serem colocadas na câmara deveram ser limpas com acetona em ultra-som ou em um desengordurante a vapor, o que é o mais recomendado.

b) Carregamento dos componentes- Depois da limpeza segue-se o carregamento, que significa, o ordenamento dos componentes/peça de tal maneira na câmara, que o plasma possa alcançar todas as superfícies a serem tratadas. Este ordenamento influenciará na distribuição de temperatura. Além disso, o contato das áreas entre componentes será levado em conta para evitar os efeitos de blindagem ou máscara. Os componentes são ordenados com muito cuidado e com um mínimo de manipulação.

c) Evacuação da câmara- Bombas comumente usadas para esta etapa são a bomba mecânica, capaz de produzir um vácuo de 10^{-3} mbar ou uma bomba difusora, que produz um vácuo inicial de 10^{-5} mbar. A câmara é evacuada para pressões de 0,004mbar ou menores, para remoção do ar e de outros contaminantes do sistema.

d) Aquecimento dos componentes- Depois da evacuação da câmara, uma diferença de potencial é aplicada entre o componente/peça a ser tratado que mantém um potencial catódico (-), em relação às paredes da câmara (que é ligada a terra), que por sua vez desenvolve potencial anódico (+). Em seguida uma mistura gasosa contendo N_2/H_2 é introduzida na câmara até a pressão de tratamento. Sob esta diferença de potencial, as moléculas e átomos de gás são dissociados, excitados e ionizados pelas colisões com os elétrons, produzindo o típico fenômeno conhecido como "descarga luminescente". Os íons positivos do gás

são acelerados pelo campo elétrico em direção ao catodo (peça), e por colisão com a superfície do catodo perdem parte de sua energia cinética. Uma parcela de energia cinética perdida é transformada em energia térmica (calor: 70-90%) e serve para limpar e aquecer as peças, até atingir a temperatura de nitretação desejada^[40]. A energia que passa para o componente/peça pode ser regulada. Isto significa que a velocidade de aquecimento pode ser diretamente controlada. Assim a transferência de calor do plasma para a superfície é uma função da densidade de energia e a condutividade térmica do componente (material)^[45].

e) Tratamento de nitretação- Iniciada a nitretação iônica. A luminescência envolve cada contorno individual das peças, de forma que todas as superfícies possam ter bombardeamento iônico uniforme. Nesta etapa se efetuam às reações entre o plasma e a superfície. O resultado destas reações é a formação de uma camada nitretada. As reações serão explicadas com mais detalhe mais na frente.

f) Resfriamento- Depois de atingir o tempo de tratamento desejado, fecha-se a válvula da entrada de gás na câmara e a alta voltagem é desligada, e então inicia o ciclo de resfriamento. O componente/peça pode ser resfriado sob vácuo ou em gás inerte. Em uma temperatura de 100°C ou menos, as peças podem ser retiradas fora da câmara sem o perigo de oxidação^[47].

II.3.2.3- Reações entre o Plasma e a Superfície durante a Ionitretação

A figura 5 mostra as possíveis modificações que o bombardeamento de partículas (espécies excitadas, neutras e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

Observa-se que uma partícula ao atingir um substrato pode: sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato; causar a ejeção de átomos metálicos para o plasma; causar

rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos (p. ex.: vazios); proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como por exemplo N , N_2^+ , N_2^* , N_iH_j , $(N_iH_j)^+$, entre outras^[25].

Figura 5- Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento^[40].

Devido à complexidade das espécies no plasma e das interações entre as mesmas e destas com a superfície sólida, é impossível apresentar um único modelo da formação da camada durante a nitretação iônica. Vários modelos foram propostos para explicar os mecanismos envolvidos na formação da camada, porém foge do propósito do presente estudo, a apresentação e discussão destes. Sendo de interesse, o leitor pode pesquisar este assunto nos seguintes trabalhos: Lakhtin et al.^[48]; Hudis, M.^[49]; Tibbetts, G. G.^[50]; Edenhofer, B.^[2]; Johnes et al.^[51]; Taylor et al.^[52]; Chapman^[40]; Matsumoto, et al.^[53]; Petitjean, L. et al.^[43]; Spalvins, T.^[37]; Metin, E. et al.^[54]; Ricard, A.^[55]; Zlatanovik et al.^[56]; Marchand, J. L., et al.^[57]; Bougdira, J. et al.^[58]; Rusnak^[59]; Michalski^[60]; Kulakowska-Pawlak et al.^[61]; Szabo e Wilhelmi^[62]; Padilla^[39].

De modo genérico, pode-se dizer que os mecanismos propostos para a nitretação iônica são essencialmente originados dos seguintes fatores básicos:

ativação, ionização, "sputtering", condensação, penetração e adsorção^[14]. É importante ressaltar que os mecanismos também dependem dos parâmetros da descarga (composição de gás, pressão de gás, voltagem e corrente)^[2] assim como da estrutura e composição do material a ser nitretado.

Basicamente, os processos de nitretação iônica são controlados por transferência de massa das espécies excitadas e ionizadas do nitrogênio e reações na interface catodo-plasma. Na figura 6, são apresentados os principais processos que ocorrem nessa interface, segundo modelo de Kölbel. Este modelo baseia-se no "sputtering" por bombardeamento iônico^[39, 63] e é o mais aceito, e assume que ocorrem quatro reações químicas na superfície da peça, quando é utilizado nitrogênio puro.

Figura 6- Reações superficiais durante a nitretação iônica, proposto por Kölbel^[6].

- 1- A tensão aplicada entre o catodo/anodo, com a mistura de gases sob baixa pressão, produz átomos de nitrogênio neutros e ionizados pela aceleração de elétrons através do campo elétrico, conforme a reação:

- 2- O nitrogênio ionizado adquire energia cinética e bombardeia a superfície a ser nitretada gerando o fenômeno "sputtering" que libera o ferro que se combina com o nitrogênio atômico. O impacto dos íons de nitrogênio na superfície da peça também elimina contaminações, que podem ser então removidas pelo sistema de bombeamento.

- 3- Na superfície da peça ocorre, a formação de nitretos de ferro (FeN), devido à reação dos átomos de ferro gerados pelo "sputtering" e átomos de nitrogênio do plasma. Embora o mecanismo predominante de nitretação iônica, envolva esta reação de átomos de ferro com átomos de nitrogênio altamente reativos do plasma próximo à superfície da peça, e então sua redeposição na superfície como um composto químico. Há evidência que o sputtering não é a única reação. Pode ser mostrado que a nitretação ocorre mesmo quando a energia no plasma não seja bastante alta para causar sputtering.

- 4- O FeN produzido destas reações químicas é instável e sob a influência do contínuo bombardeamento iônico do plasma, decompõem-se progressivamente em fases mais estáveis e com mais baixos teores de nitrogênio, fases épsilon (ϵ - Fe_{2,3}N) e gama linha (γ^1 - Fe₄N). Estas fases estáveis formam a camada de compostos de ferro/nitrogênio^[6]. Em cada etapa da decomposição, nitrogênio atômico é liberado para o plasma ou difunde-se para o interior da peça, formando desta maneira a zona de difusão constituída de nitretos de liga.

II.3.3- Estrutura e Composição da Camada Nitretada

O entendimento das estruturas das camadas nitretadas é um fator importante para o conhecimento dos mecanismos envolvidos na melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas dessas camadas. Apresenta-se em seguida o diagrama referente ao sistema Fe-N, e as estruturas cristalinas das fases correspondentes.

II.3.3.1- Sistema Fe-N

O diagrama de fase Fe-N é apresentado na figura 7. As soluções sólidas de N, no ferro, são austenita (γ -cfc), ferrita (α -ccc) e a fase ϵ . Na fase ϵ , os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta (hcp), com os átomos de nitrogênio ocupando os sítios octaédricos^[64]. Em todos os nitretos de ferro, os

Figura 7- Diagrama de fases Fe-N^[27].

átomos de ferro rearranjam-se de maneira a formar interstícios tetraédricos e octaédricos, com quatro ou seis átomos de Fe ao seu redor, respectivamente, como mostra na figura 8, onde os átomos de nitrogênio sempre ocupam os interstícios octaédricos em todas as estruturas metálicas dos nitretos e nunca os interstícios tetraédricos. As estruturas cfc e hcp apresentam octaedros regulares, enquanto que na estrutura ccc os octaedros são distorcidos^[27].

Figura 8- Sítios intersticiais da fase ϵ . a) Interstícios octaédricos. b) Interstícios tetraédricos^[65].

II.3.3.2- Estruturas dos Nitretos de Ferro

- Fase γ' -Fe₄N

Como pode-se observar na figura 7, a fase γ' -Fe₄N possui uma faixa estequiométrica entre 5,30 e 5,75% em peso de nitrogênio (19,52 à 20,63% atômico de nitrogênio). O arranjo estrutural é cfc, como é mostrado na figura 9, onde o nitrogênio ocupa o centro do cubo. É a fase mais estável do diagrama Fe-N apresentando uma boa estabilidade até 640°C. Seu parâmetro de rede "a" varia entre 3,787 e 3,803Å, dependendo da concentração de nitrogênio apresentada^[22]. O diâmetro do átomo de ferro nesta estrutura é de 2,68Å e o espaço livre nos sítios octaédricos tem valor 1,11Å^[65].

Figura 9- Arranjo estrutural da fase γ - Fe_4N , mostrando o átomo de nitrogênio ocupando o centro do cubo.

- Fase ε - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$

Com teores de nitrogênio superiores a 25% forma-se a fase denominada de ε ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$). O arranjo dos átomos metálicos na célula unitária no nitreto de ferro ε é hexagonal, e os interstícios octaédricos desta estrutura são distribuídos em camadas perpendiculares ao eixo c , com uma distância interplanar de $c/2$, figura 10.

Figura 10- (a) Arranjo estrutural da fase ε - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$. (b) e da fase ξ ^[27].

Os interstícios de uma camada estão diretamente acima dos interstícios da camada de baixo, e juntos, eles podem ser imaginados como ocupando pontos de uma rede hexagonal simples de dimensões $a' = a$ e $c' = c$, onde a e c são os parâmetros da rede hexagonal compacta, formada pelos átomos de ferro. Para a composição Fe_3N , 1/3 dos interstícios em cada camada são ocupados, de maneira que cada átomo de nitrogênio é cercado por seis interstícios vizinhos, no mesmo plano e nos planos diretamente acima e abaixo^[27]. Estes planos permanecem desocupados,

dando uma seqüência ABAB para os planos formados pelos átomos de nitrogênio, como é mostrado na figura 11.

Figura 11- Camada de planos de interstícios octaédricos para os nitretos $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ^[27].

A estequiometria $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ é formada pela adição de um átomo de nitrogênio na fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, ocupando somente os planos alternados, formando uma seqüência AB'AB' para os planos intersticiais, figura 11. Nesta seqüência de planos de átomos de nitrogênio, os planos pares A da fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, são idênticos aos planos (A) da fase $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, e os planos ímpares B são 2/3 preenchidos. Os interstícios que são preenchidos com átomos de nitrogênio nos planos ímpares são vazios nos planos pares e vice-versa, de modo que cada átomo de nitrogênio ainda possui um interstício desocupado nos planos adjacentes acima e abaixo dele.

- Fase $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$

Para concentrações de nitrogênio entre 33,3 e 33,9% atômico (11,1 e 11,3% em massa), ocorre uma transição de fase de ϵ para ξ . Segundo Jack^[64], a transição ocorre no momento em que a estequiometria é atingida. Estruturalmente, esses nitretos são quase idênticos, embora a fase ξ seja ortorrômbica ($a = 5,53$; $b = 4,48$; $c = 4,42\text{\AA}$)^[64], figura 10b. Na fase ϵ , os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal modo que, planos sucessivos, 1/3 e 2/3 dos sítios estejam ocupados (fig. 11). Na fase ξ , metade dos interstícios em cada plano estão ocupados de modo tal que os sítios acima e abaixo permanecem vazios. A

transição é do tipo ordem-desordem, e ocorre pelo movimento dos átomos de N para os sítios acima ou abaixo que estejam vazios^[26].

- Fase α'' -Fe₁₆N₂

O revenido da martensita Fe-N, a 120°C resulta na precipitação do nitreto α'' -Fe₁₆N₂. A estrutura α'' é essencialmente martensítica, contendo nitrogênio, na qual os átomos de nitrogênio são completamente ordenados. Análises de difração de raios X realizadas por Jack^[27], mostraram que sua célula unitária é constituída de oito células de estruturas tcc, com dimensões: $a=5,72\text{\AA}$, $c=6,29\text{\AA}$ e $c/a=1,1$, como é mostrado na figura 12.

Figura 12- (a) Estrutura cristalina do nitreto α'' - Fe₁₆N₂, transitória da martensita, durante o envelhecimento a 120°C. (b) Estrutura do α'' , vista como uma estrutura cfc distorcida.^[64 66]

A estrutura α'' normalmente é considerada como uma estrutura Fe₄N, na qual a remoção alternada nos átomos de nitrogênio causa consideráveis distorções. Visto que o nitreto γ^I - Fe₄N possui uma estrutura cfc, conclui-se que α'' - Fe₁₆N₂ constitui-se numa transição entre a estrutura martensítica (α') e γ^I -Fe₄N. Assim, no primeiro estágio desta transição, ocorre o ordenamento dos átomos por difusão intersticial e, em seguida, os átomos de nitrogênio passam a ocupar os sítios vazios nas células cfc, formando-se o Fe₄N^[26].

II.3.3.3- Camada Nitretada

A camada superficial obtida por nitretação iônica é qualitativamente semelhante à aquelas obtidas usando métodos convencionais de nitretação, isto é camada de compostos e zona de difusão. No entanto, a distribuição de nitrogênio na camada pode ser muito diferente, permitindo a formação de uma variedade de microestruturas. Uma das vantagens principais do processo de nitretação iônica é a possibilidade de se produzir uma ótima combinação de propriedades da camada de compostos e da zona de difusão, para se adaptar às exigências de aplicações específicas.

Figura 13- Microestrutura típica de um aço Maraging nitretado por plasma.

A figura 13 mostra uma microestrutura típica de um aço nitretado ionicamente, na qual se observa uma camada externa muito fina, que é a camada de compostos. Abaixo da camada de compostos encontra-se a zona de difusão, que se estende ao material base (substrato). As propriedades da camada nitretada são influenciadas pela composição do material, tratamento térmico prévio, teor de carbono e teor de elementos ligantes (Cr, Mo, V, Si etc.)^[45].

- Camada de compostos

A camada de compostos (ou camada branca) é a camada externa, que quando polida e atacada com um reagente apropriado, apresenta-se clara na superfície do aço, possuindo uma espessura de até $\sim 20\mu\text{m}$ ^[46] e sua formação também pode ser suprimida, o que depende dos parâmetros de ajuste do tratamento.

Esta camada é constituída essencialmente de nitretos de ferro. Sua formação é consequência direta do elevado gradiente de concentração de nitrogênio, originado pelo bombardeamento das espécies na interface plasma-superfície. Caracteriza-se por uma elevada dureza e pode ser constituída de uma fase monofásica de nitretos gama linha ($\gamma^I\text{-Fe}_4\text{N}$) ou épsilon ($\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$), ou uma mistura delas ($\gamma^I + \epsilon$). A fase gama linha é um composto intermetálico com estrutura cúbica de face centrada e apresenta, apesar da alta dureza (1200-1400HV), a melhor ductilidade entre os nitretos produzidos^[33], é um micro-constituente tenaz e com características antiaderentes, possuindo uma boa resistência aos desgastes abrasivo e adesivo e é livre de poros^[31, 34]. A fase épsilon é um composto intermetálico com estrutura cristalina hexagonal^[67]. É um micro-constituente duro, apresentando baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e boa resistência à tração, ao impacto, aos desgastes abrasivo, corrosivo e proporciona aumento de lubrificação, porém é menos dúctil que a fase γ^I . A ductilidade mais alta da fase γ^I pode ser explicada pelo fato do reticulado cúbico de face centrada apresentar melhores sistemas de escorregamento do que o reticulado hexagonal do nitreto ϵ ^[2]. A camada de compostos quando constituída pela mistura de fases ($\gamma^I + \epsilon$), é dura e frágil, sendo suscetível ao impacto, fraturas cíclicas e aumento de micro-trincas, devido à ligação fraca na interface das fases e ao coeficiente de expansão térmica e volumes diferentes entre as mesmas^[2, 67].

As figuras 14 e 15 mostram alguns componentes nitretados ionicamente pela Eltropuls^[68]. A camada nitretada destes componentes está constituída por somente uma camada de compostos γ' ou ϵ , e uma zona de difusão.

Figura 14- Componentes nitretados ionicamente. Formação de camada de compostos do tipo γ' ^[68].

Figura 15- Componentes nitretados ionicamente. Formação de camada de compostos do tipo ϵ [68].

- A zona de difusão

A zona/camada de difusão localiza-se abaixo da camada de compostos, figura 13. Esta zona mantém a microestrutura da matriz original e corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. Caracteriza-se por duas regiões distintas, sendo a primeira rica em nitretos precipitados e a segunda, subsequente a primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial [2, 64]. Esta zona apresenta elevada resistência e tensão residual de compressão, melhora a estabilidade dimensional, reduz o desgaste a quente e incrementa a resistência à fadiga de contato e térmica. A profundidade da zona de difusão e o valor de dureza dependem do tempo, temperatura, a composição química da peça a ser tratada, e do gradiente de concentração de nitrogênio. A dureza da zona de difusão também dependerá do teor e da quantidade de elementos formadores de nitretos no aço, tal como o cromo, silício, molibdênio, alumínio, titânio, vanádio, manganês e tungstênio [6, 69].

A figura 16 mostra-se alguns componentes, na qual durante a nitretação iônica somente formaram uma zona de difusão.

Figura 16- Componentes nitretados ionicamente. Formação só da zona de difusão^[68].

II.3.4- Vantagens e Limitações da Nitretação Iônica

O processo de nitretação iônica oferece várias vantagens sob os processos convencionais e outros tratamentos superficiais. Alguns são na área de baixo impacto ambiental e outros relacionados no aumento da produção de componentes melhor acabados. Algumas destas vantagens são: flexibilidade no controle de seus parâmetros; boa reprodutividade; capacidade de tratamento em temperaturas mais baixas; menores tempos de tratamento; economia de energia, dado que o aporte é feito exclusivamente ao material a ser nitretado; controle na camada e espessura da mesma; possibilidade de nitretação localizada; não causa dano ambiental nem utiliza componentes nocivos à saúde^[2, 68].

Este processo também tem limitações, que a seguir são apresentadas, sendo que algumas, já foram minimizadas.

*** Aquecimento diferenciado-** Durante o aquecimento, a superfície da peça estará envolto por completo pela descarga luminescente. Como o aquecimento é devido ao bombardeamento iônico na superfície, o aquecimento será maior quando a

relação área superficial por volume (A/V) for maior^[38]. Nas figuras 17a e b, mostra-se a situação em que as duas cargas possuem o mesmo volume. No entanto a peça única (fig. 17a) possui menor área superficial que as três peças (fig. 17b) e seu aquecimento será mais lento. A figura 17c mostra o caso de uma única peça com regiões de diferentes relações área/volume. A parte inferior desta peça possui um volume bem maior que a parte superior. No entanto, a área superficial da parte inferior é ligeiramente maior que a área da parte superior, portanto a parte superior da peça se aquecerá mais rapidamente que a inferior^[38, 70].

Figura 17- Aquecimento diferenciado. 17a e b) em cargas com mesmo volume, mas áreas superficiais diferentes: a) aquecimento lento, b) aquecimento rápido. c) em regiões distintas de uma mesma peça^[38].

* **Penetração do plasma em pequenos furos**- Devido à concentração de plasma em pequenos furos haverá um superaquecimento, figura 18c. Se necessário, é possível evitar a penetração do plasma em furos e pontos utilizando-se baixas pressões, figura 18a^[71].

* **Efeito do catodo oco**- Qualquer buraco na superfície da peça é uma área onde o fenômeno conhecido como "catodo oco" pode acontecer. Este fenômeno é uma situação especial da descarga luminescente num furo de uma peça, figura 18c. O efeito do catodo oco constitui num aumento de densidade do plasma em algumas regiões, levando a um aumento da concentração de elétrons secundários na

mesma. Neste caso, a condutividade do gás e a temperatura podem aumentar até um ponto em que a corrente se concentra no orifício. Este efeito é indesejado porque promove aquecimento localizado e suas consequências^[26, 71]. Este problema pode ser eliminado, utilizando-se tensão pulsada com frequência de repetição superior a 1kHz.

Figura 18- Recobrimento de um orifício pela bainha catódica: a) baixa pressão de gás, b) condição do efeito do catodo oco, c) alta pressão de gás^[71].

* **Abertura de arcos catódicos**- Quando são nitretadas peças de geometria complexa, ou com furos, cantos, contaminantes adsorvidos, etc., poderá haver concentração de plasma nessas regiões. Se essa concentração gerar uma corrente superior àquela existente na descarga anômala, haverá abertura de arco elétrico. O arco atinge um ponto da superfície da peça, promovendo aquecimento localizado que causa problemas metalúrgicos como crescimento de grão, micro-fusão e até remoção de metal alterando e danificando a superfície da peça^[71]. Ainda, a abertura do arco provoca uma queda de potencial, normalmente a um valor inferior à tensão de ruptura, extinguindo o plasma. Fazendo uso de fontes de tensão pulsada pode-se eliminar este problema.

II.3.5- Propriedades de Aços Nitretados Ionicamente

As propriedades produzidas nos aços pelo processo de nitretação iônica são as seguintes:

* **Dureza**- Um endurecimento superficial significativo é produzido pelo processo de nitretação iônica. No caso de aços, a dureza superficial é uma consequência da formação de duas camadas na superfície do componente: a camada de compostos e a zona de difusão. A dureza da camada de compostos se deve à formação de nitretos de ferro e dos elementos de liga. O perfil de dureza ao longo da zona de difusão é reflexo da quantidade, tamanho e distribuição de nitretos de elementos de liga e de carbonetos (formados durante o endurecimento secundário provocado pelo envelhecimento), bem como do nitrogênio em solução sólida. A dureza da zona de difusão é essencialmente dependente da composição do aço.

* **Resistência ao desgaste**- Camadas nitretadas ionicamente, são conhecidas por beneficiarem a resistência ao desgaste. No entanto, o comportamento de desgaste dependerá da microestrutura da camada. Camadas mais espessas nem sempre resultam em menor taxa de desgaste, isto porque camadas muito espessas normalmente incluem alguns poros e são mais frágeis, e portanto podem se quebrar facilmente^[72].

* **Resistência à fadiga**- Estudos têm mostrado que a resistência à fadiga de componentes pode melhorar de 40-100% após nitretação iônica. Esta melhora é devida ao aumento de tensões de compressão na superfície, que por sua vez dependerá do tipo de material e da geometria da peça^[9]. No caso de aço-carbono, a melhora da resistência à fadiga pode chegar a 130%, dependendo do teor de carbono^[73].

* **Resistência à corrosão**- No caso de aços ligados e não ligados, as características de corrosão são melhoradas por nitretos estáveis que se formam na

camada de compostos^[34]. Esta resistência pode ser aumentada ainda mais por meio de uma posterior oxidação após o tratamento de nitretação.

*** Tenacidade-** As camadas nitretadas ionicamente se caracterizam, principalmente em materiais com liga, por sua alta tenacidade. A alta tenacidade é obtida por meio de zonas de difusão mais finas, sem a presença da camada de compostos. Também se pode obter boa ductilidade, com camada de compostos monofásica γ' ($\sim 4\mu\text{m}$) ou ϵ e zona de difusão finas. A ductilidade diminui com o aumento da dureza, a espessura da zona de difusão e da camada de compostos^[31, 67].

II.4- NITRETAÇÃO DE AÇOS ULTRA-RESISTENTES E AÇOS SINTERIZADOS

II.4.1- Nitretação de Aços Ultra-resistentes AISI 4340

Os aços ultra-resistentes são usados na indústria e na construção mecânica devido às suas elevadas temperabilidades, excelentes resistências mecânicas e boas tenacidades. O aço AISI 4340 é um dos mais utilizados desta série na fabricação de eixos, engrenagens, componentes para indústria aeronáutica, peças mecânicas diversas de segurança^[74]. A sua nitretabilidade é garantida pela presença de elementos de liga que favorecem a formação de nitretos e/ou carbonitretos mistos com o ferro, de alta dureza. O estudo da nitretação iônica destes aços vem crescendo continuamente. Nos últimos anos pesquisadores investigaram a influência dos parâmetros deste processo no tratamento do aço AISI 4340^[32-34]. Casteletti et al.^[75, 76], nitretaram amostras de aços AISI 4340(0,026%Si) e 300M(1,5%Si) com o objetivo de melhorar as características de resistência à abrasão e dureza superficial das mesmas. Os autores concluíram que o aço 300M apresenta propriedades de dureza e desgaste superiores as do aço 4340. A

diferença dessas durezas pode ser justificada não só pela presença de elementos formadores de nitretos como o V e Mo, mas pelo efeito dispersante de Si, o qual aumenta a taxa de precipitação de nitretos.

II.4.2- Nitretação de Aços Sinterizados dos Tipos CPM-3V, 10V, 15V e M4.

O crescimento do uso de componentes produzidos pela metalurgia do pó é acentuado em países industrializados e desenvolvidos. As propriedades dos materiais sinterizados são influenciadas pelas suas microestruturas; quantidades, tamanhos e distribuição de poros; composições químicas; graus de homogeneização e tratamentos termoquímicos realizados.

Trabalhos de pesquisa de aços produzidos pela metalurgia do pó e nitretados ionicamente têm sido realizados há algum tempo, e o nível presente de conhecimento permite uma seleção correta de composição de material e condições de tratamento. A utilização de nitretação iônica em componentes sinterizados já é uma prática atual para alguns componentes para automóveis, em escala industrial em toda a Europa^[77-79]. Entretanto, na literatura não existe informações a respeito de aços sinterizados mais nobres, como os tipos CPM-3V (2,7%p), 10V (9,75%p), 15V (14,5%p) e M4 (4%p) nitretados ionicamente.

III- PROPOSIÇÃO

No presente trabalho novos tipos de aços ultra-resistentes, com diferentes teores de Si, e aços sinterizados com diferentes teores de V, foram nitretados ionicamente para se verificar o efeito desses elementos na formação das camadas e nas propriedades das mesmas, visando-se a disponibilização de dados práticos de nitretação a respeito desses aços.

No caso dos aços de alta resistência foram produzidas ligas com quatro diferentes composições, com teores de silício crescentes, tomando como base o aço AISI 4340. As ligas sinterizadas com teores variáveis de vanádio foram adquiridas comercialmente.

O efeito do silício nos aços 4340M e a do vanádio nos aços sinterizados na formação e no comportamento das camadas nitretadas ionicamente em diferentes condições, são avaliados por meio de ensaios de dureza, metalografia por microscopia ótica e eletrônica de varredura, análise por difração de raios X, ensaio de desgaste abrasivo tipo "pino-sobre-disco".

O aço 4340 tem uma ampla aplicabilidade industrial e, os aços sinterizados estão sendo investigados e apresentam uso crescente, o que justifica a escolha dos mesmos para este trabalho.

IV- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do programa experimental, abrangendo: análises químicas das ligas; caracterização dos corpos de prova por ensaios de dureza; microscopia ótica e eletrônica de varredura; difração de raios X e ensaios de desgaste abrasivo, após os tratamentos térmicos de têmpera e revenido e do processo de nitretação iônica.

IV.1- MATERIAIS E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram produzidas 4 ligas com a composição básica semelhante a do aço AISI 4340 cuja composição se encontra na tabela 1. As composições químicas nominais das ligas são apresentadas na tabela 2. As ligas com diferentes teores de silício foram fundidas em um forno de indução a vácuo e vazadas na forma de barras redondas em moldes de areia. Cada liga foi identificada com um código de acordo ao teor de silício, isto é: L1 - 0,69%Si; L2 - 1,32%Si; L3 - 1,61%Si e L4 - 1,89%Si, respectivamente.

Tabela 1- Composição química do aço AISI 4340 (% em peso).

AÇO	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
4340	0,41	0,26	0,75	1,68	0,20	0,76	Bal.

Tabela 2- Composições químicas nominais das ligas (% em peso).

LIGA	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
L1	0,44	0,69	0,87	1,78	0,27	0,77	Bal.
L2	0,43	1,32	0,87	1,77	0,27	0,78	Bal.
L3	0,43	1,61	0,88	1,77	0,27	0,78	Bal.
L4	0,41	1,89	0,88	1,75	0,43	0,79	Bal.

L = liga

Os aços ferramenta sinterizados utilizados, foram dos tipos CPM-3V, CPM-10V, CPM-15V e CPM-M4 e suas composições químicas nominais são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3- Composições químicas nominais (% em peso) dos aços sinterizados.

Aço Sinterizado	C	Cr	Mo	V	W	Mn	Si	Fe
CPM - 3V	0,80	7,50	1,30	2,70	-			Bal.
CPM - 10V	2,45	5,25	1,30	9,75	-	0,50	0,90	Bal.
CPM - 15V	3,40	5,25	1,30	14,50	-			Bal.
CPM - M4	1,42	4,00	5,25	4,00	5,50	0,30	0,30	Bal.

CPM = Crucible Powder Metallurgy.

A fim de se comprovar o teor de cada elemento de liga nos aços 4340M e sinterizados, foram realizadas análises química dos mesmos.

Para a medição das durezas das ligas, retirou-se amostras de quatro regiões distintas de cada barra. As durezas foram medidas por meio das técnicas Rockwell C e Vickers. Partindo-se da barra cilíndrica, os corpos de prova para os ensaios foram usinados com formato cilíndrico, com dimensões de 10mm de diâmetro e 10mm de altura. As faces foram retificadas garantindo o paralelismo entre elas, característica fundamental para os ensaios de dureza e desgaste.

IV.2- TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram realizados tratamentos térmicos de têmpera e revenido para se alcançar os níveis de durezas desejados para os materiais. As tabelas 4 e 5 descrevem os ciclos térmicos aplicados nos tratamentos.

Tabela 4- Descrição dos tratamentos de têmpera e revenido. Ligas 4340M.

Austenitização	Tratamentos de Têmpera e Revenido
850°C Tempo: 2:30h.	Resfriamento: óleo (agitação) em temperatura ambiente. Temperatura de revenido: 550°C Tempos de revenido: 1, 3, 5 horas.

Tabela 5- Parâmetros utilizados para os tratamentos térmicos dos aços sinterizados.

Aços	Tratamentos de Têmpera e Revenido
CPM-3V.	Austenitização: 1140°C (t = 1:30) Tempera: - em banho de sal* (T = 550°C, t = 5 min.) - ao ar em temperatura ambiente até 50°C. Revenido: - 1 x 1 hora à 550°C - resfriamento ao ar
CPM-10V	Austenitização: 1140°C (t = 1:30) Tempera: - em banho de sal (T = 550°C, t = 5 min.) - ao ar em temperatura ambiente até 50°C. Revenido: - 1 x 1 hora à 550°C - resfriamento ao ar
CPM-15V	Austenitização: 1140°C (t = 1:30) Tempera: - em banho de sal (T = 550°C, t = 5 min.) - ao ar em temperatura ambiente até 50°C. Revenido: - 3 x 2 horas cada à 550°C - 4 x 40 minutos à 600°C - resfriamento ao ar
CPM-M4	Austenitização: 1140°C (t = 1:30) Tempera: - em banho de sal (T = 550°C, t = 5 min.) - ao ar em temperatura ambiente até 50°C. Revenido: - 3 x 2 horas cada à 550°C - 4 x 1 hora à 600°C - resfriamento ao ar

* a tempera em banho de sal foi realizada sem agitação.

Os tratamentos térmicos dos aços sinterizados foram realizados, de tal maneira que depois de temperados e revenidos as durezas se situassem entre 61-63HRC,

porque nessa faixa as ligas apresentam tenacidade adequada. Os corpos de prova previamente usinados foram austenitizados num forno do tipo mufla (modelo: FI-1), colocando-se os corpos de prova dentro de uma caixa metálica, cobertos com carvão vegetal para evitar descarbonetação. A variação da temperatura do forno foi de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

As ligas 4340 modificadas (4340M) foram identificadas por meio de códigos depois do tratamento térmico de revenido em diferentes tempos. A tabela 6 apresenta essas identificações.

Tabela 6– Código dos corpos de prova depois do tratamento térmico de revenido.

Revenido a 550°C	Identificação das Ligas			
	L1	L2	L3	L4
1 hora	L1-1R	L2-1R	L3-1R	L4-1R
3 horas	L1-3R	L2-3R	L3-3R	L4-3R
5 horas	L1-5R	L2-5R	L3-5R	L4-5R

R = revenido

Em seguida os corpos de prova foram submetidos a um processo de preparação da face que seria submetida ao tratamento de nitretação iônica. A preparação consistiu dos seguintes passos: lixamento, utilizando a seguinte sequência de lixas: 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1000 e 1200, seguido de polimento em alumina com tamanhos de partículas de 0,3 e 0,05 μm . A limpeza dos corpos de prova foi realizada com álcool, e depois os mesmos foram armazenados em um dessecador, para que as superfícies polidas mantiveram-se limpas à nitretação iônica.

IV.3- NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação iônica foi realizada no equipamento descrito no capítulo II, item II.3.2.1. Os corpos de prova antes de serem colocados dentro da câmara foram limpos com éter de petróleo em ultra-som durante 12min. Para todos os tratamentos usou-se uma mistura gasosa de 20%N₂ + 80%H₂, com pressão total de 5mbar. O resfriamento das amostras, no final de cada tratamento, foi realizado em vácuo. As tabelas 7 e 8 apresentam as outras condições do tratamento para as ligas 4340M e aços sinterizados. Cada liga do aço 4340M foi nomeado por seu código. A escolha de temperatura de 550°C para os aços sinterizados foi devido a que essa temperatura é a mais usada na indústria.

Tabela 7- Condições do tratamento de nitretação iônica. Ligas 4340M.

Liga	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Tensão (V)	Corrente (mA)
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	350 (± 5)	4	406	239
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			405	242
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			402	241
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	350 (± 5)	8	407	252
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			408	262
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			406	246
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	500 (± 5)	2	515	392
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			480	437
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			478	438
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	500 (± 5)	4	502	418
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			501	441
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			529	424
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	550 (± 5)	2	512	469
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			502	496
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			502	523
L1-1R, L2-1R, L3-1R, L4-1R	550 (± 5)	4	508	497
L1-3R, L2-3R, L3-3R, L4-3R			503	519
L1-5R, L2-5R, L3-5R, L4-5R			501	529

Tabela 8- Condições de tratamento de nitretação iônica. Aços sinterizados.

Temperatura (°C)	550
Tempo (h)	1, 3 e 5
Composição gasosa (%)	80%H ₂ : 20%N ₂
Pressão (Mbar)	5

IV.4- CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

IV.4.1- Ensaaios de Dureza e Espessura da Camada

Para a determinação das durezas utilizou-se um microdurômetro Micromet 2104 (digital), com cargas de 25, 50 e 100gf. Previamente às medições realizou-se a aferição do aparelho por meio de padrões. As medidas de dureza foram realizadas antes e após cada tratamento de nitretação iônica. A eficiência deste processo foi avaliada primeiramente pela determinação da dureza superficial das amostras, utilizando uma carga de 100gf. A dureza superficial reportada para cada amostra foi o resultado da média de "cinco" impressões distribuídas em toda a amostra, figura 19. Além de medir-se a dureza nas superfícies, também se realizou medidas de durezas na seção transversal às camadas, utilizando uma carga de 25gf até uma profundidade de aproximadamente 15µm. A partir dessa profundidade as medidas foram realizadas com carga de 50gf. Os valores finais de dureza foram obtidos da média de três medidas, tomadas em três regiões distintas de uma seção transversal, para cada amostra. Impressões imperfeitas foram desconsideradas. As amostras utilizadas, neste caso, foram previamente lixadas e polidas mecanicamente e submetidas a um processo de limpeza. Para se evitar o abaulamento nas etapas subseqüentes de lixamento e polimento colocou-se um suporte de aço para auxiliar na retenção das bordas da camada nitretada.

Figura 19- Esquema representativo das medidas de dureza na superfície do corpo de prova nitretado ionicamente.

As espessuras das camadas nitretadas foram determinadas, medindo-se da superfície até o ponto onde o valor de dureza foi 50HV maior do que o do substrato (núcleo do metal), de acordo com a norma JIS G0562^[80], figura 20.

Figura 20- Representação esquemática da determinação das medidas de durezas e das profundidades de nitretação, de acordo com a norma JIS ^[80].

IV.4.2- Microscopia Ótica (MO)

Estes ensaios foram realizados nas mesmas amostras utilizadas para a medição dos perfis de dureza. Todas as amostras foram submetidas a processos de preparação metalográfica convencional com lixamento até a lixa 1200. Os polimentos finais foram com alumina (ligas 4340M) e diamante (aços sinterizados). Para a revelação das microestruturas das ligas 4340M e aços sinterizados, utilizou-se Nital 2 e 3%, respectivamente. As fotomicrografias foram feitas em um

Microscópio Carl-Zeiss modelo Axiotech do laboratório de Engenharia de Superfícies do SMM-USPSCar, com a técnica de contraste de interferência diferencial.

IV.4.3- Ensaios de Desgaste

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados num abrasômetro do tipo “pino-sobre-disco” do laboratório de Tribologia do SMM-USPSCar, figura 21, com lixa de SiC de 500 μ m (mesh) e usando-se uma carga constante de 320g. O desgaste foi realizado em condições não lubrificadas a temperatura ambiente. Cada amostra foi ensaiada com 2000 voltas, com pausa a cada 200 giros com pesagem da amostra usando-se uma balança Mettler com 0,0001g de precisão. A análise dos dados foi realizada a partir da perda de massa em função do número de giros. O abrasômetro utilizado foi montado

Figura 21- Esquema do aparelho de desgaste abrasivo tipo “pino-sobre-disco”, onde: (A) amostra; (B) porta-amostra; (C) peso; (D) braço com movimento; (E) disco de metal rotativo; (F) conta-giros.

IV.4.4- Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas para identificação das fases da camada nitretada. As amostras das ligas 4340M, foram analisadas em um difratômetro Rigaku Rotaflex do IFSC. Utilizou-se a técnica de varredura contínua e tubo de radiação de cobre, com uma constante de tempo de 2s, uma velocidade de varredura de 2°/min e uma faixa angular 2θ varrida de 30 a 120°. As análises das amostras dos aços sinterizados foram efetuadas no CCDM-UFSCAR, com um difratômetro Siemens D5000, utilizando-se a mesma técnica de varredura das ligas 4340M, mas com uma velocidade de varredura de 0,02°/s, com 2θ variando de 30° a 140° e usando tubo de radiação de cobalto. Foram selecionados para as análises os corpos de prova que apresentaram as melhores durezas e desempenhos nos ensaios de desgaste. As fases e compostos presentes nas amostras foram identificados com auxílio do programa Dissrac Ac V.3 e dos dados do JCPDS – “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”.

IV.4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a observação com maiores detalhes da microestrutura da camada nitretada. Observou-se também a topografia da superfície nitretada bem como algumas superfícies submetidas ao ensaio de desgaste. Esta técnica também foi, associada à microanálise por dispersão de energia (EDX). As análises foram realizadas no IQSC-USP e no CCDM-UFSCar.

Nas figuras 22 e 23 são mostrados, para facilidade de entendimento, os fluxogramas dos procedimentos realizados nos aços 4340M e sinterizados.

Figura 22- Fluxograma da seqüência dos procedimentos realizados nas ligas 4340M.

Figura 23- Fluxograma da seqüência dos procedimentos realizados nos aços sinterizados.

V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em duas partes para uma melhor compreensão: a primeira parte refere-se as ligas 4340 modificado (4340M) e a segunda aos aços sinterizados.

V.1- LIGAS 4340 MODIFICADOS (4340M)

As composições químicas das ligas foram analisadas por via úmida, com exceção do carbono (LECO), no laboratório de Química do Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da USP de São Carlos e os resultados são mostrados na tabela 9. Os métodos utilizados foram combustão para análise de carbono, calorimetria para manganês, gravimetria para silício, níquel e molibdênio, e volumetria para cromo.

Tabela 9- Composição química das ligas (% em peso), analisadas no SMM-EESC-USP.

LIGA	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
L1	0,42	0,62	0,92	2,18	0,28	0,85	Bal.
L2	0,41	1,27	0,86	2,15	0,28	0,84	Bal.
L3	0,43	1,68	0,88	2,14	0,29	0,82	Bal.
L4	0,40	1,98	0,89	2,10	0,50	0,77	Bal.

L = liga

Verifica-se a boa aproximação entre os resultados obtidos e os valores nominais das composições das ligas.

Na tabela 10 são apresentados os resultados de durezas referentes à média de oito determinações, das ligas utilizadas, nos estados brutos de fusão.

Tabela 10- Resultados dos valores médios de dureza das 4 ligas utilizadas.

Liga	Medidas de Dureza (HRc)								Dureza Média	Desvio padrão
L1	36,4	34,5	34	35,4	35,9	34	35,9	35	35	3,2
L2	39,8	39,8	40,4	39	40,4	39	40,9	39	40	3,2
L3	41,4	41,7	39,5	41	41	40,5	39,5	41,5	41	3,4
L4	42	42,5	41,5	41,7	42	43	41,5	42	42	3,4

Verifica-se um aumento nas durezas das ligas, decorrente provavelmente dos teores crescentes de silício

V.1.1- Análise das Ligas após os Tratamentos Térmicos

As durezas das ligas L1, L2, L3 e L4 depois de temperadas, não apresentaram diferenças significativas, com os valores situando-se na faixa de 59-60HRc. No entanto, as durezas das ligas após revenimentos em diferentes tempos apresentaram valores diferenciados. Na figura 24 pode-se observar o grande efeito do Si na resistência ao revenido das ligas. Com o aumento do teor desse elemento o retardamento pode ser verificado pela queda menos acentuada nas durezas durante o revenido.

Figura 24- Efeito do teor de Si e do tempo de revenido sobre a dureza das ligas. Amostras revenidas a 550°C.

A influência do silício nesse comportamento pode ser devida ao retardamento da transformação do carboneto- ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) em cementita (Fe_3C) mais estável^[17, 18]. O Si, estabiliza o carboneto- ϵ , a ponto de estar ainda presente na microestrutura após revenido a 400°C, em aços com 1-2%Si, e mesmo a temperaturas mais altas se o silício se encontrar em porcentagem superior. Os resultados experimentais sugerem que tanto a nucleação como o crescimento do carboneto são retardados na presença do silício e que este faz parte da estrutura do carboneto- ϵ . A tetragonalidade da martensita desaparece a cerca de 300°C nos aços-carbono, mas, nos aços contendo certos elementos de liga, por exemplo, Cr, Mo, W, V, Ti, ou Si, a rede tetragonal é ainda observada após revenido a 450°C e mesmo a 500°C. Isto significa que estes elementos de liga aumentam a estabilidade da solução sólida super-saturada ferro-carbono. O manganês e o níquel, pelo contrário, diminuem essa estabilidade^[17].

Das 4 ligas em estudo, na liga L4, além do Si o Mo pode também ter influenciado na dureza. Segundo Krauss^[18], este elemento retarda o amolecimento do material durante o revenido. Esse efeito é maior do que o do Si em temperaturas de revenido de 540°C, conforme pode ser visto na figura 25.

Figura 25- Efeito dos elementos ligantes Si e Mo no retardamento do amolecimento durante o revenimento a 540°C (1000°F), relativo a ligas Fe-C.^[18]

Na figura 24, nota-se também as quedas nas durezas das ligas com o aumento do tempo de permanência na temperatura, o que é devido a transformação dos carbonetos- ϵ em cementita e seu subsequente engrossamento com o aumento do tempo de revenido^[18]. Cabe lembrar que, o engrossamento da cementita acontece no intervalo de temperatura 500-550°C e, as ligas em estudo foram revenidas em 550°C. A transição entre o carboneto- ϵ de ferro e a cementita, provavelmente ocorre pela nucleação de cementita nas interfaces entre o carboneto- ϵ e o ferro- α , seguida de redissolução do carboneto- ϵ metaestável^[17].

O silício em combinação com o Mn, Mo e Cr melhora a resistência mecânica, a tenacidade^[81], a resistência à corrosão^[82], e é um elemento nitretante, com a vantagem adicional de ser um recurso natural abundante^[83].

Nas figuras 26 e 27 são mostradas as microestruturas das ligas L1 e L4 depois de revenidas durante 1, 3 e 5 horas, respectivamente, onde observa-se a presença de martensita em ripas. Esta morfologia consiste de cristais em forma de ripas paralelas ou empilhadas, sendo que os cristais paralelos ou quase paralelos em um grupo, são denominados de pacotes, que podem ter diferente orientação^[18].

Figura 26- Microestrutura martensítica em ripas da liga L1 revenida. A) 1 hora, B) 3 horas, C) 5 horas.

Figura 27- Microestrutura da liga L4 revenida. A) 1 hora, B) 3 horas, C) 5 horas. Em destaque a martensita fina.

Nas figuras 26 e 27 também observa-se que o tamanho das ripas da liga L4 são mais finas do que as da liga L1, devido ao efeito do Si no retardamento do revenimento.

V.1.2- Nitretação Iônica

V.1.2.1- Topografia da Superfície Nitretada

Depois da nitretação, a aparência metálica brilhante nas superfícies mudou, variando entre uma tonalidade brilhante, quase semelhante às amostras antes de serem tratadas, observado nas amostras nitretadas a 350°C, até uma coloração cinza um pouco escura, observada nas amostras nitretadas a 550°C. As análises realizadas nas superfícies das amostras, mostram a alteração da topografia superficial das mesmas depois de serem nitretadas ionicamente nas diferentes condições.

A figura 28 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies nitretadas da liga L1-1R nas diferentes temperaturas. Nela observam-se claramente as irregularidades nas topografias das superfícies nitretadas. A topografia superficial da amostra nitretada a 350°C por 4 horas, aparentemente está guardando certa relação com a superfície antes de ser nitretada, pois apresenta poucas irregularidades, enquanto que nas nitretadas por 8 horas essas irregularidades são mais destacadas. Estas irregularidades (formação granulosa) devem-se ao impacto do íon de nitrogênio contra a superfície da amostra durante a nitretação, pois se partiu de amostras polidas. Com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento, as irregularidades são mais acentuadas, amostra: L1-1R/550°C/4h.

Figura 28- Aspecto resultante da superfície nitretada ionicamente em 350°C, 500°C e 550°C. Liga L1-1R.

Na topografia da amostra L1-1R/500°C/2h verifica-se que a marca deixada pelo polimento (seta *a*) e um buraco (seta *b* e *c*) começam a ser preenchidos depois da nitretação a 500°C, e que esse preenchimento é completo (seta) em temperatura de 550°C por 2 horas. Além disso, percebe-se que as superfícies estão constituídas

por muitas partículas, as quais são formadas por outras partículas nanométricas, gerando uma estrutura de aglomerados. Esta estrutura é devida ao arrancamento de átomos de ferro da superfície, formação de nitretos na bainha catódica e posterior condensação na superfície. O aspecto desses aglomerados confere com a descrição de Metin e Inal^[54], e Jeong^[84] e com o modelo de Kölbel^[85].

V.1.2.2- Análise de Microdureza

- Microdureza Superficial (Topo)

A influência do teor de silício, tempo e temperatura nas durezas superficiais das ligas antes e após da nitretação iônica é mostrada na figura 29. Pode-se observar que a nitretação iônica é um processo eficiente para aumentar a dureza superficial das ligas 4340M, quando comparada com as durezas das amostras só temperadas e revenidas. O endurecimento superficial é causado pela formação da camada de compostos, constituída de nitretos de ferro e de elementos de liga, e a zona de difusão produzida pela distorção do reticulado cristalino devido a formação de nitretos e uma dispersão fina de nitretos^[71]. Estes precipitados reforçam a região de superfície e introduzem tensões de compressão benéficas na mesma^[86].

Analisando-se a figura 29 observa-se a maior dureza superficial (topo) das ligas nitretadas a 350°C durante 8 horas, quando comparadas com as tratadas 4 horas, sendo que isto é devido ao menor tempo de difusão. Quando se trabalha em baixa temperatura, a difusão de nitrogênio no interior do material é lenta. No tratamento com 8 horas, o nitrogênio teve tempo suficiente para difundir no material e formar nitretos com os elementos de liga, portanto aumentando sua dureza. Esse aumento em dureza foi mais acentuado na liga L4, devido a formação de nitretos de Mo, o qual foi comprovado pelas análises de raios X, figura 54. Nota-se também que as durezas superficiais mais elevadas foram obtidas nas amostras nitretadas a 500 e 550°C.

Figura 29- Variação da dureza superficial das ligas L1, L2, L3 e L4 antes e depois de nitretadas ionicamente, nas diversas condições de tratamento.

Nas ligas nitretadas a 500 e 550°C o fator que influenciou na dureza superficial foi a formação da camada de compostos. Esta camada formou-se, como consequência da condensação na superfície de FeN rico em nitrogênio e sua imediata desintegração em nitretos γ' e/ou ϵ , liberando nitrogênio o qual difundiu no interior da peça. A condensação de FeN na superfície originou alto teor de nitrogênio no reticulado cristalino de ferro próxima a superfície, resultando no aumento de dureza^[2].

As ligas nitretadas a 500°C em 4 horas mostraram só um ligeiro aumento na microdureza superficial quando comparadas às tratadas em 2 horas. Ao se comparar os valores de microdureza das nitretadas em 350 e 500°C nota-se que, houve um aumento significativo com o incremento da temperatura. O aumento pode ser explicado pela formação da camada de compostos, constituída de nitretos de ferro e de elementos de liga, como o Mo, Cr e Si. As amostras nitretadas a 550°C por 4 horas tiveram uma ligeira diminuição de dureza superficial quando comparadas com as nitretadas por 2 horas na mesma temperatura, essa diminuição pode ser uma consequência do incremento na espessura da camada de compostos mais a subcamada. Comparando as ligas nitretadas a 500 e 550°C por 2 horas, nota-se que as tratadas a 550°C tiveram um ligeiro aumento em sua dureza superficial, enquanto que, as tratadas por 4 horas, o incremento de temperatura não teve muita influência na dureza superficial.

Pelos resultados percebe-se que a dureza superficial é uma função de temperatura, uma vez que a mesma é importante para a solubilidade de nitrogênio no ferro- α , a intensidade e cinética de precipitação de nitretos. Em temperatura mais baixa (350°C) o nitrogênio difundindo e a quantidade de nitretos formados na superfície são menores e portanto os valores de dureza também são baixos. Em altas temperaturas e/ou tempos longos de tratamento, o crescimento dos nitretos e

o revenimento da matriz tornam-se importantes^[87]. Um máximo endurecimento superficial (topo) das ligas foi obtido nas temperaturas de 500 e 550°C.

Quanto ao teor de Silício, a liga L1(0,62%) contendo menor teor do mesmo apresentou as menores durezas superficiais. Com o aumento do teor de silício nas ligas L3(1,68%) e L4(1,98%), as durezas tendem a aumentar, chegando a alcançar 1185HV na liga L4. As durezas elevadas encontradas nestas ligas podem ser justificadas não só pela presença de elementos formadores de nitretos como o Mo, Cr, Mn, como também pelo efeito dispersante de Si, o qual aumenta a taxa de precipitação de nitretos^[73, 75] na camada nitretada. Em geral, as medidas de microdurezas superficiais foram significativamente superiores às obtidas por Eltropuls^[68] para o caso do aço AISI 4340 (598-695HV).

As durezas superficiais, obtidas indicam que, além da contribuição do silício para o reforço da camada nitretada, há a formação, na de camada de compostos, de nitretos de Fe e dos elementos ligantes, que foram detectados por análise de raios X.

- Microdureza Transversal

A figura 30 ilustra o procedimento utilizado para as indentações de microdurezas, ao longo da profundidade da camada nitretada, tendo-se o cuidado de efetuar indentações em zig-zag para que não ocorresse erros devido as bordas das indentações vizinhas.

Figura 30- Disposição das indentações ao longo da seção transversal à camada nitretada, para a obtenção do perfil de microdureza, nas amostras nitretadas.

Os perfis de microdurezas em função de profundidade, para as quatro ligas expostas aos vários experimentos de nitretação são apresentados nas figuras 31 a 36. Nestes perfis também são apresentadas as durezas superficiais. As amostras pertencentes à liga L4 apresentaram valores de perfis de microdurezas maiores em relação às outras ligas. Este comportamento pode estar associado a maior concentração de silício e molibdênio, que contribuíram para a precipitação de nitretos, levando ao endurecimento da camada de compostos e da zona de difusão.

A profundidade da camada endurecida dependeu do teor de Si, tempo e temperatura de tratamento. Tempos longos e temperaturas altas (aumento da difusividade de nitrogênio) de tratamentos resultaram em camadas mais profundas. Isto é favorável porque o incremento da profundidade de camada aumentará a resistência à fadiga^[88].

Resultados obtidos por Lesage^[89] mostraram que o aumento de dureza na camada de difusão é devido à micro-deformações do reticulado, as quais estão relacionadas à densidade de discordâncias. O aumento em densidade de discordâncias constitui-se numa importante fonte de endurecimento na zona de difusão, além do endurecimento de nitrogênio em solução sólida.

Figura 31- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 350°C durante 4 horas.

Figura 32- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 350°C durante 8 horas.

Figura 33- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 500°C durante 2 horas.

Figura 34- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 500°C durante 4 horas.

Figura 35- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 550°C durante 2 horas.

Figura 36- Perfil de microdureza ao longo da camada nitretada. Amostras revenidas em 1, 3 e 5 horas e nitretadas a 550°C durante 4 horas.

- Microdurezas do Substrato após Nitretação Iônica

Na figura 37 apresenta-se os valores de microdurezas do substrato antes e depois de ser nitretado ionicamente. Verifica-se que nas amostras revenidas durante 1 hora e posteriormente nitretadas, ocorreram as maiores quedas de durezas dos substratos decorrentes do aquecimento na nitretação. Nas amostras revenidas durante 3 e 5 horas as quedas de durezas durante a nitretação foram menos acentuadas, uma vez que já ocorreram durante o revenimento..

Figura 37- Microdureza do substrato antes e após da nitretação iônica, nas diferentes condições.

V.1.2.3- Análise Geral da Camada Nitretada

O processo de nitretação iônica demonstrou que se pode produzir uma variedade de combinações de camadas nitretadas, variando-se o teor de Si, o tempo e temperatura de tratamento. A variedade dessas combinações pode ser vista nas figuras 38-40, 43 e 44. Observa-se que, a martensita na zona de difusão não pode ser distinguida visualmente daquela da matriz (fig. 38).

Na figura 38 observa-se que as amostras das ligas L1 e L4, revenidas em 5 horas e nitretadas a 350°C em 4 e 8 horas, com exceção da amostra L1-5R tratada em 8 horas, apresentaram somente a formação de uma zona de difusão. Isto é devido ao baixo potencial de nitrogênio na câmara^[90], resultado da baixa temperatura de nitretação. Quando a temperatura é muito baixa, a mobilidade atômica é reduzida e, como consequência, aumentam os tempos necessários para a nucleação e o crescimento dos nitretos^[91].

A zona de difusão corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior da amostra e, caracteriza-se por apresentar duas regiões distintas, sendo a primeira rica em nitretos com os elementos ligantes (Cr, Mo, Mn e Si) e a segunda, subsequente à primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial de N em Fe. A profundidade da zona de difusão é uma função de tempo, temperatura e elementos ligantes^[2, 71]. Na amostra L1-5R tratada em 8 horas, além da zona de difusão vê-se (setas) o surgimento da camada de compostos, e que esta camada desaparece com aumento do teor de Si. Isto indica que se requer de tempos mais longos do que 8 horas ou temperaturas maiores para o crescimento da camada de compostos. O surgimento da mesma é devido à concentração de nitrogênio em solução (Fe- α) e subsequente saturação da mesma, na superfície durante o processo de nitretação. A presença apenas da zona de difusão também foi observada nas ligas revenidas em 1 e 3 horas. Assim

demonstra-se que uma zona de difusão livre de uma camada de compostos pode ser produzida durante a nitretação iônica nas ligas 4340M.

Figura 38- Micrografias das ligas L1 e L4 revenidas em 5 horas e ionitretadas a 350°C por 4 e 8h. Mostrando a zona de difusão e o surgimento da camada de compostos na amostra: L1-5R/350°C/8hs. Ataque: Nital 2%

Com o aumento de temperatura para 500°C visualiza-se a camada de compostos nas superfícies, figuras 39 e 40. Esta camada é constituída por nitretos e sua formação é consequência direta do elevado gradiente de concentração de nitrogênio promovida pelo bombardeamento das espécies na interface plasma/superfície. Ela apresenta-se contínua, com espessura pouco variada, livre de porosidade, e projeções para o interior da zona de difusão (seta a). A pequena variação na espessura é devida à distribuição homogênea dos elementos ligantes (Cr, Mo, Mn e Si) pela camada toda. Esta camada de compostos torna-se mais

espessa com o aumento do tempo de revenido e o de nitretação para 4 horas, mas diminui com o aumento do teor de silício na liga. As características apresentadas por esta camada juntamente com o tipo de estrutura nitretada (γ' ou ϵ) será de utilidade na ductilidade e resistência ao desgaste e à corrosão^[2].

Figura 39- Micrografias da seção transversal, das ligas L1 e L4 revenidas em 1 hora e ionitretadas a 500°C por 2 e 4 horas. Destaque da camada de compostos e da zona de difusão. Ataque: Nital 2%.

Figura 40- Micrografias da secção transversal, das ligas L1 e L4 revenidas em 5 horas e ionitretadas a 500°C por 2 e 4 horas. Destaque da camada de compostos e da zona de difusão. Ataque: Nital 2%.

A penetração da camada de compostos na zona de difusão (setas a e b) é mostrada na figura 41, e mais detalhadamente na figura 42 obtida por MEV. Nelas observa-se que o crescimento preferencial da camada de compostos é nos contornos das ripas de martensita. Na figura 42(A) pode-se ver o surgimento da camada de compostos bastante irregular na superfície da amostra (setas) e que esta irregularidade vai diminuindo com o aumento do tempo de tratamento, figura 42(B). Nota-se também que a camada de compostos aumentou com o incremento do tempo de tratamento.

A preferência de formação dos nitretos ainda não está bem esclarecida. Alguns autores mencionam que os nitretos se formam provavelmente na matriz supersaturada e nos contornos de grão. Outros, indicam que, ao mesmo tempo em que há formação de nitretos nos contornos de grão, ocorre formação também nos

interiores dos grãos, devido a saturação de nitrogênio. Alves^[26] e seus colaboradores observaram o crescimento preferencial da camada por alguns contornos de grãos e difusão pelos grãos após saturação.

Figura 41- Penetração da camada de compostos na zona de difusão (setas a e b). Ataque: Nital 2%.

A presença de precipitados nos contornos de grãos também depende do tratamento térmico anterior e composição do material. Uma camada de compostos muito espessa ($\sim 30\mu\text{m}$) associada com carbonetos nos contornos de grãos aumenta o risco de trincamento e pode conduzir à esfoliação em serviço.

Figura 42- Micrografia de MEV da camada nitretada. (A) Formação da camada de compostos e a variação de sua espessura. Amostra: L4-3R/500°C/2h. (B) espessura da camada de compostos mais contínua. Amostra: L4-3R/500°C/4h. Aumento:10,000x.

No caso das amostras revenidas em 1 hora e nitretadas a 550°C por 2 horas (fig. 43), verifica-se nas micrografias, o surgimento de uma subcamada (seta b), junto à camada de compostos (seta a), e ela desaparece com o incremento do teor de silício (L4). Porém, nas tratadas em 4 horas essa subcamada é mais evidente, mas com espessura menor na liga L4. Nas revenidas em 3 horas (fig. 44) vê-se claramente a camada de compostos e a subcamada que aumentam com o incremento do tempo de nitretação mas diminuem com aumento do teor de Si. Este mesmo comportamento tiveram as amostras revenidas em 5 horas e nitretadas na mesma temperatura.

Figura 43- Micrografias da secção transversal, das amostras revenidas em 1 hora e íonitretadas a 550°C por 2 e 4 horas. Destaque da camada de compostos e subcamada. Ataque: Nital 2%.

Figura 44- Micrografias das secções transversais, ligas L1 e L4 revenidas em 3 horas e íonitretadas a 550°C por 2 e 4 horas. Destaque da camada de compostos e da subcamada. Ataque: Nital 2%.

Figura 45- Micrografia de MEV da camada nitretada. Destaque, a formação da subcamada entre a camada de compostos e a zona de difusão. Amostra: L2-5R/550°C/4h. Aumento: 10,000x.

Na figura 45 obtida por MEV, pode ser claramente vista a subcamada entre a camada de compostos e a zona de difusão. O ponto "c" é a interface da camada de compostos e da subcamada.

A figura 46 mostra as micrografias obtidas por MEV da seção transversal das amostras das ligas L1 e L2 nitretadas a 550°C. Estas imagens permitem verificar a diminuição na espessura da camada de compostos + a subcamada, com o aumento do teor de silício.

Figura 46– Aspecto da diminuição da espessura da camada de compostos e da subcamada, com o aumento do teor de silício. Amostras nitretadas a 550°C em 4 horas. Aumento: 5000x.

Na figura 47 verifica-se a fratura em alguns pontos da camada de compostos devido a sua fragilidade, que produz avarias nas mesmas durante o processo de preparação metalográfica. Nota-se também que com o aumento de temperatura de tratamento parte do material desprende-se da superfície (setas) da amostra L4-5R nitretado a 550°C por 2 e 4 horas. Este comportamento pode ser devido à elevada dureza superficial (1174 e 1185HV), a espessura e a camada de

compostos constituída de uma mistura de fases $\gamma^I + \epsilon$, identificada pela análise de raios-X, pois de acordo com a literatura, elevada dureza superficial e espessa camada de compostos está relacionada com a formação de uma mistura de fases $\gamma^I + \epsilon$, que é muito dura e frágil, e que possivelmente prejudicará a amostra durante o desgaste. As trincas produzidas na camada de compostos não somente reduzem a estabilidade mecânica da superfície, mas também é diretamente responsável para a produção de fragmentos^[92] que influenciará no desgaste.

Figura 47- Destaque o trincamento e desprendimento do material da superfície constituída de uma camada de compostos. Na matriz encontra-se uma estrutura de martensita revenida.

As medidas de profundidades das camadas nitretadas, espessuras de camada de compostos e subcamadas, são mostradas na tabela 11. Visto que a nitretação iônica é um processo relacionado à difusão, o aumento em tempo e temperatura de tratamento (350, 500 e 550°C) levou ao aumento da profundidade da camada nitretada em todas as ligas. Este comportamento pode ser visto nas figuras 48 a 50, onde também se verifica que a reação de nitrogênio foi mais rápida na liga L1 e mais lenta na L4.

Tabela 11- Profundidade da camada nitretada e da camada de compostos.

LIGA	NITRETAÇÃO POR PLASMA															
	ESPESSURA DA CAMADA (µm)															
	350°C/4h		350°C/8h		500°C/2h		500°C/4h		550°C/2h				550°C/4h			
	CN	CC	CN	CC	CN	CC	CN	CC	CN	CC+SC	CC	SC	CN	CC+SC	CC	SC
L1-1R	84	-	109	1,8 - 3	102	2,8 - 4,8	165	3,4 - 5,8	151	-	9 - 12,1	-	173	17,2-19,9	6 - 7,2	11,1-13,7
L2-1R	83	-	106	-	93	2,9 - 4,4	130	4,6 - 5,8	134	-	9,6 - 11,4	-	142	13,7-17,1	4,4 - 6,5	9,0 - 11,1
L3-1R	76	-	92	-	84	3,9	121	2,8 - 4,6	121	-	7,3 - 9	-	128	9,1-14,4	4,8 - 8,1	4 - 5,8
L4-1R	70	-	91	-	82	2,5 - 3,3	119	3 - 4,3	114	-	5,9 - 8	-	125	9,5-11,9	6,7	3 - 5,6
L1-3R	101	-	110	0 - 2	119	2,8 - 4,8	168	4,1 - 6,5	152	13 - 14,8	5,5 - 7,4	5,8 - 7,1	191	14,8-18,9	5,3 - 8,3	9,1-10,7
L2-3R	100	-	104	-	109	2,8 - 4,5	139	4,1 - 6,3	148	9 - 11,6	5,3 - 7,8	4,0	150	15,2-15,6	7,0 - 8,5	7,5
L3-3R	82	-	93	-	83	2,8 - 4,1	128	4,6 - 5,7	120	7,3 - 9,3	4,7 - 5,8	2,9 - 4	131	10,3-13,2	5,0 - 5,9	5,4 - 7,4
L4-3R	81	-	92	-	82	1,8 - 3,4	125	3,3 - 5	119	7,5 - 8,8	5,2	2,6 - 3,4	127	7,2-10,7	4,3 - 6,5	2,5 - 4,7
L1-5R	105	-	110	0 - 2	130	4,8 - 7,3	181	6,2 - 7,7	167	15,3-16,3	9,5	5,8 - 7,3	197	15,3-18,8	4,8 - 6,0	9,8-12,5
L2-5R	95	-	106	-	117	3,8 - 6,3	141	4,8 - 7,2	147	12,2-14,5	8,1	4,3 - 6,7	157	11,9-14,8	3,8 - 5,4	8,2 - 9,8
L3-5R	84	-	97	-	115	3,2 - 4,8	134	4,4 - 6,6	129	8,0 - 12,5	5,0	3,4 - 7,5	138	10,9-14,9	6,3 - 6,9	5,0 - 8,9
L4-5R	83	-	96	-	112	3,1 - 4,6	132	3,9 - 5,6	121	7,6 - 10,7	3,4 - 4	4,4 - 6,9	132	9,0-12,8	5,8 - 8,0	3,5 - 6,1

R = Revenido.

CN = camada nitretada.

CC = camada de compostos.

SC = subcamada.

CC+SC = camada de compostos mais subcamada.

Figura 48- Espessura da camada total das ligas nitretadas a 350°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 hs.

Figura 49- Espessura da camada total das ligas nitretadas a 500°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 hs.

Figura 50- Espessura da camada total das ligas nitretadas a 550°C como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento. (A) revenido em 1h, (B) revenido em 3hs, e (C) revenido em 5 horas.

Em termos de espécies ativas do plasma, um aumento na temperatura de tratamento leva a um incremento de energia do plasma. Isto causa um aumento no fornecimento de espécies ativas de nitrogênio na superfície da amostra^[93], deste modo aumentando a espessura da camada nitretada (camada de compostos e zona de difusão). Segundo Jeong^[84] a espécie ativa de nitrogênio responsável é N_2^+ . A formação de N_2^+ é relativamente maior do que a de N_2 em altas temperaturas.

É importante destacar que a espessura da camada nitretada desempenha um papel muito importante na propriedade superficial do aço. O aumento da profundidade da camada causa maior resistência à fadiga, devido a formação de altas tensões residuais de compressão em/ou próximo a superfície da peça, e essas tensões residuais aumentam com o incremento da profundidade da camada^[88].

As influências do tempo de revenido, temperatura de nitretação e o teor de silício sobre as espessuras da camada de compostos e subcamadas são mostradas nas figuras 51 e 52. Observa-se que as espessuras das camadas de compostos nas ligas nitretadas a 500°C, aumentaram com o incremento do tempo de tratamento de 2 para 4 horas, mas diminuíram com o incremento do teor de silício. O incremento do tempo de revenido também aumentou a espessura da camada de compostos. Nas nitretadas a 550°C adicionaram-se as espessuras das subcamadas, e a mesma também aumenta com o incremento do tempo de nitretação, mas diminui com a porcentagem de Si na liga. A diminuição em espessura é mais destacada na subcamada do que na camada de compostos com o aumento do teor de silício. É possível que o silício esteja influenciando nesse comportamento, atuando como dissipador da subcamada.

Figura 51- Efeito do tempo de revenido, nitretação e o teor de Si, sobre as espessuras das camadas de compostos das ligas íonitretadas a 500°C.

Figura 52- Efeito do tempo de revenido, nitretação e o teor de Si, sobre as espessuras das camadas de compostos e subcamadas das ligas íonitretadas a 550°C.

O aumento em profundidade da camada de compostos, possivelmente é devido à presença inicial da fase Fe_2N , detectada por raios X, e sua rápida dissociação pode contribuir para o aumento da concentração de nitrogênio. Dos resultados das análises de raios X (fig. 53) comprova-se que o aumento da espessura da camada de compostos é devido ao incremento da quantidade de fase ϵ . Embora o tratamento a 550°C aumenta a cinética de nitretação facilitando a formação da camada nitretada, por conseguinte, aumentando a espessura da camada de compostos e zona de difusão, estes tratamentos devem ser usados com muito cuidado, pois podem resultar na formação de camadas de compostos muito frágeis, podendo influenciar durante o desgaste, tal como ocorreu nas amostras L2-5R/550°C/2h e L4-5R/550°C/4h, figura 47 e tabela 12. Por outro lado, quando a temperatura é muito elevada, há a tendência ao crescimento dos nitretos, diminuindo assim sua dureza^[91].

A figura 53 mostra os difratogramas referentes às diferentes condições de nitretação (tempo e temperatura). Este tipo de caracterização é importante porque

permite identificar os nitretos superficiais (até uma profundidade de aproximadamente $4\mu\text{m}$) existentes na camada nitretada, assim como, o entendimento do mecanismo de formação da camada, o que permite inferir sobre as propriedades de desgaste da camada nitretada.

Dos resultados dos difratogramas, comprova-se que a formação de nitretos foi influenciada pela temperatura e tempo de tratamento. Para o tratamento realizado na temperatura de 350°C durante 4h, é possível observar a presença de picos de fase α (Fe) e nitretos de ferro (Fe_2N), de cromo (Cr_2N), de molibdênio (Mo_2N) e uma pequena quantidade de $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$ na camada. Não foram detectados nitretos de manganês, possivelmente porque tanto o Mn como o Ni não tem muita afinidade com o nitrogênio^[73]. Depois de 8 horas de nitretação, além dos nitretos Fe_2N , Cr_2N , $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$, nitretos do tipo Fe_4N (γ^I) e CrN foram observados. A presença destes nitretos influenciou no aumento de dureza superficial (fig. 29). Esse aumento foi devido a que, às partículas desses nitretos submicroscópicas encontram-se uniformemente distribuído na superfície da matriz $\text{Fe-}\alpha$ ^[12, 77], produzindo tensões no reticulado cristalino. É interessante considerar que a conversão de Cr dissolvido para CrN durante a nitretação causa uma expansão de volume na camada, que é comprimida pela matriz, assim estabelecendo tensões de compressão na camada e equilibrando tensões internas na matriz.^[94]

A ausência de nitretos γ^I nas ligas tratadas em 4 horas é devida provavelmente ao fato de que em plasma N_2/H_2 , forma-se inicialmente a fase instável Fe_2N na superfície, e sua instabilidade é devida à supersaturação de nitrogênio nos sítios intersticiais. Esta fase decompõe-se em fases mais estáveis γ^I - Fe_4N e $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ em tempos longos de tratamento, dependendo da temperatura de nitretação^[12]. Isto confirma a verificação de Sun & Bell^[10] de que a fase γ^I não se formará no começo da nitretação surgindo só depois de um período de tempo.

Estudos realizados por Melin e Inal^[54] também mostraram a presença do nitreto tipo Fe_2N depois de 5 minutos de nitretação iônica a 500 e 550°C.

Figura 53– Resultados das análises de raios X das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas e tempos. Liga 4, revenido em 1 hora.

Elevando-se a temperatura de nitretação iônica para 500°C e 2 horas de tratamento, figura 53, forma-se uma camada de compostos que consiste de nitretos intermetálicos $\gamma^I(\text{Fe}_4\text{N})$ e $\varepsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ bem como de uma pequena quantidade de nitretos $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$ e Si_3N_4 , predominando a fase γ^I . Esta fase é mais dúctil entre todos os tipos de fases podendo ser porosa. Assim, é capaz de absorver uma quantidade de lubrificante no serviço, permitindo uma redução no desgaste. A intensidade do pico $\gamma^I(200)$ e a quantidade da fase ε aumentam com o incremento do tempo, para 4 horas, mas diminui a intensidade do pico referente à fase $\alpha(110)$ e desaparece o nitreto misto $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$. A diminuição em intensidade do pico da fase $\alpha(110)$ indica que, a espessura da camada de compostos aumenta com o incremento do tempo de nitretação.

Por meio de um microscópio eletrônico de transmissão, Fengzhao^[95] observou que a fase γ^I aparece na forma de grão equiaxial e que a fase ε surge na forma de tiras paralelas que são distribuídas no interior do grão equiaxial γ^I . Devido a essa distribuição, aumentarão as tensões tridimensionais o que pode facilitar a fratura. Ele também observou o freqüente aparecimento de maclas na subestrutura γ^I e vacâncias de diferentes tamanhos. Pode ser considerado que as vacâncias na camada nitretada são produzidas pelo bombardeamento de íons de alta energia, e que devido a esse contínuo bombardeamento, grandes quantidades de defeitos pontuais podem aparecer, e quando esse grupo de defeitos torna-se maior, pode transformar-se numa discordância, dessa forma acelerando o processo de nitretação. A presença das fases γ^I e ε na camada de compostos resultante da nitretação iônica do aço ABNT 4340 também foi observada por Spalvins^[28, 96].

Analisando-se os difratogramas das amostras nitretadas a 550°C em 2 e 4 horas, foi constatada também a presença dos nitretos MoN, CrN, Si_3N_4 , Fe_4N (γ^I) e

Fe_{2-3}N (ϵ) (fig. 53), ocorrendo uma diminuição na intensidade do $\text{Fe}(110)$ e o surgimento de mais picos ϵ , em relação as amostras tratadas em 2 horas, portanto prevalecendo a fase ϵ . Os picos em geral são mais intensos do que os das amostras tratadas em 2 horas. O aumento da fase ϵ também pode ser devido ao carbono presente na liga. Estudos realizados por Staines^[11] mostraram que o material com alto teor de carbono contém grandes quantidades de fase ϵ .

O pico de difração da fase $\text{Fe-}\alpha$, presente na zona de difusão (nitretada a 350°C) e na camada de compostos (nitretadas a 500 e 550°C), é claramente detectável em todas as amostras e sua intensidade diminui com o aumento do tempo e temperatura de tratamento, demonstrando o crescimento da camada de compostos. Estes resultados estão em acordo com as análises microestruturais (figura 38-40, 43 e 44). A formação do nitreto $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$ na camada de compostos, pode ser devida ao fato do Cr substituir átomos de ferro nos nitretos, formando-se assim nitretos mistos, como observado por outros autores.

Comparando os difratogramas, pode-se notar que o aumento de temperatura de tratamento ocasionou a formação de nitretos γ^I e ϵ , e o incremento dos mesmos com o aumento do tempo de nitretação, concluindo-se que, a formação e incremento dos nitretos γ^I e ϵ é favorecida pelo aumento de temperatura e tempo de nitretação.

O efeito do teor de silício na camada nitretada pode ser verificado por meio das análises de raios X, figura 54. Observa-se que na liga (L4), contendo maior teor de Si, a intensidade dos picos correspondentes a fase $\epsilon[(002), (103)]$ diminuem, e alguns picos como: $\epsilon[(201), (004)]$, $\gamma^I[(311), (222)]$ desaparecem, enquanto que, reaparecem os picos de $\text{Fe-}\alpha$, confirmando que houve uma diminuição na espessura da camada de compostos com aumento do teor de Si, tal

como foi observado pela análise metalográfica e as medidas das espessuras das camadas de compostos.

Figura 54- Difratoograma de raios X mostrando o efeito do teor de silício, nas amostras revenidas em 3 horas e nitretadas nas mesmas condições (550°C/2h).

No caso das amostras revenidas em 1 hora e nitretadas a 550°C durante 4 horas (fig. 55), nota-se o mesmo comportamento das revenidas em 3 horas, isto é, diminuição da intensidade, neste caso dos picos das fases ϵ [(101), (102)] e γ^I [(220)]. Também se observa o desaparecimento dos picos correspondentes a FeCr, ϵ [(100)], γ^I [(400)], e o aparecimento dos picos Fe- α e $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$. Outro fato importante a ser mencionado é o dos picos ϵ [(002)] e γ^I [(111)]. Na L3 a intensidade do pico da fase ϵ é maior do que a fase γ^I , enquanto que na L4 contendo maior teor de Si a situação se inverte, o que demonstra que houve diminuição da espessura da camada, já que a primeira fase a se formar de acordo com a mistura que gás que usamos nos experimentos (20%N₂ + 80%H₂) é a γ^I .

Figura 55– Difratoograma de raios X mostrando o efeito do teor de silício, nas amostras revenidas em 1 hora e nitretadas nas mesmas condições (550°C/4h).

A influência do tempo de revenido nas amostras nitretadas a 550°C em 2 horas é mostrada no difratograma da figura 56. Nela observa-se que o tempo de revenido influenciou na formação das fases da camada nitretada. Com o aumento do tempo de revenido de 1 para 3 horas, teve-se um aumento na intensidade dos picos γ^I [(200)] e ϵ [(112)], e o aparecimento de outros [ϵ (100), (002) e (101)], γ^I [(400)]. Ao se incrementar o tempo de revenido para 5 horas e diminuindo o teor de silício na liga (L2), nota-se que a intensidade de alguns picos (ϵ [(002), (103)]) aumentam e aparecem outros picos correspondentes a fase ϵ [(201) e (004)], isto demonstra que a liga L2, mesmo contendo menor teor de Si mas revenido em 5 horas apresentou uma espessura de camada de compostos maior (8,1 μ m) do que a revenida em 3 horas, isto é 5,2 μ m. A espessura de camada nitretada também foi maior (147 μ m) do que a revenida em 3 horas (119 μ m). Estes resultados de espessuras corroboram com os observados por microscopia ótica

Figura 56– Difratoograma de raios X, mostrando o efeito do tempo de revenido, nas amostras (L2 e L4) nitretadas a 550°C/2h.

A figura 57 mostra os resultados de EDX, dos mapeamentos gerais dos elementos Fe, Si e N, das amostras nitretadas nas diferentes condições. No mapeamento é mostrada a distribuição desses elementos. Observa-se que a concentração de nitrogênio e a de silício encontram-se dispersas na camada nitretada e, que as mesmas aumentam com o incremento de temperatura. Nota-se também uma maior concentração de nitrogênio na superfície das camadas das amostras nitretadas a 500 e 550°C. Outro fato importante é a afinidade de Si pelo nitrogênio, pois onde se teve alta concentração de Si também ocorreu alta concentração de nitrogênio, provavelmente devido formação de nitretos de Si.

Figura 57– Mapeamento por imagem geral por EDX da camada nitretada das amostras pertencentes a L4-3R e nitretadas nas diferentes condições. Aumento: 2000x.

Os resultados de varredura em linha por EDX dos elementos Fe, Si, N, Cr, Mn, Ni e Mo, são mostrados nas figuras 58-60. A figura 58 mostra a varredura em linha das amostras nitretadas a 350°C por 4 e 8 horas, respectivamente. A irregularidade em intensidade dos elementos comprova a dispersão dos mesmos na amostra toda e a formação da zona de difusão. Analisando-se as varreduras em linha observa-se que a intensidade da linha de N acompanha as do Fe, Si, Mo e Cr, corroborando desta maneira os resultados de raios X (fig. 53) e demonstrando a formação de nitretos com estes elementos. Em relação ao elemento Ni, nota-se que só em algumas áreas acompanha o N, mostrando que este elemento não tem muita afinidade pelo N. Na amostra nitretada por 8 horas, há mais concentração de nitrogênio em sua superfície e disperso na camada, quando comparado com o de 4 horas. A intensidade da linha de Si aumenta na superfície, demonstrando que há realmente formação de nitretos de Si, concordando com os resultados obtidos nas análises de raios X, figura 53.

Figura 58– Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 350°C. Aumento: 2000x.

A figura 59 mostra as varreduras em linha de Fe, Si, Cr, Mn, Ni, Mo e N das amostras nitretadas a 500°C por 2 e 4 horas. Nota-se que a concentração de N

próxima à superfície (seta) é maior do que nas nitretadas a 350°C, devido à formação da camada de compostos e outros tipos de nitretos.

Na amostra nitretada por 2 horas, a intensidade da linha N aumenta na região próxima a superfície e então diminui continuamente até a interface com a camada de compostos (espessura 3,4µm) e zona de difusão (seta). A intensidade do Fe permanece estabilizada na amostra toda. A intensidade da linha de Si também aumenta na superfície. Dos resultados de raios X na figura 53 e das variações de concentrações do Fe, Si, Cr e N na figura 59, demonstra-se que o nitreto de Si e Cr formou-se na camada de compostos. Com o aumento de tempo de nitretação para 4 horas, observa-se na figura 59B que, a concentração de N é mais profunda na região próxima à superfície do que na nitretada em 2 horas, confirmando assim o aumento em espessura da camada de compostos (5µm) com incremento de tempo de nitretação.

Figura 59– Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 500°C. Aumento: 2000x.

As varreduras em linha pela técnica EDX das amostras nitretadas a 550°C por 2 e 4 horas, são mostradas na figura 60. Para as análises destas varreduras

teve-se que ter em conta as microestruturas da seção transversal mostradas nas figuras 43 e 44, nas quais observa-se a formação de três camadas diferentes, a camada de compostos situado na superfície, a subcamada entre a camada de compostos e a zona de difusão.

Figura 60– Varredura em linha por EDS da camada nitretada pertencente às amostras L4-3R e nitretadas 550°C. Aumento: 2000x.

Na amostra nitretada em 2 horas, figura 60A, a intensidade da linha de N aumenta na região próxima à superfície, então gradualmente diminui através da camada de compostos (5,2μm), alcançando um mínimo na interface da camada de compostos e a subcamada (3,4μm), seta a. Este mesmo comportamento observa-se na amostra nitretada em 4 horas, porém, a concentração de nitrogênio na camada de compostos e a subcamada são maiores, corroborando com as medidas das espessuras destas camadas mostradas na tabela 11 e as microestruturas mostradas nas figuras 43 e 44. As intensidades das linhas de Si, Mo e Cr na camada, indica que elas estão presentes na camada de compostos e subcamada em forma de nitretos, tal como foi observado pela análise de raios X da figura 53.

Comparando as intensidades das linhas de N próximos à superfície das amostras nitretadas a 500 e 550°C por 2 e 4 horas, observa-se que, a

concentração de nitrogênio na superfície (seta) aumenta com o incremento da temperatura e tempo de tratamento. A figura 61 mostra os pontos que foram analisados nas amostras da liga L4 revenida em 3 horas e íonitretada a 500°C e 550°C por 2 horas, e os resultados destas varreduras são mostrados na tabela 12 e 13. Para a varredura usou-se detector de SiLi e método quantitativo ZAF. A varredura foi realizada com aumento de 5000x.

Na comparação entre as tabelas 12 e 13, observa-se que a porcentagem de N em todos os pontos da amostra nitretada a 550°C são maiores que as de 500°C, isto é devido a que a difusão de nitrogênio é muito mais intensa a alta temperatura, portanto aumentando a concentração deste elemento na camada nitretada e, comprovando-se a formação de camadas mais espessas (167µm para 2h e 197µm para 4h) do que as nitretadas a 500°C (130µm para 2h e 181µm para 4h). Nos pontos, os teores de Si, Cr e Fe são altos, confirmando a formação de nitretos com esses elementos na camada de compostos, detectado por análise de raios-X e, concordando com os resultados obtidos na varredura em linha desta amostra.

Figura 61– Varredura pontual por EDX da camada nitretada. (A) Amostra L4-3R/500°C/2h (15 pontos), (B) Amostra L4-3R/550°C/2h (13 pontos). Aumento: 5000x. Espessura da camada nitretada analisada ~45µm.

Tabela 12 –Resultado da varredura pontual usando o tipo de espectro EDX. 500/2h

PONTOS	ELEMENTOS (% de elemento/porcentagem atômica)							
	CK	NK	SiK	CrK	MnK	FeK	NiK	MoK
1	12,89/18,53	58,90/72,64	0,41/0,25	0,09/0,03	0,25/0,08	26,81/8,29	0,53/0,15	0,11/0,02
2	13,51/19,33	58,65/71,96	0,44/0,27	0,32/0,11	0,14/0,04	26,33/8,10	0,57/0,17	0,01/0,00
3	12,34/18,21	56,83/71,89	0,45/0,29	0,57/0,19	0,14/0,04	29,10/9,23	0,37/0,11	0,21/0,04
4	9,96/15,08	57,03/74,03	0,45/0,29	0,42/0,15	0,26/0,09	31,35/10,21	0,47/0,14	0,06/0,01
5	12,73/18,61	57,27/71,82	0,45/0,28	0,44/0,15	0,31/0,10	28,37/8,92	0,33/0,10	0,11/0,02
6	12,88/18,91	56,62/71,32	0,46/0,29	0,46/0,16	0,25/0,08	28,45/8,99	0,75/0,22	0,14/0,03
7	9,99/15,09	57,11/74,02	0,57/0,37	0,57/0,20	0,20/0,06	31,14/10,12	0,38/0,12	0,05/0,01
8	13,08/18,89	58,19/72,06	0,48/0,30	0,29/0,10	0,32/0,10	26,82/8,33	0,74/0,22	0,12/0,02
9	12,94/18,92	57,04/71,52	0,51/0,32	0,34/0,12	0,26/0,08	28,11/8,84	0,54/0,16	0,28/0,05
10	12,91/18,86	57,15/71,60	0,50/0,31	0,20/0,07	0,30/0,10	27,91/8,77	0,87/0,26	0,12/0,02
11	13,22/19,17	57,61/71,61	0,49/0,31	0,35/0,12	0,23/0,07	27,75/8,65	0,24/0,07	0,21/0,04
12	12,78/18,90	56,09/71,10	0,47/0,30	0,36/0,12	0,21/0,07	29,23/9,29	0,55/0,17	0,31/0,06
13	12,86/18,76	57,36/71,76	0,50/0,31	0,19/0,06	0,46/0,15	27,91/8,76	0,56/0,17	0,14/0,03
14	12,83/18,78	57,14/71,68	0,39/0,25	0,22/0,08	0,33/0,11	28,28/8,90	0,65/0,20	0,18/0,03
15	12,94/18,90	57,10/71,54	0,47/0,29	0,37/0,12	0,34/0,11	28,28/8,89	0,51/0,15	0,02/0,00

Tabela 13 – Resultados da varredura pontual usando o tipo de espectro ED.550/2h

PONTOS	ELEMENTOS (% de elemento)							
	CK	NK	SiK	CrK	MnK	FeK	NiK	MoK
1	12,93/18,04	62,14/74,35	0,42/0,25	0,31/0,10	0,29/0,09	23,36/7,01	0,41/0,12	0,02/0,00
2	12,57/17,61	62,13/74,66	0,40/0,24	0,16/0,05	0,29/0,09	23,63/7,12	0,51/0,14	0,17/0,03
3	12,91/17,85	63,16/74,92	0,40/0,24	0,20/0,06	0,34/0,10	22,36/6,65	0,40/0,11	0,07/0,01
4	9,71/14,33	60,02/75,97	0,45/0,28	0,30/0,10	0,21/0,07	28,15/8,94	0,86/0,26	0,30/0,05
5	12,75/17,99	61,15/73,98	0,41/0,25	0,35/0,11	0,31/0,10	24,43/7,41	0,42/0,12	0,14/0,02
6	12,63/18,15	59,33/73,09	0,42/0,26	0,33/0,11	0,31/0,10	26,27/8,12	0,39/0,11	0,30/0,05
7	9,87/14,24	62,23/76,99	0,38/0,23	0,27/0,09	0,25/0,08	26,53/8,23	0,47/0,14	-
8	9,86/14,23	62,12/76,93	0,51/0,31	0,41/0,14	0,24/0,08	26,12/8,11	0,60/0,18	0,14/0,03
9	12,87/18,27	60,25/73,35	0,55/0,34	0,33/0,11	0,27/0,08	25,23/7,70	0,49/0,14	-
10	12,72/18,24	59,41/73,02	0,48/0,29	0,53/0,18	0,22/0,07	26,07/8,04	0,55/0,16	-
11	10,15/14,72	61,19/76,13	0,62/0,38	0,51/0,17	0,18/0,06	26,93/8,40	0,48/0,14	-
12	10,14/14,82	60,55/75,82	0,55/0,34	0,25/0,08	0,41/0,13	27,48/8,63	0,38/0,12	0,23/0,04
13	10,15/14,77	60,91/75,99	0,58/0,36	0,28/0,09	0,05/0,02	27,72/8,67	0,35/0,10	-

V.1.2.4- Análise do Desgaste Abrasivo

Os resultados de espessuras, durezas e composições das camadas nitretadas proporcionaram subsídios para explicar o comportamento em desgaste abrasivo.

Os resultados de perda de massa durante o ensaio de desgaste abrasivo, juntamente com as durezas superficiais, para todas as amostras antes e após nitretação nas diferentes condições, são registrados na figura 62 e resumidos na tabela 14. Por meio destas figuras e tabela pode-se observar que as perdas de massa das ligas L1, L2, L3 e L4 nitretadas são menores do que as das amostras não nitretadas (só temperadas e revenidas), demonstrando a efetividade do tratamento no aumento da resistência ao desgaste. As amostras nitretadas a 350°C em 8 horas, tiveram um ligeiro aumento no desempenho quanto ao desgaste do que as tratadas em 4 horas. Este bom desempenho está relacionado com o aumento de dureza e a formação de nitretos do tipo CrN e Fe₄N. Com respeito às amostras nitretadas a 500 e 550°C em 2 e 4 horas, as menores perdas de massa foram obtidas pelas amostras tratadas durante 2 horas, devido aos nitretos de cromo e a fase γ^I -Fe₄N. Pelos resultados das análises de raios X, verificou-se que a camada de compostos destas amostras é constituída predominantemente pela fase γ^I -Fe₄N e que a mesma é uma fase muito dúctil e resistente ao desgaste.

A espessura de camada de compostos também afetou o comportamento de desgaste das ligas tratadas como pode ser verificada nas tabelas 11 e 14. Camadas de compostos mais espessas apresentadas pela liga L1 resultaram em maior perda de massa do que a Liga L4 com camada menos espessa. Este mesmo comportamento foi observado por Karamis^[97], que reportou que, sob condições de deslizamento a seco, a taxa de desgaste aumentava com o incremento da espessura da camada de compostos, e que essa taxa de desgaste foi devido a lascamento da camada de compostos. A razão desse lascamento pode ter sido causado pela presença de ambas fases γ^I e ϵ , na mesma proporção, na camada de compostos. A presença de ambos nitretos provoca contornos de interface fracos, devido a possuir células cristalográficas diferentes, surgindo um desencontro nas suas características de crescimento resultando em fragilidade. Além disso, o

aumento em desgaste, também pode ser devido às partículas abrasivas duras produzidas pela fratura da camada de compostos na etapa inicial de deslizamento e que são introduzidas no contato^[98].

Figura 62- Resultado dos ensaios de desgaste abrasivo das ligas 4340M (L1, L2, L3 e L4) revenidas em diferentes tempos, antes e após nitretadas em diferentes condições.

Tabela 14- Valores de durezas superficiais e resultados de perdas de massa das amostras antes e após a nitretação.

LIGA	TRAT. TÉRMICO		NITRETAÇÃO POR PLASMA											
	TEMPERADO E REVENIDO		350°C/4h		350°C/8h		500°C/2h		500°C/4h		550°C/2h		550°C/4h	
	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)	DUREZA (HV)	P. de M (%)
L1-1R	436	0,86	734	0,63	784	0,49	963	0,39	998	0,41	1055	0,39	975	0,41
L2-1R	481	0,79	743	0,57	813	0,44	1017	0,37	1041	0,40	1069	0,38	1004	0,40
L3-1R	500	0,71	743	0,56	843	0,33	1098	0,36	1104	0,40	1096	0,37	1062	0,40
L4-1R	534	0,69	772	0,49	878	0,29	1173	0,34	1123	0,39	1154	0,36	1083	0,38
L1-3R	419	0,82	672	0,59	780	0,50	975	0,40	1005	0,40	1032	0,41	985	0,41
L2-3R	459	0,76	678	0,54	830	0,48	1092	0,39	1057	0,38	1103	0,40	1019	0,41
L3-3R	482	0,73	690	0,50	831	0,47	1113	0,39	1130	0,38	1134	0,37	1075	0,40
L4-3R	502	0,69	698	0,45	876	0,44	1123	0,37	1165	0,38	1170	0,37	1174	0,39
L1-5R	404	0,86	650	0,52	716	0,52	1065	0,41	1057	0,40	1089	0,41	1004	0,39
L2-5R	458	0,74	652	0,52	766	0,52	1076	0,36	1082	0,39	1174	0,36	1062	0,39
L3-5R	470	0,74	666	0,50	805	0,50	1097	0,36	1124	0,39	1172	0,36	1102	0,37
L4-5R	493	0,71	682	0,47	830	0,47	1146	0,35	1160	0,38	1172	0,35	1185	0,37

P. de M. = perda de massa.

L = Liga.

R = Revenido.

Além de influenciar na espessura da camada de compostos, o incremento do teor de silício nas ligas, aumentou a dureza superficial das mesmas e melhorou a resistência ao desgaste abrasivo (tabela 14), mas é importante considerar que essa melhora vai depender do tempo, temperatura de tratamento e especialmente da composição da camada de compostos. A figura 63 mostra essa melhora na resistência à abrasão de todas as ligas (L1, L2, L3 e L4) nitretadas a 350°C por 8 horas, 500 e 550°C por 2 horas. Como já foi demonstrado por difratometria de raios X, este fato é devido à presença de nitretos de CrN, $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$ e a de formação de Fe_4N na camada nitretada. Em termos de microdureza esta camada é mais mole do que a camada de compostos apresentada nas amostras nitretadas a 500 e 550°C; no entanto, este déficit provavelmente é compensado pelas melhores propriedades de desgaste e corrosão dos nitretos CrN, Fe_4N . Nas ligas revenidas em 3 e 5 horas e nitretadas a 500 e 550°C (fig. 63B-C) observa-se que as ligas L2, L3 e L4 tiveram melhor comportamento quanto ao desgaste abrasivo do que a L1. Observações similares foram encontrados por Klein^[99] e Maliska^[82], seus resultados mostraram que o silício melhora a resistência ao desgaste e aumenta a dureza da camada de compostos de materiais a base de ferro.

Os resultados da tabela 14 também mostram a clássica correlação de diminuição do desgaste com aumento da dureza superficial. A taxa de desgaste mais alta foi exibida pela liga L1 que apresentou menores durezas superficiais e camadas de compostos mais profundas porém mais frágeis. A liga L4 com taxas de desgastes menores foi também a que apresentou maiores durezas superficiais e camadas de compostos menos espessas.

Figura 63- Efeito do teor de silício sobre a perda de massa das amostras nitretadas nas diferentes condições. (A) 1R, (B) 3R e (C) 5R.

As micrografias óticas das superfícies desgastadas das ligas 4340M nitretadas e não nitretadas são mostradas na figura 64. A superfícies desgastadas das ligas antes da nitretação correspondem às ligas L1-1R e L4-5R que

apresentaram a maior e menor perda de massa, respectivamente, e das nitretadas foram representadas pelo melhor, médio e pior comportamento quanto ao desgaste abrasivo.

As superfícies das ligas não nitretadas, após os ensaios de desgaste apresentaram o aspecto típico do desgaste do tipo abrasivo, figura 64A-B. A remoção do material ocorreu pelo sulcamento e riscamentos profundos e largos na direção de deslizamento (movimento). A profundidade e largura desses riscos são menores nas amostras nitretadas, figuras 64C-E. Por outro lado, nas topografias superficiais das amostras nitretadas, especialmente naquelas que apresentaram melhor desempenho quanto ao desgaste, constatou-se um desgaste considerado baixo produzindo uma superfície quase polida, com um riscamento leve e homogêneo na direção de movimento e o alisamento superficial, o que sugere que o mecanismo predominante é uma leve abrasão, figura 64C (L4-1R/500°C/2h).

Na topografia superficial da figura 64D (L4-3R/500°C/4h) foi o desgaste intermediário entre os dois extremos, notando-se com clareza maior quantidade de riscos do que a topografia superficial da figura 64C, demonstrando que houve mais perda de material. Na superfície da figura 64E mostra-se um aspecto similar ao sofrido pela amostra L4-3R/500°C/4h porém há trechos de danos mais amplos ao longo do trajeto e os riscamentos são mais profundos. Em ambas não é possível perceber zonas de superfície íntegras da amostra na região do trajeto do movimento.

Figura 64 – Imagens por microscopia ótica das superfícies desgastadas antes e após nitretação. (A) amostra L1-1R tem/rev., (B) amostra L4-5R tem/rev., (C) amostra: L4-1R/500°C/2h, menor perda de massa, (D) amostra: L4-3R/500°C/4h e, (E) amostra: L1-1R/500°C/4h, maior perda de massa.

Na observação das micrografias obtidas via MEV das superfícies desgastadas, da amostra nitretada a 350°C, figura 65, percebe-se que o dano evidenciado na amostra tratada em 4 horas é notavelmente maior que na amostra tratada em 8 horas, mas a região danificada mostra um aspecto similar.

Provavelmente micro-partículas foram destacadas inicialmente da superfície (setas a) e posteriormente estas micro-partículas produziram riscamento (setas b).

Figura 65- Imagem por MEV da superfície nitretada a 350°C e desgastada. (A) Amostra: L2-1R/350°C/4h, (B) Amostra: L2-1R/350°C/8h.

A figura 66 mostra os difratogramas das amostras selecionadas pelo seu melhor desempenho quanto ao desgaste. Pode-se observar no difratograma da amostra L1-1R/350°C/8h a formação de nitretos do tipo Mo_2N , $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$, Fe_2N e o surgimento do Fe_4N . A formação desses nitretos foi responsável pela melhora na resistência ao desgaste abrasivo. O outro difratograma pertencente à amostra L4-1R/500°C/2h possui uma camada bifásica de nitretos γ^I e ϵ , porém como fase predominante γ^I . Já na amostra L4-3R/550°C/2h a fase predominante foi a ϵ , demonstrando que camadas de compostos constituídas de fase predominante γ^I ou ϵ possuem boa resistência ao desgaste. A fase γ^I tem boa ductilidade e, a fase ϵ tem razoável ductilidade apesar de sua alta dureza e este seja talvez um das razões para a habilidade da camada de compostos resistir a lascamento e proporcionar menor perda de massa.

Figura 66- Resultados das análises de raios X das amostras nitretadas por plasma, que tiveram melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo.

No difratograma da figura 67 apresenta-se o resultado do ensaio de uma das amostras que teve maior perda de massa, observa-se uma mesma proporção de picos dos nitretos γ^I e ϵ . Este tipo de camada de compostos, consistindo de uma mistura heterogênea dessas fases, é muito fino (normalmente de $\leq 10\mu\text{m}$ de espessura) e contém tensões internas altas na região de transição entre as várias estruturas cristalinas. Embora esta camada tenha uma dureza relativamente alta ($950 - 1200\text{HV}$)^[100], as tensões internas fazem dela quebradiça e frágil, o que pode frequentemente levar a lascamentos durante o serviço e contribuir para a diminuição na resistência ao desgaste, tal como aconteceu com a amostra L1-1R/500°C/4h. Portanto, tal mistura de fases, nas mesmas proporções, é indesejável e sua formação pode ser evitada por meio do controle dos parâmetros do processo de nitretação iônica. Uma das opções seria a diminuição do tempo de tratamento.

Figura 67- Resultados das análises de raios X da amostra íonitretada, que apresentou maior perda de massa durante o desgaste abrasivo.

O desempenho em desgaste abrasivo da camada de compostos depende da dureza e da microestrutura da camada. De acordo com os resultados obtidos, camadas de compostos mais espessas nem sempre resultam em melhor desempenho em desgaste, uma vez que estas camadas podem consistir de uma mistura de fases γ' e ϵ que é mais frágil, e portanto pode ser fraturado facilmente, tal como ocorreu com a amostra L1-1R/500°C/4h que apresentou maior perda de massa. Por outro lado, camadas de compostos constituídas predominantemente de fase γ' ou ϵ possuem características tribológicas melhores que as constituídas de uma mistura de fases $\gamma' + \epsilon$, em ensaios de tipo abrasivo a dos corpos. Concluindo que a dureza superfície/camada e a formação do tipo de nitretos tiveram influência no comportamento de desgaste.

V.2- AÇOS SINTERIZADOS

As análises químicas dos aços sinterizados foram realizadas por via úmida no laboratório de química do SMM-USPSC, a tabela 15 mostra os resultados dessas análises.

Tabela 15 - Composição química dos aços sinterizados, (% em peso).

Aço Sinterizado	C	Cr	Mo	V	W	Mn	Si	Fe
CPM - 3V	0,82	7,74	1,43	2,64	-			Bal.
CPM - 10V	2,43	5,48	1,36	9,54	-	0,54	0,94	Bal.
CPM - 15V	3,39	5,82	1,24	14,41	-			Bal.
CPM - M4	1,39	4,96	5,92	3,88	5,73	0,27	0,48	Bal.

Verifica-se o bom ajuste entre os resultados obtidos e as composições nominais das ligas. As durezas médias dos 4 tipos de aços sinterizados como recebidos, são mostrados na tabela 16. Observa-se que o teor de vanádio influenciou no endurecimento do material. No caso do aço M4 apesar de possuir menor teor de V (3,88%) do que o 10V (9,54%) obteve-se maior dureza, uma vez que este aço possui W como elemento de liga.

Tabela 16- Dureza média dos aços sinterizados como recebidos.

Aço Sinterizado	Dureza Brinell (BHN)	Dureza Rockwell C (HRc)	Desvio
CPM 3V	230	20	4,4
CPM 10V	265	27	4,0
CPM 15V	332	36	3,4
CPM M4	276	29	10,7

A figura 68 mostra as micrografias dos aços sinterizados como recebidos. Nas micrografias das amostras observa-se a presença de carbonetos e a distribuição uniforme dos mesmos.

Amostra: CPM-3V
Destaque da distribuição uniforme de carbonetos finos.

Amostra: CPM-10V
Destaque da distribuição uniforme de carbonetos finos e grosseiros.

Amostra: CPM-15V
Destaque da distribuição uniforme de carbonetos grosseiros.

Amostra: CPM-M4
Destaque da distribuição uniforme de carbonetos.

Figura 68– Micrografias dos aços sinterizados como recebidos. Ataque: Nital 3%

V.2.1- Análise dos Aços Sinterizados após os Tratamentos Térmicos

Os aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4 foram submetidos a tratamentos de têmpera e revenido em condições que permitissem obter valores de dureza semelhantes, entre 61-63HRc, com tenacidade adequada, porém suas microestruturas são diferentes, tal como pode ser visto na figura 68. Esta diferença pode estar relacionada com os elementos formadores de nitretos (Cr, Mo, V, Mn, Si e W) contidos nestes aços, já que eles, também são fortes formadores de carbonetos e estes carbonetos podem-se dissolver durante a austenitização e reprecipitarem sob a forma de carbonetos secundários.

Na microestrutura do aço sinterizado do tipo CPM-3V contendo 0,82%C e 3%V (68A), a martensita pode ser facilmente distinguida na forma de agulhas em zig-zag, não se observou a presença de carbonetos. A microestrutura do aço sinterizado CPM-15V com alto teor de carbono (3,39%) e vanádio (15%), está mostrado na figura 69C. Nesta observa-se uma grande quantidade de carbonetos (seta b) distribuídos uniformemente numa matriz martensítica revenida fina (seta a), esta microestrutura é favorável especialmente quando o aço vai ser usado em desgaste. Apesar do menor teor de carbono (1,39%) e vanádio (3,88%) contido no aço CPM-M4, observa-se uma microestrutura (fig. 69D) constituída de martensita fina (seta a) e carbonetos (seta b) não dissolvidos distribuído uniformemente. Os carbonetos na matriz martensítica proporcionam resistência intrínseca à desgaste enquanto que o grão de tamanho muito pequeno aumenta a tenacidade^[90]

A quantidade de carbono presente nos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4 pode afetar a taxa de nitretação devido a uma etapa adicional que envolverá a dissolução dos carbonetos prévio a formação de nitretos. Outra influência do teor de carbono é no tipo de estrutura obtida com a têmpera e revenido, e a maneira como atuará na difusão de nitrogênio durante a nitretação iônica^[12].

(A).-Amostra: CPM-3V
Destaque martensita em forma de
agulhas ou zig-zag

(B).- Amostra: CPM-10V

(C).- Amostra: CPM-15V
Destaque distribuição uniforme de
carbonetos numa, matriz martensítica
revenida fina.

(D).- Amostra: CPM-M4
Destaque distribuição uniforme de
carbonetos, numa microestrutura
martensítica revenida fina

Figura 69 – Metalografias dos aços sinterizados após revenido. Ataque: Nital 3%.

V.2.2- Análise dos Aços Sinterizados após Nitretação Iônica

V.2.2.1- Topografia da Superfície Nitretada

As superfícies dos aços sinterizados depois de nitretados são mostradas na figuras 70 e 71. Na figura 70 verifica-se a topografia dos aços sinterizados CPM-3V e CPM-10V e, na figura 71 às dos CPM-15V e CPM-M4, respectivamente. Nelas observa-se que a nitretação iônica alterou significativamente a topografia da superfície induzindo ao aparecimento de uma formação granulosa, tal como aconteceu nas ligas 4340M. Nota-se também que essa formação granulosa é mais intensa com o incremento do tempo de nitretação. Kuhn-Arroyo et al^[101] também observaram o mesmo efeito em aços sinterizados de elevada resistência nitretados ionicamente, explicando que a formação granulosa sobre a superfície é devida à contínua precipitação de nitretos decorrente do processo de nitretação. Os autores também verificaram que a nitretação não leva à eliminação da porosidade superficial, embora ficasse evidenciada a presença de nitretos nos interiores dos poros.

As manchas mais escuras referem-se a ondulações muito sutis na amostra, devidas ao impacto do plasma contra a mesma. Apesar do tempo curto de nitretação (1h) a formação granulosa já é evidente. Isto é devido ao contínuo bombardeamento iônico sobre a superfície, que por sua vez, é intenso na temperatura de 550°C.

Figura 70– Topografia das superfícies dos aços sinterizados CPM-3V e CPM-10V, depois da nitretação iônica.

Figura 71– Topografia das superfícies dos aços sinterizados CPM-15V e CPM-M4, depois da nitretação iônica.

V.2.2.2- Microdureza

- Microdurezas superficiais

As durezas superficiais, medidas sobre as camadas obtidas nos aços sinterizados do tipo CPM-3V, 10V, 15V e M4 tiveram um aumento significativo, quando comparadas às durezas das mesmas antes de serem íonitretadas, tal como pode ser observado na tabela 17. O aumento de dureza é atribuído a formação de nitretos com os elementos de liga (Cr, Mo, Mn, W e especialmente com o V) presentes nos aços sinterizados. A taxa desta reação depende da resistência de interação das partículas de elementos ligantes e o nitrogênio, da facilidade com a qual o precipitado nucleia e cresce, da concentração de elementos ligantes, e do tempo de nitretação.

Tabela 17- Durezas superficiais dos aços sinterizados antes e depois da nitretação iônica em diferentes tempos.

Aço Sinterizado	TR	Nitretação lônica		
		550°C/1h	550°C/3h	550°C/5h
	HV			
CPM 3V	716	1238	1369	1168
CPM 10V	716	1317	1378	1169
CPM 15V	739	1539	1378	1310
CPM M4	739	1336	1315	1251

TR = temperado e revenido.
HV = dureza Vickers.

Verifica-se que as durezas superficiais mais elevadas foram obtidas nos aços CPM-10V (1378HV) e 15V (1539HV). Isto é o resultado do alto teor de V contido nesses aços, a formação de nitretos com os mesmos, o tamanho e a quantidade dos nitretos^[87]. Os altos teores de carbono (2,43% e 3,39%, respectivamente) contidos nestes aços podem também ser os responsáveis pela alta dureza, devido a formação de carbonetos. Embora o aço CPM-3V tenha sido nitretado sob as mesmas condições de tratamento (isto é 550°C e tempos de 1, 3 e

5 horas), ele exibe durezas superficiais menores do que os aços CMP-10V e 15V, parecendo ser que o baixo teor de vanádio (2,64%) não contribuiu para esse aumento. No aço CPM-M4 também obteve-se valores de dureza elevados (1251-1336HV). Esse aumento na dureza é devido aos elementos ligantes. O teor de carbono (1,34%), juntamente com a presença de grandes quantidades de elementos formadores de nitretos (4,96%Cr; 5,92%Mo e 3,88%V), e com um forte formador de carboneto (5,73%W), deixou uma suficiente quantidade de espécies nitretáveis disponíveis, desta maneira incrementando a formação de nitretos, que por sua vez aumentou a sua dureza. A superfície enriquecida em nitrogênio possui melhores propriedades de deslizamento deste modo facilitando o corte, resultando temperaturas menores em operação^[90]. Os valores de dureza do aço M4 obtidos neste trabalho são maiores aos obtidos por Eltropuls^[68] no aço M2, 1004-1245HV.

Ao respeito do tempo de nitretação, nas amostras nitretadas em 1 hora, a dureza superficial aumenta com o incremento do teor de V de 3V(1238HV); M4(1336HV); 10V(1327HV) e 15V(1539HV), nesta ordem. Já nas nitretadas durante 3 horas os aços 10V e 15V tiveram similares durezas superficiais, isto 1378HV. O aço 3V apresentou menor dureza (1369HV) do que os aços 10V e 15V mas maior que o aço M4 (1315HV). Com respeito aos nitretados em 5 horas, o aço 15V obteve a mais alta dureza, 1310HV, seguido pelo aço M4 (1251HV). As menores durezas foram obtidas pelos aços 3V e 10V (1168HV e 1169HV). Quando comparado entre os 3 tempos de nitretação, nota-se que tempos longos de nitretação (5 horas) tiveram uma diminuição na dureza superficial do que os outros que foram nitretados por uma curta duração (1 hora).

- Perfis de microdurezas

Os perfis de microdurezas obtidos para as amostras dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4, nitretadas durante 1, 3 e 5 horas, encontram-se na figura

72. Observam-se valores altos de dureza na camada nitretada e uma gradual diminuição até a matriz. As durezas nas camadas de compostos, são significativamente mais elevadas do que as durezas das zonas de difusão, devido a formação da camada de compostos. Nota-se também que esses perfis são sensíveis ao tempo de nitretação. Além disso, devido aos altos teores dos elementos formadores de nitretos (Cr, V e Mo), contidos nos aços sinterizados, eles exibiram uma interface muito mais marcada entre a camada/matriz do que as ligas 4340M, que possuem baixos teores de Cr e Mo.

No caso das amostras nitretadas em 1 hora, é visto que no aço com alto teor de V (15%), a profundidade de dureza e a penetração de nitrogênio foram muito maiores que nos outros aços, indicando que houve uma menor penetração de nitrogênio na superfície dos aços com menor teor de V e saturação do perfil com o aumento do teor de V, demonstrando assim que a absorção de átomos de nitrogênio na superfície é aumentado com o incremento do teor do elemento ligante, neste caso o V.

Na figura 72 pode também ser observada que a profundidade da zona de difusão cresce com o incremento do tempo de nitretação, chegando a superar a profundidade de 120 μ m. Este crescimento está conforme com o caráter de difusão do processo de nitretação iônica. Além disso, nota-se que para um mesmo tempo de nitretação é mais espessa a camada nitretada nos aços contendo maior teor de V, devido a grande afinidade desse elemento com o nitrogênio. As amostras nitretadas em 1 hora mostram que, quanto maior o teor de vanádio na liga maior será sua dureza e espessura na camada nitretada. Porém, nas tratadas em 3 horas, os aços CPM-3V e 15V tiveram o mesmo comportamento quanto a dureza. Já o aço CPM-10V acompanhou o comportamento do aço 3V e 15V até uma profundidade de aproximadamente 20 μ m depois ela sofreu uma queda. Com

respeito ao aço CPM-M4, ela teve uma queda em dureza na sua camada nitretada quando comparada com os aços 3V, 10V e 15V, mas sua espessura foi maior.

Figura 72- Perfis de microdureza dos aços sinterizados, nitretados em diferentes tempos.

Nas amostras nitretadas em 5 horas, observa-se que o teor de V e W influenciaram no perfil de dureza. O aço com maior teor de vanádio (14,41%) apresentou maiores valores de dureza na sua camada do que os de baixo teor desse elemento. O aço M4, apesar de possuir baixo teor de V(3,88%) obteve valores de dureza superior ao do aço 10V (9,54%), este aumento em dureza pode estar associado a formação de carbonetos de W. Portanto, é normal esperar uma reação de dissolução de carbeto anterior a nucleação e crescimento dos nitretos. De fato tem sido experimentalmente verificado por microscópio iônico que os nitretos tem-se formado nas proximidades de grupos de carbonetos não

dissolvidos, substituindo partículas de carbonetos que foram observados após o revenido^[12]. Phillips e Seybolt^[102] também observaram que carbonetos grosseiros, formados durante o revenido, parcialmente dissolveram-se durante a nitretação iônica para permitir a nucleação e crescimento dos nitretos.

V.2.2.3.- Análises das camadas nitretadas

O processo de nitretação iônica produziu camadas endurecidas nas amostras dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4. As microestruturas em microscópio ótico, dessas camadas depois da nitretação iônica a 550°C em tempos de 1, 3 e 5 horas, são mostradas nas figuras 73 a 76, onde fica evidenciada a zona de difusão (zona escura) e a camada de compostos formada na superfície dos aços 3V, 10V e M4 (figuras 73, 74 e 76). Nas micrografias do aço 15V não é visível a camada de compostos, embora os altos valores de durezas superficiais obtidos indiquem a presença de uma camada muito fina.

Nas amostras 3V, 10V e M4 tratadas em 1 hora, camadas de compostos finas são produzidas, e as tratadas em 5 horas o maior tempo para a difusão de nitrogênio resultou em camadas de compostos mais espessas, como esperado. A zona de difusão, quando revelada pelo ataque químico distingue-se da matriz, apresentando uma cor mais escura, devido à formação de nitretos e ao nitrogênio em solução sólida, dispersos na camada toda^[6]. Observa-se camadas uniformes e com espessuras crescentes em todas as amostras, tais crescimentos são controlados por difusão de nitrogênio na matriz metálica, que é função não somente do tempo de tratamento, mas também do teor de elementos de liga. Nas micrografias também pode-se observar a distribuição uniforme dos carbonetos, tanto na camada nitretada como na matriz e, que o incremento do tempo de nitretação não influenciou no formato e tamanho desses carbonetos.

Amostra: CPM-3V/550°C/1h

Amostra: CPM-3V/550°C/3h

Amostra: CPM-3V/550°C/5h

Figura 73- Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM-3V. Destaque da camada de compostos e zona de difusão. Ataque: Nital 3%. Nota-se um aumento marcante na espessura da zona de difusão c/o tempo de tratamento.

Figura 74- Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM-10V. Destaque da camada de compostos e zona de difusão. Ataque: Nital 3%. Nota-se um aumento marcante na espessura da zona de difusão c/o tempo de tratamento

Figura 75- Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM 15V. Destaque um aumento marcante na espessura da zona de difusão e distribuição uniforme dos carbeto. Ataque: Nital 3%.

Figura 76- Microestrutura da camada nitretada do aço sinterizado CPM M4. Destaque da camada de compostos, zona de difusão e distribuição uniforme dos carbeto. Ataque: Nital 3%.

A profundidade da camada nitretada, bem como a profundidade da zona de difusão, podem ser obtidos através dos perfis de microdurezas. Esta profundidade corresponde à variação de dureza do fim da camada de compostos, até o início do metal base. A profundidade de nitretação, ou camada nitretada é a profundidade até onde o material apresenta uma dureza mínima pré-determinada de 50HV maior que a do metal base^[80].

A profundidade da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo, para os 4 aços sinterizados, está representada na figura 77. Os resultados obtidos mostram que o crescimento da camada nos aços CPM-3V, 10V e 15V (fig. 73 a 75) é governado pelas leis da difusão, enquanto que, para o aço CPM-M4 (fig. 76) não é. Nota-se também que a difusão ocorreu, de modo mais efetivo, para o aço CPM-15V. Stagno e co-autores^[103] obtiveram a mesma linearização para aço ligado sinterizado. Resultados semelhantes foram obtidos por Metin e Inal^[54] trabalhando em ferro puro convencional.

Figura 77– Profundidade da camada nitretada em função da raiz quadrada do tempo de íonitretação, para os aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4.

O teor de vanádio também teve uma grande influência nas espessuras das camadas nitretadas, figura 78. Os aços com maiores teores de vanádio,

desenvolveram camadas nitretadas mais profundas do que os aços com menores teores desse elemento, indicando que o alto teor de vanádio levou a aumentar o consumo de nitrogênio na camada e a taxa de difusão para a formação da camada nitretada, demonstrando assim que, o aço 15V teve melhor nitretabilidade do que os outros.

Figura 78– Profundidade da camada nitretada como uma função do teor de Vanádio para os aços sinterizados CPM-3V, 10V e 15V.

Na figura 79 pode-se observar a evolução da espessura da camada de compostos em função do tempo de nitretação nos aços sinterizados CPM-3V, 10V e M4, e que essa evolução é mais significativa no aço CPM-10V. A variação linear obtida está de acordo com resultados de outros autores quando se usou aços ligados com elementos fortes formadores de nitretos^[86, 104], como é o caso do V. Tal efeito é comprovado pelo aumento mais acentuado na espessura para o caso da liga com alto V (10%). O carbono em teor crescente pode também influenciar no aumento de espessura, de acordo com trabalhos realizados por Bell et al^[90].

Figura 79– Profundidade da camada de compostos em função do tempo de tratamento para os aços sinterizados CPM-3V, 10V e M4.

Tabela 18- Espessuras das camadas nitretadas totais e de compostos e durezas superficiais dos aços sinterizados nitretados em diferentes tempos.

Aço Sinterizado	Nitretação Iônica								
	Espessura da camada (μm)								
	550°C/1h			550°C/3h			550°C/5h		
	CN	CC	HV	CN	CC	HV	CN	CC	
CPM 3V	69	3,5-4,7	1238	97	3,8-5,6	1369	128	5,5-7,0	1168
CPM 10V	73	4,7-6,2	1317	102	5,9-8,5	1378	129	10,9-13,9	1169
CPM 15V	91	-	1539	110	-	1378	138	-	1310
CPM M4	82	5,0-6,6	1336	120	6,3-7,9	1315	118	6,6-8,7	1251

CN = camada nitretada.

CC = camada de compostos.

HV = dureza Vickers.

Na tabela 18, as medidas das espessuras totais das camadas nitretadas, camada de compostos e durezas superficiais são mostradas para os vários aços e condições de nitretação. Analisando esta tabela nota-se que altas durezas superficiais estão relacionadas a camadas nitretadas mais espessas. Todos os aços sinterizados em estudo mostraram aumento de profundidade de camada nitretada com o incremento do tempo de tratamento, e diminuição de dureza superficial com o aumento do tempo de nitretação de 3 para 5 horas. Segundo Edenhofer^[2] e Staines^[11] essa diminuição é devido ao engrossamento de precipitados de nitretos produzidos a altas temperaturas (550°C) e tempos longos

de nitretação. Com respeito à espessura da camada de compostos, ela aumentou com o incremento do tempo de tratamento.

A partir das análises de difração de raios X foi possível identificar as fases presentes nas camadas das amostras dos aços sinterizados tratadas em 1 e 5 horas, respectivamente. Nos difratogramas obtidos na figura 80, observa-se que a camada de compostos consiste de uma mistura de fases γ^I e ϵ , predominando a fase γ^I , bem como de Fe, VN e Cr_3C_2 . A presença do pico de ferro está associada ao efeito do material abaixo da camada de compostos, que por ser fina, pode ser parcialmente atravessada pelo raio X. Com o incremento do tempo de tratamento para 5 horas, ocorre um aumento da quantidade de picos da fase VN, comprovando a grande efetividade do V como formador de nitretos. Tal comportamento ocorreu também para todos os demais aços em estudo. O picos da fase γ^I e ϵ também incrementaram com o aumento do tempo de tratamento, e o pico do carboneto de cromo desaparece, pode ser possível que esse carboneto haja-se transformado em nitreto. As amostras tratadas em tempos de 1 e 5 horas apresentaram basicamente fases e comportamentos semelhantes. Em todos os difratogramas observou-se a diminuição em intensidade do pico Fe com o aumento do tempo de tratamento, o que demonstra o crescimento da camada de compostos.

Figura 80- Difractogramas de raios X, mostrando o efeito do teor de vanádio e o tempo de tratamento nos aços sinterizados íonitretados a 550°C.

Na figura 81 são apresentados os difratogramas das amostras do aço 15V, nitretadas em diferentes tempos, onde observa-se que a camada de compostos consiste de $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ e VN e que o tempo de tratamento não influenciou no tipo de camada de compostos, mas na quantidade de nitretos formados. Em 1 hora de nitretação já ocorre a formação de VN e o início de formação da fase γ' . Com o aumento do tempo para 3 horas aumentou a quantidade desses nitretos, e com tempo para 5 horas observa-se a diminuição dos picos Fe e aumento em intensidade de alguns picos de $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, demonstrando que a espessura da camada de compostos aumentou com o incremento do tempo de nitretação.

Figura 81- Difratogramas de raios X, mostrando o efeito do tempo de nitretação no aço sinterizado CPM-15V nitretado a 550°C.

Os resultados apresentados são, importantes para mostrar a tendência acertada da relação existente entre o teor de vanádio, tempo de nitretação e a quantidade de nitretos e fases formadas na camada de compostos. Apesar disto,

esta relação deve servir apenas como indicativo e não ser usada como regra, uma vez que a formação de diferentes fases de nitretos na camada de compostos é função também dos demais parâmetros do plasma, além da composição do plasma.

As microestruturas das camadas nitretadas e do substrato dos aços sinterizados observadas por MEV são mostradas nas figuras 82 a 89. Para esta análise foram utilizadas às mesmas amostras usadas em análises de raios X. Nestes aços foram realizadas análises gerais de cada elemento das camadas e dos substratos e varredura pontual por meio de EDS. A análise geral foi realizada na área demarcada por um retângulo (figuras 82A a 89A). Os resultados destas análises são mostrados nas tabelas 19 e 20.

Da observação por MEV das camadas nitretadas, verifica-se a tendência da camada de compostos projetar-se para o interior do material pelos contornos de grãos e também pelos espaços vazios nas superfícies (figuras 82B a 89B).

Figura 82– Amostra CPM-3V nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz,

Figura 83– Amostra CPM-3V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Na figura 84A, observam-se alguns poros distribuídos na camada de compostos e na zona de difusão. Os poros na zona próxima a superfície (seta a) são envolvidos pela camada de compostos constituída pelas fases $\gamma^I + \epsilon$, predominando a fase γ^I (fig. 80). A camada de compostos alcança esses poros pelos contornos de grãos, envolvendo-os sem mudar a sua forma. Esta formação de camada de compostos em volta dos poros é uma das causas do aumento da resistência ao desgaste e à corrosão de componentes nitretados^[82]. Verifica-se também o não preenchimento de poros nas superfícies tratadas, contrariamente, ao observado por Borges, onde os poros fecharam-se durante o processo de nitretação^[105].

É necessário fazer menção que, os microporos encontrados nesta amostra foram produzidos provavelmente na etapa de sinterização e não na de nitretação. Durante a nitretação iônica também podem-se formar microporos finos nos contornos de grão da camada de compostos, tanto na fase ϵ como na fase γ^I . Em geral, a formação de microporos na camada de compostos durante a nitretação é devida à recombinação de nitrogênio atômico^[93, 84]. A quantidade e tamanho dos microporos aumentarão com o incremento do tempo de tratamento e em particular em altas temperaturas ($>630^\circ\text{C}$). Portanto, pode ser considerado que os microporos são gerados mais ativamente em altas temperaturas de tratamento devido ao aumento de espécies ativas de nitrogênio, especialmente N_2^+ ^[85]. A quantidade de microporos pode ser reduzida diminuindo o fornecimento de espécies ativas de nitrogênio. Isso pode ser feito usando plasma pulsado^[84].

Figura 84– Amostra CPM-10V nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Figura 85- Amostra CPM-10V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Figura 86– Amostra CPM-15V nitretada durante 3 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Figura 87– Amostra CPM-15V nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Figura 88– Amostra CPM-M4 nitretada durante 1 hora. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Figura 89– Amostra CPM-M4 nitretada durante 5 horas. (A) camada nitretada e matriz, (B) camada de compostos e zona de difusão, (C) matriz.

Os resultados da microanálise geral da camada e da matriz são mostrados na tabela 19. Verifica-se que as camadas nitretadas foram similares em composição em todas as amostras examinadas (figuras 82A – 89A); em particular elas eram ricas em V, Cr e mais pobres em Fe do que a matriz. Examinando o elemento vanádio, nota-se que a porcentagem do mesmo é mais alta na camada do que na matriz, para todos os aços sinterizados, demonstrando a alta concentração deste elemento na camada devido à formação de VN, concordando com os resultados das análises de raios X, figura 80. Observa-se também que a porcentagem do teor de V varia do aço 3V a 15V em uma ordem de aumento. Isto significa que, a quantidade de VN e precipitados de VN foi maior no aço 15V. Devido a esta elevada concentração de VN, este aço alcançou a dureza superficial mais alta quando comparado com os outros.

Tabela 19- Resultados das análises gerais da camada nitretada e da matriz.

ANÁLISE/CPM	ELEMENTOS (%)							
	CKa	NKa	MnKa/ OKa	MoLa	VKa	CrKa	Wka	FeKa
Camada/3V/1h	2,34	0,03	-	0,80	3,24	15,15	-	78,43
Matriz/3V/1h	1,21	-	-	0,25	2,94	10,93	-	84,77
Camada/3V/5h	0,60	0,57	-0,33	1,21	9,66	23,49	-	64,15
Matriz/3V/5h	0,15	-	-	-	3,65	17,51	-	78,25
Camada/10V/1h	0,74	0,20	-0,27	0,61	27,24	16,69	-	55,24
Matriz/10V/1h	0,52	-	-0,21	0,16	20,72	15,17	-	63,37
Camada/10V/5h	0,70	0,08	5,32/-	4,66	6,94	7,71	-	74,58
Matriz/10V/5h	0,92	-	0,33/-	-	6,57	7,52	-	84,78
Camada/15V/3h	0,92	0,10	0,22	0,60	30,37	15,71	-	52,08
Matriz/15V/3h	0,65	-	0,07	0,33	23,58	15,29	-	60,23
Camada/15V/5h	0,75	0,05	0,28	-	24,95	16,19	-	58,00
Matriz/15V/5h	0,54	-	0,22	-	27,87	14,52	-	57,10
Camada/M4/1h	1,12	0,14	-	1,24	2,79	6,43	1,60	86,68
Matriz/M4/1h	1,23	-	-	1,55	3,24	5,92	1,46	86,67
Camada/M4/5h	0,76	0,13	0,15	7,72	8,77	11,27	4,44	66,77
Matriz/M4/5h	0,19	-	-	2,75	5,51	10,14	3,43	78,06

O Cr apresenta alta concentração na camada em todos os aços. Na camada da amostra M4 além do V e Cr também está presente o W, como este elemento tende a formar carbonetos, então carbonetos de W provavelmente estão presentes nessa camada.

Os resultados das análises pontuais na camada e na matriz para os quatro aços sinterizados são mostrados na tabela 20. As análises em diferentes pontos mostraram uma taxa de concentração variável de Fe, Cr, V e Mo devido à distribuição de fase heterogênea dentro da camada. Sugere-se a presença de nitretos de Fe, V, Cr ou uma proporção variável mista nos diferentes pontos. A camada de compostos dos aços 3V nitretado em 1(ponto 1 e 2) e 5 horas (ponto 5); 10V nitretado em 1(ponto 2) e 5 horas (ponto 1); 15V nitretado em 3 (ponto 2) e 5 horas (ponto 4); M4 nitretado em 1 (pontos 1) e 5 horas (ponto 3) contém principalmente Fe, V, Cr, o que significa que esta camada está constituída de nitretos com esses elementos. O Cr não foi detectado por XRD, mas por sua alta concentração é possível que esteja presente na forma de nitretos ou carbonetos. Por outro lado, o aumento da concentração de V e a diminuição de Fe com incremento do tempo de tratamento comprova o crescimento da camada de compostos, corroborando com os resultados das análises metalográficas (fig. 73 a 76) e raios X (fig. 80).

A análise pontual da camada, na amostra CPM-3V nitretada durante 1 e 5 horas (fig. 82B e 83B), indicou que o nitrogênio se encontra espalhado na camada toda. Há a formação de nitretos de V e Fe, e estes nitretos estão confinados na camada de compostos (ponto 1, 2/1h e 5/5h), e de carbonetos de vanádio (ponto 4/1h e ponto 2/5h, cor cinza escuro) e cromo (ponto 2 na matriz/1h cor cinza claro e ponto 4 na camada/5h cor cinza escuro).

Nas análises pontuais do aço 10V além do Fe verificou-se a presença de carbonetos de Cr (cor cinza) e V (cor escura), tanto na camada como na matriz. Já

no aço 15V tem-se a presença de carbonetos de V (cor escura) e uma mistura de V, Cr, Mo (cor cinza um pouco escura). No aço M4 detectou-se uma mistura de carbonetos de W e Mo (cor branca) e carbeto de V (cor cinza escura). Pela alta concentração de Mn no ponto 1 na matriz (pequenos círculos de cor preta), verifica-se a formação de sulfeto de manganês. É importante salientar que, os carbonetos de vanádio estão sempre acompanhados pelo Mo.

Na amostra do aço CPM-15V também foi realizada a análise de varredura em linha do ferro e vanádio (fig. 90), não sendo possível analisar o nitrogênio. Por meio desta figura pode-se observar que os picos da varredura do ferro não acompanham os da varredura do vanádio, sendo isto decorrente da presença, na camada de compostos de nitretos e carbonetos de V e no substrato de carbonetos de vanádio.

Figura 90– Varredura em linha por EDX da camada nitretada pertencente à amostra CPM-15V/550°C/3h. Aumento: 600x.

Tabela 20– Resultado da varredura pontual na camada nitretada e na matriz dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4.

AMOSTRA	ANÁLISE PONTUAL	ELEMENTOS (%)							
		CKa	NKa	MnKa	MoLa	VKa	CrKa	WKa	FeKa
3V/550°C/1h	Camada / 1	0,69	0,29	-	0,06	1,04	11,68	-	86,24
"	Camada / 2	1,97	0,10	-	-	1,44	11,41	-	85,16
"	Camada / 3	1,00	0,16	-	0,18	0,79	11,55	-	86,31
"	Camada / 4	0,91	0,28	-	4,58	62,52	16,11	-	15,59
"	Camada / 5	1,04	0,23	-	0,69	2,03	14,18	-	81,83
3V/550°C/1h	Matriz / 1	0,87	-	-	0,71	2,12	11,01	-	85,32
"	Matriz / 2	1,51	-	-	1,82	14,85	39,37	-	42,60
"	Matriz / 3	1,29	-	-	3,72	56,04	15,03	-	24,08
3V/550°C/5h	Camada / 1	0,45	0,50	-	-	2,82	18,42	-	77,97
"	Camada / 2	0,82	-	-	1,94	44,09	20,27	-	32,49
"	Camada / 3	0,31	0,64	-	0,16	3,67	21,61	-	73,31
"	Camada / 4	0,83	0,50	-	-	5,18	22,91	-	70,50
"	Camada / 5	0,42	0,33	-	-	10,57	18,42	-	70,20
3V/550°C/5h	Matriz / 1	0,88	-	-	4,23	56,62	21,39	-	16,71
"	Matriz / 2	0,12	0,05	-	-	1,71	18,00	-	80,86
10V/550°C/1h	Camada / 1	0,67	0,31	-	-	9,77	13,47	-	76,10
"	Camada / 2	0,41	0,25	-	-	3,91	11,13	-	85,32
"	Camada / 3	0,19	0,51	-	0,52	16,63	35,95	-	45,95
"	Camada / 4	0,69	-	-	2,80	57,59	18,49	-	19,97
10V/550°C/5h	Camada / 1	0,71	0,35	-	-	2,33	6,41	-	90,15
"	Camada / 2	0,95	0,15	-	-	6,34	7,12	-	85,62
"	Camada / 3	1,00	-	-	-	4,15	7,68	-	86,82
"	Camada / 4	1,52	-	-	2,98	75,81	14,71	-	4,88
"	Camada / 5	1,74	-	-	2,93	73,50	14,41	-	7,32
10V/550°C/5h	Matriz / 1	1,10	-	-	-	3,52	7,24	-	87,91
"	Matriz / 2	2,25	-	-	0,51	18,69	33,45	-	45,27
"	Matriz / 3	1,71	-	-	2,88	75,53	14,90	-	5,10
15V/550°C/3h	Camada / 1	2,05	-	-	3,25	63,20	18,74	-	12,23
"	Camada / 2	1,11	0,20	-	-	3,85	13,70	-	81,85
"	Camada / 3	3,13	-	-	1,12	27,62	14,75	-	53,00
"	Camada / 4	1,37	-	-	0,26	12,10	14,38	-	71,68
15V/550°C/5h	Camada / 1	1,09	0,21	-	-	28,59	18,01	-	52,17
"	Camada / 2	1,24	-	-	2,11	66,59	17,62	-	12,06
"	Camada / 3	0,87	0,12	-	-	5,98	13,94	-	79,89
"	Camada / 4	1,03	0,37	-	-	13,12	14,25	-	72,08
M4/550°C/1h	Camada / 1	0,98	0,18	-	1,08	1,16	6,09	1,00	89,51
"	Camada / 2	1,45	0,15	-	1,87	3,12	6,31	1,24	85,85
"	Camada / 3	2,32	0,03	-	0,61	1,37	6,13	0,87	88,66
"	Camada / 4	2,81	0,04	-	20,35	4,66	6,72	22,17	43,26
"	Camada / 5	1,84	-	-	10,84	52,95	11,18	8,50	14,81
M4/550°C/1h	Matriz / 1	0,79	-	-	0,84	1,48	6,29	0,53	90,08
"	Matriz / 2	1,09	-	-	0,34	1,52	6,27	0,89	89,91
M4/550°C/5h	Camada / 1	0,43	0,34	-	24,67	3,44	8,51	29,06	33,54
"	Camada / 2	0,64	-	-	12,60	40,49	14,29	11,12	20,40
"	Camada / 3	0,33	0,46	-	1,42	2,08	10,13	1,69	83,97
"	Camada / 4	0,74	0,10	-	2,02	2,28	11,35	2,34	81,14
M4/550°C/5h	Matriz / 1	0,34	-	7,77	10,92	1,67	9,45	1,64	68,25

V.2.2.4.- Análise do Desgaste Abrasivo

Os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo nos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4 nitretados ionicamente e não nitretados, são mostrados na figura 91.

Figura 91- Perda de massa em função do número de giros para todos os aços sinterizados e nitretados em diferentes tempos.

As curvas mostram que, as perdas de massa de todas as amostras nitretadas ionicamente são menores que as das amostras só temperadas e revenidas, demonstrando a grande efetividade dos tratamentos realizados sobre a resistência ao desgaste. Esta melhora é devido, à formação dos carbonetos já existentes, aos nitretos principalmente de vanádio e a fase $\gamma^I\text{-Fe}_4\text{N}$ na camada de compostos

formados na nitretação iônica. Os nitretos possuem elevada dureza e são resistência ao desgaste. Similares resultados foram reportados por Fox-Rabinovich^[106], onde a superfície da ferramenta de corte (aço rápido M2) endurecida por nitretação iônica resultou na redução de valor de desgaste decorrente de uma diminuição em intensidade de adesão. As curvas das amostras CPM-M4 mostram que, apresentaram mais perda de massa que as amostras do aço 15V e 10V mas menores do que o aço 3V. Verifica-se também que ocorreu uma diminuição da perda de massa da amostra sem nitretar, com o aumento dos teores de V de 3 a 15%, devido ao aumento da quantidade de carbonetos.

A figura 92 mostra os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo dos quatro tipos de aços sinterizados nitretados a 550°C com diferentes tempos.

Analisando o efeito do teor de vanádio nota-se que, as amostras nitretadas com 15%V, apresentaram melhor resistência ao desgaste abrasivo, quando comparadas às amostras com menores teores desse elemento, para todos os tempos de tratamento. Esta melhora é devida a alta dureza, à formação de VN e Fe_4N (γ') na camada de compostos. Há indicação de que carbonetos na superfície da amostra tem efeito benéfico (ou pelo menos não é prejudicial) no mecanismo de desgaste abrasivo, embora em alguns casos carbonetos possam ser prejudiciais, devido a sua fragilidade^[72]. Os aços em estudo, apresentam carbonetos de tamanhos reduzidos e distribuídos uniformemente, decorrendo daí a baixa fragilidade. A resistência ao desgaste é mais alta quando se tem carbonetos de tamanho pequeno devido a forte ligação que existe entre os carbonetos e a matriz. Além disso os carbonetos com dimensões maiores não podem prevenir o avanço das trincas que podem ser formados durante o deslizamento seco. Os carbonetos finos dispersados na matriz previnem as trincas e diminuem a perda de massa^[107].

Figura 92- Resultados dos ensaios de desgaste abrasivo dos quatro tipos de aços sinterizados nitretados a 550°C por 1, 3 e 5 horas.

As relações entre perda de massa total, microdureza superficial e teor de vanádio para os aços sinterizados nitretados em tempos de 1, 3 e 5 horas são representadas na figura 93. Baseado nestes resultados, uma relação compatível entre a perda de massa, dureza superficial e o teor de vanádio nas amostras nitretadas em 1 hora foram estabelecidos. A perda de massa diminuiu com o aumento do teor de vanádio e dureza. Em cada tempo de nitretação (1, 3 e 5h), uma ótima relação entre perda de massa, dureza e teor de vanádio foi obtida para o aço 15V. Além, da dureza e do teor de vanádio a formação de uma camada de compostos monofásica (γ^I) também influenciou nessa relação. Indicando que uma camada de compostos monofásica tem que ser escolhida devido ao efeito negativo das tensões produzidas na interface das duas fases, γ^I e $\epsilon^{[90]}$.

Em relação ao tempo de tratamento, o aço 3V nitretado em 5 horas, apesar de possuir menor dureza superficial (1168HV) do que a de 1 hora (1238HV), a melhora em desgaste foi devido à formação de mais nitretos Fe_4N e VN em sua camada de compostos. A maior perda de massa possivelmente seja devido ao arrancamento dos carbonetos durante o desgaste. A melhora dos aços 10V, 15V e

M4 também é devido à formação de nitretos Fe_4N e VN em sua camada de compostos, exibindo uma excelente resistência ao desgaste, em particular, as amostras do aço CPM-15V, quando comparadas com as amostras não nitretadas.

Figura 93- A variação da perda de massa total em função da microdureza e o teor de vanádio nas amostras dos aços sinterizados CPM-3V, M4, 10V e 15V nitretados ionicamente a 550°C por 1, 3 e 5 horas.

Os difratogramas da figura 94 mostram a composição das camadas das amostras dos aços sinterizados que apresentaram melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo. Observa-se que a camada de compostos, tanto na amostra 3V, 10V e M4 estão constituídas de nitretos $\gamma^I(\text{Fe}_4\text{N})$ e $\epsilon(\text{Fe}_{2,3}\text{N})$, predominando o nitreto γ^I , e na amostra 15V principalmente de fase γ^I , indicando que os nitretos Fe_4N e VN são responsáveis pelo aumento na resistência ao desgaste abrasivo. .

Figura 94- Difratomogramas de raios X das amostras de aço sinterizado, que apresentaram o melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo.

Para a verificação da perda de massa do aço CPM-3V e 15V, analisaram-se por difratometria de raios X suas superfícies desgastadas e comparou-se com as não desgastadas, figura 95. Pelo comportamento e a intensidade dos picos das amostras, antes e depois do desgaste, comprovou-se que a amostra do aço 3V (fig. 95A) apresentou maior perda de massa do que o aço 15V. A maior perda de massa apresentada pela amostra do aço 3V pode ser explicada pelo aumento do pico de Fe, pela diminuição em intensidade dos picos γ^I e pelo desaparecimento do pico Cr_3C_2 , indicando que durante o desgaste carbonetos do tipo Cr_3C_2 foram arrancados da superfície e possivelmente estes carbonetos formaram parte do

abrasivo, influenciando no desgaste. Já nos difratogramas das amostras do aço 15V (fig. 95B) nota-se que as intensidades dos picos Fe, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ e VN são quase as mesmas, demonstrando que a perda de massa nesta amostra foi mínima, o que corrobora com os resultados mostrados na tabela 21. É importante lembrar que, a fase $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ formada na camada de compostos possui boa tenacidade e por esta razão foi retida durante o ensaio de desgaste, resultando em menor perda de massa^[90].

Figura 95- Difratogramas de raios X das amostras de aço sinterizado nitretadas antes e depois do desgaste abrasivo. (A) amostra: CPM-3V/550°C/1h, (B) amostra: CPM-15V/550°C/5h.

As superfícies desgastadas dos aços sinterizados e nitretados em 1 e 5 horas de tratamento, são apresentadas nas figuras 96 a 99. A amostra do aço CPM-3V nitretado em 1 hora, apesar de, possuir a menor espessura da camada ($69\mu\text{m}$) e alta dureza (1238HV) em comparação com a nitretada em 5 horas, cuja espessura é de ($128\mu\text{m}$) e dureza de 1168HV, foi a que apresentou maior perda de massa, tabela 18 e 21. A superfície desgastada desta amostra (fig. 96A) é relativamente plana apresentando riscos pouco profundos e com certo número de buracos (seta b) com diferentes profundidades. Estes buracos foram originados provavelmente pelo arrancamento de carbonetos (Cr_3C_2) durante o desgaste, tal como foi comprovada pelas análises de raios-X, figura 95A. Este resultado mostra que a forma, o tamanho e distribuição do carboneto, especialmente em camadas pouco profundas, influenciam durante o desgaste^[108]. Com o aumento do tempo de tratamento para 5 horas (fig. 96B) a superfície desgastada mostra riscos superficiais (seta a) que estão acompanhados por um risco profundo (seta c) produzido provavelmente por uma partícula de carboneto solto. A presença somente de riscos superficiais é devido à elevada resistência ao desgaste da camada de compostos constituída de nitretos VN e predominantemente de $\gamma^1(\text{Fe}_4\text{N})$, figura 80. Evidenciando que esta fase não é frágil e é resistente ao desgaste abrasivo.

Na superfície desgastada da amostra CPM-10V nitretada em 1 e 5 horas (fig. 97), observa-se que as superfícies destas amostras são similares entre si e mostram um aspecto bastante parecido com a amostra CPM-15V tratada em 1 hora, figura 97A. As amostras CPM-15V por sua vez, mostraram-se frente ao ensaio de desgaste abrasivo bastante resistentes. Na nitretada em 1 hora (fig.98A) a superfície desgastada não mostra riscos superficiais e só um aumento do brilho superficial (bem polida), na qual pode-se observar a boa distribuição de carbonetos (seta b), e um risco profundo produzido (seta a) por uma partícula de carboneto

solto. Já, na nitretada em 5 horas, não há praticamente diferença entre a superfície desgastada (fig. 98B) e a superfície nitretada mantida intacta (fig. 71) na inspeção visual. Ambas amostras mostram a formação granulosa sob a superfície (seta a) e a distribuição de carbonetos (seta c), só que na desgastada observa-se áreas brilhantes (seta b). A alta dureza superficial apresentada neste aço atua como opositor a penetração e/ou corte em contacto com partículas duras durante o desgaste. Por último, tem-se a morfologia desgastada da amostra CPM-M4 (fig. 99A) nitretada em 1 hora, na qual observa-se um risco pouco profundo (seta a), a distribuição de carbonetos (seta c), e os buracos (seta b) originados pela expulsão dos carbonetos. Apesar da quantidade de carbonetos arrancados da superfície, esta amostra teve um bom comportamento durante o desgaste, devido à alta dureza, formação e distribuição de nitretos e carbonetos. Com o aumento de tempo de tratamento para 5 horas (fig. 99B) a superfície desgastada mostra, à inspeção visual, leve diminuição do brilho superficial (seta b). Esta amostra também mostrou um bom comportamento durante o desgaste abrasivo.

As análises realizadas nas figuras 96-99 indicam que, além da dureza e o teor de vanádio, o tipo e a espessura da camada de compostos influenciam muito no comportamento de desgaste dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4. O aço CPM-15V com alto teor de vanádio (14,41%p), dureza elevada, com uma camada de compostos constituída somente de fase $\gamma^I(\text{Fe}_4\text{N})$ e VN e de menor espessura, foi a que exibiu uma perda de massa mínima do que aquelas com menor durezas, menor porcentagem de V, camada de compostos constituídas de fases $\gamma^I + \epsilon$ e VN, e com espessura maior, aços CPM-3V, 10V e M4. Assim deste estudo, é possível obter uma combinação desejada de dureza, tipo e espessura da camada de compostos que conduzam a uma resistência à abrasão ótima dos aços sinterizados em estudo, controlando o teor de elementos de liga e o tempo de nitretação iônica.

Figura 96- Superfície desgastada do aço CPM-3V nitretado. (A) 1h., (B) 5hs.

Figura 97- Superfície desgastada do aço CPM-10V nitretado. (A) 1h., (B) 5hs.

Figura 98- Superfície desgastada do aço CPM-15V nitretado. (A) 1h, (B) 5hs.

Figura 99- Superfície desgastada do aço CPM-M4 nitretado. (A) 1h., (B) 5hs.

As perdas de massa total e durezas superficiais, das amostras dos aços sinterizados nitretados ionicamente e às não nitretadas são dadas na tabela 21. Nelas observa-se que as nitretadas apresentaram menor perda de massa do que as não nitretadas. A dureza superficial e a composição da camada de compostos apresentam um papel dominante controlando as características de desgaste abrasivo dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4. A diminuição na perda de massa total do aço CPM-15V está relacionada com a alta dureza superficial e a camada de compostos constituída de só fase gama linha (γ^I - Fe₄N) e VN.

Tabela 21– Resultados de durezas superficiais e perda de massa.

Aço Sinterizado	Temperado e Revenido		Nitretação Iônica					
			1h.		3h.		5h.	
	PM (%)	Dureza (HV)	PM (%)	Dureza (HV)	PM (%)	Dureza (HV)	PM (%)	Dureza (HV)
CPM-3V	0,090	716	0,030	1238	0,027	1369	0,013	1168
CPM-10V	0,071	716	0,019	1317	0,019	1378	0,026	1169
CPM-15V	0,057	739	0,0081	1539	0,014	1378	0,0087	1310
CPM-M4	0,082	739	0,027	1336	0,030	1315	0,013	1251

PM = perda de massa.

Dos resultados obtidos nos ensaios de desgaste abrasivo conclui-se que, o processo de nitretação iônica e a adição de Vanádio são muito efetivos para aumentar a dureza e melhorar a resistência ao desgaste abrasivo dos aços sinterizados do tipo CPM-3V, 10V, 15V e M4, quando comparados com os mesmos só temperados e revenidos. Além disso, a formação de uma camada de compostos monofásica (γ^I) e VN com menor espessura, produz ótimas propriedades para desgaste tipo pino-sobre-disco. Esta característica também é boa para melhorar a resistência à corrosão^[2].

VI- CONSIDERAÇÕES FINAIS

- LIGAS 4340M

A nitretação por plasma alterou a topografia da superfície provocando o aparecimento de irregularidades (formação granulosa), pois se partiu de amostras previamente polidas. Com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento, estas irregularidades são mais acentuadas.

O mecanismo de nitretação iônica envolveu a formação da fase Fe_2N na superfície, na etapa inicial do processo. As reações de nitretação continuaram com a posterior decomposição de Fe_2N para γ' (Fe_4N) ou ϵ (Fe_{2-3}N), dependendo na temperatura e tempo de tratamento.

Em temperatura de 550°C , embora se tenha observado pequenas perda de durezas dos substratos (núcleo), como um resultado de revenimento, a nitretação iônica aumentou a dureza superficial.

Os exames de microdurezas superficiais e metalográficos mostraram que a dureza da camada aumenta com o aumento do teor de silício ao mesmo tempo em que a profundidade da camada nitretada diminui, para um tempo e temperatura de tratamento dado. A espessura da camada de compostos aumentou significativamente com o incremento de temperatura e tempo de tratamento, isto é, 500 a 550°C , respectivamente. Mas diminui com o aumento do teor de silício.

Verificou-se a penetração da camada de compostos e subcamada nos contornos das ripas de martensita.

Os ensaios de desgaste abrasivo utilizados neste trabalho indicam que o processo de nitretação iônica melhora a resistência ao desgaste das 4 ligas estudadas. Camadas de compostos mais espessas e com maiores teores da fase ϵ em mistura com as demais fases, apresentadas pela liga L1 tiveram maior perda de massa do que a Liga L4, com camada de compostos menos espessa, devido provavelmente ao aumento da fragilidade decorrente dessa mistura.

- AÇOS SINTERIZADOS

As durezas superficiais das ligas sinterizadas usadas neste trabalho tiveram um aumento significativo, em comparação com as durezas antes de serem nitretadas. O perfil de microdureza mostrou valores elevados de dureza na camada nitretada e uma diminuição acentuada de valores na matriz.

O processo de nitretação iônica produziu nos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4, camadas superficiais modificadas, consistindo de uma camada de compostos externa, na qual nitretos de ferro e elementos de liga (γ^I -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e VN) estão presentes, e uma zona de difusão interna, onde precipitados de nitretos ricos em nitrogênio são dispersos na matriz.

Pelos resultados de raios X e microanálise, demonstrou-se que o vanádio tem grande afinidade pelo nitrogênio, resultando na formação de VN.

O processo de nitretação iônica diminuiu os valores de perda de massa para todas as amostras dos aços sinterizados, devido principalmente a formação de VN. As amostras de aço sinterizado com 15% de vanádio apresentaram os melhores comportamentos de resistência ao desgaste abrasivo, em comparação às amostras dos aços 3V, 10V e M4, devido a formação de VN e a fase monofásica (γ^I -Fe₄N). Às amostras dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4 somente temperados e revenidos por sua vez foram as que produziram os maiores valores de perda de massa.

O estudo indica que é possível obter combinações desejáveis de dureza, tipo e espessura da camada de compostos conduzindo a um comportamento de desgaste abrasivo ótimo, controlando o teor de elemento de liga e o tempo de nitretação iônica. Em amostras nitretadas ionicamente por 1 hora, uma relação compatível entre a perda de massa, microdureza e teor de vanádio foram detectados, para todos os aços. O aço CPM-15V nitretado em 1 hora pode ser adotado como o mais indicado, pelas propriedades obtidas.

A nitretação iônica produziu camadas altamente resistentes ao desgaste abrasivo. Tal desempenho pode ser verificado pela comparação realizada com as amostras apenas temperadas e revenidas.

VII- CONCLUSÕES

O processo de nitretação iônica foi efetivo para o melhoramento das propriedades superficiais de dureza e resistência ao desgaste abrasivo das ligas 4340M e dos aços sinterizados CPM-3V, 10V, 15V e M4.

O aumento do teor de Si produziu aumento na resistência ao revenido para as ligas 4340M estudadas.

O incremento do teor Si produziu camadas de compostos menos espessas e de alta dureza, que apresentaram as melhores resistências ao desgaste abrasivo.

O vanádio influenciou na espessura da camada nitretada. Em ligas com altos teores deste elemento observou-se maiores profundidade de camadas que por seu lado apresentaram as melhores resistências ao desgaste

O aumento do tempo de nitretação iônica não influenciou no formato e tamanho dos carbonetos presentes nos aços em estudo.

VIII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificação quantitativa dos nitretos presentes na camada nitretada dos aços 4340M e sinterizados.
- Estudar o efeito do teor de carbono na formação da fase ϵ ($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) na camada de compostos, dos aços em estudo.

- AÇOS 4340M

- Estudar o mecanismo da formação da subcamada e sua influência nas propriedades da camada nitretada na liga 4340M.
- Estudo do mecanismo do silício na diminuição da espessura na camada de compostos da liga 4340M.

- AÇOS SINTERIZADOS

- Identificação quantitativa dos carbonetos presentes na camada nitretada e seus efeitos nela.
- Estudo do mecanismo de transformação dos carbonetos em nitretos após a nitretação iônica.
- Avaliar o desempenho das superfícies nitretadas quanto a outros tipos de desgaste.

IX- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] EYRE, T. S. Wear characteristics of metals. In: *Source Book on Wear Control Technology*, Metals Park, Ohio, American Society for Metals, p. 1-10, 1978.
- [2] EDENHOFER, B.. Physical and metallurgical aspects of ionnitriding – part 2. *Heat Treatment of Metals*, p. 23-28, 1974.
- [3] ASM HANDBOOK. Surface treatments and coatings for friction and wear control. *Friction Lubrification and Wear Technology*, ASM International, v. 18, p. 827-872, 1992.
- [4] HOMBECK, F.; BELL, T.. Environmentally harmless plasma thermochemical processes. *Surface Engineering*, v. 7, n. 1, p. 45-51, 1991.
- [5] EDENHOFER, B.. Physical and metallurgical aspects of ionitriding – part 1. *Heat Treatment of Metals*, p. 23-28, 1974.
- [6] O'BRIEN, J.; GOODMAN, D.. Plasma (ion) nitriding. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Heat Treating. Ohio (ASM) Handbook, 4), p. 420-424, 1991.
- [7] JONES, C. K.; MARTÍN, S. W.; HUDIS, M.. Ion Nitriding. In: THE METALS SOCIETY PROCEEDINGS CONFERENCE – HEAT TREATMENT, London, p. 71-77, 1973.
- [8] REMBGES, W.. Fundamentals, applications and economical considerations of plasma nitriding. In: ASM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING. Anais, Cleveland, Ohio, USA, Sept, 1986. p. 189-198, 1987.
- [9] WEB. Why ultraglow ion nitriding?. <http://www.ahtweb.com/WhyIon.html> , 05/25/99, 19:05pm, 1997.
- [10] SUN, Y.; BELL, T.. Computer prediction of threshold nitriding potential curves. *Heat Treatment of Metals*, v. 2, p. 43-49, 1997.
- [11] STAINES, A. M.. Trends in plasma-assisted surface engineering processes. *Heat Treatment of Metals*, v. 4, p. 85-92, 1990.
- [12] INAL, O. T.; OZBAYSAL, K.; METIN, E. S.; PEHLINVANTURK, N. Y.. A review of plasma surface modification process, parameters, and microstructural characterization. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. Anais, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 57-66, 1990.
- [13] JACK, K. H.. Nitriding. In: CONFERENCE ON HEAT TREATMENT '73, THE METALS SOCIETY. Anais, London, p. 39-50, 1973.
- [14] SPALVIS, T.. Advances and directions of ion nitriding/carburizing. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. Anais, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 1-4, 1990.
- [15] PICKERING, F. B.. Physical metallurgy and design of steels. *Applied Science Publishers LTD*, London, p. 275, 1978.
- [16] METAIS HANDBOOK.. Ultrahigh strength. 9th. ed. *Properties and Selection : Irons and Steels*. ASM. Metals Park, Ohio, v. 1, p. 424, 1990.
- [17] HONEYCOMBE, R. W. K. Aços – microestrutura e propriedades. LISBOA, 1985.
- [18] KRAUSS, GEORGE. Steels: heat treatment and processing principles. *ASM International*, 1990.

- [19] THOMAS, G. Retained austenite and tempered martensite embrittlement, *Met. Trans. A*, vol. 9A, p. 439-450, 1978.
- [20] WEB AVIBRAS Indústria Aeroespacial S/A.
http://www.defesanet.com.br/rv/su35_avibras.htm, 25/06/2001, 2001.
- [21] EDENHOFER, B. et al.. Low temperature ion-nitriding: nitriding at temperatures below 500°C for tools and precision machine parts. In: HEAT TREATMENT '73, THE METALS SOCIETY. Anais, London, v. 12-13, p. 7, 1973.
- [22] NOVART, SALES.. Aços Novart CPM de alta performance. *Comercial Importadora e Exportadora Ltda. São Paulo-Brasil*. Ficha Técnica, edição 08/1995.
- [23] CRUCIBLE MATERIALS CORPORATION. Crucible materials service centers. *Ficha Técnica*, Litho in USA, 1993.
- [24] HANSEN, M.. *Metallurgy and metallurgical engineering series*. MacGraw-Hill Book Company, p. 671, 1958.
- [25] BRUNNATO, Silvio Francisco. *Nitretação por plasma de ferro sinterizado*. Santa Catarina, 1993. 98p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [26] ALVES JR, C.. *Nitretação em plasma pulsado: equipamento preparação e caracterização das camadas nitretadas*. São Carlos: UFSCAR, 1995. 176p. Tese (Doutorado) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [27] JACK, K. H.. The iron-nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. *Acta Crystallographica*, v. 5, p. 404-411, 1952.
- [28] SPALVINS, T.. Tribological and microstructural characteristics of ion-nitred steel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGYCAL COATINGS. Anais, San Diego, USA, p. 157-163, 1983.
- [29] TALIVALDIS, SPALVINS. Advances and directions of ion nitriding/carburizing. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. Anais, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 1-4, 1990.
- [30] KURNEY, A. S. W. et al. Nitriding of steel – an overview. In: GUPTON, P. S., ed. *The Heat Treatment Source Book*. Metals park, ASM, p. 127-133, 1986.
- [31] EDENHOFER, B.. Production ionitriding. *Metal Progress*, v. 109, n. 3, p. 38-42, 1976.
- [32] KOVACS, WILLIAM L.. Commercial and economic trends in ion nitriding/carburizing. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. Anais, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 5-11, 1990.
- [33] WATERLOO, I. A.; MONROE, M. I.. Design considerations in ion nitriding. *Advanced Heat Treat Corp*, p. 2-15, October 1995.
- [34] DRESSLER, S.. Plasma treatments, cap. 5. In: *Surface Modification Technology: an engineer's guide*. New York. Marcel D. p. 317-419, 1989.
- [35] NASSER, E.. *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics*. John Wiley & Sons, INC, 1991.
- [36] MUÑOZ RIOFANO, R. M.. *Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência à abrasão de um aço maraging*. São Carlos, USP, 1997, 131p. Dissertação (Mestrado), Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- [37] SPALVINS, T. Plasma assisted surface coating/modification processes: an emerging technology. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING, Cleveland, Ohio, USA, September 1996. ASM, 1987, p. 189-198.
- [38] GRÜN, R.; GÜTHER, H.. Plasma nitriding in industry, problems, new solutions 37nd limits. *Materials Science and Engineering*, A140, p. 435-441, 1991.
- [39] PADILHA, F. A.. *Materiais de engenharia microestrutura e propriedades*, 1ed. São Paulo, Ed. Hermus, p. 103-120. 1997.
- [40] CHAPMAN, BRIAM. Glow discharge process-sputtering and plasma etching, cap. 4. Glow Discharge, John Wiley & Sons, p. 77-138, 1980.
- [41] ENGEL, VOM A. Ionized gases. 2ed. Oxford at the Clarendon Press, 1965.
- [42] CECCHI, J. L. Introduction to plasma concepts and discharge configurations. In: ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J. & WETWOOD, W. D. (Coord.). *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. New Jersey, p. 14-67, 1990
- [43] PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 17, p. 919-929, 1984.
- [44] PYE, D.. Pulsed plasma ion nitriding and control of the compound zone (or white layer). In: 2nd. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBURIZING AND NITRIDING WITH ATMOSPHERES, Cleveland, Ohio, December '95, p. 315-321, 1995.
- [45] REMBGES, W. & LÜHR, J. Plasma (ion) nitriding and plasma (ion) nitrocarburizing units, applications and experiences. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 147-156, 1990.
- [46] NITRION GmbH. Técnica de sob plasma.
<http://www.nitrion.de/br/tecnica.html>. 18/06/2001.
- [47] RICET, C.. Energy efficiency of plasma thermochemical processing. *Heat Treatment of Metals*, v. 2, p. 51-53, 1990.
- [48] LAKHTIN, Yu M.; KRYMSKII, Yu M.. Physical processes in ionic nitriding. *Protective Coating on Metals*, v 2, p. 179-181, 1970.
- [49] HUDIS, M.. Study of ion nitriding. *J. Appl. Phys.*, v. 44, n. 4, p. 1489-1496, 1973.
- [50] TIBBET, G. G.. Role of nitrogen atoms in ion-nitriding. *J. Appl. Phys.*, v. 45, n. 11, p. 5072-5073, Nov. 1974.
- [51] JOHNES, C. K; MARTIN, S. W.; STURGES, D. J. & HUDIS, M. Ion nitriding Proc. Of the Conf. Heat Treatment 73, Metals Society London, p. 71-75, 1975.
- [52] TAYLOR, J. A.; LANCHESTER, G. M.; IGNATIEN, A.; RABLAIS, J. W. *Chem, Phys.*, v. 68, p. 1776, 1978.
- [53] MATSUMOTO, O.; KUNUMA, M.; KANZAKI, Y. *J. Less-Commom Met.*, v.84, p. 157, 1982.
- [54] METIN, E. & INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. *Journal of Materials Science*, v. 22, p. 2783-88, 1987.
- [55] RICARD, A. Discharges in N₂ flowing gas for steel surface nitriding. *Rev. Phys. Appl.*, v. 24, p. 251, 1989.
- [56] ZLATANOVIC, M.; KUNOSIC, A.; TOMCIK, B. In: PROCEEDING OF THE CONFERENCE ON ION NITRIDING, Cleveland, OH, 1986, Metals park, OH: American Society for metals, 1990, p. 47.
- [57] MARCHAND, J. L.; ABLITZER, D.; MICHEL, H. e GANTOIS, M. Plasma nitriding: an analysis of physico-chemical mechanisms at the plasma/solid interface. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION

- NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. Metals Park, OH: ASM, 1990, p. 67-74.
- [58] BOUGDIRA, J., et al. Effects of hydrogen on ion nitriding in a pulsed plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 24, p. 1076-1080, 1991.
- [59] RUSNAK, K.; VICEK, J. Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N₂-H₂ abnormal glow discharges for steel surface nitriding. *J. Phys. D.*, v. 26, p. 585, 1993.
- [60] MICHALSKI, J. Ion nitriding of Armco iron in various glow discharge regions. *Surf. Coat Technol.*, v. 59, p. 321, 1993.
- [61] KULKOWSKA-PAWLAK, B.; ZYRNICKI, W. *Thin Solid Films*, v. 230, p. 115, 1993.
- [62] SZABO, A.; WILHELMI, H.. In: Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application, by Rie, Kyong-Tschong. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 45-54, 1990.
- [63] JACK, K. H.. The effect of substitutional alloying elements on the behaviour of interstitial solutes in iron. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 1, p. 195-202, April 1972.
- [64] JACK, D. H.; KACK, K. H.. Invited review: carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*, v. 11, p. 1-27, 1973.
- [65] SOBRINHO, Argemiro Soares da Silva. *Estudo por espectroscopia mössbauer e ótica da formação de camadas de nitretos de ferro em pós-descarga*. Santa catarina, 1994. 96p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciencias Físicas, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [66] JACK, K. H.. The occurrence and the crystal structure of α' – iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. In: *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 208, p. 216-224, 1951.
- [67] RUCET C. The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. *Heat Treatment of Metals*, v.3, p. 81-84, 1991.
- [68] ELTROPULS.. Plasma processing. *Surface Engineering*, n. 3, p. 79, 1997.
- [69] PYE, D.. Pulsed plasma ion nitriding and control of the compound zone (or white layer). In: 2nd. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBURIZING AND NITRIDING WITH ATMOSPHERES, Cleveland, Ohio, December '95, p. 315-321, 1995.
- [70] RUCET, C. Influence os pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. *Heat Treatmente of Metals*, p. 81-84, 1991.
- [71] PYE, D.. Ion nitriding of holes and cavities using a combination of variable pressure control and power pulsation techniques. In: INTERNATIONAL HEAT TREATING CONFERENCE EQUIPMENT AND PROCESSES. ASM *Anais*, Ohio, p. 353-359, 1994.
- [72] KIM, H. J.; KWEON, Y-G.. The improvement of three-body abrasive wear of plain carbon steel by thermochemical treatments. *Wear*, v. 174, p. 201-208, 1994.
- [73] RYE, KYONG-TSCHONG.. Currents status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 45-54, 1990.
- [74] GERDAU. Aço especial. 21/06/2001, hora: 17:08.
<http://www.acoespecial.com.br/aco/>
- [75] CASTELETTI, L. C; ALVES JR, C.; RODRIGUES, J. A.. Comparação de desempenho à abrasão de aços AISI 4340 e 300M nitretados ionicamente. In: 50° CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Pedro, São Paulo, *Anais*, p. 237-245, 1995.

- [76] DELLA COLETA, M. A.. *Comparação do desempenho à abrasão dos aços AISI 4340, 4140, 5140 e 300M nitretados por plasma em diferentes condições*. São Carlos, USP, 2000, 102p. Dissertação (Mestrado). Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [77] STAGNO, E; PINASCO, M. R.; PALOMBARINI, G.; IENCO, M. G. & BOCCHINI, G. F. Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards ion nitriding. *Journal Alloys and Compounds*, 1997, v. 247, p. 172-179.
- [78] REMBGES, W., et al. Ion nitriding application growth for automotive components. *Metallurgia*, p. 177-178, May 1991.
- [79] BELL, T. Surface treatment and coating of MP components. *Powder Metallurgy*, v. 34, n. 4, p. 253-258, 1991.
- [80] JIS G0562. Method of measuring nitrided case depth for iron and steel. *Surface Engineering*, v. 11, n. 1, p. 57-60, 1995.
- [81] BOTTREL COUTINHO, C. Materiais metálicos para engenharia. Fundação Christiano Ottoni, Belo Horizonte, MG- Brasil, 1992.
- [82] MALISKA, ANA M.; KLEIN, A. N. & SOUZA, A. R. Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, *Surface and Coatings Technology*, 1995, v. 70, p. 175-179.
- [83] SOBRAL, A. V. C.; MALISKA, A. N.; TOSI, G.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N. & FRANCO, C. V. , *Adv. Powder Metall. Partic. Mater.*, 1995, v. 57, p. 3-11.
- [84] JEONG, BONG-YONG & KIM, MYUNG-HO. Effects of the process parameters on the formation behavior of plasma nitrided steels. *Surface and Coatings Technology*, 2001, v. 141, p. 182-186.
- [85] LI, S. & MANORY, R. R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, n. 1, p. 135-143, 1996
- [86] NICOLETTO, G.; TUCCI, A. & ESPOSITO, L. Wear, 1996, v. 197, p. 38. In: Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel, of PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. & LESKOVSEK, V. *Surface & Coatings Technology*, v. 108-109, p. 454-460, 1998.
- [87] ROBINO, C. V.; INAL, O. T. Ion nitriding behavior of several low alloy steel. *Mat. Sci. and Engineering*, v. 59, p. 79-90, 1983.
- [88] KENEL GENEL; MEHMET DEMIRKOL & MEHMET ÇAPA. Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel, *Materials Science & Engineering A*, v. A279, p. 207-216, 2000.
- [89] LESAGE, J.; CHICOT, D.; BARTIER, O.; ZAMPRONIO, M. A.; DE MIRANDA, P. E. V. Influence of hydrogen contamination on the tensile behavior of a plasma ion nitrided steel. *Materials Science & Engineering*, v. A282, p. 203-212, 2000.
- [90] TIER, M. BLOYCE, A.; BELL, T.; STROHAECKER, T. Wear of plasma nitrided high speed steel. *Surface Engineering*, v. 14, n. 3, p. 223-227, 1998.
- [91] LAWALL, I. T.; MUZART, J.; KÜHN-ARROYO, I.; SOUZA, A. R.. Otimização dos parâmetros de processo na nitretação iônica do aço ABNT 4340. *Metallurgia & Materiais*, p. 596-601, 1994.
- [92] MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G.; PELLIZZARI, M.; PIROVANO, M.. Wear behaviour of diffusion and compound layers in nitrided steels. *Surface Engineering*, v. 14, n. 6, p. 489-495, 1998.
- [93] RIE, K.; SCHNATHAUM, F.. Influence of pulsed dc-glow discharge on the phase constitution of nitride layers during plasma nitrocarburizing of sintered materials. *Materials Science and Engineering*, v. A140, p. 448-453, 1991.

- [94] JACK, D. H.; WINNIK, S. Effect of process variables on the fatigue resistance of nitrided steel.....?
- [95] FENGZHAO, LIE; DONGSHENG, SUN e BAORONG, ZHANG. On micro-structure of ion-nitrided layer. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 75-80, 1990.
- [96] SPALVINS, T.. Frictional and structural characterization of ion-nitreted low and high chromium steels. *J. Vac. Sci. Technol.* V. A3, n. 6, p. 2329-33, 1985.
- [97] KARAMIS, M. B. An investigations of the properties and wear behavior of plasma-nitrided hot working steel (H13), *Wear*, 1991, v. 150, p. 331-342.
- [98] PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. & LESKOVSEK, V. Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel, *Surface & Coatings Technology*, v. 108-109, p. 454-460, 1998.
- [99] KLEIN, A. N.; OBERACKER, R. & THUMMLER, F. *Powder Metall. Int.*, v.17, p. 13, 1987.
- [100] KIRK, J. A.; EGERTON, G. W. & SARTWELL, B. D. *J. Lubrication Tech.*, 1983, v. 105, p. 239. In: Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel, of PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. & LESKOVSEK, V. *Surface & Coatings Technology*, 1998, v. 108-109, p. 454-460.
- [101] KÜHN-ARROYO, I.; MALISKA, A. M.; CHIMELO JR, O.; CATTONI, V.. Aços sinterizados de elevada resistência nitretados por plasma. Parte 1: evolução da superfície. In: 11^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT. *Anais*, São Pedro, SP, v. 1, p. 63-66, 1994.
- [102] PHILLIPS, , V. A. & SEYBOLT, A. U. In: A review of plasma surface modification: process, parameters, and microestructural characterization, by INAL, O. T.; et al. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 57-66, 1990.
- [103] STAGNO, E.; PINASCO, M. R.; PALOMBARINI, G; IENCO, M. G.; BOCCHINI, G. F. Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards íon nitriding. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 247, p. 172-179, 1997.
- [104] BEJAR, M. A.; GONZALEZ, P. Nitruración ionica del acero SAE 4140. In: IX CONG. BRAS. ENG. MEC., Florianópolis, Brasil, 1987, p. 1092-1096.
- [105] BORGES, P. C.; BONSIPE, S. T. G.; KLEIN, A . N. & SNOEIJER, B. Influência do processo de nitretação por plasma no limite de resistência a fadiga de aços sinterizados. Proc. 11^o Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais – Cbecimat, Águas de São Pedro, Sp, 11-14 de dezembro de 1994, *Anais*, v. 1, p. 51-54.
- [106] FOX- RABINOVICH, G. S.; KOVALEV, A. I. & AFANASYEV, S. N. Characteristic features of wear in tools made of high-speed steels with surface engineering coatings – I wear characteristics of surface engineering high-speed steel cutting tools. *Wear*, 1996, V. 201, p. 38-44.
- [107] AKSOY, AKSOY, M; KUZUCU, V. & KORKUT, M. H. The influence of strong carbide-forming elements and homogenization on the wear resistance of ferritic stainless steel. *Wear*, 211, p. 265-270, 1997.
- [108] KAKAS, D. & ZLATANOVIC, M. Wear resistance of plasma nitrided high speed steels. In: ASM's 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CARBURIZING. *Anais*, Cincinnati, Ohio, USA, September 1989. p. 141-146, 1990.

X- TRABALHOS PUBLICADOS

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS

A. M. de Oliveira; R. M. Muñoz Riofano; L. C. Casteletti. Estudo da Resistência ao Desgaste Abrasivo no Aço Inoxidável Ferrítico Solubilizado Nitretado por Plasma. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal – RN – Brasil, 9 a 13 de novembro/2002. Anais, CD-ROM, p.

C. K. N. de Oliveira; R. M. Muñoz Riofano; L. C. Casteletti. Influência dos Pré-tratamentos de Têmpera e Revenido na Nitretação e na Carbonitretação iônicas do Aço AISI H13. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal – RN – Brasil, 9 a 13 de novembro/2002. Anais, CD-ROM, p.

Muñoz Riofano, R. M.; Casteletti, L. C.; Benassi, C.; Tremilioso, G. F. e Bento, C. A. S. Estudo dos Parâmetros de Nitretação e Carbonitretação Iônica na Resistência ao Desgaste de Revestimento de Cromo Duro Eletrodepositado. In: V Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica/ CIDIM – IV Vongreso Nacional de Ingeniería Mecánica/ CONIM, Mérida – Venezuela, 23 a 26 de outubro de 2001. Anais, CD-ROM, p. 1415-1420.

Riofano, R. M. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F.; Bento, C. A. S. e Benassi, C. Efeito da Nitretação e Carbonitretação Iônica na Resistência ao Desgaste de Revestimento de Cromo Duro Eletrodepositado. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia, MG.-Brasil, 26 a 30 de Novembro de 2001. Anais, CD-ROM, p. 193-198.

R. M. M., Riofano; L. C. Casteletti; E. D., Francisco. Carbonitretação por Plasma de Aço Ferramenta AISI H13. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais, CD-ROM, p. 28201-28207.

R. M. M. Riofano; L. C., Casteletti; G. F., Tremiliosi; E. D., Francisco e C. A. S., Bento. Efeito da Carbonitretação por Plasma na Resistência ao Desgaste Abrasivo de um Aço Maraging. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais, CD-ROM, p. 28801-28809.

L. C., Casteletti; R. M. M., Riofano; G. F., Tremiliosi e C. A. S., Bento. Avaliação da resistência à Abrasão de Ferros Fundidos Brancos Nitretados Ionicamente. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais, CD-ROM, p. 28302-28308.

Riofano, R. M. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Characterization of the Surface Layers Formed During Ion Nitriding of White Cast Iron. In: 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais, CD-ROM.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Surface Structure of a Sintered Tool Steel Modified by Íon Nitriding. In: 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais, CD-ROM.

L. C., Casteletti; R. M. M., Riofano. e C. A., Soufen. Avaliação da Resistência à Abrasão do Aço AISI H13 Carbonitretado Ionicamente. In: II Simpósio de Tratamentos Superficiais para Ferramentas, São Paulo, SP-Brasil, 2000. Anais.

L. E. , Pereira; R. M. M., Riofano; L. C., Casteletti; W. W. Bose Filho e D. Spinelli. Wear and Fretting Fatigue Behaviour of Plasma Nitrided Martensitic Stainless Steel. In: 20th ASM Heat Treating Society Conference, America's Center St. Louis, Missouri, USA, 9-12 October 2000.

Rosamel M., Muñoz Riofano; Luiz C., Casteletti e Murilo L., Casotti. Influência dos Parâmetros de Nitretação por Plasma na Microestrutura de um Aço Extra Doce/parte 1. In: Congresso em Ciência de Materiais da Região Sul, Joinville, Sc.-Brasil, 12 a 16 de Setembro 2000. Anais, CD-ROM, p. 505-512.

Muñoz Riofano, R. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Caracterização de Superfícies de Aço Maraging Nitretado Ionicamente. In: 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ.-Brasil, 24 a 28 de Julho 2000. Anais, CD-ROM, p. 3067-3076.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M. e Tremiliosi, G. F. Verificação do Efeito de Nitretação Iônica sobre a Resistência à Abrasão de Ferros Fundidos Brancos. In: 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ.-Brasil, 24 a 28 de Julho 2000. Anais, CD-ROM, p. 3216-3225.

Lauralice, de C. F. Canale; André Luis Paschoal; Rosamel M. M. Riofano e Juliano Emílio Ruggieri. Estudo da Resistência à Abrasão de Nitrato de Titânio Comparado a Liga de Titânio Nitretada. In: X Encontro de Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície. São Paulo, SP-Brasil, 22 a 24 de Maio de 2000. Anais, CD-ROM, p. EBR067.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M. e Tremiliosi, G. F. Estrutura e Propriedades de Desgaste da Camada Superficial de um Aço Ferramenta Sinterizado Nitretado por Plasma. In: X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, São Paulo, SP-Brasil, 22 a 24 de Maio de 2000. Anais, CD-ROM, p. EBR068.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M.; Arnoni, E. A. B. e Nucci, R. Avaliação das Características e da Resistência ao Desgaste das Camadas Produzidas em uma Liga Stellite Nitretada Ionicamente. In: X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, São Paulo, SP-Brasil, 22 a 24 de Maio de 2000. Anais, CD-ROM, p. EBR069.

Rosamel M. Muñoz Riofano; Luiz Carlos Casteletti & Murilo Levy Casotti. Influência dos Parâmetros de Nitretação por Plasma na Microestrutura de Aço Extra Doce/parte 2. In: X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, São Paulo, SP-Brasil, 22 a 24 de Maio de 2000. Anais, CD-ROM, p. EBR070.

Rosamel M. Muñoz Riofano e Luiz c. Casteletti. Mecanismos de Desgaste de Anéis de Pistão de Aço Inoxidável Nitretados por Plasma. In: IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Santiago-Chile, 23 a 26 de Novembro de 1999. Anais.

Rosamel M. Muñoz Riofano e Luiz Carlos Casteletti. O Uso do Aço Maraging Nitretado Ionicamente na fabricação de Moldes. In: I Workshop – Desafios e Experiências em Moldes para Conformação de Plásticos, POLI/USP, São Paulo, SP-Brasil, Junho 1999. Anais, p. 34-46.

R. M. Muñoz Riofano e L. C. Casteletti. Influência dos Parâmetros de Nitretação por Plasma na Dureza e na Resistência ao Desgaste por Abrasão da Camada Nitretada em Anéis de Pistão. In: 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Guimarães – Portugal, 21 a 23 de Junho de 1999. Anais, v. 1, p. 39-33.

R. M. Muñoz Riofano; L. C. Casteletti e C. Alves Junior. Avaliação da Resistência à Abrasão e Análise Metalográfico de Aço Maraging Nitretado por Plasma. In: 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Guimarães – Portugal, 21 a 23 de Junho de 1999. Anais, v. 2, p. 43-48.

R. M. Muñoz Riofano e L. C. Casteletti. Avaliação dos Parâmetros de processo na Nitretação iônica de Anéis de Pistão. In: Workshop – Desafios e Experiências em Tratamentos de Superfície Visando Resistência ao Desgaste – Uma Abordagem Cooperativa, São Paulo, SP-Brasil, novembro 1998. Anais.

TRABALHOS RESUMIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTO

Muñoz Riofano, R. M. e Casteletti, L. C. Efeito do Teor de Vanádio no Desempenho à Abrasão de Aços Ferramenta Sinterizados Nitretados por Plasma. Parte 2. In: IV Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, INTERUNIDADES, São Carlos, SP-Brasil, 24 a 25 de outubro de 2002, Anais, p. 95-96.

Muñoz Riofano, R. M. e Casteletti, L. C. Efeito do Teor de Vanádio no Desempenho à Abrasão de Aços Ferramenta Sinterizados Nitretados por Plasma. Parte 1 In: IV Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, EESC/IFSC/IQSC, São Carlos, SP-Brasil, 22 a 23 de novembro de 2001, Anais, p. 111-112.

Muñoz Riofano, R. M.; Casteletti, L. C. e Francisco, E. D. Carbonitretação por Plasma de Aço Ferramenta AISI H13. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais - resumos, p. 104.

Muñoz Riofano, R. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F.; Francisco, E. D. e Bento, C. A. S. Efeito da Carbonitretação por Plasma na Resistência ao Desgaste Abrasivo de um Aço Maraging. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais - resumos, p. 105.

Casteletti, L. C.; Muñoz Riofano, R. M.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Avaliação da resistência à Abrasão de Ferros Fundidos Brancos Nitretados Ionicamente. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro/2000. Anais - resumos, p. 104.

Riofano, R. M. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Characterization of the Surface Layers Formed During Ion Nitriding of White Cast Iron. In: 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro de 2000. Abstracts, p. 39.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Surface Structure of a Sintered Tool Steel Modified by Ion Nitriding. In: 7º Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, São Pedro – SP – Brasil, 3 a 6 de Dezembro de 2000. Anais - resumos, p. 39.

Muñoz Riofano, R. M.; Casteletti, L. C.; Tremiliosi, G. F. e Bento, C. A. S. Caracterização de Superfícies de Aço Maraging Nitretado Ionicamente. In: 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ.-Brasil, 24 a 28 de Julho 2000. Anais - resumos, p. 40.

Casteletti, L. C.; Riofano, R. M. M. e Tremiliosi, G. F. Verificação do Efeito de Nitretação Iônica sobre a Resistência à Abrasão de Ferros Fundidos Brancos. In: 55º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ.-Brasil, 24 a 28 de Julho 2000. Anais - resumos, p. 20.

Muñoz Riofano, R. M. e Casteletti, L. C. Nitretação por Plasma de Aços de Alta-resistência com Teores Variáveis de Silício/parte 2. In: III Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, EESC/IFSC/IQSC, São Carlos, SP-Brasil, 23 e 24 de Novembro de 2000. Anais - resumos, p. 187-188.

Riofano, R. M. M. e Casteletti, L. C. Nitretação por plasma de Aços de Alta Resistência com teores variáveis de Silício/parte 1. In: II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais, EESC/IFSC/IQSC, São Carlos, SP-Brasil, 11 e 12 de Novembro de 1999. Anais - resumos, p. 72-73.

R. M. Muñoz Riofano e L. C. Casteletti. Avaliação da Resistência à Abrasão de Aço para Moldes Nitreado por Plasma. In: Simpósio sobre a Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, Universidade Federal de São Carlos, SP-Brasil, 5 a 8 de Outubro de 1998. Anais - resumos, p. 59.

R. M. Muñoz Riofano e L. C. Casteletti. Microestrutura e Propriedades de camadas Nitretadas por Plasma em Aços Maraging. In: Simpósio sobre a Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, Universidade Federal de São Carlos, SP-Brasil, 5 a 8 de Outubro de 1998. Anais - resumos, p. 60.

R. M. Muñoz Riofano e L. C. Casteletti. Influência de Variáveis nas Durezas das Camadas Nitretadas em Anéis de Pistão. In: Simpósio sobre a Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, Universidade Federal de São Carlos, SP-Brasil, 5 a 8 de Outubro de 1998. Anais - resumos, p. 61

TESE
3779

Muñoz Riofano, Rosamel Melita
Efeitos dos teores de Si em aços
ultra-resistentes e do V em aços
ferramenta sinterizados nitretados
ionicamete, sobre a resistência...

TESE
3779

Universidade de São Paulo
CAMPUS DE SÃO CARLOS
Escola de Engenharia de São Carlos

Biblioteca Central