UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

André Paulo Tschiptschin

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EXPOSTOS A ATMOSFERA DE NITROGÊNIO EM ALTA TEMPERATURA.

Tese de Livre-Docência junto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP

São Paulo – 2000

AGRADECIMENTOS

Ao Alejandro Toro Betancur pela ajuda prestada e pelas discussões proveitosas.

Ao Cláudio Geral Schoen por ter me introduzido aos métodos computacionais de cálculo de diagramas de fases.

Ao Hélio Goldenstein que teve a iniciativa de implantar no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais o Laboratório de Termodinâmica Computacional aplicada à Ciência dos Materiais.

Aos colegas de equipe do Projeto PADCT que contribuíram com discussões e sugestões.

Ao Flávio Beneduce pelo interesse no assunto ao longo dos anos e pelas discussões realizadas.

Ao MCT-PADCT Sub-Programa CEMAT, pelo auxílio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao CNPQ e à FAPESP pelos auxílios financeiros prestados.

À INA BRASIL LTDA em especial o Eng. Ricardo Cumino que possibiltaram realizar análises químicas superficiais pela técnica GDOS.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas que possibilitou o uso do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

À Mércia Pereira da Silva que ajudou organizar a documentação existente.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

RESUMO

Foi estudado o comportamento de aços inoxidáveis submetidos a atmosferas de nitrogênio em alta temperatura. O estudo foi feito com o objetivo de avaliar as possibilidades de obter aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio com propriedades mecânicas e resistência à corrosão elevadas. Quatro séries de experiências foram realizadas: 1) fusão em forno de indução com injeção de nitrogênio no banho metálico; 2) nitretação a plasma de aço inoxidável austenítico e homogeneização em alta temperatura em atmosfera de nitrogênio; 3) nitretação gasosa em alta temperatura de aço inoxidável martensítico da série 410 e 4) nitretação e sinterização simultâneas de pós de aços inoxidáveis em atmosfera de nitrogênio . Os resultados obtidos deixaram clara a necessidade de compreender melhor o equilíbrio existente na superfície do aço em contato com gás.

Com a ajuda do Thermocalc®, foi desenvolvido método de cálculo do equilíbrio entre fases de um sistema, supondo que o nitrogênio gasoso faça parte dele. Os diagramas de fases assim construídos, válidos somente para a superfície do aço em contato com o nitrogênio, permitiram prever o comportamento desses materiais quando em contato com atmosferas de nitrogênio em alta temperatura. A incorporação de nitrogênio ao aço é tanto maior quanto menor é a temperatura. O aumento da pressão aumenta a incorporação de nitrogênio ao aço, embora o teor desse elemento na austenita diminua com a diminuição da temperatura, na faixa de temperaturas em que ocorre a precipitação de nitretos. O equilíbrio entre o gás e o metal é discutido considerando as reações de dissociação de nitrogênio molecular na superfície do aço e as de precipitação de nitretos a partir da austenita contendo nitrogênio em solução.

Os diagramas de fases assim construídos concordaram com resultados experimentais existentes na literatura sobre o processamento desses materiais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Solubilidade do nitrogênio no ferro puro à pressão de 0,1 MPa nas fases líquido, ferrita e austenita [GAVRILJUK, 1999]. 9

Figura 2.2 Solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr, em função da temperatura. 14

Figura 2.3 Seções isotérmicas a 1.173 K, 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K do diagrama de fases Fe-Cr-N. 16

Figura 2.4 Corte vertical do diagrama de fases Fe-19% Cr-8%Mn-6%Ni-3%Mo-N. [FRISK, 1999] 17

Figura 4.1 Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para 74% Fe. 27

Figura 4.2 Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para 74 % Fe. 27

Figura 4.3 Forno de fusão por processo de contrapressão. 29

Figura 4.4 Teores de nitrogênio conseguidos em processo de fusão por contrapressão. [DUNNING, 1994] 29

Figura 4.5 Refusão sob escória eletro-condutora em alta pressão. 30

Figura 6.1 Variação da dureza dos aços I, II, III e 420 com a temperatura de austenitização. 41

Figura 6.2 Microestrutura do aço AISI 420 temperado de 1.273K. Martensita e carbonetos primários, assinalados (p). Ataque: Villela. MEV. 2 kX. 42

Figura 6.3 Microestrutura do aço I temperado de 1.273K. Martensita com precipitados primários (p). Ataque: Villela. MEV. 2 kX. 42

Figura 6.4 Aço III temperado de 1.273K e revenido a 773K. Martensita em ripas. 15 kX. 43

Figura 6.5 Dureza em função da temperatura de revenimento de amostras dos aços I, II, III e 420. 44

Figura 6.6 Aço AISI 420 temperado de 1.273K e revenido a 773 K. Martensita revenida, carbonetos primários (p) e carbonetos secundários (s) precipitados. Ataque: Villela. MEV. 8 kX. 44

Figura 6.7 Aço I temperado de 1.273K e revenido a 773 K. Martensita revenida com precipitados primários (p). Precipitados secundários impossíveis de serem observados. Ataque: Villela. MEV. 8 kX. 45

Figura 6.8 - Aço III após têmpera de 1.273K e revenimento a 773 K. Martensita em ripas com subestrutura escorregada. Não há sinais visíveis de precipitação. MET. 45 kX. 46

Figura 6.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 420 e III, nos estados T= Temperado e TR = Temperado e Revenido, em solução 1 N H2SO4. 46

Figura 6.10– Corte vertical do diagrama Fe-13Cr entre 1.000 K e 1.800 K. 47
Figura 6.11 – Microestrutura do aço 316 nitretado a plasma. 53
Figura 6.12– Difratograma de raios X da camada de compostos 54
Figura 6.13 Análise GDS da camada superficial. Composição química em função da profundidade. 55
Figura 6.14 – Variação de microdureza Vickers com a profundidade da camada nitretada. 56
Figura 6.15 – Microdureza ao longo da seção transversal da chapa como recebida e após tratamento de homogeneização após nitretação. 57
Figura 6.16 – Austenita e nitretos de cromo em contornos de grão em região próxima à superfície. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico. 58
Figura 6.17 – Microestrutura do núcleo da chapa após tratamento de homogeneização. Grãos de austenita e nitretos de cromo nos contornos. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico. 58
Figura 6.18– Diagrama de equilíbrio de uma liga Fe-17Cr-10Ni. 60
Figura 6.19 – Projeto da retorta de nitretação utilizada no trabalho. 63
Figura 6.19 – Projeto da retorta de nitretação utilizada no trabalho. 64
Figura 6.20 – Forno tubular com retorta horizontal. 65
Figura 6.22 – Esquema mostrando como foram retiradas as amostras para análise química. 66
Figura 6.23 – Variação de microdureza Vickers com a profundidade para os três aços estudados tratados a 1.403 K por 24 horas. 67
Figura 6.24– Microdureza em função da profundidade em chapa de aço 409 com 2mm de espessura, nitretado a 1.323 K por 24 horas. 69
Figura 6. 25 - Variação de microdureza ao longo de seção transversal de amostras de aço AISI 409 nitretado a 1.273 K por 30 min, 1 h e 24 horas. 70
Figura 6.26 - Superfície da amostra de aço 410S exposta à atmosfera nitretante a 1.323 K. MEV. Imagem de elétrons retroespalhados. 12,5 KX. 71
Figura 6.27 – Espectros EDS das áreas claras e escuras presentes na superfície de amostras nitretadas. 71
Figura 6.28 – Variação da microdureza com a profundidade ao longo de toda a seção transversal da amostra nitretada a 1.323 K por 24 horas. 73
Figura 6.29 – Microestrutura da seção transversal da amostra. Obtida por montagem de duas microfotografias obtidas em superfícies opostas. 50X. Ataque: Villela. 74
Figura 6.30 – (a) Superfície: martensita com precipitados. (b) martensita e grãos 74

de ferrita. (c) estrutura duplex: martensita + ferrita. 100X. Ataque: Villela

Figura 6.31 – Microestrutura da superfície de amostra de aço 410S, constituída de grãos de martensita com precipitação nos contornos de grão e no interior dos grãos. 250X. Ataque: Villela. 75

Figura 6.32– Microestrutura da superfície de amostra de aço 410S, constituída de grãos de martensita com precipitação nos contornos de grão e no interior dos grãos. 1000X. Ataque: Villela. 75

Figura 6.33 – Espectro EDS de raios X obtido em uma partícula precipitada no interior dos grãos de martensita junto à superfície da amostra. Nitreto de cromo. 76

Figura 6.34 – Microestrutura em uma camada logo abaixo da zona em que ainda ocorre precipitação visível ao microscópio ótico. Profundidade 1 mm. Martensita em ripas do tipo escorregada. 1000X. Ataque: Villela. 78

Figura 6.35 – Microestrutura a 1,20 mm de profundidade. Martensita em ripas e grãos de ferrita. 1000X. Ataque: Villela. 78

Figura 6.36 – Microestrutura da amostra em região central em que não houve penetração de nitrogênio. Martensita e ferrita. 1000X. Ataque: Villela. 79

Figura 6.37 – Fração volumétrica de ferrita e nitretos em função da profundidade em aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas. 80

Figura 6.38 – Análise GDOS da superfície do aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas. 81

Figura 6.39 – Variação de microdureza com a profundidade em amostras nitretadas a 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K, pressão de 0,25 MPa por 6 horas. 82

Figura 6.40 – Variação de microdureza com a profundidade em amostras nitretadas a 1.473 K, e pressões de 0,15 MPa e 0,25 MPa por 6 horas. 83

Figura 6.41– Variação do teor médio de nitrogênio na camada nitretada em função da temperatura e da pressão de nitretação. Duração 6 horas. 84

Figura 6.42 – Variação da espessura da camada nitretada com a temperatura e pressão de nitretação. Duração: 6 horas. 85

Figura 6.43 - Efeito de carbono e nitrogênio sobre a dureza de martensitas de ligas Fe-C e Fe-N temperadas em salmoura e em seguida em nitrogênio líquido. [MITTEMEIJER, 1983]. 86

Figura 6.44 – Representação gráfica do teor estimado de nitrogênio em função da microdureza, segundo a equação 6.4.3 3, para martensita de aços ao nitrogênio. 87

Figura 6.45 – Nitrogênio total, nitrogênio contido na martensita e nitrogênio contido nos nitretos em função da profundidade para o aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas. 88

Figura 6.46 – Esquema do forno tubular utilizado nos tratamentos de nitretação e sinterização. 91

Figura 6.47 – Microestrutura da amostra 440AN após tratamentos de nitretação e sinterização. Martensita, austenita retida e poros. Microscopia óptica. Ataque: Kalling. 94

Figura 6.48– Microestrutura da amostra 440AN após tratamento de nitretação e sinterização. Martensita, austenita retida, nitretos e poros. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling. 94

Figura 6.49 – Microestrutura da amostra 440BN após tratamento de nitretação e sinterização simultâneos. Martensita, ferrita e nitretos precipitados. Microscopia óptica. Presença de poros. Ataque: Kalling. 95

Figura 6.50 Microestrutura da amostra 440CN após tratamento de nitretação e sinterização simultâneos. Martensita e nitretos grosseiros precipitados. Presença de poros. Microscopia óptica. Ataque: Kalling. 95

Figura 6.51– Microestrutura de amostra nitretada e sinterizada a 1.273 K durante 6 horas e pressão de 0,15 MPa. Teor de nitrogênio 2,25%. Martensita e nitretos precpitados. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling. 96

Figura 6.52 - Microestrutura de amostra nitretada e sinterizada a 1.373 K durante 6 horas e pressão de 0,15 MPa. Teor de nitrogênio 0,66%. Martensita e austenita retida. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling. 96

Figura 6.53 - Difratogramas obtidos para as ligas 440AN e 440CN. 97

Figura 6.54 – Variação do teor de nitrogênio de amostras nitretadas e sinterizadas com a temperatura e a pressão, por 6 horas. 99

Figura 6.55 – Variação do teor de nitrogênio com a pressão do gás em amostras nitretadas e sinterizadas por 6 horas. 100

Figura 6.56 – Variação da densidade relativa das amostras com a temperatura de tratamento, tempo de tratamento de 6 horas. 101

Figura 6.57 – Variação da densidade relativa com o tempo de tratamento de nitretação e sinterização a 1.473 K. 101

Figura 7 1 - Seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-N nas temperaturas de 1.173K, 1.273K, 1.373K e 1.473K [HERTZMAN, 1987] 107

Figura 7 2 – Solubilidade do nitrogênio no líquido, na ferrita e na austenita em 108

função da temperatura para o Fe e ligas Fe-Cr com 8,1,13,6 18,4 e 25,0 % Cr. [ZHENG, 1989]

Figura 7 3 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-Cr-N para 13 % Cr, 0,1 MPa, que mostra os equilíbrios existentes entre as fases líquido, gás, ferrita δ, austenita γ ferrita α e Cr2N. 109

Figura 7 4 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N para 0,1 MPa, que mostra os equilíbrios existentes entre as fases líquido, ferrita δ, austenita γ, ferrita α e Cr2N 109

Figura 7 5 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, 0,1 MPa da Figura 7 3 com eixos redefinidos 110

Figura 7 6 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, a 0,15 MPa na ausência de gás 112

Figura 7 7 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N a 0,15 MPa, na presença de gás 113

Figura 7 8 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, 0,15 MPa 114

Figura 7 9 Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N para pressão de 0,25 MPa 115

Figura 7 10 – Imagem da superfície de amostra de aço 410S nitretado a 1.323 K por 24 horas. Observa-se relevo na superfície (devido à transformação martensítica), formação de canais em contornos de grão austeníticos e grumos precipitados na superfície. Microscopia eletrônica de varredura. 116

Figura 7 11 – Coeficientes de difusão aparentes calculados para tratamentos feitos a 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K por 6 horas a 0,15 MPa e 0,25 MPa 119

Figura 7 12 – Corte vertical do diagrama Fe-13Cr para 0,2 MPa. O ponto assinalado corresponde ao resultado de análise química da superfície da amostra nitretada a1,323 K por 24 horas 121

Figura 7 13 – Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,15 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas 124

Figura 7 14 - Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,25 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas. 125

Figura 7 15 - Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,36 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas 125

Figura 7 16 – Corte isotérmico a 1.273 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 127

MPa. O ponto assinalado corresponde a resultado de [TAKAKI,1999] para liga com 20 % Cr

Figura 7 17 - Corte isotérmico a 1.373 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados experimentais de [TAKAKI,1999] para ligas com 16, 20 e 23 % Cr 127

Figura 7 18 - Corte isotérmico a 1.473 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados experimentais de [TAKAKI,1999] para ligas com 20, 22 e 23 % Cr 128

Figura 7 19 – Curva limite de absorção de nitrogênio em liga Fe-16% Cr a 0,25 MPa 131

Figura 7 20 – Diagrama de fases Fe-16.5Cr-10Ni-N para pressão de 0,2 MPa 133

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Parâmetros de interação e_N^i e c_N^i para o cálculo da solubilidade do nitrogênio a 1.873 K. [FEICHTINGER, 1990] 13

Tabela 3.1 Fases do sistema Fe-C 18

Tabela 3.2 Fases do sistema Fe-N 19

Tabela 6.1 Composição química dos aços estudados 39

Tabela 6.2 Composição química do aço AISI 316. 51

Tabela 6.3 Parâmetros de rede dos nitretos encontrados 54

Tabela 6.4 - Composição química dos aços utilizados nos tratamentos de nitretação 61

Tabela 6.5 - Valores estimados de nitrogênio após tratamento de nitretação. 68

Tabela 6.6 – Análise química de nitrogênio de camada superficial de 1 mm de espessura, em aço 410S. 77

Tabela 6.7 Fração volumétrica de nitretos, ferrita e martensita em diferentes profundidades, em aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas. 79

Tabela 6.8 – %N de nitrogênio médio e profundidade de camada nitretada em aço 410 S nitretado por 6 horas. 84

Tabela 6.9 - Composição química nominal e características físicas do pó utilizado. 91

Tabela 6.10- Condições experimentais utilizadas nas experiências de nitretação e sinterização simultâneos. 92

Tabela 6.11 – Quadro explicativo da identificação das amostras. 92

Tabela 6.12 – Teor de nitrogênio , densidade e microestrutura das amostras nitretadas e sinterizadas. 98

Tabela 7 1 – Teor de nitrogênio e fases presentes na superfície de aços em equilíbrio com N2 a 0,15 MPa em liga Fe-13Cr. 114

Tabela 7 2 – Teor de nitrogênio e fases presentes na superfície de aços em equilíbrio com N2 a 0,25 MPa em liga Fe-13Cr. 115

Tabela 7 3 – Coeficientes de difusão aparentes e energias de ativação encontrados a partir de experiências realizadas a 0,15 MPa e 0,25 MPa. 119

Tabela 7 4 – Estimativa de tempo necessário para homogeneização de composição química de partículas de aço AIS 434L 123

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio foi considerado, por muito tempo, uma impureza deletéria às propriedades dos aços. Esse elemento, abundante na atmosfera, era normalmente encontrado na composição química dos aços em decorrência dos processos utilizados na sua fabricação.

Nos aços estruturais a presença de nitrogênio, elemento intersticial que interage fortemente com as discordâncias, torna o material suscetível a envelhecimento e diminui a dutilidade. Em aços de baixa-liga sua presença promove diferentes tipos de fragilização. Quando associado ao Al forma nitretos AlN que atuam como refinadores de grão, melhorando as propriedades mecânicas dos aços estruturais e dos de construção mecânica.

Novas técnicas de fabricação permitiram, a partir do final da década de 70 e início da década de 80, obter aços livres de intersticiais IF (Intersticial Free), os quais, por possuírem teores muito baixos de elementos intersticiais em solução, apresentam alta plasticidade, textura conveniente, excelentes propriedades de conformação e alta estampabilidade.

Basicamente esses aços vêm sendo obtidos pela desgaseificação a vácuo com circulação, em reator RH-KTB, no qual o sopro de oxigênio é feito durante uma fase do tratamento a vácuo, com intensa descarburação e eliminação de nitrogênio carreado nas bolhas de CO que evoluem durante o tratamento .

Se, por um lado, as técnicas de refino evoluíram no sentido de reduzir drasticamente o teor de nitrogênio nos aços estruturais, por outro, uma linha evolutiva se estabeleceu no sentido de aumentar o teor de nitrogênio de certos tipos de aços ligados. Aços resistentes à fluência, aços inoxidáveis e aços ferramenta de maior teor de elementos de liga apresentam melhora sensível de propriedades mecânicas, de resistências ao desgaste e à corrosão, quando o nitrogênio faz parte de sua constituição.

O estudo dos aços de alto nitrogênio foi iniciado durante a Segunda Guerra Mundial, com o objetivo de substituir matérias primas estratégicas. A idéia de obter aços inoxidáveis austeníticos com teores de níquel mais baixos ou mesmo isentos de níquel era muito atraente. No final da Guerra a escassez desse elemento nos Estados Unidos impulsionou o desenvolvimento dos aços 201 e 202. Parte do níquel dos aços

da série 17/7 e 18/8 foi substituída por Mn e N, elementos de liga austenitizantes, que garantiam a estabilidade da estrutura austenítica na temperatura ambiente. Posteriormente descobriu-se que esses aços apresentavam propriedades mecânicas mais elevadas que as dos aços austeníticos ao níquel e maior estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação.

Somente em meados dos anos 80 foram formulados e estudados os novos aços martensíticos (às vezes chamados de ferríticos) com 9 a 12% Cr e alto teor de nitrogênio para aplicações de alta temperatura [ANTHAMATTEN, 1988], usados em discos de turbinas a gás entre 400 e 500°C.

Desde então, os estudos referentes aos efeitos do nitrogênio na microestrutura e nas propriedades dos aços vêm se intensificando. A partir do final da década de 80, foram organizadas Conferências Internacionais sobre Aços de Alto Nitrogênio (HNS – High Nitrogen Steels). À primeira em Lille na França , HNS-88 [FOCT, 1989], seguiram-se as conferências em Äachen na Alemanha, HNS-90 [STEIN, 1990], em Kiev na Ucrânia, HNS-93 [GAVRILJUK, 1998], em Kyoto no Japão, HNS-95, [KIKUCHI, 1996], tendo a última ocorrido em 1998 em Estocolmo/Espoo na Suécia/Finlândia, HNS-98, [HÄNNINEN, 1998].

Pode-se dizer que essa série de conferências constituiu o palco onde pesquisadores do mundo todo discutiram novos tipos de aços de alto nitrogênio, novas aplicações, novos processos de obtenção desses materiais e, principalmente, apresentaram trabalhos de caráter fundamental em que o efeito do nitrogênio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão pode ser explicado a partir da compreensão da influência que esse elemento exerce sobre a configuração eletrônica das soluções sólidas e sobre as ligações químicas presentes nesses materiais.

São considerados aços de alto nitrogênio os aços ferríticos e martensíticos com teores de nitrogênio maiores que 0,08% em peso e os aços austeníticos com teores maiores que 0,4% de N em peso [SPEIDEL, 1990]. Já [GAVRILJUK, 1999] define como "alto" um teor de nitrogênio em torno de 0,1% em aços resistentes à fluência , 0,9% em peso em aços inoxidáveis austeníticos e 2% em peso em aços ferramenta. Comenta, entretanto, que a melhor definição para "alto" talvez seja um teor de nitrogênio intencionalmente aumentado com a finalidade de melhorar as propriedades.[FEICHTINGER, 1990] define "aço de alto nitrogênio" como um material que possui um teor de nitrogênio superior ao limite de solubilidade a 1.873 K ou na

temperatura solidus. Para cada família de aços, portanto, o termo tem um significado diferente: para os aços martensíticos teores abaixo de 0,2% podem ser considerados "altos" enquanto os austeníticos podem ser denominados de "alto nitrogênio" caso possuam teores maiores que 0,4%.

Com exceção dos aços ferramenta, em que uma grande quantidade de nitretos de cromo grosseiros se encontra precipitada, para conferir elevado poder de corte e elevada resistência ao desgaste abrasivo, os aços ferríticos, martensíticos e austeníticos têm suas propriedades melhoradas em decorrência da presença de nitrogênio em solução sólida. Isso também acontece no caso dos aços martensíticos, com a presença de precipitados muito finos, coerentes e bem distribuídos.

Embora os efeitos benéficos do nitrogênio sobre as propriedades dos aços tenham sido reconhecidos, a introdução desse elemento em teores elevados nos aços foi um dos grandes desafios tecnológicos, e que freqüentemente inviabilizaram a obtenção destes materiais com propriedades excepcionais.

O nitrogênio apresenta baixa solubilidade no Fe líquido e sua solubilidade diminui ainda mais na ferrita delta. Na passagem do estado líquido para o sólido o nitrogênio é liberado na forma de bolhas impedindo sua incorporação ao aço sólido. Há duas maneiras de aumentar a solubilidade do nitrogênio no aço: aumentando a pressão sob a qual o aço é processado ou adicionando elementos de liga que atuam positivamente sobre a solubilidade desse elemento. Estes têm sido os procedimentos utilizados para se obter aços de alto teor de nitrogênio.

Os aços de elevado teor de nitrogênio fabricados por rotas que envolvem a fusão e a solidificação do material somente podem ser obtidos em equipamentos pressurizados, em que pressões elevadas garantem a retenção daquele elemento no banho líquido. Esses aços têm custo elevado e o ganho de propriedades pode, em muitos casos, não apresentar uma relação custo-benefício favorável.

Processos alternativos de introdução de nitrogênio no estado sólido têm sido desenvolvidos, como uma forma de contornar o problema da baixa solubilidade no aço líquido. São processos em que o nitrogênio é introduzido em alta temperatura, via reação de superfície, ocorrendo dissociação das moléculas do gás N_2 e entrada de nitrogênio no estado atômico na liga.

Esses processos são possíveis porque a solubilidade do nitrogênio na austenita é bem mais elevada que no aço líquido. A nitretação em alta temperatura pode ser feita

em peças obtendo-se camadas superficiais com dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão maiores que as do material base. Pós de aço podem, também, ser nitretados em alta temperatura, no campo austenítico, obtendo-se partículas de composição química homogênea, com elevado teor de nitrogênio, que após sinterização resultam em peças com propriedades físicas e mecânicas características de aços de alto teor de nitrogênio.

O interesse pelos aços de alto teor de nitrogênio vem aumentando no mundo todo. No Brasil eles também têm sido estudados, apesar de não existirem equipamentos que permitam obter as elevadas pressões necessárias para a retenção do nitrogênio em solução. Esses materiais têm sido obtidos em equipamentos convencionais sem aplicação de altas pressões, o que limita os teores máximos de nitrogênio. As técnicas utilizadas são fusão sob atmosfera de nitrogênio a pressão ambiente para obtenção de aços inoxidáveis martensíticos com até 0,2%N em solução [HOROVITZ, 1996], [ONO, 1996]; fusão sob atmosfera de nitrogênio a pressão ambiente para obtenção de aços inoxidáveis austeníticos com até 0,4% N em solução [TSCHIPTSCHIN, 1999]; introdução de nitrogênio no estado sólido por processo de duas etapas - nitretação a plasma e solubilização em alta temperatura - para obtenção de aços austeníticos com 0,8 % de N [PINEDO, 1999]; nitretação gasosa em alta temperatura em uma única etapa no campo austenítico para obtenção de aços inoxidáveis martensíticos com até 0,5 a 0,6% N em solução [TSCHIPTSCHIN, 1995]; nitretação e sinterização simultâneos de pó de aço inoxidável em atmosfera de nitrogênio para obtenção de aços martensíticos com teores de nitrogênio de 0,45% a 1,35 % [TORO, 1999][TSCHIPTSCHIN, 1999].

Este trabalho consiste, em primeiro lugar, de uma revisão sobre o estado da arte dos aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio. Em seguida, são relatadas diferentes experiências de obtenção e caracterização desses materiais, cujos objetivos principais são a obtenção de aços, o estudo dos comportamentos mecânico, em desgaste e em meio corrosivo, e a compreensão dos mecanismos pelos quais o nitrogênio atua melhorando essas propriedades. Tendo como base o interesse pelo efeito que o nitrogênio teria sobre a microestrutura e as propriedades dos aços inoxidáveis, foram pesquisadas diferentes classes de materiais – desde os aços martensíticos equivalentes ao AISI 420, passando pela série 440 A, 440 B e 440 C, até os aços inoxidáveis austeníticos com 0,8 % N. O objetivo das experiências foi

alcançado embora a influência das variáveis de processo sobre a absorção de nitrogênio ocorrida na etapa de obtenção desses materiais não tenha sido completamente entendida.

O que havia em comum nessas experiências era que para a obtenção destes materiais tinha sido necessário o contato com nitrogênio em altas temperaturas, por tempos prolongados. Entender o equilíbrio entre o gás e o aço em alta temperatura, passou a ser fundamental.

Ao final do trabalho, são discutidos os resultados experimentais relativos ao processamento dos materiais, seja por fusão em forno de indução seja por tratamentos termoquímicos em atmosfera de nitrogênio, analisando o equilíbrio entre o gás e os aços em questão. Utilizou-se como ferramenta o Thermocalc® [SUNDMAN, 1998] , programa de cálculos termodinâmicos que permite obter diagramas de fases e avaliar as tendências de transformação dos sistemas estudados. Essa abordagem permitiu compreender os equilíbrios existentes e prever o comportamento desses materiais em alta temperatura, quando submetidos a atmosferas ricas em nitrogênio.

2. CONCEITUAÇÃO

O nitrogênio vem sendo cada vez mais empregado nos aços inoxidáveis em razão de seus efeitos benéficos para as propriedades mecânicas, de resistência ao desgaste e de resistência à corrosão. Grande parte dos benefícios deve-se à forma particular com que seus átomos se distribuem no reticulado cristalino do ferro e alteram sua configuração eletrônica. Os aços de alto nitrogênio são, via de regra , fortemente ligados. Somente em condições muito especiais pode-se obter ligas Fe-N de elevado teor de nitrogênio. Os elementos de liga são adicionados aos aços de alto teor de nitrogênio pela simples razão de que aumentam a solubilidade do nitrogênio no reticulado cristalino do ferro, o que torna possível a obtenção desses aços em condições normais de processamento. O forte efeito de alguns elementos substitucionais sobre a solubilidade do nitrogênio pode, também, ser entendida analisando-se a configuração da solução sólida, a distribuição dos átomos no reticulado cristalino e a distribuição dos elétrons nesse reticulado.

Cálculos teóricos da estrutura de bandas eletrônicas para austenita de ferro puro e para austenita em ligas Fe-C e Fe-N permitem prever uma redistribuição da densidade eletrônica do ferro devido à presença de carbono ou nitrogênio em solução. Esses cálculos mostram que em ligas Fe-C os átomos de carbono podem ocupar posições intersticiais vizinhas no reticulado, com uma distribuição eletrônica contendo menos elétrons livres na estrutura, o que favorece um caráter mais covalente das ligações químicas nessas soluções. Nas ligas Fe-N a distribuição dos átomos de nitrogênio na austenita é típica de estruturas com ordem de curto alcance. Os átomos de N têm dificuldade em ocupar sítios intersticiais vizinhos, a estrutura fica ordenada e, em conseqüência, há mais elétrons livres e é maior o caráter metálico da ligação. [GAVRILJUK, 1999].

Estudos experimentais utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer dão informações sobre a distribuição espacial dos elétrons na vizinhança dos átomos de ferro [SOZINOV, 1999] e confirmam as previsões teóricas.

A distribuição eletrônica da austenita também é alterada pela presença de elementos substitucionais [SHANINA, 1998]. O Ni aumenta muito a concentração de elétrons livres e o caráter metálico da ligação enquanto o Mn, Cr e Mo atuam de maneira oposta. Mn, Cr e Mo favorecem a formação de aglomerados de átomos de

mesma espécie na solução, enquanto Ni, Si e Al favorecem a ordenação. De forma geral, os elementos situados à esquerda do ferro na tabela periódica diminuem a concentração de elétrons livres na estrutura e os da direita aumentam a concentração.

Comparando a distribuição eletrônica de soluções sólidas substitucionais e intersticiais pode-se dizer que as ligas Fe-N são semelhantes às ligas de ferro com elementos substitucionais situados à direita do ferro na tabela periódica. A componente metálica da ligação química é mais forte e há mais elétrons livres na estrutura. Nas ligas Fe-C a distribuição eletrônica é mais parecida com as ligas de ferro com elementos substitucionais situados à esquerda do ferro na tabela periódica. O caráter covalente da ligação é mais forte e há menor número de elétrons livres na estrutura. [GAVRILJUK, 1999].

Nas soluções sólidas ternárias contendo elementos substitucionais X e intersticiais I, os átomos de nitrogênio apresentam forte tendência a formar pares com os átomos substitucionais que se situam à esquerda do ferro na tabela periódica. Cálculos termodinâmicos [SOZINOV, 1999] mostraram que a interação entre átomos de nitrogênio e elementos substitucionais situados à esquerda do ferro é mais forte do que a interação do carbono com esses mesmos elementos. Ni e Si, ao contrário, repelem os intersticiais carbono e nitrogênio.

Essas diferenças de estrutura e distribuição eletrônica resultam em diferenças pronunciadas entre as propriedades termodinâmicas das ligas Fe-X-N e Fe-X-C. Desde o trabalho pioneiro de [TURKDOGAN, 1958] que estudou a solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em temperaturas entre 1.173 K e 1.673 K, sabe-se que o grau de ordenação dos átomos de cromo e nitrogênio em solução sólida no ferro é muito mais pronunciado do que de átomos de cromo e carbono em solução. Em seu trabalho mostra-se como o cromo aumenta a solubilidade do nitrogênio nas fases alfa, gama e líquido, como conseqüência dessa configuração.

As propriedades mecânicas também são influenciadas pela distribuição dos átomos e elétrons na solução sólida. Quanto maior for o caráter metálico da ligação maior é a plasticidade do material. A maior concentração de elétrons livres na estrutura facilita a movimentação de discordâncias, tornando a liga mais tenaz. São conhecidas as propriedades criogênicas dos aços de elevado teor de níquel, explicadas pelo maior número de elétrons livres na estrutura. De forma semelhante, as ligas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N apresentam boas propriedades mecânicas em baixa temperatura em virtude

do tipo de ligação química que se estabelece. [SPEIDEL, 1989] mostrou os efeitos opostos que carbono e nitrogênio têm sobre as propriedades mecânicas de aços austeníticos 18% Cr 18 % Mn: os aços contendo nitrogênio mantém alta tenacidade à fratura mesmo em temperaturas criogênicas associada a valores elevados de limite de escoamento enquanto a presença de carbono compromete seriamente a tenacidade destes materiais.

A interação entre elementos substitucionais e intersticiais em um reticulado cristalino pode ser equacionada por meio da diferença entre as energias de interação do elemento substitucional X com o intersticial I (u_{X-I}) e a energia de interação dos intersticiais com o ferro (u_{Fe-I}), como proposto por [HORNBOGEN, 1971].

$$\Delta u = (u_{Fe-I}) - (u_{X-I}) \qquad [2.1]$$

Se $\Delta u > 0$ há uma tendência a aumentar a solubilidade do nitrogênio no aço. Quando $\Delta u < 0$ a tendência é oposta. Quando o elemento substitucional se situa à esquerda do ferro na tabela periódica a tendência é que os átomos intersticiais ocupem posições vizinhas às dos átomos substitucionais. Nesse caso, pares X-I tendem a se formar. Se o elemento se situa à direita do ferro na tabela periódica há repulsão e os átomos intersticiais tendem a formar aglomerados em posições afastadas daquelas em que se encontram os átomos de X. Ao comparar as diferenças de energia de interação de átomos substitucionais com carbono e nitrogênio é possível constatar que as interações entre átomos de nitrogênio e átomos substitucionais são sempre mais fortes que a interação desses elementos com o carbono [GRAVILJUK, 1999].

O efeito da temperatura sobre a solubilidade do nitrogênio é curiosa e não usual. A Figura 2.1 mostra a variação da solubilidade do nitrogênio com a temperatura no ferro puro a 0,1 MPa. A solubilidade na fase líquido é maior que na ferrita e na austenita. Enquanto a solubilidade na ferrita e no líquido aumentam com a elevação da temperatura, na austenita ela diminui com o aumento da temperatura, caracterizando um comportamento bem diferente do observado no sistema Fe-C, no qual a

solubilidade do carbono aumenta tanto na ferrita como na austenita, quanto mais elevada é a temperatura.

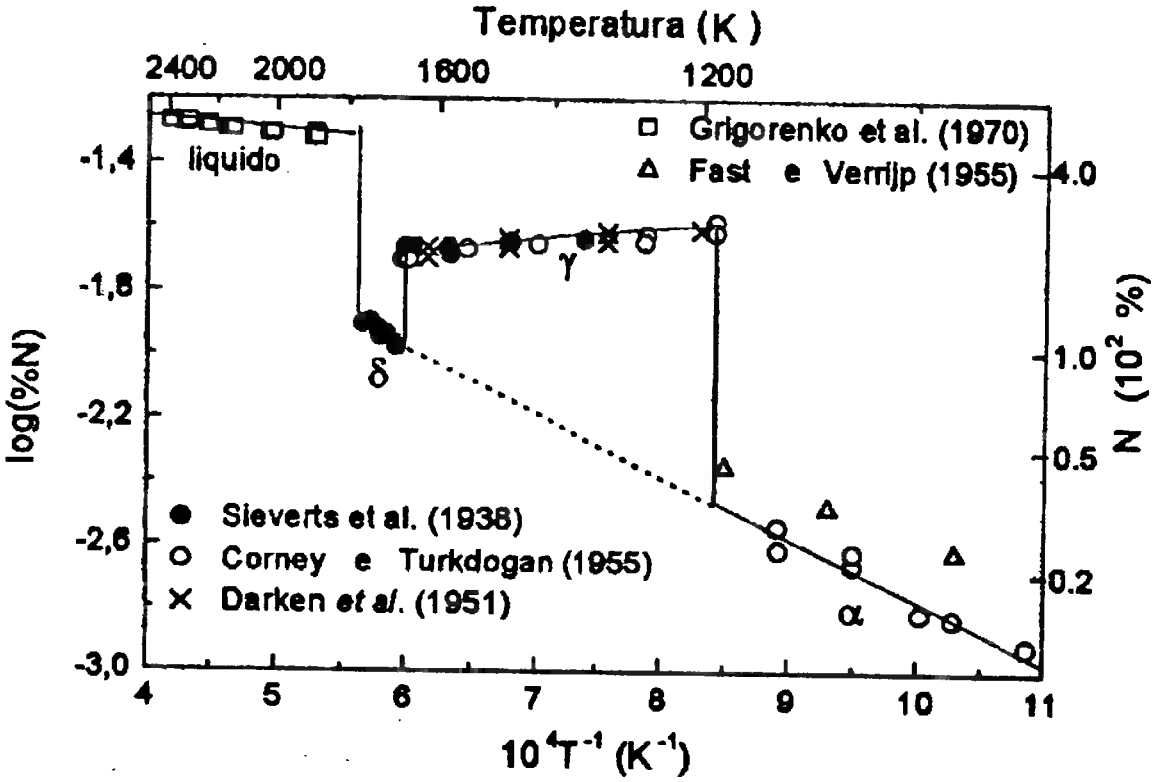

Figura 2.1 – Solubilidade do nitrogênio no ferro puro à pressão de 0,1 MPa nas fases líquido, ferrita e austenita [GAVRILJUK, 1999].

Esse comportamento pode ser explicado pelos diferentes calores de dissolução de carbono e nitrogênio no ferro. A dissolução do carbono na ferrita e na austenita ocorre com absorção de calor. A reação de dissolução de nitrogênio gasoso é também endotérmica na ferrita, porém exotérmica na austenita. Desta forma a solubilidade do nitrogênio na austenita em equilíbrio com gás a 0,1 MPa aumenta com a queda da temperatura, pois sendo a reação exotérmica, o equilíbrio da reação [2.2] é deslocado para a direita.

$$\frac{1}{2} N_{2(gás)} \Leftrightarrow [N]_{\gamma} \qquad [2.2]$$

O equilíbrio da reação [2.2] é descrito pela expressão [2.3] que relaciona as atividades do gás e do nitrogênio em solução, através de uma constante de equilíbrio K_N dada por:

$$K_N = \frac{h_{[N]}}{\sqrt{a_{N_2}}} = \frac{f_N \cdot [\%N]}{\sqrt{p_{N_2}}} \qquad [2.3]$$

onde $h_{[N]}$ é a atividade Henryana do nitrogênio em solução, a_{N_2} a atividade do nitrogênio na atmosfera, p_{N_2} a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera, f_N é o coeficiente de atividade e $[\%N]$ é a concentração. O coeficiente de atividade f_N relaciona a atividade química do nitrogênio com sua concentração $[\%N]$ dada em porcentagem em peso. Desta relação decorre a lei de Sievert, dentro do campo de validade da lei de Henry.

$$[\%N] \approx K'' \sqrt{p_{N_2}} \qquad [2.4]$$

A lei de Sievert relaciona a concentração de nitrogênio em equilíbrio no aço (austenita, ferrita ou líquido) com a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera a uma dada temperatura. Um aumento da pressão leva a um aumento do teor de nitrogênio em solução no aço. O aumento do teor de nitrogênio em solução decorrente do aumento de pressão não é, entretanto, ilimitado. É importante lembrar que o nitrogênio em solução nas fases sólidas do ferro pode estar em equilíbrio, também, com nitretos, de acordo com as reações [TORCHANE, 1996]:

$$\tfrac{1}{2} N_{2(gás)} \Leftrightarrow [N]_{Fe\,\alpha} \qquad [2.5]$$

$$4[Fe]_{\alpha} + (1-x)[N]_{\alpha} \Leftrightarrow \gamma' - Fe_4N_{1-x} \qquad [2.6]$$

$$2[Fe]_{\alpha} + (1-y)[N]_{\alpha} \Leftrightarrow \varepsilon - Fe_2N_{1-y} \qquad [2.7]$$

O aumento do potencial de nitrogênio da atmosfera desloca a reação [2.5] para a direita, deslocando também as outras duas. A entrada de nitrogênio na fase sólida

pode ocorrer até que seja atingido o limite de solubilidade do nitrogênio em relação aos nitretos, momento em que ocorrerá a precipitação.

Em uma solução metálica multi-componente, contendo elementos substitucionais e intersticiais, os átomos de soluto substitucional X presentes afetam a solubilidade uns dos outros. O grau de influência pode ser avaliado por parâmetros chamados parâmetros de interação. São parâmetros obtidos a partir da expansão do coeficiente de atividade γ_i de um componente com relação à pequenas concentrações:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{\infty} + \left[\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_i}\right]_{x_i\to 0} \cdot x_i + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 \ln\gamma_i}{\partial x_i^2}\right]_{x_i\to 0} \cdot x_i^2 + \ldots \qquad [2.8]$$

onde

$\ln\gamma_i^{\infty}$ é o parâmetro de interação de ordem zero e corresponde ao valor do coeficiente de atividade de uma solução infinitamente diluída;

$\left[\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_i}\right]_{x_i\to 0} \cdot x_i = \varepsilon_i^i$ é o parâmetro de interação de primeira ordem e corresponde à influência da concentração de um elemento em seu coeficiente de atividade e

$\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial^2 x_i}\right]_{x_i \to 0} = r_i$ é o parâmetro de interação de segunda ordem correspondente à influência de concentrações maiores de soluto.

O parâmetro de primeira ordem fornece a inclinação da função [2.8] quando a concentração tende para zero e o parâmetro de segunda ordem fornece a curvatura daquela função quando a concentração tende para zero.

Quando as concentrações são dadas em porcentagens, utiliza-se o coeficiente de atividade $f_i \cong \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}}$ e a atividade do elemento passa a ser expressa por $a_i = c_i \cdot f_i$ com parâmetros de interação e_i^i de primeira ordem e r_i^i de segunda ordem.

O efeito que um elemento X tem sobre o coeficiente de atividade é dado então por:

$$\log f_N^X = e_N^X[\%X] + r_N^X[\%X]^2 + e_N^N[\%N] \qquad [2.9]$$

onde e_N^N é o parâmetro de interação do nitrogênio sobre si mesmo.

Vários trabalhos foram realizados visando determinar experimentalmente os valores dos parâmetros de interação e o efeito dos elementos de liga sobre a solubilidade do nitrogênio. [FORCH, 1990] indica uma expressão em que o coeficiente de atividade é função do cromo equivalente. Por meio desta expressão é possível calcular os efeitos do cromo, do manganês e do molibdênio no coeficiente de atividade, para a temperatura de 1.873 K, levando em consideração que o efeito do manganês é equivalente à metade do efeito do cromo e o do molibdênio é de um quarto:

$$\log f_N = -0{,}048 \cdot [\%Cr_{eq}] + 3{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot [\%Cr_{eq}]^2 - 0{,}13[\%Cr_{eq}] \qquad [2.10]$$

Os efeitos de diferentes elementos de liga sobre o coeficiente de atividade do nitrogênio a 1.873 K, foram avaliados por Satir-Kolorz e Zheng [FEICHTINGER, 1989], que determinaram os parâmetros de interação mostrados na tabela 2.1. Esses parâmetros são válidos somente para a temperatura indicada. É interessante observar que cromo e manganês aumentam consideravelmente a solubilidade do nitrogênio nos aços, e carbono e nitrogênio são os elementos que mais reduzem a solubilidade a 1.873 K. Vale a pena notar que os elementos situados à direita do ferro na tabela periódica diminuem a solubilidade enquanto aqueles situados à esquerda aumentam. Ou seja, os parâmetros de interação refletem o efeito que os elementos de liga têm sobre a distribuição dos elétrons no reticulado do ferro.

Tabela 2.1 – Parâmetros de interação e_N^i e c_N^i para o cálculo da solubilidade do nitrogênio a 1.873 K. [FEICHTINGER, 1990]

Elemento	e_N^i	c_N^i
Ti	-0,930	+19,40
Zr	-0,630	+13,13
V	-0,098	+2,05
Nb	-0,050	+1,05
Cr	-0,048	+1,00
Ta	-0,033	+0,69
Mn	-0,024	+0,50
Mo	-0,013	+0,27
W	-0,002	+0,04
Co	+0,010	-0,20
Ni	+0,011	-0,22
As	+0,010	-0,20
Sn	+0,008	-0,16
Sb	+0,010	-0,20
Al	+0,040	-0,85
Si	+0,043	-0,90
P	+0,048	-1,00
B	+0,083	-1,73
C	+0,118	-2,46
N	+0,130	-2,70

A expressão [2.10] pode ser utilizada em outras temperaturas, desde que sejam feitas correções apropriadas, tais como a proposta abaixo:

$$\log f_{N,T}^{X} = (-0{,}75 + 3{,}6 \cdot 10^{-4} + \frac{3.280}{T}) \cdot \log f_{N,1873}^{X} \qquad [2.11]$$

A adição de cromo às ligas de ferro aumenta sensivelmente a solubilidade do nitrogênio no ferro. Vários autores estudaram os sistemas Fe-Cr-N, Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N tendo em vista determinar a solubilidade do nitrogênio. O trabalho pioneiro em ligas Fe-Cr foi o de [TURKDOGAN, 1958]. [ZHENG, 1989] fornece um gráfico que ilustra bem a variação de solubilidade de ligas Fe-Cr em função da temperatura. Teores crescentes de cromo aumentam sensivelmente a solubilidade. Assim, um aço com 25 % Cr admite cerca de 0,5% de N em solução no líquido, de 0, 2 a 0, 3% de N na ferrita e mais de 1% de N na austenita. O cromo muda também as solubilidades relativas das fases ferrita, austenita e líquido. Se no ferro puro a solubilidade do nitrogênio era maior no líquido que na ferrita e na austenita (Figura 2.1), nas ligas Fe-Cr com mais de 8 % de cromo a solubilidade do nitrogênio na austenita passa a ser a maior (Figura 2.2).

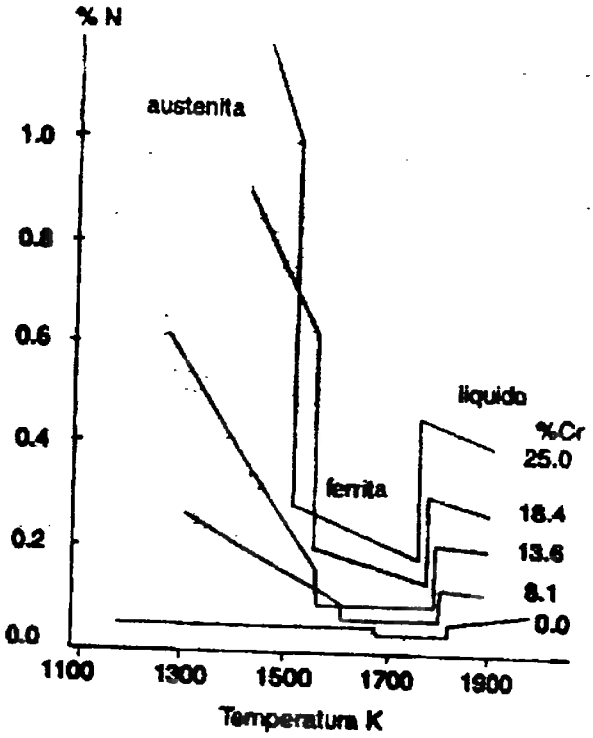

Figura 2.2 - Solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr, em função da temperatura.

Outro efeito importante do cromo é o de alterar a inclinação da curva de variação da [%N] com a temperatura, tornando-a negativa. A solubilidade do nitrogênio no líquido e na ferrita passa a aumentar com a diminuição da temperatura, da mesma forma que ocorria com a austenita no ferro puro.

As determinações de solubilidade feitas nestes trabalhos não especificam claramente se na faixa de temperaturas em que foi feito o estudo ocorreu ou não precipitação. Vale a pena mencionar, por exemplo, resultados do trabalho de [TURKDOGAN, 1958] para quem a solubilidade do nitrogênio na austenita de uma liga contendo 14, 1 % de Cr a 1.273 K é de aproximadamente 1,27 % N sob pressão de uma atmosfera. [FORCH, 1990] apresenta resultados de solubilidade de liga Fe-13,6% Cr a 1.273 K de aproximadamente 0,7% N , mas extrapola sua curva até temperatura de 1.173 K. [ZHENG, 1990] reporta solubilidade em um aço com 13,6% Cr de aproximadamente 0,56% N e também leva sua curva até a temperatura de 1.173 K em que a solubilidade é de 0,96% N. [FEICHTINGER, 1990] reporta solubilidade na austenita de até 2,8% N em temperaturas de 1173 K em aço contendo 18% Cr. Em seus trabalhos afirmam, estar estudando a solubilidade do nitrogênio gasoso em equilíbrio com as soluções sólidas cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e solução líquida. Alguns trabalhos mostram resultados experimentais de queda de solubilidade do nitrogênio na austenita em temperaturas mais baixas. Outros extrapolam a reta de variação de solubilidade para temperaturas mais baixas usando linhas tracejadas, indicando a incerteza das informações passadas nesta faixa de temperaturas.

Informações mais precisas e completas podem ser conseguidas através da construção dos diagramas ternários Fe-Cr-N seja por métodos experimentais, seja por cálculo por métodos computacionais. [HERTZMAN, 1987] fez um estudo intensivo do sistema Fe-Cr-N a 1.273 K. Com base em seus resultados e de outras trabalhos da literatura calculou os diagramas de fase Fe-Cr-N utilizando o modelo de Hillert-Staffanson. Constituem uma das informações mais precisas e completas sobre o sistema Fe-Cr-N. Em seus diagramas é possível verificar como varia a solubilidade do nitrogênio na austenita em equilíbrio com nitretos CrN e ε - Cr_2N, com o teor de cromo e com a temperatura. A Figura 2.3 mostra as seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-N para as temperaturas de 1.173 K, 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K. Encontram-se colocadas nos diagramas as linhas de ligação correspondentes aos equilíbrios de

fases em ligas com diferentes composições. Esses diagramas dão informações sobre o equilíbrio existente entre austenita, ferrita e nitretos. Neles é possível observar que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita aumenta com o aumento da temperatura. Por exemplo a 1.273 K um aço contendo 14 % de Cr tem dissolvidos na austenita, aproximadamente, 0,28% N em solução. Na temperatura de 1.373 K o teor aumenta para 0,45% e a 1.473 K chega a 0,8% N em solução. Sobre as linhas que separam os campos da austenita dos campos bifásicos vizinhos do diagrama estão lançados, também, os valores de atividade de nitrogênio na austenita quando em equilíbrio com nitretos ou com ferrita expressos em $\sqrt{p_{N_2(atm)}}$.

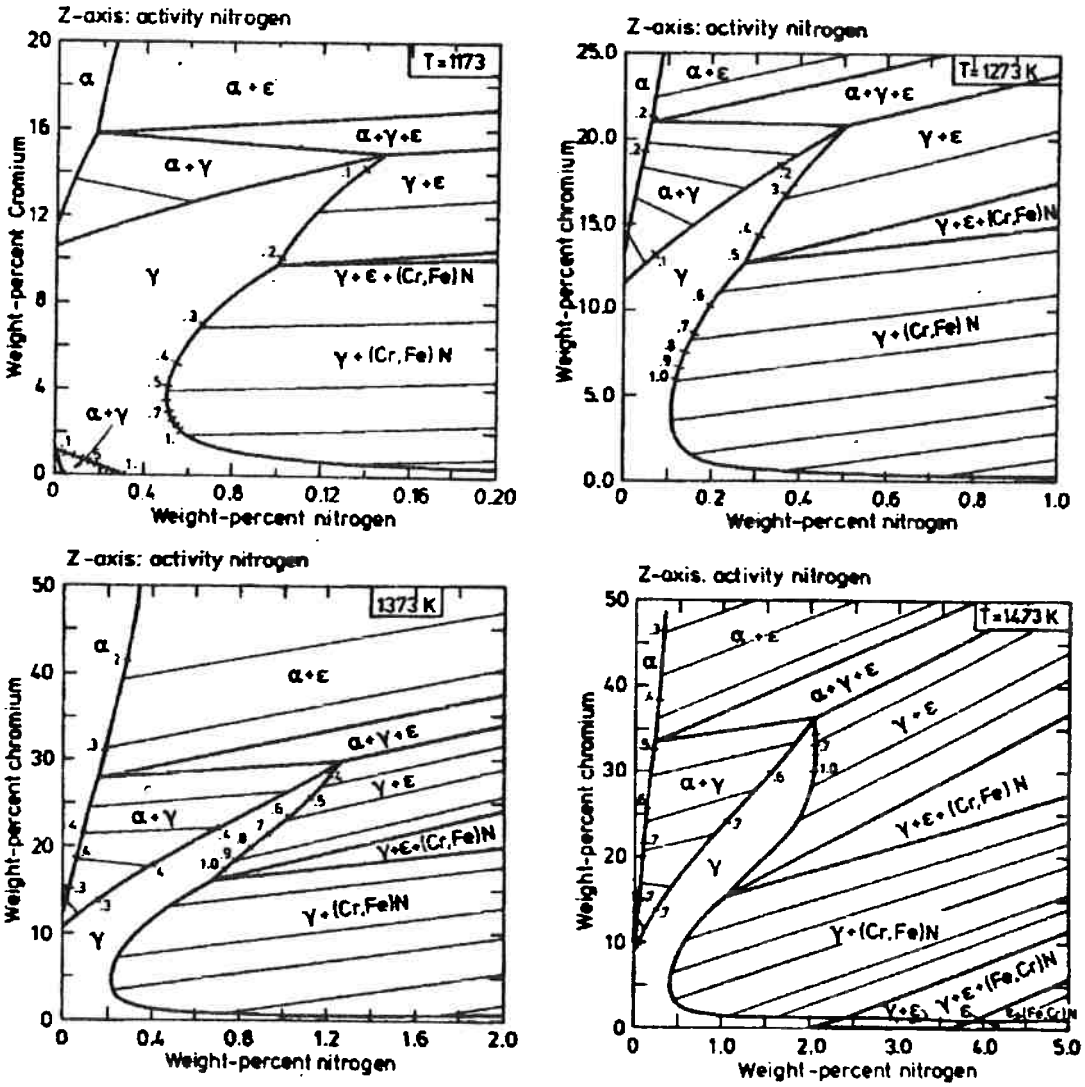

Figura 2.3 – Seções isotérmicas a 1.173 K, 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K do diagrama de fases Fe-Cr-N.

Sempre que a atividade de nitrogênio na atmosfera gasosa for maior que a atividade desse elemento na austenita em equilí brio com a outra fase haverá precipitação. Dessa forma, pode-se avaliar se irá ou não ocorrer a precipitação de nitretos na estrutura, em decorrência da incorporação de nitrogênio ao aço.

Outra forma de estudar o equilíbrio entre o gás e a liga metálica é lançar sobre cortes verticais de diagramas de fases ternários linhas correspondentes ao equlíbrio com o gás N_2 a diferentes pressões [FRISK, 1999] (Figura 2.4).

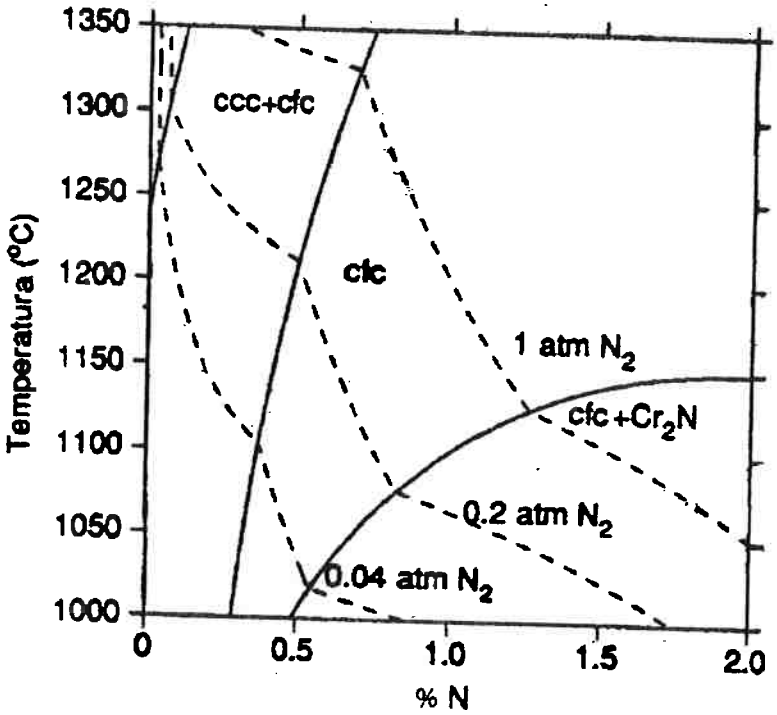

Figura 2.4 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-19% Cr-8%Mn-6%Ni-3%Mo-N. As linhas tracejadas representam o equilíbrio com gás N_2 a pressões de 0,04, 0,2 e 1 atm. [FRISK, 1999]

O estudo do equilíbrio de ligas metálicas dos sistemas Fe-Cr-N e Fe-Cr-X-N com gás N_2 é importante para o entendimento dos processos de obtenção, do processamento e do desempenho destes materiais. Não está suficientemente desenvolvido, para as ligas Fe-Cr-N a ponto de poder predizer teores de nitrogênio, absorvidos ou perdidos pelo metal, em diferentes condições de processamento, durante tratamentos térmicos e termoquímicos e durante sua utilização.

3. MICROESTRUTURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DE ELEVADO TEOR DE NITROGÊNIO

Os aços podem ter suas propriedades modificadas por tratamentos térmicos e termoquímicos em virtude das transformações alotrópicas que sofrem durante aquecimento e resfriamento e devido à precipitação de carbonetos e nitretos com tamanhos, morfologias e graus de dispersão muito diferentes. A precipitação dessas fases depende das solubilidades do nitrogênio, do carbono e de elementos de liga substitucionais na matriz metálica.

Existem semelhanças entre o carbono e o nitrogênio e entre carbonetos e nitretos que podem se formar nos aços. As condições em que carbonetos e nitretos podem precipitar são diferentes nos sistemas Fe-C e Fe-N e o conhecimento dessas condições é importante para o estudo da microestrutura e das propriedades desses materiais.

Tabela 3.1 Fases do sistema Fe-C

Fase	Composição	C %	C at%	N_{int}/N_{Fe} x 100	Reticulado de Bravais	Célula Unitária (Å)
Ferrita α	Fe	0,02	0,08	-	CCC	a=2,8664
ε - Ferro	Fe	-	-	-	HC	a=2,529;c/a=1,624
Austenita γ	Fe	1,9	8,3	9	CFC	a=3,572+3,3x10^{-2}(%C)
Martensita α'	Fe	1,9	8,3	9	TC	a=2,8664-1,3x10^{-2}(%C) c/a=1+4,5x10^{-2}(%C)
Fase - ε	Fe_4C_{1-x}	3,8 4,8	15,6 18,9	18 23	Hexagonal	a=2,502+6,6x10^{-3}(r_{at}%C) c/a=1,6413
Cementita (θ)	Fe_3C	6,69	25,0	33	Ortorrômbica	a=4,5248; b=5,0896 c=6,7443
Carboneto Hägg (χ)	Fe_5C_2	7,92	28,6	40	Monoclínico	a=11,56; b=4,573 c=5,060; β=97,74°
Carboneto ε	Fe_xC	8,22*	29,4*	41,7*	Hexagonal	A=2,73; c/a=1,58
Carboneto Eckstrom-Adcock	Fe_7C_3	8,44	30,0	42,9	Hexagonal	a=6,882; c=4,540

*Para $Fe_{2,4}C$ $r_{at}= N_{int}/N_{Fe}$

[JACK, 1973] fez uma excelente revisão sobre a precipitação de carbonetos e nitretos nos aços. A Tabela 3.1 mostra as fases do sistema Fe-C. Dos carbonetos mostrados na tabela apenas a cementita Fe_3C, o carboneto de Hägg (χ) e o carboneto ε ocorrem em aços ao carbono. O carboneto $(Cr,Fe)_7C_3$ é freqüentemente encontrado em aços ao cromo.

As fases do sistema Fe-N estão indicadas na Tabela 3.2. Apesar de serem metaestáveis em relação ao gás N_2 a 0,1 Mpa, são encontradas freqüentemente em camadas formadas por nitretação superficial. Aparecem, também, no revenido de ligas Fe-N [MITTEMEIJER, 1987].

Tabela 3.2 – Fases do sistema Fe-N

Fase	Composição	N %	N at%	N_{int}/N_{Fe} x 100	Reticulado de Bravais	Célula Unitária (Å)
Ferrita α	Fe	0,10	0,40	-	CCC	a=2,8664
Austenita γ	Fe	2,8	11	12,4	CFC	$a=3,572+7,8x10^{-3}(at\%N)$
Martensita α'	Fe	2,6	10	11,1	TCC	$a=2,8664-1,8x10^{-3}(r_{al}\%N)$ $c/a=1+9,1x10^{-3}(r_{al}\%N)$
α''	$Fe_{16}N_2$	3,0	11,1	12,5	TCC	a=5,72 c/a=1,10
γ'	Fe_4N	5,9	20	25	Cúbico	a=3,795; b=5,0896 c=6,7443
ε	Fe_2N_{1-x}	4,5 11,0	18 32	22-49,3	Hexagonal	a=2,764 c/a=1,599
ζ	Fe_2N	11,14	33,3	50	Ortorrômbica	a=5,530; c=4,480

$r_{al}= N_{int}/N_{Fe}$

O carbono e o nitrogênio ocupam sempre as posições intersticiais octaédricas do reticulado cristalino em qualquer das soluções sólidas mostradas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

A presença de átomos de nitrogênio ou carbono nos interstícios octaédricos da ferrita (CCC) causa distorções anisotrópicas no reticulado pois ocupam somente um

dos três tipos de posições intersticiais existentes e, por essa razão, a solubilidade desses elementos nessa fase é muito baixa.

Na austenita (CFC) os átomos de N e C podem ocupar qualquer um dos interstícios ocatédricos existentes na estrutura e a presença desses elementos causa uma expansão isotrópica do reticulado. Para uma mesma relação entre número de átomos intersticiais e número total de átomos metálicos, as células unitárias da austenita dos sistemas Fe-C e Fe-N são semelhantes.

A cementita tem uma estrutura essencialmente hexagonal embora com distorção localizada para acomodar os átomos de carbono. O arranjo cristalino entre átomos de ferro e carbono é mais compacto do que se os átomos de carbono simplesmente ocupassem as posições intersticiais octaédricas de um reticulado cristalino. O fato de os átomos de nitrogênio nos nitretos ocuparem sempre posições intersticiais octaédricas é uma diferença importante entre essas fases.

O carboneto de Hägg de estrutura monoclínica apresenta algumas semelhanças estruturais com a cementita . Da mesma forma, o carboneto Fe_7C_3 tem estrutura semelhante à dos carbonetos tipo M_7C_3 encontrados em ligas Fe-Cr-C e Fe-Mn-C. Já o carboneto ε é hexagonal e parece ser isoestrutural com o nitreto ε.

A fase α'' é intermediária entre a ferrita α e o nitreto γ' e sua estrutura é ordenada em um reticulado tetragonal de corpo centrado. Tal ordenação é a característica predominante das estruturas de nitretos de ferro. O nitreto γ' tem estrutura CFC e existe em uma faixa de composições muito restrita. Enquanto no nitreto α'' os átomos de nitrogênio ocupam somente um dos sub-reticulados de interstícios ocatédricos existentes na estrutura CFC, no nitreto γ' cada célula unitária é ocupada por um átomo de nitrogênio. Existem dois tipos de átomos de ferro no reticulado: aqueles que não têm nenhum átomo de nitrogênio como vizinho mais próximo e aqueles que têm dois átomos de nitrogênio como vizinhos mais próximos.

A seqüência de precipitação a partir de ferrita supersaturada é:

$$\alpha'_{supersat} \rightarrow \alpha'' + \gamma' \qquad [3.1]$$

A fase ε existe em uma ampla faixa de composições no sistema Fe-N e somente alguns dos interstícios octaédricos são ocupados por átomos de nitrogênio. Apresenta, entretanto, ordenação de longo alcance.

Na fase ζ os átomos formam um arranjo hexagonal compacto em que somente metade dos interstícios octaédricos em cada plano é ocupada. Assim, as posições intersticiais dos planos imediatamente acima e abaixo da posição ocupada por cada átomo de nitrogênio ficam, por sua vez, sempre desocupadas.

A austenita em ligas Fe-C e Fe-N apresenta características bastante diferentes. Embora o arranjo cristalino seja o mesmo, o que muda é o grau de ordenação da estrutura, como discutido anteriormente. O nitrogênio altera a distribuição eletrônica no reticulado do ferro induzindo uma ordenação e um número de elétrons livres maiores.

O maior grau de ordenação tem efeito sobre o endurecimento dos aços ao nitrogênio. De acordo com [GAVRILJUK, 1999a] as regiões com ordenação de curto alcance interagem com as discordâncias da seguinte forma: ao passar, a primeira discordância destrói a ordenação e aumenta a energia do reticulado. Será necessário que exista uma segunda discordância para restabelecer a ordem. Ou seja, para que possa haver deformação do reticulado cristalino é preciso que os arranjos formados por pares de discordâncias existam ou se formem na estrutura.

Outra característica importante da austenita de aços de alto teor de nitrogênio é a baixa energia de falha de empilhamento. Embora a ação do nitrogênio sobre a energia de defeito de empilhamento não seja monotônica e dependa da composição química do aço, pode-se dizer que aços austeníticos com elevados teores de nitrogênio têm energia de falha de empilhamento bastante baixa. [GAVRILJUK, 1999] relata energias de defeito de empilhamento que variam entre 42 mJ/m^2 em aço contendo 0,1 % de N até 65 mJ/m^2 em aços contendo 0,4 % N. Teores mais elevados causam novamente a diminuição de energia para 55 mJ/m^2.

O fato de a austenita possuir baixa energia de falha de empilhamento faz com que as discordâncias se encontrem predominantemente dissociadas nos aços de alto teor de nitrogênio. [GAVRILJUK, 1999] mostra lâminas finas observadas em microscópio eletrônico de transmissão de aços austeníticos contendo 0,4% C e 0,4% N com o mesmo grau de deformação, ficando claro que as discordâncias formam um emaranhado no aço contendo carbono, enquanto nos aços ao nitrogênio se encontram dissociadas.

A predominância de discordâncias dissociadas na estrutura faz com que sua movimentação seja essencialmente planar, o que aumenta a taxa de encruamento. São conhecidas as propriedades mecânicas de aços austeníticos de alto teor de nitrogênio que possuem elevados limites de escoamento e de resistência associados a alto alongamento. Essas propriedades são intensamente exploradas nos materiais projetados e fabricados para trabalhar em equipamentos e sob condições em que alta resistência à cavitação e alta resistência ao desgaste por erosão-corrosão ou hidro-abrasão são necessárias.

As martensitas dos sistemas Fe-C e Fe-N são semelhantes e somente um dos três tipos de posições intersticiais octaédricas do reticulado cúbico de corpo centrado é ocupado por átomos de nitrogênio ou carbono. Isso gera uma distorção do reticulado na direção c tornando-o tetragonal. A tetragonalidade aumenta com a concentração de nitrogênio ou carbono. O fato de martensitas de baixo carbono ou baixo nitrogênio serem cúbicas se deve à desordenação de Zener, que ocorre acima de uma temperatura crítica em que os átomos passam a ocupar as outras posições intersticiais disponíveis no reticulado deixando, portanto, de provocar a distorção. Existe, entretanto, a possibilidade dessas martensitas serem cúbicas em conseqüência de processos de auto-revenimento, já que as temperaturas Ms de aços de baixo C e baixo N são bastante altas e átomos de C e N podem segregar para discordâncias e outras posições de menor energia no reticulado.

Nos aços de alto teor de nitrogênio a fração de martensita em ripas, com subestrutura escorregada, é alta, enquanto nos aços de alto carbono predomina a fração de martensita lenticular ou em placas, de subestrutura maclada. A transição de estrutura predominantemente escorregada para predominantemente maclada ocorre nos aços ao nitrogênio, em torno de 0,7% N. Essas diferenças estruturais têm reflexo na tenacidade, que é maior nos aços de alto teor de nitrogênio.

Por outro lado, para a mesma porcentagem em peso de intersticiais, a dureza das ligas Fe-N é menor que a de ligas Fe-C [MITTEMEIJER, 1983]. Para porcentagens atômicas iguais desses elementos, as durezas são próximas e refletem a distorção causada no reticulado.

Raramente os aços martensíticos são utilizados no estado temperado. O tratamento de revenimento é feito com a finalidade de diminuir um pouco a dureza e aumentar a tenacidade. Por essa razão, é importante conhecer a seqüência de

precipitações que ocorre durante o revenido pois a natureza, a forma e a distribuição das fases na estrutura é determinante de suas propriedades. Dependendo da composição química e da temperatura pode ocorrer endurecimento por precipitação coerente chamado de endurecimento secundário. Nos aços martensíticos de alto teor de nitrogênio esse fenômeno ocorre e proporciona um diferencial de propriedades em relação aos aços contendo carbono.

Inicialmente será discutida a seqüência de precipitação nos sistemas Fe-C e Fe-N. Em seguida nos sistemas Fe-Cr-C e Fe-Cr-N. Finalmente serão discutidos os fenômenos que ocorrem em aços do sistema Fe-Cr-C-N.

Nos aços carbono há 3 estágios razoavelmente bem definidos de revenido [SPEICH, 1972]. O primeiro entre 353 K e 573 K, correspondente à precipitação de carbonetos ε em aços com teor de carbono maior que 0,2% ou de segregação de átomos de carbono para discordâncias, interfaces de ripas de martensita e outras posições intersticiais do reticulado cristalino em aços com teor de carbono menor que 0,2%. Os carbonetos ε, de estrutura cristalina semelhante à da martensita, precipitam com uma relação de orientações definida por $(101)_{\varepsilon}//(101)_{\alpha}$ e $(100)_{\varepsilon}//(2\bar{1}1)_{\alpha}$. O segundo estágio, entre 573 K e 673 K corresponde à decomposição da austenita retida. No terceiro estágio entre 573 K e 673 K precipitam os carbonetos χ ou a cementita, na forma de filmes ou dendritas nos contorno de ripas de martensita ou nas interfaces de maclas da martensita maclada. Todas essas transformações ocorrem em temperaturas inferiores a 673 K, nas quais o ferro e elementos substitucionais são praticamente imóveis na estrutura. Os carbonetos χ e Fe_3C têm estruturas muito parecidas e uma seqüência de reações possível é dada por [JACK, 1972]:

$$\alpha'_{supersat} \rightarrow \varepsilon \rightarrow \chi \rightarrow Fe_3C \qquad [3.2]$$

O revenido de aços ao nitrogênio inicia-se com a precipitação de α'' – $Fe_{16}N_2$. Os resultados de raios-X indicam um aumento da tetragonalidade da martensita à medida em que os átomos de nitrogênio se arranjam ordenadamente para formar a estrutura do nitreto. A reação de revenido consiste basicamente na passagem de um estado de ordem parcial para um outro em que a estrutura se encontra totalmente ordenada. O nitreto α'' precipita mantendo relação de orientações com a matriz com planos (001) das duas estruturas, aproximadamente paralelos entre si: o desvio é de cerca de 10%.

A estrutura de α" é a de um reticulado CFC distorcido, parecida com a estrutura do γ' – Fe_4N, porém com menor número de átomos de nitrogênio. O nitreto α" é um precipitado de transição durante a formação de γ' – Fe_4N. Considera-se que a transformação "in situ" seja possível, embora a observação de uma zona vizinha aos precipitados Fe_4N em crescimento, na qual praticamente não são vistos nitretos $Fe_{16}N_2$, contrarie tal hipótese.

Acima de 473 K ocorre precipitação de Fe_4N que, segundo todas as evidências, é uma transformação martensítica reversa controlada por difusão. Quando nucleado, o nitreto Fe_4N cresce a partir da dissolução do $Fe_{16}N_2$, o que justifica a existência da zona desnuda em sua vizinhança.

[JACK, 1972] propôs uma classificação dos nitretos que se formam em aços ligados semelhante à que [GOLDSCHMIDT, 1967] propôs para os carbonetos. Os nitretos foram classificados de acordo com sua posição na tabela periódica, dependendo do tipo de estrutura que podem formar, cúbica compacta tipo NaCl, hexagonal compacta, hexagonal simples ou cúbica complexa.

Os aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio são conhecidos por possuírem boas propriedades anti-corrosivas, boa resistência mecânica em temperaturas moderadas, além de alta resistência ao desgaste abrasivo e em meios lamacentos [HOROVITZ, 1996][BERNS, 1997]. Consegue-se obter essas propriedades pela substituição parcial ou total do carbono por nitrogênio. A substituição parcial tem como objetivo elaborar esses aços em equipamentos convencionais, sem necessidade de aplicação de pressões elevadas. Ela faz com que a distribuição de átomos intersticiais no reticulado cristalino e a seqüência de precipitações que ocorrem durante o revenido desses aços sejam mais complexas. Em aços inoxidáveis martensíticos, em que uma parte do carbono é substituída por nitrogênio, podem se formar nitretos de tipo M_2N e MN e carbonetos M_7C_3, M_6C e $M_{23}C_6$, além dos precipitados metaestáveis anteriormente mencionados . O conhecimento da seqüência de precipitação é importante pois cada um desses precipitados tem uma estequiometria, forma, tamanho e distribuição particulares que determinam as propriedades. A precipitação de nitretos de cromo coerentes com a matriz como indicado por [ANTHAMATTEN, 1990] confere resistência mecânica elevada aos aços com 9 a 12 % Cr, para utilização em rotores de turbinas a gás em temperaturas de até 823 K. Precipitados grosseiros ricos em cromo não são eficientes no endurecimento desses aços, além de poder empobrecer a matriz

em cromo, a ponto de sensitizar o material. [BERNS, 1997] estudou a seqüência de precipitações em aços martensíticos com 15% Cr e 1% Mo contendo 0,29% C e 0,35% N. Esses aços apresentaram no estado temperado cerca de 70 % de austenita retida. Após refrigeração em nitrogênio liquido a quantidade de austenita retida foi reduzida para 30 %. Após revenido a 823 K observou-se uma quantidade significativa de discordâncias dissociadas na austenita retida. A 873 K a austenita retida se decompôs, tendo ocorrido precipitação de placas de cementita com morfologia semelhante à perlita.

A seqüência de precipitação pôde ser determinada: a 473 K houve precipitação de carboneto ε hexagonal ou nitreto ε hexagonal (possuem parâmetros de rede praticamente idênticos). Entre 473 K e 673 K somente ocorreu crescimento dos precipitados já formados. O revenido a 773 K ocasionou precipitação de $(Fe,Cr)_3C$ cementita ortorrômbica e nitreto (Cr,Fe)N cúbico. Os nitretos e carbonetos ε foram todos dissolvidos. A elevação da temperatura para 873 K e 923 K levou à transformação do nitreto (Cr, Fe)N em $(Cr,Fe)_2N$ hexagonal. Não foram detectados carbonitretos em nenhuma das temperaturas estudadas. Os precipitados formados foram (Cr,Fe)N, (Cr,Fe)2N e cementita (Fe,Cr)3C. Essa seqüência de precipitações é análoga à que foi observada por [MITEJMEIER, 1987] em ligas Fe-C-N isentas de elementos de liga onde ocorrem precipitações separadas de carbonetos ε e de nitretos α". A seqüência de precipitações observada nos aços ao C ao N e ao (C+N) podem ser resumidas:

Aços (C+N)	Nitreto $\varepsilon \Rightarrow (Cr,Fe)N \Rightarrow (Cr,Fe)_2N$
Aços (N)	Nitreto $\varepsilon \Rightarrow (Cr,Fe)_2N$
Aços (C)	Carboneto $\varepsilon \Rightarrow (Fe,Cr)_3C$ cementita $\Rightarrow (Cr,Fe)_7C_3$

A conseqüência importante desta seqüência de reações é que em aços com substituição parcial de carbono por nitrogênio não ocorre precipitação de carbonetos tipo M_7C_3, grosseiros. Esses carbonetos não contribuem para o endurecimento do material e podem promover empobrecimento da matriz em cromo favorecendo a sensitização do material, razão pela qual são indesejados. O fato de os carbonetos M_7C_3 não precipitarem em aços contendo nitrogênio se deve aos fenômenos de ordenação de átomos de cromo no reticulado de α. Essa ordenação dificulta de uma

maneira geral as reações de revenido, fazendo com que os precipitados formados sejam pequenos e finamente dispersos na matriz martensítica.

4. ROTAS DE OBTENÇÃO

4.1 Introdução de nitrogênio no estado líquido

A baixa solubilidade do nitrogênio no estado líquido e na ferrita δ tornam a obtenção destes materiais difícil e custosa. Como discutido anteriormente, a solubilidade do nitrogênio no ferro puro é extremamente baixa. Elementos de liga como Cr e Mn são adicionados aos aços para aumentar a solubilidade do nitrogênio no líquido, na ferrita delta e na austenita. Eles aumentam a solubilidade sem apresentar tendência forte à precipitação de nitretos.

A adição desses elementos de liga permite atingir limites de solubilidade elevados somente nos aços austeníticos. Esses aços contém, em geral, elevados teores de cromo (18% a 20%), Ni (5%) e de Mn (15 a 20 %). Se estabilizada na temperatura ambiente a austenita consegue reter em solução teores de nitrogênio de até 1%. O Ni, o Mn e o N presentes na composição química fazem com que esses materiais solidifiquem segundo o modo austenítico de solidificação. O líquido passa diretamente para austenita sem haver formação de ferrita. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o corte vertical de um diagrama Fe-Cr-Ni com teor de ferro constante e igual a 74%. A seqüência de solidificação de ligas com baixos teores de níquel é

$$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \qquad [4.1]$$

A seqüência de solidificação de ligas com teores de níquel mais altos é

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma \qquad [4.2]$$

Para as ligas com teores de níquel entre 7% e 12% a sequência de soldificação não é tão clara. [SUUTALA, 1980] estudando soldas de aços austeníticos da série 300 chegou à conclusão que aços com relação $1{,}48 \leq Cr_{eq} / Ni_{eq} \leq 1{,}95$ com Cr_{eq} e Ni_{eq} dados pelo diagrama de Scaeffler, apresentam modo de soldificação austenítico. O modo de solidificação ferrítico-austenítico é de interesse no caso das soldas em virtude dos benefícios que traz para as soldas. A solidificação ferrítica ou mista é indesejada no caso dos aços de alto teor de nitrogênio dada a baixa solubilidade do nitrogênio na

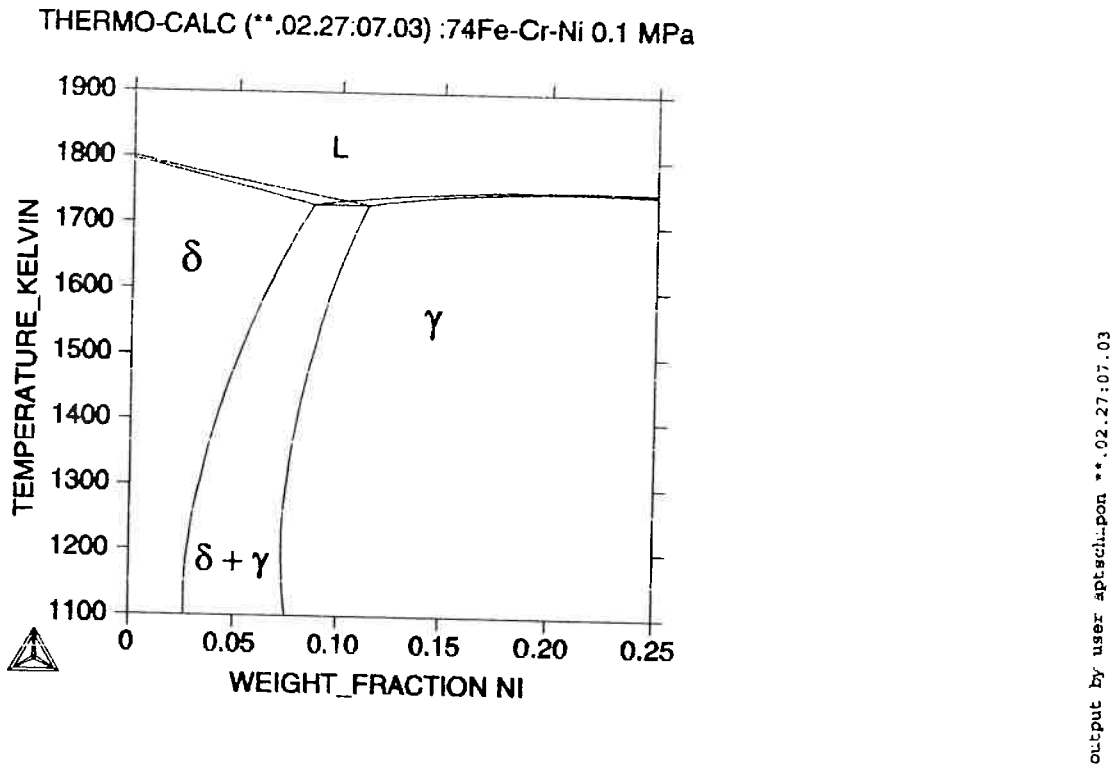

Figura 4.1 – Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para 74% Fe.

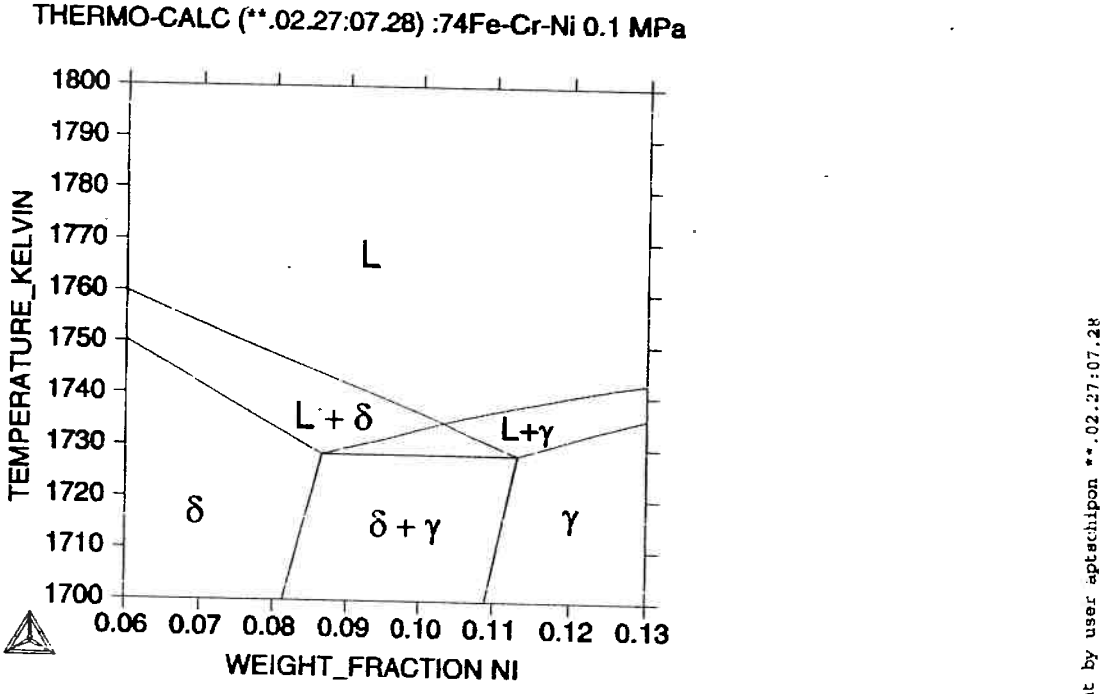

Figura 4.2 – Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para 74 % Fe.

ferrita. Em experiências de solidificação direcional realizadas com aços inoxidáveis austeníticos 18-8, [FREDRIKSON, 1972] indica que o nitrogênio tem forte efeito sobre

o modo de soldificação favorecendo o modo austenítico enquanto altas velocidades de resfriamento favoreceram a solidificação ferrítica.

Do acima exposto fica claro que até mesmo os aços austeníticos podem solidificar formando ferrita impossibilitando a retenção de nitrogênio

É muito mais difícil obter elevados teores de nitrogênio, por processos que envolvem fusão e solidificação, no caso dos aços ferríticos e martensíticos, pelas razões acima discutidas. Uma boa parte dos aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio vem sendo obtida por processos que envolvem a aplicação de pressões muito elevadas. De acordo com a lei de Sievert, para dobrar o teor de nitrogênio incorporado a um determinado tipo de aço é necessário quadruplicar a pressão aplicada.

Existem basicamente dois processos importantes de obtenção de aços inoxidáveis de alto nitrogênio a partir do estado líquido: fusão em contrapressão e fusão sob escória eletro-condutora sob alta pressão.

4.1.1 Fusão em contrapressão

Este método desenvolvido e utilizado, principalmente, no leste europeu consiste em fundir o material em um forno de indução localizado no interior de uma câmara de alta pressão em que é possível aplicar pressões de 100 MPa ou até 200 MPa (Figura 4. 3). A essência do processo consiste no controle das reações de troca gasosa entre o metal líquido e a fase gasosa durante a cristalização sob pressão. Tem como vantagens a possibilidade de se alcançar teores de nitrogênio muito elevados, alta homogeneidade química, possibilidade de aplicar pressão durante a solidificação além de ser um processo ecológico, dado que a operação é feita em câmara fechada [RASHEV, 1990]. As desvantagens são os altos investimentos necessários para construção destes equipamentos, tanto mais caros quanto mais alta a pressão com que se deseja trabalhar. Permite obter teores de nitrogênio extremamente elevados e a Figura 4. 4 mostra os teores de nitrogênio alcançados em diferentes tipos de aços processados com diferentes pressões na câmara [DUNNING, 1994].

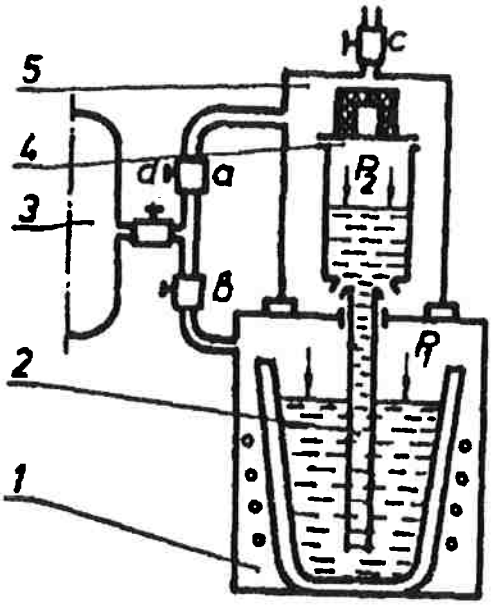

Figura 4.3 – Forno de fusão por processo de contrapressão. 1- autoclave. 2 – tubo de alimentação. 3- reservatório de gás. 4 – molde. 5 – câmara de solidificação. P2 – contrapressão aplicada. [RASHEV, 1990].

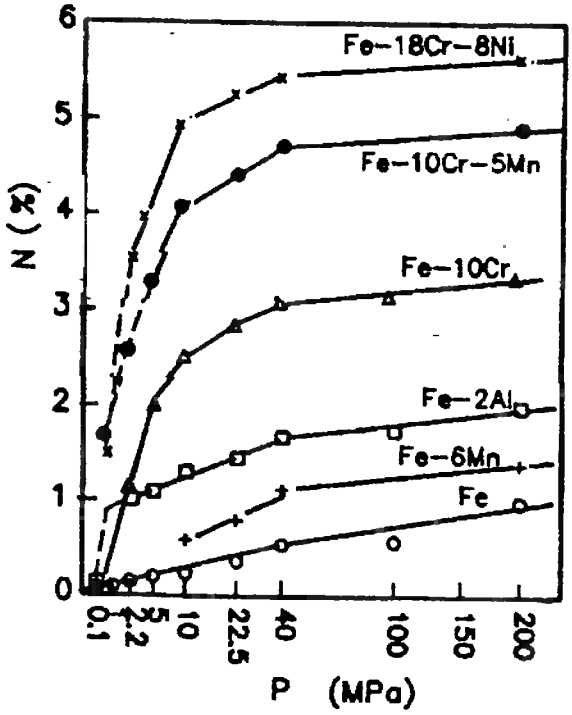

Figura 4.4 – Teores de nitrogênio conseguidos em processo de fusão por contrapressão. [DUNNING, 1994]

4.1.2 Refusão sob escória eletro-condutora em altas pressões

O processo de fusão e vazamento pelo método da contrapressão apresentava alguns problemas de segurança. Em caso de queda brusca de pressão na câmara por falha do equipamento o banho pode entrar em fervura, devido ao excesso de nitrogênio em solução. Além disso, o conjunto refrigerado a água, apresenta o perigo de vazamento. Os problemas de segurança mencionados levaram a uma migração para equipamentos do tipo PESR (Pressure Electro Slag Remelting) Refusão sob escória eletro-condutora. Neste processo apenas uma pequena região do lingote é refundida. A Figura 4.5 mostra esquematicamente o equipamento utilizado no processo [RASHEV, 1990]. O lingote é utilizado como eletrodo e a liga a ser obtida é refundida sob escória de Si_3N_4 em altas pressões [MENZEL, 1993]. O nitreto de silício é adicionado na forma de grânulos e sofre dissociação produzindo íons (N_3^-). O eletrodo é submetido a processo de fusão por zona e a região fundida em contato com a escória, incorpora nitrogênio. Uma parte do Si_3N_4 pode entrar em contato direto com o banho metálico, favorecendo a incorporação [FEICHTINGER, 1999]. Ao solidificar obtém-se um lingote de alto teor de nitrogênio.

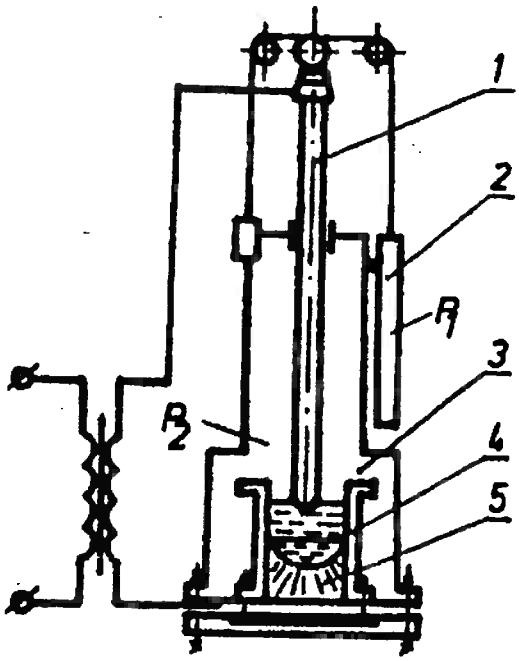

Figura 4.5 –Refusão sob escória eletro-condutora em alta pressão. 1- eletrodo de aço ligado. 2 – contrapeso. 3- câmara pressurizada. 4 – molde. 5 – lingote de aço de alto nitrogênio.

A incorporação de nitrogênio no processo é semelhante à já apresentada na Figura 4.4. [FEICHTINGER, 1999].

4.2 Atomização a gás sob altas pressões

A atomização a gás vem sendo, também, utilizada na tentativa de obter ligas de elevado teor de nitrogênio. Apesar de a atomização a gás ser um processo normalmente utilizado à pressão atmosférica, pressões não muito elevadas (0,2 MPa) podem ser aplicadas sobre a panela de vazamento do atomizador [DUNNING, 1994]. A câmara de pressurização é preenchida com nitrogênio e o gás de atomização é, também nitrogênio. Os teores de nitrogênio obtidos são função da pressão aplicada sobre a panela de vazamento.

Existe a possibilidade de incorporar teor de nitrogênio maior que o de equilíbrio através de injeção de nitrogênio como gás de atomização. As pressões de contato do gás sobre a superfície da gota líquida são elevadas e a solidificação das gotas super-resfriadas pode evitar o modo de solidificação ferrítico ou ferrítico-austenítico, de forma a permitir maior retenção de nitrogênio. Experiências vêm sendo conduzidas nesse sentido [RODRIGUES, 1998] e teores de até 5.000 ppm de nitrogênio foram conseguidos [BIANCANELLO, 1994]. A pressão aplicada sobre a panela de vazamento é, entretanto, a variável mais importante na determinação de teores máximos de nitrogênio incorporados.

4.3 Introdução de nitrogênio no estado sólido

Os processos descritos até o momento passam todos por uma etapa de fusão e solidificação. Têm a desvantagem de:

- O teor máximo de nitrogênio ser dado pelo limite de solubilidade deste elemento no líquido em equilíbrio com o gás a uma determinada pressão.
- O teor de nitrogênio poderser drasticamente reduzido durante a solidificação do material devido a menor solubilidade do nitrogênio na ferrita delta.

Uma rota alternativa para obtenção de aços inoxidáveis de elevado teor de nitrogênio é baseada na introdução deste elemento no estado sólido, em alta temperatura, lançando mão do elevado limite de solubilidade do nitrogênio na

austenita. O processo consiste na exposição do aço à uma atmosfera de elevado potencial de nitretação (misturas NH_3/ H_2, gás verde $95N_2/5H_2$ ou N_2 de alta pureza) em alta temperatura. A preparação da superfície da peça deve merecer especial atenção pois a presença de película de óxido passivadora inviabiliza o processo [COPPOLA, 1961]. O processo se aplica tanto a peças maciças como a materiais particulados. Em peças maciças de pequenas dimensões é possível conseguir teores elevados de nitrogênio homogeneamente distribuído em toda a seção. Em peças de dimensões maiores obtém-se camadas superficiais de elevado teor de nitrogênio, com 1 a 2 mm de espessura e propriedades tribológicas e de resistência à corrosão elevadas.

4.3.1 Nitretação gasosa em alta temperatura de material maciço.

A nitretação de aços em alta temperatura foi utilizada pela primeira vez na década de 50 por [TURKDOGAN, 1958] que estudou a solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em temperaturas entre 1.173 K e 1.673 K. Para estabelecer o equilíbrio entre as amostras com diferentes teores de cromo e o nitrogênio, elas foram colocadas em contato com a atmosfera por tempos prolongados, ocorrendo a incorporação de nitrogênio no aço. Os teores de nitrogênio na austenita e na ferrita delta em equilíbrio com o gás, nas respectivas temperaturas, a uma pressão de 0,1 MPa, foram medidos, resultando em curvas de solubilidade de N em ligas Fe-Cr.

[BELL, 1978] e colaboradores foram os primeiros a propor e realizar tratamentos termoquímicos de aços inoxidáveis ferríticos e ferrítico- austeníticos em atmosferas contendo nitrogênio, em temperaturas entre 1.373 K e 1.573 K, com a finalidade de obter aços de alto teor de nitrogênio. Conseguiram, por meio desses tratamentos, obter aços com estruturas totalmente martensítica ou totalmente austenítica, dependendo da composição química inicial do material. Trabalharam com aço martensítico contendo 18% Cr e 0,04% C. Obtiveram uma camada nitretada com espessura de 0,8 mm e teor de nitrogênio de aproximadamente 0,45 % de N após tratamento a 1.473 K por 4 horas e potencial de nitrogênio na atmosfera de 0,1 MPa . Utilizaram o modelo de [SHEWMON, 1989] segundo o qual todo o nitrogênio que difunde para o interior do material é todo consumido para transformar a ferrita em martensita e resolveram as equações de difusão correspondentes, chegando a resultados inconsistentes, provavelmente, porque o modelo não se aplica. Foram pioneiros em vislumbrar a possibilidade de obter aços inoxidáveis endurecidos superficialmente com nitrogênio

com boas propriedades de dureza e resistência ao desgaste. Não tiveram, entretanto, a preocupação de proteger o resultado de suas investigações.

O tratamento termoquímico de nitretação em alta temperatura foi patenteado por [ZOCH, 1995][BERNS, 1995] com a denominação de endurecimento superficial com nitrogênio* (case hardening with nitrogen/gasnitrieren) e posteriormente foi também chamado de nitrogenação (solution nitriding/aufstickung).

A superfície do aço em contato com o nitrogênio da atmosfera entra em equilíbrio e incorpora um teor de nitrogênio que depende da temperatura, da pressão e da composição química do aço. Aços altamente ligados absorvem mais nitrogênio e exigem pressões de nitretação menores. Temperaturas mais elevadas limitam o teor de nitrogênio absorvido em razão da diminuição de solubilidade do nitrogênio na austenita com o aumento da temperatura. Maiores teores de nitrogênio exigem temperaturas de nitretação menores para as quais a difusão do nitrogênio é , também, menor, prejudicando a entrada desse elemento no interior do material. [GAVRILJUK, 1999] cita alguns valores ótimos de tratamento resultantes da otimização do processo: teores de cromo maiores que 13%, temperaturas entre 1.373 K e 1.423 K, pressões de nitrogênio entre 0,01 MPa e 0,3 MPa, tempos menores que 24 horas e espessuras de camada menores que 3 mm.

O enriquecimento superficial de nitrogênio pode, dependendo da composição química do aço resultar em uma camada totalmente austenítica com alta resistência mecânica, e alta resistência à corrosão, porém ainda dúctil, ou uma camada totalmente martensítica de alta dureza e alta resistência ao desgaste. Neste último caso o processo é denominado tratamento de endurecimento superficial com nitrogênio.

A nitretação em alta temperatura pode ser feita, também, em peças com pequenas dimensões. Consegue-se desta forma aços de alto teor de nitrogênio com composição química homogênea em toda a seção transversal. O processo consiste em nitretar de ambos os lados chapas de aço de forma a se obter em cada uma delas uma fina camada de alto teor de nitrogênio. As chapas são então empilhadas e laminadas ou forjadas ou ainda, comprimidas isostáticamente a quente. Dependendo da temperatura e do tempo de nitretação pode-se obter um material com composição química homogênea ou com estrutura fibrosa, constituída de regiões de alto teor de

* Tratamento semelhante à cementação dos aços, em que há formação de camadas espessas, sem transição microestrutural e de propriedades brusca, entre a região da camada e o núcleo do material.

nitrogênio intercaladas com outras de baixo teor. Os materiais assim obtidos apresentam resistência mecânica comparável à de materiais processados convencionalmente, porém, com tenacidade muito maior. [FORCH, 1990].

[BERNS, 1993] estudou o efeito das variáveis de processo no endurecimento superficial de aço inoxidável com nitrogênio. O aço utilizado tinha 13 % Cr e 2% Mo. Foram estudos os efeitos da temperatura (1.273 K, 1.373 K e 1.473 K) e da pressão (entre 0,1 e 0,3 MPa) sobre o teor de nitrogênio na camada endurecida. Utilizou os dados de Zheng para estimar o teor de nitrogênio em equilíbrio na camada e mediu as durezas e a profundidade da camada endurecida. A 1.273 K e 0,1MPa obteve dureza após têmpera baixa e profundidade de camada de 0,3 mm após tratamento de 24 horas. O teor de nitrogênio de acordo com as curvas de Zheng foi de 0,7%. A 1.373 K temperatura em que o teor de nitrogênio em equilíbrio seria de 0,5% obteve profundidade de camada de 2 mm e dureza após têmpera de 600 HV. Para conseguir uma camada com 2,5 mm de espessura aumentou a temperatura para 1.423 K e a pressão para 0,2 MPa de forma a garantir o mesmo nível de nitrogênio dissolvido na austenita. Obteve dureza de 630 HV embora a profundidade de camada não tenha aumentado significativamente.

Seus resultados microestruturais e de raios-X indicaram presença de austenita retida na superfície das amostras que não pôde ser eliminada durante os tratamentos de revenido. Obteve melhores propriedades após revenimento dos aços a 723 K quando a dureza superficial subiu para 700 HV, tendo atribuído esse aumento ao fenômeno de endurecimento secundário devido à precipitação de nitretos coerentes.

Um dos problemas encontrados no decorrer do tratamento foi o crescimento de grão austenítico na superfície enriquecida em nitrogênio. Enquanto o núcleo se mantém com uma microestrutura bifásica constituída de ferrita e austenita na superfície totalmente austenítica não há impedimento para o crescimento de grão, atingindo valores de 300 μm. Em seu trabalho é feito um tratamento de dupla têmpera para controlar o tamanho de grão da camada superficial. [PADILHA, A.F., 1999] também observou crescimento de grão em aços inoxidáveis duplex submetidos a nitretação em alta temperatura tendo obtido grãos austeníticos com tamanho médio de 100μm. [TANAKA, 1994] propõe refinar o grão de aços de alto teor de nitrogênio com camada superficial

austenítica, através de tratamentos de ciclagem térmica de maneira semelhante à proposta por [GRANGE, 1966] para os aços de construção mecânica.

Os aços ferrítico-martensíticos nitretados têm sido estudados visando sua aplicação em rotores de bombas, conexões e tubulações que trabalham submetidas a desgaste em meio lamacento [TORO, 1999][KUHL, 1999].

4.3.2 Nitretação de pós, sinterização e compressão isostática a quente

Embora a incorporação de nitrogênio no estado sólido contorne o problema da baixa solubilidade do nitrogênio na fase líquida e na ferrita, outro problema surge em relação a esta forma de processamento: a difusão do nitrogênio no estado sólido é lenta e para formar uma camada de 2 mm de espessura na superfície de uma peça é necessário tratar o material em alta temperatura por tempos que podem atingir 24 horas. Este problema pode, entretanto, ser contornado com o uso da técnica de Metalurgia do Pó. Partículas muito pequenas (~50 μm) de pó podem ser nitretadas em tempos muito curtos pois as distâncias de difusão são, também, pequenas.

O pó é posteriormente compactado gerando uma pré-forma ou mesmo uma peça com dimensões próximas da final (near net shape) de composição química homogênea e sinterizado em temperaturas elevadas.

A nitretação de pós para posterior processamento por técnicas de Metalurgia do Pó é muito mais antiga do que se possa imaginar. Conta uma lenda nórdica que no início da Idade Média ~500 D.C., época das grandes migrações, o rei Teodorico o Grande , fundador do Império Ostrogótico na Itália, solicitou ao ferreiro Volund a fabricação de uma espada com dureza extraordinária. O ferreiro pegou uma espada normal e a partir dela produziu limalha. Misturou o pó com leite e farinha e deixou as tortas obtidas para que pássaros marinhos se alimentassem delas. Depois de um certo tempo coletou os excrementos e submeteu-os a forjamento a quente, conseguindo, desta forma, obter "a melhor das espadas", capaz de cortar uma pena de ave flutuando sobre a correnteza de um rio [FEICHTINGER, 1990].

Esta foi, provavelmente, a primeira experiência de nitretação e sinterização realizada na história da Humanidade. O guano, excremento de pássaros marinhos, tem cerca de 20% N em peso na forma de sais amoniacais de ácidos uréicos.

São muitas as variantes existentes do processo de nitretação de pós e sinterização reportadas na literatura. Pode-se nitretar pó de aço inoxidável em baixa

temperatura (~ 853 K) em fornos rotativos para evitar sinterização. Esse pó é misturado com pó de aço não tratado de forma a se obter uma mistura com o teor de nitrogênio desejado. A mistura é acondicionada em recipientes que são em seguida evacuados e selados e comprimida isostaticamente a quente (HIP – Hot Isostatic Pressing) a 1.473 K, ocasião em que a camada de nitretos formada em baixa temperatura é dissolvida na austenita e a composição química do material é homogeneizada [BERNS, 1990]. Uma variante desse processo é a mistura de pó de nitretos de cromo CrN com pó de aço inoxidável seguida de compressão isostática a quente. Em alta temperatura o nitreto se decompõe segundo a reação $2CrN \Leftrightarrow Cr_2N + [N]$. O produto formado tem após tratamento térmico, matriz martensítica e nitretos grosseiros de alta dureza precipitados, microestrutura típica de materiais resistentes ao desgaste abrasivo.

A nitretação em baixa temperatura com amônia, pode ser feita em leito fluidizado em tempos muito mais curtos devido ao regime turbulento e à maior percolação do gás entre as partículas [ROMU, 1996]. O pó nitretado é em seguida processado por compressão isostática a quente conforme descrito anteriormente.

Uma outra possibilidade é o acondicionamento do pó de aço inoxidável em recipientes que são evacuados, em seguida cheios de nitrogênio, selados e comprimidos isostaticamente a quente. [FEICHTINGER, 1990].

Uma alternativa, bastante criativa, é devida a [UGGOVITZER, 1999] que propôs o uso da técnica de injeção de pós metálicos seguida de sinterização em atmosfera de nitrogênio para consolidação e nitretação de aço austenítico. A técnica consiste em misturar pó de aço inoxidável austenítico com polímeros que atuam como aglomerantes. Essa mistura é alimentada em uma extrusora de fuso e injetada em um molde. A peça com forma próxima da final (near net shape) é então submetida a uma etapa de retirada do aglomerante (debinding) por processo catalítico a 110°C em atmosfera de nitrogênio contendo um pouco de ácido gasoso. A sinterização é feita a 1.373 K em atmosfera de nitrogênio, quando as partículas de aço são nitretadas e sinterizadas, resultando em um material de alta densidade e composição química homogênea. Esse processo e a liga biocompatível ao qual ele se aplica foram patenteados por Uggowitzer em conjunto com a BASF A.G. com os nomes Catamold® e Catamold® P.A.N.A.C.E.A. e vêm sendo atualmente comercializados no país para aplicações biomédicas.

A nitretação e sinterização simultâneas de pré-formas compactadas a frio vem sendo feita por [NAKAMURA, 1996],[TAKAKI, 1999] e [TORO, 2000]. A incorporação de nitrogênio ao pó ocorre quando o mesmo é posto em contato com nitrogênio de alta pureza em temperaturas entre 1.273 K e 1.573 K. Como o tamanho das partículas é pequeno o equilíbrio entre o aço e o gás se estabelece rapidamente, permitindo obter aços com elevados teores de nitrogênio homogeneamente distribuído nas partículas. O teor de nitrogênio incorporado ao aço depende da pressão, da temperatura e da composição química e desde que a temperatura de tratamento não seja muito baixa esse teor é o de equilíbrio com a atmosfera nas condições utilizadas.

A cinética de nitretação é muito mais rápida que a cinética de sinterização o que permite ao nitrogênio percolar as partículas enquanto a estrutura de poros se mantiver aberta. A elevação da temperatura favorece a cinética de nitretação e de sinterização devido ao aumento do coeficiente de difusão. Entretanto, como a cinética de sinterização é também mais rápida a estrutura de poros pode fechar impedindo o contato eficiente entre as partículas e o gás. O teor de nitrogênio em equilíbrio diminui como relatado por [TAKAKI, 1999] que encontrou para um aço com 23% Cr teores de 4,8%N a 1.273 K, 1,5 %N a 1.373 K, 1,0 %N a 1.473 K e 0,2% N a 1.573K. Há dificuldade de atingir teores de nitrogênio de equilíbrio quando a temperatura é diminuída, pois a cinética de nitretação fica mais lenta. O teor de nitrogênio, mesmo assim, aumenta.

O grau de densificação aumenta com o aumento da temperatura, embora a máxima densidade relativa alcançada tenha sido de 88% da densidade teórica para temperatura de sinterização de 1.473 K[TORO, 2000]. Esta densidade não é suficiente para conferir ao material elevada resistência à corrosão em razão da fração volumétrica de poros relativamente alta existente na estrutura. Quando submetidos à compactação isostática a quente a densidade relativa passa a ser de 99% e a resistência à corrosão é sensivelmente melhorada.

5. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento dos aços inoxidáveis expostos a atmosfera de nitrogênio em alta temperatura. Com essa finalidade desenvolveu-se uma metodologia de cálculo de diagramas de fases, para avaliar o equilíbrio entre gás e metal e comparar as previsões com resultados experimentais obtidos em quatro diferentes séries de experiências. Tem como objetivo, também , verificar se as bases de dados existentes no programa são adequadas para descrever o equilíbrio gás-metal nos aços inoxidáveis de alto nitrogênio.

6. EXPERIÊNCIAS COM AÇOS INOXIDÁVEIS DE ALTO TEOR DE NITROGÊNIO

6.1 Aço inoxidável martensítico de elevado teor de nitrogênio obtido em forno de indução sob pressão atmosférica

6.1.1 Objetivo

O objetivo deste estudo foi o de investigar a possibilidade de obter aços inoxidáveis martensíticos de elevado teor de nitrogênio, equivalentes ao aço AISI 420 comercial, por fusão em forno de indução sob pressão atmosférica e comparar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços obtidos com as de seu congênere comercial.

6.1.2 Procedimento Experimental

Foram elaboradas, inicialmente, duas ligas I e II, em forno de indução de potência 15 kW sob atmosfera de nitrogênio. Estas ligas apresentaram teor de cromo maior que o do aço 420 e por esta razão foi elaborada uma terceira corrida III, com teor de cromo mais próximo de 13%. Durante a fusão da liga I o nitrogênio foi adicionado por sopro através de uma lança de alumina. No caso da liga II o nitrogênio gasoso foi insuflado através de um plug poroso. Já na corrida III o nitrogênio foi adicionado na forma de liga mãe Fe-Cr nitrogenada de baixo teor de carbono.

A Tabela 6.1 mostra a composição química das 3 corridas, bem como a do aço AISI 420 utilizado para comparação.

Tabela 6.1– Composição química dos aços estudados

Aço	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni
I	0,13	0,19	0,017	0,13	-	0,010	15,80	0,11
II	0,16	0,16	0,017	0,08	-	0,010	14,70	0,11
III	0,11	0,17	0,39	0,40	0,025	0,004	13,00	-
420	0,33	0,02	0,35	0,24	0,026	0,018	12,60	0,23

Os lingotes de 6 kg cada foram homogeneizados por 5 horas e 30 min a 1150°C e a seguir forjados na forma de barras cilíndricas com 25,4 mm de diâmetro. O aço 420 utilizado para comparação foi comprado, também na forma de barra cilíndrica com 25,4 mm de diâmetro.

As barras foram cortadas de forma a se obter amostras cúbicas com aproximadamente 10 mm de lado para serem utilizadas nos tratamentos térmicos subsequentes. Os aços foram austenitizados em temperaturas entre 800 e 1.200°C por 1 hora, temperadas em ar ou em óleo até a temperatura ambiente. A partir dos resultados de variação de dureza HV100 em função da temperatura de austenitização foi escolhida a temperatura de austenitização de 1.000°C. Amostras dos quatro aços foram austenitizadas naquela temperatura por 1 hora e em seguida revenidas por 1 hora em temperaturas entre 100°C e 700°C e a seguir resfriadas em ar. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular sob atmosfera de argônio e a monitoração de temperatura foi feita utilizando um termopar cromel-alumel em contato com as amostras.

Foram medidas as durezas Vickers HV100 de todas as amostras.

As amostras metalográficas foram preparadas por procedimentos convencionais de lixamento em lixas de SiC e polimento utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1μm. Foram em seguida atacadas com reagente Villela. As observações metalográficas foram feitas em Microscópio eletrônico de varredura Stereoscan 240. Foram preparadas, também, lâminas finas para observação em microscópio eletrônico de transmissão. O procedimento consistiu em lixamento de pequenas lâminas do material seguido de polimento eletrolítico em solução de ácido perclórico e solução a 90% de ácido acético. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão com voltagem de aceleração de 200 kV.

Para determinação das curvas de polarização potenciodinâmica foi utilizado um potenciostato PAR-273 com velocidade de varredura de 1 mV/s em uma solução 1 N H_2SO_4. As amostras foram todas previamente lixadas em lixa de SiC imediatamente antes da imersão. Os testes de corrosão foram feitos usando amostras somente temperadas de 1.000°C em óleo ou ar e amostras temperadas e revenidas a 500°C por 1 hora.

6.1.3 Resultados

O efeito da temperatura de austenitização sobre a dureza das quatro ligas estudadas pode ser observado na Figura 6.1.

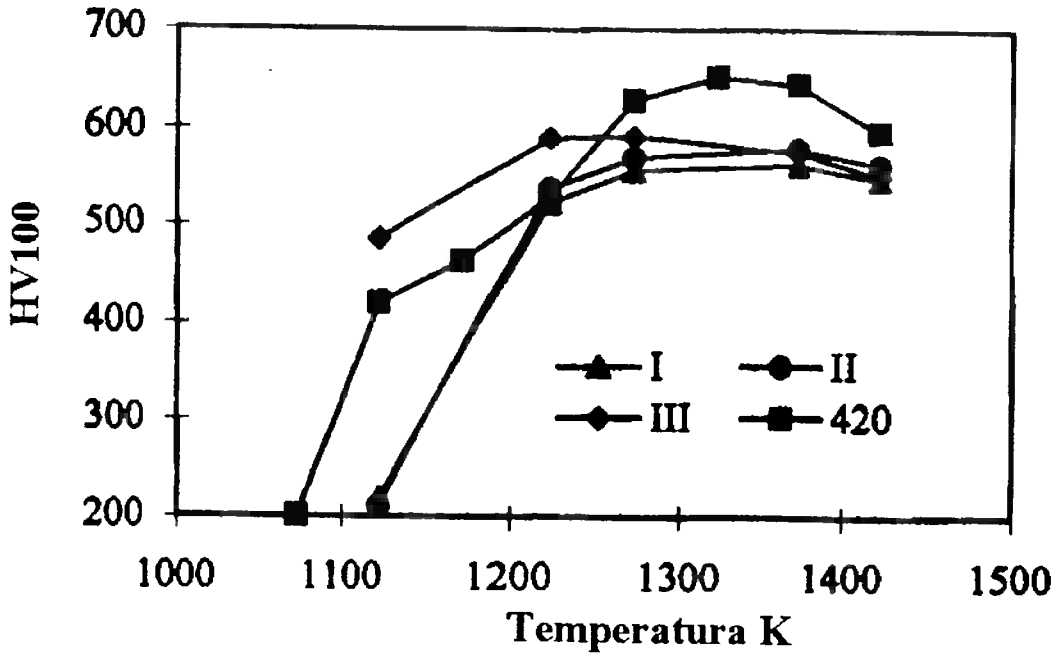

Figura 6.1 - Variação da dureza dos aços I, II, III e 420 com a temperatura de austenitização.

Pode-se notar que as durezas máximas dos aços nitrogenados são menores que as do aço AISI 420. A dureza máxima atingida pelo aço 420 foi de cerca de 650 HV, enquanto os aços nitrogenados atingiram no máximo 600 HV.

As microestruturas das amostras austenitizadas em temperaturas menores que 900°C apresentaram ferrita e alta quantidade de precipitados. Com o aumento da temperatura de austenitização observou-se dissolução de precipitados, diminuição da porcentagem de ferrita até o seu desaparecimento, e aumento da quantidade de martensita formada. A Figura 6.2 mostra a microestrutura do aço 420 temperado de 1..273K. A matriz é constituída de martensita, havendo, porém uma grande quantidade de carbonetos primários (p) do tipo $M_{23}C_6$ não dissolvidos, precipitados tanto no meio dos grãos como em seus contornos.

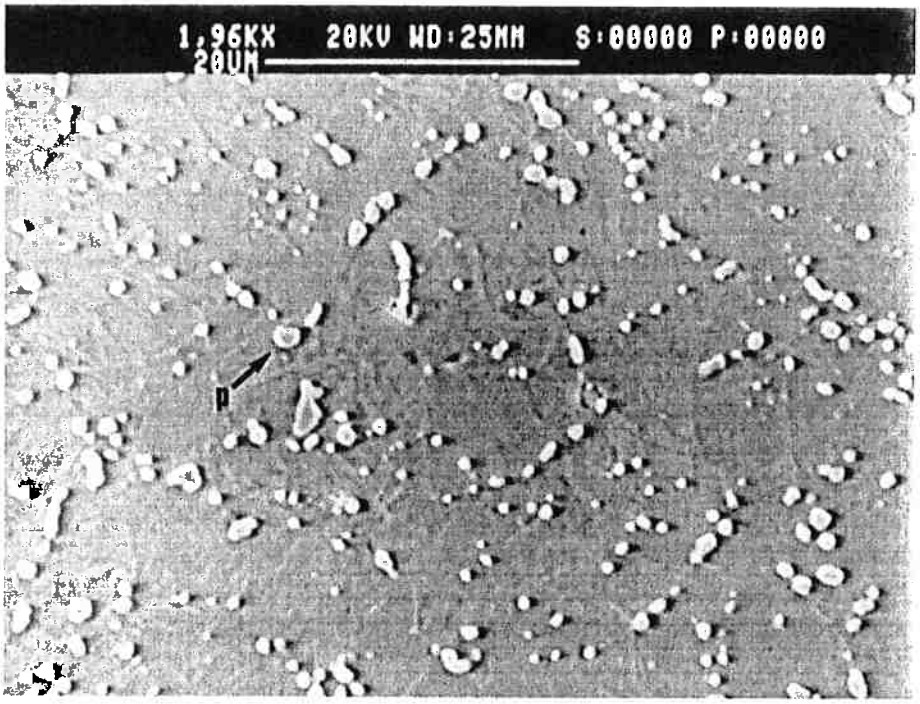

Figura 6.2 – Microestrutura do aço AISI 420 temperado de 1.273K. Martensita e carbonetos primários, assinalados (p). Ataque: Villela. MEV. 2 kX.

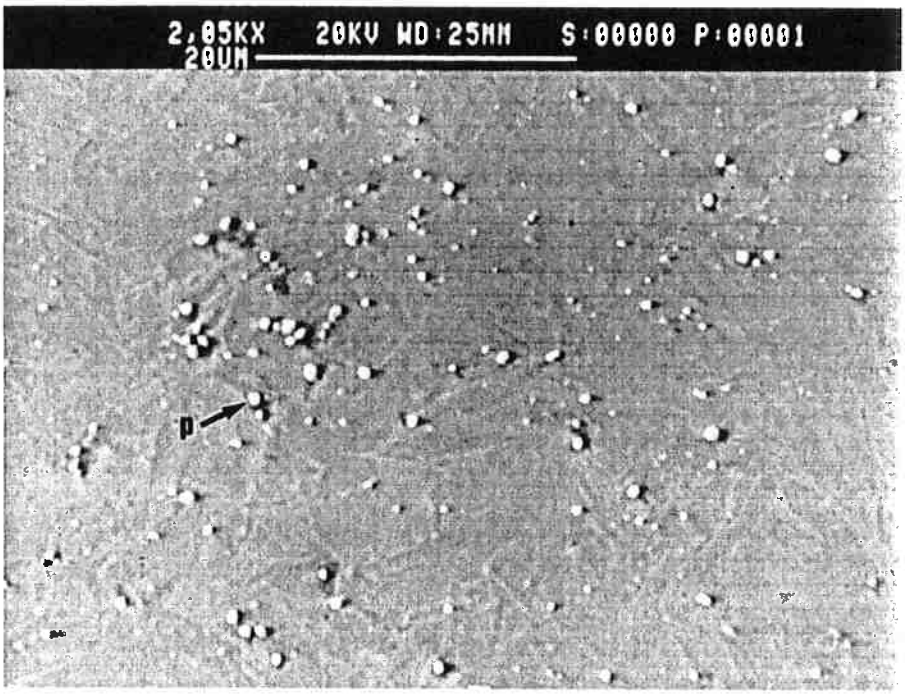

Figura 6.3 – Microestrutura do aço I temperado de 1.273K. Martensita com precipitados primários (p). Ataque: Villela. MEV. 2 kX.

O aço I de alto nitrogênio, austenitizado na mesma temperatura apresentou, também, precipitados primários(p) e matriz martensítica, como mostra a Figura 6.3. Os precipitados neste caso, são menores, aparecem em menor quantidade e são mais

bem distribuídos não havendo evidências de precipitação em contornos de grão. Temperaturas mais altas de austenitização favoreceram a formação de austenita retida e promoveram queda de dureza Os aços nitrogenados apresentaram estrutura martensítica em forma de ripas, típica de martensita de baixo carbono, como pode ser visto na Figura 6.4

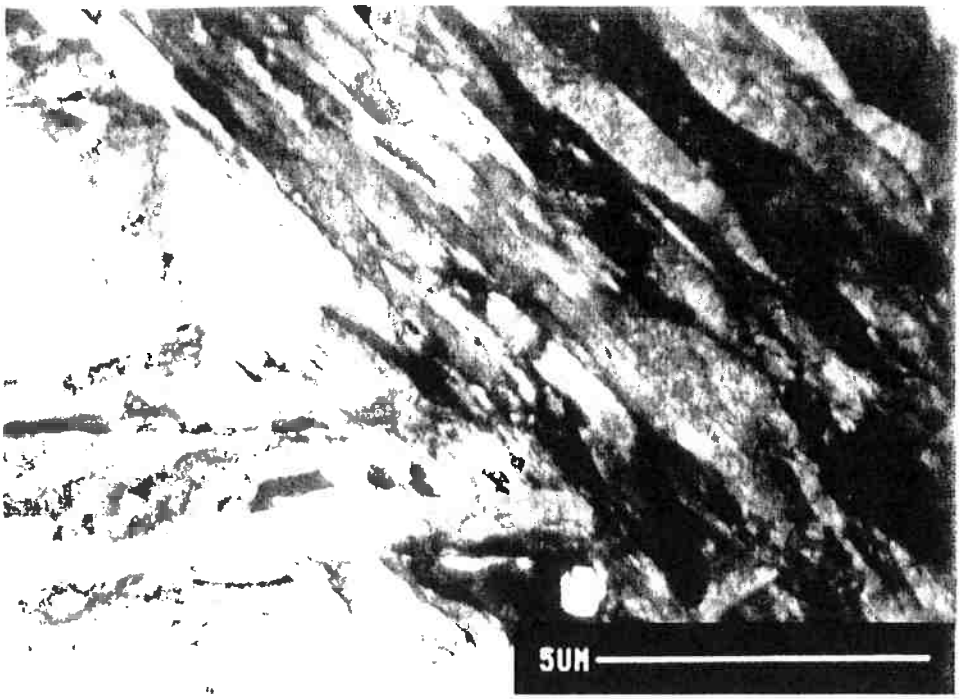

Figura 6.4 – Aço III temperado de 1.273K e revenido a 773K. Martensita em ripas. 15 kX.

Após revenimento os aços de alto teor de nitrogênio apresentaram durezas mais elevadas que a do aço 420, na faixa de temperaturas entre 573 K e 823 K, como pode ser observado na Figura 6.5. Nota-se a ocorrência de pico de endurecimento secundário, nestes aços. Em particular, a dureza dos aços I e II foram praticamente iguais (590 HV) à dureza destes mesmos aços no estado somente temperado.

A microestrutura do aço AISI 420 revenido a 773 K é constituída por martensita revenida, carbonetos primários não dissolvidos (p) e carbonetos secundários finos (s) resultantes da decomposição da martensita durante o revenimento, como mostra a Figura 6.6. Os aços nitrogenados, por outro lado, não apresentam precipitação secundária visível com o aumento utilizado (8 kX).

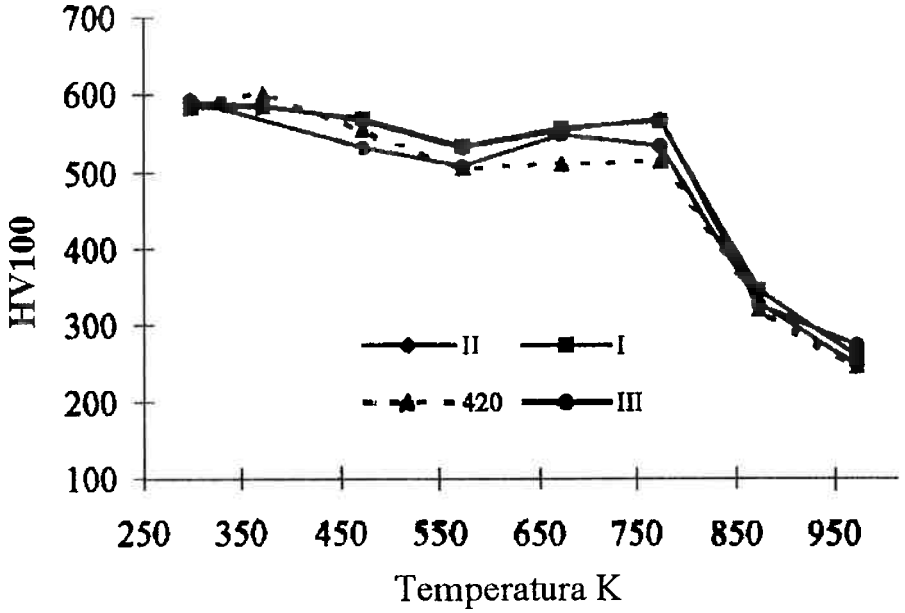

Figura 6.5 –Dureza em função da temperatura de revenimento de amostras dos aços I, II, III e 420.

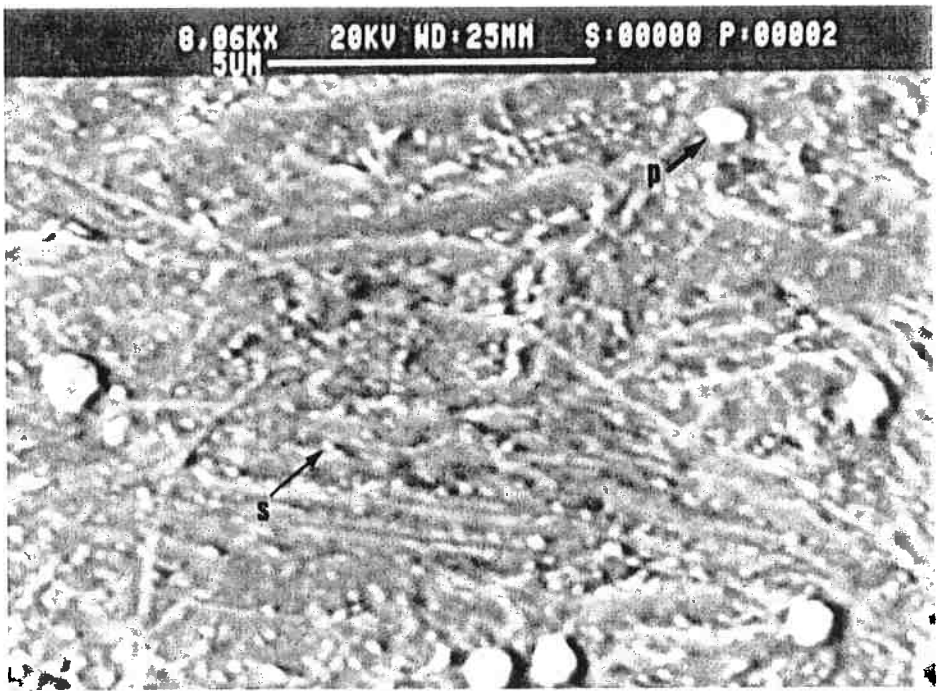

Figura 6.6 – Aço AISI 420 temperado de 1.273K e revenido a 773 K. Martensita revenida, carbonetos primários (p) e carbonetos secundários (s) precipitados. Ataque: Villela. MEV. 8 kX.

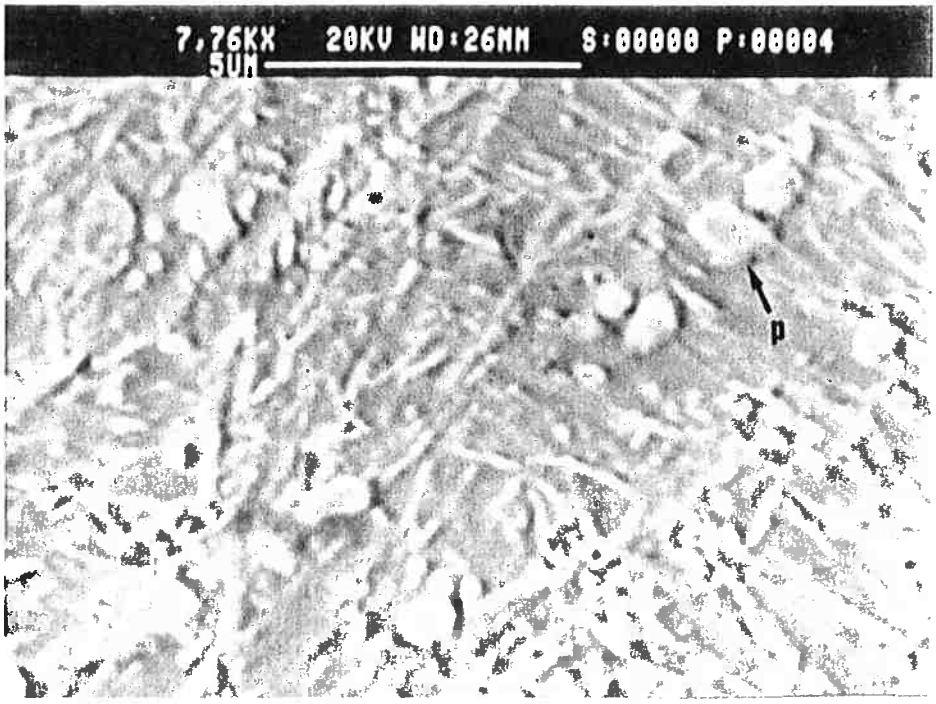

Figura 6.7– Aço I temperado de 1.273K e revenido a 773 K. Martensita revenida com precipitados primários (p). Precipitados secundários impossíveis de serem observados. Ataque: Villela. MEV. 8 kX.

Assim, a Figura 6.7 mostra a microestrutura do aço I temperado de 1.273 K e revenido a 773 K, onde se nota, somente, a presença de precipitados primários, não sendo possível observar precipitados secundários com o aumento utilizado.

Como as curvas de dureza dos aços nitrogenados revenidos em temperaturas entre 573 K e 823 K apresentaram endurecimento secundário, pode-se supor que reações de precipitação muito fina e coerente tivessem ocorrido. A microestrutura do aço III temperado e revenido a 773 K foi observada em microscópio eletrônico de transmissão, com maiores aumentos. A Figura 6.8 mostra estrutura martensítica em forma de ripas, escorregada, com alta densidade de discordâncias em seu interior. Não foi possível observar precipitados, mesmo com o aumento (45 kX) utilizado.

Figura 6.8 - Aço III após têmpera de 1.273K e revenimento a 773 K. Martensita em ripas com subestrutura escorregada. Não há sinais visíveis de precipitação. MET. 45 kX.

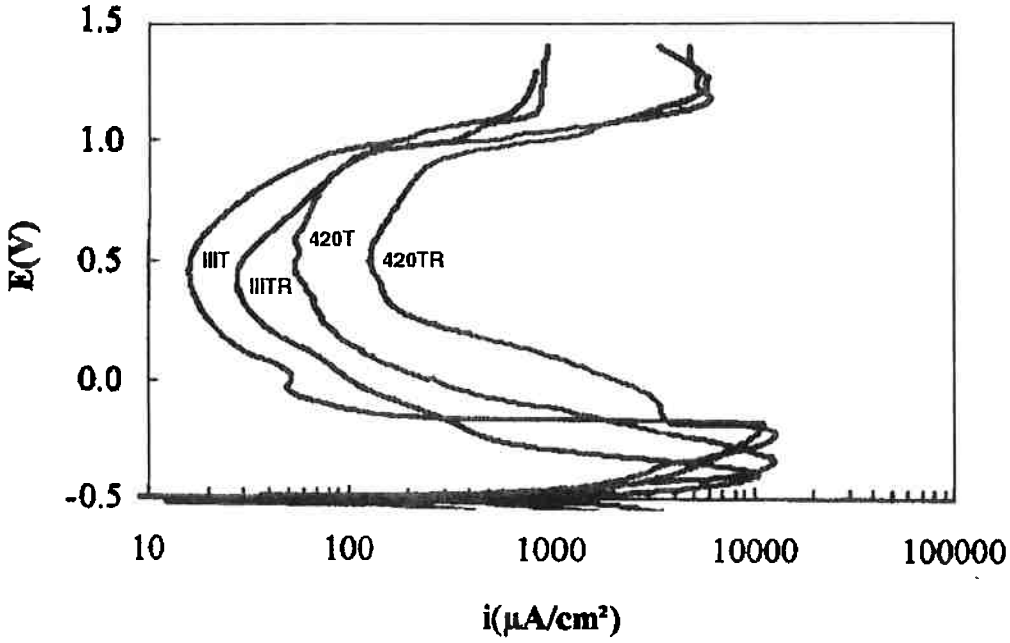

Figura 6.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 420 e III, nos estados T= Temperado e TR = Temperado e Revenido, em solução 1 N H_2SO_4.

Amostras dos aços 420 e III, temperadas de 1.273 K e revenidas a 773 K foram ensaiadas para determinação das curvas de polarização. A mostra os resultados obtidos.

Pode-se observar que as densidades de corrente passiva diminuem com o tratamento de revenimento tanto para o aço 420 quanto para o aço III. Nota-se, ainda, que o aço III de alto teor de nitrogênio apresenta densidade de corrente passiva menor que a do aço 420, tanto no estado somente temperado, quanto no estado temperado e revenido. Isto indica que sua resistência à corrosão é maior. O aço III, mesmo tendo sido revenido a 773 K, apresenta densidade de corrente passiva, menor que a do aço 420 somente temperado.

6.1.4 Discussão

O aço AISI 420 tem composição química nominal 13% Cr e 0,35% C máx., além dos teores normais de Si, Mn, P e S encontrados neste tipo de aço. A idéia do trabalho foi a de se obter aços em que o carbono fosse substituído parcialmente por nitrogênio de forma que o teor total de elementos intersticiais fosse constante em torno de 0,33%.

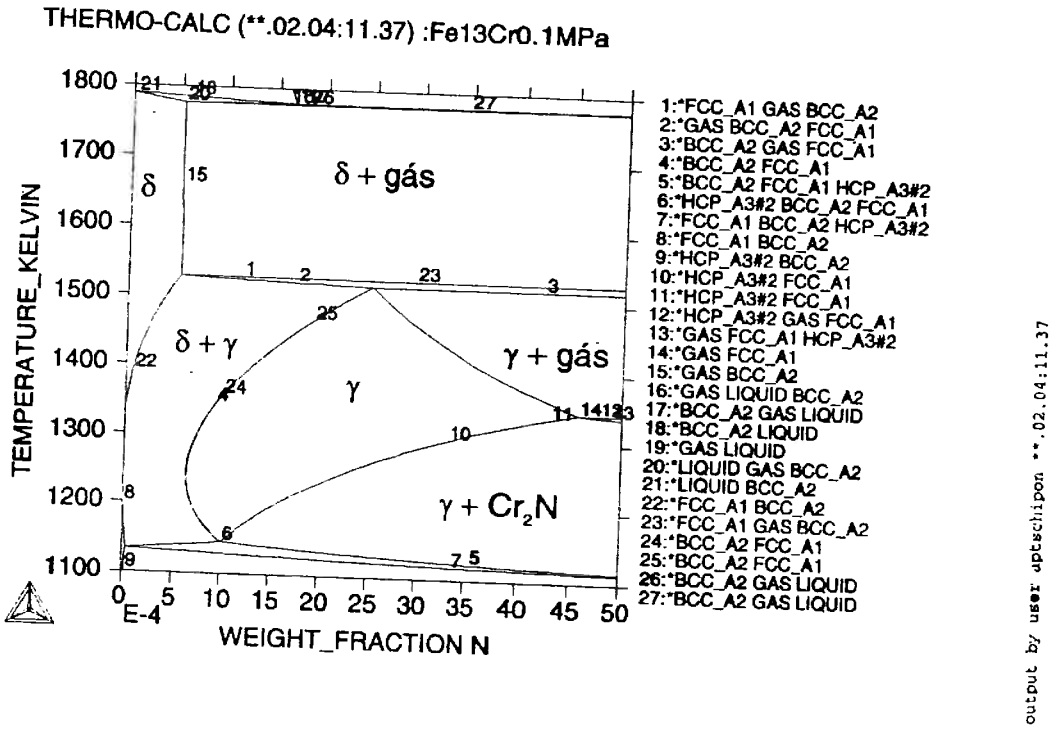

Figura 6.10– Corte vertical do diagrama Fe-13Cr entre 1.000 K e 1.800 K.

Para um aço com teor de cromo de 13,6 % em peso o limite de solubilidade do nitrogênio no líquido é segundo [FEICHTINGER, 1990] próximo de 0,2 % em peso. Ocorre que a solubilidade do nitrogênio na ferrita δ neste mesmo aço é próxima de 0,05% em peso. É de se esperar, portanto, que em condições de equilíbrio ocorra a solidificação com perda de nitrogênio e evolução de bolhas durante a solidificação. De

fato, o corte vertical do diagrama Fe-13Cr da Figura 6.10 mostra que no resfriamento de ligas com %N próximo de 0,2%, em condições próximas do equilíbrio, passa-se pelo campo (ferrita δ + gás) delimitado pelas linhas 15, 23 e 27. Para evitar a fervura do banho e permitir a retenção de nitrogênio é preciso forçar solidificação austenítica destes aços, o que pode ser conseguido por mudança na composição química ou solidificação em condições fora do equilíbrio, abaixo da linha 23 do diagrama de fases.

Utilizando a Lei de Sievert e parâmetros de interação entre o nitrogênio e os elementos de liga presentes no aço foi possível calcular os teores de nitrogênio em equilíbrio no líquido na temperatura de 1.600°C. Estes valores foram respectivamente 1.930 ppm, 1.750 ppm e 1.720 ppm para as corridas I, II e III. Pode-se notar que os valores calculados são muito próximos dos valores efetivamente analisados nas três corridas. Isto é uma evidência de que a solidificação austenítica, de fato ocorreu.

A solidificação austenítica pode ser condicionada, também, através da composição química do aço. [BERNS, 1996] e colaborador obtiveram aços martensíticos com 13% a 16% de Cr, de alto teor de nitrogênio (0,2%), sem carbono, que solidificavam segundo modo austenítico em decorrência da introdução de 2% e 4% de Ni na composição química. Isto, evidentemente, acarreta em custos maiores de matéria prima e um custo final mais elevado.

Os resultados de dureza de têmpera apresentados mostram que os aços I, II e III de alto teor de nitrogênio apresentaram durezas máximas menores que a do aço AISI 420. Este comportamento é semelhante ao encontrado em outros aços com substituição de carbono por nitrogênio [GAVRILJUK, 1999] e pode ser devido às seguintes diferenças existentes entre as soluções sólidas formadas em aços ao carbono e em aços ao nitrogênio:

a) Para uma mesma porcentagem em peso de carbono e nitrogênio tem-se uma porcentagem atômica de nitrogênio 85% menor. Assim, o número de posições intersticiais ocupadas por átomos de nitrogênio no reticulado cristalino é menor nos aços de alto nitrogênio que no aço carbono.
b) O raio atômico do nitrogênio (r_N = 0,0854 nm) é ligeiramente menor que o raio atômico do carbono (r_C = 0,0890 nm) o que leva a uma menor distorção do reticulado cristalino e menor fator de endurecimento da martensita formada.

O endurecimento secundário observado no revenido dos aços nitrogenados, sugere que tenha ocorrido precipitação fina e coerente, embora não tenha sido possível observar os precipitados no interior da martensita, mesmo utilizando microscopia eletrônica de transmissão e aumentos de 45 kX. O maior teor de nitrogênio e o menor teor de carbono destes aços dificultou as reações de precipitação de carbonetos secundários ($M_{23}C_6$)no revenido a 773 K. A ocorrência de precipitação de partículas finas e coerentes de MX/M_2X, com menor teor de cromo que o contido em partículas de $M_{23}C_6$, deve ser a responsável pelo endurecimento observado.

[BERNS, 1997] discute a seqüência de precipitação em aços inoxidáveis ao C, ao N e ao (C+N), com teores de elementos intersticiais próximo de 0,6% em peso. O aço Cr15Mo1 com 0,6% (C+N) estudado, apresenta estrutura constituída por uma mistura de martensitas maclada e escorregada, austenita retida e partículas grosseiras de cementita não dissolvida Quando revenido a 473 K ocorre precipitação de carbonetos e nitretos-ε com estrutura hexagonal compacta. A 773 K os carbonetos-ε se transformam em cementita enquanto nitretos cúbicos tipo CrN se formam a partir do nitreto-ε. Com o aumento da temperatura para 923 K ocorre transformação do CrN em Cr_2N, enquanto as partículas de cementita sofrem engrossamento. Não se observam carbonitretos de cromo. A 923 K ocorre enriquecimento da cementita em cromo e a precipitação de $M_{23}C_6$ é impedida. A ordenação de curto alcance nas soluções sólidas de ligas FeCrN e em particular nas ligas FeCr(C+N), evidenciada por espectrometria Mössbauer, favorece uma distribuição mais homogênea de átomos de cromo nas martensitas contendo nitrogênio quando comparadas com as martensitas de ligas FeCrC. Esta seria a razão para uma maior dificuldade de precipitação e menor tamanho de partículas precipitadas em ligas FeCrN e FeCr(C+N) revenidas. O aumento da relação N/C desloca os mecanismos de precipitação da forma descrita acima.

Os resultados de resistência à corrosão, obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, para os aços 420 e III mostraram que os valores de corrente passiva para o aço com nitrogênio são menores que para o aço 420, tanto no estado temperado, quanto no estado temperado e revenido. A precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ no aço 420 temperado revenido a 773 K é responsável pelo diminuição da resistência à corrosão, pois empobrece a matriz em cromo, deixando-a desprotegida e suscetível à corrosão. No aço nitrogenado a presença de precipitados menores com estequiometria favorável, empobrecem menos e em menor extensão a matriz,

deixando-a relativamente protegida e contribuindo para uma melhor resistência à corrosão. Os melhores resultados de resistência mecânica e de resistência à corrosão dos aços nitrogenados poderiam ser atribuídos à influência de outros elementos de liga cuja porcentagem não pôde ser controlada nas ligas I e II. Entretanto, o aço da corrida III foi elaborado com composição química muito semelhante à do aço 420, a menos do teor de carbono que foi parcialmente substituído pelo nitrogênio. [ONO, 1996] mostrou que o aumento do teor de carbono em aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio aumenta a densidade de corrente passiva enquanto o nitrogênio não tem um efeito sobre a mesma. A substituição de carbono por nitrogênio melhora a resistência à corrosão sem que haja perda de dureza do material.

6.2 Introdução de nitrogênio no estado sólido por nitretação a plasma e difusão em alta temperatura no campo austenítico.

6.2.1 Objetivo

Este trabalho, teve como objetivo introduzir elevado teor de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos utilizando nitretação a plasma a 823 K, temperatura em que a solubilidade do nitrogênio na austenita é, ainda, muito baixa. Um tratamento modificado de nitretação a plasma foi proposto, consistindo de um estágio inicial em que a liga é submetida a um estágio de "sputtering" em plasma de hidrogênio para remoção da camada de óxido que impede a entrada de nitrogênio, seguido de um segundo estágio de nitretação em plasma de nitrogênio, em que elevados teores de nitrogênio são introduzidos no aço, formando uma camada superficial de compostos. O aço é homogeneizado a 1.423 K, para dissolução da camada de nitretos e entrada de nitrogênio no interior do material.

6.2.2 Procedimento experimental

O material utilizado foi uma chapa de aço inoxidável austenítico AISI 316, cuja composição química se encontra na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Composição química do aço AISI 316.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0,05	0,40	1,64	16,47	10,12	2,17	0,044

O material foi tratado termoquimicamente em reator de nitretação a plasma em duas etapas:

a) uma primeira em que removeu-se todo o oxigênio da câmara e introduziu-se hidrogênio na câmara como gás de purga. Durante o aquecimento da amostra até a temperatura de 673 K seguido de manutenção da mesma por duas horas na temperatura foi feito um sputtering em plasma de hidrogênio com o objetivo de ativar a superfície da amostra removendo sua camada passiva.
b) na segunda etapa a amostra foi exposta por 12 horas à atmosfera nitretante constituída de hidrogênio e nitrogênio na proporção H_2:N_2 de um para um.

Após a nitretação as amostras sofreram tratamento de homogeneização dentro de uma retorta de aço inoxidável em que introduziu-se nitrogênio. As amostras foram protegidas com uma tinta à base de cobre, normalmente utilizada em tratamentos de nitretação a gás com o objetivo de fazer nitretação de áreas selecionadas. Este procedimento foi utilizado com o objetivo de garantir que não houvesse absorção ou perda de nitrogênio da atmosfera para a amostra e vice-versa. O tratamento de homogeneização foi feito na temperatura de 1.423 K por 6 horas a uma pressão de 0,2 MPa. A temperatura de tratamento foi selecionada baseado em diagramas de fase calculados utilizando a base de dados Thermocalc ® [SUNDMAN, 1985]. O tempo de tratamento térmico foi selecionado utilizando-se coeficientes de difusão do nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos existentes na literatura [HEGER, 1997].

As amostras foram pesadas em balança analítica, antes e depois do tratamento, para avaliar a absorção de nitrogênio durante o processo. Tanto as amostras nitretadas, quanto as amostras nitretadas e homogeneizadas foram analisadas pelo método da condutividade, para avaliação do teor de nitrogênio.

As camadas nitretadas foram caracterizadas por microscopia óptica após ataque com 10% Nital seguido de ataque eletrolítico em ácido oxálico. As amostras foram, além disso, submetidas à análise em difratômetro de raios – X com radiação Cu-Kα para identificar compostos intermetálicos e outros precipitados. A camada mais externa foi, também, submetida a análise em espectrômetro GDS para determinar a composição química e o gradiente de concentrações da superfície em direção ao centro até uma profundidade de 25 μm.

Foram medidas, ainda, as microdurezas Vickers HV0,1 e HV1 da camada branca, da zona de difusão e da matriz.

6.2.3 Resultados

Após tratamento de nitretação a plasma a 673 K formou-se uma camada branca de compostos de aproximadamente 60 μm de espessura. A Figura 6.11 mostra a microestrutura da camada nitretada.

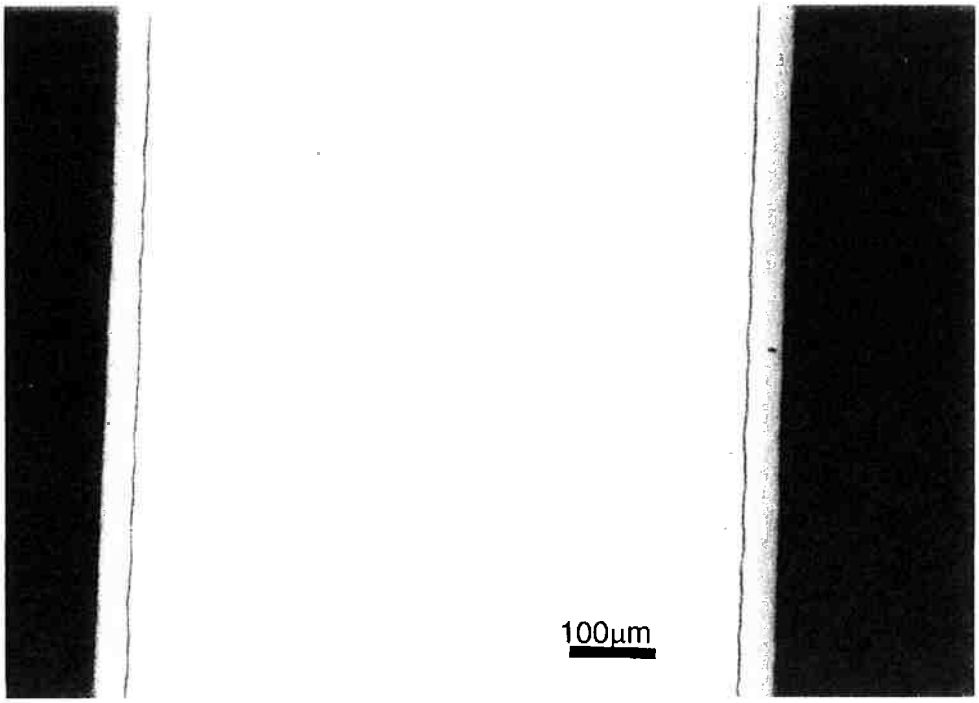

Figura 6.11 – Microestrutura do aço 316 nitretado a plasma.

O difratograma da camada de compostos da Figura 6.12 indica presença de γ' – Fe_4N, ε-Fe_3N, CrN, Cr_2N, MoN, Mo_2N. Há predomínio de nitretos de cromo na camada, embora, outros nitretos estejam, também, presentes. Não foram encontrados picos de ferrita ou austenita, sendo possível afirmar que a camada é uma camada de compostos.

A análise química GDS da camada superficial até uma profundidade de 25 μm revelou um teor de 10% em peso de N na parte mais externa da camada, como mostra a Figura 6.13.

. A composição química média desta lâmina analisada, com 25 μm de espessura, é aproximadamente 78 % Fe, 17 % Cr e 5 % N.

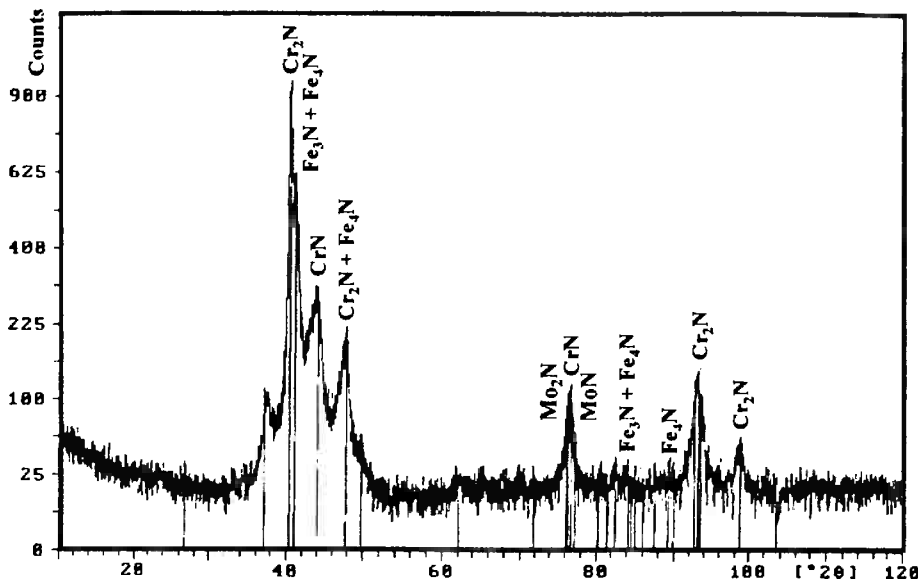

Figura 6.12– Difratograma de raios X da camada de compostos

Os parâmetros de rede determinados a partir do difratograma encontram-se na Tabela 6.3

Tabela 6.3 - Parâmetros de rede dos nitretos encontrados

Tipo de Nitreto	**Parâmetro de rede (Å)**	
	EXPERIMENTAL	**JCPDS**
CrN	a = 4,118	a = 4,140
Cr_2N	a = 4,815; c = 4,487	a = 4,811; c = 4,484
Fe_4N	a = 3,799	a = 3,795
Fe_3N	a = 4,371; c = 2,700	a =4,362; c = 2,695
MoN	a = 5,772; c = 5,653	a = 5,725; c = 5,608
Mo_2N	a = 4,135	a = 4,163

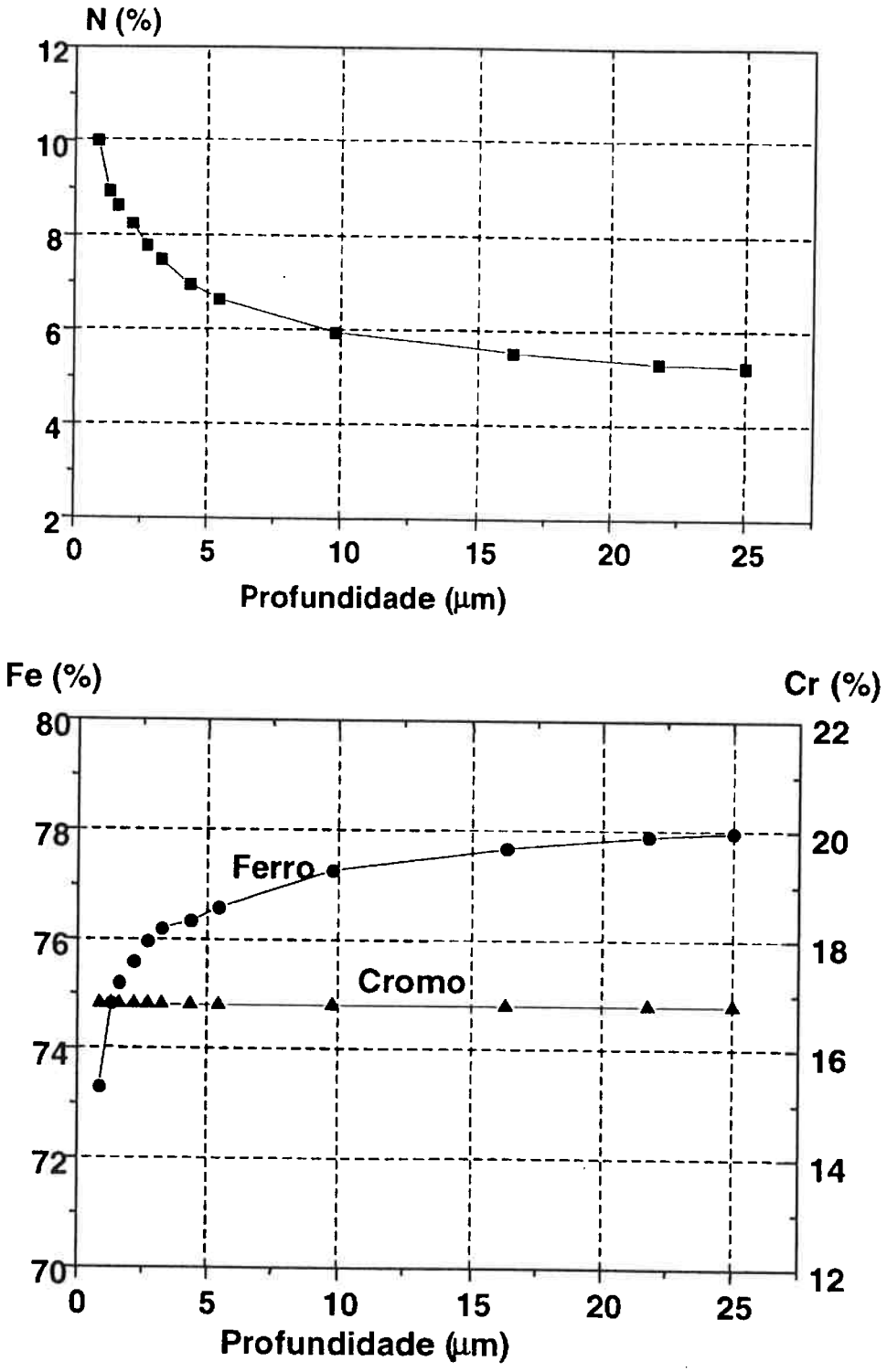

Figura 6.13 Análise GDS da camada superficial. Composição química em função da profundidade.

O teor de nitrogênio médio da amostra com 1 mm de espessura após nitretação por plasma foi de 0,8 % em peso.

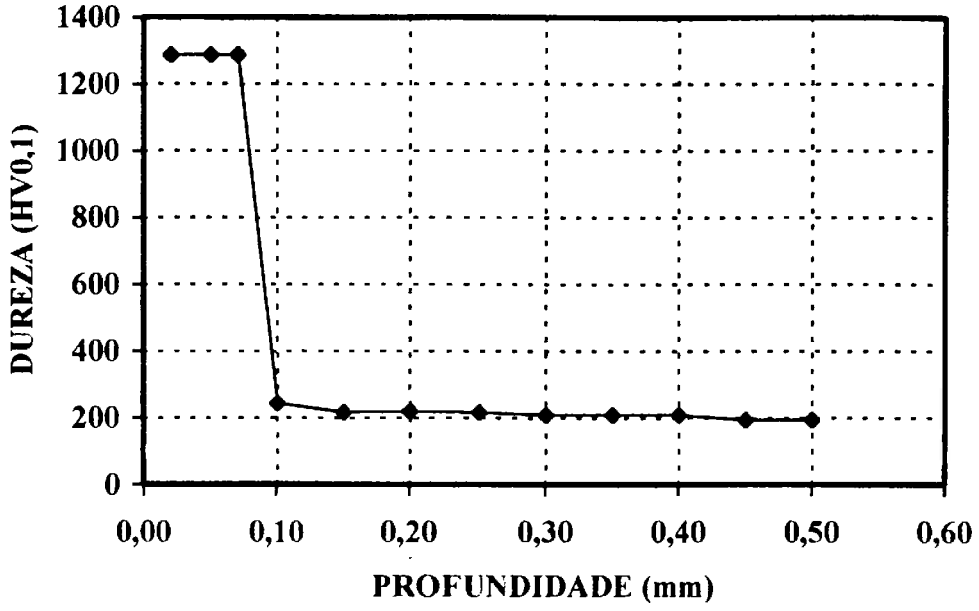

Figura 6.14 – Variação de microdureza Vickers com a profundidade da camada nitretada.

Abaixo da camada de compostos houve formação de uma zona de difusão com espessura de 240 μm. Tanto a camada branca como a zona de difusão contribuíram para o endurecimento do material. Assim, na Figura 6.14 pode-se observar a variação de microdureza Vickers HV0,1 em função da profundidade, a partir da superfície, após o tratamento de nitretação. A dureza se mantém constante e igual a 1290 HV0,1 até uma profundidade de 60 μm, correspondente à camada de compostos presente na superfície da amostra. A partir desta profundidade a dureza caí até 206 HV0,1 e permanece constante, na região em que o aço é totalmente austenítico.

Após o tratamento de homogeneização a microdureza ficou homogênea e igual a 300 HV ao longo da seção transversal da chapa conforme o perfil mostrado na Figura 6 .15.

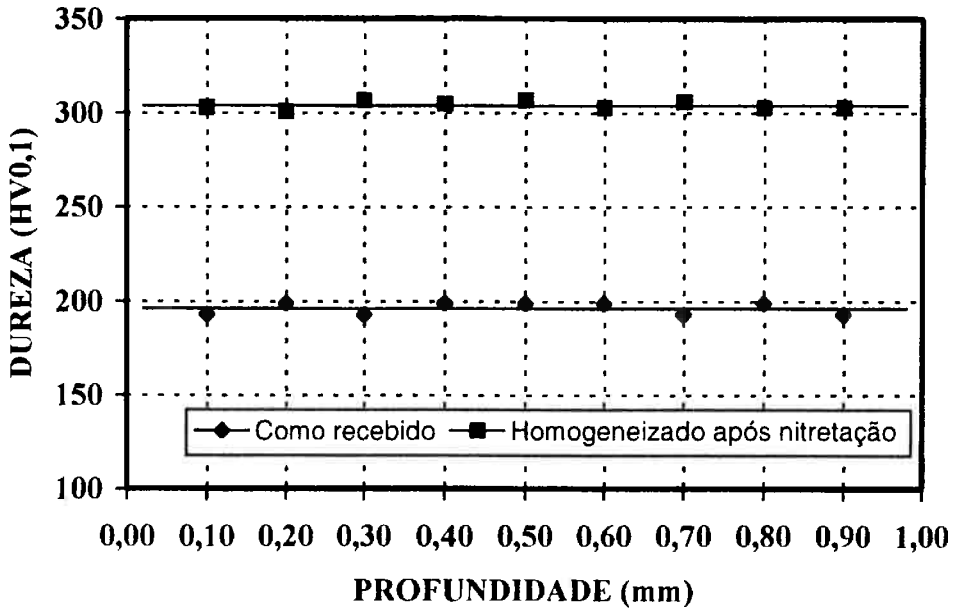

Figura 6.15 – Microdureza ao longo da seção transversal da chapa como recebida e após tratamento de homogeneização após nitretação.

Na figura podem ser vistos os perfis de durezas da chapa como recebida e após tratamento de homogeneização. Houve um aumento de dureza $\Delta HV0,1 = 100$.

O endurecimento da matriz austenítica se deve ao aumento do teor de nitrogênio decorrente da dissolução da camada nitretada. Com a dissolução da camada o nitrogênio em excesso difundiu para o interior da chapa atingindo uma distribuição homogênea em toda a seção.

O teor de nitrogênio da amostra medido após o tratamento de homogeneização foi de 0,79% em peso, muito próximo do valor médio de nitrogênio na amostra nitretada. Isto é uma evidência de que a pintura à base de cobre foi eficiente no bloqueio da entrada ou saída de nitrogênio durante o tratamento.

Após homogeneização e difusão a microestrutura da amostra era constituída de grãos de austenita e nitretos precipitados nos contornos de grão, como mostra a Figura 6.16,próxima à superfície da chapa. Na Figura 6.17,correspondente a uma região do núcleo da chapa, observam-se grãos de austenita bem maiores, contendo, também, nitretos precipitados nos contornos de grão.

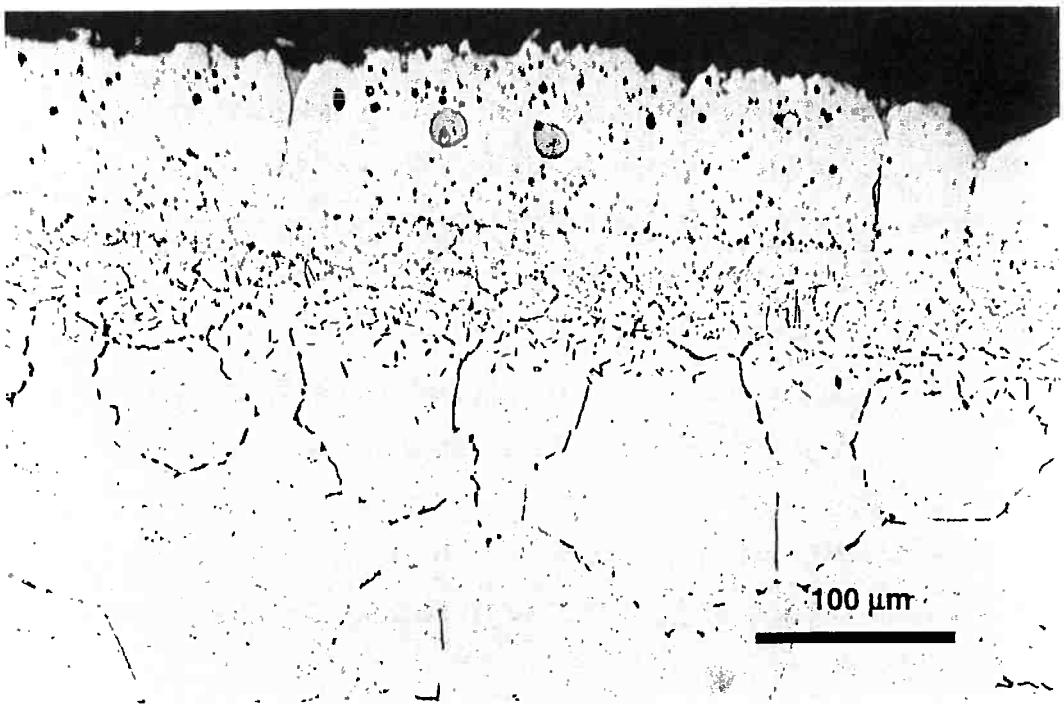

Figura 6.16 – Austenita e nitretos de cromo em contornos de grão em região próxima à superfície. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico.

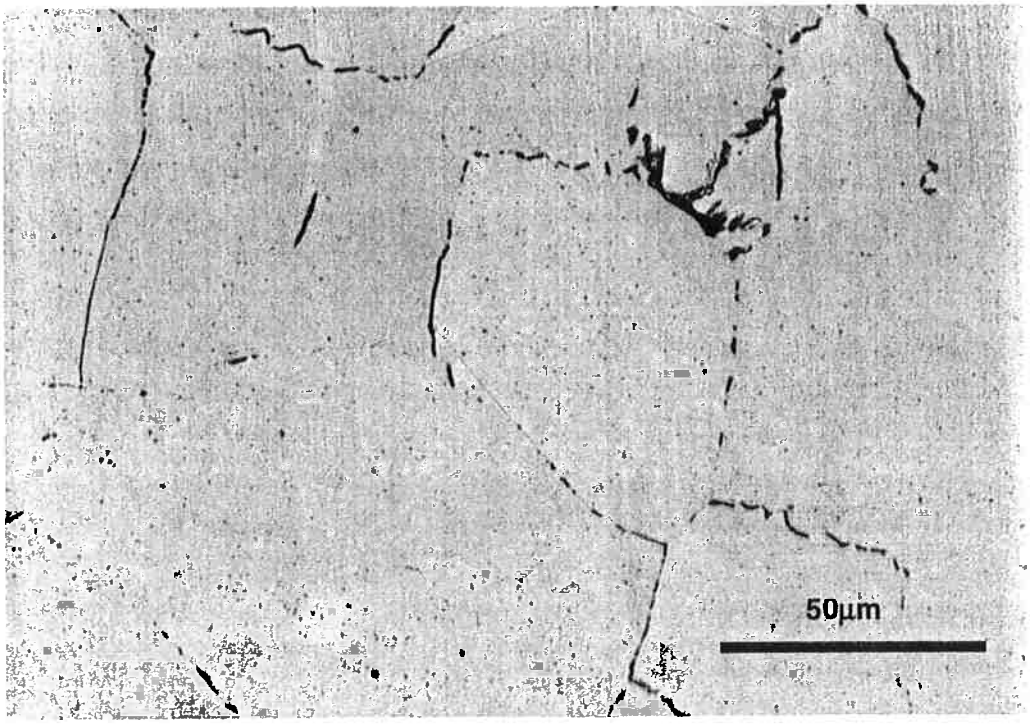

Figura 6.17 – Microestrutura do núcleo da chapa após tratamento de homogeneização. Grãos de austenita e nitretos de cromo nos contornos. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico.

6.2.4 Discussão

O diagrama de equilíbrio calculado com o auxílio do Thermocalc ®, para uma liga Fe-17Cr-10Ni, indica solubilidade máxima de nitrogênio na temperatura de 1.423 K de 0,6% em peso, como mostra a Figura 6.18. Como o teor total de nitrogênio medido na amostra foi de 0,79% o excesso de nitrogênio deve estar presente na forma de nitretos precipitados. De fato nas Figuras 6.16 e 6.17 pode-se observar nitretos em contornos de grão, precipitados durante o tratamento de homogeneização e difusão. Nas regiões em que o teor de nitrogênio atinge valores maiores que 0,6% a precipitação ocorre; inicialmente nas regiões próximos da superfície e depois nas regiões mais internas da chapa, em função do gradiente de concentração de nitrogênio que se estabelece a partir da dissolução da camada de nitretos na superfície. As regiões que permanecem por mais tempo com teores de nitrogênio menores, e nas quais a precipitação somente ocorre para tempos maiores, o grão de austenita sofre crescimento acentuado. Nas regiões em que o teor de nitrogênio fica maior que 0,6% já com tempos curtos de tratamento, a precipitação de nitretos em contornos de grão inibe o crescimento de grão. Desta forma se explica a grande diferença de tamanhos de grão observados entre superfície e núcleo da amostra. É, portanto, um reflexo da heterogeneidade de composição química da amostra existente antes do término do tratamento de homogeneização.

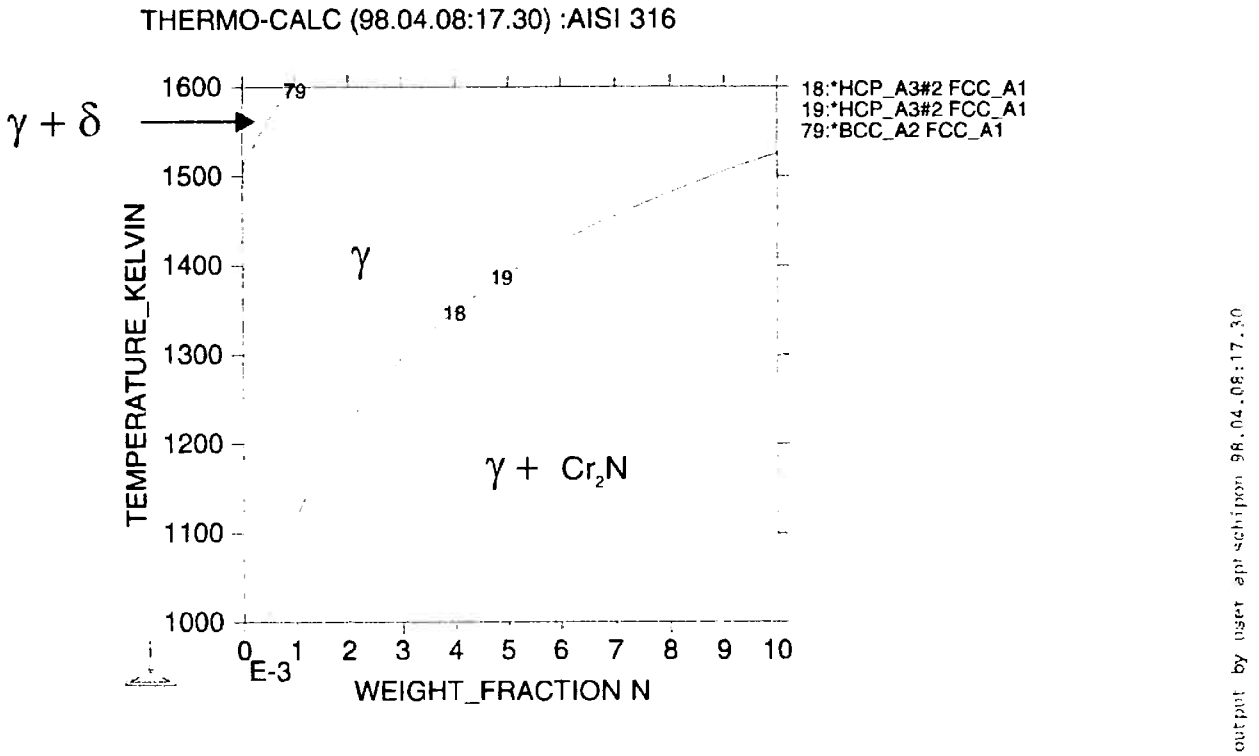

Figura 6.18– Diagrama de equilíbrio de uma liga Fe-17Cr-10Ni.

[PICKERING, 1989] relata a ocorrência de um forte aumento de limite de resistência de aços austeníticos nitrogenados em função do teor de nitrogênio. Um aço inoxidável austenítico contendo 0,6 % em peso de nitrogênio em solução apresenta limite de resistência de 950 MPa, que corresponde, aproximadamente, a 300 HV de dureza. Este valor é muito próximo do valor de dureza obtido no aço 316 após tratamento de homogeneização e difusão de nitrogênio. Ainda baseado nas curvas publicadas por PICKERING pode-se estimar o teor total de intersticiais presentes no aço 316, utilizado neste trabalho, sem tratamento, como sendo de 1.000 ppm (o valor experimental é de 940 ppm). Estes resultados confirmam que o teor de nitrogênio em solução na matriz austenítica, após homogeneização e difusão, seja de 0,6%.

6.3 Nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis martensíticos.

A nitretação gasosa, se efetuada em alta temperatura, permite introduzir elevados teores de nitrogênio na austenita, formando uma camada superficial de alta dureza, com espessuras de 1 a 2 mm, semelhante às camadas encontradas em peças cementadas de aços construção mecânica.

6.3.1 Objetivo

O trabalho teve como objetivo estudar o processo de nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono, e avaliar o efeito do nitrogênio sobre a microestrutura e o processo de endurecimento destes materiais.

6.3.2 Procedimento experimental

Foram nitretados três aços inoxidáveis, dois martensíticos e um ferrítico. A utilização do aço ferrítico deveu-se ao interesse de se obter camadas martensíticas sobre substrato ferrítico por meio de nitretação ou de obter chapa de aço totalmente martensítico, com elevado teor de nitrogênio. Na Tabela 6.4 estão indicadas as composições químicas dos aços estudados:

Tabela 6.4 - Composição química dos aços utilizados nos tratamentos de nitretação

Aço	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Si	%Ti
409	0,017	11,2	-	0,18	0,37	0,14
410 S	0,07	13,0	-	0,27	1,4	-
410	0,15	12,6	0,15	0,37	0,55	-

Os tratamentos de nitretação foram feitos em instalação para nitretação gasosa que consiste em uma retorta de inconel colocada em posição horizontal no interior de um forno Lindbergh tubular. O sistema continha alimentação de nitrogênio de alta pureza por uma flange frontal e saída de gases pela tampa traseira. Pela flange frontal era possível evacuar a retorta com sistema de bomba mecânica, e diminuir o teor de oxigênio no interior da mesma. Os tratamentos eram feitos com purga da retorta pela passagem de nitrogênio de alta pureza seguida de evacuação com bomba mecânica Stokes, nova purga e nova evacuação. O ciclo era repetido três vezes para diminuir o teor de oxigênio residual existente no interior da retorta. Os tratamentos de nitretação foram feitos em temperaturas entre 1.273 K e 1.473 K, por tempos entre 1 hora e 24

horas, tendo sido a temperatura monitorada por intermédio de termopar de cromel-alumel colocado junto às amostras. A alimentação do forno era feita com nitrogênio de alta pureza contendo nominalmente $\%O_2 < 3$ ppm, $\%H_2O < 2$ ppm, $\%CO < 1$ ppm e HnCn < 1 ppm. Após nitretação as amostras eram temperadas em água ou óleo para obter estruturas martensíticas com nitrogênio em solução.

Os resultados encontrados na primeira série de experiências mostraram que a evacuação do sistema não era satisfatória e sugeriram que a presença de teores residuais de oxigênio no interior da retorta pudessem estar impedindo atingir o equilíbrio, entre o nitrogênio e a amostra, em decorrência da formação de filme passivo de óxido de cromo na superfície, por uma das razões abaixo:

- falta de estanqueidade do sistema com vazamento de oxigênio para o interior da retorta;
- o gás utilizado não possuía o grau de pureza necessário para a realização das experiências;
- a despassivação prévia das amostras tratadas não estava sendo bem conduzida;

Para que os problemas experimentais encontrados fossem devidamente sanados foi especificada uma outra retorta cujo projeto se encontra na Figura 6-19.

Numa das extremidades da retorta se encontra um misturador com 4 entradas independentes para o forno, nas quais estão acopladas:

- tubulação de entrada de nitrogênio de alta pureza
- sensor barocel para medida de pressão
- tubulação do sistema de vácuo e sensor Pirani
- manovacuômetro para medida de pressão
- vareta tubular para manipulação de amostras, por onde é enfiado um termopar para medida de temperatura das amostras.

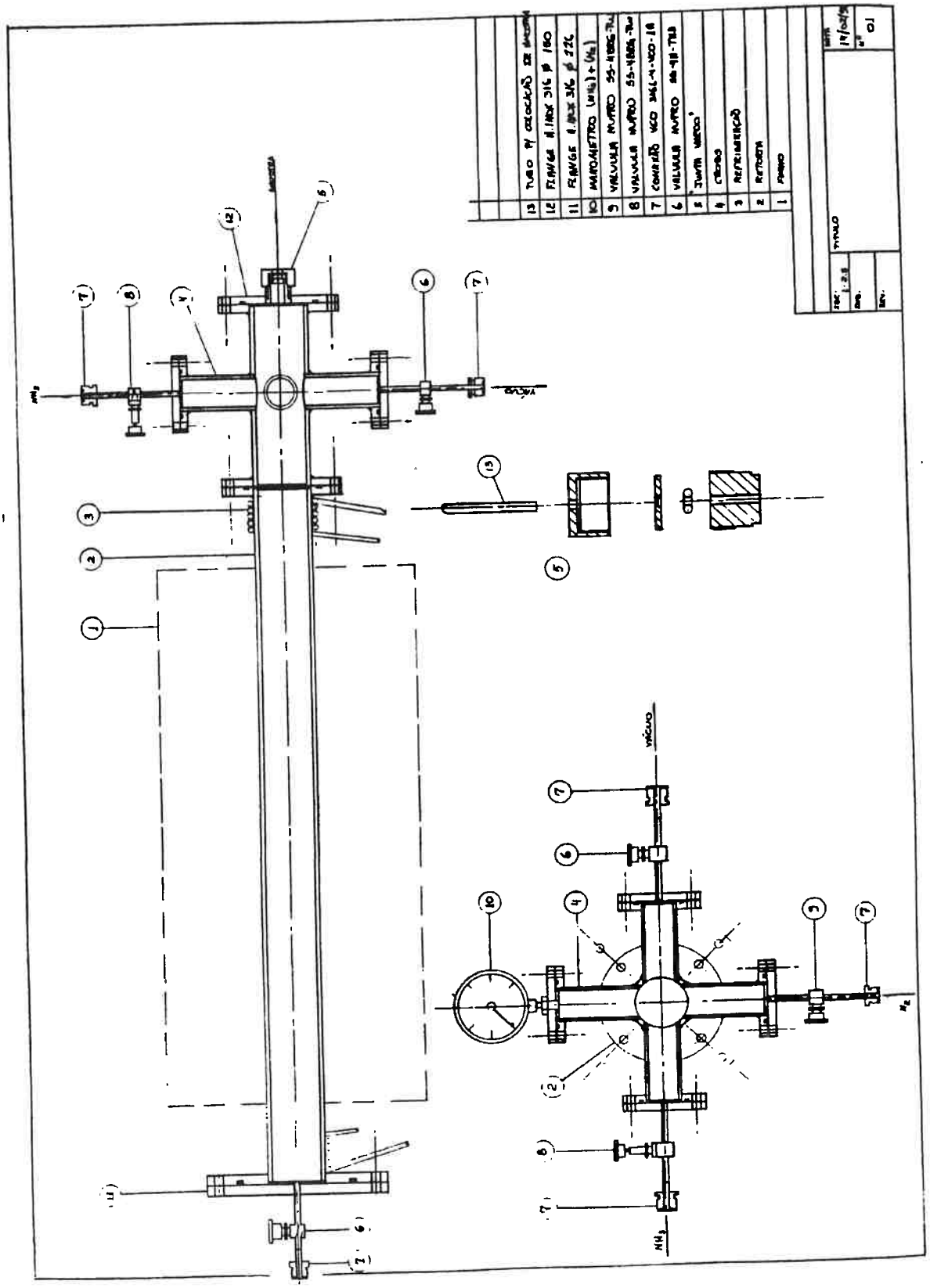

Figura 6.19 – Projeto da retorta de nitretação utilizada no trabalho.

A amostra era colocada no forno pela frente do misturador e um termopar de monitoramento era introduzido no interior do forno por um orifício existente na tampa frontal da retorta.

Todo o sistema de alimentação de gases (tubulações, juntas, válvulas, rotâmetros , manuvacuômetros) foi confeccionado em aço inoxidável. O circuito de alimentação de nitrogênio contava com sistema de filtros purificadores que reduziam a partes por milhão os teores de oxigênio, umidade e hidrocarbonetos. Entre a cruzeta situada na frente da retorta e a retorta propriamente dita foi inserida uma válvula de vácuo do tipo gaveta, para que as amostras pudessem ser retiradas da zona quente do forno, por meio de um vareta tubular e trazidas para a zona fria, onde, após fechamento da válvula gaveta, um jato de nitrogênio era insuflado diretamente sobre as mesmas. Obteve-se através deste procedimento velocidade de resfriamento próxima de 200 K/min. A temperatura podia ser medida através de inserção do termopar no interior da vareta tubular, quando a mesma se encontrava em contato com a amostra. A temperatura era controlada por meio de um controlador proporcional e o sistema permitia realizar tratamentos em temperaturas de até 1.473 K.

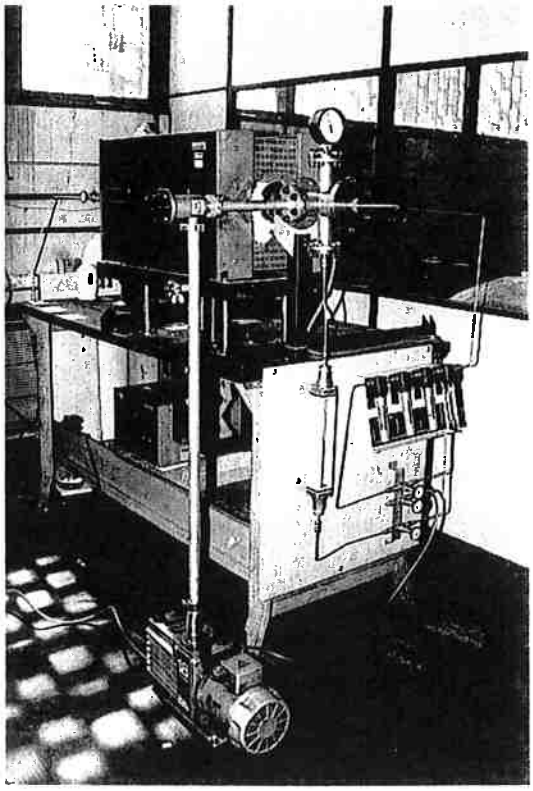

Figura 6.20 – Forno tubular com retorta horizontal, sistema de vácuo e circuito de alimentação de gases com purificação.

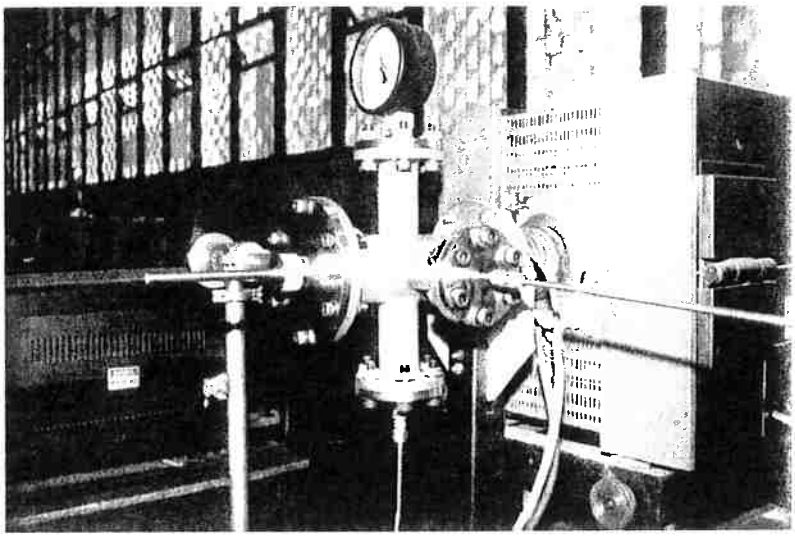

Figura 6.21 – Cruzeta de evacuação e alimentação de gases da retorta.

O arranjo experimental pode ser visto na Figura 6.20 em que é apresentada uma visão geral do forno, e na Figura 6.21 em que pode ser vista a cruzeta por onde é feita a evacuação da retorta, a introdução do gás já purificado e as medições de temperatura e pressão no interior da mesma.

A monitoração da pressão no interior da retorta era feita através de um sensor Pirani, acoplado a um mostrador digital. Na etapa de purga era feita, inicialmente, a evacuação da retorta até atingir pressões de 10^{-2} Torr. Em seguida o nitrogênio era introduzido no interior da mesma, para lavagem, e nova purga era efetuada. O procedimento era repetido 3 vezes para garantir a limpeza interna e ausência de oxigênio. Mesmo após purga do sistema, algumas amostras saíam oxidadas do interior do forno, indicando que ainda havia oxigênio residual em seu interior. O problema pôde ser resolvido introduzindo-se cavaco de Ti 99,9 no interior da retorta, em uma posição em que o gás entrava em contato com o cavaco antes de chegar na região de alta temperatura, em que se encontravam as amostras. Quando o cavaco de Ti saía amarelo (coloração do TiN) do forno, isto era um indício de que o teor de oxigênio no gás tinha sido mantido em nível suficientemente baixo para não oxidar as amostras. Quando o cavaco saía azulado, sabia-se que o teor de oxigênio não havia sido suficientemente controlado e o tratamento poderia não ter tido sucesso.

Após aquecimento da retorta mantinha-se, pressão positiva no interior da mesma, medida através de um barocel acoplado à cruzeta de alimentação. Os tratamentos foram realizados com pressões de 0,15, 0,25 e 0,36 MPa. Pressões mais elevadas não

puderam ser utilizadas em razão de a retorta de inconel não resistir à fluência em temperaturas tão elevadas 1.273 a 1.473 K.

As amostras eram pesadas antes e depois do tratamento termoquímico, em balança analítica e o ganho de massa era registrado, sendo possível saber a quantidade de nitrogênio incorporada ao aço após cada tratamento.

As amostras eram cortadas, embutidas e preparadas metalograficamente, de forma convencional, através de polimento mecânico em pasta de diamante. Utilizou-se o reagente de Villela para atacar metalograficamente as amostras. As observações microestruturais foram realizadas em banco metalográfico Zeiss Neophot e em microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 240, com microssonda Link e detetor de elementos leves.

As medidas de microdureza foram feitas em microdurômetro Zwick com carga de 1 kg ao longo da seção transversal das amostras. Após controle de espessura de camada nitretada, por meio de critérios metalográficos e de dureza as amostras foram secionadas segundo o corte AA, da Figura 6-22, em micrótomo Isomet para retirada de uma fatia superficial, de espessura igual à da camada nitretada.

Figura 6.22 – Esquema mostrando como foram retiradas as amostras para análise química.

Estas fatias foram analisadas quimicamente, pelo método de combustão. Desta forma foi possível determinar o teor de nitrogênio na camada nitretada de cada uma das amostras. Uma verificação era feita para avaliar se o teor de nitrogênio presente

na camada nitretada, correspondia aos resultados de ganho de massa, obtidos por pesagem antes e após o tratamento, o que, de fato, se verificou.

6.3.3 Resultados

A Figura 6.23 mostra resultados de microdureza obtidos na primeira série de tratamentos realizados. É interessante observar que a máxima dureza superficial - 690 HV - foi obtida para o aço 410 contendo 0,15%C.

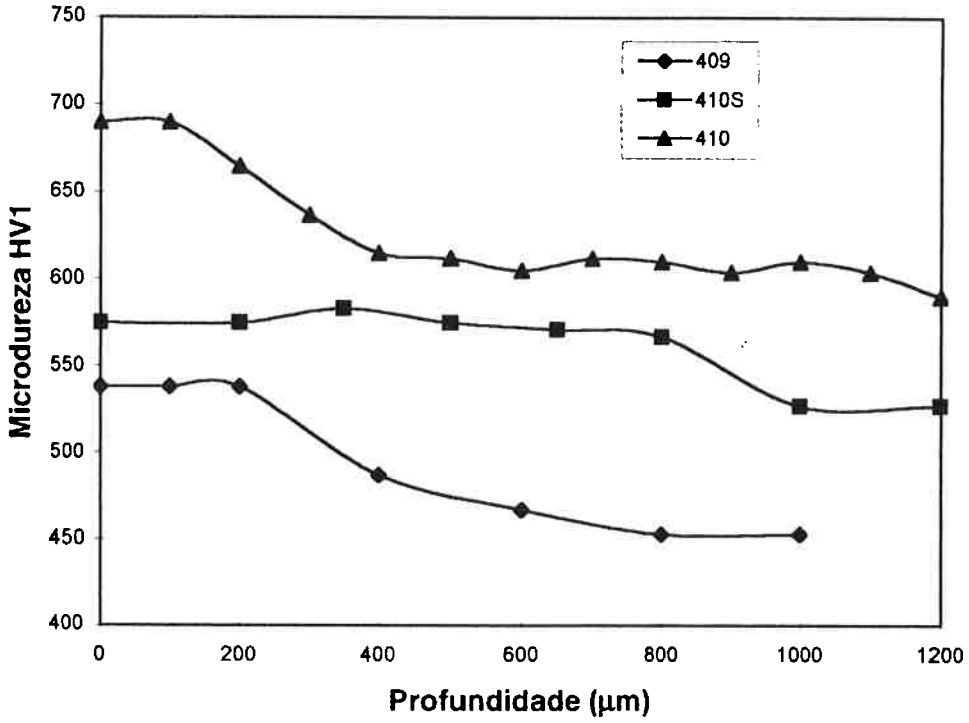

Figura 6.23 – Variação de microdureza Vickers com a profundidade para os três aços estudados tratados a 1.403 K por 24 horas.

Os aços 410S e 409 apresentaram durezas superficiais menores, respectivamente, 575 HV e 535 HV. As diferenças encontradas para os valores de dureza superficial máxima devem-se, provavelmente, aos diferentes teores de carbono dos aços estudados. O aço 409 ferrítico com apenas 0,017%C tornou-se, após tratamento superficial, martensítico, tendo atingido 535 HV de dureza máxima.

Com estas informações é possível avaliar a contribuição isolada do nitrogênio em solução sobre a dureza dos aços e avaliar as porcentagens de nitrogênio introduzidas a partir da superfície até uma profundidade em que começa a aparecer a ferrita na zona duplex do aço. A Tabela 6.5 mostra os valores de teor de nitrogênio estimados a partir dos valores de dureza medidos na superfície e a 1 mm de profundidade.

Tabela 6.5 - Valores estimados de nitrogênio após tratamento de nitretação.

Aço	409	410S	410
Superfície	0,24	0,20	0,24
1 mm	0,15	0,18	0,18

As experiências preliminares mostraram a viabilidade de se obter elevados teores de nitrogênio em aços martensíticos, por meio de nitretação em alta temperatura, formando uma camada endurecida, com espessuras de aproximadamente 1 mm.

Esta técnica pode, além disso, ser utilizada para nitretar chapas de pequena espessura e obter altos teores de nitrogênio em toda a seção transversal da chapa. Como exemplo pode-se apresentar uma experiência de nitretação de chapa de aço AISI 409 ferrítico, de 2 mm de espessura, a 1.323 K por 24 horas.

Obteve-se microestrutura 100% martensítica em toda a seção transversal da chapa e dureza constante de 553 HV0,1 como mostra a Figura 6.24. Houve penetração de nitrogênio por ambas as faces da amostra, fazendo com que a distribuição nitrogênio se tornasse homogênea. O aço 409 não nitretado, apresenta após têmpera de 1.323 K microestrutura ferrítica, com dureza em torno de HV 150. A nitretação promoveu um aumento de 400 HV de dureza em virtude da transformação da ferrita em austenita e após têmpera em martensita. A solubilidade do nitrogênio a 1.323 K, neste aço, com 10,5% de Cr é de aproximadamente 0,3%N. Como o aço 409 possui apenas 0,017 %C o efeito endurecedor dos intersticiais é correspondente aos 0,017%C mais 0,3% N que resultam em uma dureza de aproximadamente 550HV.

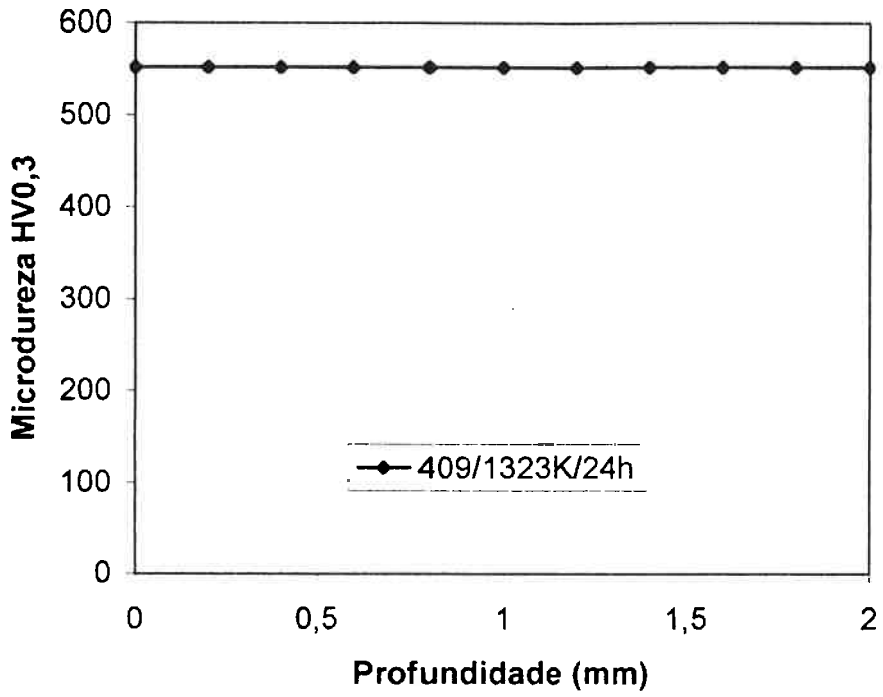

Figura 6.24– Microdureza em função da profundidade em chapa de aço 409 com 2mm de espessura, nitretado a 1.323 K por 24 horas.

Os valores máximos de nitrogênio superficial encontrados nas três ligas estão aquém dos esperados. O limite de solubilidade do nitrogênio na austenita em ligas Fe-13Cr, segundo [HERTZMANN, 1987], a 1.173 K, 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K são respectivamente 0,13%N, 0,28%N, 0,48%N e 0,85%N. Os valores de 0,28% de N conseguidos são baixos em relação ao valor de máxima solubilidade a 1.403 K próximo de 0,5%.

Os baixos valores de nitrogênio encontrados foram, provavelmente, decorrentes da existência de filmes passivos na superfície da amostra, seja por lixamento e decapagem deficientes antes da nitretação, seja pela existência de teores residuais de nitrogênio no interior da retorta. Estes filmes impediriam a entrada de nitrogênio, através de um mecanismo em que a superfície do aço não mais poderia dar lugar à reação de dissociação daquele elemento.

Com o intuito de verificar a hipótese de ocorrência de filmes na superfície da amostra, foram realizados experimentos de nitretação do aço 409 nas mesmas

condições experimentais descritas anteriormente, utilizando desta vez a temperatura de 1.273 K por tempos de ½ hora, 1 hora e 24 horas. Os resultados obtidos estão mostrados Figura 6.25.

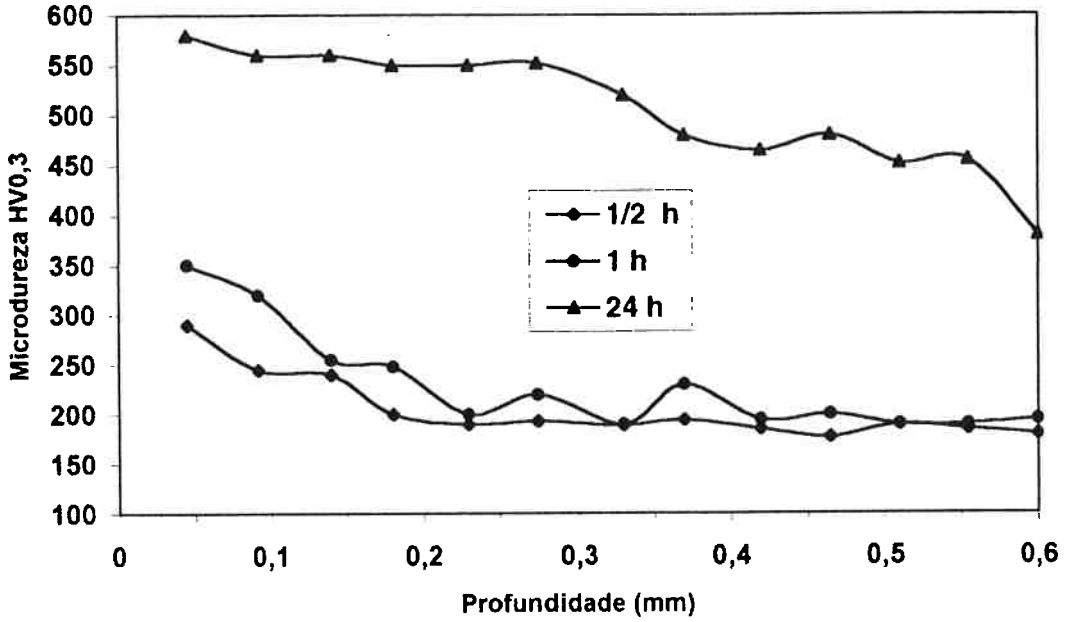

Figura 6. 25 - Variação de microdureza ao longo de seção transversal de amostras de aço AISI 409 nitretado a 1.273 K por 30 min, 1 h e 24 horas.

Nota-se que a penetração de nitrogênio aumenta com o tempo de nitretação, como era de se esperar. O teor de nitrogênio superficial não é, entretanto, constante: aumenta com o tempo de exposição, resultando em durezas superficiais de 280 HV para meia hora de tratamento, 330 HV para uma hora de tratamento e 570 HV para 24 horas de tratamento. Em condições ideais de tratamento, era de se esperar que a atmosfera nitretante em contato com superfície ativa do aço, em alta temperatura, sofresse dissociação e nitrogênio atômico penetrasse no aço atingindo o teor de equilíbrio naquela temperatura. Isto, entretanto, não se verifica.

Foram observadas em microscópio eletrônico de varredura as superfícies de amostras expostas ao gás nitretante. A 6.26 mostra a superfície de uma amostra de aço 410S. Notam-se heterogeneidades superficiais com aspecto de grumos, de tonalidade mais escura circundadas por áreas mais claras, indicando que a reação na superfície é heterogênea. A análise EDS dos grumos escuros apresentaram teor de

nitrogênio elevado, enquanto as áreas claras não apresentaram picos intensos de nitrogênio, como mostra a Figura 6.27.

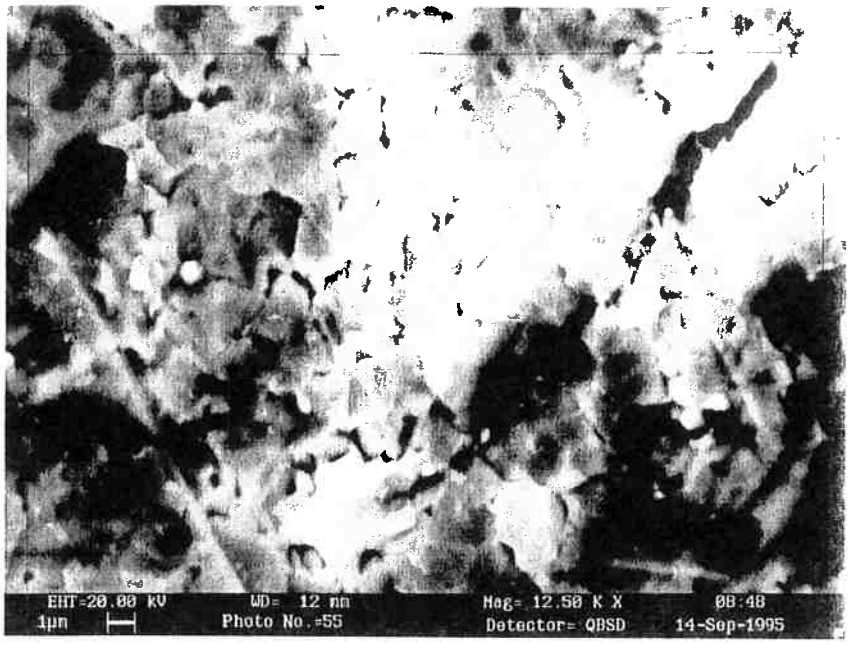

Figura 6.26 - Superfície da amostra de aço 410S exposta à atmosfera nitretante a 1.323 K. MEV. Imagem de elétrons retroespalhados. 12,5 KX.

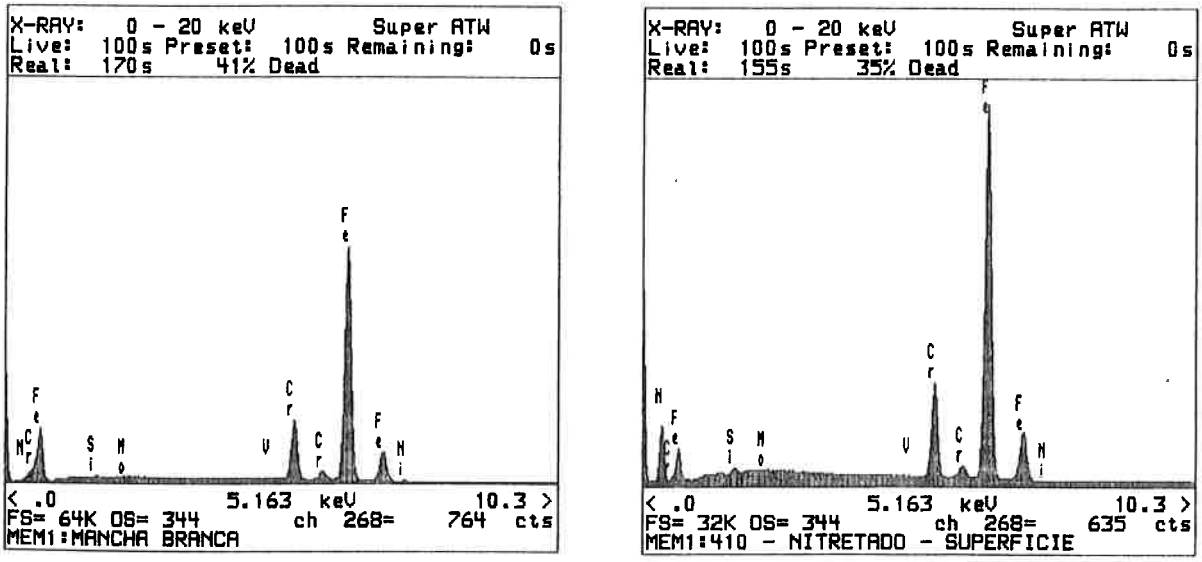

Figura 6.27 – Espectros EDS das áreas claras e escuras presentes na superfície de amostras nitretadas. Nas manchas claras não se detecta nitrogênio, enquanto as manchas escuras apresentam forte pico de nitrogênio

Estes resultados indicam que a reação de nitretação não ocorreu de forma homogênea. Aparentemente, formaram-se compostos ricos em nitrogênio na superfície

que passaram a atuar, ao mesmo tempo, como fontes e portas de entrada de nitrogênio para o interior do aço.

O fato de não terem sido atingidos os teores de nitrogênio de equilíbrio na superfície do aço, pode estar relacionado com a falta de controle de residuais de oxigênio no interior da retorta e/ou à presença de nitretos de cromo na superfície do aço.

As séries de experiências subsequentes foram realizadas no equipamento modificado, com sistema de filtragem de gases, evacuação da retorta com bomba mecânica até 10^{-2} Torr, controle de pressão e temperatura mais precisos, além de utilização de cavaco de Ti no interior da retorta. O aço utilizado foi o AISI 410 que além de ter apresentado os melhores resultados microestruturais – trata-se de um aço ferrítico-martensítico, com estrutura duplex - constitui um sistema mais simples de ser estudado. O aço 409 contém Ti que é um elemento forte formador de nitretos. A cinética de nitretação pode ser bastante alterada pela presença deste elemento. Já o aço 410 contendo 0,15% de C, apresentaria uma dificuldade adicional para modelação em virtude do efeito conjunto do carbono e do nitrogênio sobre a dureza da martensita.

NITRETAÇÃO DO AÇO 410S

A Figura 6.28 mostra o gráfico de variação da microdureza HV em função da profundidade, ao longo da seção transversal de uma chapa de aço AISI 410 com 7 mm de espessura. Observa-se uma variação aproximadamente simétrica de durezas em relação ao eixo da chapa. As medidas de dureza foram feitas utilizando carga de 300 g na região superficial e carga de 1.000 g na região do núcleo. Este procedimento foi adotado para evitar que as indentações feitas no núcleo caíssem ora sobre grãos de martensita, ora sobre grãos de ferrita, causando uma grande dispersão de resultados. A carga de 1 kg fazia com que a indentação fosse suficientemente grande para pegar alguns grãos de ferrita e martensita.

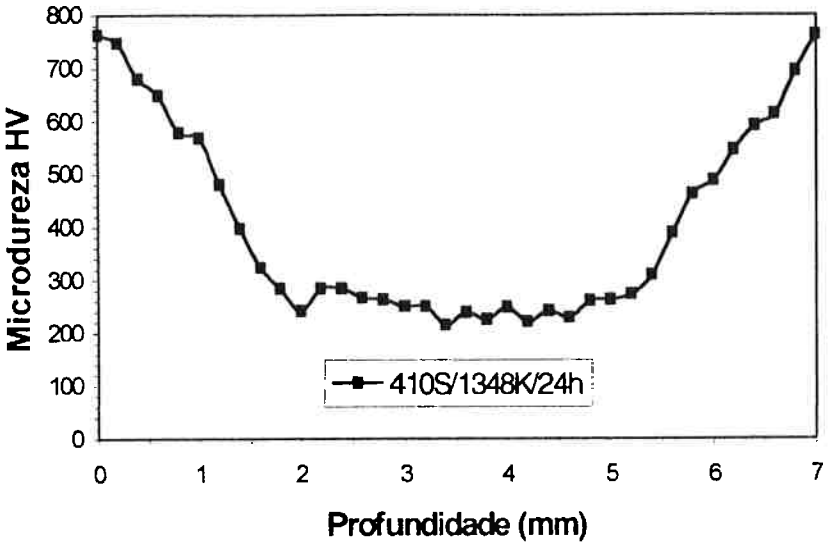

Figura 6.28 – Variação da microdureza com a profundidade ao longo de toda a seção transversal da amostra nitretada a 1.323 K por 24 horas.

Nota-se intenso endurecimento superficial, atingindo valores de até 760 HV 0,3 na superfície. A profundidade de nitretação foi determinada a partir do levantamento do perfil de dureza transversal.. A determinação da profundidade de nitretação foi feita pelo critério NHT da norma DIN, que consiste em adicionar 50 HV à dureza do núcleo e verificar qual a profundidade de nitretação que corresponde a este nível de dureza. Obteve-se profundidade de penetração de camada nitretada de 2,0 mm, para tratamento a 1.323 K por 24 horas. A zona de difusão conseguida neste tratamento é da ordem de 20 vezes maior que a observada em tratamentos de nitretação gasosa convencionais (853 K) de aços inoxidáveis martensíticos.

Na região do núcleo das amostras foram feitas, também, medidas de microdureza com carga de 100g nas fases ferrita e martensita, resultando em 216 HV0,1 para a ferrita e 226 HV0,1 para a martensita. A martensita formada neste aço (quando não nitretado ou em regiões que não foram afetadas por nitretação é bastante mole) e o valor de 226 HV corresponde aproximadamente aos 0,07%C que o aço possui. Em outras palavras, a contribuição do carbono para a dureza da martensita é de aproximadamente 220 HV, enquanto o nitrogênio contribui com aproximadamente

540 HV para a dureza da martensita da superfície o que corresponde a aproximadamente 0,47 % em peso de nitrogênio em solução.

A microestrutura do material é apresentada na Figura 6.29 através de uma montagem fotográfica em que duas micrografias obtidas nas superfícies opostas foram juntadas mostrando, desta forma, a seção transversal de toda a amostra.

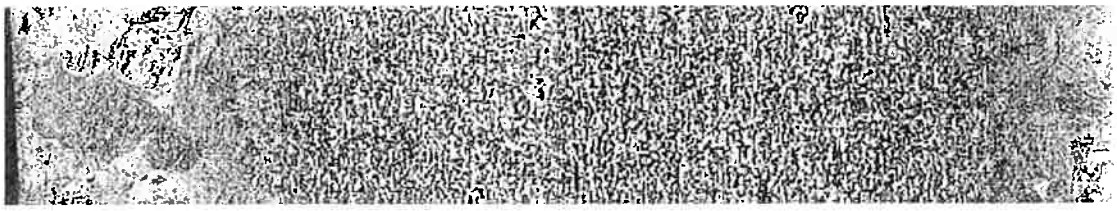

Figura 6.29 – Microestrutura da seção transversal da amostra. Obtida por montagem de duas microfotografias obtidas em superfícies opostas. 50X. Ataque: Villela.

(a) (b) (c)

Figura 6.30 – (a) Superfície: martensita com precipitados. (b) martensita e grãos de ferrita. (c) estrutura duplex: martensita + ferrita. 100X. Ataque: Villela

Nota-se a presença de grãos grandes de martensita na superfície e microestrutura duplex (ferrita + martensita) no núcleo. Observações com maiores aumentos possibilitaram detalhar as diversas regiões da amostra, como mostra a Figura 6.30 (a), (b) e (c). As Figura 6.31 e Figura 6.32 mostram a microestrutura da superfície com aumentos ainda maiores.

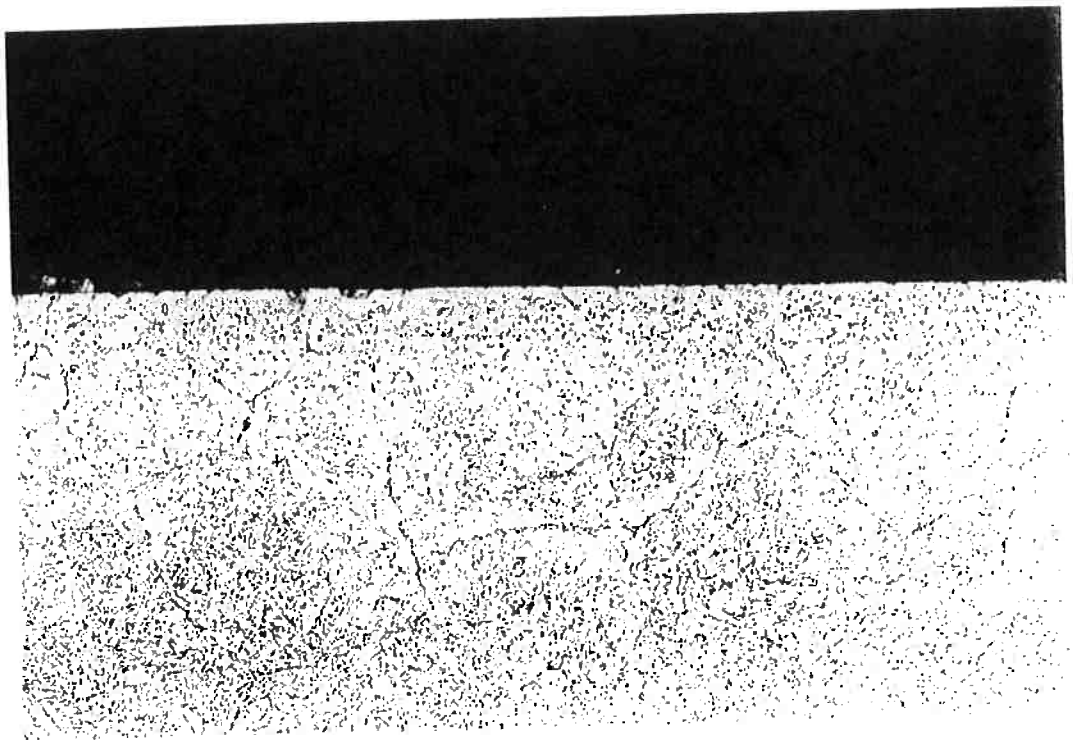

Figura 6.31 – Microestrutura da superfície de amostra de aço 410S, constituída de grãos de martensita com precipitação nos contornos de grão e no interior dos grãos. 250X. Ataque: Villela.

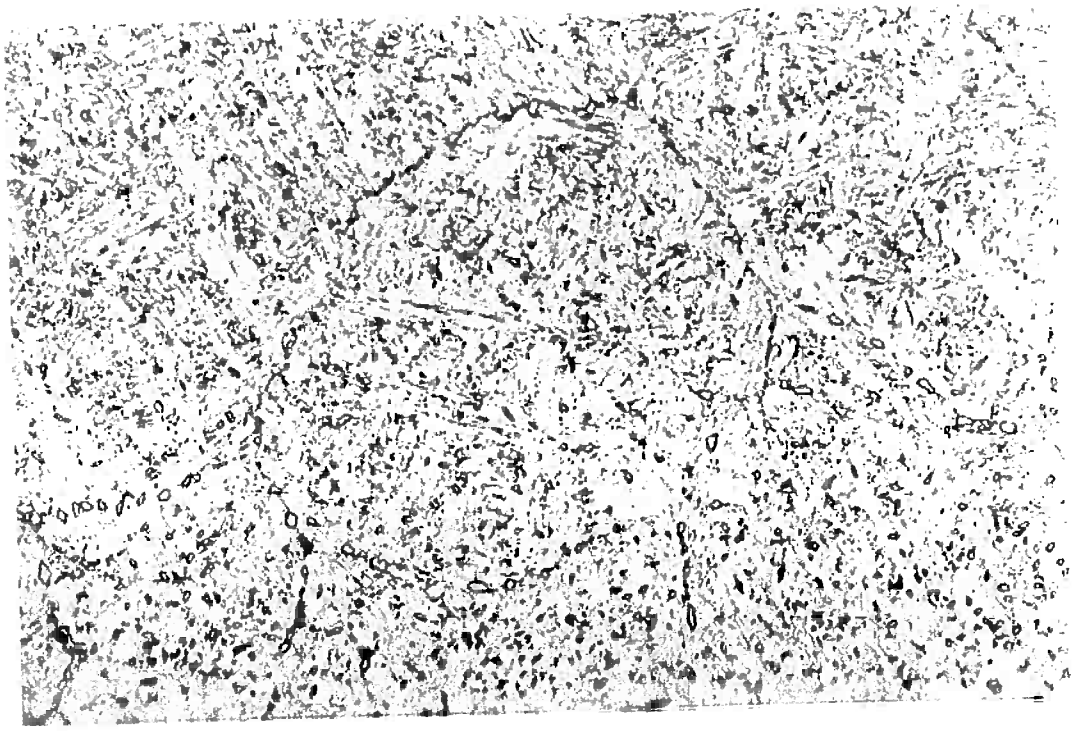

Figura 6.32– Microestrutura da superfície de amostra de aço 410S, constituída de grãos de martensita com precipitação nos contornos de grão e no interior dos grãos. 1000X. Ataque: Villela.

Os precipitados observados nos contornos de grão foram analisados em microssonda EDS com detetor de elementos leves tendo sido obtido o espectro constante da Figura 6.33.

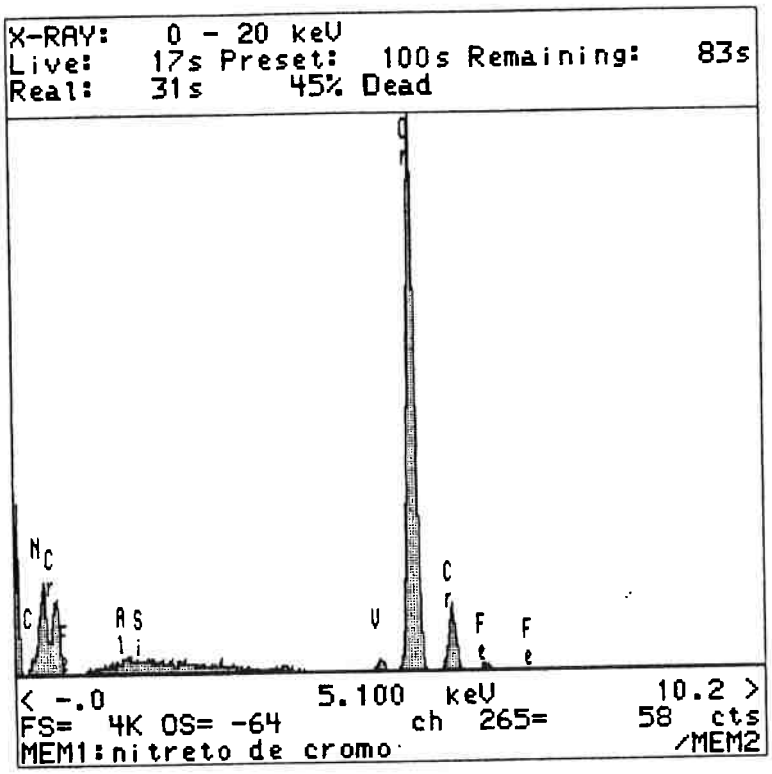

Figura 6.33 – Espectro EDS de raios X obtido em uma partícula precipitada no interior dos grãos de martensita junto à superfície da amostra. Nitreto de cromo.

No espectro notam-se apenas picos importantes de cromo e nitrogênio indicando tratar-se de partícula de nitreto de cromo. Este resultado indica que a entrada de nitrogênio foi intensa e o teor de nitrogênio na superfície superou o limite de solubilidade daquele elemento na temperatura de nitretação. A 1.323 K o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita é de aproximadamente 0,45 % de N. Isto quer dizer que 0,45 % N se encontram em solução a 1.323 K e o restante precipita na forma de nitretos de cromo.

Foram feitas análises químicas da camada superficial desta amostra em equipamento LECO. O método foi o de extração em micrótomo de uma camada de 1 mm de espessura, tendo obtido os resultados obtidos na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Análise química de nitrogênio de camada superficial de 1 mm de espessura, em aço 410S.

1ª medida	3765 ppm
2ª medida	4392 ppm
3ª medida	5548 ppm
Média	4568 ppm

Os valores correspondem à média das composições entre a superfície e uma região a 1 mm de profundidade, onde se observa somente martensita sem a presença de nitretos precipitados. Isto significa que o teor de nitrogênio superficial é maior que 0,46 % e uma estimativa pode ser feita considerando que a superfície possa ter o dobro do teor de nitrogênio médio encontrado na camada, o que resulta em cerca de 0,92%

Comparando os valores de dureza com os obtidos por [MITTEMEIJER, 1973] podemos estimar o teor de nitrogênio da austenita na superfície como sendo da ordem de 0,47%N. Como a microestrutura na superfície contém nitretos o teor de nitrogênio total deve corresponder ao nitrogênio contido na austenita mais o nitrogênio contido nos nitretos precipitados.

A Figura 6.34 mostra a microestrutura a uma distância de 1 mm da superfície vista com maior aumento. Nota-se a presença de martensita, ausência de precipitação visível ao microscópio ótico, sendo a martensita do tipo em ripas escorregada.

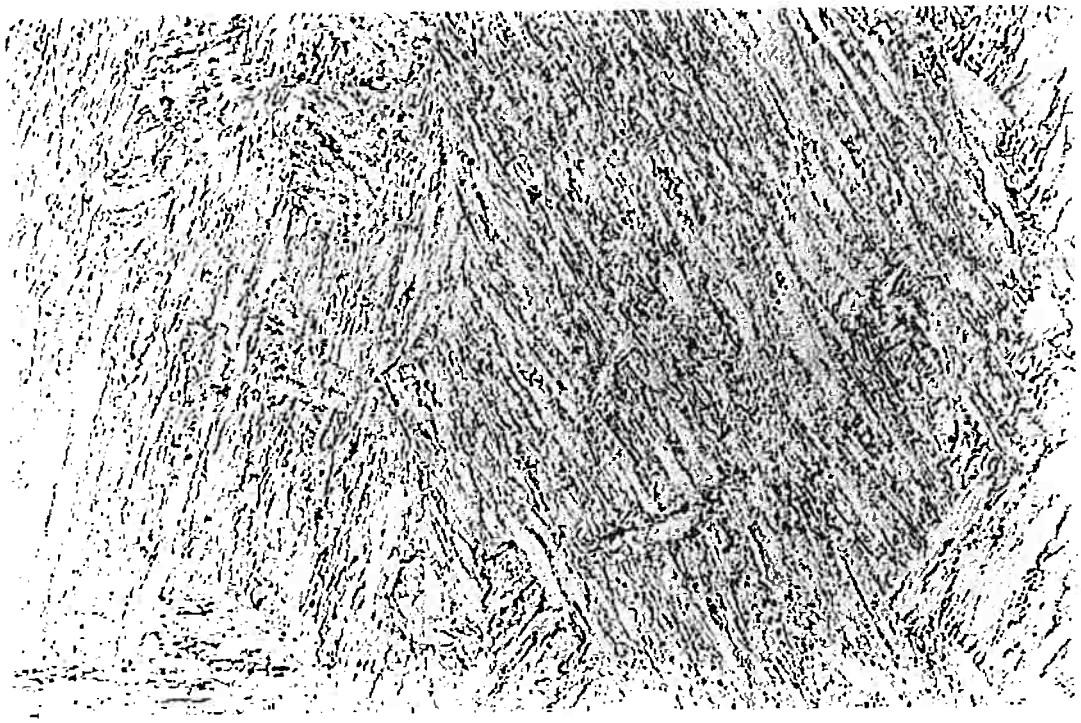

Figura 6.34 – Microestrutura em uma camada logo abaixo da zona em que ainda ocorre precipitação visível ao microscópio ótico. Profundidade 1 mm. Martensita em ripas do tipo escorregada. 1000X. Ataque: Villela.

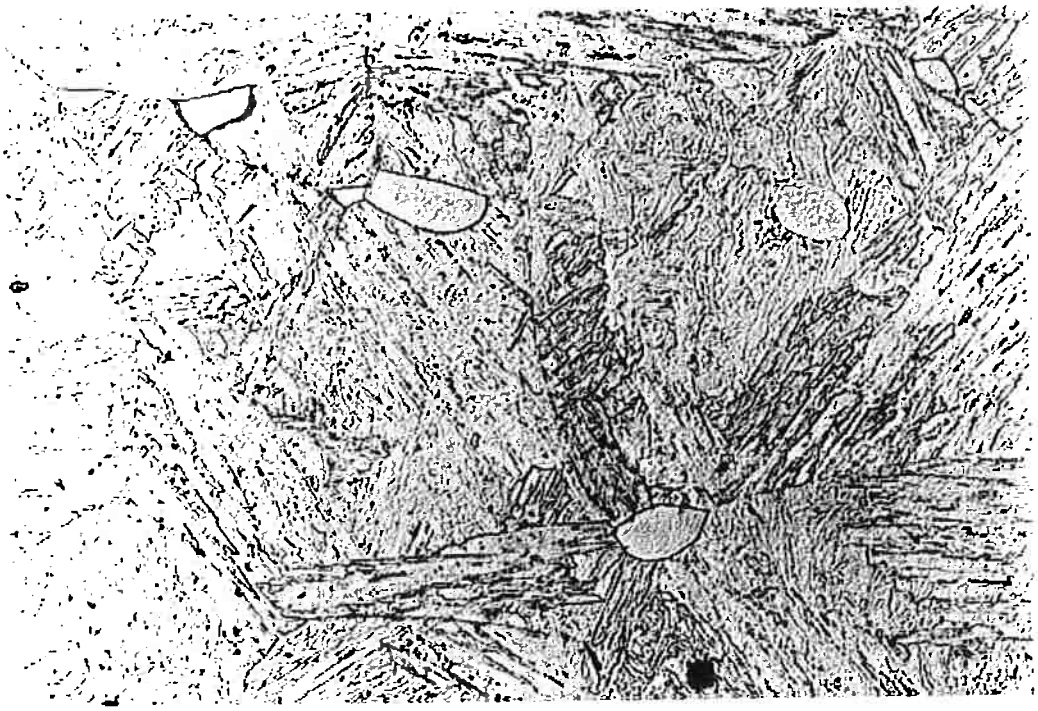

Figura 6.35 – Microestrutura a 1,20 mm de profundidade. Martensita em ripas e grãos de ferrita. 1000X. Ataque: Villela.

daquela que estava sendo analisada. Na Tabela 6.11 se encontra um quadro explicativo dos códigos de identificação das amostras.

Desta forma, as amostras 440AN, 440BN e 440CN foram analisadas para estudar o efeito da pressão de gás. O par de amostras 440AN e 440AN-VR, permitiu analisar o efeito da velocidade de resfriamento. As amostras 440BN-CR, 440BN-T1 e 440BN-T2 foram usadas apara analisar o efeito do aumento do tempo sobre os resultados.

As amostras foram pesadas antes e depois dos tratamentos, de forma a se obter o ganho de massa, correspondente ao teor de nitrogênio incorporado. Além disso, o teor de nitrogênio foi checado por análise química pelo método de fusão sob gás inerte.

As amostras foram preparadas metalograficamente por técnicas usuais após embutimento em resina epóxica de baixa viscosidade para impregnação a vácuo, com o propósito de conservar intacta a morfologia dos poros. As análises microestruturais foram feitas em microscópio óptico Zeiss Ultraphot e microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 240.

Foram analisados, também, os difratogramas de raios-X obtidos em Difratômetro PW 1710 da Philips com tubo de cobre e ângulos de varredura entre 20° e 120°. Nos casos em que a quantidade e o tamanho de precipitados estavam abaixo do limite de detecção do aparelho foi utilizada a técnica de extração e filtragem de precipitados utilizando reagente de Berzelius [PADILHA, 1983], [BURKE, 1977].

Foram feitas, também, medidas da densidade relativa das amostras após nitretação e sinterização.

6.4.3 Resultados

As Figuras 6.47 a 6.52 mostram as microestruturas dos aços 440AN, 440BN e 440CN vistas no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura após tratamento de sinterização e nitretação.

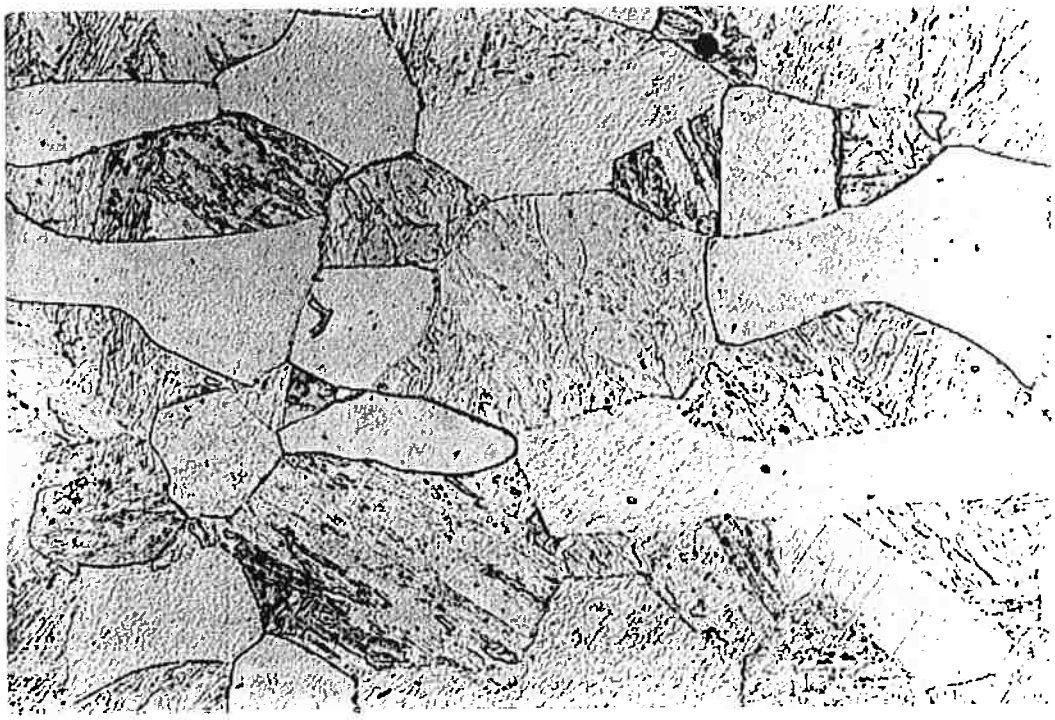

Figura 6.36 – Microestrutura da amostra em região central em que não houve penetração de nitrogênio. Martensita e ferrita. 1000X. Ataque: Villela.

As Figuras 6.35 e 6.36 mostram respectivamente as microestruturas a 1,20 mm de profundidade e no centro da amostra. A Figura 6.35 corresponde à região em que ocorre transição entre microestrutura 100% martensítica e mistura de martensita e ferrita formando microestrutura duplex. Considerou-se, para efeito de medida de profundidade de camada nitretada, a distância a partir da superfície em que a microestrutura apresenta no mínimo 95% de martensita. Assim, a profundidade de camada no caso de nitretação realizada a 1.323 K por 24 horas foi de 1,2 mm. Se utilizássemos o critério NHT, segundo o qual considera-se camada nitretada aquela em que a dureza é 50 HV maior que a dureza do núcleo, teríamos uma profundidade de 2 mm.

Foram avaliadas as porcentagens de nitretos, martensita e ferrita precipitados nas diversas profundidades. Do diagrama de equilíbrio calculado por [HERTZMAN, 1987] tem-se que na temperatura de 1.323 K o nitreto estável é o CrN, com aproximadamente 21% em peso de nitrogênio. A Tabela 6.7 mostra os resultados de fração volumétrica medidos por metalografia quantitativa automática.

Tabela 6.7 – Fração volumétrica de nitretos, ferrita e martensita em diferentes profundidades, em aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas.

Profundidade (mm)	% CrN	% α	% α '
0	3		97
0,2	2,7		97,3
0,4	2,2		97,8
0,6	1,6		98,4
0,8	0,5		99,5
1	0		100
1,2		1,4	98,6
1,4		18,7	81,3
1,6		22,0	78,0
1,8		35,0	65,0
2		40,0	60,0
2,2		40,0	60,0
2,4		40,0	60,0

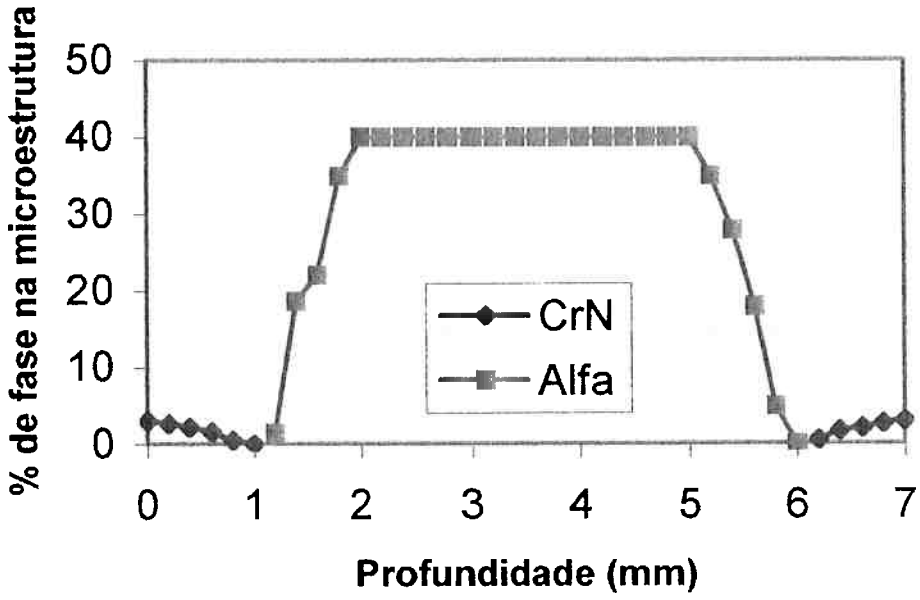

Figura 6.37 – Fração volumétrica de ferrita e nitretos em função da profundidade em aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas.

Na Figura 6.37 encontram-se as curvas de variação da fração de nitretos, na região superficial, e de ferrita na região duplex, mais interna da amostra. O complemento das frações volumétricas indicadas é constituído por martensita. Isto quer dizer que para a temperatura de nitretação de 1.323 K, apenas uma pequena fatia de aproximadamente 0,3 mm, situada a 1 mm de profundidade, é constituída exclusivamente por martensita.

Com o intuito de checar os resultados de análise química de uma camada retirada da superfície das amostras, foi feita análise por Espectrometria Óptica por Descarga Incandescente (GDOS) da superfície do aço visando obter os teores de nitrogênio, ferro e cromo de uma camada superficial de 25 μm. A Figura 6.38 mostra o perfil de concentrações dos elementos Cr, Fe, Mn, C e N a partir da superfície até uma profundidade de 25 μm. Cada uma das curvas deve ser lida através de um fator multiplicativo que se encontra posicionada junto à margem direita da figura. Os teores de Cr, Fe, C e Mn analisados, respectivamente 12,6%, 86%, 0,078% e 0,27% correspondem aos teores obtidos por meio de análise química para o aço 410 S, conforme apresentado na Tabela 6.4. Veja-se, por exemplo, o teor de carbono analisado na liga pela técnica GDOS de 0,078%, muito próximo do obtido por análise de combustão 0,07%. O teor de nitrogênio analisado em profundidades entre 10 e 20 μm foi de 1,1 % em peso. É interessante notar que a 1 μm da superfície o teor de nitrogênio é próximo de 5 % em peso. Isto sugere que possa, de fato haver uma camada de nitretos na superfície do aço.

Pagina: 1
Impresso: 10/25/99 13:59:01

LECO - ANÁLISE QUANTITATIVA DE PROFUNDIDADE

Amostra	Data	VS	C min	N/Rz 1μm	N/Rz 2μm	C/Rz	N/4 μm	C/4 μm
410S - Nitretado	10/25/99 13:46:43	4.0438	0.078699	4.8559	1.8805	2.1065	0.83796	0.099274

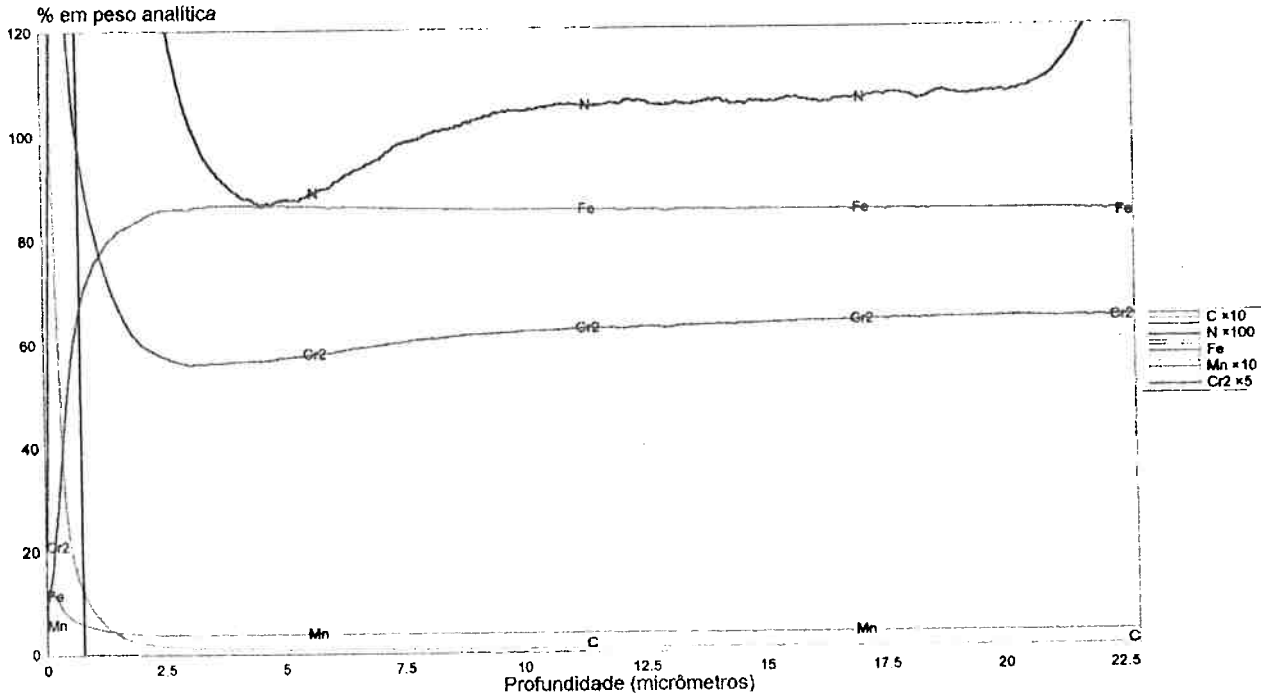

Figura 6.38 – Análise GDOS da superfície do aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas.

Foi feita uma investigação sistemática do efeito da temperatura e da pressão de N_2 sobre o endurecimento, vale dizer, sobre o perfil de microdurezas e sobre a microestrutura do aço 410 S nitretado.

As experiências foram conduzidas com o objetivo de verificar o efeito da pressão e da temperatura sobre a microestrutura, a profundidade de endurecimento, e o teor de nitrogênio da camada nitretada. Os tratamentos foram realizados nas temperaturas de 1.273, 1.373 e 1.473K, e pressões de 0,15 MPa e 0,25 MPa, com tempos de 6 horas.

As medidas de microdureza das amostras nitretadas nesta série de experiências são apresentadas na Figura 6.39 referente a amostras nitretadas a 0,25 MPa e na Figura 6.40 referentes a amostras nitretadas a 1.473 K, sob pressões de 0, 25 MPa e 0,15 MPa. Pode-se observar para as amostras tratadas a 1.273 K e 1.373 K que a variação de microdureza com a profundidade não é homogênea. Ocorre uma queda mais acentuada de microdureza para profundidade de 0,3 mm na amostra tratada a 1.273 K e a 0,5 mm de profundidade na amostra tratada a 1.373 K. Estas distâncias correspondem às profundidades em que começa a haver porcentagens crescentes de ferrita na microestrutura. O mesmo ocorre com a amostra nitretada a 1.473 K e pressão de 0,15 MPa, para a profundidade de 0,9 mm.

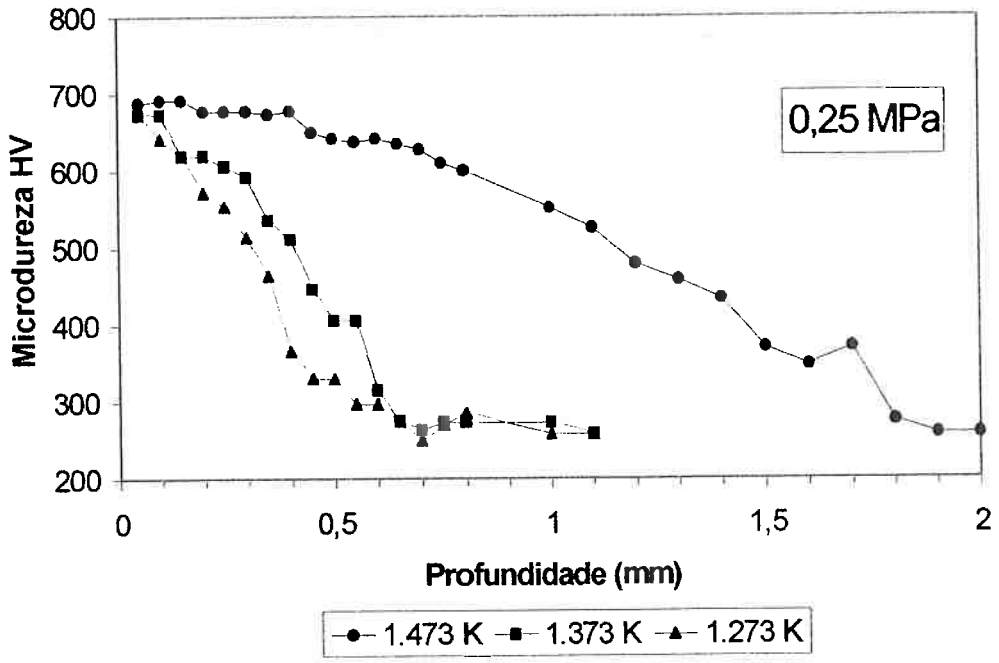

Figura 6.39 – Variação de microdureza com a profundidade em amostras nitretadas a 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K, pressão de 0,25 MPa por 6 horas.

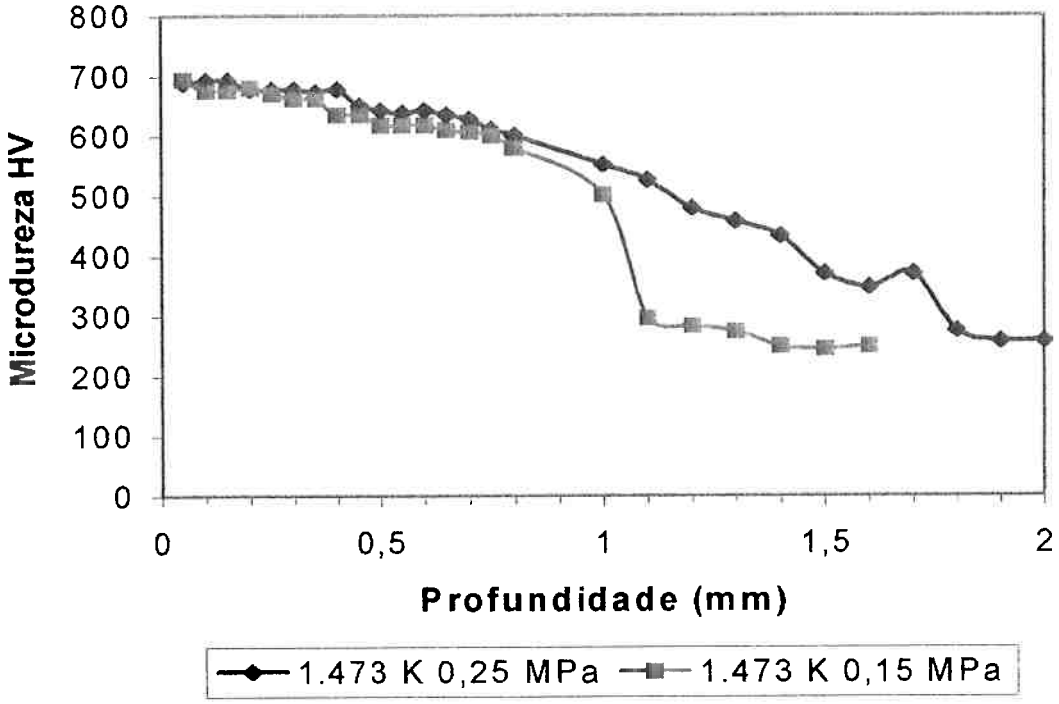

Figura 6.40 – Variação de microdureza com a profundidade em amostras nitretadas a 1.473 K, e pressões de 0,15 MPa e 0,25 MPa por 6 horas.

A Tabela 6.8 mostra os resultados de análise química de teores médios de nitrogênio de camadas nitretadas extraídas por microtomia. Em cada caso foi extraída uma fatia superficial da amostra com espessura igual à da camada nitretada. O critério utilizado para medida de profundidade e para extração foi a determinação da distância em que ocorria a transição de microestrutura 100 % martensítica para microestrutura duplex (ferrita + martensita), como aparece na Figura 6.35. Na tabela encontram-se, também, os resultados de profundidade de camada, para cada condição de nitretação.

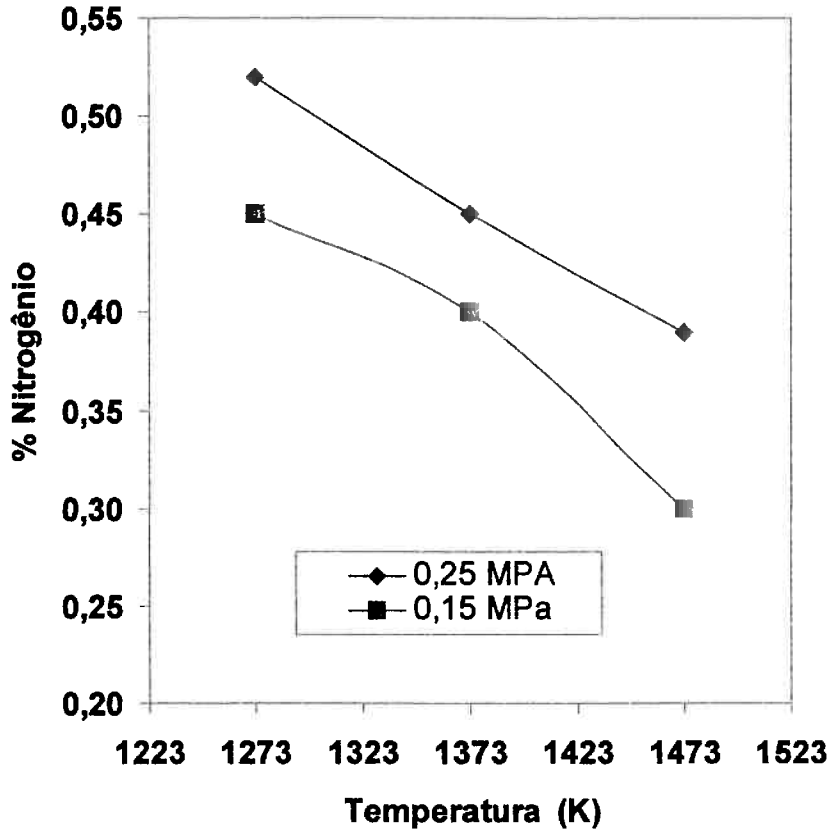

Figura 6.41– Variação do teor médio de nitrogênio na camada nitretada em função da temperatura e da pressão de nitretação. Duração 6 horas.

A Figura 6.41 mostra a variação do teor médio de nitrogênio na camada nitretada em função da pressão e da temperatura de nitretação. Observa-se que o aumento da temperatura de nitretação leva a uma absorção menor de nitrogênio, enquanto um aumento de pressão permite introduzir teores maiores de nitrogênio na camada.

Tabela 6.8 – %N de nitrogênio médio e profundidade de camada nitretada em aço 410 S nitretado por 6 horas.

Temperatura	Profundidade de camada (mm)		%N média na camada	
T (K)	P= 0,25 MPa	P= 0,15 MPa	P= 0,25 MPa	P= 0,15 MPa
1.273	0,20	0,15	0,52	0,45
1.373	0,50	0,35	0,45	0,40
1.473	1,10	0,80	0,39	0,30

A Figura 6.42 mostra a variação da espessura da camada nitretada com a temperatura e a pressão de nitretação, para 6 horas de tratamento.

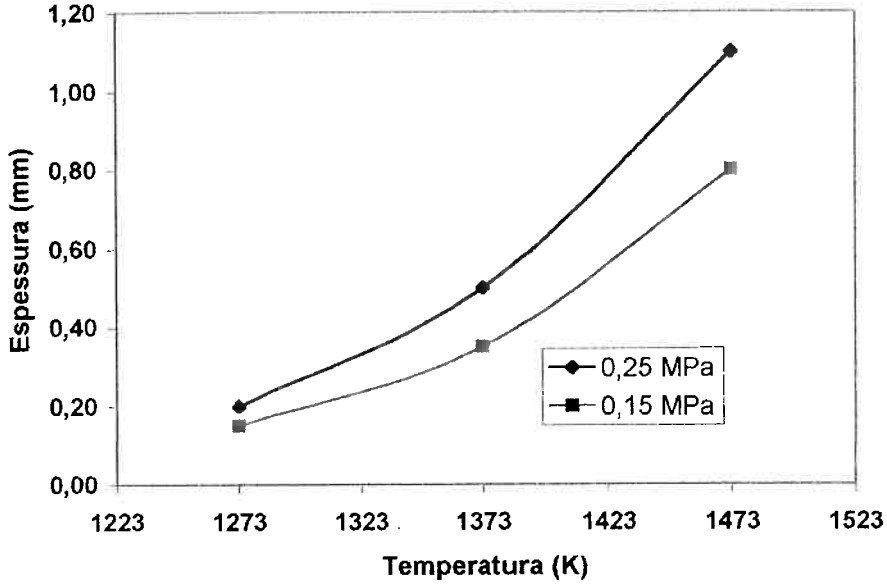

Figura 6.42 – Variação da espessura da camada nitretada com a temperatura e pressão de nitretação. Duração: 6 horas.

A profundidade de nitretação aumenta diretamente com o aumento da temperatura e com o aumento da pressão. O aumento da profundidade de camada com a temperatura é um resultado de se esperar, pois promove um aumento exponencial do coeficiente de difusão do nitrogênio. Menos evidente é o efeito da pressão sobre o aumento da profundidade de camada.

6.3.4 Discussão

As experiências de nitretação do aço 410 S a 1.323 K por 24 horas forneceram resultados que quando analisados permitem avaliar o gradiente de concentrações de nitrogênio no interior do aço. Pode-se considerar que as durezas superficiais encontradas são função do teor total de intersticiais presentes na superfície nitretada. [MITTEMEIJER, 1983], estudando o efeito de nitrogênio e carbono na dureza de martensitas de ligas Fe-C e Fe-N encontrou a dependência indicada na Figura 6.43. As

durezas de martensitas de ligas Fe-C e Fe-N são aproximadamente iguais para as mesmas porcentagens atômicas de N e C em solução[1].

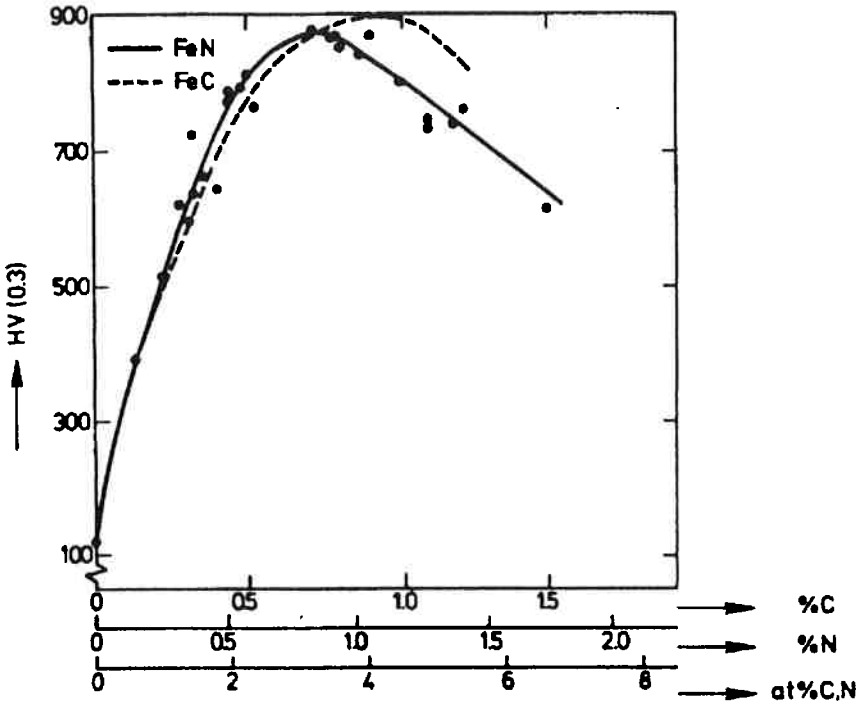

Figura 6.43 - Efeito de carbono e nitrogênio sobre a dureza de martensitas de ligas Fe-C e Fe-N temperadas em salmoura e em seguida em nitrogênio líquido. [MITTEMEIJER, 1983].

Quando se compara, entretanto, as porcentagens em peso dos dois elementos , nota-se que a contribuição do nitrogênio é menor: p.e. 0,5 % em peso de nitrogênio em solução eqüivalem a 0,45% em peso de carbono em solução.

A dureza da martensita dos aços é determinada pela presença de intersticiais. O excesso de carbono e/ou nitrogênio em solução no reticulado TC da martensita α' promove distorção do reticulado, aumenta a tetragonalidade, e induz campos de tensões elásticas de curto alcance que interagem com o campo de tensões elásticas das discordâncias promovendo forte endurecimento. Os elementos de liga substitucionais em solução têm um efeito muito pequeno sobre a dureza da martensita dos aços. Baseado nestas considerações, pode-se supor que as durezas de martensitas de aços ao C ou N, temperados sem revenimento, sejam função somente do teor destes elementos em solução no reticulado. A partir das medidas de

[1] De fato, os valores de dureza das ligas Fe-N são ligeiramente menores que os obtidos para as ligas Fe-C Este resultado pode ser entendido considerando que o átomo de nitrogênio é ligeiramente menor que o átomo de carbono e consequentemente distorce menos o reticulado cristalino.

microdureza obtidas em uma determinada microestrutura martensítica, pode-se estimar o teor de nitrogênio em solução.

Para poder estimar o teor de nitrogênio em solução na martensita do aço 410 S foi feita uma regressão polinomial sobre os dados das curvas de dureza de ligas Fe-N, obtidas por [MITTEMEIJER, 1983] . A equação , obtida por regressão polinomial de segunda ordem descreve a dependência entre a dureza e o teor de nitrogênio. O coeficiente de correlação para o ajuste foi de 0,9966.

$$960(\%N)^2 - 1.713(\%N) + (HV - 125) = 0$$

e resolvendo para o teor de nitrogênio, obtém-se:

$$\%N = \frac{1.713 - \sqrt{(1.713)^2 - (4 \cdot 960 \cdot (HV - 125)}}{2 \cdot 960}$$

A Figura 6.44 mostra a representação gráfica da equação , que descreve o teor de nitrogênio estimado em função da microdureza, para o aço 410 S. O efeito de 0,07% de C existentes neste aço foram descontados, para que se pudesse estimar o teor de nitrogênio que efetivamente contribui para o aumento de dureza do aço.

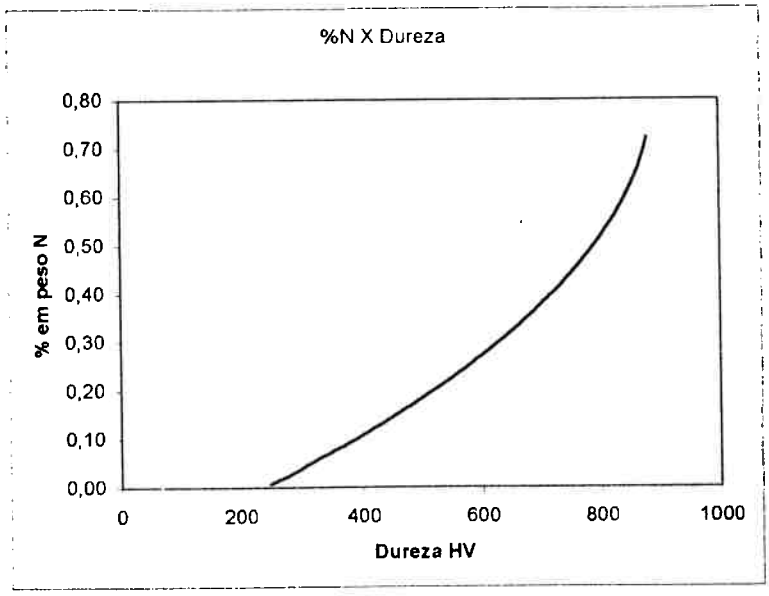

Figura 6.44 – Representação gráfica do teor estimado de nitrogênio em função da microdureza, segundo a equação para martensita de aços ao nitrogênio.

Com estas informações é possível obter um levantamento do perfil de concentrações de nitrogênio contido na austenita, em função da profundidade, até uma profundidade em que a microestrutura não contém, ainda, ferrita[2].

Além disto, os dados obtidos por metalografia quantitativa de frações volumétricas de nitretos, martensita e ferrita na microestrutura em função da profundidade, como indicado na Tabela 6.7 e na Figura 6.37 permitem estimar, através de um procedimento de balanço de massas, o teor de nitrogênio em função da profundidade nas regiões em que a microestrutura não é totalmente martensítica.

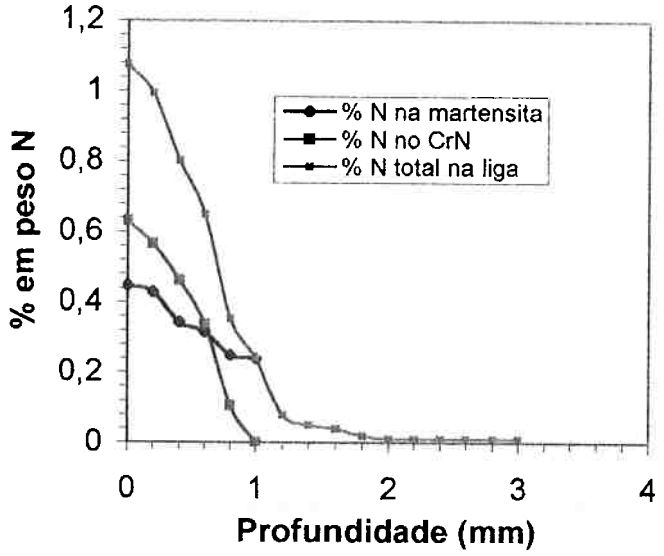

Figura 6.45 – Nitrogênio total, nitrogênio contido na martensita e nitrogênio contido nos nitretos em função da profundidade para o aço 410 S nitretado a 1.323 K por 24 horas.

A Figura 6.45 mostra a variação do teor de nitrogênio total, nos nitretos, e na martensita em função da profundidade. Segundo estes cálculos, a martensita que se encontra próxima da superfície tem aproximadamente 0,42 % de N em solução enquanto na região em que começa a se formar ferrita o teor de nitrogênio é de 0,24% em peso. [JUSE, 1999] citado por [GAVRILJUK, 1999] apresenta resultados de fração volumétrica de martensita, dureza e teores de nitrogênio até 0,16 % em aços com 13,5% de Cr, temperados de 1.373 K, com estrutura duplex ferrítico-martensítica. Com 0,16% de N o aço tem 40% de ferrita e 60 % de martensita. A variação da porcentagem de martensita com o teor de nitrogênio é linear e pode ser descrita pela

[2] Supondo que a presença de uma pequena fração volumétrica (< 3%) de nitretos de cromo não tenha influência significativa sobre a dureza da martensita.

relação % martensita = 0,26 (%N). Extrapolando seus resultados para 100% de martensita tem-se um teor de nitrogênio de 0,26% em peso, muito próximo do teor aqui encontrado.

O perfil de nitrogênio obtido acima resultou em um teor de nitrogênio na camada mais superficial da amostra próximo de 1, 1%. Pode-se comparar este resultado com o obtido em análise GDOS (Figura 6.38) cujo teor de nitrogênio é próximo de 1,1 % em peso para profundidades de até 20 μm.

A análise do espectro GDOS mostra, também, que o teor de nitrogênio em uma camada superficial com menos de 1 μm de espessura é maior que 5%. Isto sugere que haja formação de nitreto de cromo na superfície do aço e que o equilíbrio existente na superfície envolva, também nitretos CrN e Cr_2N. De fato, foi possível observar na Figura 6.26 grumos formados na superfície exposta do aço nitretado, com elevado teor de nitrogênio e cromo, correspondentes à presença de nitreto de cromo.

Na literatura [TAKAKI, 1999],[GAVRILJUK,1999] a incorporação de nitrogênio ao aço em tratamentos de nitretação em alta temperatura é discutida e equacionada utilizando a lei de Sievert aplicada à reação:

$$N_2 \Leftrightarrow 2[N]_{Fe(\gamma)}$$

Esta reação, entretanto, não descreve completamente o equilíbrio existente entre o aço e o gás. Dependendo da temperatura e da pressão utilizadas é possível que o gás esteja em equilíbrio, também com nitretos. Assim deve-se procurar equacionar o equilíbrio entre o gás a austenita e os nitretos que podem se formar na superfície do aço. As experiências realizadas em diferentes temperaturas mostraram que existe uma dependência entre o teor de nitrogênio médio na camada nitretada, a temperatura e a pressão do tipo da descrita pela Lei de Sievert, embora os teores de nitrogênio incorporados ao aço sejam muito maiores que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita, nas temperaturas mais baixas. Isto será discutido detalhadamente no capítulo 7, baseado em diagramas de equilíbrio calculados por meio do Thermocalc®.

6.4 Obtenção de aços inoxidáveis martensíticos por Metalurgia do Pó.

A nitretação de aços inoxidáveis em alta temperatura é uma forma de se obter elevados teores de nitrogênio na austenita, mas tem como limitações os tempos prolongados de tratamento e a impossibilidade de se conseguir homogeneidade de composição química em peças com maiores dimensões. A nitretação de pós e/ou pré-compactados de aços inoxidáveis martensíticos possibilita obter elevados teores de nitrogênio na austenita, com tempos curtos de tratamento e composição química homogênea em toda a extensão da peça. As partículas de pó de pequenas dimensões podem ser nitretadas em todo seu volume, mesmo com tempos curtos de tratamento. Após sinterização o material apresenta composição química homogênea.

No decorrer da realização de experiências de nitretação de pós em atmosfera de nitrogênio, no interior do forno tubular anteriormente descrito, constatou-se que, de fato, ocorriam processos de nitretação e sinterização simultâneos no interior do forno. Um pré-compactado de pó de aço inoxidável sofria, simultaneamente, aumento do teor de nitrogênio nas partículas e aumento da densidade com diminuição da fração de poros existentes na estrutura.

Para que a nitretação ocorra com facilidade, é essencial que o pré-compactado tenha estrutura de poros aberta para que o nitrogênio possa percolar entre as partículas, envolvendo-as e , desta forma, permitir que se estabeleça o equilíbrio entre o gás e o aço em alta temperatura. Ao mesmo tempo, ocorre a sinterização das partículas, a fração de poros diminui e a densidade aumenta. Pode-se obter aços inoxidáveis martensíticos com teores de nitrogênio equivalentes aos aços martensíticos convencionais da série 440 A, 440 B e 440 C, com 0,65%, 085 % e 1,05% de C, utilizados, por exemplo, em cutelaria.

6.4.1 Objetivo

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do tempo, da temperatura e da pressão de gás, sobre o grau de compactação, a composição química e a microestrutura de aços inoxidáveis martensíticos obtidos por processo simultâneo de nitretação e sinterização de pó de aço de baixo carbono.

6.4.2 Procedimento experimental

O pó utilizado foi um aço inoxidável AISI 434L de teor de carbono muito baixo com 17 % Cr e 1% Mo. A escolha deste material se deveu ao seu baixo teor de carbono, o que permitiria obter aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio, praticamente isentos de carbono e comparar suas propriedades com as dos aços martensíticos convencionais. A Tabela 6.9 mostra a composição química nominal e algumas características físicas do pó utilizado.

Tabela 6.9 - Composição química nominal e características físicas do pó utilizado.

Cr (%)	Mn (%)	Si (%)	Mo (%)	C (%)	N (%)	$D_{APARENTE}$ (g/cm^3)	Diâmetro médio de partícula (μm)	Microestrutura
17,0	0,20	0,90	1,0	0,02	0,018	2.66	68	Ferrita

O pó de aço AISI 434L foi compactado, em prensa de compactação uniaxial e pressão de compactação de 700 MPa. Obteve-se cilindros com 11 a 12 mm de diâmetro, 14 a 15 mm de altura e densidade entre 78 a 80 % da densidade teórica. Os tratamentos de nitretação e sinterização simultâneos foram feitos em forno tubular, conforme arranjo experimental anteriormente detalhado e representado esquematicamente na Figura 6.46 , utilizando nitrogênio de alta pureza.

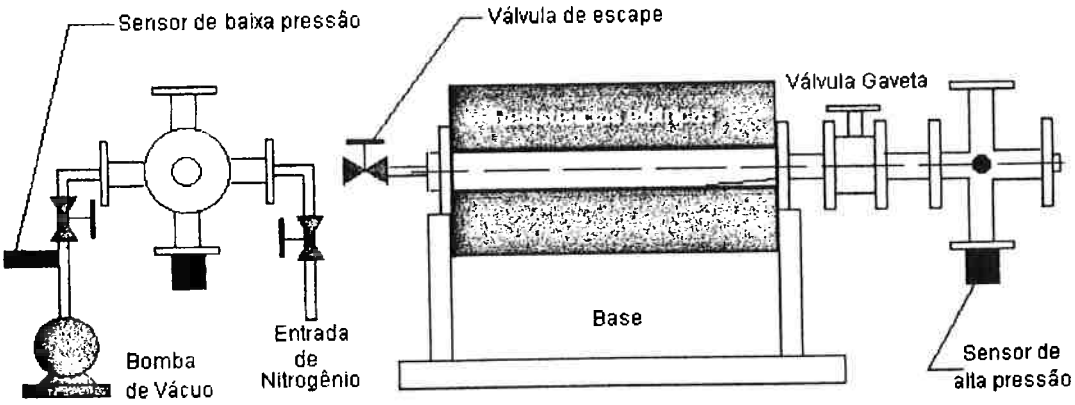

Figura 6.46 – Esquema do forno tubular utilizado nos tratamentos de nitretação e sinterização.

As amostras foram tratadas em temperaturas que variaram de 1.273 K a 1.473 K, pressões de 0,15 MPa a 0,36 MPa e tempos de 3, 6 e 9 horas. Após o tratamento as

amostras eram levadas à zona fria do forno, e resfriadas com velocidades entre 0,8 e 3,3 K/s.

A Tabela 6.10 mostra a identificação de cada uma das amostras e as condições experimentais utilizadas.

Tabela 6.10- Condições experimentais utilizadas nas experiências de nitretação e sinterização simultâneos.

Amostra	T (K)	P_{N_2}(MPa)	Tempo (h)	Vresfr. (K/s)
440LN20-T1	1.473	0,20	3	0,8
440LN20	1.473	0,20	6	0,8
440LN20-T2	1.473	0,20	9	0,8
440LN15	1.473	0,15	6	3,3
440AN	1.373	0,15	6	3,3
440AN-VR	1.373	0,15	6	0,8
440AN-T1	1.373	0,15	3	0,8
440AN-T2	1.373	0,15	9	0,8
440AN-AD	1.473	0,25	6	1,6
440BN	1.373	0,25	6	3,3
440BN-VR	1.373	0,25	6	0,8
440BN-T1	1.373	0,25	3	0,8
440BN-T2	1.373	0,25	9	0,8
440CN	1.373	0,36	6	3,3
440CN-VR	1.373	0,36	6	0,8
440CN-T1	1.273	0,15	3	3,3
440CN-T2	1.273	0,15	9	3,3
440CN-AN1	1.273	0,25	6	3,3
440CN-AN2	1.273	0,25	6	0,8

Tabela 6.11 – Quadro explicativo da identificação das amostras

440LN20	Aço com teor de nitrogênio abaixo do 440A - N ~ 0,40%. P=0,2 MPa
440LN15	Aço com teor de nitrogênio abaixo do 440A - N ~ 0,40%. P=0,15 MPa
440AN	Aço de alto nitrogênio com teor de nitrogênio equivalente ao 440A – N ~ 0,65%
440BN	Aço de alto nitrogênio com teor de nitrogênio equivalente ao 440B – N ~ 0,85%
440CN	Aço de alto nitrogênio com teor de nitrogênio equivalente ao 440C – N ~ 0,65%
VR	Efeito da velocidade de resfriamento
T1	Tempo de tratamento de 3 horas
T2	Tempo de tratamento de 9 horas
AD	Amostra de alta densidade
AN1	Amostra de teor de nitrogênio muito alto > 2.0%
AN2	Amostra de teor de nitrogênio muito alto > 2.0%

O planejamento dos experimentos foi feito de forma a se poder comparar os resultados em amostras processadas com as variáveis mantidas constantes, a menos

Figura 6.47 – Microestrutura da amostra 440AN após tratamentos de nitretação e sinterização. Martensita, austenita retida e poros. Microscopia óptica. Ataque: Kalling.

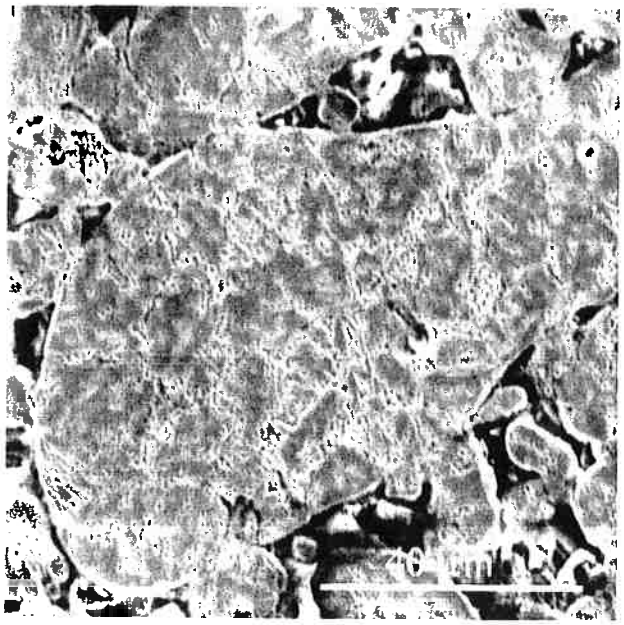

Figura 6.48– Microestrutura da amostra 440AN após tratamento de nitretação e sinterização. Martensita, austenita retida, nitretos e poros. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling.

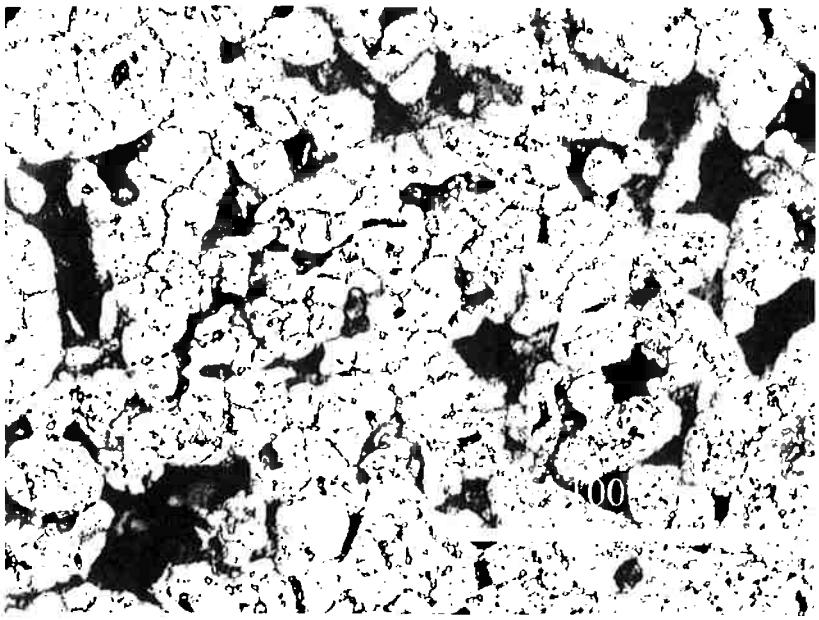

Figura 6.49 – Microestrutura da amostra 440BN após tratamento de nitretação e sinterização simultâneos. Martensita, ferrita e nitretos precipitados. Microscopia óptica. Presença de poros. Ataque: Kalling.

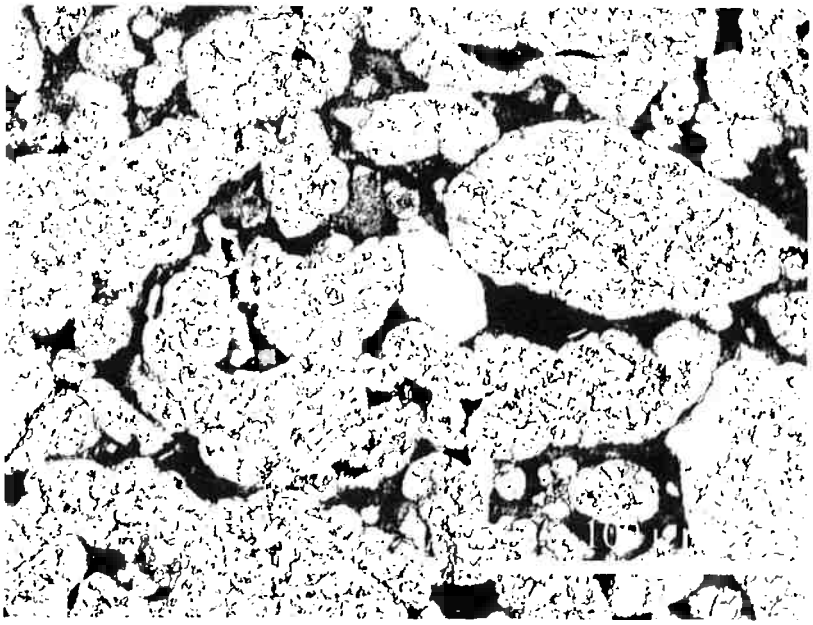

Figura 6.50 Microestrutura da amostra 440CN após tratamento de nitretação e sinterização simultâneos. Martensita e nitretos grosseiros precipitados. Presença de poros. Microscopia óptica. Ataque: Kalling.

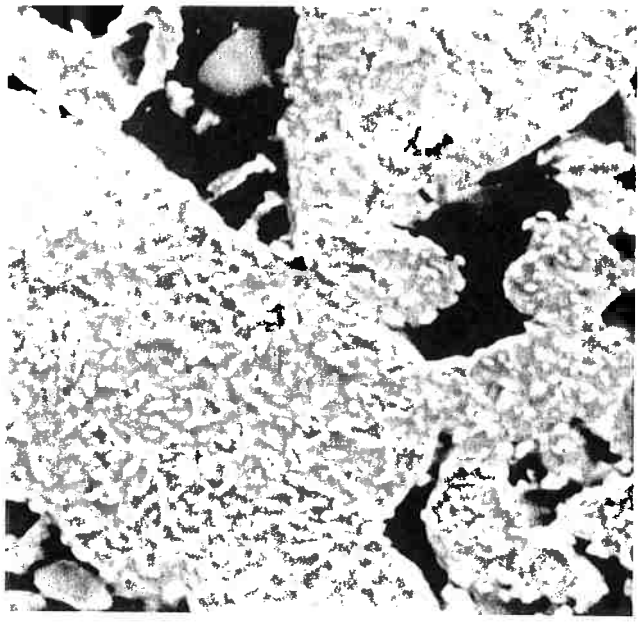

Figura 6.51– Microestrutura de amostra nitretada e sinterizada a 1.273 K durante 6 horas e pressão de 0,15 MPa. Teor de nitrogênio 2,25%. Martensita e nitretos precipitados. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling.

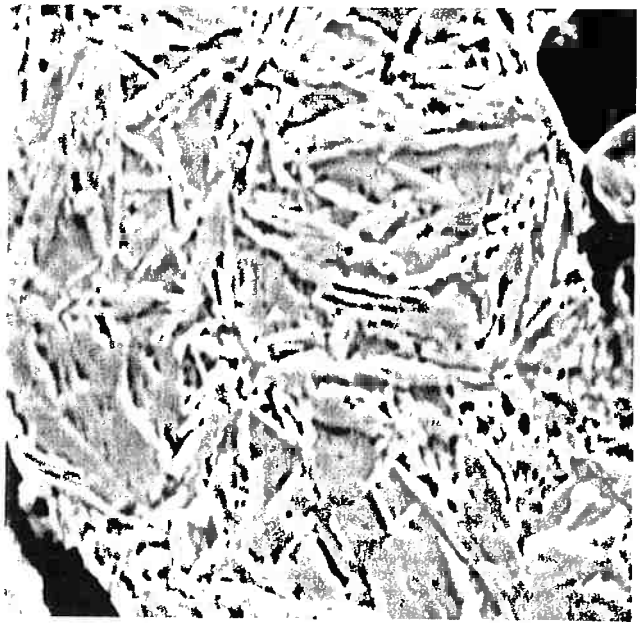

Figura 6.52 - Microestrutura de amostra nitretada e sinterizada a 1.373 K durante 6 horas e pressão de 0,15 MPa. Teor de nitrogênio 0,66%. Martensita e austenita retida. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Kalling.

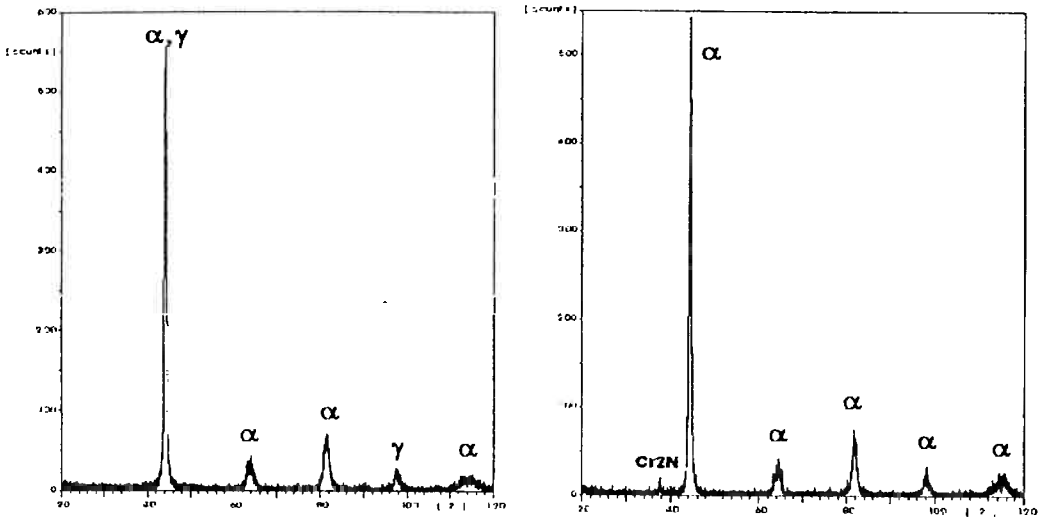

Figura 6.53 - Difratogramas obtidos para as ligas 440AN e 440CN.

Os difratogramas correspondentes às amostras 440AN e 440CN são apresentados na Figura 6.53.

As microestruturas das amostras variaram com o teor de nitrogênio incorporado, a temperatura de tratamento e com a velocidade de resfriamento. As amostras resfriadas rapidamente a partir de 1.473 K, com teores de nitrogênio entre 0, 4% e 0,65 %, tinham microestrutura constituída de martensita e austenita retida. Em alguns casos encontravam-se nitretos precipitados.

Já amostras nitretadas e sinterizadas a 1.273 K e resfriadas com velocidades menores, apresentavam grande quantidade de nitretos precipitados e uma matriz essencialmente ferrítica. Mesmo aumentando a velocidade de resfriamento, a presença de nitretos era abundante, embora a matriz apresentasse maior fração volumétrica de martensita. As amostras tratadas a 1.373 K com 0,7% e 1,3 % de N apresentaram martensita e uma fração de nitretos que aumentava com o aumento do teor de nitrogênio. Simultaneamente a quantidade de martensita diminuía mesmo nos casos de utilização de altas velocidades de resfriamento.

Após análise microestrutural e de difratogramas de todas as amostras, foi possível fazer um quadro resumo de resultados, apresentado na Tabela 6.12 em que constam, também, os resultados de composição química e densidade.

Tabela 6.12 – Teor de nitrogênio , densidade e microestrutura das amostras nitretadas e sinterizadas

Amostra	Densidade relativa (%)	%N		Microestrutura
		(a)	(b)	
440LN20-T1	82	-	0,47	M+F+N⇓
440LN20	87	0,46	0,50	M+F+N⇓
440LN20-T2	88	0,46	0,51	M+F+N⇓
440LN15	87	0,40	0,45	M+A
440AN	82	0,66	0,66	M+A
440AN-VR	82	0,68	0,62	F+M+N⇓
440AN-T1	-	0,68	0,63	M+A
440AN-T2	-	0,65	-	M+A
440AN-AD	-	0,60	0,65	M+F+A
440BN	81	0,89	0,92	M+A+N⇓
440BN-VR	81	0,89	0,91	F+M+N⇑
440BN-T1	-	0,87	-	F+A+N⇓
440BN-T2	-	0,88	-	F+A+N⇓
440CN	-	1,31	1,35	M+N⇑
440CN-VR	-	1,25	1,30	F+M+N⇑
440CN-T1	-	1,50	-	M+N⇑
440CN-T2	-	1,45	-	M+N⇑
440CN-AN1	80	2,57	2,63	M+N⇑
440CN-AN2	80	2,50	-	M+F+N⇑

(a)Teor de nitrogênio medido por análise química.
(b)Teor de nitrogênio medido por ganho de massa.
N⇑= alta fração volumétrica de nitretos.
N⇓= baixa fração volumétrica de nitretos.
F = ferrita.
M = martensita.
A = austenita.

O teor de nitrogênio de equilíbrio diminui à medida em que a temperatura aumenta, como mostra a Figura 6.54. As amostras nitretadas nas temperaturas mais baixas apresentaram teores de nitrogênio muito altos, 1,5 % e 2,5 %. As amostras

nitretadas e sinterizadas em temperaturas mais elevadas apresentaram teores de nitrogênio menores, entre 0,4 e 0,7 %.

O efeito da pressão pode ser visto na Figura 6.54 ou na Figura 6.55 O aumento da pressão promove maior incorporação de nitrogênio nos aços. Pode-se selecionar pares de valores de temperatura e pressão de forma a conseguir ligas com teores de nitrogênio próximos de 0,65%, 0,85% e 1,05%, equivalentes aos aços AISI 440A, 440B e 440 C comerciais. Há uma limitação quanto à utilização de pressões elevadas devido à baixa resistência à fluência da retorta utilizada. Apenas uma experiência foi feita, utilizando pressão de 0,36 MPa, na tentativa de se obter aço de muito alto teor de nitrogênio em temperatura de 1.473 K.

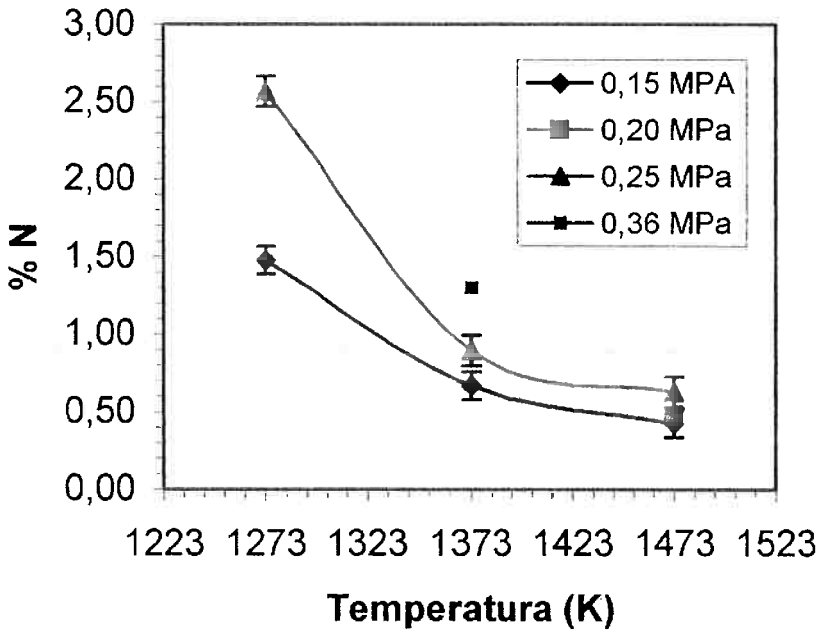

Figura 6.54 – Variação do teor de nitrogênio de amostras nitretadas e sinterizadas com a temperatura e a pressão, por 6 horas.

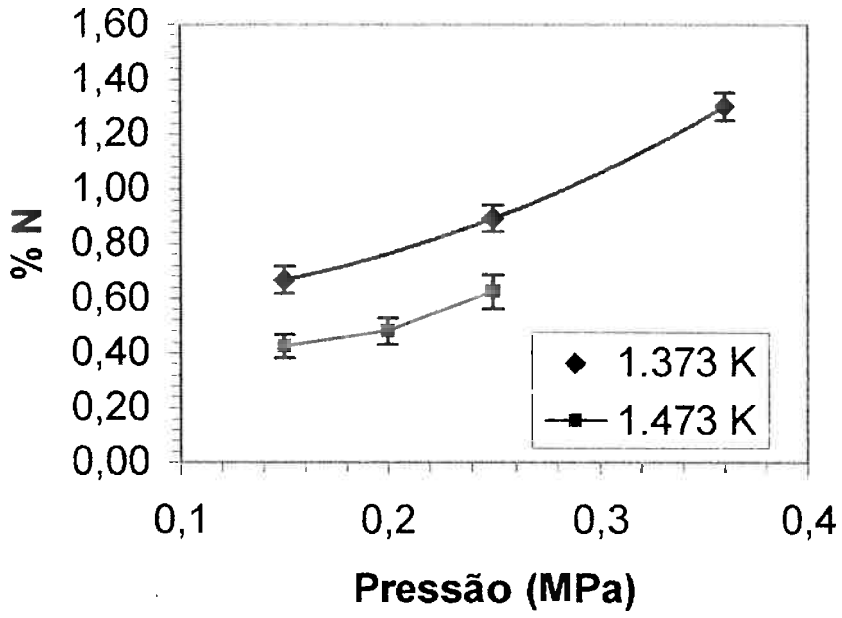

Figura 6.55 – Variação do teor de nitrogênio com a pressão do gás em amostras nitretadas e sinterizadas por 6 horas.

O efeito da temperatura de tratamento sobre a densidade relativa das amostras nitretadas e sinterizadas, pode ser visto na Figura 6.56. Já o efeito do tempo se encontra na Figura 6.57. Pode-se observar que, embora o tempo não tenha influência sobre o teor de nitrogênio incorporado às amostras, o grau de densificação aumenta com o tempo de sinterização. O aumento da temperatura também leva a um aumento do grau de densificação , embora esta variável tenha uma influência decisiva sobre o teor de nitrogênio incorporado no material.

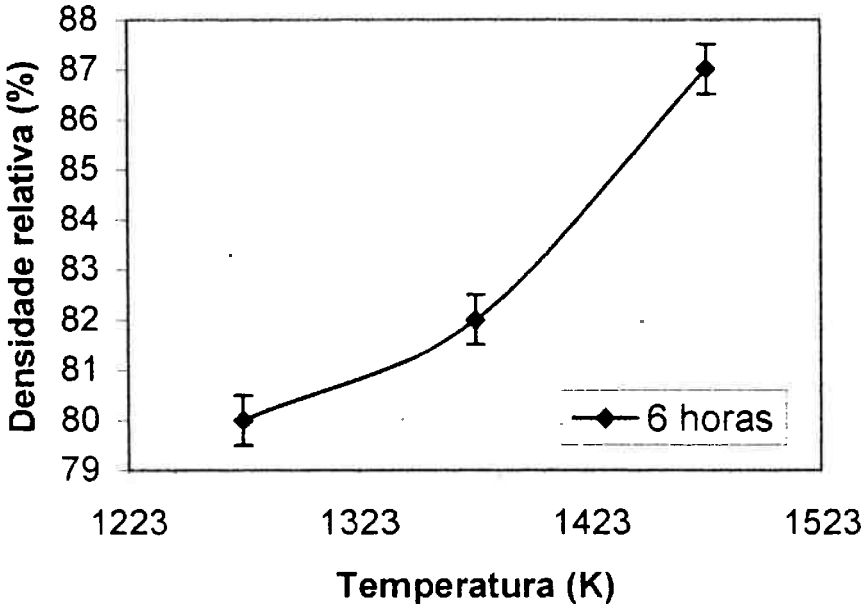

Figura 6.56 – Variação da densidade relativa das amostras com a temperatura de tratamento; tempo de tratamento de 6 horas.

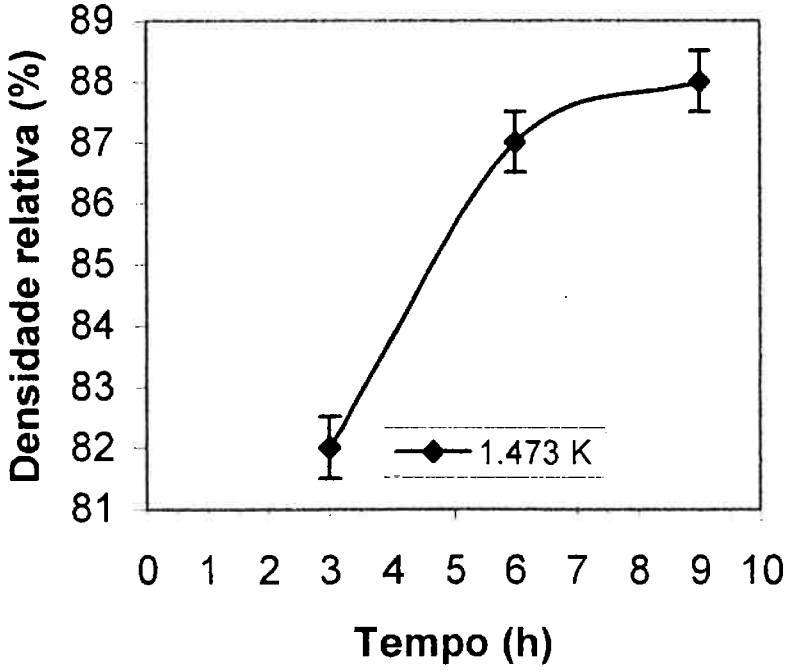

Figura 6.57 – Variação da densidade relativa com o tempo t para tratamento de nitretação e sinterização a 1.473 K.

6.4.4 Discussão

Analisando os resultados é possível notar que o teor de nitrogênio parece atingir um teor de saturação em tempos curtos de tratamento. A cinética de nitretação é rápida pois o gás percola as partículas, fazendo com que o contato gás/partícula ocorra em grande parte da superfície da mesma. A penetração de nitrogênio é rápida devido ao pequeno tamanho de partícula utilizado.

Supondo que os teores de nitrogênio alcançados sejam próximos do equilíbrio, é possível relacionar o teor de nitrogênio incorporado à amostra com a pressão e a temperatura de tratamento. De acordo com Lei de Sievert que descreve o equilíbrio entre o gás e o aço, para cada temperatura de tratamento, a quantidade máxima de átomos de gás que entra na superfície depende da pressão, de acordo com a expressão:

$$\%N = k\sqrt{P}$$

onde K é a chamada "constante de Sievert".

O valor de K foi determinado para as temperaturas de 1.273 K e 1.373 K, nas quais as microestruturas obtidas eram comparáveis e a quantidade de dados experimentais era expressiva. Os resultados obtidos foram:

$$K_{1.273K} = 0{,}56\ (atm^{-1/2}) \pm 5\%$$

$$K_{1.373K} = 0{,}37\ (atm^{-1/2}) \pm 3\%$$

Conhecendo as constantes de Sievert é possível selecionar pares de valores de pressão e temperatura de forma a se obter teores de nitrogênio desejados nos aços. [TSCHIPTSCHIN, 1999].

A constante de Sievert calculada para a temperatura de 1.373 K é menor que a encontrada para a temperatura de 1.273 K. Isto quer dizer que a solubilidade do nitrogênio no aço diminui com o aumento da temperatura.

[GAVRILJUK,1999] ao discutir a aplicabilidade da lei de Sievert à solubilidade do nitrogênio em fases sólidas no aço, diz que é necessário distinguir entre os casos em que o ferro se encontra em equilíbrio com o gás nitrogênio ou com um nitreto. Aparentemente para os tratamentos realizados em temperaturas mais baixas, coexistem, austenita, nitretos e gás. Consequentemente as constantes de equilíbrio ou constantes de Sievert calculadas correspondem a um equilíbrio complexo que envolve mais de uma reação. Desta forma, os valores de K calculados seriam o resultado de um equilíbrio global entre reações parciais, cada uma com a sua própria constante de equilíbrio.

7. DISCUSSÃO GERAL

Os resultados das experiências com aços inoxidáveis de alto nitrogênio foram analisados e interpretados parcialmente no capítulo precedente. A questão da solubilidade do nitrogênio e do equilíbrio entre ele e as diferentes fases sólidas presentes no aço permeia a discussão.

A literatura traz muitas informações sobre esse tema. Por um lado, os autores estudam o equilíbrio entre nitrogênio gasoso e as fases líquido, ferrita e austenita. Por exemplo, o trabalho pioneiro de [TURKDOGAN, 1958] fornece a solubilidade do nitrogênio dissolvido em ligas Fe-Cr e os coeficientes de atividade deste elemento nas fases gama, alfa e líquido. Mais recentemente outros autores investigaram sistematicamente o equilíbrio entre o gás e as fases gama, alfa e líquido em ligas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn e [ZHENG, 1990]. Por outro lado, há inúmeros trabalhos publicados sobre o equilíbrio em sistemas Fe-Cr-N [HERTZMAN, 1987], [FRISK, 1990], Fe-Cr-C-N [HERTZMAN, 1987], Fe-Cr-Mn-N [ZHENG, 1990] e Fe-Cr-Ni-N, [FRISK, 1989] na forma de diagramas de fases, nos quais coexistem líquido, austenita, ferrita e diferentes nitretos ou carbonetos e fases intermetálicas, em que, porém, a fase gasosa se encontra ausente.

Não há informação sistemática sobre o equilíbrio entre o gás, o líquido e as diferentes fases que podem se formar na presença de nitrogênio. Esses dados são fundamentais para a descrição do equilíbrio entre o gás e o aço líquido ou entre o gás e a superfície do aço no estado sólido contendo ferrita, austenita e nitretos. Sabe-se, por exemplo, que a solubilidade do nitrogênio no líquido é maior que na ferrita e um banho contendo porcentagem de nitrogênio maior que o limite de solubilidade do mesmo na ferrita irá ferver, havendo formação de bolhas e liberação de nitrogênio para a atmosfera. Para garantir incorporação de nitrogênio no sólido é necessário aumentar a pressão ou evitar que ocorra solidificação ferrítica, já que a solubilidade do nitrogênio na austenita é maior que no líquido. Que dizer sobre o equilíbrio existente entre nitrogênio gasoso e o aço sólido? Ao expor um aço de alto teor de nitrogênio a uma atmosfera de nitrogênio de alta pureza, deveríamos saber responder de antemão à pergunta: haverá incorporação de nitrogênio e aumento de seu teor no aço (nitretação) ou haverá perda de nitrogênio para a atmosfera com formação de bolhas (desnitretação ou desgaseificação)?

Os procedimentos de cálculo de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo fases líquidas e sólidas, a partir de bases de dados determinados experimentalmente em sistemas de menor ordem, vêm sendo utilizados com bastante sucesso no estudo das ligas Fe-Cr-N, Fe-Cr-C-N, Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N. As propriedades de cada fase são estudadas usando métodos matemáticos e dados termodinâmicos existentes. O equilíbrio termodinâmico entre as fases é então calculado utilizando o critério de minimização da energia de Gibbs. Em sistemas binários, o comportamento de dois elementos misturados em cada uma das fases é determinado na forma de uma expressão matemática, baseada em propriedades termodinâmicas mensuráveis dos elementos constituintes puros. Nestas expressões há parâmetros, determinados com base em dados experimentais sobre a solubilidade dos elementos em cada uma das fases, que descrevem o efeito de temperatura e pressão sobre o equilíbrio calculado. Em sistemas ternários, pode-se calcular os efeitos da mistura a partir de dados dos sistemas binários, sem que seja preciso determinar uma grande quantidade de dados experimentais.

Essa metodologia foi desenvolvida em dois grandes centros de pesquisa europeus, no Royal Institut of Technology em Estocolmo, Suécia, por um grupo liderado por HILLERT, e no Max Planck Institut em Dusseldorf, Alemanha. A partir dos trabalhos desses grupos resultaram dois programas comerciais para cálculos termodinâmicos, um dos quais - o Thermocalc® - vem sendo bastante utilizado.

Porém, o uso do Thermocalc® por diferentes autores, no estudo dos sistemas Fe-Cr-N, Fe-Cr-C-N, Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N, também não tem contemplado a questão do equilíbrio entre as fases gasosa, líquida e sólidas nesses aços, de tal forma que se possa responder às indagações acima colocadas.

A busca de um instrumental apropriado a um melhor entendimento dos resultados obtidos nas experiências realizadas e que possibilitasse responder a perguntas sobre a tendência que um determinado sistema apresenta quando submetido a um gás sob determinadas condições de pressão e temperatura, conduziu a um trabalho de cálculo dos diagramas de fases, utilizando o Thermocalc® em sistemas Fe-Cr-N e Fe-Cr-Ni-N. Basicamente o trabalho se concentrou no cálculo dos diagramas para as ligas:

- Fe-13Cr-N, referentes aos aços martensíticos obtidos por fusão em forno de indução – item 6.1 - e aos aços AISI 410S ferrítico-martensíticos nitretados em alta temperatura – item 6.3;

- Fe-16Cr-N, referentes ao pó de aço AISI 434L, nitretado e sinterizado para obtenção de aços martensíticos de elevado teor de nitrogênio por técnicas de metalurgia do pó - item 6.4;
- Fe-17Cr-10Ni, correspondente ao aço 316 nitretado a plasma e homogeneizado para obtenção de aço austenítico de alto teor de nitrogênio com composição química homogênea - item 6.2.

Ao iniciar o trabalho constatou-se que os resultados fornecidos pelo Thermocalc® eram iguais ou muito semelhantes aos encontrados na literatura. Por exemplo, ao calcular os diagramas de fases do sistema Fe-17Cr-N obteve-se as seções isotérmicas apresentados por [HERTZMAN, 1987]. Tais diagramas informam que a solubilidade do nitrogênio na austenita aumenta com o aumento da temperatura e, consequentemente, pode-se obter aço com 17% Cr e 0,7% de nitrogênio em solução a 1.173 K e com 1,2% carbono em solução a 1.473 K, como pode ser visto na Figura 7 1 reproduzida de seu artigo. Isto, de fato, não correspondia aos resultados experimentais obtidos durante nitretação de pós de aço AIS 434L.

Foi possível calcular também o equilíbrio entre o gás e as fases líquido, ferrita e austenita em ligas Fe-Cr-N e os resultados foram muito semelhantes aos resultados de [TURKDOGAN, 1958] e de [ZHENG, 1989], Figura 7 2, que indicavam uma diminuição de solubilidade do nitrogênio na austenita à medida em que a temperatura aumentava.

Assim, a solubilidade do nitrogênio na austenita em equilíbrio com o gás N_2 diminui com o aumento da temperatura, enquanto aumenta quando em equilíbrio com nitretos.

Os cálculos dos diagramas de fases utilizando o Thermocalc® são feitos através de procedimentos em que se deve informar ao programa sobre as fases estáveis em uma certa faixa de composições e temperaturas em estudo. A correção dos resultados obtidos depende de informações completas e precisas sobre o que se deseja calcular e quais fases possam estar em equilíbrio nas condições de pressão e temperaturas estudadas. Além disso, cada base de dados contém informações sobre um grupo de substâncias ou sistemas. A escolha correta de uma determinada base de dados ou de um conjunto de bases de dados permite obter informações completas sobre o sistema em estudo.

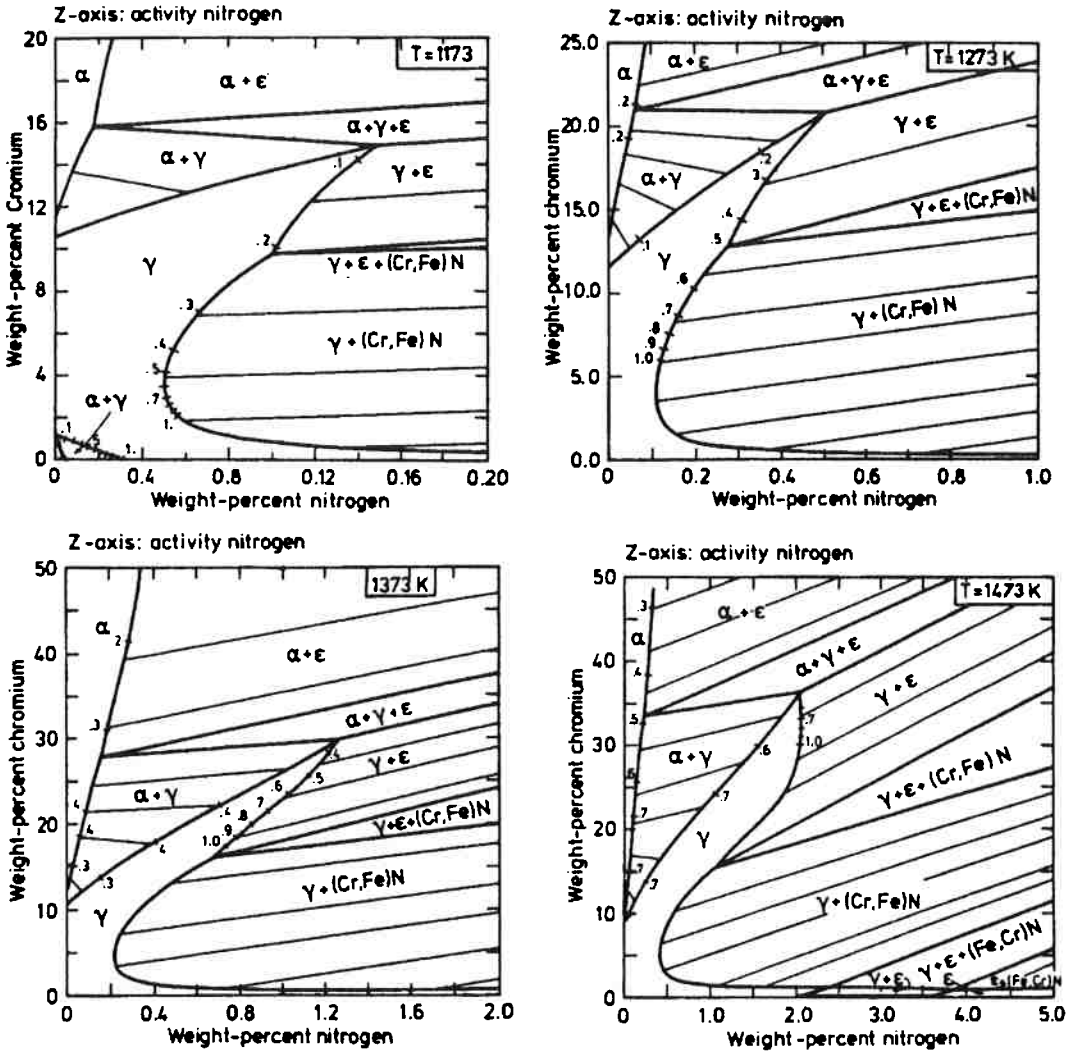

Figura 7 1 - Seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-N nas temperaturas de 1.173K, 1.273K, 1.373K e 1.473K [HERTZMAN, 1987]

Para o cálculo dos diagramas de fase dos sistemas Fe-Cr-N e Fe-Cr-Ni-N utiliza-se a base de dados SSOL para soluções [DINSDALE, 1991][FRISK, 1989][ANDERSON, 1986] revisada por HILLERT, que inclui os elementos Fe, Cr, Ni e N e as soluções formadas por estes elementos. Uma outra base de dados SGTE denominada SUB94, separada da primeira, traz informações termodinâmicas sobre substâncias, em particular o nitrogênio [JANAF, 1965, 1982].

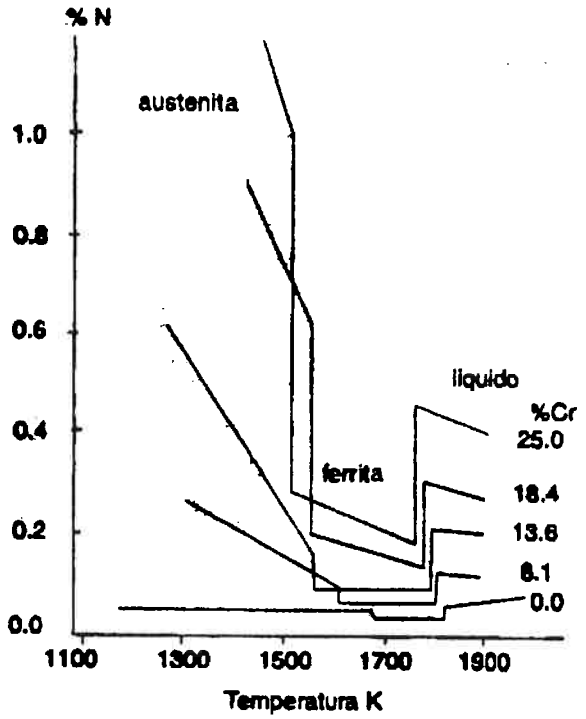

Figura 7 2 – Solubilidade do nitrogênio no líquido, na ferrita e na austenita em função da temperatura para o Fe e ligas Fe-Cr com 8,1,13,6 18,4 e 25,0 % Cr. [ZHENG, 1989]

Em algumas versões do Thermocalc® a base de dados SSOL, não contém informações sobre o nitrogênio gasoso, enquanto a base de dados SUB94 não contém informações sobre as soluções Fe-Cr-N e Fe-Cr-Ni-N. É possível anexar uma base de dados a outra e trabalhar com uma nova, definida pelo usuário. Por meio deste procedimento é possível calcular diagramas de fases que descrevem adequadamente o equilíbrio entre o gás, o líquido e as fases sólidas dos sistemas em estudo.

Ligas Fe-13Cr

A Figura 7 3 mostra um corte vertical do diagrama Fe-Cr-N, com 13% de Cr, calculado utilizando o procedimento de anexação descrito acima. Pode-se comparar este diagrama com outro da Figura 7 4, calculado sem levar em consideração a presença da fase gasosa.

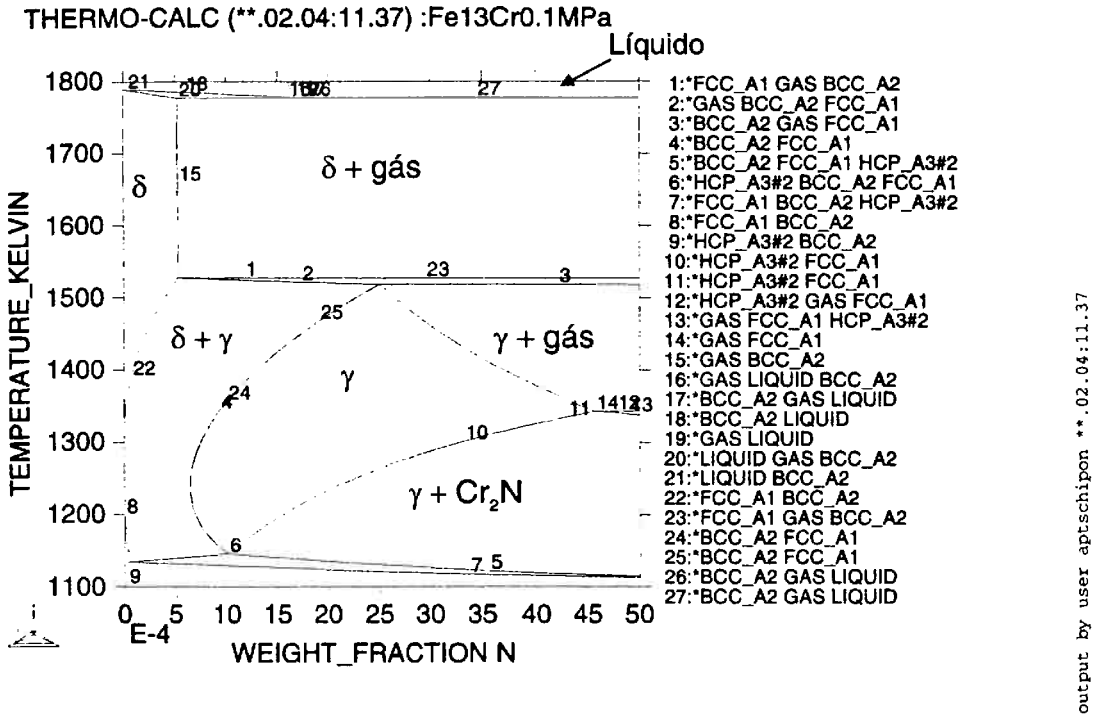

Figura 7 3 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-Cr-N para 13 % Cr, 0,1 MPa, que mostra os equilíbrios existentes entre as fases líquido, gás, ferrita δ, austenita γ, ferrita α e Cr_2N.

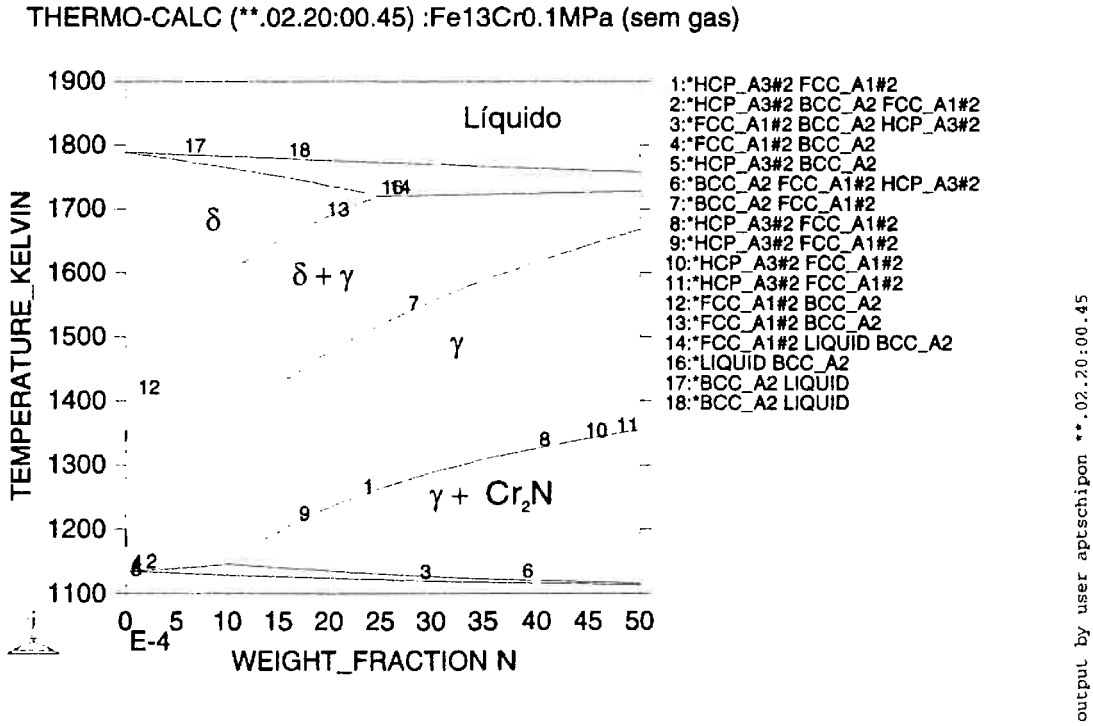

Figura 7 4 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N para 0,1 MPa, que mostra os equilíbrios existentes entre as fases líquido, ferrita δ, austenita γ, ferrita α e Cr_2N.

Pode-se redefinir os eixos do diagrama da Figura 7 3 e obter o diagrama da Figura 7 5, onde é possível observar que a curva definida pela seqüência 13-10-9-2-5 , correspondente aos equilíbrios:

- 13 (gás + líquido)
- 10: (gás + líquido + ferrita)
- 9: (gás +ferrita)
- 2: (gás +ferrita + austenita)
- 5: (gás + austenita)

é semelhante à curva de solubilidade do N em liga Fe-13,6% de Cr, da Figura 7 2 . Ela fornece os pares de valores acima dos quais há formação de gás no sistema. Neste diagrama é possível observar uma mudança de inclinação da curva mencionada, no canto superior esquerdo, correspondente ao efeito da presença de Cr_2N abaixo de 1.340 K.

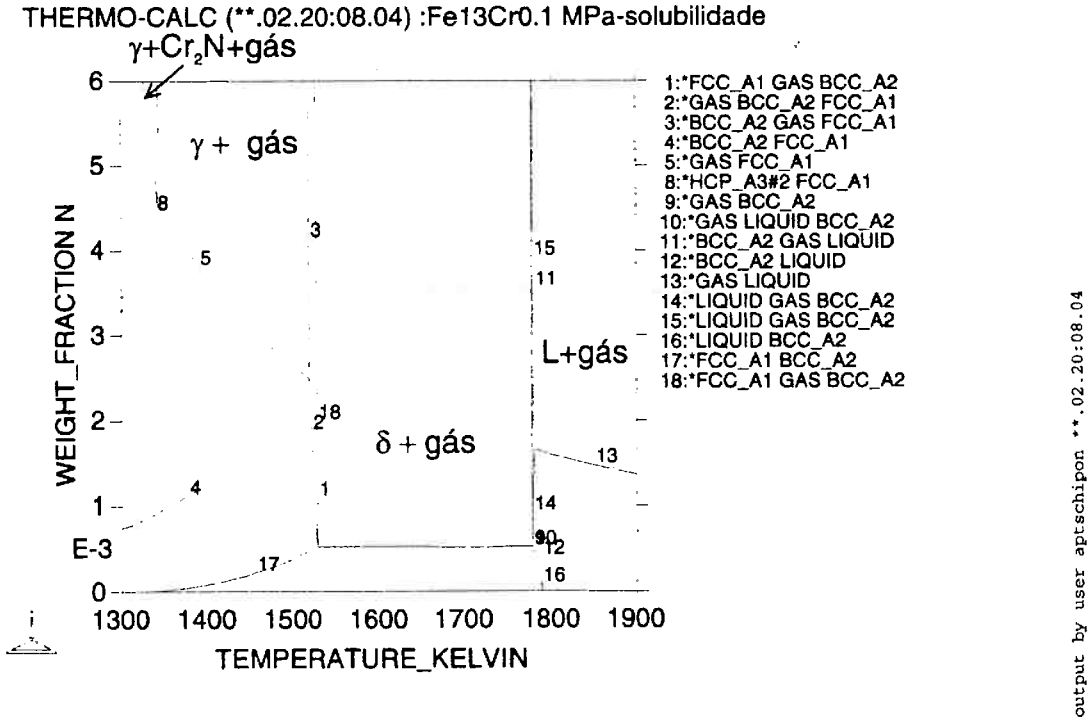

Figura 7 5 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, 0,1 MPa da Figura 7 3 com eixos redefinidos.

O diagrama da Figura 7 3 permite avaliar os limites de solubilidade do nitrogênio no líquido, na ferrita e na austenita em equilíbrio com nitrogênio gasoso.

$$[N]^{liq}_{max} = 0{,}18\%; \qquad [N]^{\delta}_{max} = 0{,}05\%; \qquad [N]^{\gamma/liq} = 0{,}25\%$$

O líquido de uma liga contendo 13%Cr, sob pressão atmosférica, admite no máximo 0,18% de Cr: além deste teor ocorre fervura do banho. A incorporação de nitrogênio é máxima no ponto em que há equilíbrio entre gás, ferrita δ e líquido. Isto quer dizer que para se obter o maior teor de nitrogênio dissolvido no banho líquido é necessário abaixar a temperatura e vazar o lingote na menor temperatura possível, sem que ocorra solidificação na panela de vazamento. Caso ocorra solidificação com formação de ferrita haverá fervura pois o limite de solubilidade do nitrogênio na ferrita é de 0,05%. N Para condicionar solidificação totalmente austenítica é necessário super-resfriar o banho até temperaturas menores que 1.523 K, para que seja termodinâmicamente possível a formação de austenita a partir do líquido. É certo que considerações cinéticas devem ser levadas em conta a respeito da facilidade relativa de nucleação e crescimento da ferrita δ e da austenita a partir do líquido e que baixas temperaturas de vazamento favorecem a obtenção de altos superesfriamentos. Entretanto, estas considerações somente são válidas se pudermos garantir temperaturas de solidificação menores que a temperatura indicada. O diagrama mostra também que, abaixo de 1.440 K, a ferrita δ não é mais estável, o que favorece a solidificação austenítica do material.

Munido dessas informações, pode-se interpretar e redirecionar as experiências descritas no item 6.1, relativas à obtenção de aços martensíticos de elevado teor de nitrogênio fundidos em forno de indução à pressão atmosférica. Embora os aços das corridas I, II e III, tenham sido obtidos com sucesso, outras corridas experimentais não puderam ser aproveitadas. Os lingotes apresentaram grande quantidade de bolhas resultantes da desnitretação do banho e o teor de nitrogênio final foi baixo, impossibilitando seu estudo. Provavelmente nesses casos não se conseguiu garantir modo de solidificação austenítico.

Estes resultados evidenciam a impossibilidade de se obter os aços 13% Cr com 0,18% N na forma de lingotes de grandes dimensões devido à baixa velocidade de resfriamento. Talvez o lingotamento contínuo possa impor velocidades de resfriamento compatíveis com a tendência à fervura destes aços. [BERNS, 1996] adicionou Ni entre

2% e 4% aos aços 13 % de Cr para favorecer o modo de solidificação austenítico destes materiais, mesmo quando fundidos e vazados à pressão ambiente.

Os diagramas Fe-13Cr podem também ser utilizados para interpretar os resultados obtidos nas experiências de nitretação gasosa em alta temperatura de aço inoxidável ferrítico-martensítico AISI 410S. Ao analisar o equilíbrio entre fases no interior de um aço de alto teor de nitrogênio no estado sólido parece evidente que, havendo tendência à evolução de nitrogênio gasoso, as pressões internas desenvolvidas no interior do material atuam deslocando o equilíbrio $2[N]_{dissolvido} \Leftrightarrow N_2$ para a esquerda. Como as reações de dissociação de nitrogênio ocorrem na superfície do aço aquecido, o equilíbrio entre o gás e o nitrogênio dissolvido no aço depende da pressão de nitrogênio na atmosfera. Quando a atmosfera é constituída por nitrogênio de alta pureza a pressão reinante no interior do forno é a pressão de nitrogênio P_{N_2}.

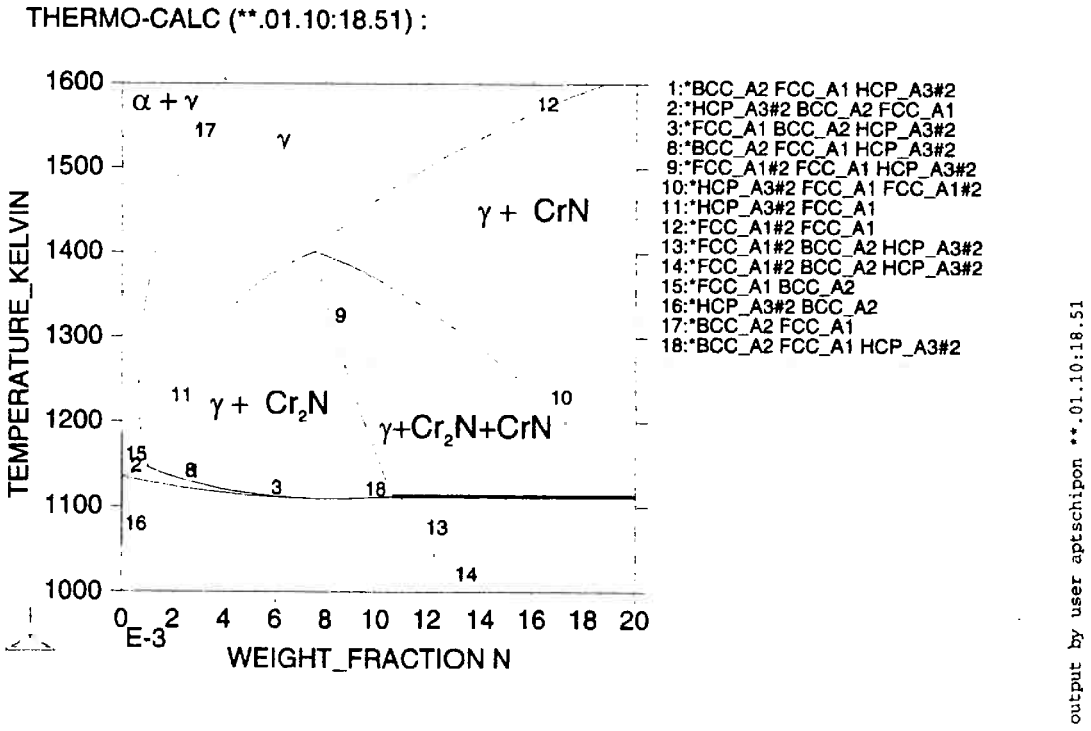

Figura 7 6 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, a 0,15 MPa na ausência de gás.

Para descrever o equilíbrio existente entre o nitrogênio gasoso e a superfície do aço a ser nitretado foram calculados os diagramas de fases Fe-13Cr para diferentes pressões de nitrogênio 0,10 MPa, 0,15 MPa, 0,20 MPa, 0,25 MPa e 0,36 MPa, correspondentes às pressões utilizadas nos tratamentos de nitretação efetuados. A Figura 7 6 mostra o diagrama de fases Fe-13Cr-N a 0,1 MPa na ausência do gás. O

limite de solubilidade do nitrogênio na austenita aumenta com o aumento da temperatura como indicado por [HERTZMAN, 1987]. Pode atingir, segundo o diagrama 1,6 a 1,8 % N, entre 1.550 e 1.600 K. A 1.473 K a solubilidade é de 1,0 % N.

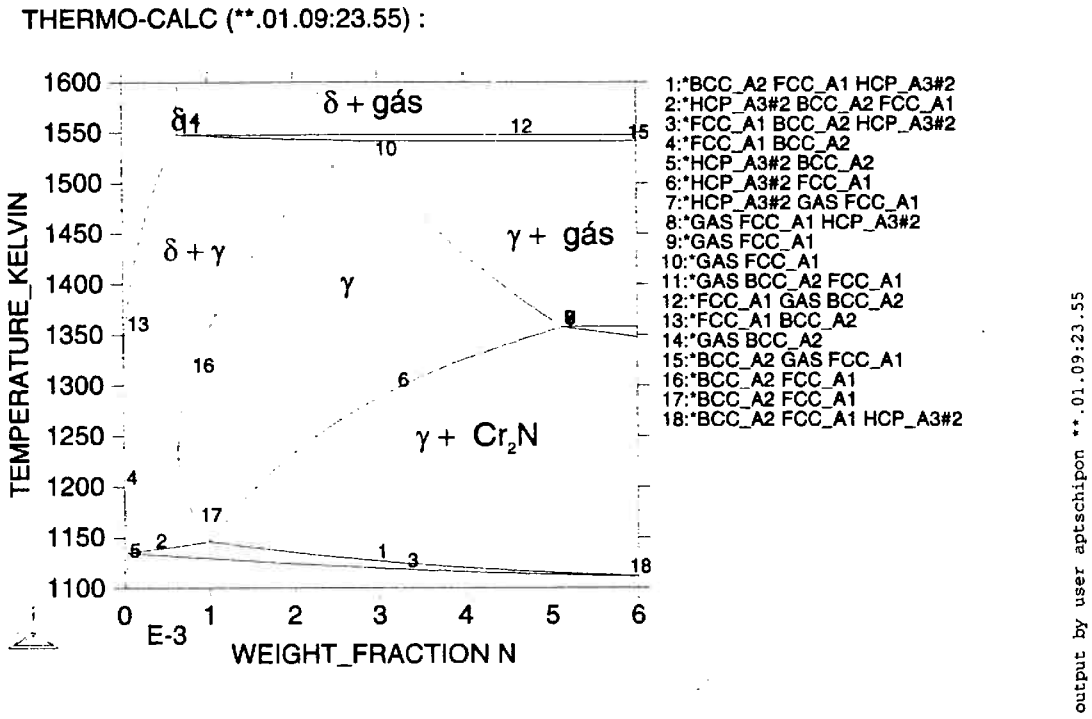

Figura 7 7 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N a 0,15 MPa, na presença de gás

Já na Figura 7 7 correspondente ao diagrama Fe-13Cr a 0,15 MPa, fica evidente que na presença de gás as relações são bastante diferentes. O campo austenítico apresenta solubilidade máxima na temperatura de 1.360K, correspondente à transição entre o equilíbrio da austenita com o Cr_2N e da austenita com o gás. Isto quer dizer que ao colocarmos o aço em contato com nitrogênio gasoso a uma pressão de 0,15 MPa e em temperaturas superiores a 1.360 K haverá equilíbrio entre austenita e gás: quanto maior for a temperatura menor será o teor de nitrogênio em equilíbrio na austenita. O limite de solubilidade a 1.360 K é de 0,5%. Este é o teor máximo de nitrogênio que se pode introduzir na austenita de um aço por tratamento de nitretação, utilizando atmosfera de nitrogênio à pressão de 0,15 MPa. Ao utilizarmos temperaturas menores que 1.360 K é possível que haja incorporação de uma quantidade maior de nitrogênio ao aço mas a austenita terá teor de nitrogênio menor que 0,5%.

É importante poder determinar o teor de nitrogênio em equilíbrio no aço nas condições de temperatura e pressão e utilizadas . A Figura 7 8 mostra o mesmo diagrama Fe-13Cr para pressão de 0,15 MPa e teores de nitrogênio mais elevados.

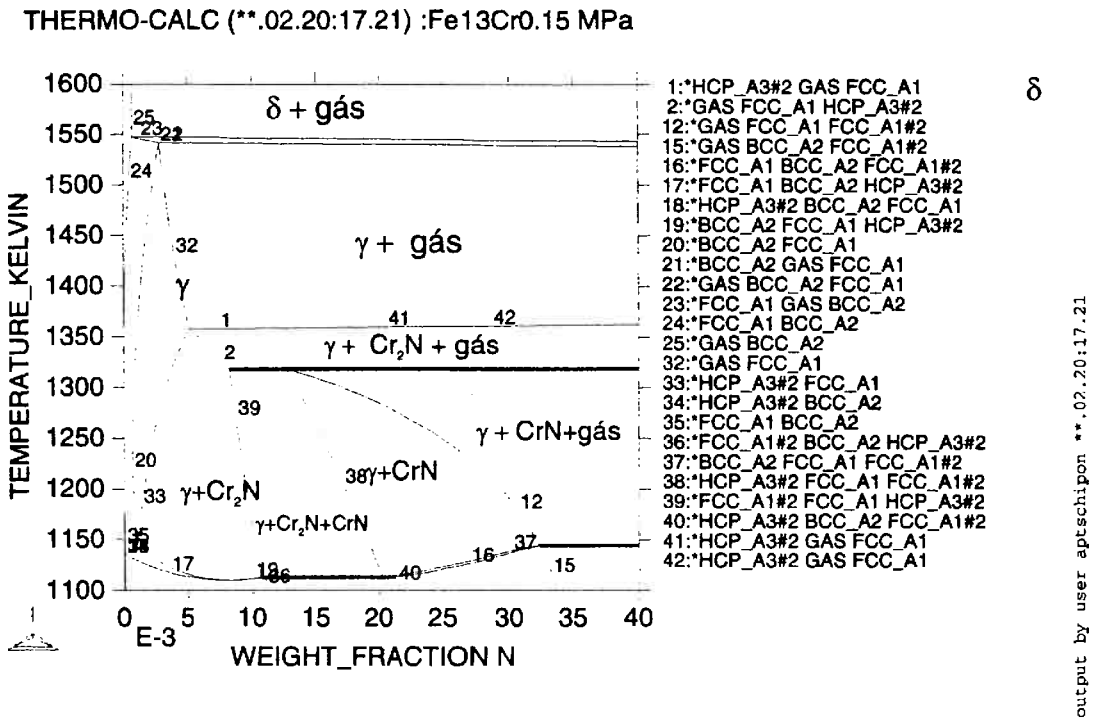

Figura 7 8 – Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N, 0,15 MPa.

É possível determinar na figura os teores de nitrogênio no aço em equilíbrio para as temperaturas de 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K utilizadas em diferentes tratamentos de nitretação no decorrer do trabalho. A **Tabela 7 1** mostra os resultados.

Tabela 7 1 – Teor de nitrogênio e fases presentes na superfície de aços em equilíbrio com N2 a 0,15 MPa em liga Fe-13Cr.

Temperatura (K)	% N	%Nγ	Fases presentes na superfície
1.273	2,30	0,25	γ + CrN
1.373	0,49	0,49	γ
1.473	0,35	0,35	γ

A Figura 7 9 mostra o diagrama Fe-13Cr-N para pressão de 0,25 MPa.

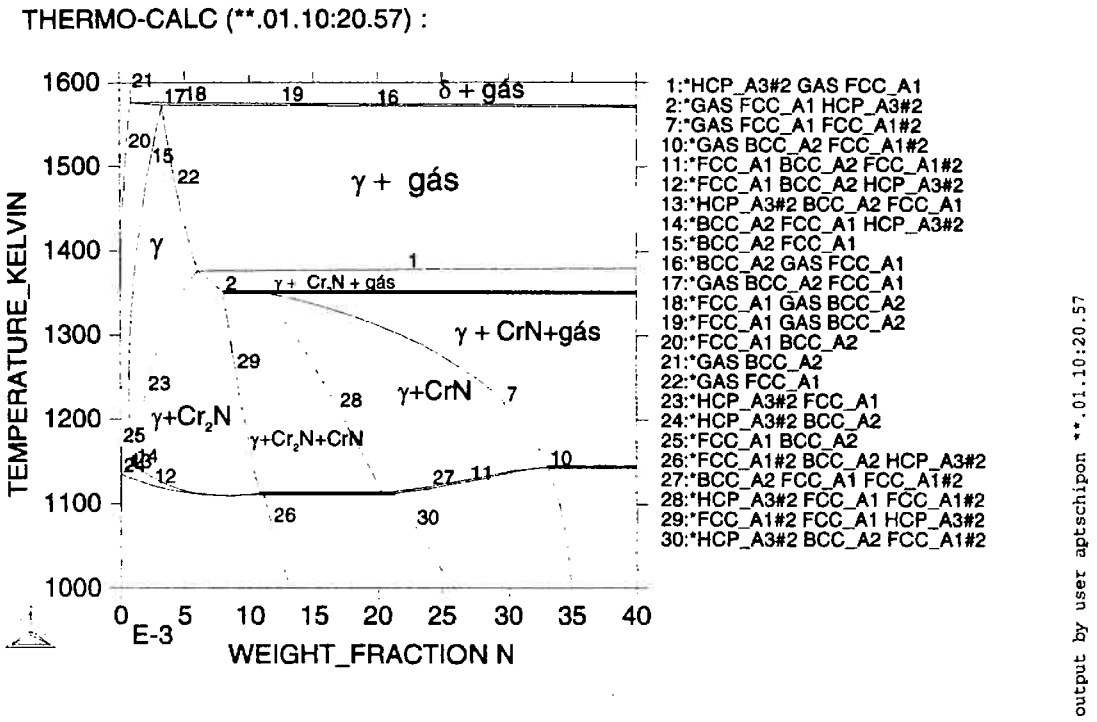

Figura 7 9 Corte vertical do diagrama de fases Fe-13Cr-N para pressão de 0,25 MPa.

Também neste caso é possível determinar na figura os teores de nitrogênio no aço em equilíbrio para as temperaturas de 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K. A Tabela 7 2 mostra os resultados.

Tabela 7 2 – Teor de nitrogênio e fases presentes na superfície de aços em equilíbrio com N_2 a 0,25 MPa em liga Fe-13Cr.

Temperatura (K)	% N	%Nγ	Fases presentes na superfície
1.273	2,6	0,28	γ + CrN
1.373	0,70	0,55	γ + Cr_2N
1.473	0,45	0,45	γ

O aumento da pressão desloca o equilíbrio, havendo incorporação maior de nitrogênio no aço como um todo e na austenita em particular. O aumento de pressão não só aumenta o teor de nitrogênio incorporado ao aço como também estabiliza nitretos em uma dada temperatura. A 1.373 K e 0,15 MPa não há nitretos em equilíbrio com o gás na superfície exposta, enquanto para pressões de 0,25 MPa o Cr_2N está em

equilíbrio com a austenita e o gás na superfície do material. Esta diferença pode ter importância nos mecanismos de dissociação do nitrogênio na superfície do aço, bem como na cinética de transporte de nitrogênio para o interior do material. A Figura 7 10 mostra a superfície do aço 410S nitretado a 1.323 K, com formação de nitretos.

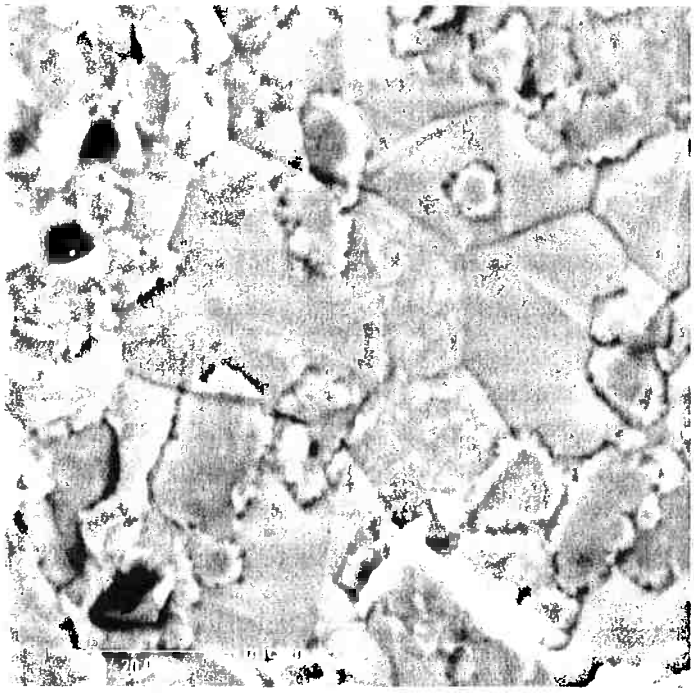

Figura 7 10 – Imagem da superfície de amostra de aço 410S nitretado a 1.323 K por 24 horas. Observa-se relevo na superfície (devido à transformação martensítica), formação de canais em contornos de grão austeníticos e grumos precipitados na superfície. Microscopia eletrônica de varredura.

As informações constantes das Tabelas 7 1 e 7 2 e os resultados de profundidade de camada nitretada em função da temperatura, tempo e pressão de nitretação, podem ser utilizadas no equacionamento da cinética de nitretação do aço 410S.

Se supusermos que ao entrar em contato com a atmosfera nitretante, a superfície do aço atinja um teor de nitrogênio de equilíbrio Cs e que no decorrer do tratamento o nitrogênio seja transportado por difusão para o núcleo do material, pode-se obter a variação de concentração de nitrogênio com o tempo utilizando a segunda lei de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7.1}$$

cuja solução depende da definição de condições de contorno. Para um sistema "infinito" de composição química superficial constante [SHEWMON, 1989] as condições de contorno são:

$$\begin{aligned} x > 0, \quad & t = 0 \quad \Rightarrow \quad C = C_0 \\ x = 0, \quad & t > 0 \quad \Rightarrow \quad C = Cs \end{aligned} \tag{7.2}$$

e a solução é dada por:

$$C_{(x,t)} - C_0 = \frac{C_s - C_0}{2}\left[1 - erf\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \tag{7.3}$$

A equação (7.3) é solução para a equação de difusão nos casos em que todo o nitrogênio se encontra em solução, ou seja, na ausência de precipitados.

Sempre que o potencial de nitretação, dado pela atividade de nitrogênio no aço, exceder o potencial de equilíbrio com nitretos, estes podem se formar na superfície do aço. Os diagramas de fases mostram em que condições de pressão, temperatura e composição química o fenômeno ocorre.

Analisando a cinética de nitretação de aços ligados, [LIGHTFOOT, 1973] considera que a concentração de nitrogênio em uma dada profundidade é função do tempo e pode ser calculada utilizando as equações de difusão para o nitrogênio no aço. Em aços contendo elementos de liga que interagem com o nitrogênio, a taxa de nitretação depende do grau de interação (forte, médio ou fraco) entre o elemento de liga e o nitrogênio, da facilidade para nucleação e crescimento de precipitados, do teor de elemento de liga presente, do potencial de nitretação do gás e da temperatura.

[JACK, 1973] propôs um modelo para a reação de nitretação com formação de precipitados baseado em modelos de oxidação interna em que a profundidade de nitretação é dada por:

$$\xi^2 = \frac{2[N]}{r[X]}Dt \tag{7.}$$

onde

ξ é a profundidade

$[N]$ é concentração atômica de nitrogênio na superfície

$[X]$ é a concentração atômica do elemento de liga no aço

r é a relação entre as concentrações atômicas de N e X no nitreto e

D é a difusividade do nitrogênio na matriz metálica.

Essa relação é claramente respeitada pelas ligas que contêm elementos de liga com forte interação com o nitrogênio e deixa claros os efeitos sobre a cinética de nitretação da concentração de nitrogênio na superfície do aço, da relação entre concentração atômica de nitrogênio e elemento de liga no nitreto e da concentração atômica de elemento de liga no aço. Quanto maior for a concentração de nitrogênio na superfície maior será a profundidade de nitretação. Ao contrário, quanto maior for a relação entre concentrações atômicas de nitrogênio e elemento de liga no nitreto menor será a profundidade de nitretação. O cromo é um elemento que apresenta interação moderada com o nitrogênio $\Delta H_{formação}$ = -30 kcal/mol$_{nitreto}$ e ao se utilizar o modelo deve-se considerar algumas restrições: os produtos de solubilidade K_{CrN} e K_{Cr2N} para a precipitação de CrN e Cr_2N não são desprezíveis. Em condições de temperatura e pressão nas quais ocorre precipitação, uma parte do nitrogênio absorvido na superfície é parcialmente consumido na formação dos precipitados e a outra se difunde, embora não tão intensamente, para o interior do material.

Comparando os valores de C_S (teor de nitrogênio de equilíbrio na superfície) das Tabelas 7 1 e 7 2 com os valores de profundidade de penetração da Tabela 6.8 pode-se verificar que as maiores profundidades de penetração de nitrogênio encontradas nas amostras tratadas a 0,25 MPa se devem ao maior teor de nitrogênio encontrado na sua superfície, tanto nos casos em que há formação de nitretos na superfície quanto naqueles em que somente a austenita se encontra em equilíbrio com o gás.

A partir dos dados de profundidade de penetração e tempo de tratamento foi possível calcular coeficientes de difusão de nitrogênio para as três temperaturas estudadas

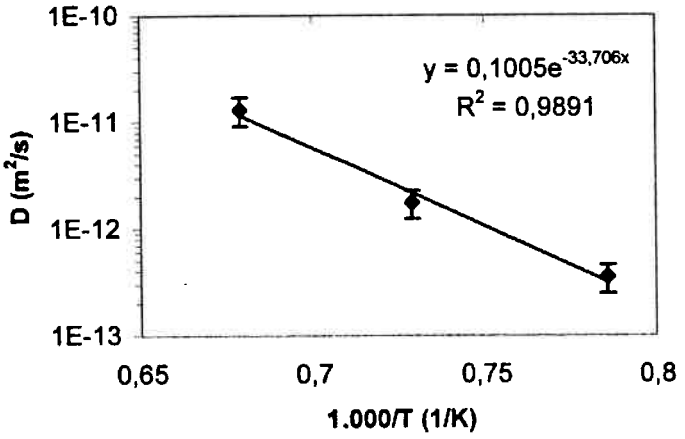

Figura 7 11 – Coeficientes de difusão aparentes calculados para tratamentos feitos a 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K por 6 horas a 0,15 MPa e 0,25 MPa.

Os coeficientes de difusão aparentes e a energia de ativação obtidos são compatíveis com os valores obtidos por [HEGER, 1997] para difusão de nitrogênio na austenita de aços inoxidáveis contendo 17 % de Cr em solução, como mostra a Tabela 7 3

Tabela 7 3 – Coeficientes de difusão aparentes e energias de ativação encontrados a partir de experiências realizadas a 0,15 MPa e 0,25 MPa.

T (K)	410S/13Cr/ D (m^2/s)	$E_{ativação}$ Q (kJ/mol)	17Cr [HEGER, 1997] (m^2/s)	$E_{ativação}$ Q (kJ/mol)
1.473	$1,3 \times 10^{-11}$		$1,8 \times 10^{-11}$	
1.373	$1,8 \times 10^{-12}$	280,1	$5,0 \times 10^{-12}$	297,0
1.273	$3,5 \times 10^{-13}$		$2,0 \times 10^{-13}$	

Outros trabalhos na literatura relatam coeficientes de difusão com ordens de grandeza próxima dos aqui encontrados. Entretanto, a maior parte deles trata dos aços inoxidáveis austeníticos com teores de Ni sempre acima de 8 a 10%. [KÜHL, 1991], reporta coeficientes de difusão a 1.473 K, variando entre $0,5 \times 10^{-11}$a $1,5 \times 10^{-11}$ m^2/s e a 1.273 K variando entre 10 e 13,5 X 10^{-13} m^2/s para diferentes tipos de aços austeníticos. As energias de ativação encontradas situam-se entre 190 e 215 kJ/mol,. [GEORGIEV,

1998], fornece valores de energia de ativação entre 200 e 250 kJ/mol e coeficiente de difusão de 6,8 x 10^{-11} m^2/s a 1.473 K e 2,7 x 10^{-12} m^2/s a 1.273 K. O trabalho de [HEGER, 1996] foi o único encontrado referente aos aços inoxidáveis contendo somente cromo e seus valores são mais próximos dos valores aqui encontrados.

Não há como garantir que o equilíbrio seja efetivamente alcançado nos aços submetidos aos tratamentos de nitretação aqui analisados. Entretanto, os diagramas de fase apresentados constituem ferramenta importante e trazem informações sobre as tendências que um determinado sistema apresenta. Por exemplo, o resultado de análise GDOS de nitrogênio contido na superfície da amostra nitretada a 1.323 K por 24 horas e pressão de 0,2 MPa (Figura 6.3.3), pode ser comparado com o indicado pelo diagrama de fases Fe-13Cr para pressão de 0,2 MPa, da Figura 7 12. O diagrama indica um teor de nitrogênio de equilíbrio de cerca de 1,20% e o resultado de análise foi de 1,1 %. Podemos considerar os números bastante próximos se levarmos em consideração que os diagramas de fases utilizados podem não representar fielmente as condições encontradas na liga, pois sendo diagramas ternários não levam em consideração outros elementos como Mn, Si e C presentes na composição química do aço. Por se tratar de uma técnica nova, cujos procedimentos de aferição e padronização acabaram de ser implantados nos laboratórios da INA*, a análise química GDOS pode ser uma outra origem de erro.

O diagrama de fases permite também identificar os nitretos precipitados na superfície da amostra. Sua composição química está localizada no limite do campo (austenita + CrN) e deve conter somente nitretos CrN. As amostras não foram submetidas à extração de precipitados e difração de raios X para confirmar esta previsão. Entretanto, esta técnica foi utilizada para estudar os pós nitretados que serão discutidos mais adiante.

* INA BRASIL LTDA. (Rolamentos Schaefler).

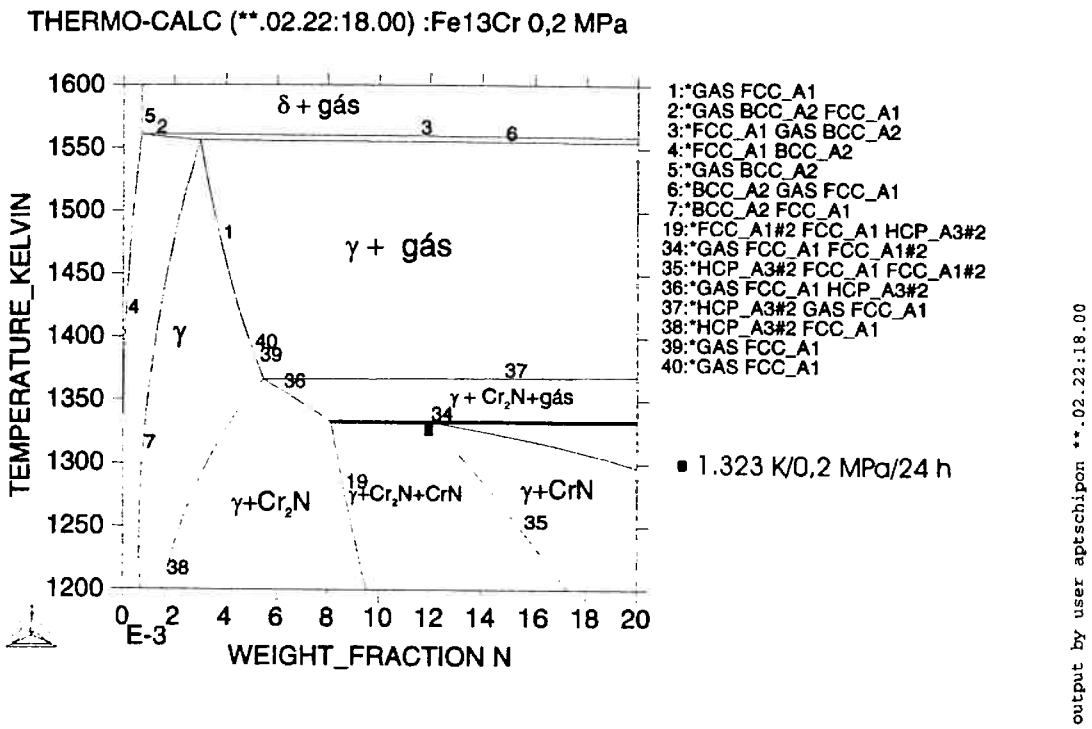

Figura 7 12 – Corte vertical do diagrama Fe-13Cr para 0,2 MPa. O ponto assinalado corresponde ao resultado de análise química da superfície da amostra nitretada a1,323 K por 24 horas.

A presença de nitretos na superfície do aço não é desejada e compromete o desempenho dos aços inoxidáveis nitretados. A resistência à corrosão é a propriedade mais prejudicada, em razão do empobrecimento da matriz em cromo que esses nitretos possam causar. O sucesso de um tratamento de nitretação em alta temperatura reside em conseguir o máximo teor de nitrogênio na austenita sem que haja precipitação de nitretos na superfície ou em regiões próximas dela.

Analisando os diagramas de fase anteriormente apresentados , constatamos que ao mesmo tempo em que o aumento da pressão favorece a obtenção de maiores teores de nitrogênio dissolvidos na austenita, também desloca o equilíbrio na superfície favorecendo a formação de nitretos. As condições ideais para realizar o tratamento são temperaturas ligeiramente superiores àquelas correspondentes à máxima solubilidade do nitrogênio na austenita na pressão de tratamento. Isso corresponde à 1.370 K a 0,15 MPa e 1.400 K a 0,25 MPa. Quanto maior a pressão utilizada maior a temperatura necessária para evitar a formação de nitretos na superfície do aço. Pressões negativas garantem ausência de nitretos, permitem utilização de temperaturas mais baixas - a 0,01 MPa pode-se nitretar o aço em temperatura de 1.273 K sem que haja formação de nitretos - embora o teor de nitrogênio incorporado na austenita seja também mais baixo

~ 0,25%. Pressões muito elevadas > 1 MPa exigem temperaturas de nitretação elevadas (T > 1.450 K) sendo possível neste caso introduzir cerca de 0,8 % de N em solução na austenita.

Liga Fe-17Cr

As experiências de nitretação e sinterização simultâneas de pré-compactados de aço inoxidável AIS 434L forneceram resultados que podem, em princípio, ser comparados com os previstos pelos diagramas de fases calculados para a liga Fe-17Cr-N. Algumas considerações, entretanto, devem antes ser feitas.

Um material pré-compactado possui uma estrutura de poros aberta, ou seja, os interstícios existentes entre as partículas são interconectados, o que possibilita a percolação do gás. Grande parte da superfície das partículas entra em contato com o nitrogênio, que sofre dissociação em temperatura elevada e promove nitretação. Quanto menor for a densidade relativa do pré-compactado mais fácil é a percolação de nitrogênio. Quanto mais alta for a temperatura de tratamento maior é a difusão de nitrogênio para o interior da partícula, o que permite alcançar o equilíbrio em tempos menores. Em contrapartida, temperaturas elevadas favorecem a sinterização e a densificação; a estrutura de poros perde a interconexão e prejudica a passagem e o contato do nitrogênio com as partículas.

Experiências realizadas por [TAKAKI, 1999] mostraram que a 1.273K o equilíbrio demora cerca de 250 horas para ser atingido. Já a 1.373 K e 1.473 K o tempo é bem mais curto, de cerca de meia hora.

Na maior parte das experiências o tempo de nitretação foi de 6 horas, embora algumas amostras tenham sido tratadas por 3 horas ou 9 horas, para verificar o efeito do tempo de tratamento sobre a variação do teor de nitrogênio absorvido. Os resultados de análise química mostraram que o teor de nitrogênio não variou com o tempo de tratamento, sugerindo que o equilíbrio pudesse ter sido alcançado.

Foi feita também uma estimativa do tempo necessário para homogeneizar quimicamente as partículas de pó de 68 μm de tamanho médio. Utilizaram-se os coeficientes de difusão calculados anteriormente para nitretação de amostras maciças de aço 410S. Para cada temperatura escolheu-se o menor dos coeficientes obtidos. A Tabela 7 4 mostra os resultados. O tempo estimado para homogeneizar as partículas

na temperatura de 1.273 K é de 16.500 s (~ 4,5 horas), relativamente próximo do tempo de 6 horas utilizado. Com base nas informações de [TAKAKI, 1999] e no cálculo feito, pode-se esperar que o equilíbrio não tenha sido atingido nas amostras tratadas a 1.273K.

Tabela 7 4 – Estimativa de tempo necessário para homogeneização de composição química de partículas de aço AIS 434L

Temperatura (K)	D (m^2/s)	Tempo estimado (s)
1.273	$1,41 \times 10^{-13}$	16.500
1.373	$1,27 \times 10^{-12}$	1.820
1.473	$0,90 \times 10^{-11}$	257

Os tempos de homogeneização estimados para as temperaturas de 1.373 K e 1.473 K reforçaram a idéia de comparar os resultados experimentais com os previstos pelos diagramas de fases calculados. Isto foi feito de forma sistemática através do Thermocalc® para o sistema Fe-17Cr-N, baseado na informação de composição química nominal do pó AIS 434L indicada na Tabela 6.4.2 1. Os diagramas de fases calculados indicaram limites de solubilidade da austenita na faixa de temperaturas em que austenita está em equilíbrio com o gás, razoavelmente afastados dos resultados experimentais encontrados nas séries de experiências realizadas a 1.473K. O mesmo ocorreu para os limites dos campos (austenita + Cr2N)/(austenita + Cr2N + gás) e (austenita + CrN)/(austenita + CrN + gás) . A diferença entre os valores calculados pelo Thermocalc® e os experimentalmente determinados era aproximadamente constante ~ 0,2 a 0,3% de N. Dois outros cálculos foram feitos, um supondo que o pó tivesse 15% Cr em peso e outro supondo que tivesse 16% Cr em peso. Na segunda tentativa, com 16% de Cr, os resultados experimentais ficaram muito próximos dos valores calculados. Até então o pó de aço AISI 434 L não havia sido analisado quimicamente. Imediatamente foi solicitada análise química do pó, que apresentou teor de cromo próximo de 16% em peso. Além disso os teores de Mo e Si resultaram diferentes do nominalmente informado. O teor de Mo resultou 0,2 % menor e o teor de Si 0,3 % maior, o que em ambos os casos tem o efeito de diminuir a solubilidade do N no aço. Vale lembrar que a opção de trabalhar com diagramas ternários Fe-Cr-N deveu-se à análise dos efeitos que os teores de Mo, Si, Mn e C presentes no aço poderiam ter

sobre a atividade do nitrogênio. Eles praticamente se contrabalançavam. Cálculos feitos com e sem a inclusão desses elementos mostraram que o aumento da complexidade das informações e do tempo de processamento não eram justificadas pela maior precisão dos resultados alcançados.

As Figuras 7 13, 7 **14** e 7 **15** mostram diagramas de fase Fe-16Cr-N calculados para as pressões de 0,15 MPa, 0,25 MPa e 0,36 MPa. Em cada uma delas estão lançados os pontos experimentais correspondentes aos teores de nitrogênio medidos nas amostras de pó nitretadas e sinterizadas.

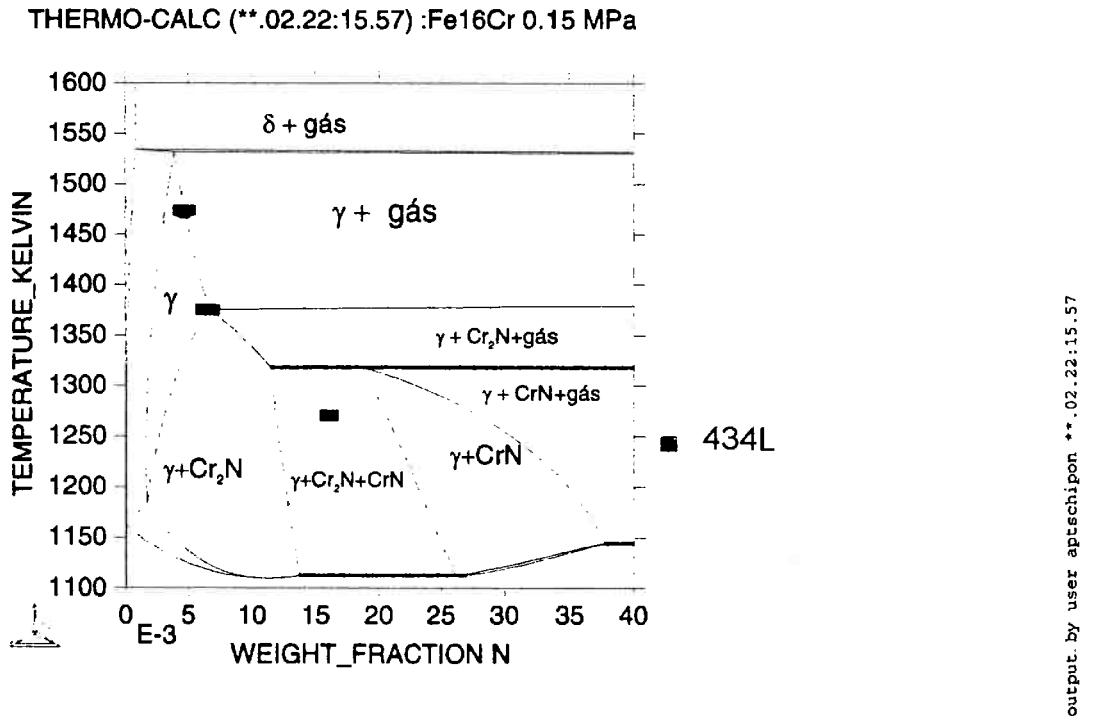

Figura 7 13 – Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,15 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas.

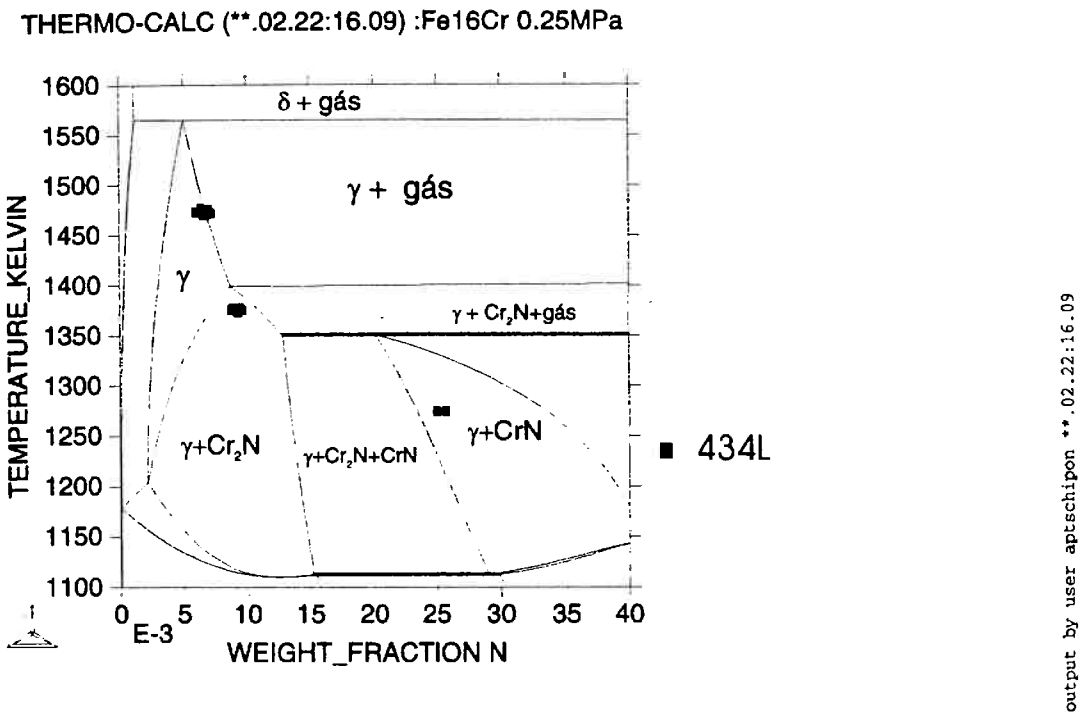

Figura 7 14 - Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,25 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas.

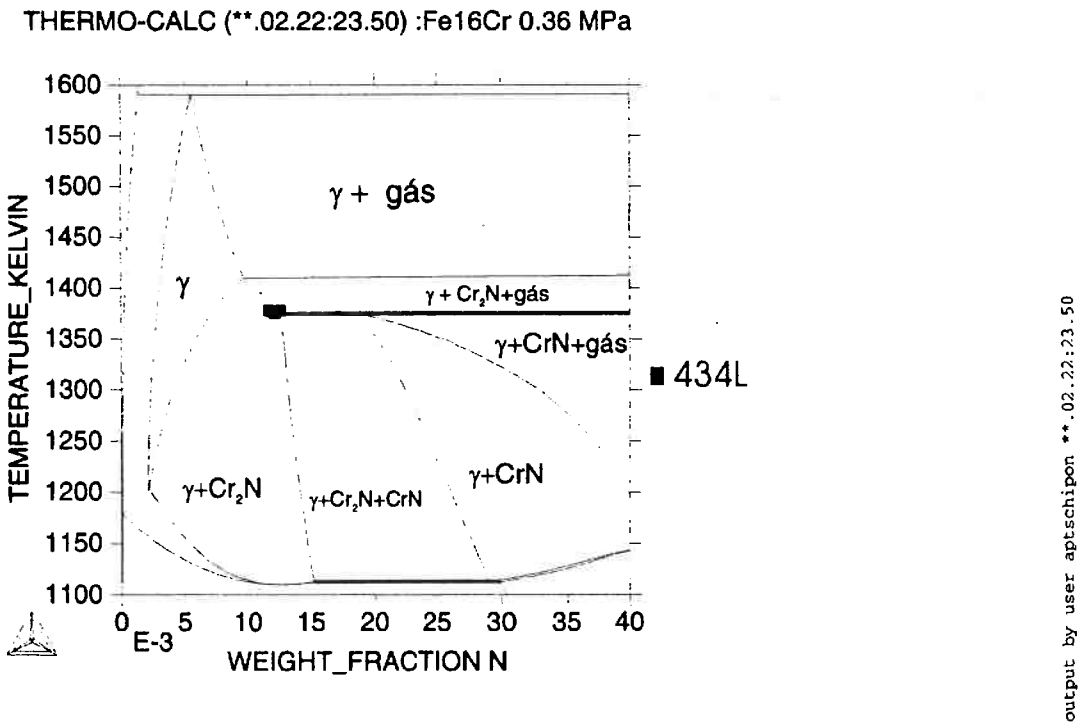

Figura 7 15 - Corte vertical do diagrama Fe-16Cr-N para pressão de 0,36 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados de experiências realizadas nas temperaturas indicadas.

Pode-se dizer que a concordância entre os teores de nitrogênio obtidos experimentalmente e os calculados por meio do Thermocalc® , para as temperaturas de 1.373 K e 1.473 K, significa que tanto as experiências de nitretação e sinterização foram bem conduzidas como as bases de dados utilizadas nos cálculos dos diagramas de fase eram corretas.

Já as experiências realizadas a 1.273 K não forneceram resultados compatíveis com os teores de nitrogênio de equilíbrio calculados pelo Thermocalc®. Como discutido anteriormente, essas amostras provavelmente não atingiram equilíbrio e necessitariam de tratamentos bem mais prolongados para que isto acontecesse.

Permanece, porém, uma indagação: será que essas bases de dados e os diagramas de fases se aplicam apenas às experiências realizadas para este trabalho ? Ao discutir com especialistas a possibilidade de utilização do Thermocalc® e suas bases de dados no estudo dos aços inoxidáveis de alto nitrogênio, ouve-se a argumentação de que as bases de dados existentes não dão conta dos sistemas referentes a esses materiais, pois o número de trabalhos experimentais relativos aos sistemas Fe-Cr-N é ainda pequeno e há insuficiência de informações. No entanto, resultados de outros trabalhos da literatura são convenientemente descritos pelos diagramas calculados, como é mostrado a seguir.

As Figuras 7 16, **7 17** **7 18** mostram seções isotérmicas dos diagramas ternários Fe-Cr-N para as temperaturas de 1.273 K, 1.373 K e 1.473K. Em cada uma delas estão assinalados os pontos correspondentes aos resultados obtidos por [TAKAKI, 1999] ao nitretar pós de aços inoxidáveis com diferentes teores de cromo. O teor de nitrogênio de equilíbrio foi atingido em todos as amostras, inclusive naquelas tratadas a 1.273 K por 250 horas. As microestruturas reportadas por Takaki, correspondem aos campos de fase indicados nos diagramas. Comparando os resultados experimentais de Takaki e os previstos pelo Thermocalc® pode-se dizer que a utilização de suas bases de dados permite prever o comportamento no equilíbrio de ligas do sistema Fe-Cr-N com boa precisão.

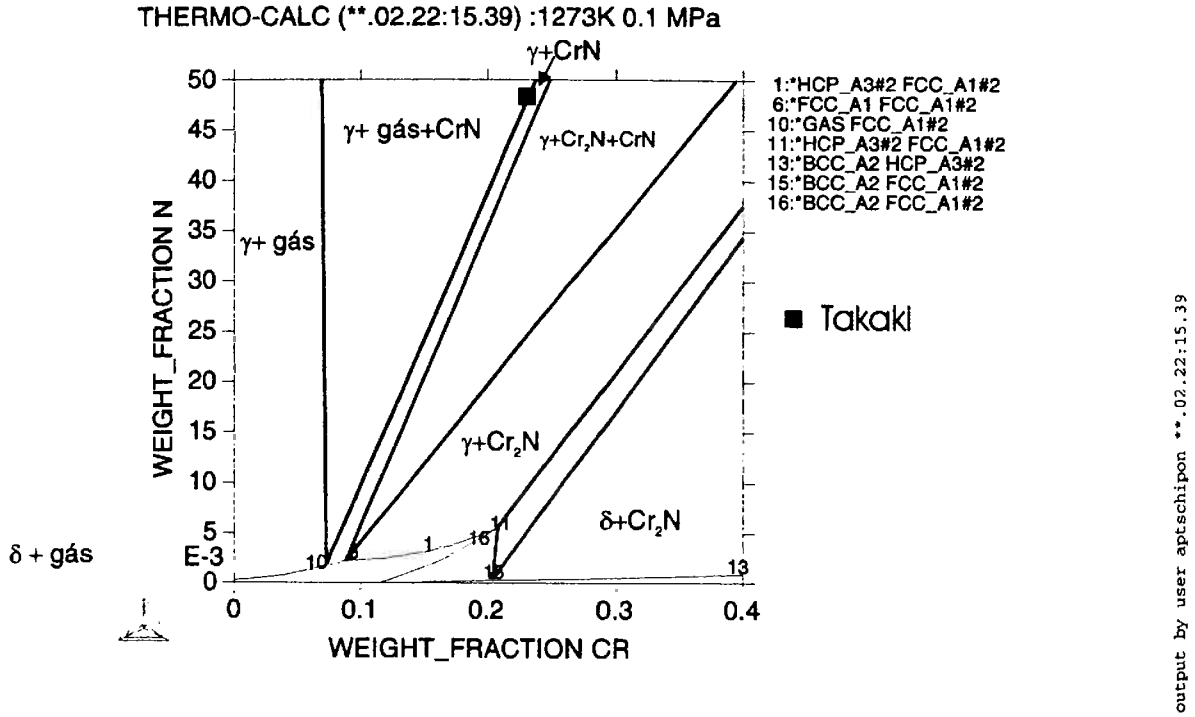

Figura 7 16 – Corte isotérmico a 1.273 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 MPa. O ponto assinalado corresponde a resultado de [TAKAKI,1999] para liga com 20 % Cr.

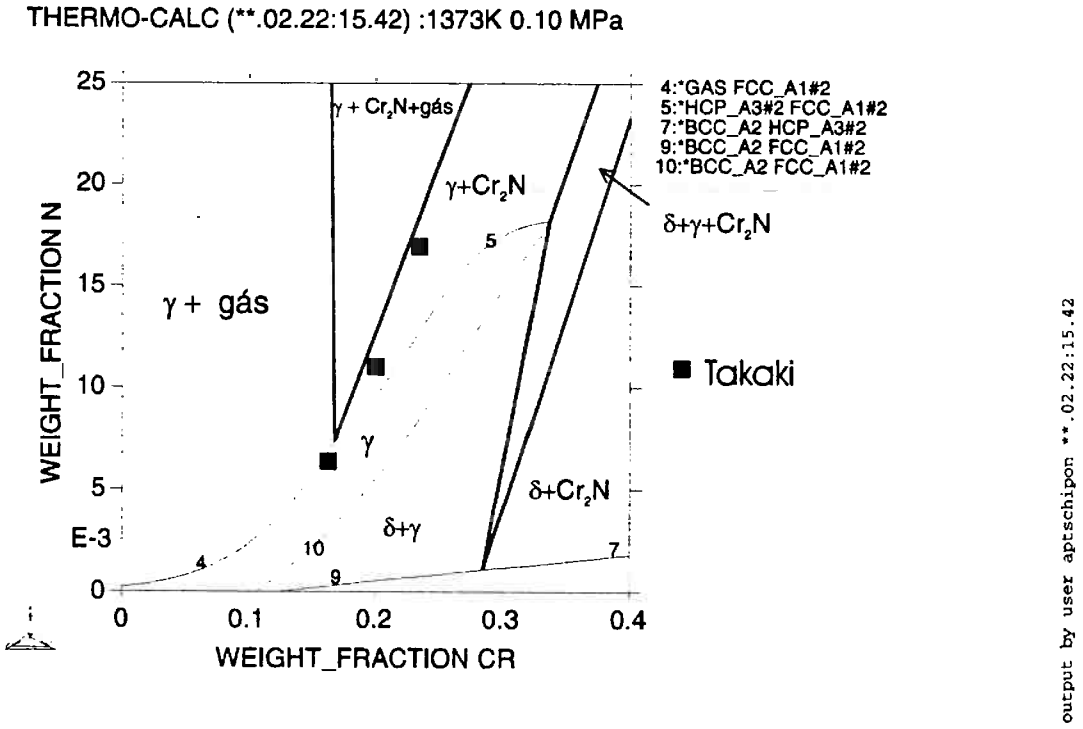

Figura 7 17 - Corte isotérmico a 1.373 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados experimentais de [TAKAKI,1999] para ligas com 16, 20 e 23 % Cr.

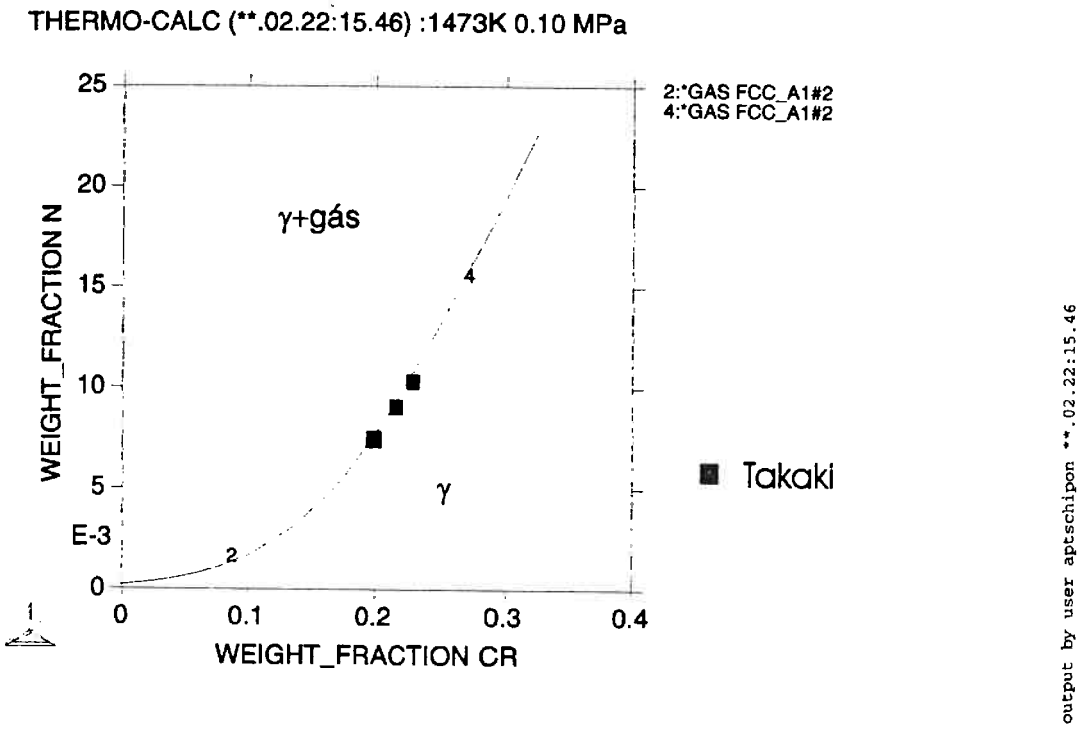

Figura 7 18 - Corte isotérmico a 1.473 K do diagrama ternário Fe-Cr-N para 0,1 MPa. Os pontos assinalados correspondem a resultados experimentais de [TAKAKI,1999] para ligas com 20, 22 e 23 % Cr.

As microestruturas descritas na Tabela 6.4.3 1, referentes às experiências de nitretação de pós de aço AISI 434L., indicam a presença de nitretos em diversas amostras. Os diagramas calculados indicam uma transição de nitreto CrN para Cr_2N com o aumento da temperatura. A temperatura de transição varia com a pressão de nitretação e situa-se em torno de 1.320 K à pressão de 0,15 MPa, 1.350 K à pressão de 0,25 MPa e 1.370 K à pressão de 0,36 MPa. Os nitretos presentes na microestrutura das amostras tratadas a 1.273K devem ser CrN. Já para as amostras tratadas a 1.373 K, temperatura que pode estar situada um pouco acima ou um pouco abaixo da temperatura de transição e nas quais pequenas flutuações de temperatura podem promover a precipitação tanto de CrN, como de Cr_2N, a previsão não é tão clara.

Foram extraídos precipitados de parte das amostras utilizando a técnica de dissolução seletiva da matriz com reagente de Berzelius e filtragem para obtenção do resíduo contendo precipitados. Os precipitados filtrados foram submetidos à análise por difração de raios X, tendo sido confirmadas as previsões acima. As amostras tratadas a 1.273 K apresentaram picos de austenita e de nitreto CrN, enquanto as

amostras tratadas a 1.373 K apresentaram tanto picos de nitreto CrN como picos de Cr_2N [GARZON, 2000].

A análise do conjunto de resultados e dos diagramas de fases encontrados indicam que o equilíbrio existente na superfície de aços expostos à atmosfera de nitrogênio em temperaturas elevadas pode ser descrito por:

$$\frac{1}{2} N_{2(gás)} \Leftrightarrow [N]_\gamma \quad (1)$$

$$[Cr]_\gamma + [N]_\gamma \Leftrightarrow CrN \quad (2)$$

$$2[Cr]_\gamma + [N]_\gamma \Leftrightarrow Cr_2N \quad (3)$$

Cada uma destas reações tem sua própria constante de equilíbrio, a uma dada temperatura. A constante da primeira reação é dada por:

$$K_N = \frac{h_{[N]}}{\sqrt{a_{N_2}}} = \frac{f_N \cdot [\%N]}{\sqrt{p_{N_2}}} \quad (4)$$

que é a relação entre a atividade de nitrogênio em solução $h_{[N]}$ e a atividade do nitrogênio na atmosfera expressa em termos da pressão parcial de nitrogênio. O coeficiente de atividade f_N relaciona atividade química do nitrogênio com sua concentração [%N] dada em porcentagem em peso. Desta relação decorre a lei de Sievert, dentro do campo de validade da lei de Henry.

$$[\%N] \approx K'' \sqrt{p_{N_2}} \quad (5)$$

A introdução de elementos de liga em solução altera a concentração de nitrogênio dissolvido no aço e o coeficiente de atividade é alterado para:

$$f_N^X = \frac{[\%N]_{Fe}}{[\%N]_{Fe-X}} \tag{6}$$

A influência do elemento [X] na atividade é dada por uma expansão em série com parâmetros de interação de primeira e segunda ordens que incluem o efeito do nitrogênio sobre si próprio, e_N^X, r_N^X e e_N^N.

$$\log f_N^X = e_N^X[\%X] + r_N^X[\%X]^2 + e_N^N[\%N] \tag{7}$$

A solubilidade do nitrogênio na austenita não depende somente da pressão do gás. O cromo é um elemento que diminui a atividade do nitrogênio e aumenta sua solubilidade, em decorrência de sua interação com o nitrogênio em solução. Desta interação pode resultar também a precipitação de nitretos. A formação de nitretos tem efeito sobre a solubilidade do nitrogênio na austenita através das reações (2) e (3), cada uma com constante de equilíbrio K_{Cr_2N} e K_{CrN} que definem o produto de solubilidade dos nitretos CrN e Cr_2N no aço.

$$K_{CrN} = \frac{a_{CrN}}{h_{[Cr]} \cdot h_{[N]}} \tag{8}$$

$$K_{Cr_2N} = \frac{a_{Cr_2N}}{h_{[Cr]}^2 \cdot h_{[N]}} \tag{9}$$

No decorrer do tratamento de nitretação, para um par de valores de pressão de gás e temperatura e para uma dada composição da austenita, o teor de nitrogênio em equilíbrio na austenita é dado pela lei de Sievert, com constante K''_N, desde que o nitrogênio contido na austenita não ultrapasse o potencial de precipitação de nitretos. Se os nitretos forem termodinâmicamente estáveis, poderá ocorrer precipitação, o equilíbrio das reações (2) e (3) será deslocado para a direita, permitindo que mais

nitrogênio entre pela superfície exposta para restabelecer o equilíbrio dado pela lei de Sievert.

A Figura 7 19 mostra a curva de variação do nitrogênio absorvido em aço contendo 16% de Cr a uma pressão de 0,25 MPa. A inclinação da curva de absorção de nitrogênio muda bruscamente ao passar de uma região em que o gás se encontra em equilíbrio somente com a austenita para outra em que o gás se encontra em equilíbrio com austenita e nitretos. O equilíbrio entre o gás nitrogênio e os nitretos é estabelecido por meio da austenita que é quem absorve mais ou menos nitrogênio, e o redistribui entre os nitretos presentes.

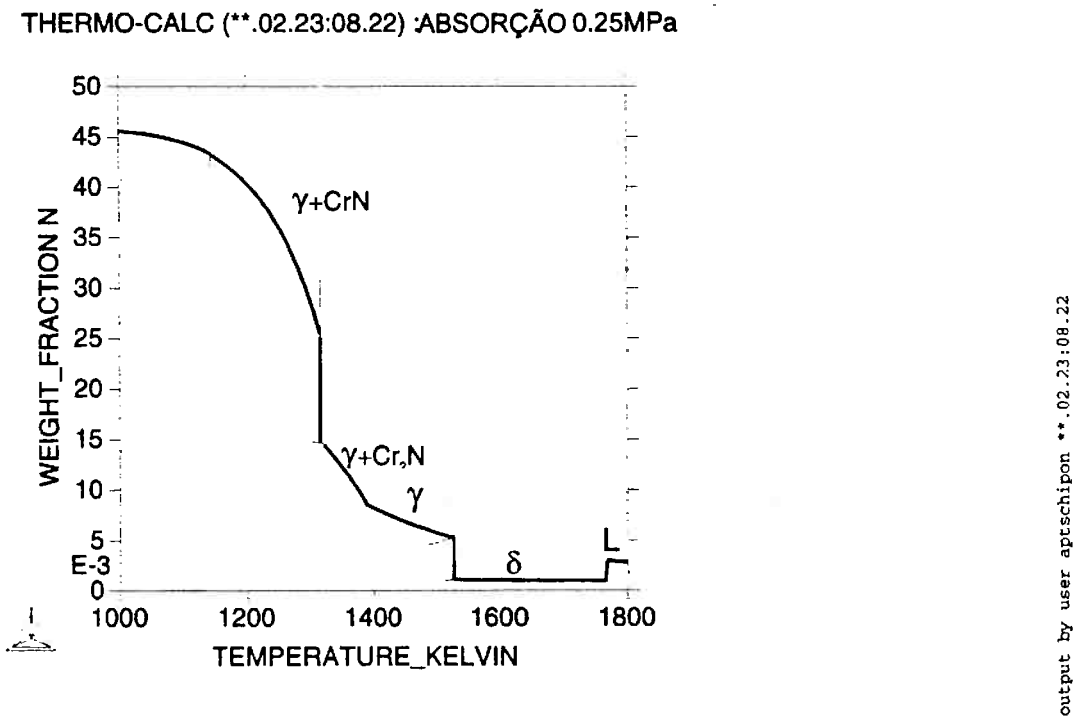

Figura 7 19 – Curva limite de absorção de nitrogênio em liga Fe-16% Cr a 0,25 MPa.

Finalmente, pode-se tentar responder às perguntas formuladas no início dessa discussão. Qual será o comportamento de um aço de alto teor de nitrogênio submetido a tratamentos térmicos em condições de temperatura e pressão diferentes daquelas em que foi obtido? A curva limite de absorção de nitrogênio mostra que se um aço contendo 16% Cr e 2,7 % de nitrogênio for tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio a 0,25 MPa em temperaturas maiores que ~ 1.300K sofrerá perda de nitrogênio para a atmosfera. Quando tratado a 1.373 K deverá ficar com teor de nitrogênio próximo de 1%. Os nitretos CrN dissolvem, os nitretos Cr_2N passam a ser estáveis e o excesso de nitrogênio escapa para a atmosfera. Se tratado a 1.473 K,

passará a ter 0,5 % de N em solução na austenita e todos os nitretos terão sido dissolvidos. Por outro lado, se um aço martensítico de alto teor de nitrogênio com 0,5% de N em solução for tratado termicamente a 1.323 K haverá incorporação de nitrogênio, e o aço passará a ter cerca de 1% de nitrogênio em sua composição química. Nitretos Cr_2N precipitarão em alta temperatura mantendo a austenita com o teor de nitrogênio em equilíbrio na temperatura de tratamento ~ 0,5%.

Sistema Fe-17Cr-10Ni-N

Quando foram realizadas as experiências apresentadas no item 6.3 de nitretação a plasma pulsado e homogeneização em alta temperatura de aço inoxidável austenítico 316, havia dúvidas sobre o procedimento a ser adotado no tratamento de homogeneização do aço. Se o material fosse colocado no forno a 1.423 K por tempo suficientemente alto para promover a homogeneização de composição química haveria perda de nitrogênio para atmosfera? Ou os nitretos da camada branca na superfície seriam dissolvidos na matriz, fazendo com que a mesma pudesse ter seu teor de nitrogênio aumentado de acordo com o planejado?

Sabia-se que a 1.423 K o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita era de cerca de 0,6% . Na dúvida tomou-se a decisão de pintar a superfície do aço com a tinta à base de Cu utilizada em tratamentos de nitretação seletiva de peças. A tinta isola o aço da atmosfera, impedindo que haja transferência de átomos de nitrogênio para fora ou para dentro.

A Figura 7 20 mostra o diagrama de fases Fe-16.5Cr-10Ni-N em equilíbrio com gás a 0,2 MPa.

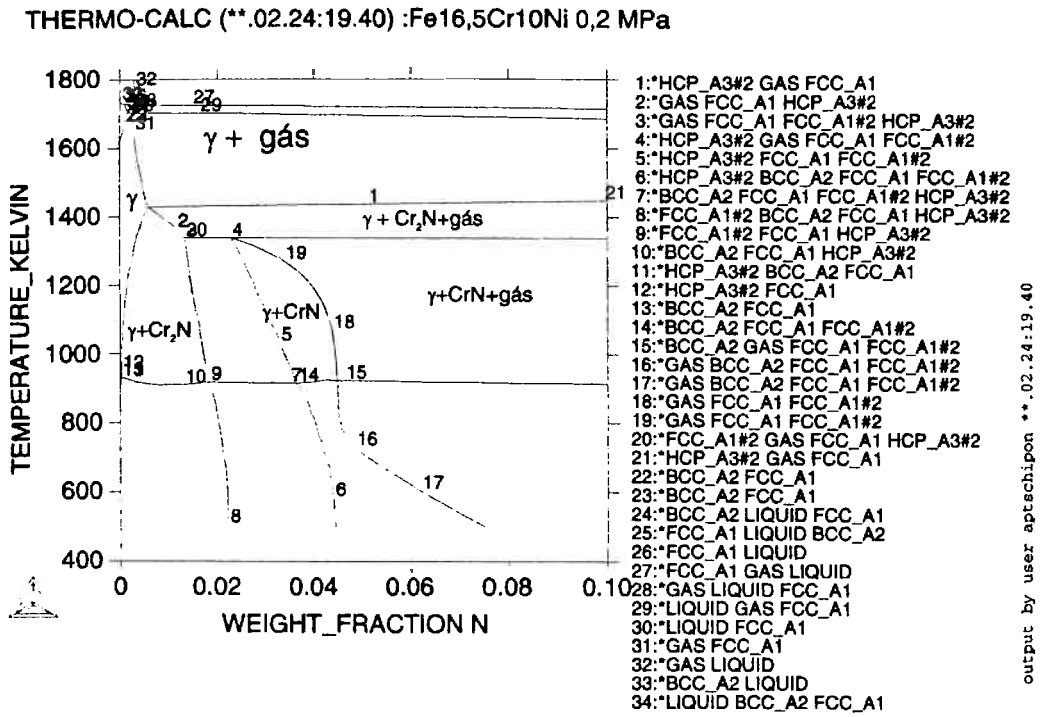

Figura 7 20 – Diagrama de fases Fe-16.5Cr-10Ni-N para pressão de 0,2 MPa.

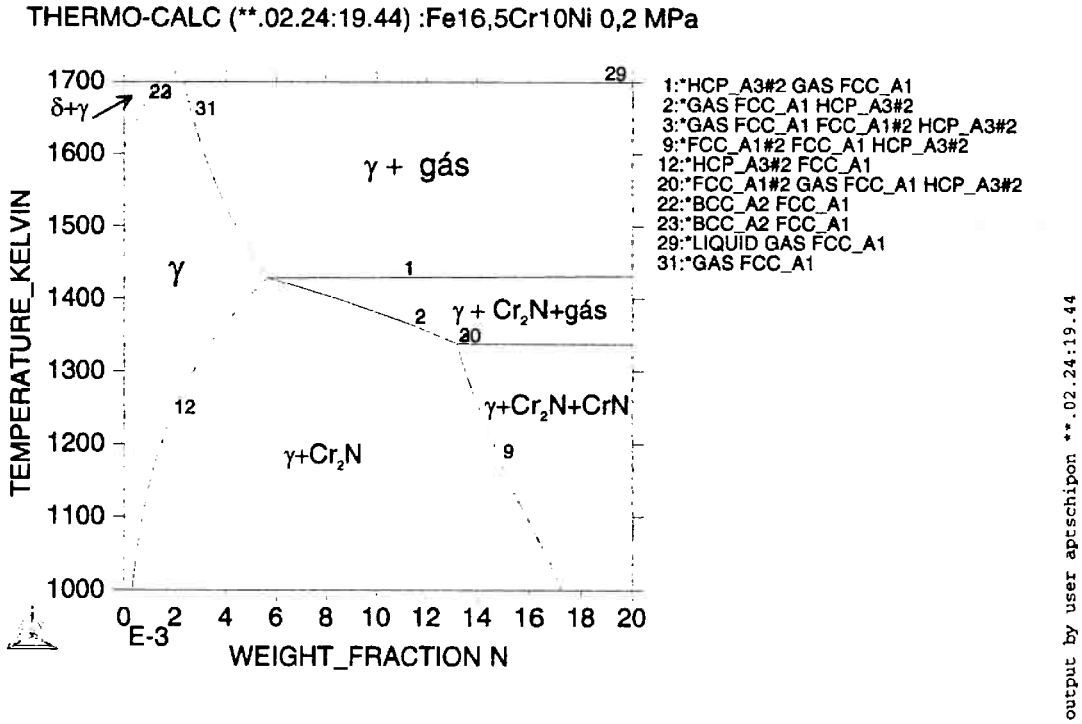

Figura 7 21 - Diagrama de fases Fe-16.5Cr-10Ni-N para pressão de 0,2 MPa.

A Figura 7 21 mostra o mesmo diagrama em maior detalhe. É possível observar que a solubilidade máxima do nitrogênio na austenita em equilíbrio com o gás é de 0,55% a 1.423 K. A análise química de nitrogênio feita depois do tratamento de homogeneização resultou em 0,8% em peso , valor bastante superior ao limite de

solubilidade encontrado. Isto quer dizer que se o aço tivesse sido tratado sem a pintura isoladora, provavelmente teria perdido nitrogênio para a atmosfera.

8. CONCLUSÕES

As 4 séries de experiências realizadas permitiram concluir:

Experiência 1

1) Foi possível obter aços martensíticos com até 0, 19% N em forno de indução com injeção de nitrogênio gasoso no banho metálico.
2) Os aços das corridas I, II e III apresentaram picos de endurecimento secundário após têmpera e revenimento a 773 K. Obteve-se durezas maiores que as conseguidas em aços 420 convencionais.
3) O aço da corrida III apresentou resistência à corrosão mais elevada que a do aço 420 tanto no estado temperado como no estado temperado e revenido a 773K.
4) Os diagramas de fases calculados mostraram que os aços obtidos solidificaram em condições afastadas do equilíbrio segundo o modo austenítico.

Experiência 2

1) Foi possível obter chapa de aço inoxidável austenítico de 1 mm de espessura com 0, 8% N, homogeneamente distribuído, por nitretação a plasma seguida de tratamento de homogeneização a 1.423 K.
2) O teor de nitrogênio medido na amostra antes e depois do tratamento de homogeneização foi igual a 0, 8%. A pintura de cobre foi eficiente em selar a superfície do aço isolando-a do gás.
3) O aumento uniforme de dureza verificado após o tratamento de homogeneização é devido à presença de 0,6% N em solução na austenita.
4) Os diagramas de fases calculados para avaliar o equilíbrio entre o gás e o aço em sua superfície, permitiram avaliar a correção do procedimento de pintura da chapa com tinta à base de cobre. O teor de nitrogênio em equilíbrio com o gás, na superfície da chapa, a 1.423 K é de 0,5%. Caso a chapa não fosse pintada haveria perda de nitrogênio e liberação de gás para a atmosfera.

Experiência 3

1) O teor de nitrogênio incorporado à superfície de amostras de aço AISI 410 aumenta com a diminuição da temperatura de nitretação.
2) A profundidade de camada nitretada diminui com a diminuição da temperatura , embora esse efeito não seja determinado exclusivamente pela diminuição do coeficiente de difusão do nitrogênio na austenita.
3) Os coeficientes de difusão aparentes determinados para as temperaturas de 1.273 K, 1.373 K e 1.473 K foram, respectivamente, 3,5 x 10^{-13} m^2/s, 1,8 x 10^{-12} m^2/s e 1,3 x 10^{-11} m^2/s a energia de ativação foi de 280,1 kJ/mol.
4) A presença de nitretos nas camadas nitretadas em temperaturas mais baixas diminui a penetração do nitrogênio.
5) A profundidade de camada aumenta com o aumento da pressão de nitrogênio.
6) O teor de nitrogênio na superfície do aço 410 nitretado a 1.423 K por 24 horas foi de 1,1 %., maior que o limite de solubilidade de nitrogênio na austenita naquela temperatura.
7) Observaram-se nitretos na superfície do aço, assim como no seu interior. Os nitretos eram grosseiros e estavam localizados tanto no meio dos grãos como em seus contornos.
8) Os diagramas de fases calculados permitiram avaliar as melhores condições para nitretação, com maior incorporação de nitrogênio na austenita sem a presença de nitretos na camada nitretada.
9) Foi possível prever o teor de nitrogênio na superfície da amostra, em equilíbrio com o gás por meio do cálculo de diagramas de fases levando em consideração a presença do gás.

EXPERIÊNCIA 4

1) A nitretação e sinterização de pós de aços inoxidáveis permite incorporar elevados teores de nitrogênio Foi possível obter amostras contendo desde 0,45% N até 2,5 % N em tratamentos realizados entre 1.273 K e 1.473 K.

2) O aumento da temperatura diminui o teor máximo de nitrogênio que pode ser incorporado. A diminuição da temperatura aumenta muito o teor máximo de nitrogênio no aço em equilíbrio com o gás.
3) O aumento da pressão aumenta o teor máximo de nitrogênio no aço em equilíbrio com o gás. Até 2,5 % de N foram incorporados ao aço durante tratamento de nitretação a 1.273 K.
4) Os diagramas de fases calculados supondo equilíbrio entre o gás e as partículas permitiram prever com boa precisão os teores de nitrogênio introduzidos no aço para cada par de temperatura e pressão utilizados nas temperaturas de 1.373 K e 1,473 K. A 1.273 K a cinética de nitretação muito lenta, impediu que as amostras atingissem o equilíbrio. Os cálculos realizados estão de acordo com resultados experimentais existentes na literatura sobre o processo.

Como conclusões gerais:

O uso do Thermocalc®, programa de cálculo de diagramas de fases permitiu avaliar os efeitos que o nitrogênio gasoso pode ter sobre superfícies metálicas expostas a ele. O procedimento de cálculo considera o equilíbrio entre as fases, na presença de gás e fornece diagramas de fase válidos somente para análise do equilíbrio na superfície dos materiais analisados. A base de dados existente no programa leva a previsões termodinâmicas compatíveis com experiências realizadas por diversos autores divulgadas na literatura.

9. BIBLIOGRAFIA

ANDERSSON, J.O.; SUNDMAN, B. [1987] – "Thermodynamics Properties of Fe-Cr System" Calphad, vol. 11, pp. 83-92.

ANTHAMATEN, , B.R.; UGGOWITZER, P.J.; SOLENTHLER, C.; SPEIDEL, M.O. – "High Nitrogen 9-12% Cr Steels for High Temperature Applications" - High Nitrogen Steels – HNS 90. Stahl & Eisen. Düsseldorf, pp436-442.

BELL, T.; KUMAR, D. [1978] – "Thermochemical production of nitrogen stainless steels" – Metals Technology, sept. pp. 293-301.

BERNS, H,; DUZ, V.A,; EHRHARDT, R.; GAVRILJUK, V.G.; PETROV, Y.N.; TARASENKO, A.V. [1997] - "Precipitation during tempering of chromium-rich iron based martensite alloyed with carbon and nitrogen" – Z. Metallkd, 88, 2, pp.109-116.

BERNS, H,; WANG, G. [1990] – High Nitrogen Hard Alloys by Powder Metallurgy" - High Nitrogen Steels – HNS 90. Stahl & Eisen. Düsseldorf, pp. 332-337.

BERNS, H. – "Martensitic High Nitrogen Steels" – steel research, vol. 63, n. 8 pp. 343-348.

BERNS, H.; EHRHARDT, R. [1996] – "Carbon or nitrogen alloyed quenched and tempered stainless steels – a comparative study" – steel research, 67, n. 8 pp. 343 a 349.

BERNS, H.; SIEBERT, S. [1993] – "Effect of Temperature and Nitrogen Pressure on the Case Hardening with Nitrogen" - High Nitrogen Steels – HNS – 93. Institute of Metal Physics, Kiev, pp. 566-570.

BERNS, H.[1995] - Deutsches Patent n. 4033706

BIANCANELLO, F.S.; RIDDER, S.D.; JIGGETS, R.D. [1994] – "Production and Properties of Nitrogened Stainless Steels by Gas Atomization" – Powder Metallurgy'94, pp. 2117-2122.

BURKE, K.. [1975] - "Chemical Extraction of Refractory Inclusions from Iron – and Nickel – Base Alloys". Metallography, Vol. 8,. Pp. 473-488.

COPPOLA, V.J. [1961] – "Gas Nitriding of Stainless Steel" – Metal Progress, julho, pp. 83-85.

DINSDALE, A. [1991] – "SGTE Data for Pure Elements" – Calphad, vol. 15, pp.317-425.

DUNNING, J.S.; SIMMONS, J.W.; RAWERS, J.C.[19940 – "Adavnced Processing Technology for High-Nitrogen Steels"- Journal of Metals, março, pp. 40-42.

FEICHTINGER, H.K., ZHENG, X. [1990] – "Powder Metallurgy of High Nitrogen Steels" – Powder Metallurgy International, vol. 22, n. 6 pp.7-13.

FEICHTINGER, H.K.; SATIR_KOLORZ, A; ZHENG [1989] – "Solubility of Nitrogen in Solid and Liquid Iron Alloys with Special Regard to the Melting Rate" - High Nitrogen Steels – HNS 88. Institute of Metals, London, pp. 75-80.

FEICHTINGER, H.K.; STEIN, G. [1999] – "Melting of High Nitrogen Steels" – High Nitrogen Steels – HNS 98 - Materials Science Forum, vol. 318-320, pp.261-270

FOCT, J.; HENDRY. A. (eds.) [1989] – High Nitrogen Steels – HNS 88. Institute of Metals, London.

FORCH, K.; STEIN, G.; MENZEL [1990] – "Technologies of Newly Developed High-Nitrogen Steels" - High Nitrogen Steels – HNS 90. Stahl & Eisen. Düsseldorf, pp. 258-267.

FREDRIKSON, H. [1972] – "The Soldification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Soldification"- – Metallurgical Transactions A, vol. 3, pp. 2989-2997.

FRISK, K. [1990] – "A Thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system" - Metallurgical Transactions A, vol. 21A, p. 2477-2488.

FRISK, K. HILLERT, M. [1989] – "Thermodynamic of the Cr-Fe-Ni-N system" – High Nitrogen Steels – HNS 88, Institute of Metals, London, pp. 1-9.

GARZÓN, C.M.O; TORO, A.B.; TSCHIPTSCHIN, A.P. - "Identificação de precipitados em aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio através da técnica de difração de raios X." – trabalho a ser apresentado no 55° Congresso Annual da ABM, julho de 2000.

GAVRILJUK, V.G.; [1999a] – "Atomic Scale Mechanisms of Strenghtening of Nitrogen Steels"- High Nitrohen Steels – HNS – 98, Materials Science Forum, vol . 318-320, pp. 3-10.

GAVRILJUK, V.G.; BERNS,H. [1999] – High Nitrogen Steels – Structure, Properties, Manufacture, Applications – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 378 pp.

GAVRILJUK; V. G.; NADUTOV, V.M.; (eds.) [1993] - High Nitrohen Steels –HNS 93 – Institute for Metal Physics, Kiev.

GEORGIEV, J.S.; ANESTIEV, L.A. [1998] – "Nitrogen Diffusion Coeficients in Steels from Non-Isothermal Experiments" - Zetschrift fur Metallkunde, vol. 89, n. 6, pp.410-416.

GOLDSCHMIDT, H.J. [1967] – "Interstitial alloys" – Butterworths, London.

GRANGE, R.A. [1966] – "Stregthening steel by austenite grain refinement" - Transaction ASM, vol. 59, pp. 26-32.

HALES, R.; HILL, A.C. [1977] – "The Diffusion of Nitrogen in an Austenitic Stainless Steel" – Metal Science, vol. 11, pp. 241-244

HÄNNINEN, H.; HERTZMAN, (eds.) [1999] – High Nitrogen Steels – HNS 98. Trans Tech Publications. Espoo/Stockholm.

HEGER, D.; DUONG, T.V. [1997] – "Nitrogen diffusion in highly alloyed Cr steels" – Defect and Diffusion Forum, vol. 143-147, pp. 443-448.

HERTZMAN, S. [1987] – "An Experimental and Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C-N System at 1273K" - Metallurgical Transactions A, vol. 18A, p. 1753-1766.

HERTZMAN, S.; JARL, M. [1987] – "A Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-N System" – Metallurgical Transactions A, vol. 18A, p. 1745-1752.

HOROVITZ, M.B.; BENEDUCE NETO; F.; GARBOGINI, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. [1996] – "Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels: Microstructure and Properties" - ISIJ, vol. 36, n°7, pp 840-845.

JACK, D.H.; JACK, K. H. [1973] – "Carbides and Nitrides in Steel"- Materials Science and Engineering, vol. 11, pp. 1-27.

JANAF [1965] - Thermochemical Tables SGTE.

JANAF [1982] - Assesment dated 3/77

JUSE, R. [1999] – "Aspekte des Randaufstickens nichtrostender Stähle" – Tese de doutoramento - Ruhr Universität- Bochum.

KIKUCHI, M.; MISHIMA, Y. (eds.) [1996] - Special Issue on High Nitrogen Steels – HNS 95 – ISIJ International, vol. 36, n.° 7.

KÜHL, A. [1991] – "Diffusionsvorgänge in mit Mo und N legierten CrNi-Stählen" – Tese de doutoramento na Fakultät für Technische Wissenscahften des Weissenshftlichen Rates der Bergakademie Freiberg.

KÜHL, A.; BERNS, H.; JUSE, R.; BOWMAN, J.; EUL, U. [1999] – ""Solution-nitrided stainlees steels for pump applications" - Stainless Steel World 1999 Conference – The Hague, Netherlands, Conference papers – Book 1 – pp. 625-641, Nov. 1999.

LIGHTFOOT,B.J.; JACK, D.H. [1973] – "Kinetics of nitriding with and without white-layer formation" – Heat Treatment ' 73 - The Metals Society, december , pp.59-65.

MENZEL, J.; STEIN, G. [1993] – "The PESR Process, a Way of Producing HNS on an Industrial Scale" – High Nitrogen Steels – HNS – 93. Institute of Metal Physics, Kiev, pp. 572-579.

MITTEMEIJER,E.J.; VAN ROOYEN, M.; WIERSZYLLOWSKI, I; ROZENDAAL, H.C. F.; COLIJN, P.F. [1983] - "Tempering of Iron-Nitrogen Martensite"- Zeitschrift für Metalkunde, Munchen, v. 74, n. 7, p. 473-.

NAKAMURA, N. TAKAKI, S.; [1996] – "Structural Control of Stainless Steel by Nitrogen Absorption in Solid State"- ISIJ – vol. 36, n. 7 pp 922-926.

ONO, A.A.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; ALONSO, N. - "The Corrosion Resistance of Nitrogen Bearing Martensitic Stainless Steels" - ISIJ International - The Iron and Steel Institute of Japan -vol. 36, n. 7, pag. 813 - 817, July 1996.

PADILHA, A. [1983] – "Utilização da Extração de Precipitados na Identificação de Constituintes Microestruturais" - Anais do 38° Congresso Anual da ABM. São Paulo 1983. Pp 299 – 315.

PADILHA, A.F. "[1999] – "Microstrutcture and Microtexture Changes During Solution Nitriding to Produce Austenitic Case on Ferritic-austenitic Duplex Stainless Steel" – Materials Science and Technology, vol. 15, pp. 1015-1018.

PICKERING, F.B. [1989] – HNS88 – 1st International Conference on High Nitrogen Steels, Lille – France, p. 10.

PINEDO, C.E.; VATAVUK, J.; OLIVEIRA, S.D. ; TSCHIPTSCHIN, A.P. - "Solid State Alloying by Plasma Nitriding and Diffusion Annealing Treatment for Austenitic Stainless Steel" – High Nitrogen Steels – 98 - Materials Science Forum, vol. 318-320, p. 233, 1999.

RASHEV, T. [1990] – "Production of High-Nitrogen Steels Based on the Counter-Pressure Casting Method" - High Nitrogen Steels – HNS 90. Stahl & Eisen. Düsseldorf, pp. 271-276.

RODRIGUES, D.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; AMBROSIO F°. F. [1998] – "High Nitrogen Stainless Steel Produced by Powder Metallurgy". – Proceedings of the 1998 Powder Metallurgy World Congress , Granada, EPMA, pp. 419-424.

ROMU, J; TERVO, J. HÄNNINEN, H. LIIMATAINEN, J. [1996] – "Development of Properties of P/M Austenitic Stainless Steels by Nitrogen Infusion" – ISIJ International, vol. 36, n. 7, pp. 938-946.

SHANINA, B.D.; GAVRILJUK, V.G.; KONCHITZ, A.A.; KOLESNIK, S.P. [1998] – "The Influence of Substitutional Atoms upon the Electron Strcture of the Iron-Based Transition Metal Alloys" – J. Physics: Condensed Matters vol. 10, pp. 1825-1838.

SHEWMON, P. [1989] – Diffusion in Solids, 2nd Edition, The Minerals and Metals & Materials Society, pp. 22-23.

SOZINOV, A.L.; BALANYUK, A.G.; GAVRILJUK, V.G. [1999] – "Atomic Interaction and Distribution of Nitrogen and Carbon Atoms in Binary Fe-N, and Fe-C alloys" – HNS 98 – High Nitrogen Steels, Materials Science Forum vol. 318-320, pp.13-18.

SPEICH, G.R.; LESLIE, [1972] – "Tempering of Steels" – Metallurgical transactions – vol. 3, pp. 1043-1054.

SPEIDEL, M.O., [1989] – "Properties and applications of high nitrogen steels" - HNS 88 – High Nitrogen Steels, Institute of Metals, London, pp. 92-96.

STEIN, G.; WITULSKI, H. (eds.) [1990] – High Nitrogen Steels – HNS 90. Stahl & Eisen. Düsseldorf.

SUNDMAN, B. [1998] – "Thermocalc users's guide, version M, Royal Institute of Technology, Stockholm.

SUNDMAN, B.; JANSSON,B.; ANDERSSON J.O.[1985] – Calphad 9, p. 153.

SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. [1980] – "Ferritic-Austenitic Mode in Austenitic Atinless Steel Welds" – Metallurgical Transactions A, vol. 11A, pp. 717-725.

TAKAKI, S.; NAKAMURA, N. [1999] – "Metallurgy of Nitrogen Absorption Process in High Cr steels" – HNS 98 – Materials Science Forum, vol. 318-320, pp. 723-732.

TANAKA, M. [1994] – "Grain Refinement by Thermal Cycling in High Nitrogen Austenitic Heat-Resistant Steels"- Zeitschrift für Metallkunde – vol. 85, n. 6, pp446-452.

TORCHANE, L.; BILGER, P.; DULCY, J.; GANTOIS, M.[1996] - "Control of Iron Nitride Layers Growth Kinetics in the Binary Fe-N System"- Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27A, pp. 1823-1835.

TORO, A.; ALONSO-FALLEIROS, N.; RODRIGUES, D.; FRANCISCO AMBROZIO F°, F., LIBERATI, J.F.; TSCHIPTSCHIN, A.P.[2000] – "Microstructure and Corrosion Resistance of Simultaneous Nitrided and Sintered AISI 434L Powder" – a ser publicado em Advanced Powder Technology – Materials Science Forum, Trans Tech Publications. 6 pp.

TORO, A.; TANAKA, D.; SINATORA, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. [1999] – "Wear Resistance of High-Nitrogen Martensitic Stainless Steels in a Sand Slurry Environment" – Stainless Steel World 1999 Conference – The Hague, Netherlands, Conference papers – Book 1 – pp. 393-400, Nov. 1999.

TSCHIPTSCHIN, A. P. [1999] – "Aços inoxidáveis de alto nitrogênio" – Relatório de projeto PADCT – CEMAT – Processo CNPQ 62.0133/98-8.

TSCHIPTSCHIN, A.P.; CAPONERO, J. [1996] - "Nitretação Gasosa de Aço Inoxidável Martensítico" - Anais do 50 º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - vol. 5, pp. 247 a 256.

TSCHIPTSCHIN, A.P.; SILVA JR., W.C.; AIDAR, C.H.; PANONI, F. [1999] – "A New High Nitrogen Stainless Steel for Surgical Implants" - Stainless Steel World 1999 Conference – The Hague, Nederlands, Conference papers – Book 2 – pp. 763-770.

TURKDOGAN, E.T.; IGNATOWICZ, S. [1958] – "The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys" – Journal of the Iron and Steel Institute, march, pp. 242-247.

UGGOWITZER, P.J.; BÄHRE, W-F; WOHLFROMM, H.; SPEIDEL, M.O. [1999] – "Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels Produced by Metal Injection Moulding" – High Nitrogen Steels – HNS 98 – Materials Science Forum, vols. 318-320, pp. 663-672.

ZENGH, X.; FEICHTINGER, H.K.; SPEIDEL, M.O. [1990] – "Investigation of the Nitriding Process of Stainless Steel Powder" - High Nitrogen Stainless Steels – HNS 90, Stahl und Eisen, pp. 320-325.

ZENGH, X.; SATIR-KOLORZ, A.; FEICHTINGER, H.K. [1989] – HNS 88 – High Nitrogen Steels, Institute of Metals, London, pp. 75-80.

ZOCH, H.W.; BERNS, H. [1995] – "Stainless Steel for Case Hardening with nitrogen" – United States Patent US005.503.797A, 8pp.