



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA
E REVENIMENTO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM
BANHO DE SAIS NO AÇO RÁPIDO AISI M-2**

PEDRO AUGUSTO DA SILVA LOPES CARDOSO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E
REVENIMENTO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM BANHO
DE SAIS NO AÇO RÁPIDO AISI M-2**

PEDRO AUGUSTO DA SILVA LOPES CARDOSO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em Ciências na
Área de Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO

1999



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	Pág. 3
RESUMO	Págs. 4-5
ABSTRACT	Pág. 6
1. Introdução	Págs. 7-8
2. Revisão Bibliográfica	
2.1. Aços Rápidos	Págs. 9-19
2.2 Tratamento Térmico dos Aços Rápidos	Págs. 20-26
2.3. Nitretação	Págs. 27-38
2.4. Nitretação em banho de sais	Págs. 39-43
2.5. Nitretação dos Aços Rápidos	Págs. 44-50
3. Métodos Experimentais	Págs. 51-57
4. Resultados Obtidos e Discussão	Págs. 58-79
5. Resumo das Discussões	Pág. 80
6. Conclusões	Pág. 81
7. Referências Bibliográficas	Págs. 82-89

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos e avós pela compreensão, apoio e incentivo durante a realização do trabalho.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação, amizade, incentivo e empenho durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Jan Vatauvuk pela amizade, colaboração e sugestões durante o decorrer do trabalho.

Aos Msc. Adayr Bôrro Junior, Américo de Almeida Filho e Sidnei Jose Buso pela amizade, incentivo e colaboração em diversas etapas da elaboração do trabalho.

Aos Srs. Luis Carlos Elias da Silva do Departamento de Engenharia de Materiais, a Sra. Léa Sarita Montagna do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, ao Sr. Rogério Aparecido Lopes da Silva do Laboratório de Metalurgia da Escola de Engenharia Mackenzie, ao Eng^o Sandro Diniz de Oliveira e ao Sr. Geleci Ribeiro do NPT da Universidade de Mogi das Cruzes, pela colaboração na realização da fase experimental do trabalho.

As empresas Brasimet Comércio e Indústria S.A. e a Industrat Tratamentos Térmicos Ltda. pela realização dos tratamentos térmicos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade para realização deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo, ao Instituto Presbiteriano Mackenzie, a Universidade de Mogi das Cruzes e ao Departamento de Engenharia de Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelos equipamentos utilizados.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa, pelo auxílio financeiro durante a realização do trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TÊMPERA E REVENIMENTO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM BANHO DE SAIS NO AÇO RÁPIDO AISI M-2

RESUMO

PEDRO AUGUSTO DA SILVA LOPES CARDOSO

O aço rápido AISI M2 é caracterizado por uma microestrutura composta de carbonetos primários em matriz martensítica contendo carbonetos secundários. A quantidade de carbonetos presente depende do tratamento térmico realizado e influi nas propriedades mecânicas do aço.

Os tratamentos térmicos usualmente utilizados são têmpera seguida de revenimento, porém tratamentos de superfície também podem ser aplicados para aumentar as propriedades tribológicas deste aço. Dentre estes processos de tratamento de superfície destaca-se a nitretação, que é responsável por mudanças nas propriedades superficiais dos aços, como aumento da resistência ao desgaste, da resistência a fadiga e da dureza superficial das peças.

Apesar de ser um processo utilizado em aços rápidos há quatro décadas, a nitretação continua em evidência e vem aumentando sua participação com relação a outros processos de tratamento de superfície devido a vantagens como baixo custo e produção de uma camada aderente e contínua com a matriz.

O aço rápido AISI M2 é habitualmente utilizado após sofrer nitretação, porém nunca haviam sido estudadas e comparadas as microestruturas nitretadas provenientes de tratamentos de têmpera e revenimento em várias temperaturas. O processo de nitretação aplicado foi o de nitretação em banho de sais, o mais utilizado industrialmente.

O trabalho terá como objetivo estudar e analisar o efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento no processo de nitretação em banho de sais do aço rápido AISI M2. As amostras foram submetidas a tratamento térmico de têmpera em banho de sal nas temperaturas de 1080°C e 1170°C. Após a têmpera foram realizados revenimentos em cinco temperaturas para construção do diagrama de revenimento do aço. Finalmente, as amostras submetidas ao revenimento na temperatura de 540°C foram nitretadas em banho de sal por 1/6h, 1h e 2h.

Observa-se nas amostras nitretadas a presença de camada branca para as duas condições de têmpera e para os tempos de nitretação de 1 e 2 horas. As amostras nitretadas após têmpera a 1080°C apresentam uma profundidade de camada levemente superior às amostras temperadas a 1170°C e submetidas ao mesmo tratamento de nitretação. A difusão do nitrogênio na matriz do aço AISI M2 durante a nitretação tende a obedecer a Lei de Fick.

HARDENING AND TEMPERING INFLUENCE ON AISI M2 TOOL STEEL SUBMITTED TO LIQUID NITRIDING

ABSTRACT

PEDRO AUGUSTO DA SILVA LOPES CARDOSO

AISI M2 tool steel is characterized by primary in a martensite structure containing secondary carbides. Carbides amount depends on the applied heat treatment and affects mechanical properties of this steel. Quenching followed by tempering is an usual heat treatment although surfaces treatments can be added to increase tribological properties.

Among others surface treatments, nitriding has been increasing performance of tools and manufacture products. Nitriding is responsible for changes in surfaces properties such as wear and fatigue resistance, as well as surface hardening improvement. Nitriding has been used as a surface treatment for high speed steels for four decades. In recent years , it has increased when compared to other surface treatment process, due to advantages as low cost, adherence and continuous layer with matrix, important properties for tribology.

AISI M2 tool steel is usually submitted to liquid nitriding and this present work shows a comparison between its hardened and tempering microstructure after liquid nitriding at three different conditions. In fact, this work proposes studying AISI M2 tool steel submitted to austenitization at 1080 and 1170°C followed by tempering and liquid nitriding. This choice was made considering that lower quenching temperature could be used in detrimental of final hardness, but increasing toughness.

White layer was observed after nitriding for 1 and 2 hours. Samples submitted to austenitization at 1080°C show a slightly bigger depth layer than those submitted to austenitization at 1170°C. Layer growth kinetics corresponds to Fick's diffusion laws.

1. Introdução

O aço rápido AISI M2 é caracterizado por uma microestrutura composta de carbonetos primários em matriz martensítica contendo carbonetos secundários. A quantidade de carbonetos presentes, para uma determinada composição química, depende do tratamento térmico realizado e influi nas propriedades mecânicas do aço.

Têmpera e revenimento são tratamentos térmicos usualmente utilizados, porém tratamentos de superfície também podem ser aplicados para aumentar as propriedades tribológicas deste aço. Dentre os diversos processos de tratamento de superfície, a nitretação merece destaque, já que vem sendo empregado com sucesso aumentando o desempenho de ferramentas em serviço. A nitretação é responsável por mudanças nas propriedades superficiais dos aços, como aumento da resistência ao desgaste, da resistência a fadiga e da dureza superficial das peças.

Apesar de ser um processo utilizado em aços rápidos há quatro décadas, a nitretação continua em evidência e vem aumentando sua participação com relação a outros processos de tratamento de superfície devido a vantagens como baixo custo e geração de uma camada aderente e contínua com a matriz.

O aço rápido AISI M2 é habitualmente utilizado após sofrer nitretação, porém não estão disponíveis na literatura estudos comparativos das microestruturas nitretadas provenientes de tratamentos de têmpera e revenimento em várias temperaturas. O processo de nitretação aplicado neste estudo foi o de nitretação em banho de sais, o mais utilizado industrialmente.

Apesar da extensa utilização de aços rápidos nitretados pela indústria, poucas referências foram encontradas na literatura, o que reforça ainda mais a importância do trabalho.

O trabalho terá como objetivo estudar e analisar o efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento no processo de nitretação em banho de sais do aço rápido AISI M2. As amostras foram submetidas a tratamento térmico de têmpera em banho de sal nas temperaturas de 1080 e 1170°C. Após a têmpera foram realizados revenimentos em cinco temperaturas para construção do diagrama de revenimento do aço. Finalmente, as amostras submetidas ao revenimento na temperatura de 540°C foram nitretadas em banho de sal por 1/6h, 1h e 2h.

Observa-se nas amostras nitretadas a presença de camada branca para as duas condições de têmpera e para os tempos de nitretação de 1 e 2 horas. As amostras nitretadas após têmpera a 1080°C apresentam uma profundidade de camada levemente superior às amostras temperadas a 1170°C e submetidas ao mesmo tratamento de nitretação. A difusão do nitrogênio na matriz do aço AISI M2 durante a nitretação tende a obedecer a Lei de Fick.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aços Rápidos

Aços Ferramenta são ligas de ferro-carbono que contém outros elementos de liga, desenvolvidos com o objetivo de utilização em ferramentas industriais. Os aços rápidos são classificados de acordo com a AISI (1) como aços ferramenta destinados a produção de ferramentas de corte, serras e bicos de bombas injetoras de motor. O aço rápido AISI M2 é um aço rápido ao molibdênio, cujas principais aplicações são brocas espirais de alta qualidade, fresas de todos os tipos e ferramentas de corte em geral (2).

Os aços rápidos recebem este nome devido a sua capacidade de manter elevada dureza em operações de corte a altas velocidades. Esses aços são conhecidos por mais de um século. Sua descoberta pode ser atribuída a Robert F. Mushet em 1868, que acidentalmente percebeu que aços com elevados teores de tungstênio tornavam-se duros quando submetidos ao resfriamento ao ar, enquanto que outros aços necessitavam de resfriamento em água para atingir mesmos níveis de dureza. Após as experiências de Maunsel e White da Bethlehem Steel Works em 1898 foram conhecidas as vantagens de temperar em temperaturas elevadas e posteriormente foram descobertos os benefícios do endurecimento secundário.(3)

Os aços rápidos são caracterizados por apresentarem, após têmpera e revenimento, uma microestrutura constituída basicamente por carbonetos primários em matriz martensítica contendo carbonetos secundários. A quantidade de carbonetos varia de acordo com o tratamento térmico aplicado, o que influi diretamente nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço. Os tratamentos usualmente aplicados são recozimento e têmpera seguida de revenimento.

A complexidade dos aços rápidos está relacionada com a quantidade de elementos de liga presentes, destacando-se o cromo, molibdênio, tungstênio e vanádio e em alguns casos, substancial quantidade de cobalto (4). O balanceamento entre o carbono e os demais elementos de liga objetiva, após tratamento térmico, a obtenção de elevada dureza, elevada resistência ao desgaste, elevada resistência ao amolecimento por calor e boa tenacidade para permitir a utilização efetiva em operações industriais de corte(5).

Os aços rápidos são basicamente empregados na fabricação de ferramentas de corte, normalmente quando se deseja um corte com grande velocidade e pesados avanços. Os primeiros aços rápidos desenvolvidos foram os da série T (ao tungstênio). Durante a Segunda Guerra Mundial e a Guerra da Coreia foram desenvolvidas alternativas e criados os aços da série M (ao molibdênio). Como o peso atômico do molibdênio é aproximadamente metade daquele do tungstênio, a adição de 1% em peso de molibdênio produz, aproximadamente, o dobro do volume de carbonetos do que a adição da mesma porcentagem de tungstênio (1).

O aço rápido AISI M2 tem se caracterizado como um dos aços rápidos mais populares. Estudos mostraram, que no período de 1950-1960, nos EUA, os aços M2, M1 e M10, representaram acima de 70% dos aços rápidos consumidos em peso. O aço M2, por outro lado, teve sua participação no consumo dos aços rápidos situada em torno de 40 % da tonelagem total consumida (1).

Dados fornecidos pela empresa Villares Metals S.A. revelam que o volume de aços rápidos consumidos no Brasil e no mundo em 1998 foi de 2.500 e 60.000 toneladas, respectivamente. Dentro deste total o AISI M2 representa 80% do consumo, com 2.000 e 48.000 toneladas produzidas em 1998.

O consumo de aços rápidos, principalmente do AISIM2 permaneceu constante nos últimos três anos, e o aumento do consumo de matéria prima para ferramentas foi absorvido por outros materiais, entre eles o metal duro.

Ainda hoje, os aços rápidos ocupam uma posição importante no cenário dos materiais utilizados em ferramentas de corte, apesar do carbeto de tungstênio sinterizado ser responsável por parcelas crescentes da produção destas ferramentas, graças ao maior nível de automação das indústrias usuárias. O destaque dos aços rápidos é atribuído tanto a fatores técnicos, principalmente a boa usinabilidade, quanto a um certo conservadorismo do setor industrial, em grande parte decorrente da ampla gama de produtos disponíveis no mercado (6). A tendência atual na tecnologia de produção de ferramentas de corte é otimizar os custos e atingir desempenho satisfatório.

O aço rápido AISI M2 é conhecido comercialmente como um aço rápido com molibdênio de alto rendimento, indicado para aplicações que necessitam de elevada tenacidade e superior resistência à abrasão.

A composição química do M2, de acordo com a norma AISI e com a ASTM A 600 (para produtos conformados mecanicamente) encontra-se na tabela 1.

Tabela 1: Composição Química do aço rápido M2 de acordo com a norma AISI e com a norma ASTM A 600 (7).

C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	W	V
0,78- 0,88	0,20- 0,45	0,15- 0,40	3,75- 4,50	4,50- 5,50	<0,03	<0,03	5,50- 6,75	1,75- 2,20

Os principais elementos químicos nos M2, assim como nos demais aços rápidos, estão presentes na matriz e nos carbonetos. O balanceamento da quantidade de matriz e carbonetos deve ser tal que após o tratamento térmico, a microestrutura resultante apresente as propriedades mecânicas necessárias para uma determinada aplicação.

Os carbonetos podem ser divididos em primários e secundários. Consideram-se carbonetos primários aqueles originados da fase líquida e carbonetos secundários aqueles resultantes de reações no estado sólido (6) durante o recozimento (3) ou no aquecimento devido ao trabalho a quente (8).

O carbono é o elemento de liga responsável pelas principais transformações de fase que ocorrem nos aços rápidos, estando quase que totalmente na forma de carbonetos quando o aço está no estado recozido. Durante a austenitização, o mesmo entra em solução sólida na matriz promovendo o endurecimento da martensita após têmpera e precipita-se, no revenido, sob a forma de carbonetos secundários (3). O excesso ou deficiência de carbono pode alterar sensivelmente as propriedades mecânicas obtidas após tratamento térmico.

Os demais elementos de liga irão influenciar tanto no tratamento térmico quanto nas propriedades mecânicas obtidas após tratamento térmico.

O cromo que está presente na matriz dos aços rápidos aumenta a temperabilidade, a resistência à corrosão e oxidação, melhora a resistência às altas temperaturas, melhora a resistência ao desgaste e ao revenido na faixa de 450 a 500°C e eleva o pico de dureza secundária, pelo fato de retardar a precipitação e melhorar a distribuição dos carbonetos secundários (9,10). O manganês reduz a fragilidade devido à presença residual de enxofre. O silício é desoxidante e aumenta a resistência a oxidação.

O vanádio eleva a temperatura de crescimento do grão de austenita, promovendo o refino de grão (11) e aumenta a temperabilidade quando dissolvido.

O molibdênio eleva a temperatura de crescimento do grão de austenita, aumenta a temperabilidade e eleva a dureza a quente (12).

O tungstênio, por sua vez, causa elevado endurecimento secundário, elevando o pico de dureza e melhorando a resistência ao revenimento (12).

Um aço rápido AISI M2 recozido contém de 25 a 30% de carbonetos em volume(3). Estes carbonetos podem ser divididos em três tipos, os carbonetos $M_{23}C_6$, M_6C e MC. Cada um destes carbonetos tem uma estrutura cristalina e afinidade diferente pelos elementos de liga formadores de carboneto.

O carboneto M_6C corresponde ao carboneto complexo Fe_4W_2C ou Fe_4Mo_2C . Este carboneto tem uma composição química variável não só nos teores de Fe, W e Mo, como também pode dissolver Cr e V. A estrutura cristalina correspondente a este carboneto é a cúbica de face centrada (CFC). O carboneto $M_{23}C_6$ corresponde ao carboneto $Cr_{23}C_6$, que como o M_6C é capaz de dissolver teores de Fe, W, Mo e V. A estrutura cristalina do carboneto $M_{23}C_6$ é a cúbica de face centrada (CFC). O carboneto MC corresponde ao carboneto VC e V_4C_3 . Este carboneto tem uma limitação maior em dissolver outros elementos de liga e pode dissolver quantidades limitadas de W, Mo, Cr e Fe. A estrutura cristalina do MC é cúbica de corpo centrado (CCC) (11).

Pode-se relacionar a presença dos carbonetos acima com os teores de carbono e vanádio presentes nos aços rápidos. A formação do M_6C é predominante para todas as quantidades de carbono e vanádio, sendo inexistente apenas para teores de vanádio maiores que 10% e menos de 0,50% de carbono. A formação do MC ocorre para todos os aços rápidos com teor de carbono superior a 0,25% e vanádio superior a 1%. Por fim, a formação de $M_{23}C_6$ é favorecida por uma elevada razão entre as porcentagens em peso de carbono e vanádio. Considerando uma matriz do aço rápido AISI M2 recozida, o carboneto M_6C é predominante seguido do $M_{23}C_6$ e do MC (11).

Após têmpera, cerca da metade dos elementos de liga continuam em solução sólida na matriz de um aço rápido (6). Estes elementos de liga devem precipitar durante o recozimento e principalmente revenimento. Quando temperada, a matriz austenítica é convertida para martensita e austenita retida, sendo que a proporção entre elas depende da composição química da matriz (11).

Quando submetido à têmpera, a quantidade de carbonetos presentes fica em torno de 7 a 15%. Esta variação considerável de volume de carbonetos na matriz no estado recozido e no estado temperado pode ser vista na figura 1.

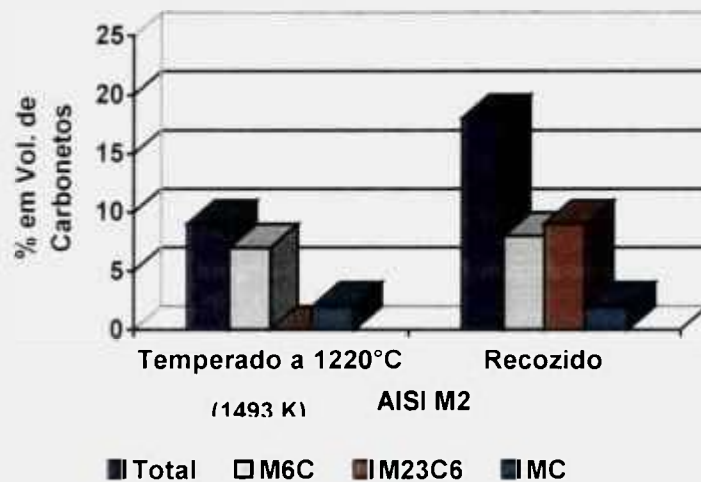


Figura 1: Quantidades relativas de carbonetos no estado recozido e no estado temperado para a temperatura de têmpera indicada (4).

Quando a têmpera é realizada em temperaturas superiores a 1095°C, as fases presentes são Austenita, M₆C e MC. Quando a têmpera é realizada abaixo de 1095°C, a fase M₂₃C₆ também se faz presente (11). A quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz e o volume de fases presentes na matriz de um aço rápido AISI temperado em várias temperaturas diferentes varia conforme a figura 2.

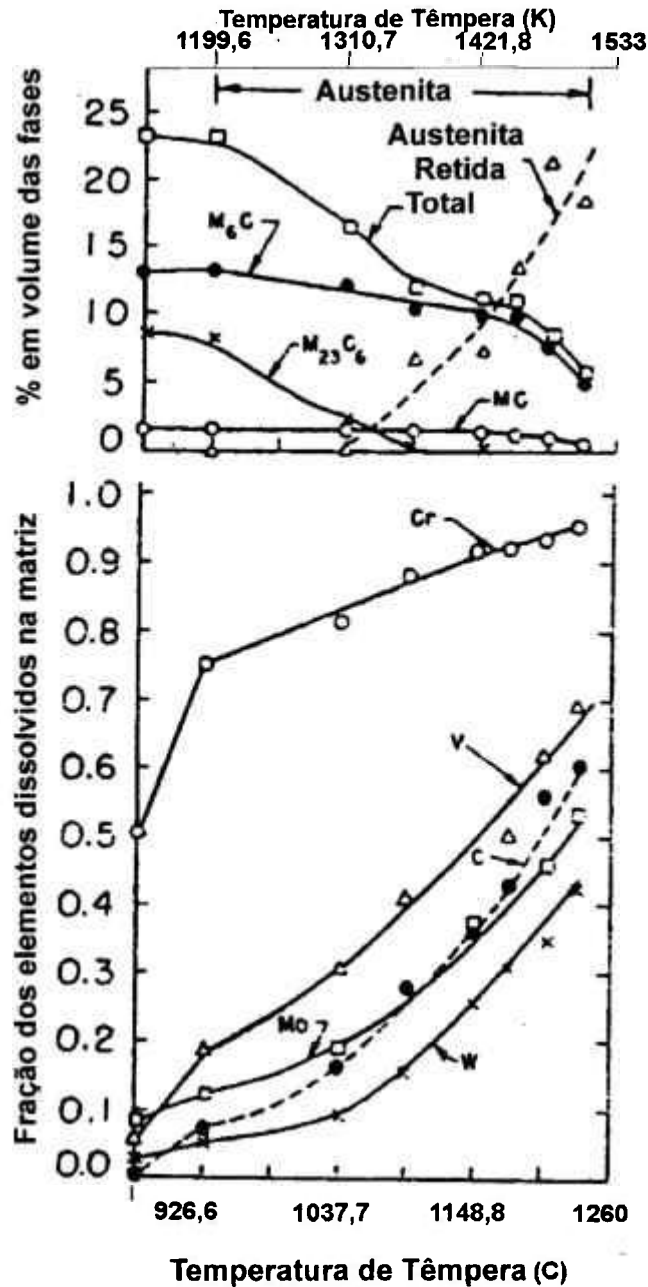


Figura 2: Variação da quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz e do volume de fases presentes de um aço rápido AISI M2 temperado em várias temperaturas (11).

Pode-se notar, a partir dos gráficos da figura 2, que a quantidade do carboneto MC formado é constante para as várias temperaturas de têmpera, o que significa que ele é praticamente insolúvel em qualquer uma das temperaturas de têmpera usualmente

aplicadas. A quantidade de austenita retida cresce de acordo com o aumento da temperatura de têmpera realizada.

O carboneto $M_{23}C_6$, por sua vez, só está presente para temperaturas de têmpera inferiores a aproximadamente 1095°C , o que indica que ele é praticamente dissolvido nas temperaturas comerciais de têmpera do AISI M2, fornecendo para a matriz quantidade de carbono suficiente para a formação de austenita e conseqüente formação de martensita (11).

O carboneto M_6C é o carboneto presente em maior quantidade para todas as temperaturas de têmpera realizada, porém para temperaturas superiores a 1095° , a tendência que antes era constante passa a ser decrescente. Este carboneto é rico em Mo e W e pode ser parcialmente dissolvido, contribuindo no endurecimento secundário após têmpera (11).

Os aços rápidos AISI M2 após têmpera e revenimento contém de 7 a 15% de carbonetos em volume, do tipo M_6C e MC (3, 6, 13). A dispersão fina destes carbonetos aumenta a resistência mecânica da liga e retém as partículas resistentes ao desgaste, apesar das altas temperaturas e tensões típicas das operações de usinagem (4). Na condição temperada e revenida é esperada uma elevada quantidade de austenita retida que pode chegar a 20%(3), dependendo do ciclo de revenimento aplicado. A quantidade de austenita retida é proporcional ao teor de carbono do aço rápido a ser temperado. O aço rápido AISI M2 contém aproximadamente 25% de austenita retida após têmpera. Estudos realizados com ligas de composição química semelhante ao AISI M2, porém com teores variáveis de carbono revelam que a quantidade de austenita retida é aumentada consideravelmente quando o teor de carbono é elevado para 1% e 1,3%, podendo chegar a 55% e 70% respectivamente (12).

O AISI M2, com teor de carbono entre 0,78-0,88%, deve ser submetido a um duplo revenimento de duas horas para eliminar totalmente a austenita retida, sendo o primeiro revenimento utilizado para eliminar a austenita retida e o segundo para reverter a martensita formada. O aço rápido AISI M 41 com 1,08% de carbono, por sua vez, deve ser submetido a um triplo revenimento de duas horas para eliminar a austenita retida. Os dois primeiros revenimentos visam eliminar a austenita retida e o terceiro reverter os últimos 10% de martensita formada (12).

A quantidade de carbonetos secundários no AISI M2 corresponde a mesma quantidade de carbonetos primários e os carbonetos secundários podem ser divididos em carbonetos precipitados nos contornos de grão austeníticos durante o revenimento e carbonetos precipitados durante o recozimento (6).

Após têmpera e revenimento, o aço rápido AISI M2 possui uma microestrutura que garante um bom desempenho em diferentes operações de corte, ou seja, uma boa combinação entre resistência ao desgaste e estabilidade térmica (capacidade de reter a resistência em temperaturas elevadas) e tenacidade (3). Estas propriedades de serviço são obtidas devido à presença de carbonetos coalescidos e duros finamente dispersos na matriz de martensita revenida, cuja resistência mecânica é fruto desta precipitação fina de carbonetos (14). Estes precipitados formados na matriz de martensita revenida são da ordem de dezenas de nanômetros e são do tipo MC e M_2C , enquanto que carbonetos primários com tamanhos variando de 1 a 10 micra são encontrados nas estruturas recozidas, temperadas e temperada-revenida (3).

A tenacidade dos aços rápidos é em grande parte afetada pelo tamanho e distribuição dos carbonetos e pela quantidade de austenita retida presente na microestrutura. Estudos de refino do tamanho destes carbonetos por substituição de

tungstênio por molibdênio, produção destes aços por metalurgia do pó e dupla austenitização visam garantir maior tenacidade aos aços rápidos (15).

A afinidade dos formadores de carboneto por um dos tipos de carboneto formado na matriz temperada revenida deve ser salientada. O vanádio na formação do carboneto MC e o molibdênio e cromo na formação do M_2C (4) são bons exemplos. O carboneto M_6C , por sua vez é preferencialmente formado e estabilizado pelo tungstênio e molibdênio (13).

Paralelamente a quantidade, o tipo de carboneto encontrado influi diretamente na resistência ao desgaste do aço rápido. O carboneto MC apresenta dureza quase duas vezes maior que o M_6C , assim sendo, uma maior quantidade de MC implica em aumento de resistência ao desgaste (16). A figura 3 ilustra a dureza dos carbonetos presentes nos aços rápidos.

Dureza Vickers de alguns carbonetos presentes em aços rápidos.

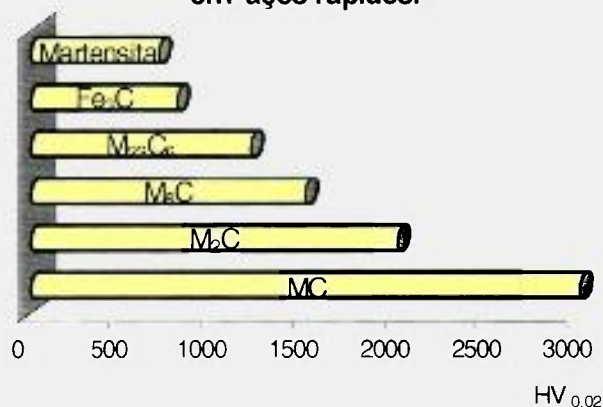


Figura 3: Dureza dos carbonetos nos aços rápidos (17).

O tratamento térmico dos aços rápidos é mais complexo que o tratamento térmico de outros aços, principalmente devido à elevada faixa de temperatura utilizada e a necessidade de revenimento múltiplo (18). Em virtude desta complexidade e a relevância no trabalho, trata-se em um capítulo à parte.

2.2 Tratamento Térmico dos Aços Rápidos

Para obtenção de elevada dureza, alta dureza a quente e boa resistência ao revenido é usual realizar o tratamento de têmpera em temperaturas próximas ou até superiores à temperatura "solidus". A temperatura utilizada para este tratamento depende da composição química do aço rápido, do meio onde a têmpera é realizada (banho de sais, ao ar e óleo) e da aplicação a que será destinado o aço. Algumas faixas de temperatura de austenitização são recomendadas por especificações americanas, alemãs e britânicas. Os tempos na temperatura de austenitização são normalmente curtos, na faixa de 2 a 5 minutos (3).

A faixa de temperatura de austenitização recomendada pela especificação alemã é de 1190-1230°C e pela especificação britânica é de 1210-1230°C(3). A Aços Villares S. A. recomenda que o AISI M2 seja austenitizado na faixa de 1200-1240°C, porém sugere que uma faixa de temperatura de 1100-1180°C pode ser utilizada em detrimento da resistência ao desgaste e em prol da tenacidade. É importante ressaltar que temperaturas de austenitização mais baixas causam perda de dureza, da resistência ao desgaste, porém aumento da tenacidade após revenimento.

O tratamento de revenimento, por sua vez, é o responsável pelo endurecimento secundário, sendo este revenimento realizado logo após a têmpera, tão logo a temperatura da peça tenha atingido cerca de 65°C. A temperatura do revenimento depende da dureza exigida, mas normalmente as peças são revenidas entre 550-580°C e submetidas sempre ao duplo ou triplo revenimento. O tempo para cada revenimento não deve ser inferior a duas horas (19).

Quando se estuda o aço rápido é bastante usual traçar sua curva de revenimento. Estas curvas indicam a variação da dureza em função das temperaturas de revenimento e pode-se através delas estudar como varia a dureza do aço rápido após revenimento em função da temperatura de austenitização e do tempo de revenimento. Para temperaturas de austenitização mais baixas e para qualquer uma das temperaturas de revenimento, é esperada uma dureza após revenimento mais baixa. Quando o tempo em cada um dos revenimentos é menor, o pico de dureza é obtido com temperaturas de revenimento mais altas, ou seja, a curva é deslocada para a direita. Quando o tempo de revenimento é mais longo, a curva é deslocada para a esquerda, ou seja o pico de dureza é atingido em temperaturas de revenimento mais baixas. A figura 4 ilustra uma curva de revenimento típica para o aço rápido AISI M2.

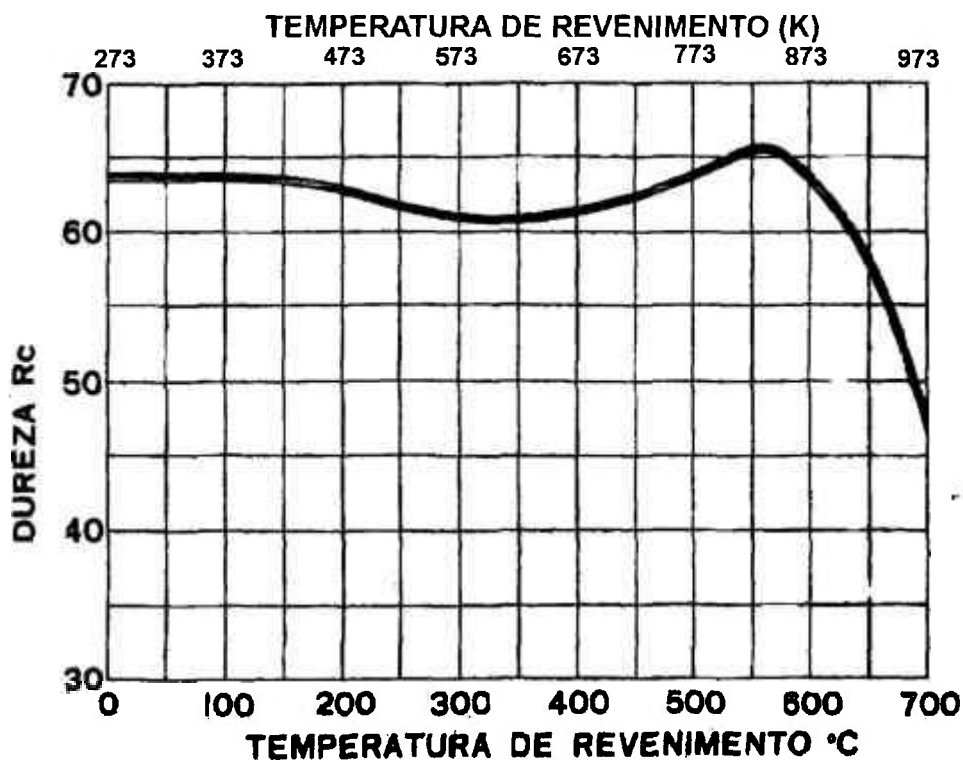


Figura 4: Curva de revenimento típica do aço rápido AISI M2(2).

A explicação para o formato típico das curvas de revenimento está relacionada com o fato dos aços rápidos, assim como outras ligas metálicas, sofrerem endurecimento secundário ou por precipitação. Este endurecimento secundário é fundamental para que os aços rápidos obtenham as propriedades mecânicas necessárias para sua aplicação. É importante salientar também, que dentre os mecanismos de endurecimento existentes, o endurecimento por precipitação pode ser considerado como o mais eficaz (20).

O endurecimento por precipitação só pode ser obtido em ligas cuja solubilidade diminua com o resfriamento, ou seja, ocorra diminuição da solubilidade da fase rica em soluto. A particularidade do endurecimento por precipitação em aços ligados é que os efeitos podem ser potencializados em virtude da elevada solubilidade de elementos de liga na austenita e a conseqüente formação de uma solução sólida supersaturada após a transformação martensítica (21).

As características do endurecimento por precipitação podem ser listadas abaixo:

- A dureza atinge um pico com o tempo.
- Este pico é atingido mais rápido em temperaturas mais altas.
- A dureza máxima diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Durante o revenimento dos aços rápidos há a nucleação de precipitados numa matriz martensítica, ou seja, ocorre a precipitação de uma nova fase na estrutura e duas fases diferentes passam a existir: a matriz e o carboneto. Existem três tipos de interfaces entre fases diferentes, as coerentes, semicoerentes e incoerentes. A coerência está relacionada com a continuidade cristalográfica através das fases.

As curvas de endurecimento ilustram a perda de coerência da interface. Nota-se que no início (para tempos menores) a interface é coerente, no pico de dureza a interface é semicoerente e após tempos mais longos a interface vai perdendo a coerência.

A precipitação é uma transformação de fase que resulta em uma mistura de fases, com composições e parâmetros de rede diferentes. As propriedades químicas, físicas e mecânicas da liga de duas fases formadas devem variar consideravelmente com a natureza, tamanho, forma e distribuição da fase precipitada na microestrutura (22).

O fenômeno da precipitação (distribuição das fases e morfologia dos precipitados) é regido pelos processos de nucleação, crescimento, coalescimento e pela competição destes (23). No caso do revenimento de aços rápidos, o ponto de partida é uma matriz temperada de aço carbono. A sequência de reações e da precipitação que ocorre no revenido leva a uma atenção especial para o endurecimento secundário (24).

As reações decorrentes do revenido da estrutura martensítica de aços carbono são: segregação de carbono, precipitação de carbonetos, decomposição da austenita retida e recuperação e recristalização da matriz ferrítica (23).

A precipitação de carbonetos pode ser ainda subdividida em: precipitação do carboneto épsilon, precipitação do carboneto Hägg, precipitação de cementita e finalmente a precipitação de carbonetos ligados (23). Cada precipitação acima ocorre em uma temperatura característica, produzindo precipitados com estruturas cristalinas diferenciadas. A precipitação de carbonetos ligados ocorre normalmente durante o endurecimento secundário.

Na seqüência de precipitação, a correlação que podemos fazer com a precipitação de aços ligados é que nesse caso o primeiro precipitado formado por volta de 150-250°C é o épsilon ($Fe_{2-3}C$) de estrutura cristalina hexagonal compacta seguido da cementita (Fe_3C) de estrutura cristalina ortorrômbica. Estes carbonetos formados deverão conter os elementos de liga formadores de carboneto (Mo, W, V e Cr), porém a precipitação prossegue como se eles não estivessem presentes. Acima de 450°C, com o aumento da

mobilidade destes átomos substitucionais, carbonetos ligados são formados substituindo a cementita que é dissolvida na matriz (21).

Como já mencionado anteriormente, no endurecimento por precipitação, a interface entre o precipitado formado e a matriz vai passando de coerente para não coerente. Por esta razão, a mobilidade da interface vai aumentando, o que favorece o crescimento e coalescimento dos precipitados.

A resistência mecânica de ligas endurecíveis por precipitação é inversamente proporcional à distância entre os precipitados, de acordo com a equação:

$$\sigma_y = 1/d, \text{ sendo :}$$

σ_y a tensão de ruptura e d à distância entre os precipitados.

A formação e a manutenção de uma precipitação fina é fundamental para a obtenção das propriedades mecânicas necessárias.

A nucleação dos precipitados ocorre preferencialmente em contornos de grão, partículas anteriormente formadas e principalmente discordâncias já que estas são regiões com menor energia de superfície.

A martensita escorregada contém densidades de discordâncias da ordem de 0,3 a $0,9 \times 10^{12}$ cm/cm³. Durante a segregação de carbono na matriz martensítica ocorre uma re-distribuição do carbono para regiões de menor energia, que é o caso de discordâncias individuais e células de discordâncias (24).

Para aços com teor de carbono acima de 0,4%, o precipitado épsilon, poderá se formar mesmo a 150°C, pois nem todo carbono contido na matriz está associado com as discordâncias. Após a precipitação do carboneto épsilon, o seguinte a ser formado é o carboneto Hägg, que é uma fase meta-estável intermediária entre o épsilon e a cementita. A cementita, por sua vez, nuclea freqüentemente em contornos da martensita e contornos

de grão de ferrita em temperaturas mais elevadas. Com o aumento da temperatura, a cementita tende a forma esférica para diminuir a energia de superfície. Finalmente, os carbonetos ligados nucleiam na faixa de temperatura entre 500 e 600°C. Estes carbonetos repõem os precipitados de cementita coalescidos, constituindo uma precipitação fina e dispersa. Estes precipitados são quase que inteiramente nucleados em discordâncias (24).

O crescimento dos precipitados requer difusão do soluto para dentro ou para fora da interface matriz/precipitado. Durante o envelhecimento, os precipitados menores vão sendo consumidos pelos maiores, pois a concentração de soluto em equilíbrio com o precipitado é maior nos precipitados com diâmetro menor. O soluto flui dos precipitados menores para os maiores, a fração volumétrica permanece constante, mas a densidade de precipitados diminui. Depois que a concentração de soluto da matriz chega a uma composição próxima ao equilíbrio as transformações na microestrutura não param, pois os aços rápidos contêm uma grande quantidade de precipitados finos, e conseqüentemente grande quantidade de interfaces por unidade de volume. A área destas interfaces constitui uma energia livre de superfície que tende a diminuir com o tempo e para isto deve ocorrer difusão de soluto dos precipitados menores para os maiores. Os precipitados menores dissolvem-se e o tamanho médio dos precipitados aumenta diminuindo a energia de superfície global (25).

O crescimento e o coalescimento dos precipitados é termodinamicamente favorável, pois diminui a energia livre do sistema. Quanto menor a energia da interface formada, mais difícil de coalescer e o precipitado cresce pouco em relação aos outros.

A difusão no endurecimento secundário dos aços rápidos limita-se as pequenas distâncias percorridas pelos elementos de liga Mo, W e V. A velocidade de difusão destes átomos substitucionais é três ordens de grandeza menor que a velocidade de difusão do

átomo intersticial de carbono e a reação inicia-se apenas em temperaturas acima de 450°C(21).

Durante o envelhecimento, o crescimento e coalescimento dos precipitados são favorecidos pelo aumento da mobilidade das interfaces que passam de coerentes para incoerentes. A difusão influi diretamente na mobilidade da interface, pois é através dela que os átomos entram ou saem da interface matriz/precipitado ou precipitado intermediário/precipitado de equilíbrio.

2.3. Nitretação

Dentre os tratamentos superficiais que tem sido utilizados para elevar a performance em serviços de produtos manufaturados e de ferramentas, a nitretação é um dos processos que merece destaque. Ela confere aos aços uma alteração das propriedades superficiais, com um aumento da dureza, da resistência ao desgaste, da resistência a ataques corrosivos e da resistência à fadiga.

Apesar de bastante antigo, o processo de nitretação vem recebendo atenção crescente nos dias atuais, em função das vantagens que apresenta quando comparado a outros processos de modificação da superfície. Uma das razões está relacionada com o fato da nitretação produzir camadas contínuas com a matriz, gerando uma aderência muito superior, o que é fundamental em aplicações de alta sollicitação mecânica e tribológica (18, 26, 27).

A nitretação pode ser definida como um tratamento superficial termoquímico que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas, geralmente no campo de estabilidade da ferrita em temperaturas normalmente na faixa de 500 a 590°C (9, 28). A difusão de nitrogênio combinando-se com o ferro e elementos de liga presentes, forma microconstituintes que modificam as propriedades físicas e mecânicas das superfícies das peças (29).

O desenvolvimento inicial da nitretação ocorreu no final do século XIX, quando o pesquisador Fremy constatou o efeito endurecedor do nitrogênio no ferro e aços. Com pesquisas realizadas, a partir de 1923 pelo Dr. Fry, foi possível reduzir a fragilização da camada exterior com a redução das temperaturas de tratamento e, assim, tornar o processo aplicável em escala industrial (30).

A seguir apresentam-se algumas propriedades obtidas após o processo de nitretação (30, 31, 32): alta dureza superficial, elevada resistência ao desgaste, alta resistência ao revenido, elevada dureza a quente, redução do coeficiente de atrito seco, aumento na resistência a corrosão (nos aços carbono), alta resistência à fadiga de alto ciclo, alta estabilidade dimensional e possibilidade de ser aplicada na fase final de fabricação das peças.

No estudo da nitretação, o entendimento dos diagramas de equilíbrio Fe-N e Fe-N-C é de importância vital para que se entendam as mudanças que ocorrem na superfície das peças a serem nitretadas. O diagrama de equilíbrio Fe-N da figura 5 (31, 33, 34) apresenta diferentes fases.

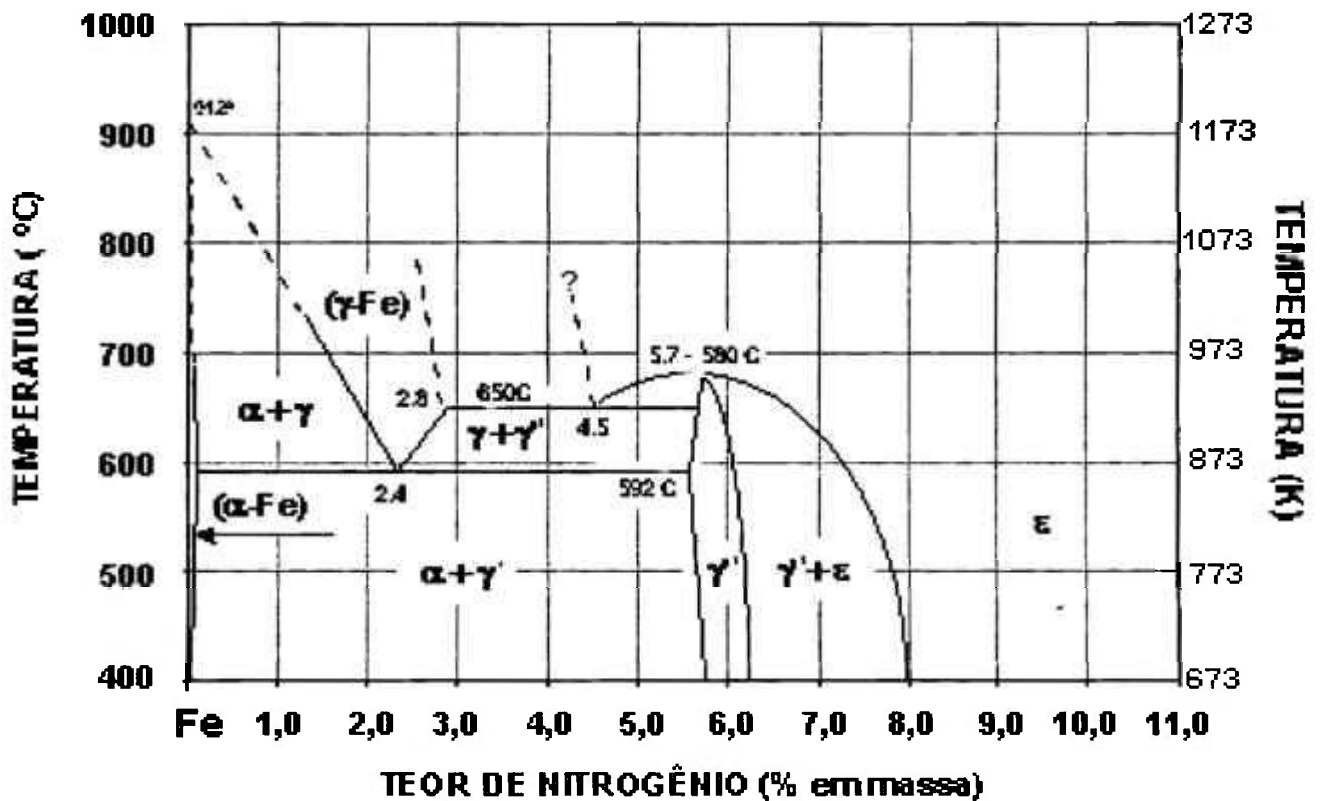


Figura 5: Diagrama de equilíbrio Fe-N (34).

São elas:

Fase α : Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro com um limite máximo de solubilidade próxima de 0,1%.

Fase γ : Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro γ e tem estrutura cúbica de face centrada da austenita. É estável acima de 590°C e pode conter até um máximo de cerca de 3 % de nitrogênio.

Fase γ' : Constituída de Fe_4N (composto não estequiométrico, composição teórica de 5,9% de N) de reticulado cúbico de face centrada, sendo estável até 690°C. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1% ocorre a presença simultânea do nitreto ε (Fe_{2-3}N), que dissolve de 11 a 11,5% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500°C.

Fase ε : (Fe_{2-3}N) Tem estrutura hexagonal compacta e pode conter quantidade de nitrogênio largamente variável.

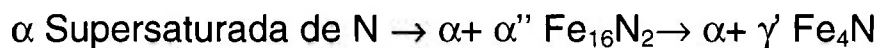
As principais características dos nitretos de ferro formados durante a nitretação estão expostas na tabela 2.

Tabela 2: Características dos nitretos de ferro formados durante a nitretação(35).

Fase	Estequiometria	Nitrogênio (% peso)	Reticulado	Dimensão (Angstroms)
α''	Fe_{16}N_2	3,0	Tetragonal	a =5,72 c/a=1,10
γ'	Fe_4N	5,77-5,88	Cúbico	a=3,795
ε	Fe_{2-3}N	7,5-11	Hexagonal	a=2,764 c/a=1,599
ζ	Fe_2N	11-14	Ortorrômbica	a=5,530 b=4,480 c=4,425

A formação dos nitretos γ' durante o revenimento da martensita nitrogenada é precedida da formação de um nitreto intermediário denominado α'' , de estequiometria

Fe_{16}N_2 e estrutura tetragonal de faces centradas (36). Estes nitretos se formam nos planos $\{001\}$ na matriz e apresentam um volume de estrutura cristalina por átomo de metal de 12.9 \AA^3 , o que reforça a suspeita de se trata de um nitreto intermediário para a formação de nitretos γ' , já que estes apresentam um volume de 13 \AA^3 e a matriz ferrítica, um volume de 12 \AA^3 . A sequência de formação de nitretos tipo γ' seria:



Esta sequência de transformação explica porque durante a nitretação, quando o limite de solubilidade do nitreto γ é atingido, o nitrogênio continua a se difundir na matriz ferrítica formando primeiramente nitretos com menos nitrogênio em sua estequiometria ($\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$) e que precedem a formação de nitretos γ' com mais nitrogênio e que são estáveis na temperatura de nitretação (36).

A nitretação acima de 590°C forma camadas duras, mas tão frágeis que sua utilização tem restrita aplicação industrial. Isso se deve a formação do microconstituente eutetóide denominado "braunita" com 2,35% de nitrogênio. A nitretação abaixo de 590°C forma microconstituintes muito finos, dispersos e difíceis de se observar ao microscópio óptico (37).

Pela análise do diagrama de equilíbrio Fe-N, nota-se que nas temperaturas usuais de nitretação, a máxima solubilidade em estado sólido na ferrita é da ordem de 0,42%. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados nitretos. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1% ocorre a presença simultânea do nitreto ε (Fe_{2-3}N), que dissolve de 11 a 11,5% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500°C . Em função da presença do carbono nos aços, os nitretos formados sempre contém certa quantidade de carbono, sendo, portanto carbonitretos (31).

O nitreto ϵ a 550°C contém, pelo menos, 7,35% de nitrogênio. Este baixo e estreito conteúdo a baixas temperaturas produz estruturas ϵ e $\epsilon + \gamma'$. Estes dois nitretos estão situados na camada superficial de acordo com o gradiente de concentração do nitrogênio. A camada superficial também pode, dependendo da composição química do material, conter cementita e outros tipos de carbonetos, tanto quanto nitretos (29).

Outro elemento importante na nitretação, o carbono, pode influenciar as propriedades da camada superficial. Analisando o diagrama trifásico Fe-C-N, nota-se que o carbono é solúvel em vários graus em ambas as fases (29).

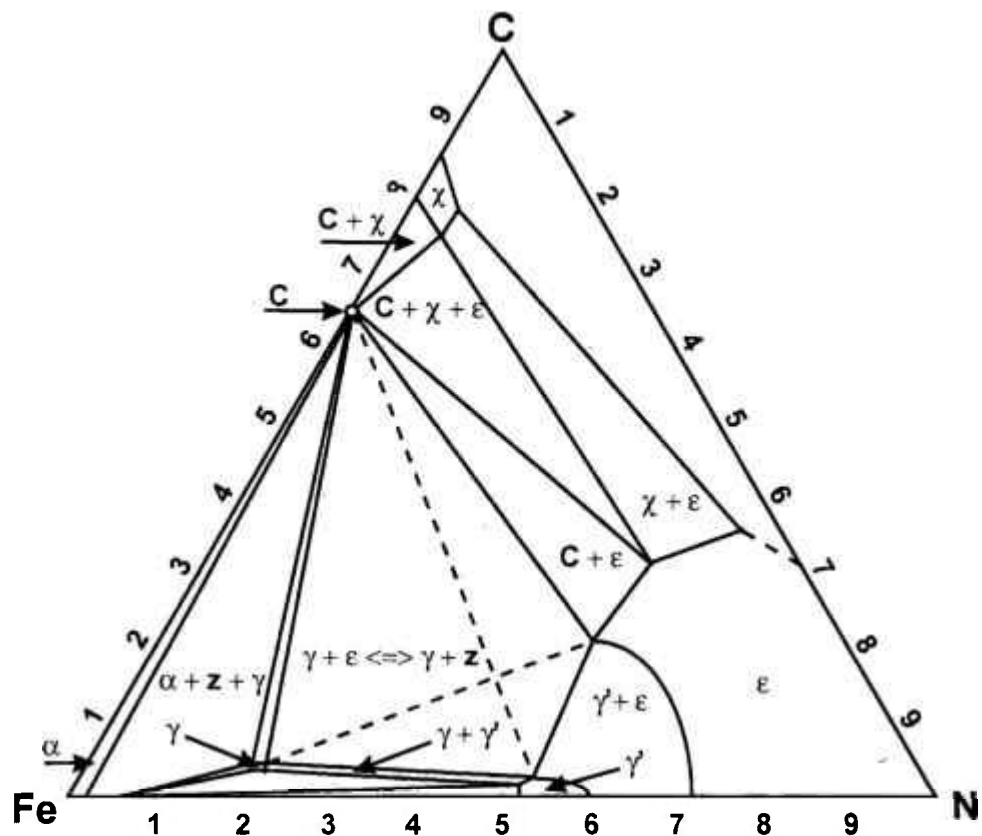


Figura 6: Seção isotérmica do Diagrama ternário Fe-N-C a 565°C (30, 38).

No diagrama ternário da figura 6 pode ser notada a maior tendência da presença de fase ϵ em relação à fase γ' para maiores teores de carbono (39).

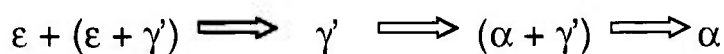
Acima de 550°C, a solubilidade do carbono na fase γ' é 0,2% e na fase ϵ acima de 3,8%, considerando concentração total de carbono e nitrogênio na fase ϵ e não excedendo 11,3% em peso. Isso indica que ambas as fases, para menor ou maior extensão, podem conter vários níveis de carbono e nitrogênio, os quais, por sua vez, afetam fortemente suas propriedades.(36).

Os três principais processos de nitretação são a nitretação à gás(18, 31), em banho de sais(16, 31) e por plasma(16, 19, 40).

Para o estudo do aço rápido AISI M-2 será considerada apenas a nitretação em banho de sais, também denominada nitretação líquida, visto que é, junto com o processo à gás, o mais utilizado em escala industrial. A nitretação líquida em banho de sais fundidos é preferível em relação ao processo gasoso para os aços rápidos, pois o primeiro processo é capaz de produzir uma camada mais dúctil (30).

Nos processos comerciais de nitretação, resulta a formação de duas regiões distintas a partir da superfície. São elas, a camada branca (externa e fina) e a camada de difusão (interna e espessa) (41). Alterando-se os parâmetros de processo pode-se controlar a profundidade da camada, podendo-se até eliminar a camada branca (38, 42).

Após a nitretação, a microestrutura do aço é formada por duas camadas, que são caracterizadas pela presença das seguintes fases (43, 44):



Camada superficial
(camada branca)

Camada de difusão
(zona de difusão)

A figura 7 apresenta um exemplo de microestrutura obtida por microscopia óptica de uma camada nitretada.

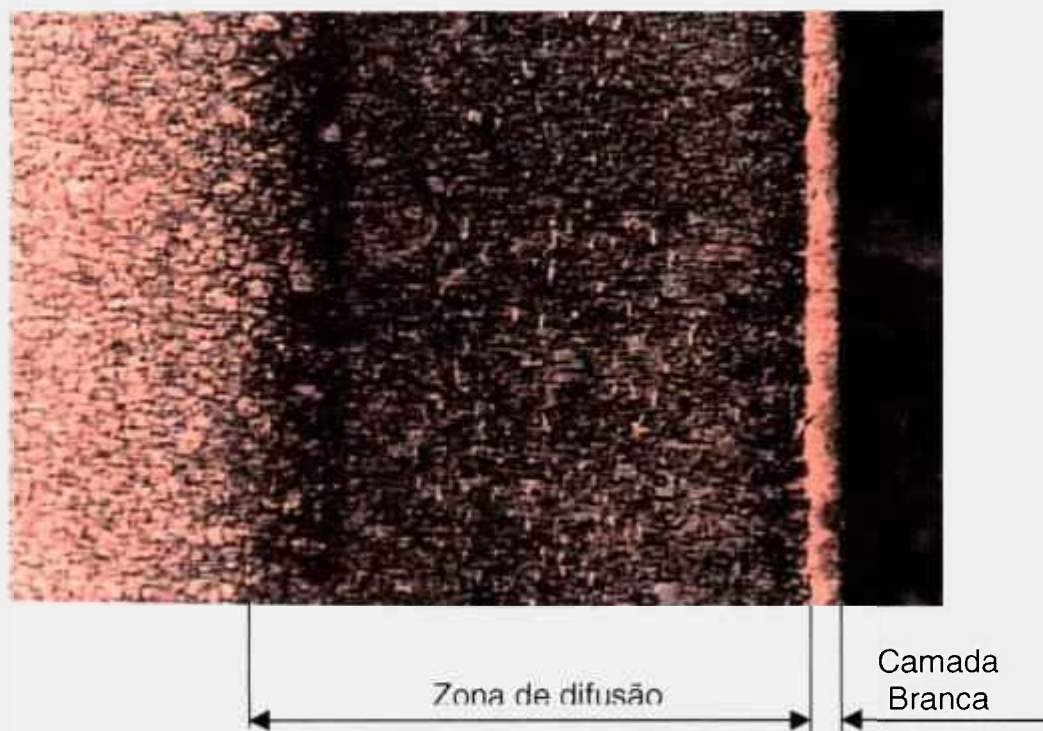


Figura 7: Microestrutura obtida por microscopia óptica apresentando a camada nitretada característica após nitretação.

Em nitretação líquida, a camada superficial é denominada camada branca ou zona de ligação. A camada branca não é atacada pelo reagente químico nital e por isso recebe este nome. A camada branca é constituída por uma precipitação densa e fina de nitretos formados na superfície da peça durante a nitretação. A camada branca é caracterizada também pela sua fragilidade, podendo ocorrer destacamento da mesma durante o serviço de componentes nitretados.

A nitretação por plasma denomina a camada branca de zona de composto devido à particularidade do processo em permitir obter exclusivamente um ou outro composto microconstituente em γ' ou ϵ . No caso da nitretação em banho de sais a camada branca

pode ser formada por nitretos do tipo Fe_4N (γ'), nitretos do tipo Fe_{2-3}N (ϵ) ou uma mistura destas duas fases.

À medida que a nitretação tem continuidade, o nitrogênio vai se difundindo para o interior do substrato, formando a camada de difusão. Nesta camada pode ocorrer a precipitação de nitretos inter ou intragranulares, sempre que o limite de solubilidade do nitrogênio for excedido.

A zona de difusão é formada por uma região onde ocorre simultaneamente a saturação da ferrita com o nitrogênio, a precipitação de nitretos, geração de tensões residuais, precipitação em contornos de grão e re-distribuição de carbono (28, 45).

O término da zona de difusão é de difícil definição no microscópio óptico sendo sua profundidade caracterizada por microdureza (29). Metalograficamente a camada de difusão é observada como uma região mais escura.

A difusão do nitrogênio na matriz ferrítica, durante a nitretação, ocorre junto com a precipitação de nitretos, sendo esta uma difusão assistida por precipitação. O nitrogênio difundido no aço inicialmente ocupa os sítios intersticiais do reticulado da ferrita até que seja atingido o teor de saturação. Após isto, o nitrogênio em excesso começa a formar nitretos de ferro e outros tipos de nitretos com os elementos de liga presentes no aço.

A geração de tensões resulta da saturação de nitrogênio na ferrita e da precipitação de nitretos. As tensões residuais de compressão e a difusão do nitrogênio causam uma re-distribuição de carbono, ocasionando a difusão destes para uma região livre de tensões. A re-distribuição de carbono causa uma descarbonetação da camada de difusão e forma uma camada rica em carbono no substrato (35).

O fluxo de difusão obedece a primeira Lei de Fick e é dado por:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

ou

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}$$

Onde: $N(x, t)$ é o nitrogênio em solução em profundidade x e tempo t .

D é o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita.

O fenômeno de difusão é o responsável pelo controle do transporte de nitrogênio para o interior do aço. Embora a difusão deste elemento seja assistida pela precipitação de nitretos de ferro, a espessura da camada nitretada (E) continua sendo proporcional à raiz quadrada de $D.t$, ou seja:

$$E \propto (D.t)^{1/2}$$

Na nitretação, o nitrogênio se difunde em temperaturas na faixa de 350-570 °C e ocorre uma competição entre os processos de difusão por volume e difusão por contorno de grão. Para baixas temperaturas, a difusão por contorno de grão ocorre em maior proporção do que a difusão por volume podendo obter valores da ordem de 10^9 vezes maior que no reticulado (46).

A nitretação é um processo que envolve o fenômeno de difusão e, portanto a termodinâmica das reações envolvidas é controlada através da temperatura e tempo de nitretação, sendo a profundidade da camada proporcional a estes parâmetros. A camada branca, por sua vez, é controlada pelo potencial de nitrogênio durante o processo, ou seja, pela oferta de nitrogênio na superfície da peça. Para um mesmo tempo e temperatura de tratamento, obtemos camadas maiores utilizando um potencial de

nitrogênio maior. A figura 8 mostra a influência do tempo e da concentração de nitrogênio, na formação da camada de compostos do aço AISI 4140, nitretado por plasma.

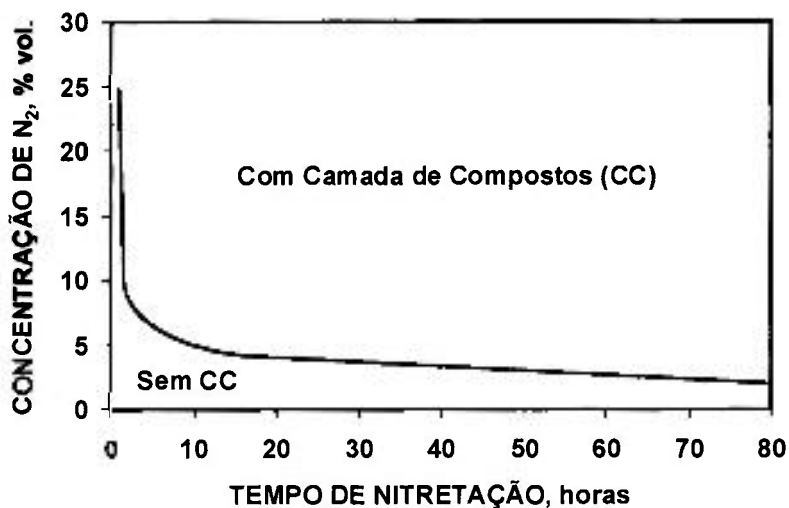


Figura 8: Potencial limite de nitrogênio para a formação da camada de compostos de um aço AISI 4140, nitretado por plasma a 480°C(47).

O tempo de nitretação é uma variável bastante significativa no crescimento da camada nitretada. Pode-se dizer que um aumento no tempo de nitretação favorece a formação da camada branca. A figura 8 relaciona também o tempo de nitretação com a concentração de nitrogênio. Nota-se que mesmo com baixos potenciais de nitrogênio pode-se obter a formação de camada branca para tempos mais longos.

A temperatura, assim como o tempo, tem influência na formação da camada nitretada. Para temperaturas de nitretação mais elevadas ocorre a formação de nitretos ϵ .

O crescimento da camada nitretada obedece a uma lei parabólica de acordo com um processo de difusão (48). Quando há a formação da camada branca, o coeficiente de difusão do nitrogênio varia durante a nitretação, o que pode gerar camadas nitretadas com espessuras não previstas. O coeficiente de difusão na camada branca, sendo esta

constituída por ϵ ou γ' é menor que o coeficiente de difusão do mesmo na ferrita. A camada branca, por este motivo atua como uma barreira permeável à passagem do nitrogênio, diminuindo o potencial deste para o crescimento da zona de difusão. Pode-se dizer que quanto maior a espessura da camada branca, menor é a velocidade de crescimento da zona de difusão (45). O coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita (α), e nos nitretos γ' e ϵ a 530°C são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita α e nos nitretos γ' e ϵ (32, 41, 51).

Coeficiente de difusão do nitrogênio a 530°C	
D_{α} (cm ² /s)	5,697x10⁻⁸
$D_{\gamma'}$ (cm ² /s)	0,011158x10⁻⁸
D_{ϵ} (cm ² /s)	0,01751x10⁻⁸

A camada branca começa a ser formada com um potencial inicial de nitrogênio diferente de zero, o qual é denominado potencial de nitrogênio crítico. A nitretação abaixo deste potencial resultaria em uma camada composta apenas da zona de difusão. O potencial crítico controla o tempo de incubação para o início da formação da camada branca, que se inicia assim que o potencial é atingido.

Durante a nitretação, os primeiros nitretos a serem formados são os nitretos γ' na superfície da peça devido a maior oferta de nitrogênio neste local desde que excedido o potencial de nitrogênio crítico (41, 49). Esta camada densa de nitretos γ' (Fe_4N) retarda a difusão de nitrogênio na matriz, pois como já foi mencionada, a difusão do nitrogênio na ferrita é maior do que a difusão do nitrogênio nos precipitados γ' . Para se obter zonas de difusão mais espessa é necessário que o potencial de nitrogênio seja inferior ao potencial

crítico de nitrogênio permitindo que este elemento possa se difundir mais rapidamente em direção ao núcleo da peça.

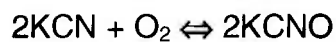
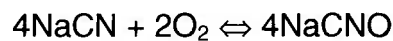
É sabido que a solubilidade do nitrogênio na ferrita em temperaturas entre 350 e 650°C é de 0,1%. Quando este teor é excedido ocorre a formação dos primeiros nitretos γ' . Acredita-se que os nitretos γ' se formem na matriz supersaturada e nos contornos de grão, preferencialmente nestes por haver um maior potencial de nitrogênio disponível do que na matriz ferrítica. Além disso, as temperaturas usuais de nitretação são baixas e nestas temperaturas o nitrogênio tem maior facilidade de se difundir pelos contornos de grão, que são regiões de menor energia. Como a difusão na matriz ferrítica compete com a difusão em contornos de grão, ao mesmo tempo em que há formação de nitretos nos contornos de grão, ocorre também a super saturaçãõ da ferrita com nitrogênio e conseqüente formação de nitretos no interior dos grãos (36).

2.4. Nitretação em Banho de Sais

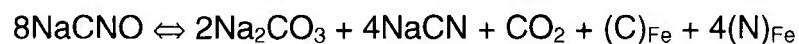
A nitretação em banhos de sais é bastante antiga, assim como o processo de nitretação a gás. As misturas de sais utilizadas contém entre 60-70% de NaCN e 30 a 40% de KCN. Há também uma pequena porcentagem de carbonatos (Na_2CO_3) e cianatos (NaCNO). O banho de sal fundido constituído de cianetos, cianatos e carbonatos de sódio e potássio é o meio de transporte de nitrogênio e carbono para a superfície dos materiais (29).

Os banhos de sais fundidos geram nitrogênio e carbono, sendo o processo controlado por duas reações, sendo uma de oxidação e outra catalítica.

A oxidação é a transformação do cianeto em cianato através da aeração (29). A reação de oxidação pode ser descrita como:



A reação catalítica se desenvolve na superfície do material a ser nitretado fornecendo carbono e nitrogênio atômicos (29). Esta pode ser representada como segue:



Durante as últimas décadas, o processo de nitretação em banhos de sais tornou-se mais popular já que pela injeção de ar é possível obter um controle melhor do conteúdo

do cianato. Deve-se considerar que os cianatos são parcialmente convertidos a cianetos, cuja presença pode causar danos ao ser humano e ao meio ambiente.

Quando a camada obtida é de pequena espessura, ela atende melhor o requisito de tenacidade. A superfície pode ser submetida a uma oxidação em banho de sal composto de nitratos e hidróxidos (AB1) até profundidade de 2 μm , enriquecendo a superfície de Fe_3O_4 . A superfície enriquecida de óxidos incrementa ainda mais a resistência à corrosão, conferindo uma coloração preta, uniforme, brilhante, que atende as exigências estéticas (29).

A temperatura normal de trabalho para nitretação em banho de sal fica entre 570 a 610°C e o tempo de imersão, 2 horas. Vale salientar que o tempo de tratamento não pode ser muito elevado, pois os sais têm forte ação corrosiva, podendo aumentar a rugosidade superficial e comprometer o tratamento. As temperaturas de tratamento, por sua vez, podem ter a sua faixa ampliada para temperaturas mais baixas (até 530°C). Temperaturas ainda menores podem ser obtidas, porém com o custo de forte redução da viscosidade, limitando-se a componentes tratados de forma isolada e de geometria simples.

No que se refere ao controle da camada branca e a de difusão, um dos cuidados que deve ser tomado para a manutenção do potencial nitretante é com o nível de cianetos e cianatos, devendo ficar por volta de 1,5 e 35%, respectivamente. Aos primeiros sinais de aumento da porcentagem do primeiro deve-se adicionar sais regeneradores (50).

Outro fato a considerar é a impossibilidade de se alterar o potencial nitretante, pois este é controlado por uma composição de sais com porcentagem relativamente fixa.

No caso do processo Tenifer, patenteado pela Degussa (50), os banhos de sais fundidos são contidos em cadinho revestido com titânio que reduz a contaminação do banho por compostos de ferro. O processo exige ainda, contínuo fluxo de ar que é realizado com auxílio de tubulações de alumínio que chegam até o fundo do cadinho.

Antes de serem introduzidas no banho, as peças são pré-aquecidas a uma temperatura de 400°C, para evitar perda de calor e diminuir a possibilidade de formação de trincas e respingos. O resfriamento pode ser realizado em água, óleo ou em banho de sais de nitritos e nitratos AB1 na faixa de 330 a 400°C, permanecendo no banho até atingir sua temperatura, o que leva em média 10 a 15 minutos. Com este último tratamento, as peças ficam totalmente pretas e brilhantes, sendo muitas vezes um tratamento de finalidade estética. A figura 9 mostra a seqüência do processo TENIFER.

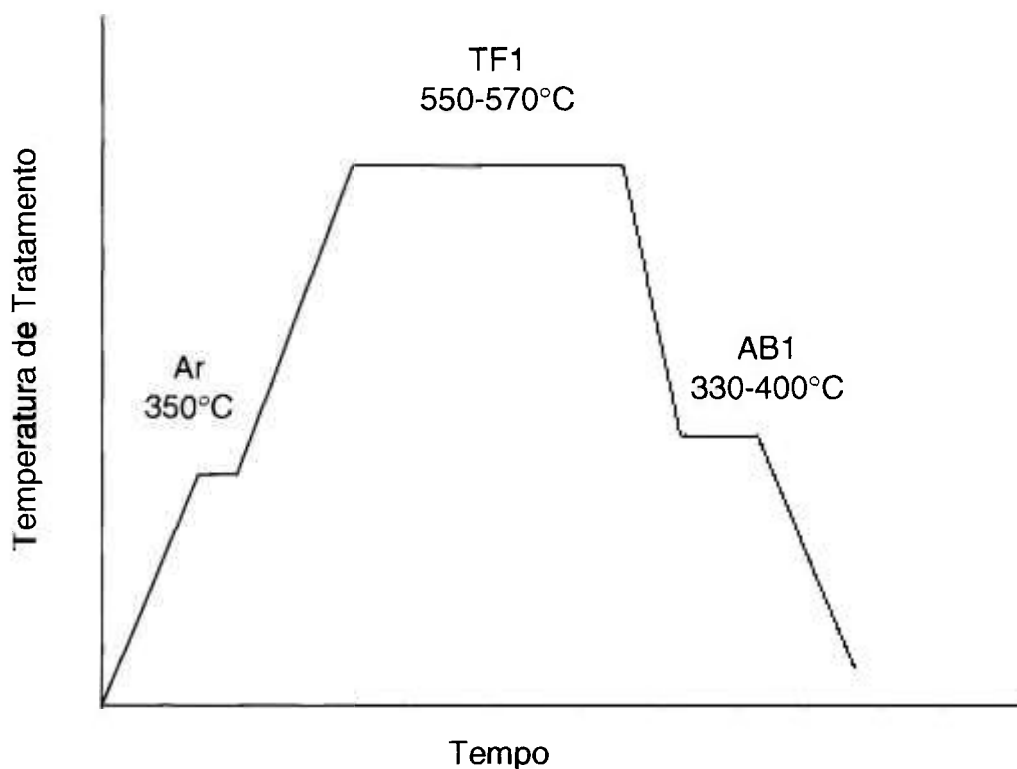


Figura 9: Seqüência do processo TENIFER (29).

Outro processo de nitretação em banho de sal de larga utilização é o processo Sursulf-Oxynit desenvolvido pela empresa Hydromecanique et Frottement, cujo centro de pesquisa é sediado na França (51). A diferença entre este processo e o Tenifer é a adição

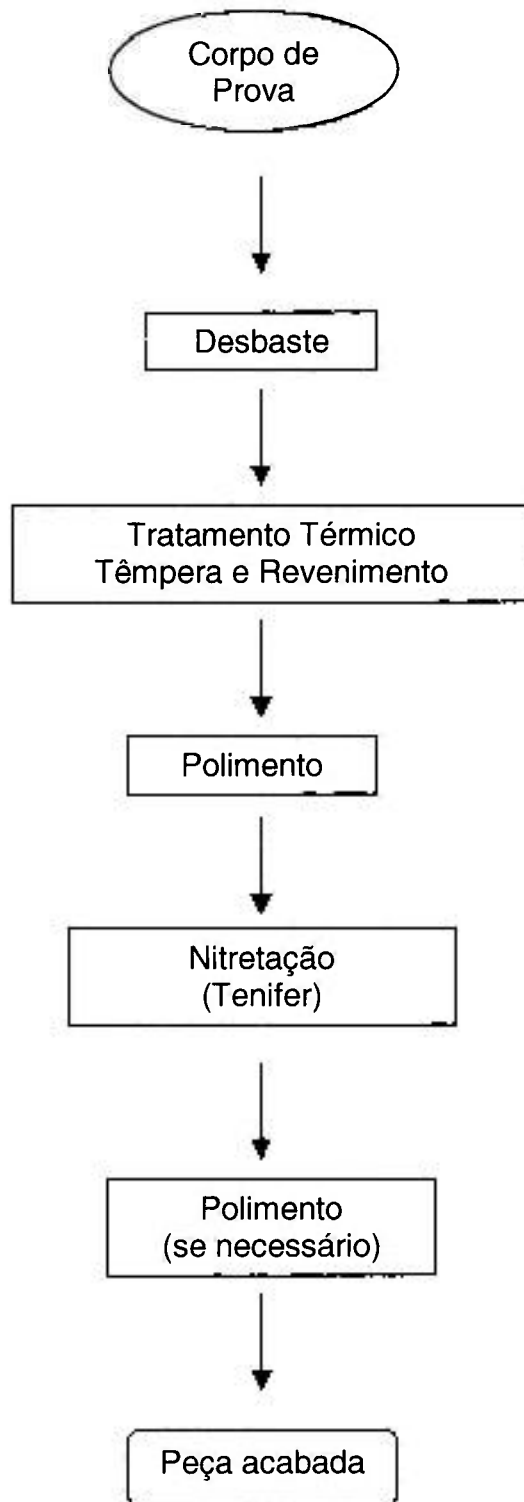
de K_2S . A presença deste sal, segundo a empresa francesa, propicia a formação de compostos ricos em enxofre na camada branca, gerando um efeito adicional de lubrificação sólida. Após a nitretação realiza-se um tratamento adicional de nome Oxynit que visa aumentar a resistência à corrosão.

A nitretação em banho de sais consegue obter a camada no menor tempo quando comparada com os outros processos de nitretação. Além disso, o tempo na temperatura de nitretação corresponde a quase todo o tempo de tratamento.

Pode-se enumerar alguns exemplos de aplicações da nitretação em banho de sais, como abaixo:

- Ferramentas de corte,
- Pistas de rolamentos
- Virabrequins de motores de combustão interna
- Eixos em geral
- Ferramentas de extrusão

Uma peça para nitretação / nitrocarbonetação tem uma seqüência operacional anterior de preparação, que deve ser respeitada para potencializar os resultados e prevenir distorções, deformações e alteração da dureza do núcleo. O fluxograma 1 traduz a melhor seqüência operacional de preparação da peça.



Fluxograma 1: Seqüência operacional de preparação de peça a ser nitretada em banho de sal (29).

2.5 Nitretação dos Aços Rápidos

O interesse pelos tratamentos superficiais termoquímicos de aços rápidos surgiu devido à falta de progresso tecnológico dos aços rápidos convencionais e pelo elevado custo dos aços super ligados. Os tratamentos termoquímicos mais conhecidos, como os processos de nitretação e cementação foram os primeiros a serem estudados, porém outros tratamentos termoquímicos também são estudados (52).

O modo mais comum de se realizar um tratamento termoquímico com sucesso ocorre para o caso dos aços rápidos, quando este é temperado e revenido e em seguida é submetido ao tratamento superficial modificando as propriedades da estrutura temperada e revenida.

Esta forma de tratamento termoquímico é preferível tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista econômico. Este é o caso da nitretação, que é realizada na fase final da produção da ferramenta, já submetida à têmpera e revenimento.

A nitretação vem sendo utilizada como um tratamento de superfície nos aços rápidos por quatro décadas. Ela é particularmente adequada para os aços rápidos, já que estes contêm elementos que são fortes formadores de nitretos como cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio. Além disso, as temperaturas usuais de nitretação estão na mesma faixa das temperaturas de revenimento, o que possibilita a aplicação da nitretação na etapa final de beneficiamento das peças (3).

A difusão do nitrogênio na superfície dos aços rápidos ocorre por volta dos 550°C. O nitrogênio combina com os elementos de liga dos aços rápidos e forma nitretos, que precipitam causando o endurecimento da camada. Quando o nitrogênio difunde na superfície de um aço rápido com uma estrutura martensítica revenida, nitretos são

precipitados na camada de difusão e aumentam a dureza da martensita. Os elementos de liga presentes nos aços rápidos e formadores de nitreto são: Ti, Cr, Mo, W, e V (52).

Durante a nitretação em aços rápidos e em aços contendo elementos de liga formadores de carbonetos e de nitretos, pode ocorrer uma interferência das reações contínuas de revenimento sobre as de nitretação; como, por exemplo, na nitretação de aços ligados ao cromo onde a reação $M_7C_3 \Rightarrow M_{23}C_6$ pode ocorrer por superenvelhecimento. Considerando que a formação do carboneto consome cromo da matriz, a disponibilidade deste elemento para a formação de CrN diminui. Ainda, estes carbonetos são núcleos heterogêneos para o CrN que crescem de forma grosseira e com menor potencial endurecedor (40).

A natureza da camada nitretada formada depende do potencial de nitrogênio do meio e da composição do substrato. Em baixos potenciais de nitrogênio, o aumento de dureza ocorre na camada superficial da martensita. Por outro lado, para elevado potencial de nitrogênio, os nitretos são formados na superfície da peça constituindo a camada branca. Dependendo do meio de nitretação, é formado o nitreto $Fe_4N(\gamma')$ ou $Fe_2N(\epsilon)$ ou uma mistura deles. Apesar do diagrama de equilíbrio indicar uma tendência para formação do nitreto $Fe_4N(\gamma')$, fatores relativos à presença de carbono e ao favorecimento da nucleação do nitreto $Fe_2N(\epsilon)$ fazem com que este nitreto também esteja presente. Sob certas condições, como na nitretação em banho de sais, este nitreto de ferro pode conter outros elementos de liga como $Fe_2(C, N, O \text{ e } S)$ (52). A zona de difusão apresenta precipitados de nitretos, carbonitretos e nitrogênio em solução sólida. Na presença de elementos de liga com grande afinidade pelo nitrogênio, nitretos e carbonitretos destes elementos fazem parte da camada branca e da zona de difusão.

A presença do carbono como elemento de liga nos aços nitretados aumenta a espessura da camada branca e provoca a diminuição da profundidade da camada de difusão. As figuras 10 e 11, apesar de serem referentes ao processo de nitretação por plasma, mostram que com o aumento da temperatura de nitretação, o efeito do carbono é mais significativo no crescimento da camada branca e da zona de difusão. O tempo de nitretação foi de 3 horas.

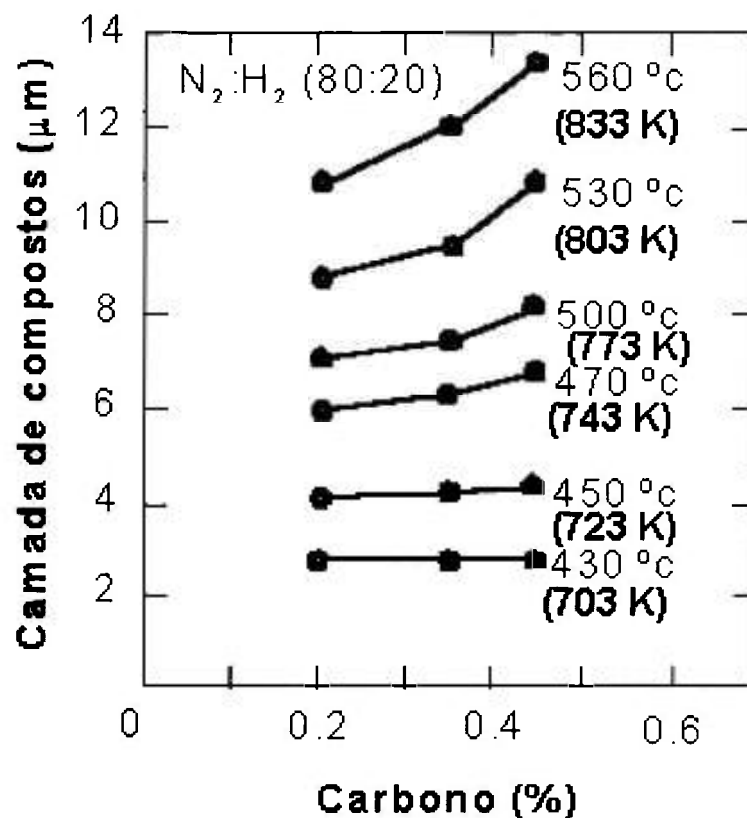


Figura 10: Relação entre espessura da camada de compostos e a porcentagem de carbono na liga após nitretação por plasma (53).

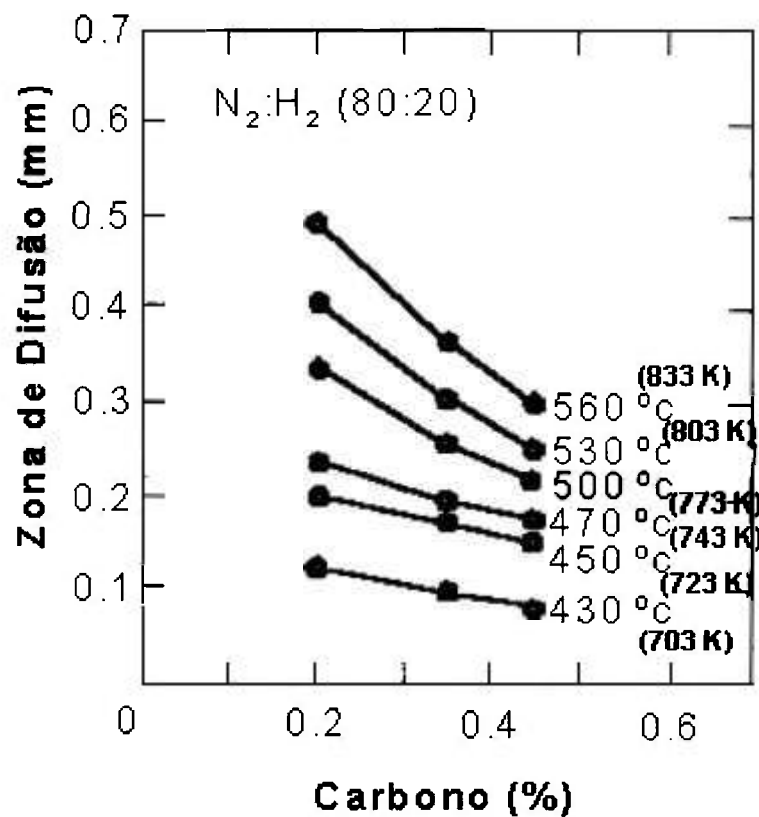


Figura 11: Relação entre a profundidade da zona de difusão e a porcentagem de carbono na liga após nitretação por plasma (53).

A presença de elementos de liga nos aços também afeta as características da camada nitretada. Os elementos de liga que influenciam na formação da camada nitretada são aqueles forte formadores de nitretos, como: Cr, Mo, V e W. Para os aços rápidos os elementos Cr, Mo, V e W são os mesmos elementos que são fortes formadores de carbonetos. As figuras 12 e 13 ilustram como a presença destes elementos de liga atua na dureza e profundidade da camada nitretada.

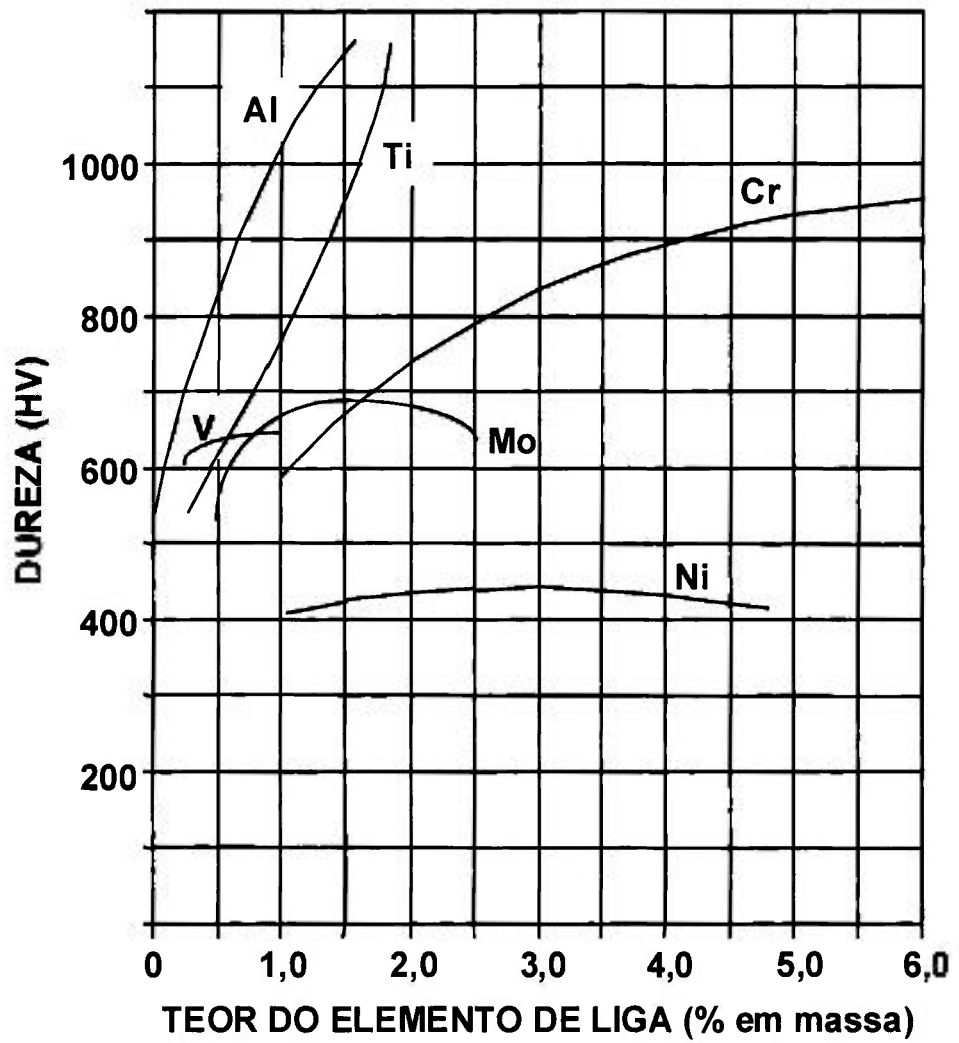


Figura 12: Efeito dos elementos de liga na dureza da camada após 8h de nitretação gasosa a 520°C, em um aço contendo 0,35%C; 0,30%Si; 0,70%Mn (54).

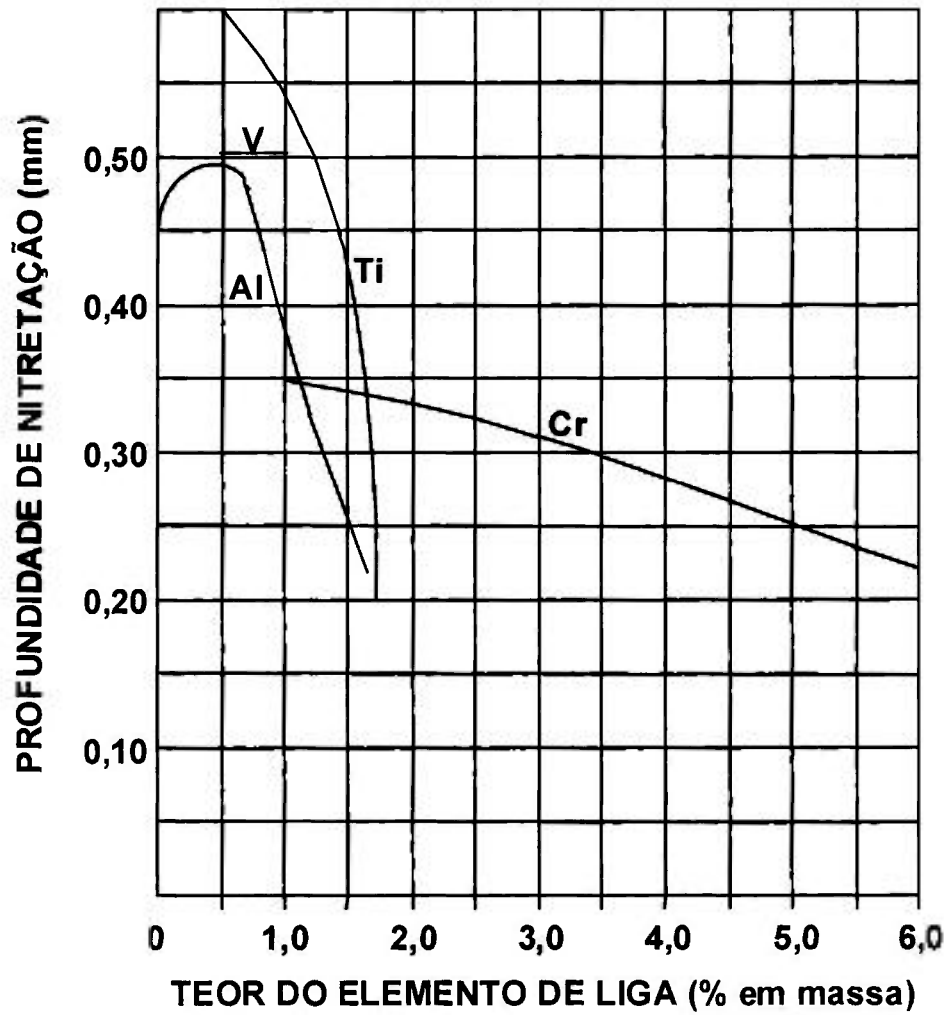


Figura 13: Efeito dos elementos de liga na profundidade de nitretação após 8h de nitretação gasosa a 520°C, em um aço contendo 0,35%C; 0,30%Si; 0,70%Mn (54).

Pode-se observar conforme as figuras 12 e 13 que a presença de elementos de liga aumenta a dureza da camada nitretada, mas diminuem a profundidade da mesma. Quanto maior for o efeito endurecedor do elemento de liga, maior será a influência deste na redução da profundidade de camada. Uma explicação para esta redução na espessura da camada está relacionada com a fixação do nitrogênio nos nitretos formados, impedindo a difusão deste ao longo da espessura (55).

A ocorrência da camada branca depende da composição química do aço nitretado e do potencial de nitrogênio. A camada branca apresenta dureza elevada e alta fragilidade, não sendo desejável em alguns casos (35, 56, 57). A existência da camada branca traz algumas vantagens como redução do coeficiente de atrito, da tendência a adesão e abrasão. A decisão sobre a existência ou não da camada branca leva em consideração a aplicação a que se destina a peça (3).

A resistência ao desgaste dos aços rápidos nitretados está relacionada com o tipo de nitreto formado. A resistência ao desgaste do nitreto ϵ , $\text{Fe}_2(\text{C}, \text{N}, \text{O} \text{ e } \text{S})$ é superior a resistência ao desgaste da camada de difusão e do nitreto γ' , Fe_4N . Para camadas mistas com nitretos " $\epsilon + \gamma'$ ", a resistência ao desgaste é intermediária, sendo superior a camada de difusão e inferior ao nitreto ϵ . Estudos com vários aços rápidos mostram que a resistência a abrasão destes aumentam consideravelmente quando estes são submetidos a seqüência de têmpera, revenimento, nitretação com formação do nitreto $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{S}, \text{O})$ (52).

A nitretação reduz a tenacidade dos aços rápidos e esta redução é tão maior quanto à profundidade da camada nitretada. Este efeito nocivo da profundidade de camada é o motivo pelo qual as profundidades de camada não podem ser superiores a 30 microns.

3. Métodos Experimentais

A partir de uma barra com 11,11mm de diâmetro de procedência Villares Metals, foram retiradas amostras para caracterização inicial. Para tal, foram realizadas análise da composição química por via úmida, medição de dureza Rockwell B e observação através de microscopia óptica.

A caracterização das amostras no estado inicial foi feita na seção longitudinal e transversal, como mostra a figura 14.

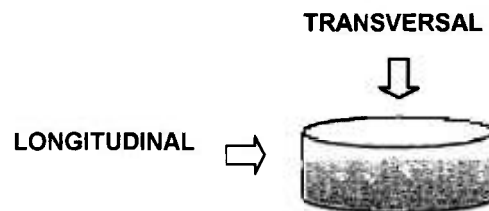
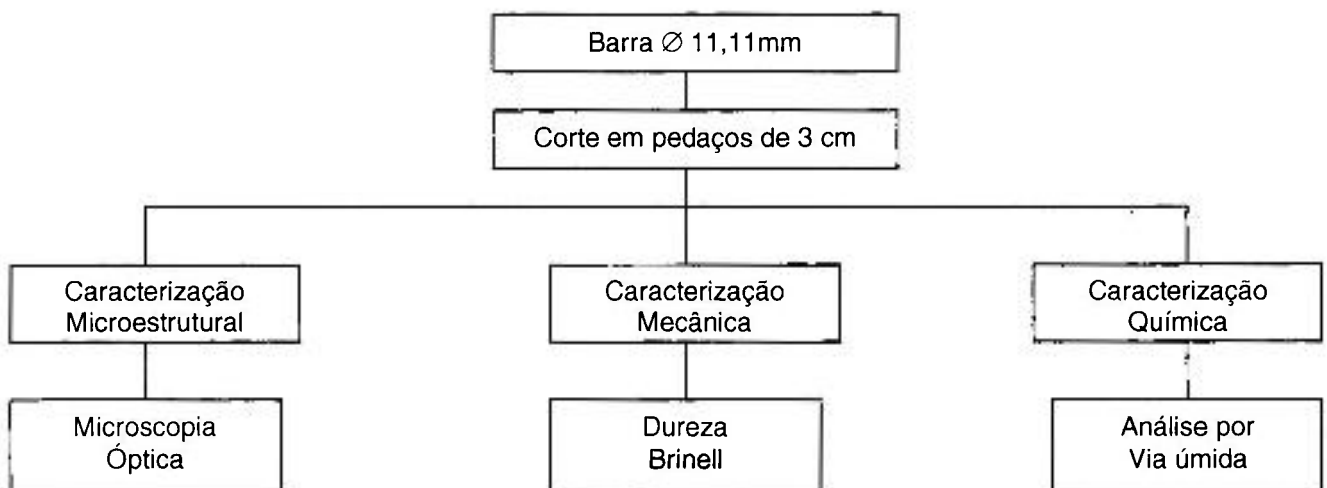


Figura 14: Seção transversal e longitudinal das peças observadas no microscópio óptico para caracterização inicial.

O fluxograma 2 ilustra como foi feita a caracterização inicial.



Fluxograma 2: Procedimentos experimentais para caracterização inicial do AISI M2.

Após a caracterização inicial foram realizados os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento seguidos da nitretação em banho de sais. Estes tratamentos térmicos foram realizados na empresa INDUSTRAT Tratamentos Térmicos Ltda.

A seqüência do tratamento térmico realizado foi:

Pré-aquecimento: 400°C por 2 horas e 840°C por 15 minutos.

Austenitização: 1080°C / 1170°C por no máximo 10 minutos.

Resfriamento: 500°C por 30 minutos.

Revenimento triplo: 540°C / 560°C / 580°C / 600°C / 620°C por 2 horas.

A curva de revenimento foi construída com os valores de dureza Vickers obtidos após têmpera a 1080 e 1170°C e após têmpera nestas duas temperaturas seguida de revenimento nas temperaturas de 540, 560, 580, 600 e 620°C.

Os fornos utilizados para o tratamento térmico descrito acima podem ser observados nas figuras 15, 16 e 17.



Figura 15: Forno utilizado para pré-aquecimento 840°C por 15 minutos.



Figura 16: Forno utilizado para têmpera 1080°C / 1170°C por no máximo 10 minutos.



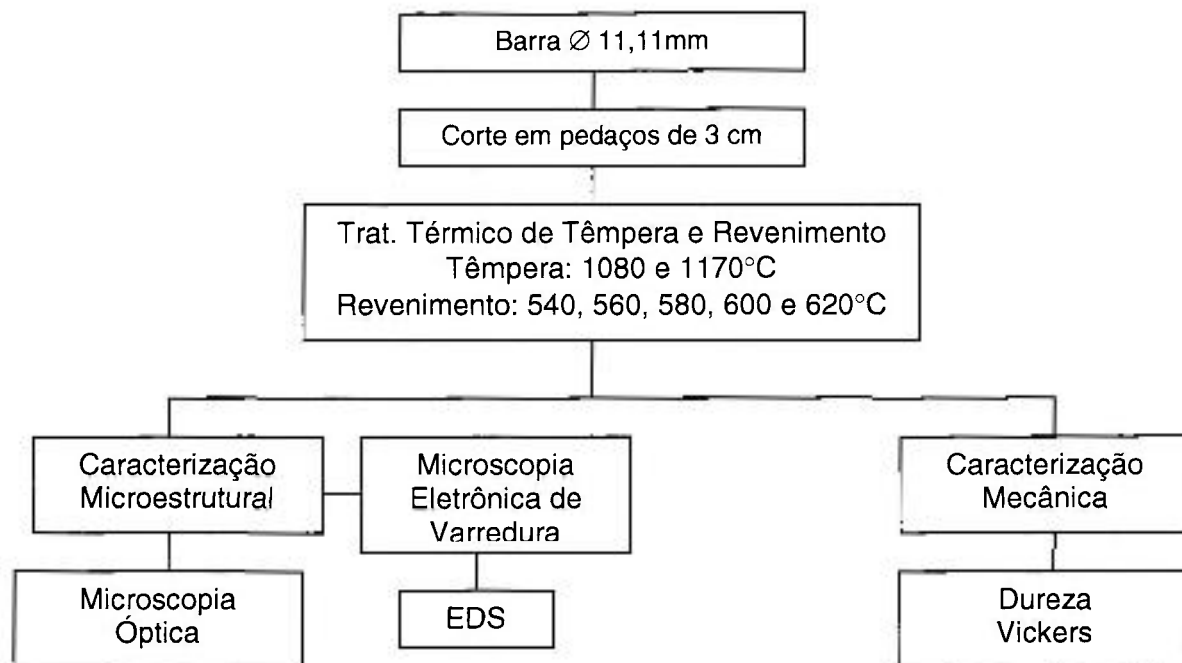
Figura 17: Forno utilizado para revenimento triplo a 540°C / 560°C / 580°C / 600°C / 620°C por 2 horas.

Após os tratamentos térmicos foram realizadas medições de dureza Rockwell C e Vickers, análise por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS.

As micrografias ópticas das estruturas foram obtidas no microscópio Olympus BX 60M, monitor Sony Trinitron PVM 1353MD e as fotos feitas em vídeo printer modelo Sony UP 1800MD do Laboratório de Metalurgia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. A análise por via úmida foi realizada no Laboratório Falcão Bauer. As micrografias eletrônicas e a análise por EDS foram realizadas em microscópio eletrônico JEOL JXA 6400 e EDS-NORAN do CTMSP.

As medidas de dureza Brinell e Rockwell C foram realizadas num durômetro WOLPERT tipo testor HT 1 A do Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As medidas de microdureza foram realizadas em microdurômetro SHIMAZU Tipo H com carga de 1 kg por 15 segundos, do NPT da Universidade de Mogi das Cruzes. As medidas de dureza apresentadas são a média de três medidas realizadas em cada corpo de prova.

O fluxograma 3 ilustra a sequência experimental para realização dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e para a caracterização microestrutural e mecânica subsequentes.



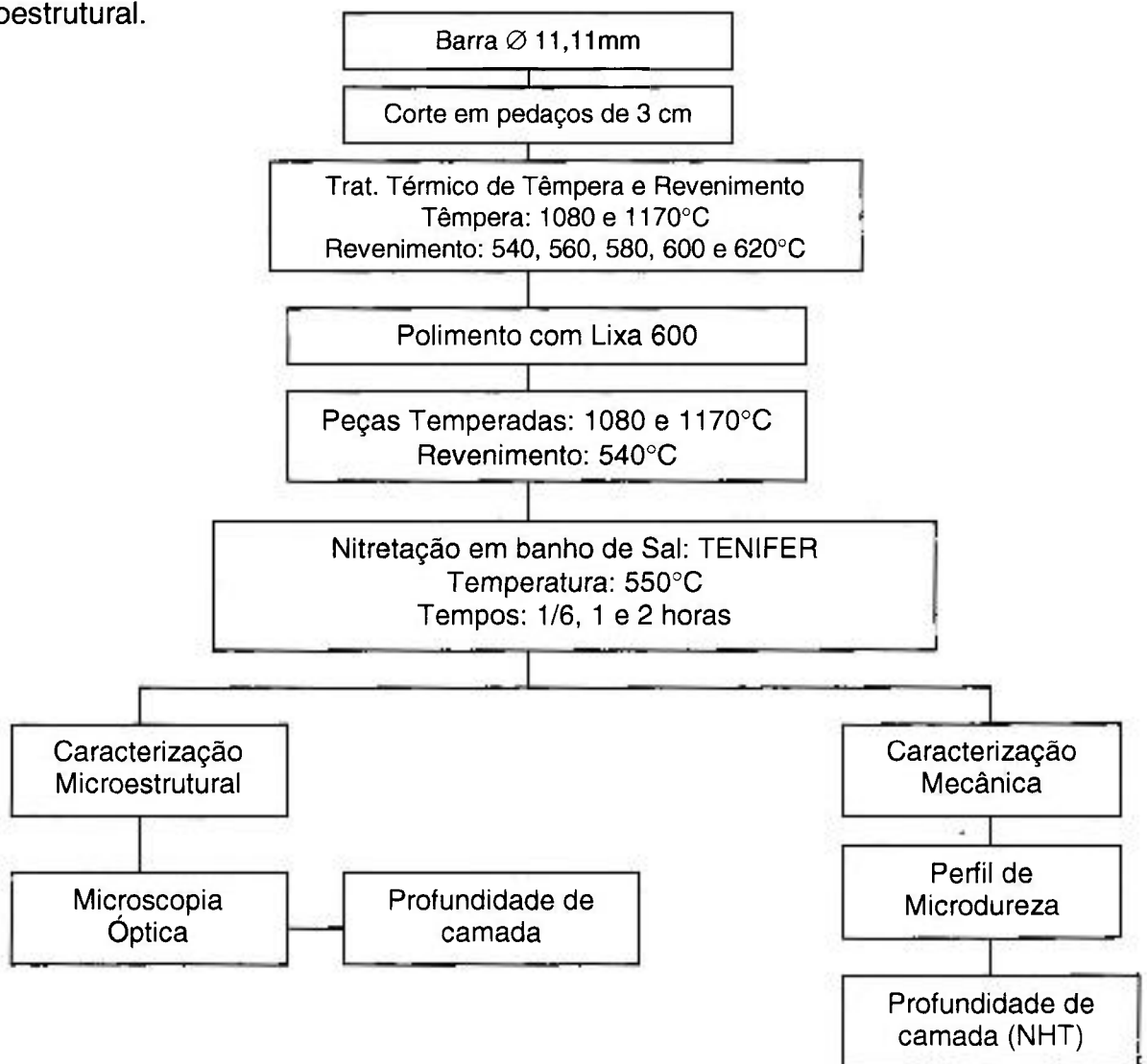
Fluxograma 3: Seqüência experimental para realização dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e subseqüentes caracterização microestrutural e mecânica.

O tratamento de nitretação foi realizado na empresa BRASIMET Comércio e Indústria S.A.. O processo de nitretação utilizado foi o de nitretação em banho de sal, processo *TENIFER*. As peças foram, após tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, identificadas e polidas com lixa 600. Todas as peças foram submetidas à mesma fornada. A temperatura da fornada foi de 550°C e o tempo de nitretação foi de 10 minutos, 1 hora e 2 horas.

Após a nitretação, a camada nitretada foi analisada por microscopia óptica e iniciou-se a medição da profundidade da camada. As micrografias ópticas das camadas nitretadas foram obtidas no microscópio Olympus BX 60M, monitor Sony Trinitron PVM 1353MD e as fotos feitas em vídeo printer modelo Sony UP 1800MD do Núcleo de

Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes. A medição da profundidade da camada foi feita com analisador de imagem *Leica*. As medidas de microdureza para o levantamento do perfil de microdureza foram realizadas em microdurômetro SHIMAZU Tipo H com carga de 50g do Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes.

O fluxograma 4 representa a sequência experimental da nitretação das peças temperadas e revenidas a 540°C e as correspondentes caracterizações mecânica e microestrutural.



Fluxograma 4: Sequência experimental de nitretação das peças temperadas e revenidas a 540°C e correspondentes caracterizações mecânicas e microestrutural.

Após a medição da dureza ao longo da profundidade da camada nitretada, determinou-se a profundidade desta através do método NHT definido pela norma DIN 50.190 (58).

O perfil de dureza obtido ao longo da profundidade da camada é um gráfico que apresenta os valores da profundidade em mm em função dos valores de dureza em $HV_{0,05}$. O valor de dureza obtido ao fim da camada acrescido de 50 HV será considerado o valor de dureza NHT e deve ser tal que represente a dureza do substrato. No gráfico que ilustra o perfil de dureza da amostra deve-se traçar uma reta paralela ao eixo das profundidades cruzando o eixo de dureza no valor da dureza NHT. Esta reta paralela cruza o perfil de dureza em um ponto que corresponde a um valor de profundidade que é o valor da profundidade da camada.

4. Resultados Obtidos e Discussão

A composição química do AISI M2 produzido pela Villares Metals, fornecido no estado recozido e utilizado no trabalho está exposta na tabela 4.

Tabela 4: Composição química do AISI M2 utilizado no trabalho. Certificado n° 8785/97.

C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
0,88	0,35	0,31	4,10	4,90	6,12	1,80

A amostra no estado recozido foi submetida à análise química para comprovação da composição química. O ensaio foi realizado no laboratório Falcão Bauer. Os valores obtidos estão na tabela 5.

Tabela 5: Análise química do AISI M2 no estado recozido.

C máx.	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
0,88	0,23	0,33	4,19	4,83	5,88	1,88

Observa-se que a composição química do aço que foi estudado corresponde ao exigido pela norma ASTM A600 (6). Comparando a composição química obtida por via úmida com a composição química do aço no certificado do fabricante nota-se que os valores estão muito próximos, principalmente o teor de carbono, o que é muito importante ao se estudar o comportamento do aço nos tratamentos térmicos que serão realizados a seguir.

Além da medição da composição química por via úmida foi realizada uma caracterização microestrutural do aço no estado recozido. As microestruturas no estado recozido foram realizadas da seção transversal e longitudinal da peça. As figuras 18 e 19 ilustram estas microestruturas.



Figura 18: Microestrutura obtida por microscopia óptica apresentando o AISI M2 no estado recozido. Seção transversal. Ataque: Nital 4%. Presença de carbonetos primários e secundários.

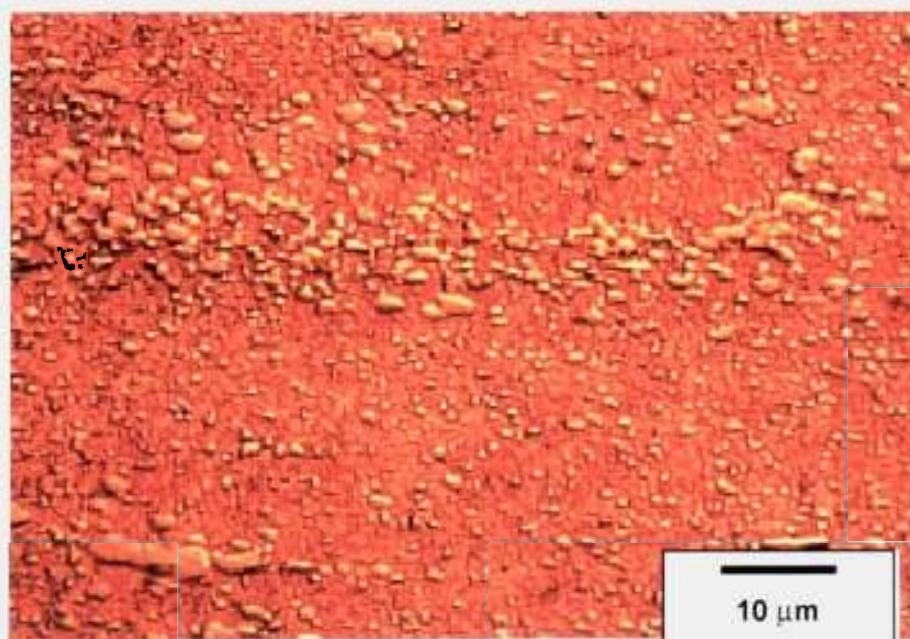


Figura 19: Microestrutura obtida por microscopia óptica apresentando o AISI M2 no estado recozido. Seção longitudinal. Ataque: Nital 4%. Presença de carbonetos primários e secundários em estrutura bandeada.

Nas figuras 18 e 19 pode-se observar a presença de carbonetos primários e secundários. Na figura 19 observa-se também, estes carbonetos em estrutura bandeada obedecendo ao sentido de laminação da barra.

Os valores de dureza e microdureza do AISI M2 no estado recozido estão na tabela 6.

Tabela 6: Valores de microdureza e dureza obtida das peças no estado recozido.

Estado	Micro dureza HV	Dureza HB
Recozido Transversal	255,3 ± 12,3	260 ± 10,5
Recozido Longitudinal	255,3 ± 11,4	263 ± 9,89

O aço caracterizado pelas microestruturas das figuras 18 e 19 foi submetido à têmpera em duas temperaturas. São elas: 1080 e 1170°C. A têmpera na temperatura de 1170°C é bastante usual para o aço AISI M2.

A microestrutura do AISI M2 temperado a 1170°C pode ser vista na figura 20.

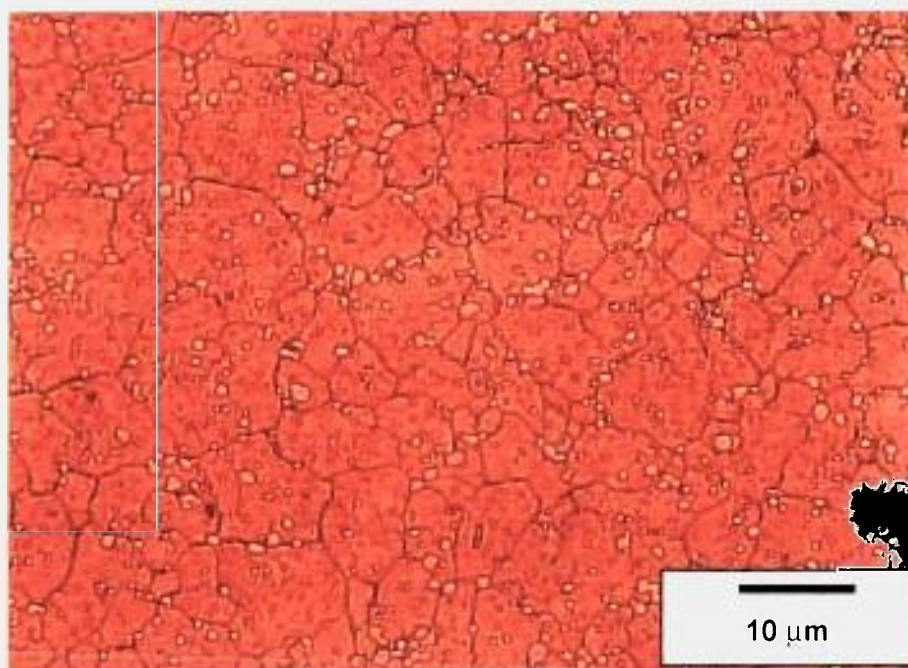


Figura 20: Microestrutura obtida por microscopia óptica do AISI M2 temperado a 1170°C.

Ataque: Nital 4%.

Pode-se notar uma grande variação da quantidade de carbonetos presentes no aço rápido AISI M2 no estado recozido e temperado a 1170°C. Existem aproximadamente 10% a mais de carbonetos no estado recozido em relação ao estado temperado. No estado recozido, os carbonetos presentes são $M_{23}C_6$, M_6C e MC . Após a têmpera nas temperaturas usuais, os carbonetos $M_{23}C_6$ são dissolvidos na matriz fornecendo quantidade de carbono suficiente para formação de martensita. Os carbonetos restantes são os M_6C e MC .

Os valores de dureza Vickers obtidos após os tratamentos térmicos de têmpera e têmpera / revenimento estão expostos na tabela 7.

Tabela 7: a) Valores de dureza Vickers após os tratamentos térmicos de têmpera e têmpera/revenimento indicadas.

Temperatura de Têmpera	Dureza no estado temperado (HV1)
1080°C	794,9 ± 12,0
1170°C	842 ± 5,10

b) Valores de dureza no estado temperado/revenido (HV1) :

Temperatura de Têmpera	Temperatura de revenimento (triplo por duas horas)				
	540°C	560°C	580°C	600°C	620°C
1080°C	757 ± 0,0	780,7 ± 20,0	693 ± 12,0	680,7 ± 8,7	571 ± 20,0
1170°C	852 ± 12,0	858 ± 0,0	799,3 ± 11,4	783,3 ± 26,4	747 ± 10,0

A figura 21 mostra a curva de revenimento obtida nas temperaturas de têmpera indicadas.

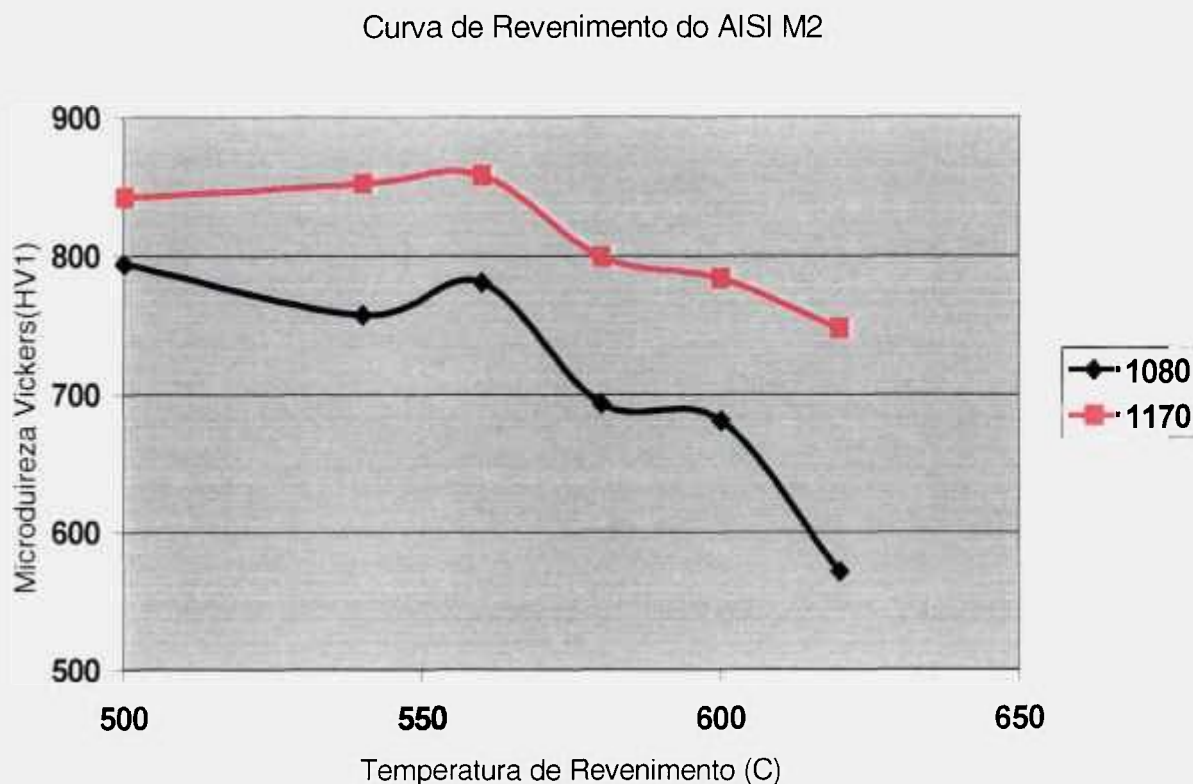


Figura 21: Curva de Revenimento do Aço Rápido AISI M2 nas temperaturas de Têmpera indicadas.

Verifica-se que a dureza após revenimento em qualquer temperatura para o aço temperado a 1080 C é inferior a dureza após a têmpera. Esta dureza inferior após revenimento deve estar relacionada com a baixa temperatura de têmpera que resulta na menor quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz após têmpera, que por sua vez, reduz o efeito do endurecimento secundário. Por volta de 540 C, a dureza aumenta até atingir o valor máximo entre 540 e 560 C. Este máximo de dureza corresponde ao pico de endurecimento secundário para os aço rápido AISI M2 (3, 19). As durezas entre

HV1 757 e 780 para o aço temperado a 1080°C e entre HV1 852 e 858 para o aço temperado a 1170°C correspondem a precipitação fina de carbonetos do tipo MC e M₂C (3, 14). Após o pico de dureza característico de aços endurecíveis por precipitação, o aço AISI M2 sofre o efeito do super envelhecimento e a dureza vai diminuindo gradativamente com o tempo devido ao coalescimento e crescimento dos precipitados. Observa-se que durante o super envelhecimento a queda de dureza é mais acentuada para a amostra temperada a 1080°C e mais branda para a amostra temperada a 1170°C, pois temperaturas de austenitização mais elevadas colocam em solução sólida maior quantidade de elementos de liga, principalmente o vanádio, que aumenta a resistência ao revenido e causa elevado endurecimento secundário.

Para dar sequência ao estudo com a realização do tratamento de nitretação em banho de sais foi escolhida a amostra revenida a 540°C, porque a dureza obtida após revenimento nesta temperatura é uma dureza típica de ferramentas de corte. As amostras submetidas à têmpera e revenimento a 540°C foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, como pode ser visto na figura 22.

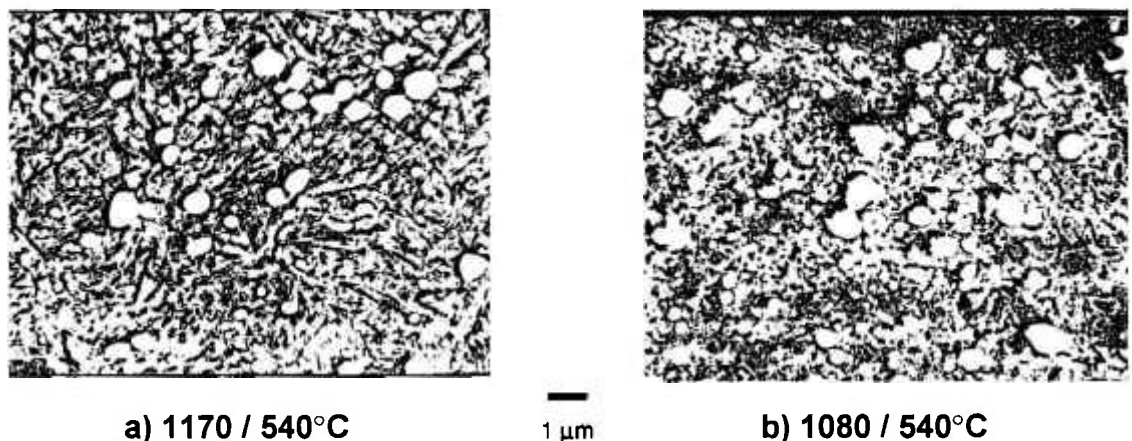


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura de aço rápido AISI M2 temperado e revenido a 540°C. Imagem composta de elétrons secundários e retroespalhados.

Observa-se que a figura 22b apresenta maior volume de carbonetos que a figura 22a. Estes carbonetos presentes em maior quantidade na peça temperada a 1080°C devem ser carbonetos de recozimento que não foram dissolvidos na austenitização, enquanto que a amostra temperada a 1170°C dissolve maior quantidade de carbonetos de recozimento.

Um caso interessante da nucleação e crescimento de carbonetos durante o revenimento de aços rápidos pode ser visto na figura 23, na qual dois carbonetos parecem estar sobrepostos.

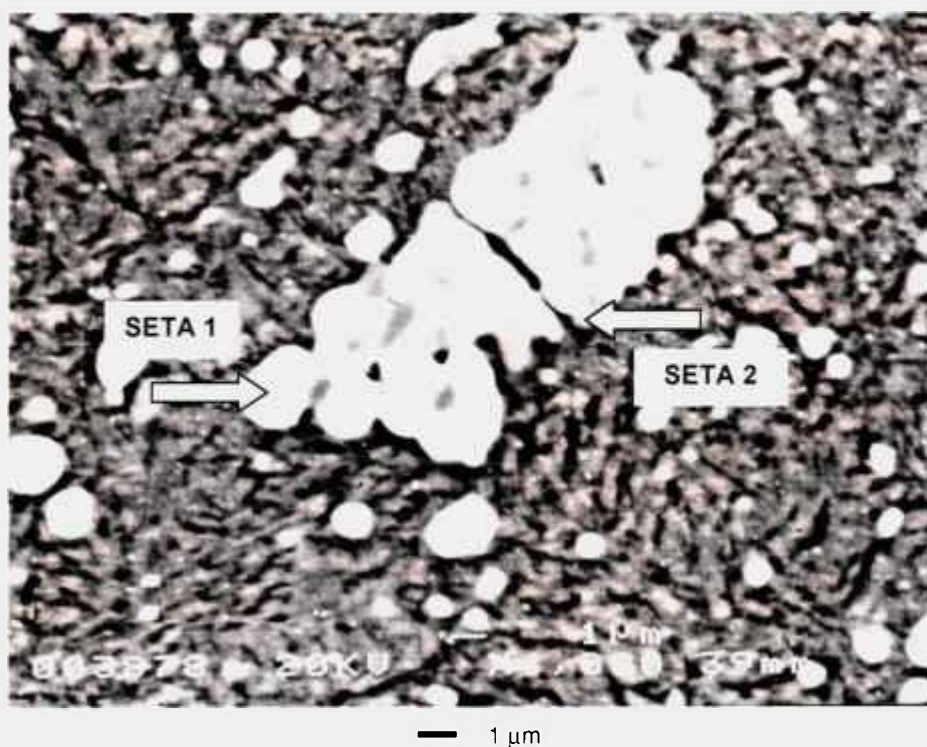


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura de carbonetos no aço rápido AISI M2 temperado a 1170°C e revenido a 540°C. Imagem composta de elétrons secundários e retroespalhados.

Foi realizada análise por EDS (dispersão de energia) na microestrutura apresentada na figura 23, para caracterização dos carbonetos encontrados. Os resultados podem ser vistos na tabela 8.

Tabela 8: Porcentagem em peso dos elementos Fe, W, V, Cr e Mo encontrados nos carbonetos do aço rápido AISI M2 temperado a 1170°C e revenido a 540°C.

	MATRIZ	CARBONETO BRANCO (SETA 1)	CARBONETO ESCURO (SETA 2)
Fe	87,87%	33,59%	41,45%
W	2,98%	32,01%	14,80%
V	0,97%	3,67%	23,45%
Cr	4,73%	3,98%	5,14%
Mo	3,03%	26,54%	15,32%

As porcentagens em peso dos elementos de liga obtidas a partir do EDS da figura 23 indicam fortemente que o carboneto escuro (Seta 2) é do tipo V_4C_3 e que o carboneto branco claro (Seta 1) é o M_6C . O carboneto MC é um carboneto mais estável que o M_6C , sendo necessárias temperaturas mais altas para que ele seja dissolvido. Além disso, este carboneto tem maior limitação em dissolver elementos de liga como W e Mo. O carboneto M_6C , por sua vez, é composto por quantidades variáveis de Fe, W e Mo e pode dissolver maiores quantidades de elementos de liga. Desta forma, o carboneto MC deve servir de núcleo para o M_6C , que consome maior quantidade de elementos de liga e cresce envolvendo o MC.

As micrografias obtidas após têmpera, revenimento e nitretação em banho de sal pelo processo TENIFER podem ser observadas nas figura 24, 25, 26, 27, 28 e 29.

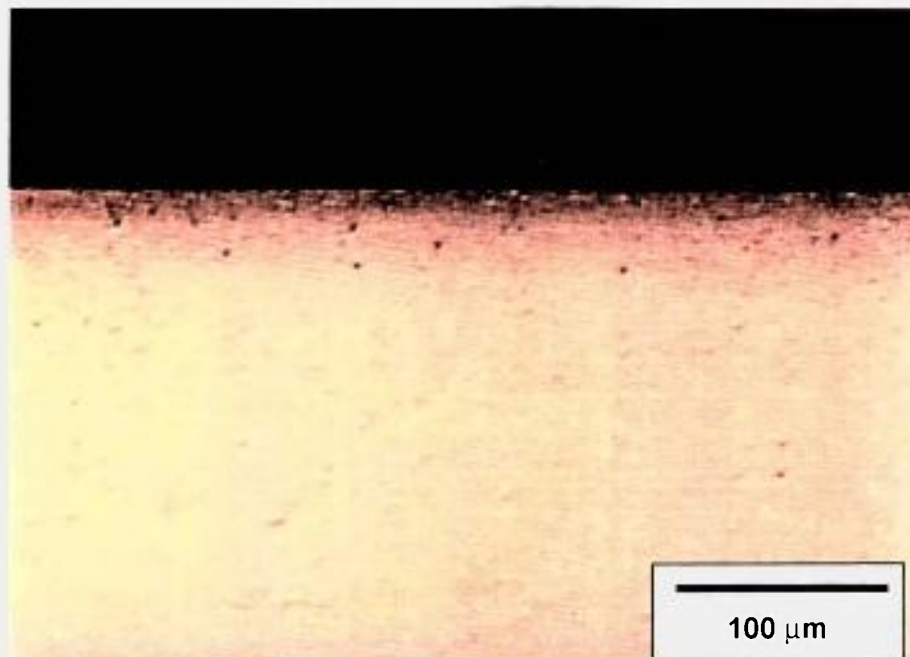


Figura 24: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada do aço rápido AISI M2, temperado a 1080°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 10 minutos a 550°C. Ataque: Nital 4%.

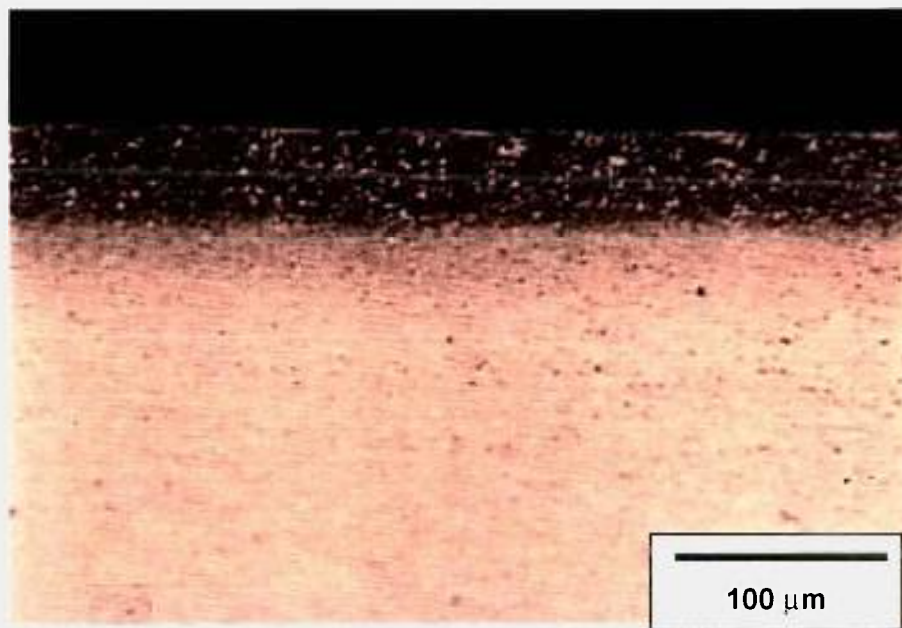


Figura 25: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada do aço rápido AISI M2, temperado a 1080°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 1 hora a 550°C. Ataque: Nital 4%.

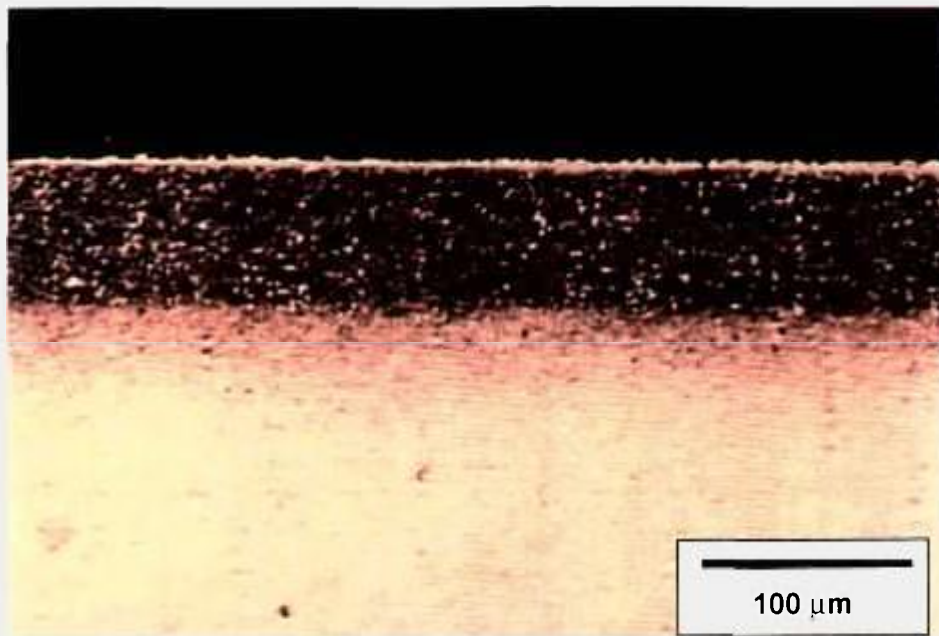


Figura 26: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada de aço rápido AISI M2, temperado a 1080°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 2 horas a 550°C. Ataque: Nital 4%.

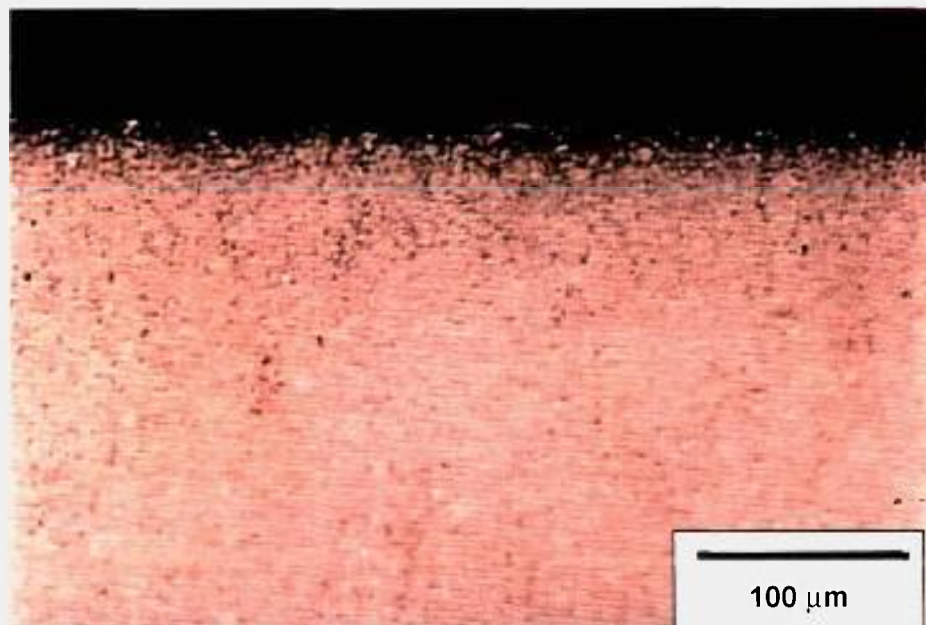


Figura 27: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada de aço rápido AISI M2, temperado a 1170°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 10 minutos a 550°C. Ataque: Nital 4%.

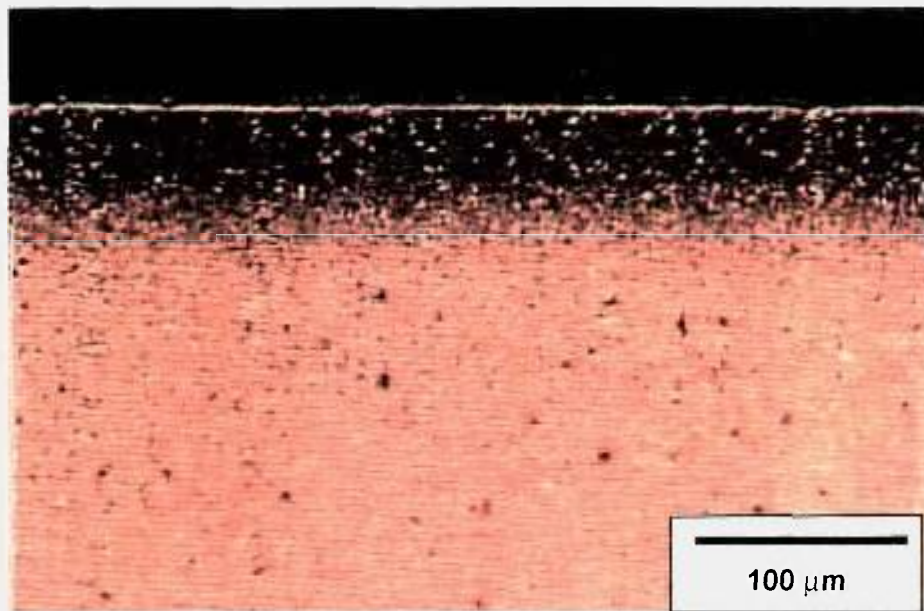


Figura 28: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada de aço rápido AISI M2, temperado a 1170°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 1 hora a 550°C. Ataque: Nital 4%.

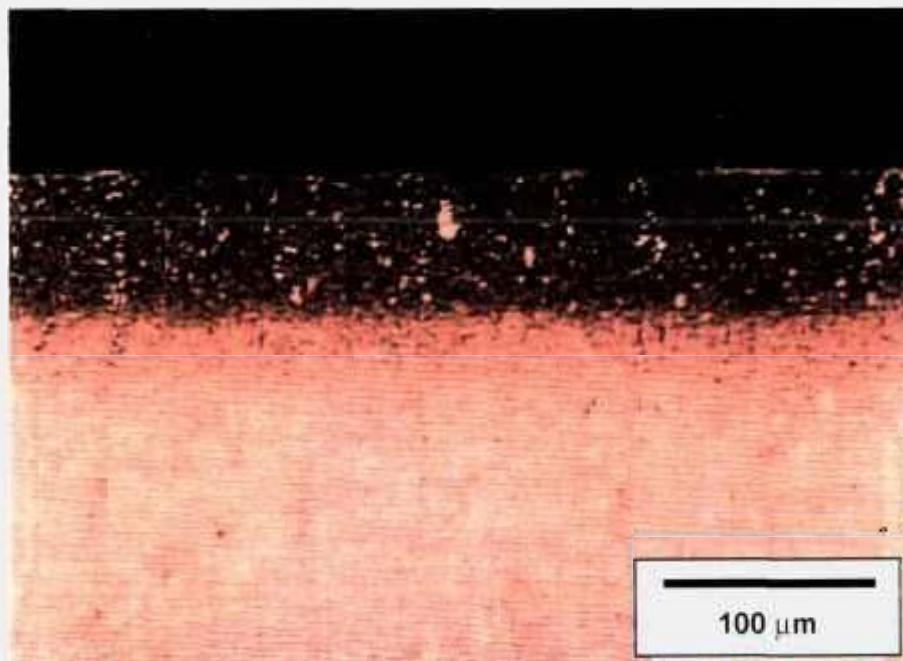


Figura 29: Microestrutura obtida por microscopia óptica mostrando aspecto da camada nitretada de aço rápido AISI M2, temperado a 1170°C, revenido a 540°C e nitretado em banho de sal por 2 horas a 550°C. Ataque: Nital 4%.

Observa-se para a sequência de microestruturas 24, 25, 26, 27, 28 e 29, que tanto para as amostras temperadas a 1080°C quanto para as temperadas a 1170°C há formação de camada branca para os tempos de nitretação de 1 e 2 horas. A formação de camada branca durante a nitretação em banho de sal é comum, pois processos de nitretação com alto potencial de carbono favorecem a formação da fase ϵ .

A fragilidade da camada branca também deve ser destacada e pode-se observar que durante a preparação metalográfica pode ocorrer o destacamento da mesma, o que explica uma certa descontinuidade da camada branca na figura 29.

A profundidade da camada nitretada foi medida com auxílio de analisador de imagem para cada uma das condições de têmpera/ revenimento a 540°C / tempo de nitretação. Os resultados médios das três medições podem ser observados na tabela 9.

Tabela 9: Valores médios de profundidade de camada nitretada em μm , medidos por analisador de imagens, para revenimento a 540°C e cada uma das condições de têmpera.

Temperatura de Têmpera					
1080°C			1170°C		
1/6h	1h	2h	1/6h	1h	2h
32,47	62,89	92,56	30,67	62,11	89,82
± 3,72	± 1,71	± 1,01	± 3,68	± 1,80	± 1,07

Com relação à profundidade da camada obtida por analisador de imagens, observa-se que há alguma dificuldade para se identificar o término da zona de difusão principalmente para as amostras nitretadas por 1/6h, pois estas tem uma profundidade menor, o que aumenta a possibilidade de erro experimental. O desvio das medidas retrata esta tendência decrescente de erro experimental.

A obtenção da profundidade de camada utilizando um analisador de imagens caracteriza a camada medida diretamente na zona de difusão. Considerando o crescimento parabólico da camada descrito pela equação $X_N = (D_N \cdot t)^{1/2}$, é possível determinar o coeficiente de difusão aparente do nitrogênio para cada combinação de temperatura de têmpera e temperatura de revenimento.

Tabela 10: Cálculo do coeficiente de difusão aparente médio para amostras temperadas a 1080°C, revenidas a 540°C e nitretadas a 550°C.

Tempo de Nitretação (horas)	Profundidade de Nitretação Experimental (μm)	Coeficiente de Difusão Aparente – D_N (m^2s^{-1})
1/6	32,47	$1,76 \times 10^{-12}$
1	62,89	$1,09 \times 10^{-12}$
2	92,56	$1,18 \times 10^{-12}$
$D_N \text{ médio} = 1,34 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$		

Tabela 11: Cálculo do coeficiente de difusão aparente médio para amostras temperadas a 1170°C, revenidas a 540°C e nitretadas a 550°C.

Tempo de Nitretação (horas)	Profundidade de Nitretação Experimental (μm)	Coefficiente de Difusão Aparente- D_N (m^2s^{-1})
1/6	30,67	$1,57 \times 10^{-12}$
1	62,11	$1,07 \times 10^{-12}$
2	89,82	$1,12 \times 10^{-12}$
$D_N \text{ médio} = 1,25 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$		

Os valores do coeficiente de difusão aparente obtidos para os tempos de nitretação de 1 e 2 horas são muito próximos, mas diferem do valor obtido para o tempo de 1/6h, pois para tempos de nitretação mais curtos as camadas são menores e a possibilidade de erro experimental é maior.

Os resultados obtidos mostram que o crescimento da camada nitretada após nitretação tem comportamento parabólico e tende a obedecer a lei de Fick. Nos resultados das tabelas 10 e 11, esta tendência de crescimento parabólico de acordo com a lei de Fick pode ser observado principalmente para os tempos mais longos de nitretação.

Observa-se uma pequena tendência para que os valores de profundidade de camada sejam maiores para as amostras temperadas a 1080°C. Esta tendência pode ser explicada pelo fato das amostras temperadas a 1170°C terem maior quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz. Estes elementos de liga fixam o nitrogênio nos nitretos e carbonitretos presentes na microestrutura impedindo a difusão do mesmo e liberam o carbono para a matriz dificultando também a difusão do nitrogênio. É importante ressaltar que quanto mais elementos de liga em solução sólida na matriz menor é a formação de nitretos de ferro e maior a formação de nitretos complexos na zona de difusão.

O efeito do endurecimento secundário é mais pronunciado nas amostras temperadas a 1170°C. Os valores de dureza, após revenimento, mais elevados supõem um maior volume de carbonetos secundários precipitados, o que produz uma maior quantidade de interface matriz/carboneto, onde deve ocorrer a precipitação de nitretos. Esta maior precipitação de nitretos deve dificultar a difusão do nitrogênio e o crescimento da camada nitretada.

As medidas de microdureza realizadas nas amostras para a determinação de sua variação ao longo da profundidade da camada são apresentadas na tabela 12. Foram realizadas três impressões por profundidade.

Tabela 12: Valores médios de HV_{0,05} na superfície nitretada. Processo TENIFER.

Temperatura 550°C, nos tempos indicados.

Distância (mm)		0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1080/540°C	1/6h	1283 ±113,2	724 ±80,6	724 ±80,6	724 ±80,6	724 ±80,6	724 ±80,6	724 ±80,6	724 ±80,6
	1h	1283 ±110,4	1097 ±112,5	1097 ±110,5	1097 ±114,5	946 ±100,6	724 ±78,6	724 ±80,6	724 ±80,6
	2h	1283 ±108,6	1097 ±110,6	1097 ±98,7	1097 ±96,4	946 ±107,6	824 ±0,00	724 ±0,00	724 ±0,00
1170/540°C	1/6h	1145 ±112,3	927 ±100,1	824 ±0,00	824 ±0,00	824 ±0,00	824 ±0,00	824 ±0,00	824 ±0,00
	1h	1145 ±110,9	1027 ±99,4	1027 ±101,3	1027 ±93,4	870 ±45,03	724 ±50,90	724 ±53,42	724 ±56,05
	2h	1145 ±94,6	1097 ±89,5	1097 ±86,4	1097 ±68,4	946 ±91,49	946 ±90,32	824 ±0,00	824 ±0,00

Os perfis de microdureza obtidos nos diferentes tempos de nitretação foram construídos em função dos resultados apresentados na tabela 12 e são apresentados nas figuras 30 e 31.

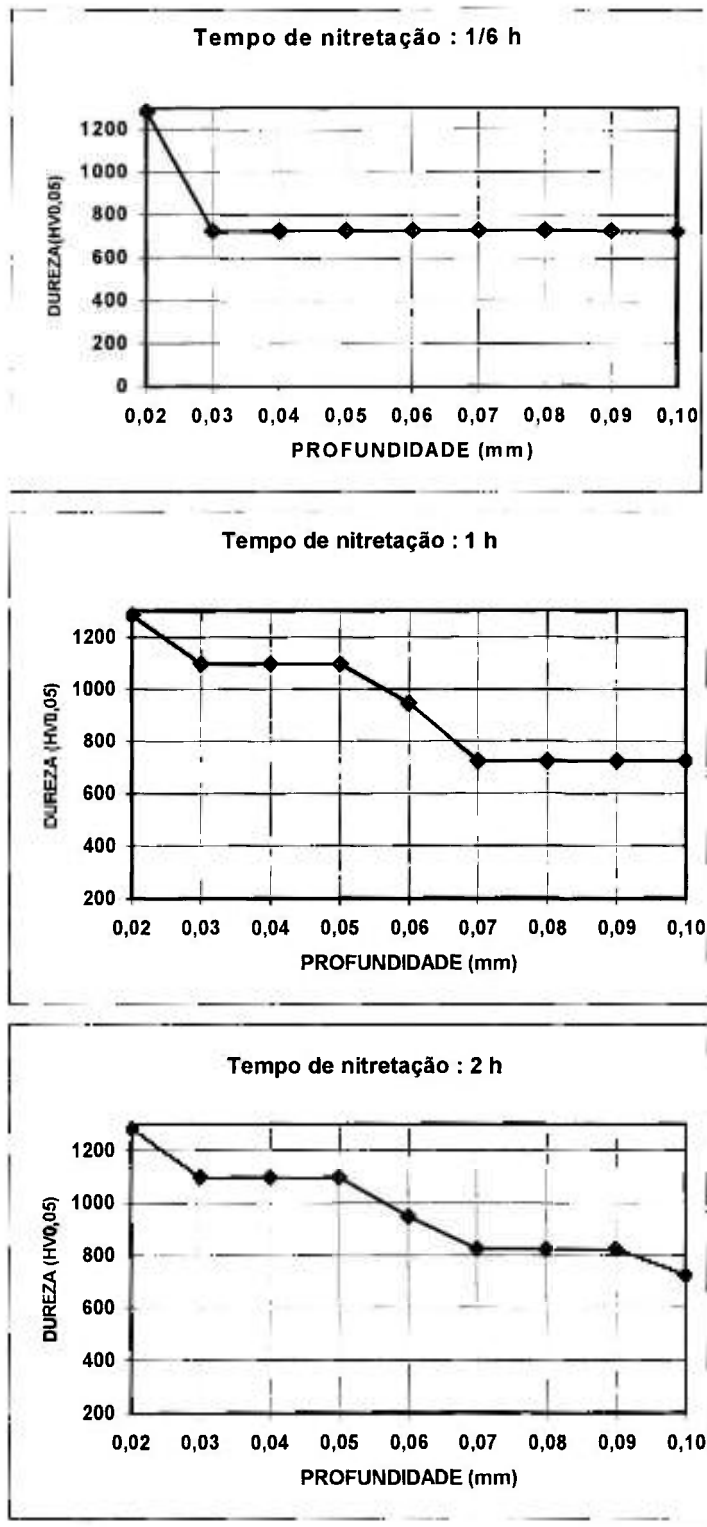


Figura 30: Perfis de microdureza para as amostras temperadas a 1080°C e nitretadas por 1/6h, 1h e 2h a 550°C.

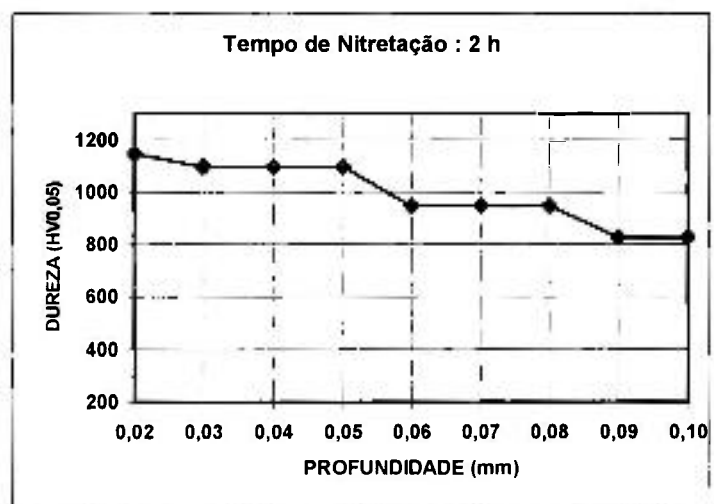
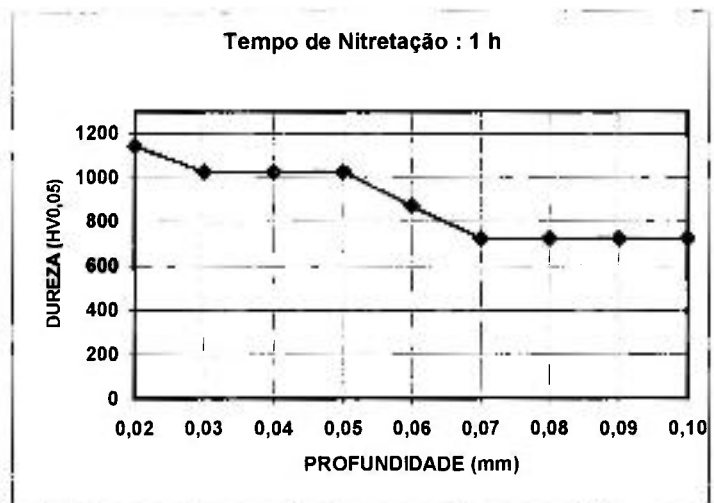
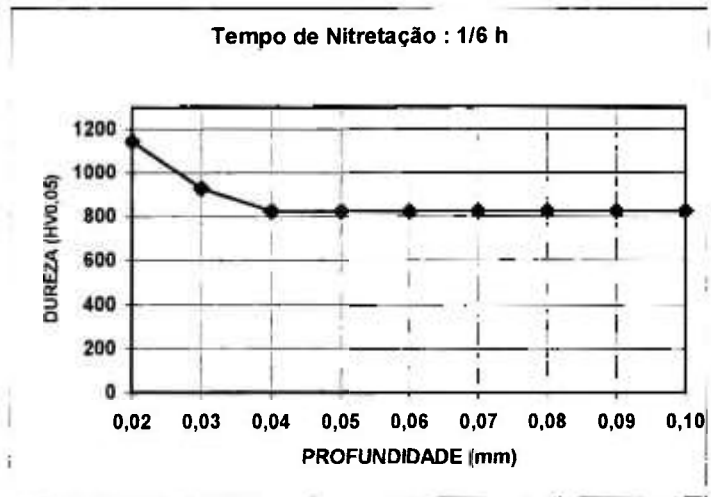


Figura 31: Perfis de microdureza para as amostras temperadas a 1170°C e nitretadas por 1/6, 1h e 2h a 550°C.

Utilizando o método de determinação da profundidade de camada (NHT) definido pela norma DIN 50.190(59) pode-se obter os valores de profundidade da camada nitretada. A tabela 13 mostra estes valores.

Tabela 13: Valores de profundidade de camada em μm , obtidos por NHT, para revenimento a 540°C e cada uma das condições de t \acute{e} mpera.

Temperatura de T \acute{e} mpera					
1080 $^\circ\text{C}$			1170 $^\circ\text{C}$		
1/6h	1h	2h	1/6h	1h	2h
29,1	67,3	98,2	36,9	66,7	88,7

Os valores de profundidade de camada obtidos pelo método NHT também revelam uma tendência da profundidade de camada ser superior para as amostras temperadas à 1080°C , principalmente para tempos mais longos de nitretação.

As pequenas diferenças entre os valores obtidos para dureza ao longo da camada nitretada não permitem dizer que após nitretação alguma das duas amostras obteve maior dureza, pois as variações de dureza são muito pequenas e os desvios muito altos.

As figuras 32 e 33 ilustram a relação entre temperatura de t \acute{e} mpera, profundidade de camada e tempo de nitretação para as peças revenidas a 540°C . Os valores de profundidade de camada utilizados nas figuras 32 e 33 são aqueles obtidos por analisador de imagens e por NHT, respectivamente.

Relação entre espessura da camada nitretada e tempo de nitretação

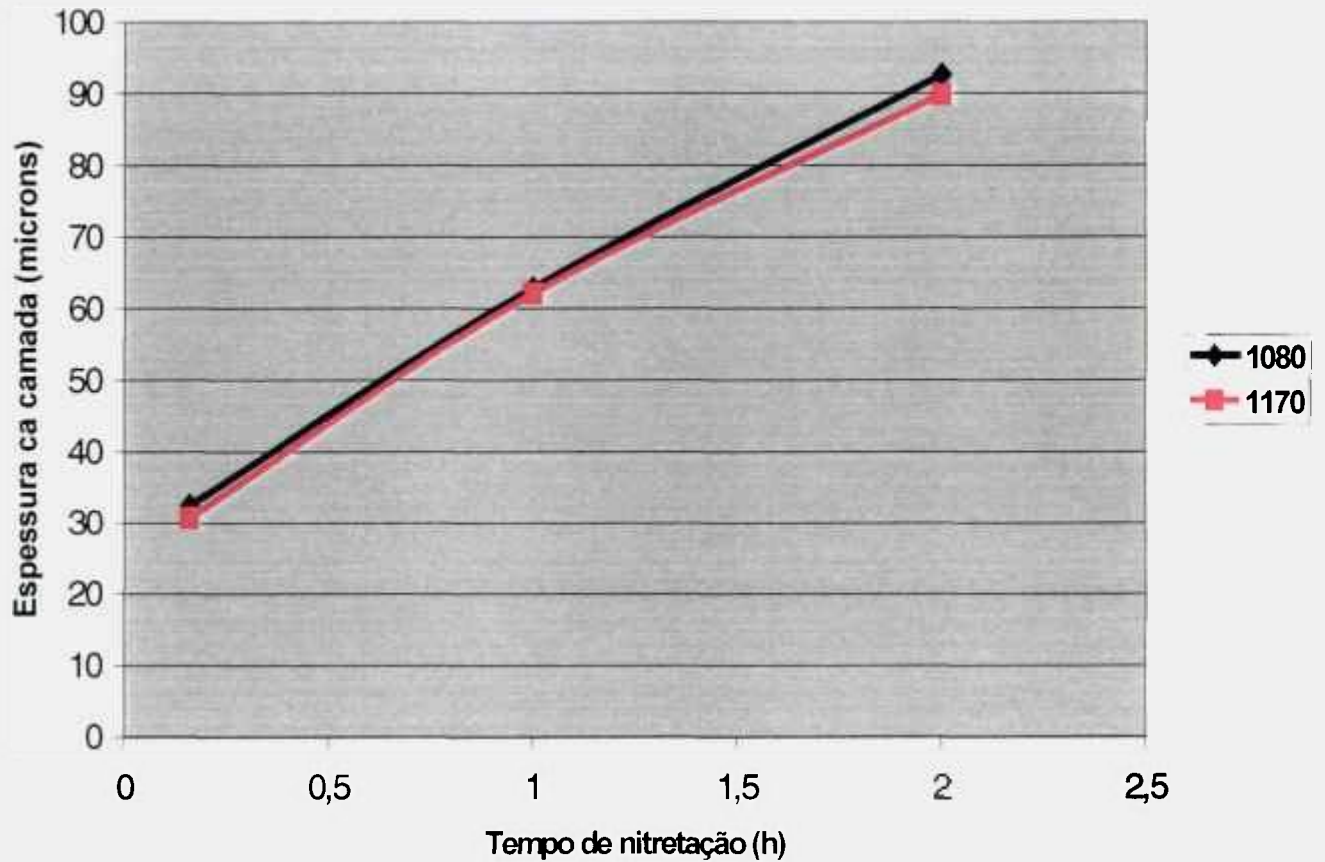


Figura 32: Relação entre temperatura de têmpera, profundidade de camada medida por analisador de imagens e tempo de nitretação para as peças revenidas a 540°C.

Relação entre espessura da camada nitretada e tempo de nitretação

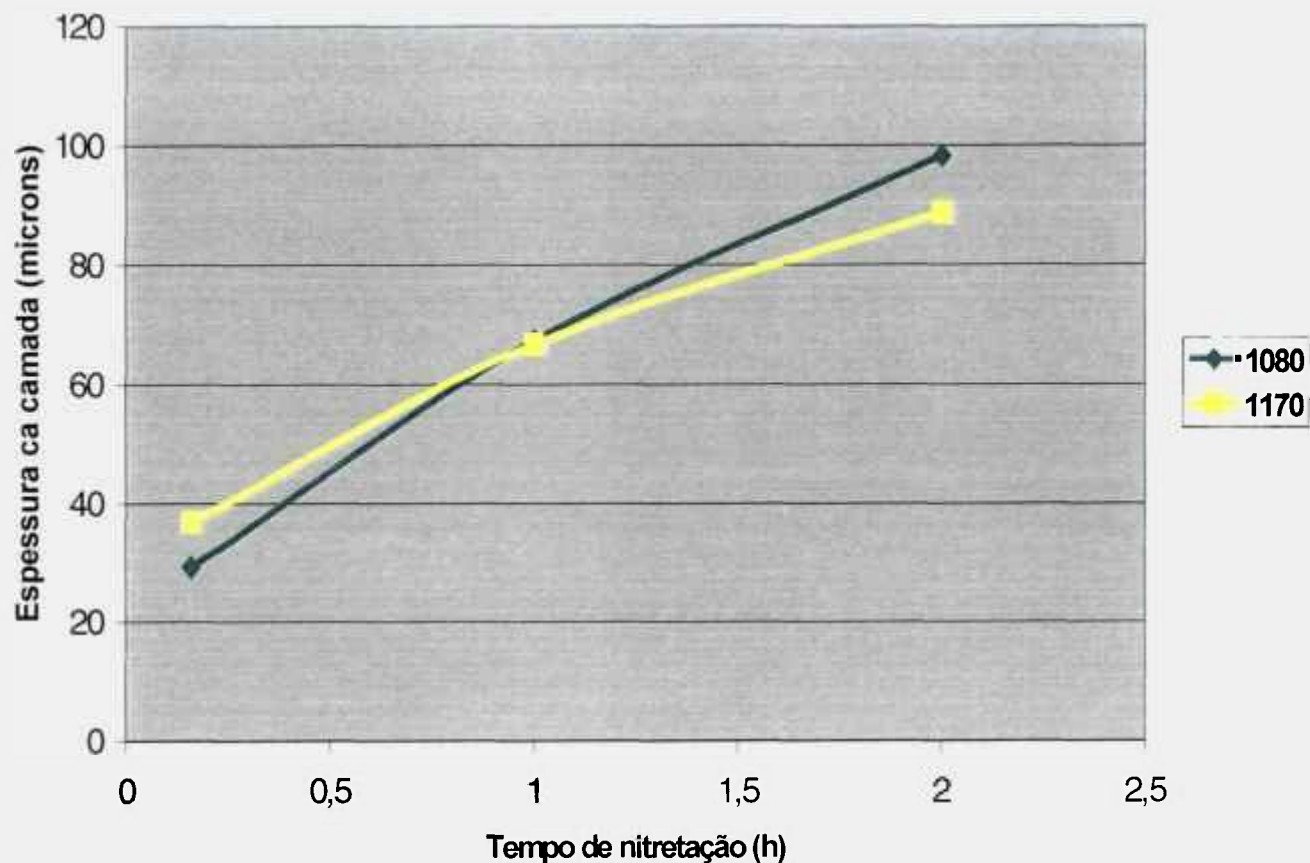


Figura 33: Relação entre temperatura de têmpera, profundidade de camada medida por NHT e tempo de nitretação para as peças revenidas a 540°C.

Nota-se que para as duas temperaturas de têmpera, o crescimento da camada após nitretação a 550°C é parabólico e tende a obedecer à lei de Fick.

5. Resumo das Discussões

- A dureza após têmpera a 1080°C é superior a dureza após têmpera a 1080°C seguida de revenimento em qualquer temperatura.
- A curva de dureza após revenimento apresentou um pico entre 540 e 560°C, o que está de acordo com a literatura disponível.
- A dureza após têmpera e revenimento é superior para as amostras temperadas a 1170°C.
- Observando-se a curva de revenimento nota-se que as amostras temperadas a 1170°C tiveram uma queda de dureza mais branda do que as amostras temperadas a 1080°C.
- A análise feita por microscopia eletrônica de varredura revela que as amostras temperadas a 1080°C possuem maior volume de carbonetos que as amostras temperadas a 1170°C.

6. Conclusões

1. Há somente formação de camada branca para as peças nitretadas por 1 e 2 horas após têmpera nas duas temperaturas, para os tempos utilizados neste trabalho.
2. O crescimento da camada nitretada é parabólico e tende a obedecer a lei de Fick para todas as condições de tratamento térmico.
3. As medidas de profundidade de camada obtidas pelos métodos NHT e analisador de imagens exibem a mesma tendência de crescimento parabólico de acordo com a lei de Fick.
4. Observa-se uma tendência de maior profundidade de camada para as peças nitretadas após têmpera a 1080°C.
5. Os valores de dureza obtidos ao longo da profundidade de camada para as duas condições de têmpera são muito próximos, não indicando diferença de dureza marcante para nenhuma das combinações de tratamento térmico.

7. Referências Bibliográficas

1-) COSTA e SILVA, A. L., MEI, P. R. - **Aços e Ligas Especiais**, pp. 286-301, 2ª Edição, 1988.

2-) Catálogo da empresa **Villares Metals S.A.**, 1998.

3-) HOYLE, G. - **High Speed Steels** – Ed. Cambridge, Butterworths, 1988.

4-) ARAÚJO, E. G. – “Influência das adições de NbC e ligas a base de fósforo na sinterização do aço rápido M2.” - **Dissertação de Mestrado**, IPEN, 1993.

5-) CESCÓN, T – “Desenvolvimento e caracterização de aço rápido contendo nióbio a partir da matriz do aço M2.” - **Tese de doutorado**, EPUSP, 1990.

6-) BOCCALINI JÚNIOR, M – “Um estudo da solidificação do aço rápido AISI M2 : Efeitos da composição química e da velocidade de resfriamento sobre a microestrutura bruta de fundição.” - **Tese de Doutorado**, EPUSP, 1996.

7-) Norma **ASTM A-600** – Vol. 01.05, Section 1, 1991.

8-) KARAGOZ, S., FISHMEISTER, H. F - Niobium-alloyed high speed steel by powder metallurgy - **Metallurgical Transactions A**, Vol.19, nº 66, pp. 1395-1400, 1988.

- 9-) SCHREIDA, A. - Heat treating process for the reduction of wear in vehicle components - **Mechanical Engineering Publication Limited**, London, 1991.
- 10-) ALVAREZ, S. - “Efeito da nitretação na resistência a corrosão dos aços AISI H13 e DIN X90.” - **Dissertação de Mestrado**, Universidade Mackenzie, 1998.
- 11-) BLICKWEDE, D. J., COHEN, M., ROBERTS, G. - The effect of vanadium and carbon on the constitution of High Speed Steel - **Transaction of the ASM**, vol. 42, pp 1161-1196, 1949.
- 12-) STEVEN, S., NEHRENBERG, A. E., PHILIP, T. V. - High-Performance high-speed steels by design - **Transaction of the ASM**, vol.57, pp.925-948, 1964.
- 13-) HOYLE, G. - Recent developments in High-Speed steels - **Metallurgical Reviews**, vol.9, No.33, pp49-91, 1964.
- 14-) FISCHMEISTER, H. F., KARAGOZ, S., ANDRÉN, H. O. - An Atom probe study of secondary hardening in high speed steels - **Acta Metall.**, vol.36, No.4, pp.817-825, 1988.
- 15-) ÖGEL, B ; TEKIN, E. - An Electron Metallographic Study of the Effects of Double Austenitization on the Microstructure of AISI M2 High Speed Steel — **Pract. Met.** No.28, pp. 125-142, 1991.
- 16-) LESLIE, W. C. - **The Physical Metallurgy of Steels** - Mc Graw Hill International Book Company, 1982.

17-) BRANDIS, H., HABERLING, E., HERMANN W. – Metallurgical Aspects of Carbides in High Speed Steels, - **Proceedings of the 109th AIME Annual Meeting – Symposium on Processing and Properties of High Speed Tool Steels**, pp. 1-18, 1980.

18-) FERREIRA, C. R. – “Estudo da influência dos processos de nitretação na rugosidade em aço tipo ABNT 1035.” - **Dissertação de Mestrado** - Universidade Mackenzie, 1996.

19-) American Society For Metals - **Metals Handbook**, vol. 4, 8^a Edição, 1974.

20-) SMALLMAN, R. E., BISHOP, R. J. – **Metals and Materials** – Ed. Butterworth-Heinemann Ltd., 1995.

21-) SHEWMON, P. – **Transformation in Metals** – Ed. Mc Graw-Hill, 1969.

22-) SOFFA, W. – Structure Resulting from precipitation from Solid Solutions – **Metals Handbook**, vol.9, 9^a Edição, 1980.

23-) SPEICH, G. R. - Tempered Ferrous Martensitic Structures – **Metals Handbook**, vol.8, 8^a Edição, 1976.

24-) SPEICH, G. R., LESLIE, W. C. – Tempering of Steel – **Metallurgical Transactions A**, vol.3, pp.1043-1054, 1972.

- 25-) FISCHMEISTER, H. F., KARAGOZ, S., ANDRÉN, H. O., GUANG-JUN, C. – Microstructural changes during overtempering of high speed steels – **Metallurgical Transactions**, vol.23A, pp.1631-1640, 1992.
- 26-) VATAVUK, J., DEMARCHI, V., CORREA, P. S., GARCIA, M. B. – “Efeito da Nitretação na Resistência ao Desgaste de Anéis em Motores Ciclo Otto e Ciclo Diesel.” – **Anais do III Seminário Brasileiro de Materiais Resistentes ao Desgaste**, 1994.
- 27-) HUTCHINGS, I. M. – **Tribology : Friction and Wear of Engineering Materials**, Ed. Edward Arnold, pp.212-234, 1992.
- 28-) JACK, K. H. – Nitriding – **Heat Treatment '73 Proceedings**, The Metals Society, London, pp.39-50, 1973.
- 29-) VENDRAMIM, J. C. - Processos de Nitretação – **Relatório Interno da empresa Brasimet**, 1994.
- 30-) THELNING, K. E. – Case Hardening - **Steel and its Heat treatment**, vol. 4, 9^a Edição, 1985.
- 31-) LAKHTIN, Y. ; LIGHTFOOT, J. B. - **Engineering Physical Metallurgy**, 1972.
- 32-) TORCHANE, L., BILGER, P., DULCY, GANTOIS, M. - Control of iron nitride layer growth kinetics in the binary Fe-N system. - **Metallurgical and Materials Transactions** - vol. 27 A, pp 1823-1835, 1996.

33-) Binary Alloy Phase Diagrams – ASM, 1990, pp. 1728-1730.

34-) American Society For Metals - **Metals Handbook**, vol. 2, 8ª Edição, 1976.

35-) LIGHTFOOT, B. J., JACK, K. H., - Kinetics of Nitriding with and without White layer Formation - **Heat Treatment '73 Proceedings**, The Metals Society, London, pp.39-50, 1973.

36-) JACK, K. H. – The occurrence and the crystal structure of α' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite – **Proceedings of Royal Society**, A 208, pp.216-224, 1951.

37-) VENDRAMIM, J. C. - Processo de Nitretação por plasma - **Relatório Interno Brasimet Indústria e Comércio Ltda**, 1996.

38-) CHATTERJEE, R. – Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen Nitrieren und Nitrocarburieren, Verlag expert, 1986.

39-) COLOSIO, M. A. – “Efeito da Nitretação na Tenacidade de Ferros Fundidos Nodulares Bainíticos e Martensíticos.”– **Dissertação de Mestrado**, Universidade Mackenzie, 1998”.

40-) PINEDO, C. E – “Nitretação de Aços pelo Processo de Plasma Pulsado” – **Monografia do Exame de Qualificação de Doutorado**, Curso de Pós Graduação, IPEN, USP, 1996.

41-) MARCEL, A. J., SOMERS, MITTEMEIJER E. J. - Layer growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides - **Metallurgical and Materials Transactions**, vol. 26, 1995.

42-) JACK, K. H. - The Iron Nitrogen System: the preparation and the crystal structure of nitrogen-austenite and nitrogen-martensite – **Proceedings of Royal Society**, A 208, pp. 200-215, 1951.

43-) VENDRAMIM, J. C. – Tratamentos Termoquímicos – **Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície**, Universidade Mogi das Cruzes, 1995.

44-) GROSCH, J. – Toughness of nitrided and nitrocarburized microstructure – **Novos Tipos de Aço e suas Aplicações : Tratamento térmico**, vol.8, pp 213-226, 1994.

45-) EDENHOFER, B. – Physical and Metallurgical Aspects of Ion-nitriding – **Heat Treatment of Metals**, vol.1 (2), pp. 59-67, 1974.

46-) METIN , E., INAL, O. T. – Formation and Growth of Iron Nitrides during Ion-nitriding – **Journal of Materials Science**, vol. 22, pp. 2783-2788, 1987.

- 47-) BELL, T., SUN, Y., MAO, K. & BUCHHANGEN, P. – Modelling Plasma Nitriding – **Advanced Materials and Process**, vol. 151, no. 8, pp. 40y-40bb, 1996.
- 48-) SCHWERDTFEGER, K., GRIEVESON, P., TURKDOGAN, E. T. – Growth Rate of Fe₄N on alpha Iron in NH₃-H₂ Gas Mixtures: Self-Diffusivity of Nitrogen – **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, vol.245, pp. 395-399, 1983.
- 49-) ROZENDAAL, H. C. F., MITTEMEIJER, E. J., COLIN, P. F., VAN DER SCHAAF, P. J. – The development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron – **Metallurgical Transactions**, vol. 14A, pp. 395-399, 1983.
- 50-) **Tufftride Q. P. Q.** Process - Salt bath nitriding by the Tufftride QPQ Process Degussa, 1972.
- 51-) Catálogo da empresa HEF do Brasil – **Sursulf Oxynit** Tratamentos Termoquímicos de Superfície.
- 52-) CHILD, H. C. – Improving Tool Steels by Thermo-chemical treatments – **The Metallurg. And Mat. Tech.**, pp.303-309, 1981.
- 53-) CHO, K. S. & LEE, C. O. – The Effects of carbon on Ion-nitriding – **Journal of Engineering Materials and Technology**, vol. 102, pp. 229-233, 1980.

54-) BARKER, R. & SMITH, P. K. – Response to Gas Nitriding of 1% Cr-Mo Steel – **Proceedings Conference – Heat treatment Committee of Iron and Steel Institute of London, 1973.**

55-) INAL, O. T., OZBAYSAI, K., METIN, E. S., PEHLINVANTRURK, N. Y. – A Review of Plasma Surface Modification: Process, Parameters and Microstructural Characterization – **International Conference on Ion Nitriding/Carburizing**, Proceedings, Materials Park, ASM International, pp. 57-66, 1989.

56-) RIE, K. T. – Materials Selection and Process Control for Plasma Diffusion Treatment of PM Materials – **International Conference on Ion Nitriding / Carburizing**, Proceedings, Materials Park, ASM International, pp. 81-89, 1989.

57-) DASHFIELD, D. D. – Nitriding : Some problems and their Solutions – **Heat Treatment'73**, Proceedings, The Metals Society, London, pp.67-70, 1973.

58-) **DIN 50190** – “Härtetiefe Wärmebehandelter Teile – Ermittlung der Nitriehärtetiefe” – Teil 3, 1979.