



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO PRÉVIA DE AMOSTRAS DE AÇO AISI H 13 NO COMPORTAMENTO À NITRETAÇÃO

AMÉRICO DE ALMEIDA FILHO

**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 DA PREPARAÇÃO PRÉVIA DE AMOSTRAS DE AÇO
AISI H 13 NO COMPORTAMENTO À NITRETAÇÃO

AMÉRICO DE ALMEIDA FILHO

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



AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Dr. Waldemar Monteiro pela valiosa orientação, participação e incentivo na execução deste trabalho. A ele, minha admiração e agradecimento.

Expresso minha gratidão ao Dr. Jan Vatajuk, pela participação na elaboração deste trabalho, pelo conhecimento transmitido e pelas inúmeras oportunidades concedidas.

Aos MSc. Sidnei José Buso e Adayr Bôrro Jr., pelo apoio e estímulos constantes que fizeram deste convívio um segundo lar.

Ao Engenheiro Pedro A. S. L. Cardoso, pelos anos de amizade e companheirismo, colaborando sempre através de calorosas discussões.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica de Engenharia de Minas, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Metalografia do Instituto Presbiteriano Mackenzie, pelas análises de microscopia óptica.

Ao Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, pelas análises de microdureza.

A todos os componentes da Divisão de Materiais do IPEN, técnicos, bolsistas e pesquisadores, pelos anos de amizade e companheirismo, sempre prontos a colaborar.

Aos meus, pais por todo amor, apoio e compreensão em todos os momentos da minha vida. A eles, toda a minha gratidão.

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO PRÉVIA DE AMOSTRAS DE AÇO AISI H 13 NO COMPORTAMENTO À NITRETAÇÃO

Américo de Almeida Filho

RESUMO

O aço AISI H 13 é um aço ferramenta para trabalho a quente, utilizado na fabricação de buchas, pistões e camisas para prensas de extrusão, matrizes para forjamento e estampagem a quente, moldes para fundição sob pressão de não-ferrosos, facas para corte a quente, moldes para plásticos, matrizes refrigeradas com água etc. A nitretação é um tratamento superficial freqüentemente utilizado para elevar o desempenho em serviço deste aço ferramenta.

Visando determinar a influência da condição superficial na cinética de nitretação gasosa, para o aço AISI H13, realizou-se tratamentos de têmpera e revenido em várias amostras, submetendo-as, em seguida, a vários condicionamentos superficiais, seguidos de nitretação a gás, avaliando-se as condições finais das camadas nitretadas, bem como os efeitos das tensões residuais dos processos de condicionamento superficial.

Realizou-se caracterização das camadas nitretadas por meio de micrografia óptica, micrografia eletrônica de varredura e medida dos perfis de microdureza, observando-se uma melhora na cinética de nitretação para rugosidades menores.

THE INFLUENCE OF PREVIOUS SURFACE TREATMENT OF SAMPLES OF AISI H 13 STEEL ON GAS NITRIDING

Américo de Almeida Filho

ABSTRACT

AISI H 13 is a tool steel for hot work, used in the manufacture of bushes, pistons and jackets for extrusion presses, matrixes for hot forging and stamping, molds for pressure melting of non ferrous metals, knives for hot cutting, molds for plastics, water-cooled matrixes, etc. Nitriding is a surface treatment often used for improving the performance of tool steel.

Aiming at determining the influence of surface condition on the kinetics of gas nitriding for AISI H13 steel, quenching and tempering treatments were carried out on several samples which were subsequently submitted to various surface conditions followed by gas nitriding. Then the final condition of nitrated layers, as well as the effects of residual stresses from the surface conditioning processes were evaluated.

Characterization of the nitrated layers was done by means of optical micrography, scanning electron micrography, and measurement of microhardness profiles. Thus an improvement on the kinetics was observed for lower roughness values.

SUMÁRIO

TÓPICOS	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 AÇOS FERRAMENTA	3
2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA FAMÍLIA AISI	6
2.2.1 SÉRIE W	6
2.2.2 SÉRIE S	7
2.2.3 SÉRIE L	8
2.2.4 SÉRIE F	9
2.2.5 SÉRIE P	9
2.2.6 SÉRIE O	10
2.2.7 SÉRIE A	11
2.2.8 SÉRIE D	12
2.2.9 SÉRIE T	13
2.2.10 SÉRIE M	14
2.2.11 SÉRIE H	15
2.3 AÇO AISI H 13	17
2.4. IMPORTÂNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL	20
2.5 NITRETAÇÃO	27
2.5.1 NITRETAÇÃO GASOSA	32
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	40
3.1 MATERIAL UTILIZADO E CONDIÇÃO INICIAL	40
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	42
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43

4.1 CURVA DE REVENIDO	43
4.2 ACABAMENTO SUPERFICIAL	44
4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA	45
4.4 MEDIDA DA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA	45
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
4.6 PERFIS DE MICRODUREZA	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CURVA DE REVENIDO	47
5.2 ACABAMENTO SUPERFICIAL	50
5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA	50
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
5.5 MEDIDA DA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA	59
5.6 MEDIDA DOS PERFIS DE MICRODUREZA	62
6. CONCLUSÕES	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

INDICE DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
1. TABELA 2.1: CLASSIFICAÇÃO AISI PARA AÇOS-FERRAMENTA.	4
2. TABELA 2.2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI H13	16
3. TABELA 3.1 : COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI H 13, DETERMINADO NO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.	39
4. TABELA 3.2: CICLOS UTILIZADOS NA NITRETAÇÃO GASOSA DO AÇO AISI H13.	40
5. TABELA 4.1: IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
6. TABELA 5.1 : DUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REVENIDO PARA AMOSTRAS DE AÇO AISI H13, TEMPERADAS A 1000 °C, COM RESFRIAMENTO EM ÓLEO.	47
7. TABELA 5.2: RUGOSIDADES OBTIDAS PARA OS DIVERSOS ACABAMENTOS SUPERFICIAIS.	49
8. TABELA 5.3: PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA EM RELAÇÃO À RUGOSIDADE SUPERFICIAL E AO CICLO DE NITRETAÇÃO.	59

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1. FIGURA 2.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA REFERENTE ÀS CONDIÇÕES DE MOVIMENTO RELATIVO.	20
2. FIGURA 2.2: AMACIAMENTO DE DUAS SUPERFÍCIES DE CONTATO.	24
3. FIGURA 2.3: DESENVOLVIMENTO DO DESGASTE.	25
4. FIGURA 2.5: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FERRO-NITROGÊNIO.	29
5. FIGURA 2.6: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FERRO-NITROGÊNIO-CARBONO	30
6. FIGURA 2.7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE DIFUSÃO QUE OCORRE DURANTE A NITRATAÇÃO GASOSA.	33
7. FIGURA 3.1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DO AÇO AISI H13 APÓS PROCESSOS DE NITRETAÇÃO GASOSA.	41
8. FIGURA 5.1: CURVA DE REVENIDO PARA O AÇO AISI H13, DETERMINADA EXPERIMENTALMENTE.	47
9. FIGURA 5.2: CURVA DE REVENIDO DETERMINADA PELO FABRICANTE.	48
10. FIGURA 5.3: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) ESMERILHADO; B) LIXA 120. (CICLO 1).	51
11. FIGURA 5.4: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) LIXA 220; B) LIXA 320. (CICLO 1).	51

12. FIGURA 5.5: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) LIXA 400; B) LIXA 600. (CICLO 1). 52
13. FIGURA 5.6: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 1000. (CICLO 1). 52
14. FIGURA 5.7: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) ESMERILHADO; B) LIXA 120. (CICLO 2). 53
15. FIGURA 5.8: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) LIXA 220; B) LIXA 320. (CICLO 2). 53
16. FIGURA 5.9: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL: A) LIXA 400; B) LIXA 600. (CICLO 2). 54
17. FIGURA 5.10: MICROGRAFIA OBTIDA POR MO DE AMOSTRAS DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 100.(CICLO 2). 54
18. FIGURA 5.11: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL ESMERILHADO (CICLO 1). 56
19. FIGURA 5.12: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL ESMERILHADO (CICLO 2). 56
20. FIGURA 5.13: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 320 (CICLO 1). 57

21. FIGURA 5.14: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 320 (CICLO 2). 57
22. FIGURA 5.15: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 1000 (CICLO 1). 58
23. FIGURA 5.16: MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DE AMOSTRA DO AÇO AISI H13 NITRETADO COM ACABAMENTO SUPERFICIAL LIXA 1000 (CICLO 2). 58
24. FIGURA 5.17: RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE SUPERFICIAL E PROFUNDIDADE DA CAMADA. 60
25. FIGURA 5.18: GRÁFICO DOS PERFIS DE MICRODUREZA DAS AMOSTRAS TRATADAS NO CICLO 1. 63
26. FIGURA 5.19: GRÁFICO DOS PERFIS DE MICRODUREZA DAS AMOSTRAS TRATADAS NO CICLO 2. 63

SIMBOLOGIA

- ϵ - Nitreto com estrutura hexagonal compacta, com composição $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$.
- γ' - Nitreto com estrutura cúbica de faces centradas, com composição Fe_4N .
- μm - 10^{-6} m (unidade do Sistema Internacional para comprimento).
- **ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- **AISI** - American Iron and Steel Institute.
- **Ångstron** - 10^{-10} m (unidade do Sistema Internacional para comprimento).
- **ASTM** - American Society of Testing Materials.
- **DIN** - Deutsch Institut Normen.
- **ferro CCC (α)** - ferro com estrutura cúbica de corpo centrado, estável em temperaturas inferiores a 996 K.
- **HRC** - Dureza na escala Rockwell C (do inglês Hardness Rockwell C).
- **HV** - Dureza na escala Vickers (do inglês hardness Vickers).
- **K** - Kelvin (escala absoluta de temperatura).
- **kcal** - 4186 J (unidade do Sistema Internacional para energia térmica).
- **MPa** - 10^6 Pascal (unidade do Sistema Internacional para tensão).
- **M_s** - Temperatura de início de formação da martensita (do inglês martensite start).
- **Nital** - Reagente para ataque metalográfico constituído de solução de ácido nítrico em álcool.
- **Nm^3/h** - Unidade de vazão (fluxo), volume de gás em fluxo nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão, 273 K e 1 atmosfera).

- **Peening** – Encruamento localizado causado por uma tensão puntiforme.
- **Ra** – Parâmetro de medida de rugosidade.
- **SAE** – Society of Automotive Engineers.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços-ferramenta são ligas ferro-carbono que contém outros elementos de liga, desenvolvidos com o objetivo de utilização em ferramentas industriais. O aço AISI H 13 é um aço ferramenta para trabalho a quente, utilizado na fabricação de buchas, pistões e camisas para prensas de extrusão, matrizes para forjamento e estampagem a quente, moldes para fundição sob pressão de não-ferrosos, facas para corte a quente, moldes para plásticos, matrizes refrigeradas com água etc.

Diversos tratamentos superficiais tem sido utilizados para elevar o desempenho em serviço de aços-ferramenta. Dentre estes, a nitretação é um dos processos mais importantes de modificação superficial, pois confere aos aços uma alteração das propriedades, traduzidas por um aumento da dureza, da resistência ao desgaste, da resistência a ataques corrosivos e da resistência à fadiga.

Este trabalho tem como objetivo determinar a influência da condição em que se encontra a superfície na cinética de nitretação gasosa, para o aço AISI H13, na condição de temperado e revenido, submetendo-as a vários acabamentos superficiais, seguidos de nitretação a gás, avaliando-se as condições finais das camadas nitretadas. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas microscopia óptica e eletrônica de varredura. Foram também realizados ensaios para a determinação dos perfis de microdureza das amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS-FERRAMENTA

Uma definição exata de aço-ferramenta, satisfatória tanto para o usuário como para o fabricante, é praticamente impossível. Enquanto, para o leigo, qualquer aço utilizado para fabricar uma ferramenta é um aço-ferramenta, grande quantidade de aços considerados aços-ferramenta pelos fabricantes, são vendidos para aplicações diversas, que não a confecção de ferramentas.

É importante dividir as numerosas composições de aços-ferramenta em um número restrito de grupos ou famílias, visando facilitar sua comparação e seleção. Classificá-los por meio da composição química, como no caso da classificação SAE/ABNT, para aços destinados à construção mecânica, não é viável, uma vez que as variações de composição química são extremamente amplas, mesmo em aços para aplicações semelhantes. Por outro lado, alguns

dos aços mais ligados podem ser submetidos a mudanças radicais de composição (substituição de determinado elemento de liga por outro) sem que suas propriedades e características de emprego se alterem substancialmente.

A tabela 2.1 apresenta a classificação AISI para aços-ferramenta[1].

Além dos aços especificados segundo a classificação AISI, há diversas outras especificações como, por exemplo, as normas DIN.

Idealmente, a seleção de um determinado aço para uma operação deveria ser feita mencionando-se as características metalúrgicas do aço com as exigências da ferramenta. Em geral, diversos aços poderão ser selecionados para uma certa aplicação. A vida da ferramenta em cada caso deve ser julgada juntamente com diversos fatores: produtividade, facilidade de fabricação da matriz e custo. O critério final da seleção será, obviamente, o custo da ferramenta por unidade por ela produzida.

TABELA 2.1 - Classificação AISI para aços-ferramenta[1].

CLASSE	CARACTERÍSTICA	APLICAÇÃO
W	AÇOS TEMPERÁVEIS EM ÁGUA	Matrizes de formar a frio
S	AÇOS RESISTENTES AO CHOQUE	Fins estruturais
AÇOS PARA FINS ESPECIAIS		
L	TIPO BAIXA LIGA	Ferramentas para madeira
F	TIPO CARBONO-TUNGSTÊNIO	Moldes para plásticos
P	AÇOS PARA MOLDES	

AÇOS PARA FINS ESPECIAIS		
O	AÇOS TEMPERÁVEIS EM ÓLEO	Tesouras, trefilas
A	AÇOS MÉDIA LIGA, TEMPERÁVEIS AO AR	Matrizes para laminadores de roscas
D	AÇO ALTO CARBONO, ALTO CROMO	Matrizes de corte
AÇOS PARA TRABALHO A QUENTE		
H1-H19	AO CROMO	Matrizes para forjamento a quente
H20-H39	AO TUNGSTÊNIO	
H40-H59	AO MOLIBDÊNIO	
AÇOS RÁPIDOS		
T	AO TUNGSTÊNIO	Ferramentas de corte de metais
M	AO MOLIBDÊNIO	

2.2 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA FAMÍLIA AISI

2.2.1 - SÉRIE W

Constituem-se basicamente nos aços ao carbono, com teores deste elemento na faixa de 0,60% a 1,40%, com ou sem adições significantes de

silício, manganês, cromo e vanádio.

O silício está presente normalmente como desoxidante, pouco alterando as propriedades se inferior a 0,5%. Com teores elevados de silício e carbono (acima de 1%), pode ocorrer grafitação, que tem efeitos negativos sobre a temperabilidade.

Enxofre e fósforo, apesar de não terem influência na temperabilidade, devem ser mantidos em baixos níveis ($\leq 0,025\%$) para garantir ótimas propriedades de forjabilidade, diminuir a quantidade de inclusões não metálicas etc.

O vanádio visa a obtenção de tamanho de grão mais fino, melhorando a resistência ao impacto.

Sendo os aços da série W os aços-ferramenta mais simples, devem ser considerados como base para comparações e seleção. Assim, seu emprego varia em ampla faixa de matrizes e ferramentas. De modo geral, os teores de carbono mais baixos favorecem a resistência ao choque, enquanto os mais altos desenvolvem maior resistência ao desgaste, obviamente com menor resistência a esforços bruscos.

Em geral, os aços da série W são os de mais baixo custo, normalmente podendo-se encontrar um aço ligado que, na aplicação, apresente vida mais

longa. Uma exceção importante é o caso de matrizes de formar cabeças a frio onde, devido à superfície dura e núcleo tenaz, os aços W são os que apresentam melhores resultados.

2.2.2 - SÉRIE S

Os aços da série S foram inicialmente desenvolvidos para emprego em molas, apresentando, por isso, alta resistência à fadiga e ao choque mecânico.

Para se atingir os elevados valores de tenacidade necessários, o teor de carbono é mantido baixo - da ordem de 0,5% e a temperabilidade obtida por meio de elementos de liga. A temperabilidade dos aços S é normalmente superior à dos W.

A combinação de elevada tenacidade e alta resistência dos aços série S faz com que eles sejam considerados, freqüentemente, para aplicações estruturais.

2.2.3 - SÉRIE L

Basicamente, este grupo é composto por aços de alto carbono, sendo o

cromo o principal elemento de liga. Para fins de classificação, podemos considerá-los como aços W com quantidades moderadas de cromo, vanádio, níquel ou molibdênio, adicionados com o objetivo de aumentar a temperabilidade. O níquel adicionado ao L6 aumenta a sua tenacidade. Os tipos mais comuns são o L2 e o L6. Aplicações usuais são: calibres de precisão, tesouras, brocas para rochas, ferramentas para madeira e empregos extra-ferramentas em rolamentos - roletes e cilindros, árvores de ressaltos etc., onde elevada tenacidade e boa resistência são necessários.

2.2.4 - SÉRIE F

Os aços da série F são usados geralmente quando é necessária extrema resistência ao desgaste em ferramentas de corte. Aplicações típicas são trefilas e ferramentas para usinagem de rolos. Normalmente, apenas alguns aços da série D e alguns aços rápidos superam a resistência ao desgaste dos aços da série F, entretanto, tendo menores resistências ao choque do que estes. É importante diferenciar a série F da AISI, que tem alto carbono (1,20%) e tungstênio, com os aços grau F de algumas normas ASTM, que são de baixo carbono.

2.2.5 - SÉRIE P

O rápido crescimento e a importância adquirida pela indústria de plásticos nos anos recentes, causaram uma expansão considerável no número de aços para moldes. O uso destes aços estende-se, também, à fundição em moldes permanentes ou por injeção de chumbo, estanho e ligas de zinco.

Dentre as diversas propriedades requeridas de um aço para matrizes, podemos citar: baixa dureza no estado recozido (para permitir a usinagem ou prensagem da matriz), resistência ao desgaste, ao impacto e resistência mecânica no núcleo.

Os aços para moldes podem ser utilizados cementados ou simplesmente temperados e revenidos. Os aços P2 e P6 são aços para cementação, enquanto os P20 e P21 são normalmente temperados e revenidos. Para moldes plásticos, o P20 pode ser cementado e tratado após a usinagem da cavidade do molde. Além disso, a nitretação é muito comum neste aço.

2.2.6 - SÉRIE O

Os aços desta família têm teor de carbono elevado e elementos de liga em quantidade suficiente para garantir têmpera completa em óleo, de peças de dimensões médias.

Dentre os aços temperáveis em óleo, o O1 é o mais comum. Sua temperabilidade é obtida, principalmente, pelo teor de manganês por volta de 1,2%. Além disto, a presença de cromo e tungstênio reduz a tendência ao crescimento de grão.

Os usos típicos dos aços O são: machos, matrizes e punções, pequenas tesouras, guilhotinas, calibres, brocas, trefilas, moldes para plásticos etc.

2.2.7 - SÉRIE A

Esses aços contém elementos de liga em quantidade suficiente para garantir a têmpera completa em seções de até 100 mm de diâmetro, resfriadas ao ar.

Nesta família, o A2 é o mais largamente empregado. Seus competidores são os aços da série O e os da série D.

A combinação única de propriedades dos aços da série A, torna-os especialmente adequados a serviços onde boa resistência à abrasão deve ser conjugada com a excepcional resistência ao impacto, além das propriedades básicas dos aços para trabalho a frio. São largamente empregados em matrizes de corte, estampagem, punções, matrizes para laminação de roscas, matrizes de embutimento etc.

2.2.8 - SÉRIE D

Os aços de alto cromo - alto carbono foram inicialmente desenvolvidos, durante a Primeira Guerra Mundial, para substituir os aços rápidos. Contudo, não apresentaram bons resultados, pois seus valores de dureza a quente se mostraram insuficientes para tal fim. Entretanto, notou-se que a alta resistência ao desgaste obtida pela presença de carbonetos duros de cromo e a notável indeformabilidade destes aços, tornam-nos extremamente úteis para aplicação em matrizes.

Como estes aços têm de 1,5 a 2,2% de carbono e 12% de cromo, são extremamente suscetíveis à segregação durante a solidificação dos lingotes, obtendo-se estruturas heterogêneas, não recomendáveis à aplicação

supracitada. Trabalhosas operações de forjamento podem ser requeridas para modificar a distribuição destes carbonetos, tornando-a aceitável, do ponto de vista do comportamento da ferramenta.

Nestes aços, a resistência ao impacto é sacrificada em relação aos aços série A, com aumento na resistência ao desgaste.

Ferramentas de aços série D corretamente desenhadas e tratadas podem cortar, a frio, chapas de até 6 mm de espessura.

Aplicações principais dos aços D são punções e matrizes de corte, embutimento etc., além das citadas para os aços A.

Como apresentam grandes carbonetos primários, os aços da série D podem ser suscetíveis à fragilidade nos cantos das ferramentas.

2.2.9 - SÉRIE T

O primeiro aço rápido, desenvolvido por Taylor em 1910, tinha a seguinte composição: 18% de tungstênio, 4% de cromo e 1% de vanádio (T1). Esta composição se manteve popular nos EUA até a Guerra da Coréia, quando foi necessário desenvolver alternativas, principalmente utilizando-se molibdênio, capaz de produzir o mesmo efeito com cerca de metade do teor de

tungstênio, tornando-se assim mais baratos.

Na série T, o aço mais usual é o T1, para aplicação geral, combinando boa resistência ao choque, dureza a quente e custo. O T15, com 5% de vanádio, é o de maior resistência ao desgaste, no grupo, sendo especialmente indicado para o corte de aços de alta resistência, aços austeníticos e ligas refratárias. A adição de cobalto, apesar de fragilizar o aço rápido, aumenta a resistência ao revenido, resultando em maior dureza a quente, conseqüentemente obtendo-se maior produtividade.

2.2.10 - SÉRIE M

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.

Nos últimos anos, os aços da série M vêm apresentando aceitação bastante superior aos da série T, em particular o aço M1 (contendo molibdênio e tungstênio), que tem se caracterizado como um dos aços mais populares. Os aços rápidos contendo cobalto têm se tornado de aplicação restrita, devido à

escassez de cobalto no mercado mundial.

Os aços rápidos têm se mantido importantes para a indústria nos últimos 70 anos, apesar do desenvolvimento de diversos materiais alternativos. Com o advento das superligas, o emprego dos aços rápidos vem ganhando novo ímpeto, já que a usinagem de tais ligas apresenta desempenho insatisfatório com ferramentas de carbonetos sinterizados.

2.2.11 - SÉRIE H

Em diversos casos pode-se utilizar aços de baixa liga para matrizes de forjamento a quente. Em geral, entretanto, emprega-se para trabalho a quente, aços de média ou alta liga, na maior parte das vezes com baixos teores de carbono (0,25-0,60%).

São propriedades necessárias aos aços para trabalho a quente:

- 1. Resistência à deformação na temperatura de uso**
- 2. Resistência ao impacto**
- 3. Resistência à erosão**
- 4. Resistência à deformação no tratamento térmico**

5. Usinabilidade

6. Resistência a trincas a quente.

Dentre os três subgrupos da série H, são mais usuais os ligados ao cromo, principalmente H11, H12 e H13. Tais aços foram inicialmente desenvolvidos para fundição sob pressão de alumínio, devido a resistência à erosão do metal líquido, resistência às trincas a quente e médio custo.

Aplicações típicas dos aços H10-H13 são: moldes para fundição, matrizes para forjamento, ferramentas para extrusão a quente, tesouras e todo o tipo de matrizes para trabalho a quente envolvendo impacto mecânico.

Os aços H11, H12 e H13, principalmente o primeiro, são também aplicados como aços estruturais de ultra-alta resistência, especialmente na indústria aeronáutica.

O H11 tem limite de ruptura à temperatura ambiente na faixa de 1700-2000 MPa, tem tenacidade razoável, além de resistir ao amolecimento durante a exposição contínua a temperaturas de até 813 K.

Um fator importante que permite esta combinação favorável de propriedades é o endurecimento secundário apresentado por este aço. Isto permite o revenido a altas temperaturas, que garante o alívio das tensões da

têmpera, importante para se atingir uma tenacidade adequada, com níveis elevados de resistência.

2.3 - AÇO AISI H 13

O aço AISI H 13 é um aço ferramenta para trabalho a quente, utilizado na fabricação de buchas, pistões e camisas para prensas de extrusão, matrizes para forjamento e estampagem a quente, moldes para fundição sob pressão de não-ferrosos, facas para corte a quente, moldes para plásticos, matrizes refrigeradas com água etc.[1]. Sua composição química é apresentada na tabela 2.2 [2]:

TABELA 2.2: Composição química do aço AISI H13[2]

Carbono	0,37 a 0,43%
Silício	0,90 a 1,20%
Manganês	0,30 a 0,50%
Fósforo	< 0,030%
Enxofre	< 0,030%
Cromo	4,80 a 5,50%
Vanádio	0,90 a 1,10%
Molibdênio	1,20 a 1,50%

O cromo tem por funções aumentar a resistência à corrosão e oxidação, aumentar a temperabilidade, melhorar a resistência às altas temperaturas, melhorar a resistência ao desgaste e aumentar a resistência ao revenido, na

faixa de 723 a 773 K.

Nos aços ao cromo, encontram-se com muita frequência dois tipos de carbonetos: Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 ; sendo que ainda existe um terceiro carboneto: Cr_3C_2 , que não é normalmente encontrado nos aços-ferramenta[3-4].

Estes carbonetos dissolvem ainda ferro, molibdênio, vanádio etc., sendo normalmente designados por M_7C_3 , M_{23}C_6 etc., onde M é predominantemente cromo, contendo também ferro, molibdênio e outros metais com afinidade pelo carbono.

A seqüência normal de precipitação dos carbonetos é a seguinte:



onde M é uma solução de cromo, ferro, molibdênio etc., em sistemas multicomponentes[5].

O manganês reduz a fragilidade devida à presença residual de enxofre; o silício é desoxidante e aumenta a resistência à oxidação.

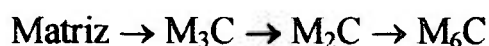
O vanádio eleva a temperatura de crescimento do grão de austenita, promovendo o refino do grão, aumenta a temperabilidade (quando dissolvido), aumenta a resistência ao revenido e causa acentuado endurecimento secundário[3]. O vanádio é um forte formador de carbonetos, sendo que em aços com 0,10% de vanádio forma-se o carboneto VC. Este não tem, muitas

vezes, uma composição estequiométrica, sendo mais próximo de V_4C_3 e normalmente o único carboneto de vanádio que ocorre nos aços; forma-se normalmente entre 823 a 873 K e produz endurecimento secundário.

O vanádio pode também formar um carbonitreto do tipo $M(C,N)$ [3]. Kuo[6] analisou um aço contendo 0,32% de carbono e 1,36% de vanádio, que apresentou endurecimento secundário.

Em alguns aços ao vanádio, a cementita não desaparece completamente no revenimento até que temperaturas entre 923 a 973 K sejam atingidas.

O molibdênio, até 0,3% em peso, eleva a temperatura de crescimento do grão de austenita, aumenta a temperabilidade, reduz a tendência à fragilidade ao revenido, eleva a dureza a quente, a resistência a quente e a resistência à fluência[7]. Este elemento também é responsável pelo endurecimento secundário, formando o carboneto Mo_2C . A seqüência mais provável de precipitação durante o revenido é a seguinte[8]:



O endurecimento secundário é produzido pela precipitação de uma dispersão extremamente fina de carbonetos ligados.

Dependendo dos teores de carbono, vanádio e molibdênio, pode haver a formação de partículas resistentes à abrasão. Frequentemente, este aço

ferramenta pode ser submetido a um processo de nitretação, para melhorar seu desempenho nas aplicações apropriadas.

Este aço é normalmente utilizado na condição temperado e revenido, com dureza variando entre 53 e 55 HRC, dependendo do ciclo de revenido utilizado; nesta condição, apresenta estrutura martensítica com aspecto fino. O máximo de dureza de 55 HRC é conseguido a temperaturas de revenido próximas a 823 K, devido à ocorrência do fenômeno de endurecimento secundário, propiciado pela precipitação de carbonetos, principalmente de vanádio[9].

2.4. IMPORTÂNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Uma das principais preocupações ao se avaliar a rugosidade superficial é o fato de que, na maioria dos casos, a superfície desempenhará um papel importante no contato entre corpos, onde as condições serão influenciadas pela sua microtopografia. Em outras situações, onde não ocorre o contato, a rugosidade superficial assume importância como propriedade interveniente na ocorrência de fenômenos, tais como corrosão de metais, qualidade de reflexividade, aderência de camadas de acabamento, aspecto final de

acabamentos, transmissão de calor etc.[10].

Nestes casos, a avaliação da rugosidade é executada supondo-se que as inter-relações paramétricas podem representar os compromissos entre a natureza e o comportamento da superfície, para cada situação particularizada.

A qualidade da superfície participa acentuadamente nos casos de peças que se ajustam ou se acoplam, desempenhando relevante papel no contexto das condições de atrito entre superfícies deslizantes e no desgaste resultante deste atrito.

O atrito constitui um fenômeno natural que ocorre entre todos os corpos animados de movimento relativo entre si e que se tocam. Assim, podem ser distinguidos os seguintes tipos de atrito: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás etc.

Para os corpos sólidos em contato entre si, as superfícies de contato apresentarão uma rugosidade superficial cujas irregularidades tenderão a interagir, dificultando o movimento relativo entre elas, conforme indicado na figura 2.1.

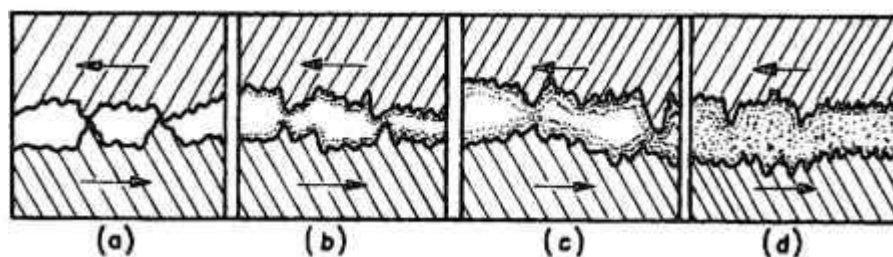


Figura 2.1: Representação esquemática referente às condições de movimento relativo entre duas superfícies: (a) atrito seco; (b) atrito semi-seco; (c) atrito semifluido; (d) atrito fluido[10].

Para os casos mais freqüentes de atrito entre corpos sólidos, vale lembrar os quatro tipos principais, analisando-os sob o ponto de vista da qualidade das superfícies técnicas envolvidas [10]:

- Figura 2.1.a - o atrito seco ocorre entre duas superfícies idealmente limpas, sem a interposição de nenhuma espécie de substância entre elas. Neste fenômeno intervêm dois processos integrados: a adesão molecular e a coesão mútua das irregularidades presentes nas rugosidades superficiais contrapostas. A atuação destas irregularidades apresenta, como consequência, a heterogeneidade de distribuição de cargas entre as duas superfícies, que serão transmitidas através das saliências mais proeminentes, reduzindo drasticamente a área de contato real.

Em decorrência desta situação, a pressão que uma superfície exerce

sobre a outra se eleva grandemente nestas saliências, produzindo o que se conhece por “extrema pressão”. A ação desta determina a elevação da temperatura a um ponto que torna as saliências plásticas, aumentando a coesão entre o par de superfícies de contato, sendo este o motivo pelo qual as superfícies mais grosseiras tendem a aumentar a intensidade da coesão mecânica das irregularidades.

O processo de quebra e abrandamento das irregularidades superficiais causa o aparecimento de novas singularidades na rugosidade, acelerando o processo de desgaste.

- Figura 2.1.b - o atrito semi-seco aparece entre duas superfícies limpas, nas condições reais de trabalho (apresentam uma película finíssima de substâncias absorvidas do meio ambiente, como poeira, óleos, gases etc.). A espessura deste filme tem grandeza da ordem de alguns Angstrons, mas já é suficiente para reduzir a possibilidade de aderência ou adesão molecular e coesão das irregularidades. Desta forma, o coeficiente de atrito resultante apresenta-se significativamente menor em confronto com o valor assumido no atrito seco.

- Figura 2.1.c - o atrito semifluido ocorre quando se tem uma película

lubrificante com uma espessura da ordem de 1 a 5 μm , introduzida artificialmente entre as superfícies em contato. Neste caso, a viscosidade do lubrificante determina sua capacidade de formar camadas intermediárias, com maior ou menor estabilidade, de tal maneira a resistir melhor ou pior à ação das forças atuantes. Neste tipo de atrito, onde a lubrificação denomina-se “por camadas limítrofes”, não fica excluída a possibilidade de ocorrência de coesão das irregularidades, acontecendo o contato direto, o caldeamento e o arrancamento de proeminências mais salientes.

- Figura 2.1.d - o atrito fluido se manifesta quando se aumenta a espessura da camada de lubrificante entre as duas superfícies em movimento relativo, conduzindo a uma total separação das mesmas, resultando na ocorrência de um atrito que depende exclusivamente da viscosidade do lubrificante, não sendo afetado pela ação direta das rugosidades superficiais.

Assim, quando duas superfícies apresentam deslocamento mútuo com um filme de óleo promovendo a separação entre elas, ao crescer a intensidade da pressão específica entre ambas, alguns pontos altos da microtopografia poderão entrar em contato, expulsando o óleo que os separa e conduzindo a um atrito semi-seco, ou até mesmo seco, induzindo uma degenerescência

acelerada das peças. Isto constitui o que conhecemos por desgaste, ou seja, a perda inevitável de material, a modificação da rugosidade superficial original, a alteração de dureza e outras características iniciais da superfície.

O desgaste guarda compromisso direto com o tipo de atrito e com as condições de entrelaçamento das microirregularidades superficiais das superfícies em contato. Quando provocado pelo atrito entre peças deslizantes, numa fase inicial de funcionamento pode melhorar as condições de trabalho através do “amaciamento” (Figura 2.2), quando são removidos os picos das irregularidades mais salientes. O mesmo acontece no atrito entre peças em rolamento que, na fase inicial, colabora para melhorar as condições de microdureza superficial através da ação de *peening* (encruamento puntiforme).

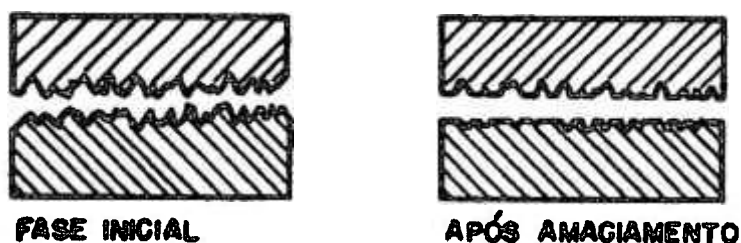


Figura 2.2: amaciamento de duas superfícies em contato

Porém, ultrapassada a fase inicial de amaciamento, o desgaste continua ocorrendo com intensidade crescente, até uma fase final de aceleração do mesmo, conduzindo à avaria da peça (Figura 2.3).

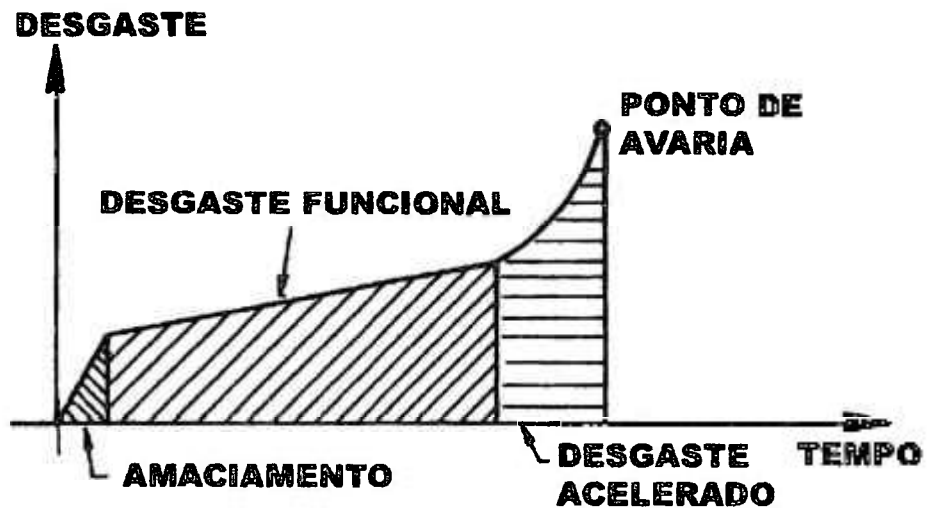


Figura 2.3: desenvolvimento do desgaste

O parâmetro de medida da rugosidade mais utilizado é *Desvio Médio Aritmético* ou *Ra*, que é definido por:

$$Ra = 1/L \cdot \int_0^L |y| \cdot dx \quad \text{eq. 2.4.1}$$

Onde: L = comprimento de amostragem

y = distância do pico ou vale de rugosidade a partir da linha média, que é função da posição x

x = posição ao longo do comprimento de amostragem.

A figura 2.4 mostra esquematicamente o perfil de rugosidade.



Figura 2.4: representação esquemática da medição de rugosidade Ra

2.5. NITRETAÇÃO

Apesar de bastante antigo, o processo de nitretação vem recebendo, atualmente, atenção crescente, em função das vantagens que apresenta quando comparado a outros processos de modificação de superfície. Uma das razões, reside no fato de que a nitretação produz camadas contínuas com a matriz, gerando uma aderência muito superior, o que é fundamental em aplicações de alta sollicitação mecânica e tribológica[11].

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 773 a

863K[12-13]. Consequentemente, no processo de nitretação não ocorre nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos, quando também está presente o carbono.

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 por 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[14].

Apresentam-se algumas propriedades obtidas após o processo de nitretação[15-27]:

- alta dureza superficial;
- elevada resistência ao desgaste;
- alta resistência ao revenido;
- elevada dureza a quente;
- redução do coeficiente de atrito seco;
- aumento na resistência à corrosão para algumas aplicações específicas, nos aços ao carbono;

- alta resistência à fadiga de alto ciclo, principalmente quando a espessura nitretada é pequena em relação à seção transversal da peça;
- alta estabilidade dimensional;
- possibilidade de ser aplicada na fase final de fabricação das peças.

No estudo da nitretação, o entendimento dos diagramas de equilíbrio ferro-nitrogênio (figura 2.5) e ferro-carbono-nitrogênio (figura 2.6) é de importância vital para a compreensão das mudanças que ocorrem nas superfícies a serem nitretadas.

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% em peso[21]. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados nitretos. O primeiro nitreto a se formar é denominado de γ' (Fe_4N) de reticulado cúbico de face centrada com uma composição teórica de nitrogênio de 5,9% em massa, sendo estável até temperaturas da ordem de 963 K. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1% em massa, ocorre a presença

simultânea do nitreto ϵ (Fe_{2-3}N) que dissolve de 11 a 11,5% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 773 K[28]. Para aços contendo cromo, em temperaturas mais altas (condição austenítica), ocorre a formação de CrN ao mesmo tempo que Fe_4N [29]. Em função da presença do carbono nos aços os nitretos formados sempre contém certa quantidade de carbono, sendo portanto carbonitretos[30].

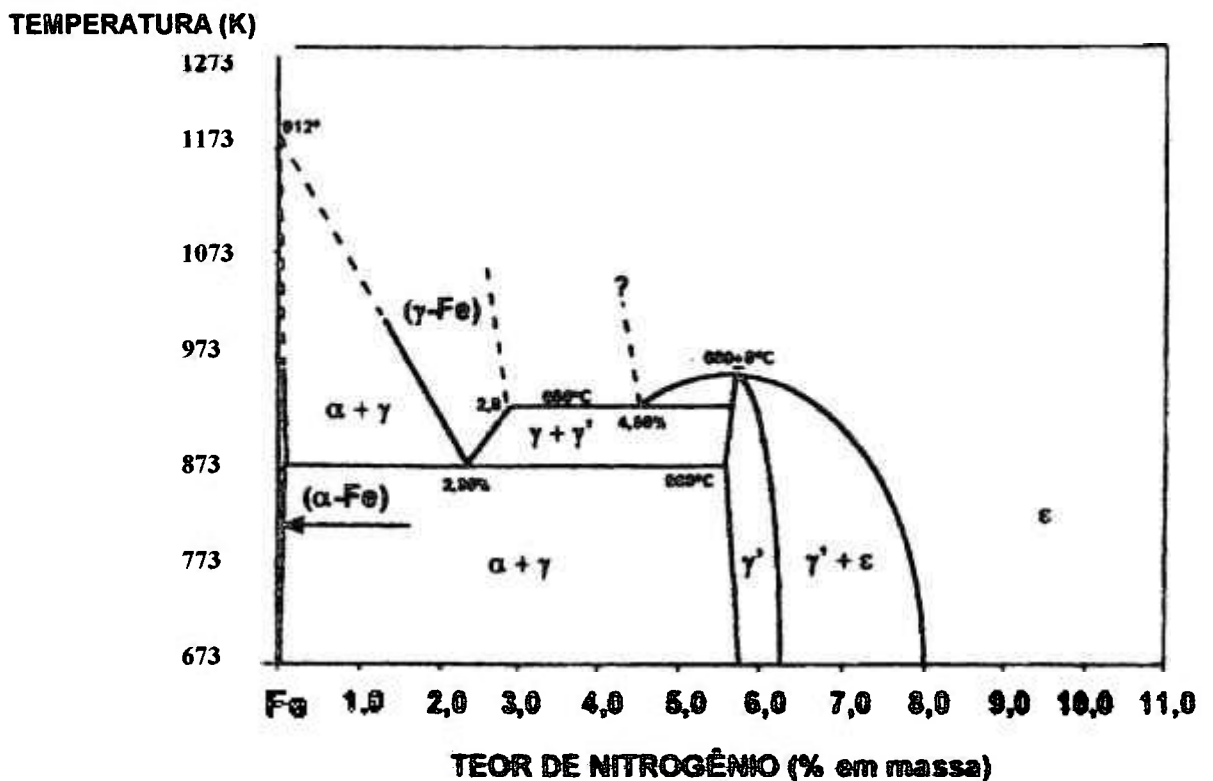


Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio Ferro-Nitrogênio[2]

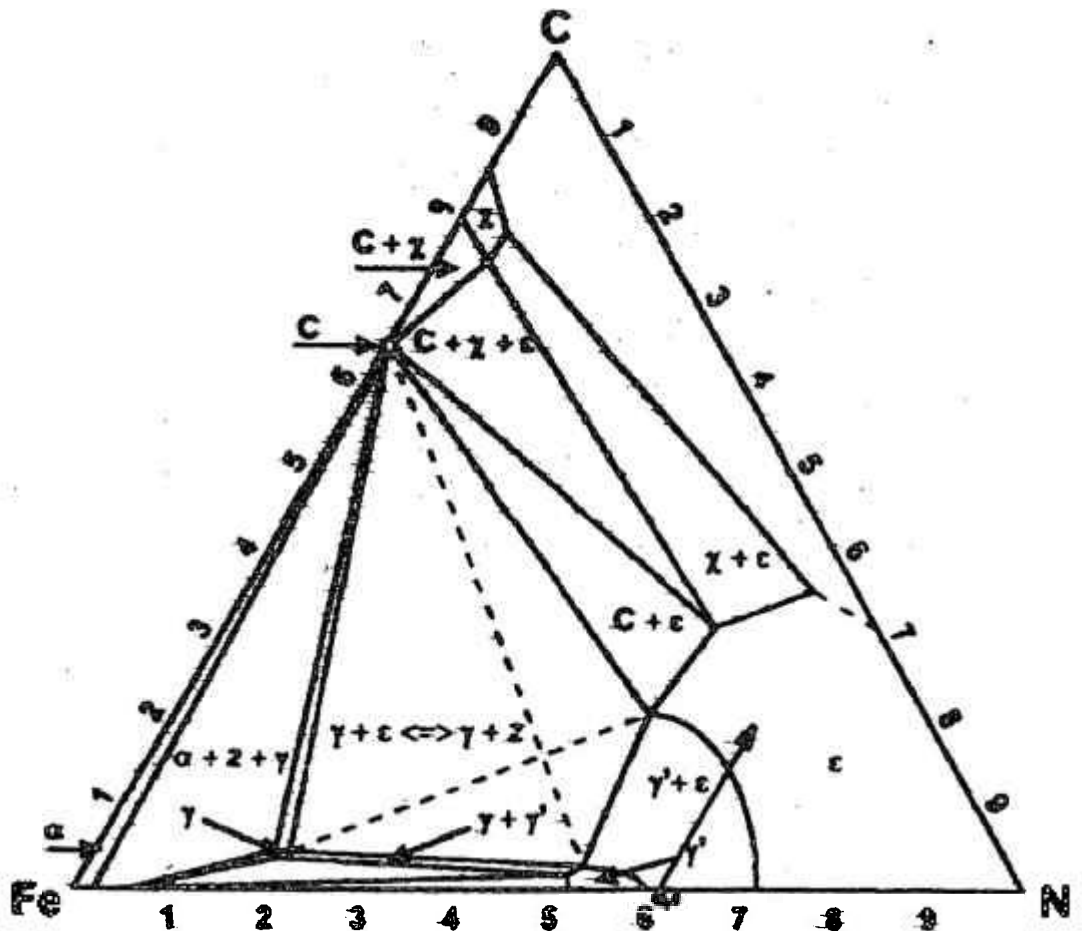


Figura 2.6: Diagrama de equilíbrio ferro-nitrogênio-carbono à temperatura de 823 K.[31]

Nos processos de nitretação, normalmente resulta a formação de duas regiões distintas a partir da superfície[32-33]. São elas: a camada branca (externa e fina) e a camada de difusão (interna e espessa). Alterando-se os parâmetros de processo, pode-se controlar a profundidade de cada camada,

podendo-se até eliminar a camada branca[34].

Os três principais processos de nitretação são a nitretação à gás, em banho de sais e por plasma[35-37]. O aço ferramenta AISI H 13 é utilizado com sucesso para a nitretação[38]. Os tratamentos à gás e em banho de sais são os mais utilizados em escala industrial, devido ao fato de apresentarem menor custo de instalação e processamento[39].

A nitretação a gás, envolvendo apenas a adsorção de nitrogênio é chamada simplesmente de nitretação ou nitretação a gás. Quando além do nitrogênio, o carbono também é introduzido, o tratamento é chamado de nitrocarbonetação, podendo ser desenvolvida numa atmosfera gasosa, em banho de sal ou utilizando a tecnologia de plasma.

2.5.1. NITRETAÇÃO GASOSA

O processo de nitretação gasosa, em atmosfera de amônia anidra, para o ferro CCC (α), pode ser dividido nos seguintes passos[13]:

1. transporte da molécula de amônia para uma área transitória, adjacente à superfície metálica;
2. difusão da molécula de amônia através desta área;
3. adsorção da molécula de amônia;
4. dissociação catalítica da molécula de amônia em: NH_2 , NH , N e H ;
5. transporte da moléculas de nitrogênio e hidrogênio, recombinadas, através da área transitória;
6. transporte do nitrogênio nascente absorvido para solução sólida de ferro α ;
7. difusão do nitrogênio na matriz, em função do gradiente de concentração;
8. formação localizada de núcleos de γ' e ϵ na superfície após o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz de ferro α atingido;
9. crescimento do nitreto, perpendicular e paralelamente à superfície;
10. formação e crescimento da camada superficial de γ' ;
11. formação e crescimento da camada superficial de ϵ ;
12. aumento na espessura da camada superficial de nitretos,

constituída de nitretos γ' e ϵ ;

13. difusão do nitrogênio da interface nitreto de ferro/fase α , para a fase α .

A figura 2.7 é uma representação do processo.

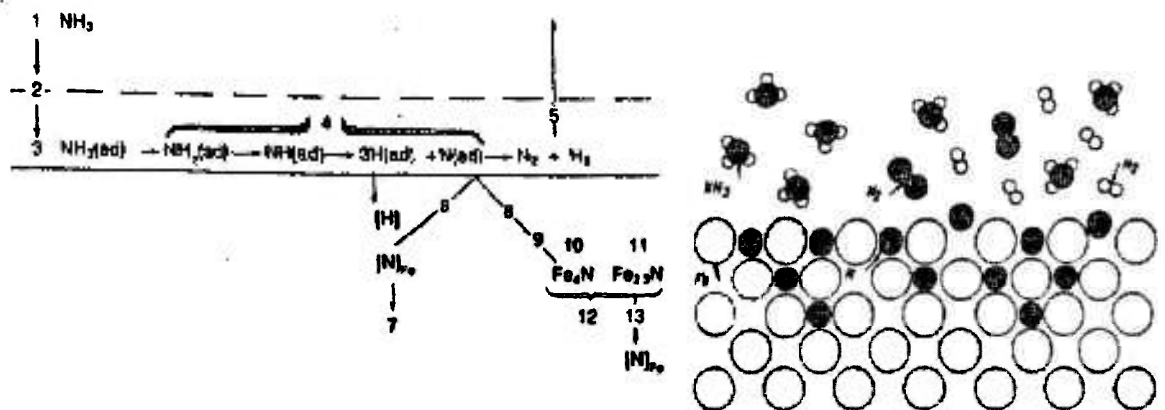
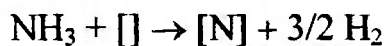


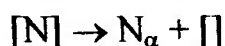
Figura 2.7: Representação esquemática do processo de difusão que ocorre durante a nitretação gasosa.

Buschinelli[40], utilizando-se da teoria de Grievson e Turkdogan[41], dividiu as reações de interface do processo de nitretação gasosa com amônia em duas etapas consecutivas:

a) dissociação da amônia com adsorção do nitrogênio na superfície:

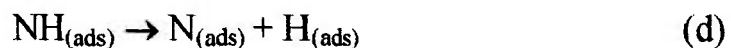
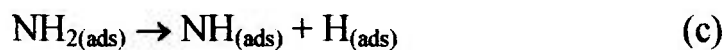
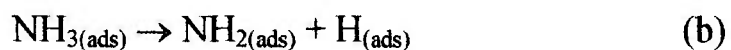


b) solução no metal a partir das posições adsorvidas:



onde [] e [N] representam respectivamente posições livres e ocupadas pelo nitrogênio na superfície do metal.

A dissociação catalítica da amônia na superfície metálica acontece com os seguintes passos[5]:





onde: (ads) = adsorvido

(g) = gás

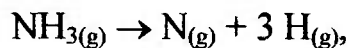
As reações “e, f, g, h”, são de recombinação de átomos de hidrogênio e nitrogênio, respectivamente.

Slycke e Ericsson[42] citam em seu trabalho que a cinética de nitretação para o ferro α pode ser controlada pelas reações “b” e “c”. O controle de uma ou de outra dependerá da temperatura e pressão parcial de hidrogênio no gás.

Pulkinen[43] verificou que, para o ferro α nitretado em uma mistura de $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ a 780 K, o passo da dissociação catalítica controlador do mecanismo, para pressão parcial de hidrogênio inferior a 0,4 bar é:



De acordo com Jolly[44], a atomização do gás amônia é representada pela reação:



sendo endotérmica, necessitando de 280,3 kcal/mol a 298 K. Nesta reação,

três ligações N-H são quebradas, por convenção tomando-se um terço do calor de atomização, 93,4 kcal/mol, como energia de ligação, simbolizada por $L(N-H) = 93,4$ kcal/mol. Não se deve assumir que, quando um átomo de hidrogênio é removido da amônia, 93,4 kcal/mol são absorvidos. Na realidade, o que ocorre é o seguinte:

$$D(NH_2-H) = 104 \text{ kcal/mol}$$

$$D(NH-H) = 95 \text{ kcal/mol}$$

$$D(N-H) = 81 \text{ kcal/mol,}$$

onde $D(NH_2-H)$, $D(NH-H)$ e $D(N-H)$ são as energias de dissociação. A média das energias de dissociação corresponde à energia de ligação, $L(N-H)$. A energia de ligação da molécula de nitrogênio (N_2), a 298 K, é igual a $L(N-N) = 226$ kcal/mol.

O teor de amônia dissociada é muito usado na prática industrial e normalmente citado pela literatura. Ele é determinado pelo gás de saída da câmara do forno, como meio de controle do processo.

Em processos industriais, em função da taxa de renovação de amônia na atmosfera do forno, normalmente não é atingido o equilíbrio químico, permanecendo o teor de amônia dissociada em torno de 30%. Caso o teor de

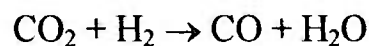
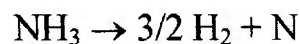
amônia dissociada atinja valores muito baixos, deve-se reduzir a vazão do gás.

Processos de nitretação podem ser definidos de duas formas: simples e duplo estágio. O processo de simples estágio é executado com taxa de amônia dissociada entre 15 e 30%. No processo de duplo estágio, o primeiro é similar ao de simples estágio, exceto pelo tempo. O segundo estágio é realizado a uma temperatura levemente superior, 313 K acima, com uma taxa de amônia dissociada entre 65 e 85%, obtidas com auxílio de um dissociador externo. O principal objetivo do segundo estágio é reduzir a camada branca superficial desenvolvida no primeiro estágio.

Atualmente, diversos ciclos de nitretação gasosa são utilizados na indústria, sendo as composições das atmosferas bastante diferentes, nos mais variados tempos e temperaturas. As atmosferas normalmente encontradas são as seguintes[45]:

1. NH_3
2. $\text{NH}_3 + \text{H}_2$
3. $\text{NH}_3 + \text{N}_2$
4. $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$

Para Leslie[45], o CO_2 é catalisador do processo de nitretação, pois reage com o hidrogênio molecular gasoso (H_2) produzido na reação de dissociação catalítica da amônia, aumentando a velocidade de dissociação da amônia na superfície do aço, segundo as seguintes reações:



Para Hirsch e Kiral[46], a adição de um gás carbonetante a uma atmosfera nitretante favorece a formação da camada branca (camada de ligação). Dois mecanismos podem explicar o fenômeno[47]:

1. o carbono atua acelerando a adsorção de nitrogênio;
2. o carbono atua favorecendo o crescimento dos nitretos.

Em temperaturas adequadas, todos os aços são capazes de formar nitretos de ferro na presença de nitrogênio atômico[48], mas o nível de dureza final da camada nitretada depende dos elementos de liga formadores de nitretos.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. MATERIAL UTILIZADO E CONDIÇÃO INICIAL

O material em estudo, AISI H 13, encontrava-se na forma de barra com diâmetro de 22,22 mm, com comprimento de 1 metro, no estado de fornecimento do fabricante (recozido). A composição química é apresentada na tabela 3.1. As amostras foram nitretadas nos ciclos apresentados na tabela 3.2.

TABELA 3.1 : Composição química do aço AISI H 13, determinado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (porcentagem em massa).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
0,41%	1,10%	0,38%	0,011%	0,009%	5,15%	1,35%	0,98%	Bal.

TABELA3.2: Ciclos utilizados na nitretação gasosa do aço AISI H13.

CICLO 1	<p style="text-align: center;">3 HORAS A 823 K</p> <p style="text-align: center;">ATMOSFERA: N₂ (4,5 Nm³/h) + NH₃ (4,5 Nm³/h)</p>
CICLO 2	<p style="text-align: center;">2 HORAS A 823 K</p> <p style="text-align: center;">ATMOSFERA: N₂ (4,5 Nm³/h) + NH₃ (4,5 Nm³/h) + CO₂(0,6 Nm³/h)</p> <p style="text-align: center;">1 HORA A 823 K</p> <p style="text-align: center;">ATMOSFERA: N₂ (4,5 Nm³/h) + NH₃ (4,5 Nm³/h) + CO₂(0,3 Nm³/h)</p>

Estes ciclos foram escolhidos por serem utilizados industrialmente na produção de anéis de pistão, uma das possíveis aplicações do aço AISI H 13.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

As técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural e mecânica das amostras foram: Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microdureza Vickers. A figura 3.1 mostra o diagrama esquemático dos procedimentos experimentais utilizados.

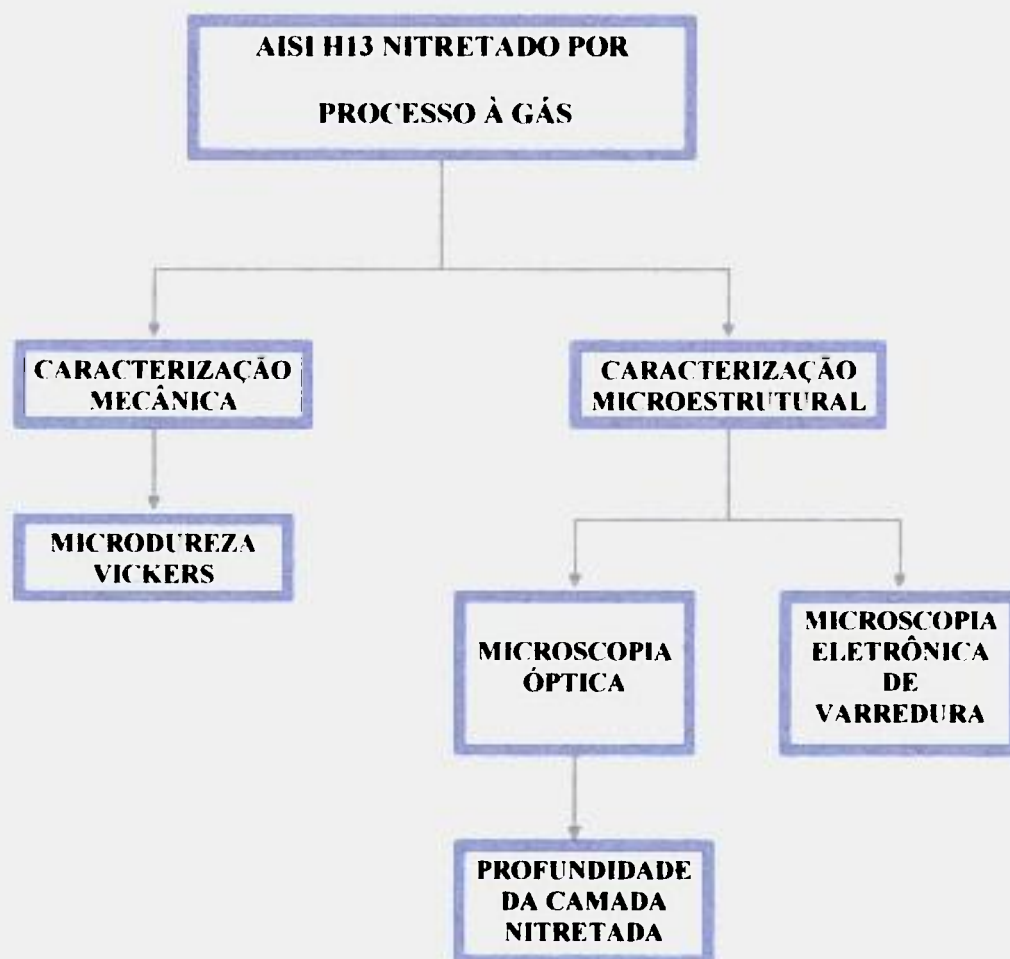


Figura.3.1: Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais para caracterização do aço AISI H 13 após processos de nitretação gasosa.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 CURVA DE REVENIDO

Foi realizada a determinação da curva de revenido em amostras do material utilizado, visando-se conhecer a melhor condição de tratamento térmico prévia à nitretação. Optou-se pela temperatura de revenido que proporcionasse a maior dureza ao material, a exemplo de trabalhos anteriores com onjetivo semelhante. A temperatura de austenitização foi de 1273 K, com resfriamento em óleo; o revenido foi realizado em intervalos de 323 K, a partir de 573 K. O tratamento térmico foi realizado em um forno Brasimet, com atmosfera inerte (N_2) e a dureza das amostras determinadas em um durômetro Rockwell Wolpert, pertencentes à empresa Dibraço Tratamento Térmico S.A. Com os dados obtidos, definiu-se o ciclo de tratamento térmico para as amostras de têmpera a 1273 K com resfriamento em óleo, seguida

revenido a 823 K.

4.2 ACABAMENTO SUPERFICIAL

Foi realizado o acabamento superficial diferenciado para as amostras, que variou de esmerilhamento, lixamento grana 120, lixamento grana 220, lixamento grana 320, lixamento grana 400, lixamento grana 600, lixamento grana 1000, num total de três amostras para cada acabamento. Foram medidas as rugosidades superficiais em um rugosímetro HOMMEL WERKE modelo Tester P-4, pertencente ao IPEN – Universidade de São Paulo.

As amostras foram submetidas à nitretação a gás, em dois ciclos diferentes.

As amostras foram identificadas conforme mostra a tabela 4.1.

TABELA 4.1: Identificação das amostras

Acabamento Superficial	Identificação	
	Ciclo 1	Ciclo 2
Esmerilhado	I	VIII
Lixa 120	II	IX
Lixa 220	III	X
Lixa 320	IV	XI
Lixa 400	V	XII
Lixa 600	VI	XIII
Lixa 1000	VII	XIV

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras condicionadas conforme itens 4.1 e 4.2, foram submetidas a ataque químico com Nital 2%, durante 10 segundos e observadas em microscópio óptico OLYMPUS BX 60 M, com sistema Sony Video printer de reprodução de imagens, pertencente ao Instituto Presbiteriano Mackenzie.

4.4 MEDIDA DA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA

Nas amostras condicionadas conforme itens 4.1 e 4.2, foi realizada a determinação da profundidade da camada nitretada, pelo método de interseção linear, utilizando-se digitalização de imagens em software Adobe Photoshop 4.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE REVENIDO

Foi realizada a determinação da curva de revenido em amostras do material utilizado, visando-se conhecer a melhor condição de tratamento térmico (maior dureza) prévia à nitretação. A temperatura de austenitização foi de 1273 K, com resfriamento em óleo; o revenido foi realizado em intervalos de 50 K, a partir de 573 K, utilizando-se três amostras por temperatura. Os resultados encontram-se descritos na tabela 5.1 e na figura 5.1. A figura 5.2 mostra a curva de revenido determinada pelo fabricante, para algumas temperaturas de austenitização.

TABELA 5.1 : Dureza em função da temperatura de revenido para amostras de aço AISI H13, temperadas a 1000 °C, com resfriamento em óleo.

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Dureza (HRC)</i>
573	53,0 ± 0,3
623	52,0 ± 0,3
673	53,0 ± 0,3
723	54,0 ± 0,3
773	55,0 ± 0,3
823	55,0 ± 0,3
873	54,0 ± 0,3



Figura 5.1: Curva de revenido para o aço AISI H13, determinada experimentalmente.

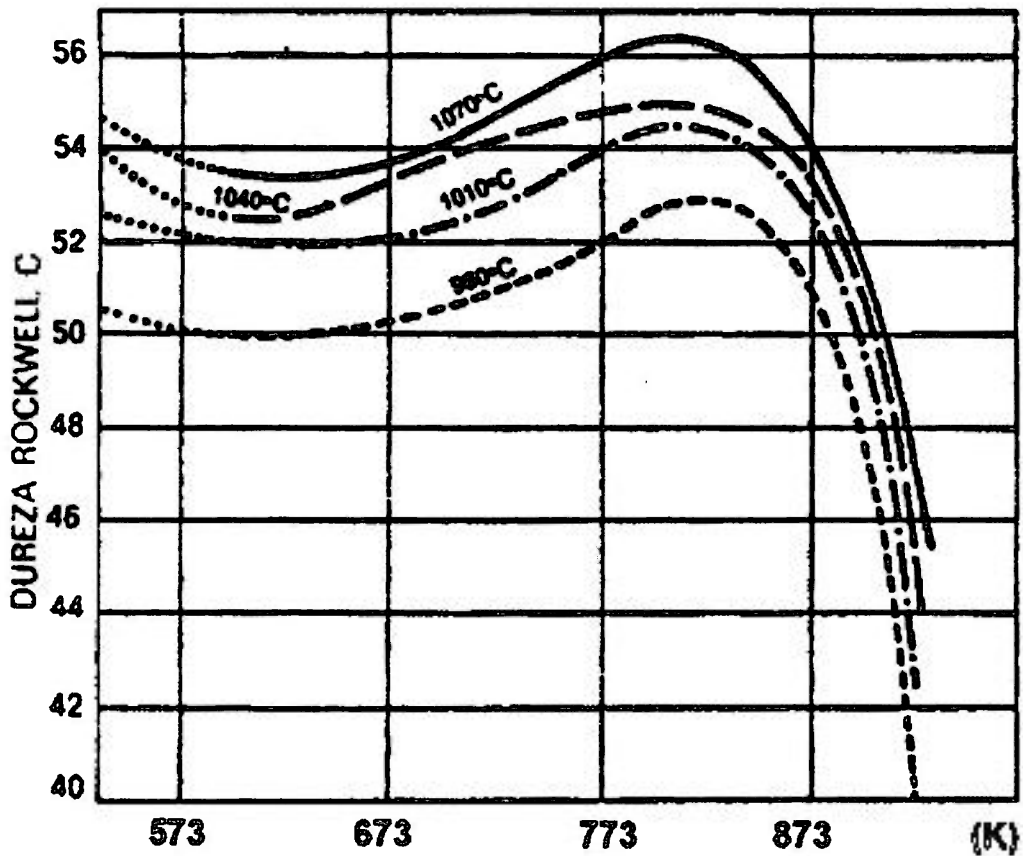


Figura 5.2: Curva de revenido determinada pelo fabricante.[11]

No intervalo de temperatura estudado, o valor de dureza atingiu um mínimo de 52 HR_C a 623 K e um máximo de 55 HR_C entre 773 K e 853 K, a exemplo do determinado pelo fabricante. A diferença de 3 pontos em HR_C entre os limites extremos de dureza é inferior à tolerância normal encontrada em processos industriais de têmpera e revenido (4 pontos em HR_C), o que significa dizer que em termos de projeto o material não apresenta variação

significativa de dureza, neste intervalo de temperaturas.

5.2 ACABAMENTO SUPERFICIAL

Foi determinada a rugosidade superficial das amostras para cada um dos diversos acabamentos superficiais, descritos na tabela 5.2.

TABELA 5.2 – Rugosidades obtidas para os diversos acabamentos superficiais.

<i>Acabamento superficial</i>	<i>Rugosidade (Ra)</i>
Esmerilhado	$3,5 \pm 0,1$
Lixa 120	$0,40 \pm 0,01$
Lixa 220	$0,270 \pm 0,006$
Lixa 320	$0,210 \pm 0,006$
Lixa 400	$0,100 \pm 0,003$
Lixa 600	$0,070 \pm 0,003$
Lixa 1000	$0,050 \pm 0,003$

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica (MO) das amostras condicionadas conforme itens 4.1 e 4.2, possibilitou a observação da morfologia e profundidade da camada nitretada, conforme mostram as figuras de 5.3 a 5.10. Pode-se notar que as

camadas nitretadas são tanto maiores quanto menor a rugosidade superficial. Verifica-se também que as amostras tratadas no ciclo 2 (com injeção de CO₂) apresentam maior profundidade na camada nitretada, indicando que houve maior difusão neste ciclo, que a princípio é benéfico, pois obteve-se uma profundidade maior de camada sem aumento do tempo de tratamento. Não se verificou a presença de camada branca, geralmente indesejada e normalmente presente em materiais sujeitos a este tratamento. As medidas de profundidade de camada encontram-se descritas no item 5.5.

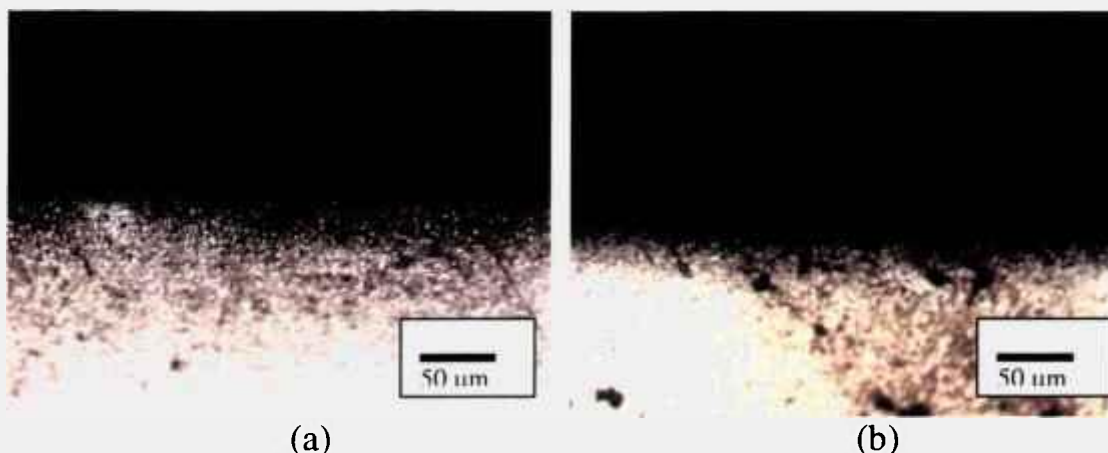


Figura 5.3: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) esmerilhado; b) lixa 120 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

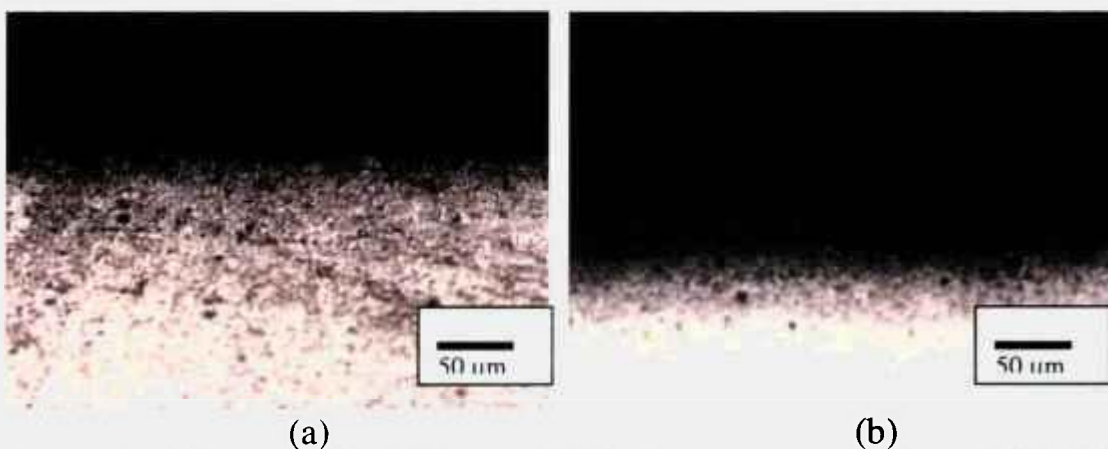


Figura 5.4: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) lixa 220; b) lixa 320 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

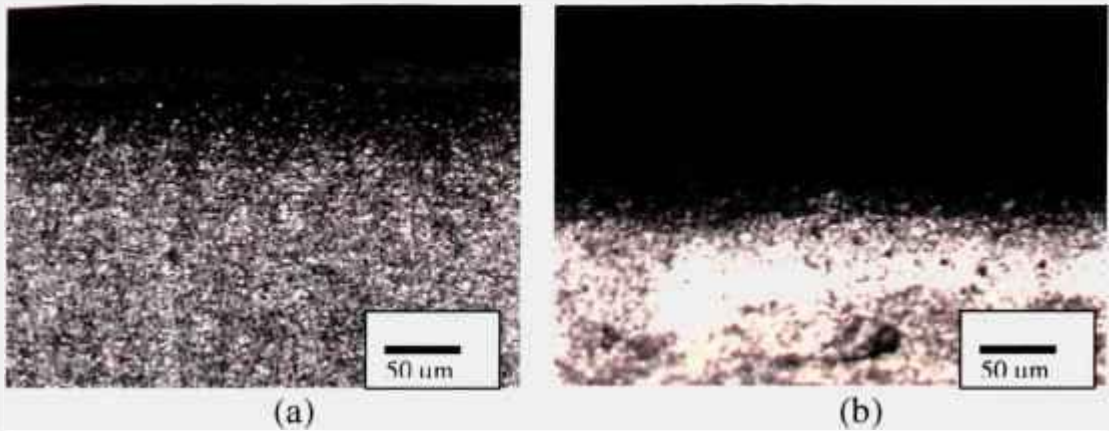


Figura 5.5: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) lixa 400; b) lixa 600 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

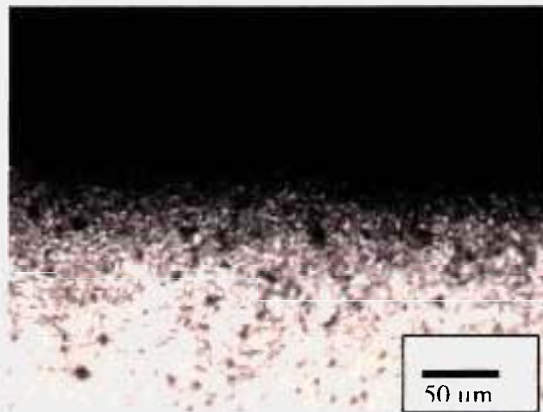


Figura 5.6: Micrografia obtida por MO de amostra de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 1000 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

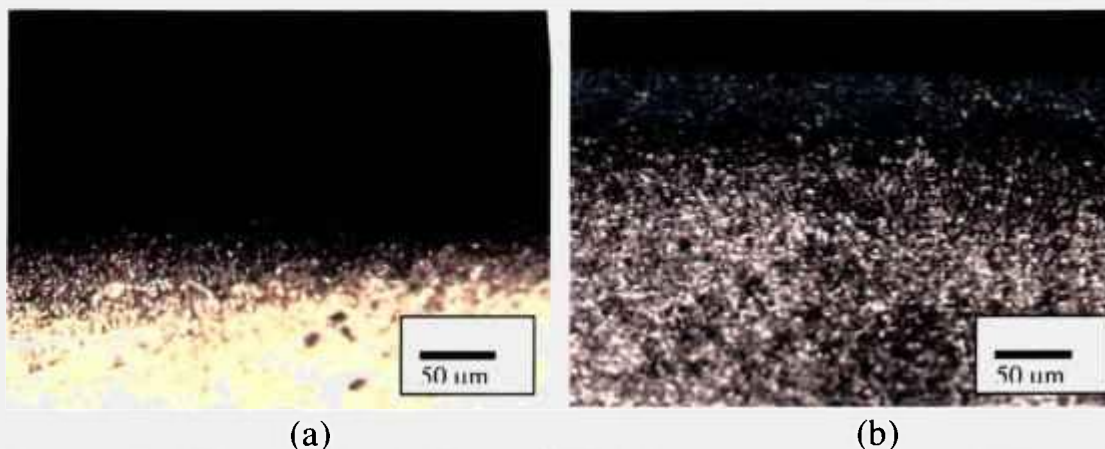


Figura 5.7: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) esmerilhado; b) lixa 120 (ciclo 2). Ataque: Nital 2%.

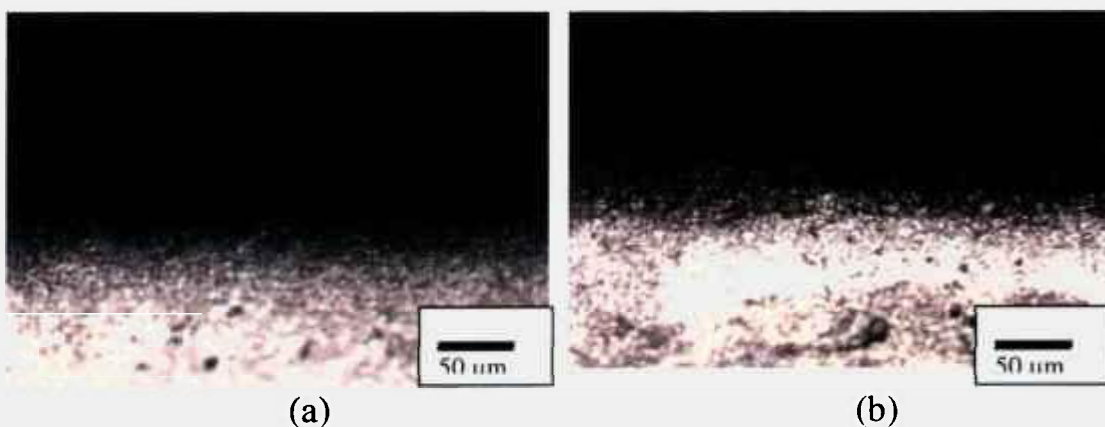


Figura 5.8: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) lixa 220; b) lixa 320 (ciclo 2). Ataque: Nital 2%.

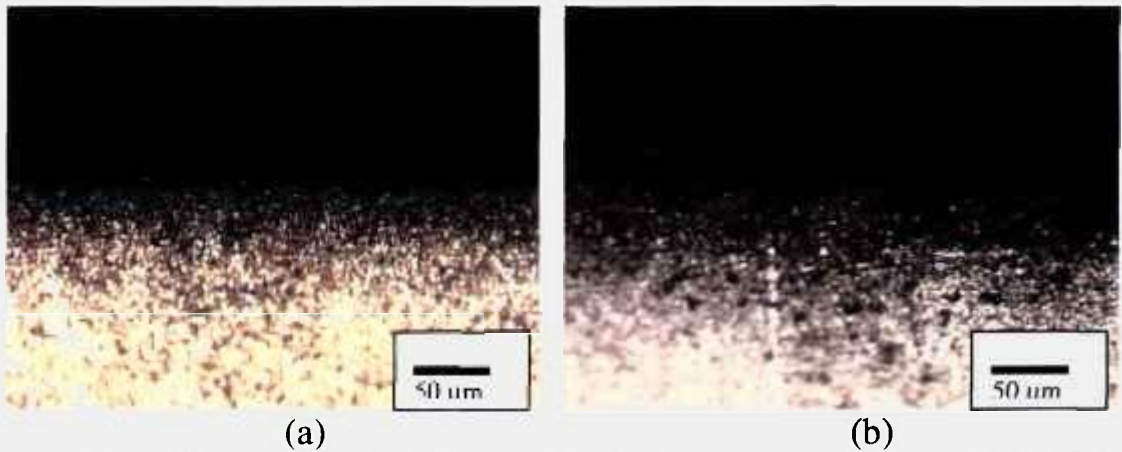


Figura 5.9: Micrografia obtida por MO de amostras de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial: a) lixa 400; b) lixa 600 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

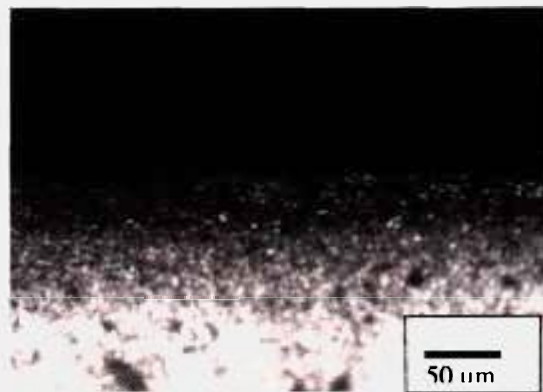


Figura 5.10: Micrografia obtida por MO de amostra de aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 1000 (ciclo 1). Ataque: Nital 2%.

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras condicionadas conforme itens 4.1 e 4.2, possibilitou a observação da morfologia da camada nitretada e da matriz, conforme mostram as figuras de 5.11. a 5.16. A estrutura da matriz apresenta aspecto acicular fino, característico deste tipo de aço na condição temperado e revenido. Pode-se notar que as estruturas das camadas nitretadas apresentam-se tão mais deformadas quanto mais fina a granulometria do lixamento, para ambos os ciclos. Além disso, pode-se notar nas amostras tratadas no ciclo 2 (com injeção de CO₂) uma estrutura mais grosseira na camada nitretada, em relação às amostras tratadas no ciclo 1, indicando que no ciclo 2 ocorreu uma maior deformação da estrutura devida a uma maior difusão de nitrogênio.

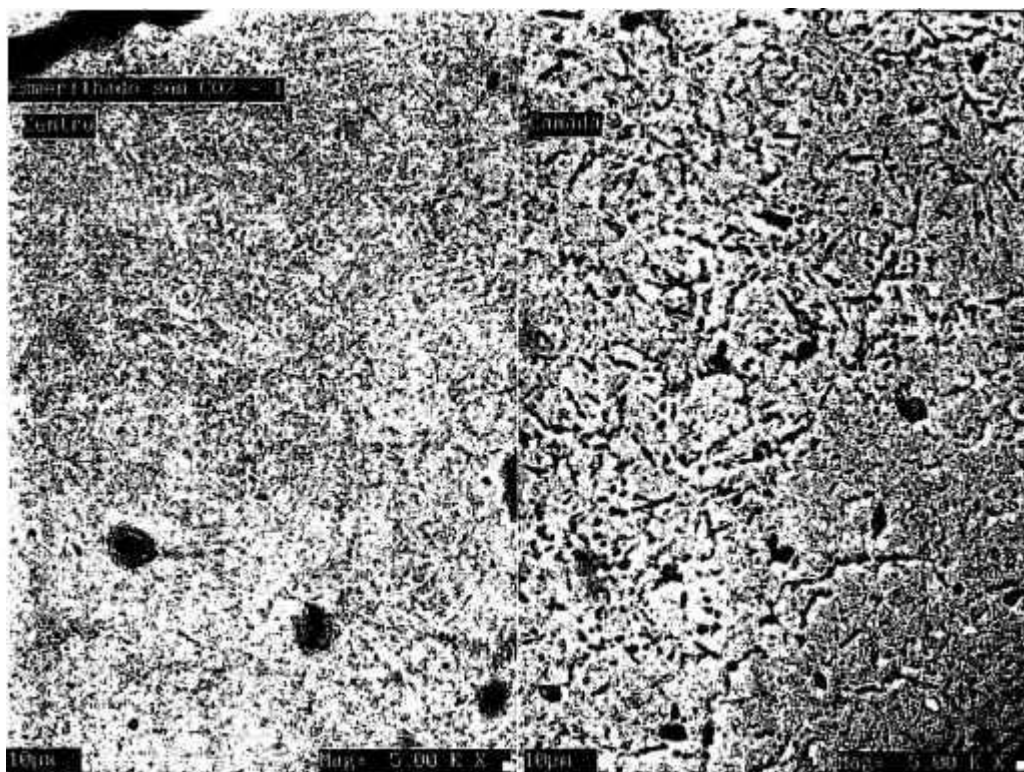


Figura 5.11: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial esmerilhado, ciclo 1.

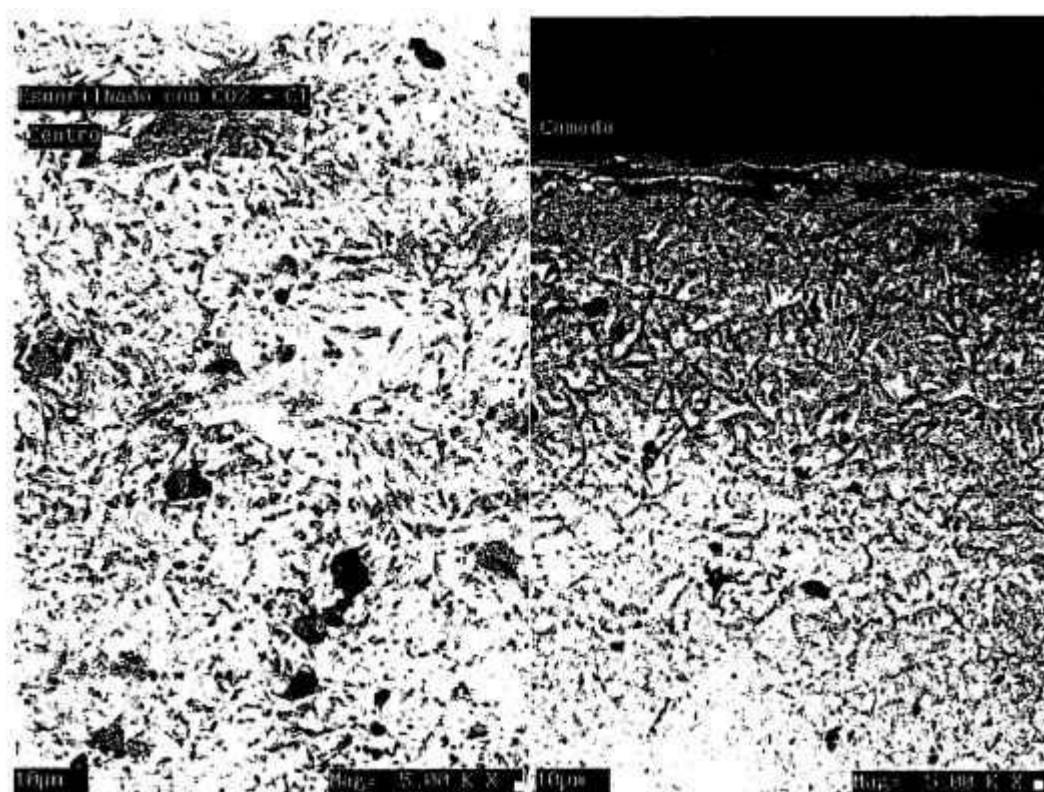


Figura 5.12: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial esmerilhado, ciclo 2.

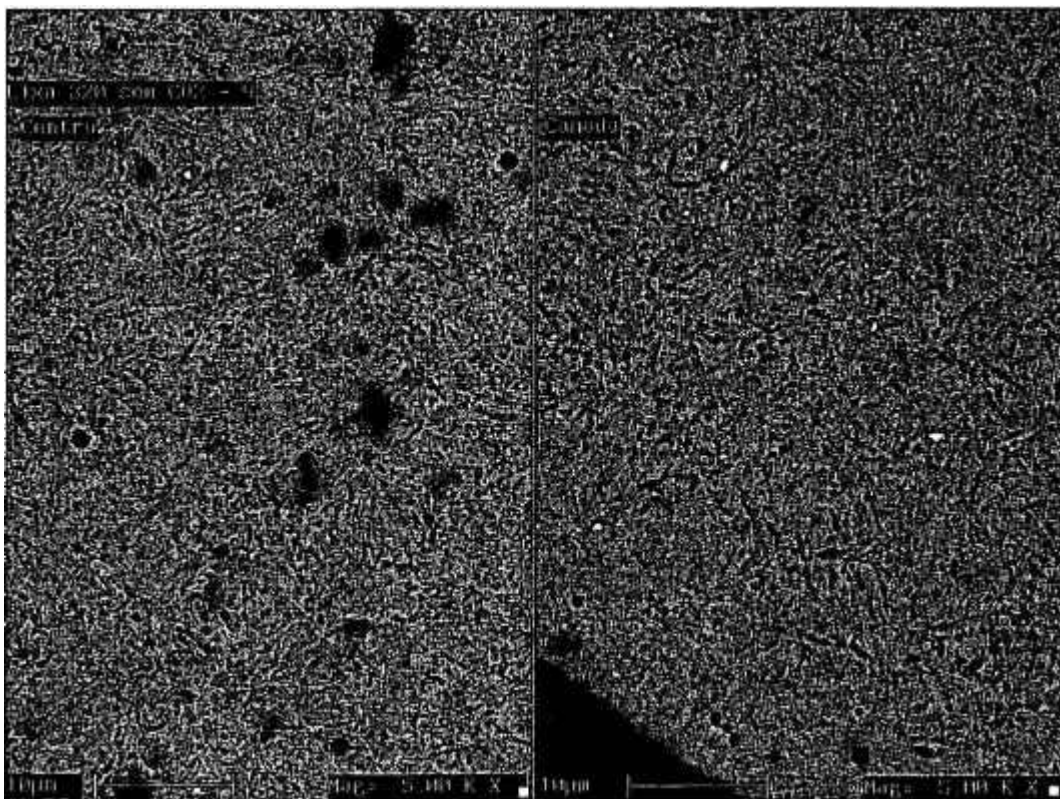


Figura 5.13: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 320, ciclo 1.

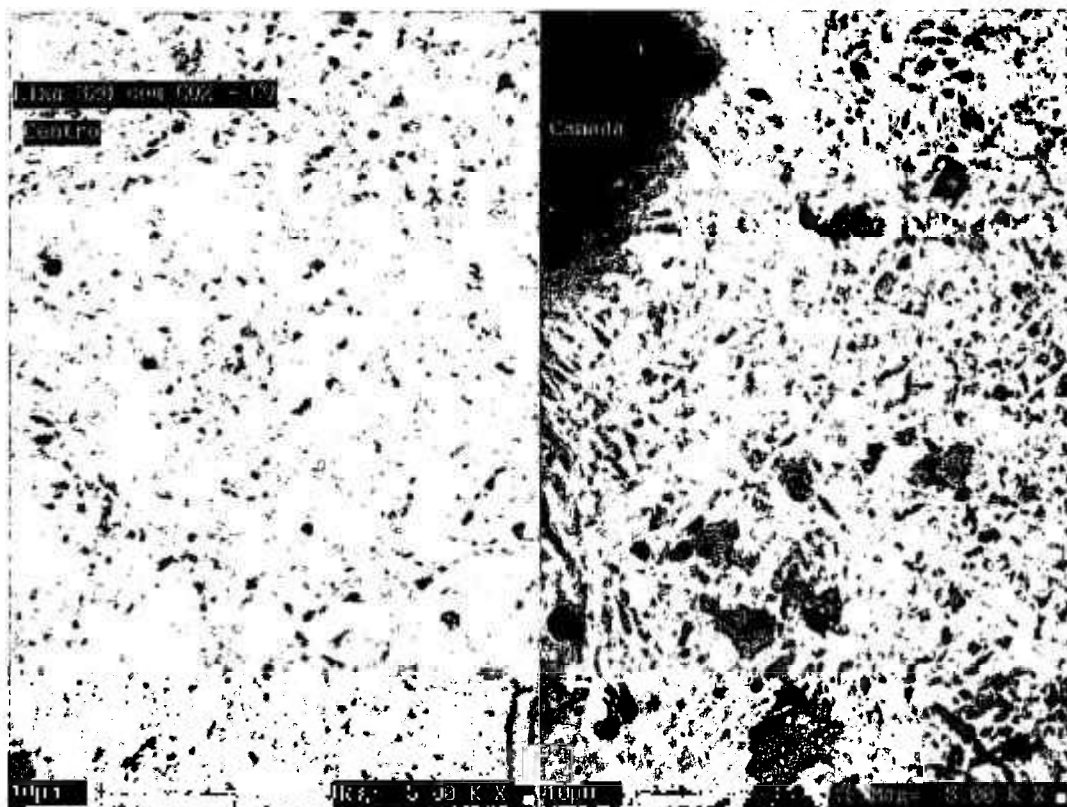


Figura 5.14: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 320, ciclo 2.



Figura 5.15: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 1000, ciclo 1.

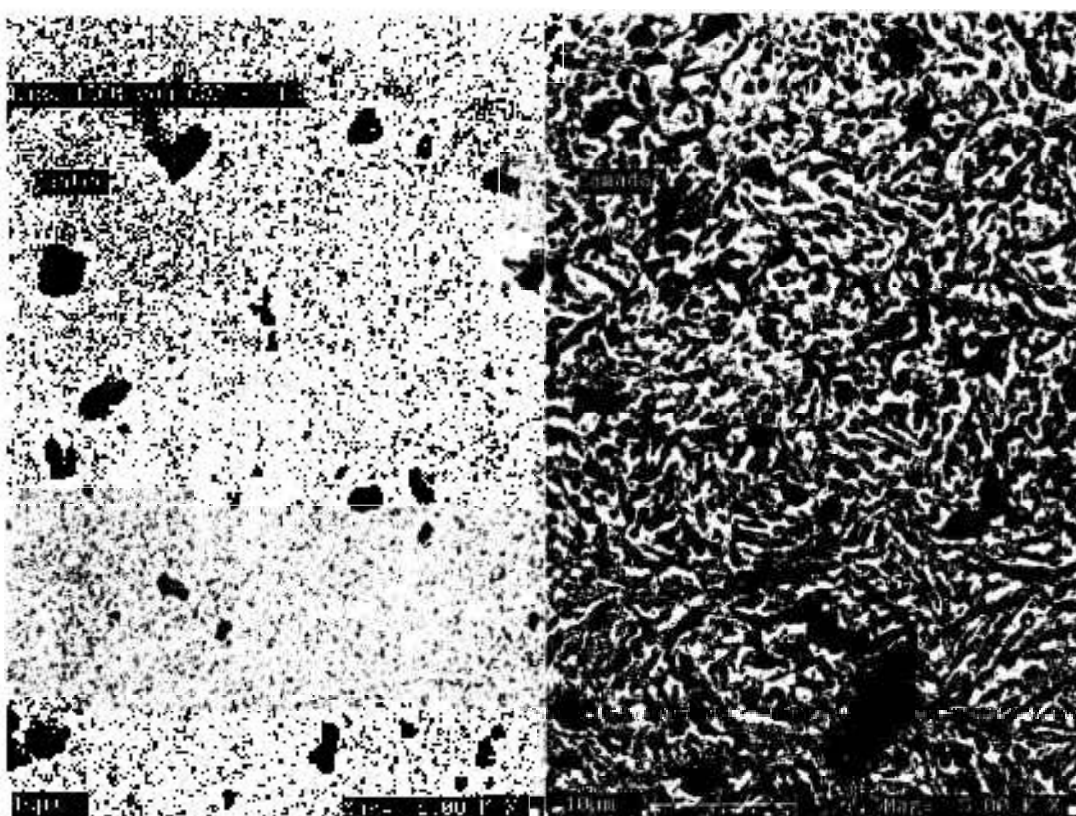


Figura 5.16: Micrografia obtida por MEV de amostra do aço AISI H13 nitretado com acabamento superficial lixa 1000, ciclo 2.

5.5. MEDIDA DA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA

Foram realizadas as medidas da profundidade das camadas nitretadas nas amostras condicionadas conforme descrito nos itens 4.1, 4.2 e 4.3, mostradas na tabela 5.3. e vistas na figura 5.17. Pode-se notar que as camadas nitretadas são tanto maiores quanto menor a rugosidade superficial. Verifica-se também que as amostras tratadas no ciclo 2 (com injeção de CO₂) apresentam maior profundidade na camada nitretada, indicando que houve maior difusão neste ciclo, que a princípio é benéfico, pois obteve-se uma profundidade maior de camada sem aumento do tempo de tratamento.

TABELA 5.3: Profundidade da camada nitretada em relação à rugosidade superficial e ao ciclo de nitretação.

Rugosidade superficial (Ra)	Profundidade da camada nitretada (µm)	
	Ciclo 1	Ciclo 2
3,53	Amostra I: 39±2	Amostra: VIII 53±2
0,40	Amostra II: 46±2	Amostra: IX 56±2
0,27	Amostra III: 55±1	Amostra: X 68±2
0,21	Amostra IV: 72±2	Amostra: XI 87±2
0,10	Amostra V: 76±2	Amostra: XII 108±3
0,07	Amostra VI: 90±2	Amostra: XIII 110±2
0,05	Amostra VII: 97±2	Amostra: XIV 110±2

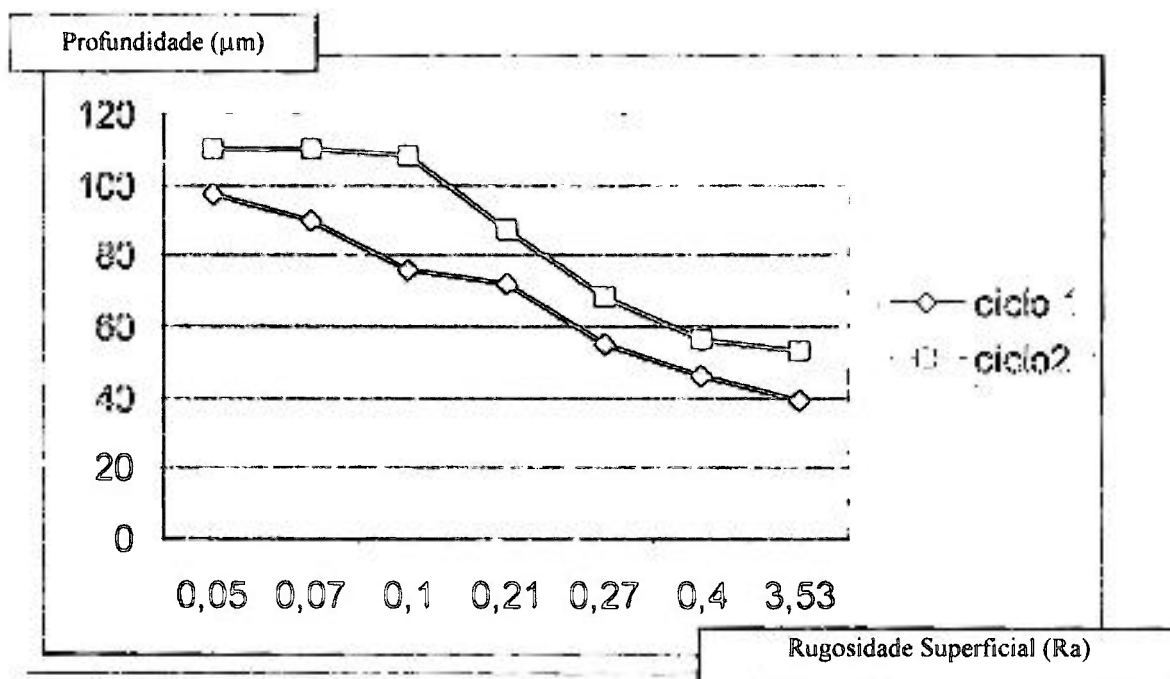
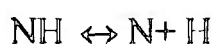
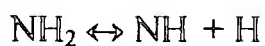
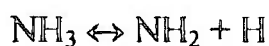


Figura 5.17. Relação entre a rugosidade superficial e a profundidade da camada.

O fato da superfície com menor rugosidade produzir uma camada mais profunda, pode estar relacionado à maior adsorção de gás que ocorre na superfície mais rugosa. A amônia se decompõe conforme a seguinte sequência de reações:



Uma superfície com maior capacidade de adsorção, irá reter uma quantidade maior de hidrogênio atômico que, sendo extremamente reativo, poderá reverter a reação, deslocando o equilíbrio para o lado dos reagentes,

diminuindo a velocidade da reação.

Um outro mecanismo que pode explicar a maior dificuldade de nitretação em superfícies mais rugosas é o efeito do processo de acabamento, isto é, durante o acabamento mais grosseiro são geradas maiores tensões na superfície do material, dificultando a difusão do nitrogênio.

A maior profundidade de camada gerada pela adição de CO_2 , pode estar relacionada ao fato deste gás agir como catalisador da reação. O hidrogênio atômico, que possui forte tendência à quebra de duplas ligações, reagirá com o CO_2 , de acordo com a seguinte reação:



Com a redução de presença de hidrogênio atômico gerada por esta reação, haverá um deslocamento de equilíbrio químico para o lado dos produtos, na reação de decomposição da amônia, aumentando a quantidade de nitrogênio atômico disponível.

5.6. MEDIDA DOS PERFIS DE MICRODUREZA

As figuras 5.18 e 5.19 mostram os perfis de microdureza das amostras.

Pela análise dos gráficos, pode-se notar que as superfícies com menor rugosidade superficial apresentam valores mais elevados de dureza, em distâncias maiores da superfície. Isto se deve provavelmente à maior difusão do nitrogênio pela superfície do material. Nota-se também, que as amostras submetidas ao ciclo 2 apresenta maiores valores de dureza, devido provavelmente à maior eficiência deste.

De um modo geral, os perfis não apresentaram uma esperada queda brusca de dureza, em sua maioria se aproximando de linhas retas, o que pode ser indicativo de uma camada nitretada mais contínua, portanto mais aderente.

Trabalhos anteriores, realizados com ciclos mais longos (90 horas), não indicam diferenças entre os perfis de microdureza, indicando que para ciclos mais longos os fenômenos relacionados à superfície se tornam menos importantes[49]. Nestes mesmos trabalhos, nota-se que os perfis de microdureza seguem o padrão clássico, apresentando uma queda brusca de dureza em uma determinada profundidade, indicando que ciclos curtos podem gerar camadas nitretadas mais contínuas.

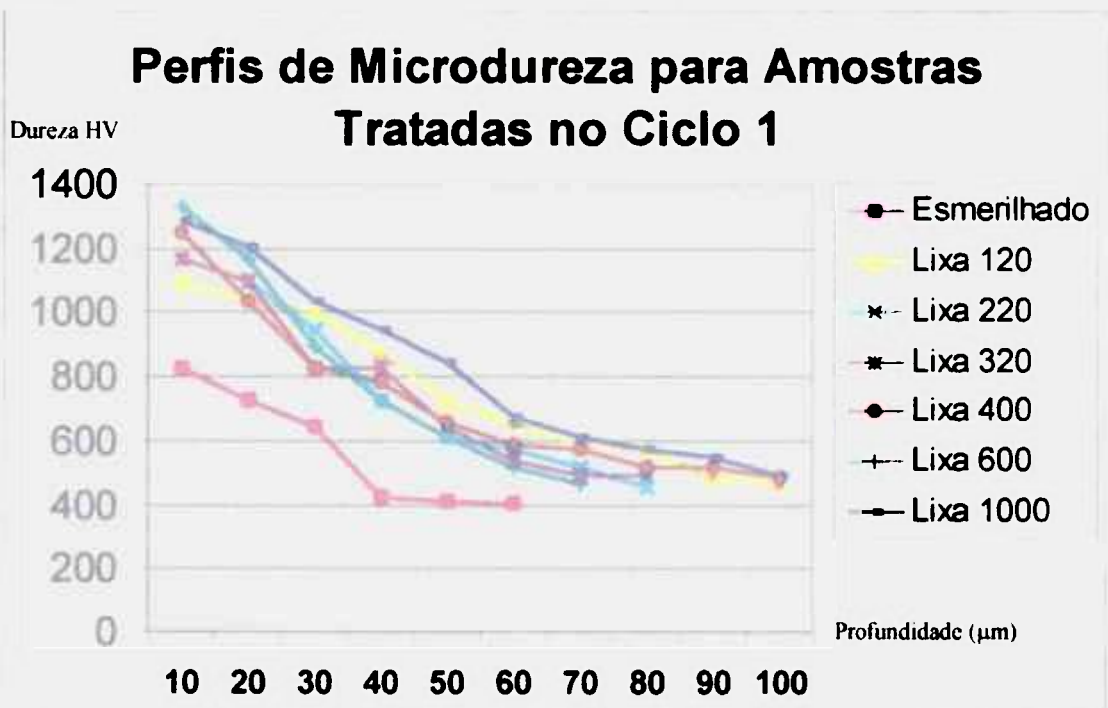


Figura 5.18. Perfis de microdureza para amostras tratadas no ciclo 1.

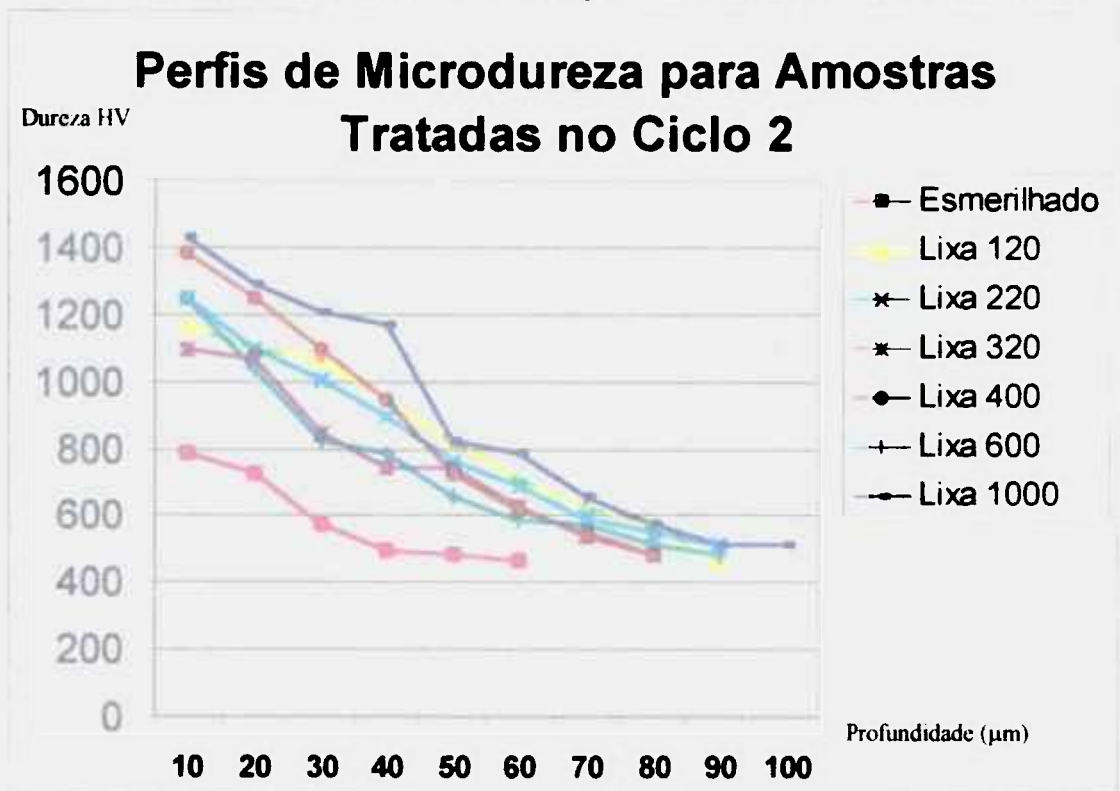


Figura 5.19. Perfis de microdureza para amostras tratadas no ciclo 2.

6. CONCLUSÕES

- As camadas nitretadas são tanto maiores quanto mais fina a granulometria do lixamento.
- As amostras tratadas no ciclo 2 (com injeção de CO₂) apresentam maior profundidade na camada nitretada.
- As estruturas das camadas nitretadas são tanto mais deformadas quanto menor a rugosidade superficial da amostra, para ambos os ciclos.
- As amostras tratadas no ciclo 2 (com injeção de CO₂) apresentam uma estrutura mais grosseira na camada nitretada, em relação às amostras tratadas no ciclo 1.
- Os perfis de microdureza apresentaram, em sua maioria, padrão diferente do perfil clássico, sem uma queda brusca de dureza,.
- As superfícies com menor rugosidade apresentaram valores maiores de

dureza em todas as regiões da camada nitretada, sendo maiores para o ciclo 2.

- O acabamento superficial prévio e a presença de CO_2 na atmosfera de nitretação, podem aumentar a profundidade da camada nitretada para um determinado ciclo de tratamento, podendo obter-se bons resultados com ciclos mais curtos, conseqüentemente mais econômicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R. - Aços e Ligas Especiais - Eletrometal
Metais especiais - 1988.
- 2- MOLERA, P. - Deform. Met., Nov. 1985, 48 a 54
- 3- BRANCO, J. R. T.; KRAUSS, G. – Heat treating and microstructure of tool
steels for molds and dies. – Heat treating, 1988, 19-100.
- 4- Standard practices and procedures for steel – Heat Treaters Guide – ASM.
- 5-ROBERTS, G. A. – Tool Steels – Third edition – ASM
- 6- KUO, K. – Alloy carbides precipitated during the fourth stage of
tempering. – Journal of the Iron and Steel Institute – 1956, 258-268.
- 7- VATAVUK, J. - Relatório Interno COFAP - Nitretação gasosa em aços
inoxidáveis e aço ferramenta H 13 - 1989.
- 8- HONEYCOMB, R. W. K. – Aços, microestrutura e propriedades –
Fundação Calouste Gulbenkian.
- 9- Catálogo técnico – “Aços para ferramentas – aços para trabalho a quente” –
Aços Villares S. A.

- 10- SOUZA, S. D. I. – Estudo das superfícies técnicas – Nobel – 1980.
- 11- FERREIRA, C. R. - Estudo da influência dos processos de nitretação na rugosidade em aço tipo ABNT 1035. Exame de qualificação para dissertação de Mestrado. Univ. Mackenzie - 1996.
- 12- SHREIDA, A. – Heat treating processes for the reduction of wear in vehicle components – Mechanical Engineering Publication Limited – London, 1991.
- 13- COLOSIO, M. A. - Efeito da nitretação na tenacidade de ferros fundidos nodulares bainíticos e martensíticos - Dissertação para obtenção do título de Mestre em engenharia pela Universidade Mackenzie - 1998.
- 14- THELNING, K. E. - Steel and his heat treatment - vol. 4 - 9ª Edição - 1975.
- 15- AMERICAN SOCIETY FOR METALS - Metals Handbook - vol.2 - 8ª Edição - 1974.
- 16- SCHMAUSER, H. R. - Die Cast Eng., Apr. 1984 - 135 a 140
- 17- LEROUX, C. - Trait. Therm., Nov. 1985 - 29 a 35
- 18- ATANASOVA. I. - Tekh. Mis'I, 1979, 16 - 111 a 116
- 19- LAKHTIN, Y. ; LIGHTFOOT, J. B. - Engineering Physical Metallurgy - 2ª Edição - 1974.
- 20- ALVAREZ, S. – Efeito da nitretação na resistência à corrosão dos aços AISI H13 e DIN X90 – Dissertação apresentada à Universidade Mackenzie para obtenção do título de Mestre em engenharia – 1998.
- 21- HUTCHINGS, I. M. – Tribology: friction and wear of engineering materials – Edward Arnold, 1992.

22- VATAVUK, J. ; DEMARCHI, V. ; CORREA, P. S. ; GARCIA, M. B. – Efeito da nitretação na resistência ao desgaste de anéis de óleo em motores ciclo Otto e ciclo Diesel – III seminário brasileiro de materiais resistentes ao desgaste – Fortaleza, outubro 1994.

23- VATAVUK, J. ; DEMARCHI, V. ; GALVANO, M. ; VENDRAMIN, J. C. – Efeito dos elementos de liga e da microestrutura dos ferros fundidos nas propriedades mecânicas após a nitretação – EBRATS, 1994.

24- DEMARCHI, V. ; VATAVUK, J. – Anéis de pistão em ferro fundido cinzento nitretado ligado nitretados – III Congresso e exposição internacionais de tecnologia da mobilidade, SAE Brasil, 1994.

25- ALVAREZ, S. – Efeito da nitretação gasosa na resistência à corrosão dos aços AISI H13, 201 e 440B – EBRATS, 1997.

26- COHEN, A. - Thin Solid Films, july 1986 - 53 a 58

27- PINEDO, C. E. - Nitretação de Aços pelo Processo de Plasma Pulsado. Exame de Qualificação apresentado ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares no Programa de Doutorado em Tecnologia Nuclear - 1996.

28- PINEDO, C. E.; VATAVUK, J.; HUCHEL, U. - Aplicação do processo de nitretação por plasma em aços ferramenta - Anais do 51^o Congresso Anual da ABM - Porto Alegre - 1996.

29- STRAMKE, S.; DRESSLER, S. - Nitretação por plasma pulsado, um tratamento de superfície sem poluição - Primeiro Seminário Internacional de Engenharia de Superfície - Universidade de Mogi das Cruzes - 1995.

30-VENDRAMIN, J. C. - Tratamentos termoquímicos - I Seminário Internacional de engenharia de superfície da Universidade de Mogi das Cruzes, 1995.

31- VENDRAMIN, J. C. - Relatório interno Brasimet Indústria e Comércio - Processo de Nitretação por plasma - 1996.

- 32- JACOBS, M. H. - The Processing, Properties and Applications of Metallic and Ceramic Materials. Vol. II (Prof. Conf.). Birmingham, UK, 7-10 sept. 1992 - Engineering Materials Advisory Series.
- 33- JONCK, R. - Steels for nitriding and nitrocarburising -Stahl, 15 june 1992.
- 34- VENDRAMIN, J.C.; VITORASSO, W.R. - Nitretação/nitrocarbonetação: processos- Apostila Brasimet.
- 35- HAQUE, F. - Mater. Eng. (Cleveland), July 1984 - 20 a 23
- 36- CHANDLER, H. E. - Met. Prog., sept. 1985 - 43 a 46
- 37- GEHRICKE, B.; WENDL, F.; WUPPER, K. - Influence of Surface Conditions on Toughness of Hot Work Steels - 16th International Die Cast Congress - Michigan, USA - 1991, 223-229.
- 38- BONIARDI, M.; TOSI, G. F. - Effect of Surface Finishing on Mechanical and Microstructural Properties of Nitrided Steels - Mater. Sci. Forum, 1994, 163-165.
- 39- DENG, G.; HE, J.; HU, N. - The Effect of Shot-Peening on the Residual Stress and Fatigue Property of Nitrided Layer of 42CrMo Steel - 5th Annual Conference of CMES HTI - Tianjin - China, 1991, 130-135 .
- 40- BUSCHINELLI, A. J. A. - Dissertação de mestrado - U. F. R. J. - 1970.
- 41- GRIEVSON, P.; TURKDOGAN, E. T. - "Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron"- Transactions of AIME, v. 230, 407-414.
- 42- SLYKE, J.; ERICSSON, T. - A study of reactions ocuring during the carbonitriding process - Journal of Heat Treating - vol. 2, 3-19 - 1981.
- 43- PULKKINEN, R. E. E. - Kinetics of nitrogenation of alpha-irons containing chromium, molybdenum and silicon in ammonia-hydrogen mixtures - Metal Science - vol. 16, 37-40 - 1982.
- 44- JOLLY, W. L. - The inorganic chemistry of nitrogen - New York - 1964.

- 45- LESLIE, W. C. - The Physical Metallurgy of Steels - McGraw-Hill - 1982.
- 46- HIRSCH, T.; KIRAL, C. - Influence of atmosphere chemical composition on phase formation in the gas nitrocarburizing process - VII Congresso Brasileiro de Tratamento de Superfície - vol. 2, 736-754 - 1992.
- 47- JACK, D. H.; LIGHTFOOT, B. J. - Kinetics of nitriding with and without white layer formation - Conference organized by the Heat Treatment Committee of the Iron and Steel Institute - London - December 1973.
- 48- BARKER, R.; SMITH, P. K. - Response to gas nitriding of 1%Cr-Mo steel - Conference organized by the Heat Treatment Committee of the Iron and Steel Institute - London - December 1973.
- 49- CORRÊA, P. S. - Nitretação gasosa do aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 - Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - 1995.