

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO AÇO FERRAMENTA AISI H10 NITRETADO PELOS
PROCESSOS A PLASMA E EM BANHO DE SAL**

Gilberto Ranalli Aparecido

Orientador: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

Itatiba

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO AÇO FERRAMENTA AISI H10 NITRETADO PELOS
PROCESSOS A PLASMA E EM BANHO DE SAL**

Autor: Gilberto Ranalli Aparecido

Orientador: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade São Francisco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Itatiba
2007

621.75
A648a

Aparecido, Gilberto Ranalli.

Avaliação do aço ferramenta AISI H10 nitretado pelos processos a plasma e em banho de sal / Gilberto Ranalli Aparecido. -- Itatiba, 2008.

118 p.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco.

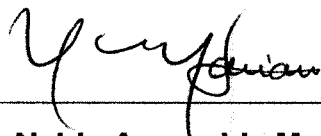
Orientação de: Neide Aparecida Mariano.

1. Nitretação a plasma. 2. Aço ferramenta AISI H10.
3. Desgaste. 4. Corrosão. I. Mariano, Neide Aparecida.
II. Título.

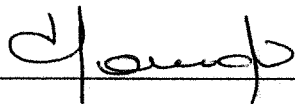
Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

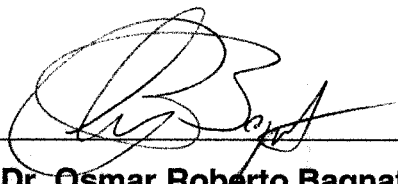
APARECIDO, Gilberto Ranalli. “**Avaliação do Aço Ferramenta AISI H10 Nitretado pelos Processos a Plasma e em Banho de Sal**”. Dissertação defendida e aprovada no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco em 28 de fevereiro de 2008 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano.
Orientadora e Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa



Prof. Dr. Osmar Roberto Bagnato

PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

Resumos em Anais de Congresso Nacional

-Gilberto Ranalli Aparecido; Victor Ferrinho Pereira; Arnaldo Sydey Pallone Neto; Neide A. Mariano. Características de endurecimento superficial na nitretação a plasma em aço empregado na confecção de ferramentas para trabalho a quente. In: VI ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU, USF, 09 de maio de 2007, Bragança Paulista, SP

- **Gilberto Ranalli; Neide A. Mariano; Alex Pereira de Lima.** Caracterização do aço ferramenta nitretado a plasma e por nitretação líquida. In: V ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU, USF, 30 a 31 de maio de 2006, Itatiba, SP.

- João Paulo Murolo, **Gilberto Ranalli**, Neide A. Mariano. Análise microestrutural e avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável do tipo 12Cr1,8Ni0,1C. In: XII ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, USF, 30 a 31 de maio de 2006, Itatiba, SP.

Trabalho Completo em Anais de Congresso Internacional

- **Gilberto Ranalli Aparecido; Victor Ferrinho Pereira; Arnaldo Sydey Pallone Neto; Neide A. Mariano.** Avaliação do aço H10 nitretado em banhos de sal e a plasma. In: 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, Universidade Católica do Peru, Cusco, 23 a 25 de Outubro de 2007.

DEDICATÓRIA

À minha esposa e aos meus sogros, uma homenagem pela compreensão e incentivo durante todo o caminho desta nova conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e coragem que me concedeu para que esse trabalho pudesse ser realizado.

À minha esposa, pelo respeito e apoio para que mais um objetivo de minha vida fosse alcançado.

À minha orientadora, Prof. Dra Neide Aparecida Mariano, pelo empenho a mim dedicado e pelas informações valiosíssimas gentilmente concedidas para a elaboração desse trabalho.

À Universidade São Francisco que proporcionou as condições necessárias para viabilizar minha inserção no Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais e concluir o mesmo.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelas aulas sedutoras que contribuíram para a minha formação acadêmica.

À empresa Thyssenkrupp Metalúrgica Campo Limpo Ltda; nas pessoas dos Senhores Marcos de Sá Fortes Macedo e Roberto Agnolon, respectivamente gerente e supervisor do departamento Garantia da Qualidade e Laboratório Metalúrgico, no âmbito do qual foram realizados ensaios e caracterizações que compuseram parte das conclusões aqui apresentadas; pelo apoio e incentivo a mim oferecidos.

Aos Profs. Drs. Fernando Alvarez e Daniel Wisnivesky, do Instituto de Física da UNICAMP e Plasma LIITS, pelo apoio e realização dos tratamentos térmicos superficiais, sem os quais não seria possível a realização desse trabalho.

Aos companheiros: Marcos Figueiredo, Vicente Martins, Enio Carmanini, João Stefanutto, Ivan Galvão, Alessandro Ribeiro, Alberto Massari, Osmar Pavanelli, Manoel Lucas, Roberto Alves, Fausto Adão, Marco Antonio, José Sena, Lucas Menezes, Victor Ferrinho Pereira e Arnaldo Pallone Neto, pelo apoio tão valoroso nas horas oportunas.

Ao DEMa – Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos por ter possibilitado a realização dos ensaios de Difração de raios-X.

À USP de São Carlos por ter possibilitado a realização dos ensaios de desgaste abrasivo.

Resumo

APARECIDO, G. R., *Avaliação do Aço Ferramenta AISI H10 Nitretado Pelos Processos a Plasma e em Banho de Sal*. Itatiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2007, 118 pg. Dissertação de Mestrado.

A nitretação consiste de um tratamento de endurecimento superficial, sob a ação de um ambiente nitrogenado, a uma temperatura e tempo determinados, podendo ser convencional (líquida ou gasosa) ou plasma. Neste trabalho foi utilizado o aço ferramenta AISI H10 modificado, nitretado a plasma e em banho de sal, visando à obtenção de uma camada com elevada dureza, resistente ao desgaste e a corrosão. A microestrutura da camada nitretada foi caracterizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X. A profundidade efetiva da camada foi determinada pelo perfil de microdureza. A resistência à corrosão foi avaliada em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio, por ensaios de polarização potenciodinâmicos e *salt spray*. A resistência ao desgaste foi determinada pelo método de pino sobre disco. A microestrutura no núcleo, a resistência mecânica, a dureza e a tenacidade ao impacto, obtidas para o aço AISI H10 modificado, foram compatíveis para o aço na condição temperado e revenido. Todas as condições de tratamento de superfície apresentaram camadas de difusão de acordo com as expectativas em relação à composição da atmosfera nitretante, temperatura e tempo de processo. As respectivas camadas compostas apresentaram particularidades discutidas ao longo desse trabalho. O perfil de microdureza, para as condições estudadas nesse trabalho, mostrou maior profundidade nas camadas nitretadas a plasma do que em banho de sal. A condição de nitretação a plasma com composição dos gases nitrogênio 20% e hidrogênio 80%, tempo de processo 12 horas com pós-oxidação e a condição de nitretação a plasma com composição dos gases nitrogênio 25% e hidrogênio 75% e tempo de processo 36 horas, apresentaram o melhor desempenho quanto à resistência a corrosão. A dureza superficial associada à homogeneidade da camada nitretada, principalmente a composta, teve influência significativa na melhoria quanto à resistência ao desgaste.

Palavras-chaves: Nitretação a plasma, aço ferramenta AISI H10, desgaste, corrosão.

Abstract

APARECIDO, G. R., Evaluation of Nitriding Tool Steel AISI H10 Through Plasma Process and Salt Bath. Itatiba, 2007, 118 p. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco,

Nitriding consists of a superficial hardening treatment, under a nitrogenous ambient, through a determined time and temperature and it may be done through plasma or conventional way (liquid or gaseous). For this work it has been used the tool steel AISI H10 modified, nitrated by plasma and by salt bath. This procedure aims at obtaining a layer with a high hardening, and resistance to wear and to corrosion. The microstructure from the nitrated layer has been described by sweeping electronical microscopy, optical microscopy and by X-ray diffraction. The layer effective depth has been determined by micro-hardness profile. The corrosion resistance has been evaluated by waterish solution of $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ of sodium chloride and by tests of dynamic-potential polarization and salt spray. The erosion resistance has been determined by the method of pin over disc. The microstructure in the nucleus, the mechanic resistance, the hardness and the impact tenacity, obtained for steel AISI H10 modified, have been compatible for this steel under quenched and tempered conditions. All conditions of superficial treatment presented diffusion layers and mixture layer according to the expectancy regarding to the composition of a nitrogenous ambient, temperature and time process. The micro-hardness profile, for the conditions studied in this work, showed a major depth in nitrated layers by plasma comparing to the salt spray. Plasma nitriding conditions with nitrogen gaseous in 20% and hydrogen in 80%, in a time process of 12 hours and with pos-oxidation and plasma nitriding with a compound of nitrogen gaseous in 25% and hydrogen in 75%, in a time of 36 hours, have presented a better performance regarding to corrosion resistance. The superficial hardness associated to homogeneity of a nitrating layer, mainly the compound one, has had significant influence in the wear resistance improvement.

Keywords: Plasma nitriding, tool steel AISI H10, wear, corrosion.

Índice

ÍNDICE.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aço ferramenta.....	3
2.1.1 Efeito dos elementos de liga em aço ferramenta.....	5
2.1.2 Tratamento térmico.....	7
2.1.3 Aços para trabalho a quente.....	8
2.1.4 Aços para trabalho a frio.....	12
2.2 Tratamentos termoquímicos.....	13
2.2.1 Cementação.....	14
2.2.2 Difusão.....	18
2.2.3 Difusão do nitrogênio no ferro.....	19
2.2.4 Sistema Fe-N.....	20
2.2.5 Cianetação	22
2.2.6 Carbonitretação	22
2.2.7 Nitretação	23
2.3 Nitretação a plasma.....	26

2.3.1 Nitretação iônica.....	27
2.3.2 Composição da camada nitretada	30
2.3.3 Aspectos metalúrgicos e aplicações de aços nitretados a plasma	32
2.3.4 Equipamento	34
2.3.5 Oxidação em temperaturas elevadas	36
2.3.6 Oxidação negra	37
2.4 Fundamentos teóricos sobre corrosão	38
2.4.1 Considerações eletroquímicas	39
2.4.2 Cinética da corrosão eletroquímica	41
2.4.3 Corrosão localizada por pites	45
2.5 Desgaste	46
2.5.1 Tribologia	47
2.5.2 Tipos de desgaste	47
2.5.3 Desgaste abrasivo	48
2.5.4 Fatores que afetam o desgaste abrasivo	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 Material utilizado	52
3.2 Tratamento térmico	53
3.3 Tratamento termoquímico	54
3.3.1 Nitretação em banho de sal.....	54
3.3.2 Nitretação a plasma.....	55

3.4	Preparação e identificação das amostras	57
3.5	Caracterização das amostras	59
3.5.1	Caracterização microestrutural	59
3.5.2	Microscopia ótica	59
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura e dispersão de energia de raio-X.....	59
3.5.4	Difração de raios-X	60
3.5.5	Caracterização mecânica	60
3.5.5.1	Ensaio de tração	60
3.5.5.2	Ensaio de resistência ao impacto	61
3.5.5.3	Medidas de dureza	61
3.5.5.4	Medidas de microdureza	61
3.6	Ensaio de corrosão	62
3.6.1	Ensaio de polarização potenciodinâmica	62
3.6.2	Ensaio de <i>salt spray</i>	65
3.7	Ensaio de desgaste abrasivo	66
3.8	Medidas de rugosidade.....	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Composição química	68
4.2	Caracterização microestrutural	69
4.3	Difração de raios-X	83
4.4	Propriedades mecânicas	85

4.4.1 Ensaio de resistência a tração e dureza	85
4.4.2 Ensaio de resistência ao impacto	85
4.5 Perfil de microdureza	86
4.6 Ensaio de corrosão	88
4.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica	88
4.6.2 Ensaio de <i>salt spray</i>	94
4.7 Ensaio de desgaste abrasivo e rugosidade.....	103
5. CONCLUSÕES	111
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

Lista de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de equilíbrio Fe-N.....	21
Figura 2.2 Esquema representativo do processo de nitretação a plasma.....	28
Figura 2.3 Estrutura cristalina formada pelos nitretos. (a) Fase ϵ -Fe ₂₋₃ N (b) Fase γ' -Fe ₄ N....	28
Figura 2.4 Zonas resultantes do processo de nitretação.....	31
Figura 2.5. Desenho esquemático típico de um equipamento de nitretação a plasma.....	35
Figura 2.6 Representação esquemática da película de óxidos tomada sobre o substrato de ferro.....	37
Figura 2.7 Esquema das reações envolvendo transferência de carga ou troca de elétrons numa interface metal/solução ácida.....	41
Figura 2.8 Curva esquemática do comportamento ativo-passivo de um metal.....	42
Figura 2.9 Desenho esquemático de curvas de polarização anódica, mostrando o efeito dos halogênios. Curva ABCFG sem halogênios. Curva ABCDE com a presença de halogênios..	43
Figura 2.10 Curvas de polarização potenciodinâmica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) e da taxa de corrosão (i_{corr}).....	44
Figura 2.11 Desenho esquemático da formação de pites e reações que ocorrem.....	45
Figura 2.12 Interações físicas entre partículas abrasivas e a superfície dos materiais.....	49
Figura 3.1 Fluxograma das etapas experimentais realizadas.....	53
Figura 3.2 Planta de nitretação em banho de sal.....	55
Figura 3.3 Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies (Plasma - LIITS).....	56
Figura 3.4 Corpo de prova para ensaio de tração tipo “A”, padronizado conforme DIN 50125 (diâmetro de 10mm de $L_0 = 50\text{mm}$).....	60
Figura 3.5 - Equipamento para realização dos ensaios eletroquímicos.....	63
Figura 3.6 - Desenho esquemático da célula eletroquímica para os ensaios de corrosão por polarização.....	64
Figura 3.7 Câmara de <i>salt spray</i>	66

Figura 4.1 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após recozimento. (a) Seção transversal do corpo de prova. (b) Seção longitudinal do corpo de prova. Ataque químico Nital 5%.....	69
Figura 4.2 Avaliação química pontual via EDS do aço AISI H10 mod., após recozimento. (a) Local de avaliação (b) Espectro de EDS dos elementos químicos encontrados na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.	70
Figura 4.3 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após têmpera e revenimento. (a) Seção transversal do corpo de prova. (b) Seção longitudinal do corpo de prova. Ataque químico Nital 5%.....	70
Figura 4.4 Avaliação química pontual via EDS do aço AISI H10 mod., após têmpera e revenimento. (a) Local de avaliação (b) Espectro de EDS dos elementos químicos presentes na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.	71
Figura 4.5 Micrografia obtida por microscopia ótica do aço AISI H10 mod. após nitretação a sal. (a) camada de difusão (escura). (b) Nitretos precipitados nos contornos de grãos em toda extensão da camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.	72
Figura 4.6 Perfil da superfície nitretada em banho de sal (NS), obtido através de rugosímetro.	73
Figura 4.7 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação em banho de sal. Ataque químico Nital 5%.	73
Figura 4.8 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a sal. (a) Região de avaliação química via EDS (b) Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.	74
Figura 4.9 Micrografia obtida por microscopia ótica do AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP05. (a) camada composta e camada de difusão (b) camada nitretada composta. Ataque químico Nital 5%.....	75
Figura 4.10 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a plasma. Amostra NP01. Ataque químico Nital 5%.	76
Figura 4.11 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a plasma, amostra NP02.	77

Figura 4.12 Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual da amostra NP01. (a) Espectro obtido na camada composta. (b) Espectro obtido na camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.	77
Figura 4.13 Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual da amostra NP02. (a) Espectro obtido na camada composta. (b) Espectro obtido na camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.	78
Figura 4.14 Micrografia obtida por microscopia ótica aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma. (a) amostra NP03. (b) amostra NP04. Ataque químico Nital 5%.	79
Figura 4.15 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP04. (a) camada composta e camada de difusão (b) camada composta e rede de nitretos. Ataque químico Nital 5%.	79
Figura 4.16 Micrografia obtida por microscopia ótica do AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP05. (a) camada composta e camada de difusão (b) camada nitretada composta. Ataque químico Nital 5%.	80
Figura 4.17 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP05. Ataque químico Nital 5%.	80
Figura 4.18 Espectros obtidos na avaliação química via EDS da camada composta, rede de nitretos e camada de difusão da amostra do aço AISI H10 mod. nitretada a plasma NP05.....	82
Figura 4.19 Difratoograma de raios-X das amostras do aço AISI H10 mod. temperado e revenido e nas diferentes condições da nitretação.	83
Figura 4.20 Tenacidade ao impacto em corpos de prova sem entalhe do aço AISI H10 modificado. Corpos de prova de 5 x 7 mm ² de seção, usinados da barra no sentido longitudinal e tratados para dureza de 51 HRc.....	86
Figura 4.21 Perfil de microdureza Vickers obtido nas camadas nitretadas das amostras nitretadas em banho de sal, plasma e tratamento térmico de têmpera e revenido.....	87
Figura 4.22 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após têmpera e revenido e nas diferentes condições da nitretação.....	89

Figura 4.23 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretada com pós-oxidação a plasma (NP01).....	91
Figura 4.24 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitrocarbonetada com pós-oxidação a plasma (NP02).....	91
Figura 4.25 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP03).....	92
Figura 4.26 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP04).....	92
Figura 4.27 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod. após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP05).....	93
Figura 4.28 Micrografia da superfície da amostra recozida, após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	95
Figura 4.29 Micrografia da superfície da amostra temperada e revenida, após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	95
Figura 4.30 Micrografia da superfície da amostra após nitretação em banho de sal (NS), após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	96
Figura 4.31 Amostra NS após 72 horas em câmara de <i>salt spray</i> .. (a) superfície da amostra mostrando pites. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 4 µm.....	97
Figura 4.32 Micrografia da superfície da amostra NP01 nitretado a plasma após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	98
Figura 4.33 Micrografia da superfície da amostra NP02 nitrocarbonetada a plasma, após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	98

Figura 4.34 Amostra NP02 após 72 horas em câmara de de <i>salt spray</i> . (a) superfície da amostra mostrando pites. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 2µm.....	99
Figura 4.35 Micrografia da superfície da amostra NP03 nitretada a plasma, após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.....	100
Figura 4.36 Amostra NP03 após 72 horas em câmara de de <i>salt spray</i> . (a) superfície da amostra mostrando pite. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites.....	100
Figura 4.37 Micrografia da superfície da amostra NP04 nitretado a plasma, após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h....	101
Figura 4.38 Amostra NP04 após 72 horas em câmara de <i>salt spray</i> . (a) superfície da amostra mostrando pite. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 1micra.....	102
Figura 4.39 Micrografia da superfície da amostra NP05 nitretada a plasma após ensaio de <i>salt spray</i> . (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h...	102
Figura 4.40 Gráficos obtidos após os ensaios de desgaste na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., recozido, temperado e revenido, nitretados em banho de sal e a plasma.....	103
Figura 4.41 Aspecto da superfície do corpo de prova recozido. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	104
Figura 4.42 Aspecto da superfície do corpo de prova NP03 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.	105
Figura 4.43 Aspecto da superfície do corpo de prova NP04 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.	105
Figura 4.44 Aspecto da superfície do corpo de prova somente temperado e revenido. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	106
Figura 4.45 Aspecto da superfície do corpo de prova NP02 nitretado a plasma (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	106
Figura 4.46 Aspecto da superfície do corpo de prova nitretado em banho de sal. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	107

Figura 4.47 Aspecto da superfície do corpo de prova NP01 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	107
Figura 4.48 Aspecto da superfície do corpo de prova NP05 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.....	108
Figura 4.49 Perfil da rugosidade obtida para as amostras NS, TR, NP05, e RC encontrados após ensaio de desgaste abrasivo.	110

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Fatores que influenciam as propriedades mecânicas.....	7
Tabela 2.2 Aços para trabalho a quente, classificação, propriedades, características gerais....	10
Tabela 2.3 Composição de banhos de sal para cementação líquida.....	16
Tabela 2.4 Coeficientes de difusão (<i>D</i>).....	19
Tabela 2.5 Solubilidade do nitrogênio e carbono a distintas temperaturas e estruturas cristalinas.....	29
Tabela 2.6 Características de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar.....	36
Tabela 3.1 Identificação das amostras e respectivos tratamentos térmicos e de superfície a que foram submetidas.....	58
Tabela 4.1 Composição química do aço ferramenta AISI H10 modificado (em % peso).....	68
Tabela 4.2 Composição química típica do aço ferramenta AISI H10 modificado especificada (em % peso).....	68
Tabela 4.3 Propriedades mecânicas e dureza do aço ferramenta AISI H10 mod.....	85
Tabela 4.4 Resultados médios de dureza de núcleo, dureza de superfície e profundidade da camada de difusão.....	88
Tabela 4.5 Parâmetros de corrosão das superfícies do aço ferramenta AISI H10 mod., expostas em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	90
Tabela 4.6 resultados obtidos nas superfícies das amostras após ensaio de desgaste abrasivo.....	109

Nomenclatura

α = fase alfa (ferrita);

ASTM = *American Society for Testing and Materials*;

CFC = cúbica de face centrada;

CCC = cúbica de corpo centrado;

E_{corr} = potencial de corrosão;

E_p = potencial de passivação;

E_{pit} = potencial de pite;

E_{crit} = potencial crítico;

E_a = potencial de equilíbrio da reação anódica;

E_c = potencial de equilíbrio da reação catódica;

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado;

E_{transp} = Potencial de transpassivação;

HV = *Hardness Vickers* (dureza);

i^* = taxa ou densidade de corrente de corrosão [A/cm^2];

i_a = densidade de corrente anódica [A/cm^2];

i_c = densidade de corrente catódica [A/cm^2];

I_{corr} = densidade de corrosão de corrente [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$];

I_{pass} = início de passivação;

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura;

MO = Microscopia ótica;

ppm = partes por milhão;

γ = fase gama (austenita);

δ = fase sigma;

γ' - Fe_4N = nitreto de ferro fase gama linha;

ϵ - Fe_{2-3}N = nitreto de ferro fase épsilon;

Ra = valor central entre picos (média rugosidade)

RT = diferença entre maior pico e maior vale (rugosidade)

PVD = *Physical vapor deposition*

CVD = *Chemical vapor deposition*

1. Introdução

É sabido que a primeira utilização do ferro e do aço na forma de ferramenta e prática de endurecer o aço pelo aquecimento a elevadas temperaturas e subsequente resfriamento em água é tão antiga, que a data desse processo não pode ser apontada com absoluta precisão.

Porém, somente a partir do século XX, a utilização de ferramentas de aço adquiriu a importância que apresenta atualmente.

A unificação dos mercados mundiais pela globalização das economias, ocorrida mais intensamente na década de noventa, trouxe implicações para a indústria, como a competitividade necessária, na busca de novos processos de fabricação, objetivando a redução de custos industriais. A indústria metal-mecânica, em especial a indústria de moldes e matrizes, vem aumentando a procura por tratamentos térmicos e de superfície que melhorem a produtividade e a vida útil desses ferramentais, reduzindo os custos industriais.

Neste sentido, tem-se mostrado como promissor o tratamento por nitretação, colocando-o em um patamar de grande interesse para a resolução de problemas associados aos fenômenos de desgaste, fadiga térmica e corrosão.

Aços ferramentas para trabalho a quente são particularmente utilizados para a confecção de matrizes para forjamento, devido suas propriedades de resistência à deformação na temperatura de uso, resistência ao impacto, erosão, ocorrência de trincas a quente (*heat cracking*) e boa usinabilidade [1].

Nos últimos anos, vem ocorrendo um grande crescimento de técnicas que modificam as propriedades da superfície do metal base sem alterar as propriedades do seu volume. A principal razão para esse crescimento é que as falhas que ocorrem em componentes e peças de muitas aplicações tecnológicas concentram-se na superfície, requerendo propriedades superficiais diferentes das do núcleo do material.

Há diversas técnicas de tratamentos de superfície que visam alteração das propriedades superficiais do metal base, proporcionando uma camada de proteção de modo a aumentar a vida útil do componente. Nas duas últimas décadas, tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação, nitretação por plasma, implantação iônica, deposição por processos CVD e PVD ou modificação composicional da superfície por laser, estão se tornando cada vez mais importantes em engenharia de superfície [2].

A nitretação consiste de um tratamento de endurecimento superficial, sob a ação de um ambiente rico em nitrogênio e temperatura determinada. A nitretação pode ser convencional (líquida ou gasosa) ou iônica (ou plasma). A nitretação a plasma, ou nitretação em descarga luminescente, é um dos processos termoquímicos que alcançou elevado nível de aceitação industrial nos últimos anos, em detrimento da nitretação líquida ou gasosa, especialmente nos países industrializados, devido às grandes vantagens deste processo sobre os métodos convencionais. Essa técnica foi patenteada por J. J. Egan nos E. U. A., em 1931 e por Bernhard Berghaus em 1932 na Suíça, porém a utilização industrial ocorreu somente nos anos 60 [3].

A nitretação a plasma consiste num processo de revestimento galvânico que utiliza o princípio de uma substância portadora de corrente entre dois eletrodos (anodo e catodo). A substância portadora da corrente é gás nitrogênio sob baixa pressão, utilizando uma tensão elevada, o gás é excitado e ionizado, resultando num brilho ou incandescência [3].

Esse trabalho teve como objetivo obter e comparar os melhores parâmetros entre os processos de nitretação líquida (banho de sal) com o processo de nitretação por plasma do aço AISI H10 modificado, empregado na confecção de ferramental para trabalho a quente. Foi realizada caracterização micro estrutural, mecânica, desgaste e corrosão no aço nas condições: temperado e revenido e com posterior tratamento de superfície de nitretação em banho de sal e plasma, de modo a estudar a viabilidade técnica dos processos de nitretação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aço ferramenta

Aços-ferramentas são utilizados em operações de conformação, corte, afiação ou quaisquer outras atividades relacionadas com a modificação de um material para um formato ideal para utilização. Os aços ferramenta caracterizam-se por sua elevada dureza e resistência a abrasão, associadas à boa tenacidade e manutenção das propriedades de resistência mecânica em elevadas temperaturas [4,5].

Essas características são obtidas com adição de elevados teores de carbono e elementos de ligas, como o tungstênio, molibdênio, vanádio, manganês e cromo. Boa parte dos aços-ferramentas são forjados mas também podem ser fabricados por fundição de precisão ou por metalúrgica do pó. A seleção da matéria-prima para a fabricação dos aços-ferramenta é um fator importante do processo e a sua seleção costuma ser cuidadosamente realizada inclusive na utilização de sucata [5].

A fusão dos aços ferramenta é realizada, normalmente, em quantidades relativamente pequenas nos fornos elétricos, tomando-se cuidado com as tolerâncias de composição química e homogeneidade do produto final. Essas e outras particularidades tornam o aço-ferramenta um material com custo maior do que os aços comuns [5,6].

Devido às diversas utilizações os aços-ferramentas são tradicionalmente divididos em diferentes tipos de acordo com a suas aplicações e características: aços rápidos, aços para trabalho a quente, aços para trabalho a frio, aços resistentes ao choque, aços baixa liga para aplicações especiais, aços para moldagem e os aços temperáveis em água.

Os aços-rápidos foram desenvolvidos para aplicações de usinagem em elevadas velocidades e são classificados em: aços rápidos ao molibdênio (ou aços rápidos do grupo M) e aços rápidos ao tungstênio (ou aços rápidos do grupo T). Ambos têm performances semelhantes, sendo que os do primeiro grupo têm um custo inicial menor. As principais aplicações das ferramentas de corte são em brocas, ferramentas, perfuratrizes, alargadores, machos e fresas [5,6].

Os aços para trabalho a quente foram desenvolvidos para a utilização em operações de puncionamento, cisalhamento e forjamento de metais em altas temperaturas, sob condições de calor, pressão e abrasão. Os aços desse tipo são identificados como aço H, no sistema de classificação e são subdivididos em três subgrupos de acordo com o elemento de liga

presente. Os aços para trabalho a quente ao cromo são os da classe H10 ao H19; os aços ao tungstênio são os da classe H20 ao H39 e ao molibdênio são os da classe H40 e H59 [4].

Os aços para trabalho a frio são assim denominados por terem sido desenvolvidos para operações que se restringem as aplicações que não envolvam aquecimentos repetidos ou prolongados em faixas de temperaturas de 205 a 260° C. Esse tipo de aço-ferramenta também foi dividido em três grupos. Os temperáveis ao ar, denominados grupo A, os temperáveis em óleo denominados grupo O e os do tipo alto carbono e alto cromo, denominados grupo D [4,5].

Os aços do grupo A são aplicados como facas de cisalhamento, punções, cortes de chapas para estampagem e matrizes para aparar. Os do grupo O são utilizados em matrizes e punções para corte de chapas para estampagem, rebarbação, trefilação, flangeamento e forjamento. Os do grupo D são aplicados em ferramentas de forjamento, rolos de laminação de rosca, estampagem profunda, moldes de tijolo, calibres, operações de brunimento, rolos e facas para cortes de tiras [4,5].

Nos aços resistentes ao choque (ou aços do grupo S) os elementos de liga são o manganês, silício, cromo, tungstênio e molibdênio. Possuem teor de carbono de aproximadamente 0,50% C, o que lhes confere uma combinação de elevada resistência mecânica e tenacidade com baixa ou média resistência ao desgaste por abrasão. São usadas em talhadeiras, formões, brocas-guia e outras aplicações que requerem elevada tenacidade e resistência ao choque [4,5].

Os aços de baixa liga para aplicações especiais apresentam baixo teor de cromo, vanádio, níquel e molibdênio, são os aços do grupo L e são utilizados de um modo geral, em componentes de máquinas como árvores, cames, placas, mandris e pinças de tornos [4,5].

Os aços para moldagem possuem cromo e níquel como principais elementos de liga e tem como característica principal a baixa resistência ao amolecimento em altas temperaturas. São utilizados quase que exclusivamente em peças fundidas sob pressão ou em moldes para injeção ou compressão de plásticos e são os classificados como grupo P [4,5].

Aos aços temperados em água (ou grupo W), cujo principal elemento de liga é o carbono, são adicionadas pequenas quantidades de cromo para aumentar a resistência à abrasão e temperabilidade, a adição de vanádio promove o refino da microestrutura e conseqüentemente maior tenacidade. São utilizados em ferramentas para forjamento a frio, cunhagem de moedas, gravação em relevo, trabalhos em madeiras, corte de metais duros, cutelaria e outras que requerem resistência ao desgaste por abrasão [4,5].

2.1.1 Efeito dos elementos de liga em aço ferramenta

Os principais elementos de liga presentes nos aços ferramentas são o carbono, silício, manganês, cromo, vanádio, tungstênio, molibdênio e cobalto. Cada um desses elementos ou a junção deles conferem ao aço certas propriedades que são características segundo a classe à qual pertencem. As características exigidas por esse tipo de aço, comprovam a sua complexidade e os problemas que os fabricantes e usuários têm de enfrentar para possibilitar o seu emprego nas melhores condições.

O **carbono** é o elemento essencial, pois através dos carbonetos que se formam, é conferida elevada dureza e resistência ao desgaste. O teor de carbono é geralmente em torno ou acima do eutetóide, podendo atingir, em alguns casos, valores superiores a 2%. Em outros casos, desejam-se valores abaixo do eutetóide (0,60%-0,70% C máx), quando as características de ductilidade e tenacidade são mais importantes do que os de dureza e resistência ao desgaste, por exemplo em ferramentas sujeitas a golpes e matrizes.

O **silício**, geralmente em teores baixos de 0,10%-0,30% Si, é adicionado como desoxidante; como se dissolve na ferrita e tende a decompor os carbonetos, nunca é usado isoladamente como elemento de liga, a não ser que se procure a formação de grafita. Assim, quando há necessidade de um teor de silício mais elevado, adicionam-se elementos de liga estabilizadores de carbonetos, como o molibdênio e o cromo.

O **manganês** é também um desoxidante e dessulfurante quando adiciona até 0,5% Mn. Em teores mais elevados, melhora a temperabilidade apreciavelmente. O efeito do manganês nesse sentido é tão grande, que a adição de cerca de 1,60% Mn em aço carbono com 0,90% C, permite a têmpera em óleo.

O **cromo** é adicionado principalmente para aumentar a temperabilidade, tornando o aço temperável em óleo e aumentando a resistência ao desgaste e dureza. Devido sua ação na ferrita, o cromo aumenta a dureza sem prejudicar sensivelmente a ductilidade. O cromo é encontrado nos aços para ferramentas nos mais variados teores. Um aço com 5% Cr e 1% Mo, promove boas características de temperabilidade ao ar a esse aço, sendo muito utilizado em determinadas matrizes. Os aços com elevada resistência ao desgaste e temperáveis em óleo ou ao ar, apresentam teores de cromo de 11,0-14,0% Cr e carbono de 1,5%-2,2% C. Os aços correspondentes possuem notável resistência ao desgaste e são temperáveis em óleo ou ao ar.

Também nos aços rápidos, encontra-se cromo em torno de 4% Cr, juntamente com o tungstênio e o vanádio, que aumentam a temperabilidade e a dureza a quente.

O **vanádio** é desoxidante e controlador do tamanho de grão. Forma carbonetos estáveis e melhora a temperabilidade dos aços. O principal efeito é impedir o crescimento de grãos, refinando-os. Os carbonetos formados são muito estáveis, mesmo a temperaturas elevadas, o que resulta não só no impedimento do crescimento do grão, como também no aumento da dureza a quente do aço. Sua adição nos aços para ferramenta, normalmente ocorre entre 0,25%-0,35% V. Sua ação é refinar e uniformizar o grão. Como os carbonetos de vanádio não se dissolvem na austenita a temperaturas normais de tratamento térmico, constituem pontos de nucleação de perlita. Portanto, o tamanho de grão menor e as numerosas partículas de carbonetos reduzem a temperabilidade do aço. Entretanto, se a temperatura de tratamento térmico for aumentada, os carbonetos de vanádio se dissolvem, resultando então em aumento da temperabilidade. Assim, quando há quantidade suficiente de carboneto de vanádio presente, esse efeito pode ser combinado com a tendência das partículas de carboneto de prevenir o crescimento de grão, de modo a resultar em aços de granulação fina, com média. Assim, um aço ferramenta contendo 1,0% C e 0,40%-0,50% V, é geralmente usado para matrizes a trabalho a frio, podendo ser temperado em água ou salmoura a partir de temperaturas de 790-980°C, sem a ocorrência de micro trincas. Nos aços rápidos é possível ter teores de vanádio de 4,00-4,50% V, sobretudo com o objetivo de melhorar a capacidade de corte e a dureza a quente, devido a estabilidade dos carbonetos a altas temperaturas [7].

O **cobalto**, utilizado somente em alguns tipos de aços (aços rápidos); aumenta a dureza a quente e diminui a temperabilidade, mas esse efeito não é muito significativo nos aços para ferramenta onde é adicionado, visto que, nos mesmos, outros elementos existentes aumentam a temperabilidade de tal modo, a torná-los endurecíveis ao ar. Os aços com cobalto são sujeitos a descarbonetação, de modo que precauções especiais são necessárias durante o seu aquecimento para o tratamento.

O **molibdênio** dissolve-se na ferrita e forma carbonetos, contribuindo no sentido de melhorar a dureza a quente, além de aumentar a resistência mecânica, a ductilidade e melhorar a temperabilidade. É um elemento que pode atuar como substituto parcial do tungstênio [6], a adição de 6% Mo e 5% W, equivalem cerca de 18% W [7].

A Tabela 2.1 apresenta um resumo que mostra os elementos químicos e os fatores como cada um deles influencia nas propriedades mecânicas dos aços ferramenta [8].

Tabela 2.1 Fatores que influenciam as propriedades mecânicas [8].

PROPRIEDADES	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Al
Aumenta a dureza	X	X	X		X					
Aumenta a resistência	X	X	X		X				X	
Diminui a ductilidade	X		X		X					
Diminui a soldabilidade	X									
Desoxidante		X			X					X
Aumenta a resistência ao impacto						X				
Aumenta a resistência a corrosão							X			
Aumenta a temperabilidade							X	X		
Aumenta a resistência a abrasão							X			
Aumenta a resistência a altas temperaturas								X		

2.1.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico é uma importante etapa na fabricação dos aços, pois as condições empregadas determinarão a estrutura e as propriedades finais do aço, em função das necessidades de serviço.

As temperaturas empregadas para tratamentos térmicos dos aços para ferramentas e matrizes abrangem faixas bastante largas, desde temperaturas subzero até temperaturas da ordem de 1320° C. As mais elevadas são aplicadas nos aços rápidos e tornam os aços suscetíveis de adquirirem granulação grosseira, sendo portanto, necessário cuidados especiais. As altas temperaturas não podem ser evitadas dada a necessidade de se garantir a completa solução de carbonetos complexos existentes nesses tipos de aços, no estado austenítico.

Para evitar o excessivo crescimento de grãos deve-se dividir o aquecimento em duas etapas, sendo um preaquecimento entre 700-870°C. Às vezes recomenda-se um duplo preaquecimento, num primeiro forno entre 540-650°C e num outro, entre 845-870°C, havendo finalmente a transferência ao forno de temperatura final de aquecimento [5,7].

Os aços-carbono para ferramenta, principalmente aqueles com altos teores de carbono, são os mais difíceis para temperar. Por outro lado esses aços, como também aqueles que têm molibdênio e cobalto, apresentam maior tendência à descarbonetação superficial, que é

prejudicial, principalmente para esse tipo de aço, assim é necessário evitar tal fenômeno, sendo recomendado o aquecimento em duas etapas, que contribui para diminuir a descarbonetação, pois reduz o tempo de exposição do material à altas temperaturas [5].

O resfriamento, nos aços para ferramentas e matrizes, geralmente são realizados em salmoura, água, óleo, banho de sal, ar, vácuo, etc. A temperatura do meio de resfriamento pode variar desde temperaturas dos meios mais drásticos como água e salmoura, até as temperaturas dos banhos de sal que podem atingir de 540° C a 590°C.

Na têmpera, devido ao resfriamento pouco brando, pode ocorrer deformações e tensões internas, o que torna o revenido uma operação importante [4,5].

A faixa de temperatura de revenido nos aços para ferramentas e matrizes é muito extensa. Os aços-carbono, com baixos teores de elementos de liga são frequentemente revenidos a temperaturas relativamente baixas, entre de 120-350°C, ao passo que aços rápidos e aços para trabalho a quente podem ser revenidos a temperaturas elevadas, entre 600-650°C. Sendo ainda muito comum, em certos tipos de aços, a necessidade de mais de um revenimento, sobretudo naqueles em que, após a têmpera, a estrutura consiste em martensita tetragonal altamente ligada, com a presença de austenita retida igualmente ligada e carbonetos complexos não dissolvidos.

Esses aços no estado temperado são extremamente duros, frágeis, em estado de elevadas tensões e muito instáveis. O revenido múltiplo alivia as tensões internas, a fragilidade e a instabilidade sem prejudicar a dureza.. Convém observar ainda, que o revenimento dos aços para ferramentas e matrizes é comumente realizado logo após a têmpera, para permitir o alívio imediato das tensões internas, que são muito elevadas na maioria desses aços no estado temperado. Finalmente, o revenimento pode ser realizado em fornos com circulação forçada de ar, ou em banhos de sal [4,5,7].

2.1.3. Aços para trabalho a quente

Em diversos casos pode-se utilizar aço de baixa liga para matrizes de forjamento a quente. Em geral, entretanto, emprega-se para trabalho a quente, aço de média ou alta liga, na maior parte das vezes com teor de carbono, da ordem de 0,25% a 0,60%.

As propriedades necessárias para os aços para trabalho a quente são: resistência à deformação na temperatura de trabalho, resistência ao choque, tanto de natureza mecânica

como de natureza térmica, resistência à erosão às temperaturas de serviço; resistência à deformação durante o tratamento térmico, boa usinabilidade e boa resistência a trinca a quente [4,7].

A Tabela 2.2, apresenta as principais propriedades e características de aços para trabalho a quente, agrupados nas classes: ao Cr-Mo, ao Cr-W, ao W e ao Mo [7].

A classe dos aços a quente que contém cromo, mantém a dureza constante até aproximadamente 425°C, ao passo que a classe contendo tungstênio mantém-se constante até cerca de 620°C. Assim, quando a temperatura da matriz em serviço, é mantida baixa, para prevenir o amolecimento do aço, as classes contendo cromo devem ser preferidas às classes contendo tungstênio, pois apresentam maior resistência quanto a trincas a quente.

Os tipos ao Cr-Mo são as classes mais utilizadas, devido a sua extraordinária resistência ao choque, principalmente quando é necessário abaixar a temperatura das matrizes em serviço com água ou outro fluido de resfriamento. Aplicações típicas desses aços incluem matrizes para fundição sob pressão, matrizes de forjamento, punções, mandris para trabalho a quente e todos os tipos de matrizes para trabalho a quente que envolva a aplicação de choque.

Os aços para trabalho a quente, são de alta temperabilidade e por isso a têmpera é realizada geralmente ao ar. No caso de peças pequenas recomenda-se temperatura de austenitização baixa, o contrário, no entanto deve acontecer com peças de grandes dimensões. Em caso de forno sem atmosfera controlada, recomenda-se um preaquecimento em torno de 790°C para diminuir a possibilidade de descarbonetação. Para diminuir a possibilidade de empenamento, recomenda-se também um preaquecimento entre 700-815°C. Finalmente para matrizes de geometria muito complexas, recomenda-se um preaquecimento em duas etapas, a primeira entre 650-675°C e a segunda em torno de 870°C.

O revenimento é realizado para se obter dureza final desejada 44-50 HRC, quando as condições de serviço exigem altas pressões e resistência ao impacto, a dureza deve ser na ordem de 40-44 HRC. Para se obter melhor tenacidade, realiza-se frequentemente revenido múltiplo. A esses aços pode-se acrescentar o tipo H10, contendo em média 0,40% C; 2,50% Mo; 3,25% Cr e 0,40% V [9].

As classes de aços para trabalho a quente ao Cr-W, caracterizam-se por conterem os mesmos teores de cromo e tungstênio. Aplicações típicas para esses aços incluem matrizes de extrusão de cobalto, cobre ou latão, molde permanentes para fundição de latão, punções para trabalho a quente, etc.

Tabela 2.2 Aços para trabalho a quente, classificação, propriedades, características gerais [7].

Aço	Tipo	Composição (%)							Têmpera				Características Gerais				
		C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Temperatura (°C)	Meio	Profundidade de endurecimento	Indefor- mabilidade	Tena- cidade	Resis- tência ao desgaste	Resis- tência ao calor	Usina- bilidade	
Cr-Mo	H11	0,35	0,30	1,00	5,00	0,40	-	1,50	980 - 1035	Ar	Grande	Boa	Boa	Boa	Regular	Regular	
	H12	0,35	0,30	1,00	5,00	0,40	1,50	980 - 1035									
	H13	0,35	0,35	1,00	5,00	1,00	-	980 - 1035									
	H15	0,40	0,40	0,50	5,00	-	-	1177 - 1232									
Cr-W	H14	0,40	0,30	1,00	5,00	-	5,00	-	980 - 1040	Ar ou óleo	Grande	Boa	Boa	Regular	Boa	Regular	
	H16	0,55	0,60	1,50	7,00	-	7,00	-	1120 - 1177								
W	H20	0,35	0,25	0,25	2,00	-	9,00	-	1090 - 1175	Ar ou óleo	Grande	Boa	Boa a regular	Boa a regular	Boa a muito boa	Regular	
	H21	0,35	0,25	0,25	3,50	-	9,00	-	1090 - 1175								
	H22	0,35	0,25	0,25	2,00	-	11,0	-	1090 - 1205								
	H24	0,45	0,25	0,25	3,00	-	15,0	-	1090 - 1205								
	H26	0,50	0,25	0,25	4,00	1,00	18,0	-	1175 - 1230								
		0,65	0,25	0,50	4,00	1,00	1,50	8,00	1065 - 1230								
Mo	H42	0,60	0,25	0,25	4,00	2,00	6,00	5,00	1065 - 1230	Ar ou óleo	Grande	Boa	Boa	Regular	Boa	Regular	
	H43	0,55	0,25	0,25	4,00	2,00	-	8,00									
	H41	0,65	0,25	0,25	4,00	2,00	-	-									

A alta temperatura de têmpera desses aços requer eficiente proteção contra descarbonetação. Por esse motivo, recomenda-se preaquecimento entre 650-840°C, ou duplo pré-aquecimento, para ferramentas de formas mais complexas, o primeiro a 650°C e o segundo a 870°C, o resfriamento ocorre ao ar ou óleo. Esses aços são sujeitos ao fenômeno de endurecimento secundário, de modo que a temperatura de revenido é de extrema importância. A dureza final de trabalho varia de 40-54 HRC para o tipo H14 e de 38-58 HRC para o tipo H16. A esses aços pode-se acrescentar o tipo H19, contendo 0,40% C; 4,25% Cr; 2,0% V e 4,25% Co [9].

Os tipos de aço para trabalho a quente ao W são os que apresentam melhor dureza a quente, dentre os aços para essa finalidade, somente sendo superado apenas por alguns aços rápidos. As aplicações típicas desses aços incluem matrizes de extrusão para latão, bronze e aço, matrizes para prensagem a quente, matrizes para forjamento a quente e punções para trabalho a quente [7,9].

O tratamento térmico desses aços requer altas temperaturas de têmpera, entre 815-900°C, para prevenir o empenamento, conforme observado na Tabela 2.1. Não é necessário mantê-los um tempo muito longo às temperaturas finais para a têmpera, visto que, sendo essas muito altas, os carbonetos se dissolvem rapidamente no ferro gama. As técnicas de resfriamento incluem resfriamento direto em óleo aquecido a cerca de 65°C, resfriamento em óleo até a superfície tornar-se escura e em seguida resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

O resfriamento em sal fundido ocorre a temperaturas entre 540-600°C, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente. O resfriamento ao ar diminui a possibilidade de empenamento, ao passo que os resfriamentos interrompidos ou diretos em meios fundidos ou óleos diminuem a formação de casca de óxidos.

Esses aços são característicos por apresentarem endurecimento secundário e a máxima dureza geralmente se obtém pelo revenido entre 565-595°C. Assim sendo, dificilmente ocorre o revenido em temperaturas inferiores, a menos que se deseje matriz com dureza menor e garantia de alívio de tensões e tenacidade. Outra recomendação no revenido, refere-se à vantagem de revenir às temperaturas em serviço, desde que não ultrapassem a faixa de 650-700°C. Essa prática evita que a superfície de trabalho deforme mais rapidamente, em serviço, do que seu núcleo.

Os aços para trabalho a quente ao molibdênio, desenvolvidos durante a guerra devido à carência de tungstênio, são os menos usados. Às vezes os aços ao Mo são submetidos a

tratamentos termoquímicos de endurecimento superficial, como cementação ou nitretação, de modo a adquirirem uma camada superficial dura de elevada resistência ao desgaste, com um núcleo resistente e tenaz [7].

2.1.4. Aços para trabalho a frio

As principais propriedades exigidas nos aços para trabalho a frio são alta resistência à abrasão, elevada retenção ao corte, alta tenacidade, alta resistência ao choque e grande estabilidade dimensional [4,9].

A **alta resistência à abrasão** é uma propriedade de especial importância nas aplicações onde existe um grande atrito entre a ferramenta e o material trabalhado, como em ferramentas de corte, prensagem de pós abrasivos e calibradores. Tal propriedade é assegurada principalmente pela presença de carbonetos complexos de cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio juntamente com alto teor de carbono [9].

A **elevada retenção ao corte** é a propriedade que garante a capacidade de produzir elevado número de cortes de boa qualidade entre retificações o que é particularmente importante em facas, estampos de corte, punções, etc. Essa propriedade está igualmente dependente da presença de carbonetos, de elementos de liga e da elevada dureza [9].

A **alta tenacidade** caracteriza-se pela especial capacidade do aço em deformar-se quando submetido a esforços mecânicos e recuperar a forma inicial após a remoção dos esforços ou, acima do limite elástico, pela capacidade de sofrer uma grande deformação permanente antes de romper. Essa propriedade depende diretamente da resistência mecânica e da ductilidade do aço e reflete a sua capacidade de absorver energia nas diversas fases da deformação. É uma propriedade importante para ferramentas sujeitas a esforços irregulares ou de grandes solicitações de flexão, torção e impacto [9].

A **alta resistência ao choque** é uma propriedade de fundamental importância para os aços utilizados em ferramentas sujeitas às solicitações de impacto, como punções, talhadeiras e ponteiros. Tendo em vista as características de serviço, geralmente encontradas em suas aplicações, estes aços devem permitir a obtenção de elevada dureza superficial associada a um núcleo de boa tenacidade, capaz de absorver e distribuir rapidamente a energia transmitida pelo impacto. Esses aços costumam conter usualmente de 0,40% a 0,60%C e baixos teores de elementos de liga [9].

Os aços que apresentam baixa deformação na têmpera são tradicionalmente conhecidos como aços de grande estabilidade dimensional ou aços indeformáveis. Para melhor entendimento costuma-se dividir as deformações em três grupos: as distorções provocadas pelas tensões térmicas de têmpera, as alterações dimensionais produzidas pelas transformações estruturais ocorridas na têmpera e no revenimento; e os empenamentos resultantes de projeto inadequado.

As distorções produzidas por tensões térmicas resultam basicamente da diferença entre a velocidade de resfriamento na superfície e no centro das ferramentas, e são praticamente inevitáveis. Resfriando-se mais rapidamente, na superfície haverá uma contração mais acentuada que no centro. As peças resfriadas bruscamente tendem a assumir a forma esférica e o método utilizado para atenuar esse tipo de deformação consiste no emprego de um aço de grande temperabilidade e, portanto adequado para baixas velocidades de têmpera, o que reduz a intensidade das tensões térmicas [4,9].

As alterações dimensionais provenientes de transformações estruturais resultam da diferença de volumes específicos entre o componente original e o componente final. No caso da têmpera, ocorre inicialmente uma contração provocada pela austenitização da estrutura original, em seguida, durante o resfriamento brusco, a transformação da austenita em martensita ou outros componentes produz um aumento do volume.

Esse aumento é geralmente superior à contração inicial, entretanto com altos teores de austenita retida, a diferença pode eventualmente anular-se ou mesmo inverter-se. Dessa forma, é necessário levar em conta no projeto da ferramenta as variações dimensionais ocorridas na têmpera [4,7,9].

2.2 Tratamentos termoquímicos

Tratamentos termoquímicos visam o endurecimento superficial dos aços, através da modificação parcial da composição química nas secções que se deseja endurecer. De maneira geral os tratamentos térmicos são aplicados em: peças de grandes dimensões, endurecimento em áreas localizadas, em peça quando a geometria pode ocasionar grandes deformações e permite obter a combinação de altas resistências ao desgaste e dureza na superfície, com ductilidade e tenacidade no núcleo da peça.

A aplicação de calor em um meio apropriado pode levar a alterações da composição química superficial do aço até uma profundidade, que depende da temperatura de aquecimento e do tempo de permanência à temperatura de tratamento em contacto com o meio. A modificação parcial da composição química superficial, seguida geralmente de tratamento térmico apropriado, leva a alterações na estrutura do material, resultando em modificações das propriedades mecânicas.

Os tratamentos termoquímicos convencionais são: cementação, cianetação, carbonitreção e nitreção [7].

2.2.1- Cementação

A cementação consiste no enriquecimento superficial de carbono de certos aços, aquecidos convenientemente em contacto com certas substâncias carbonetante.

Na cementação, qualquer que seja o processo adotado, deve-se levar em conta que, para produzir uma combinação de superfície dura e núcleo tenaz, deve-se partir, em princípio, de um aço com baixo teor de carbono [10].

A operação deve ser realizada a uma temperatura que coloque o aço no estado austenítico, geralmente entre 900° C e 950° C, onde o ferro se encontrará no estado alotrópico gama.

Os processos usuais de cementação devem elevar o teor superficial de carbono até 0,8% ou 1,0%, ou seja, na superfície o teor de carbono fica acima da composição eutetóide decrescendo com a profundidade. Fundamentalmente, a cementação é um fenômeno de difusão, isto é, relativo ao movimento de carbono no interior do aço. Para dois dos agentes carbonetantes mais usuais, as reações fundamentais de cementação são dadas pelas Equações (2.1 a 2.3) [10]:



A principal reação, que ocorre entre o carbono e o ferro, e que é a responsável pela difusão do carbono para o interior da peça, pode ser representada da seguinte maneira:



Após a difusão do carbono é feita uma têmpera seguida de revenimento para que se produza a máxima dureza. Existem quatro meios diferentes de realizar a cementação: cementação sólida, cementação líquida, cementação gasosa e cementação a plasma.

a-) Cementação sólida ou em caixa: Nesse processo coloca-se as peças em caixas metálicas na presença das chamadas “misturas carborizantes”. As misturas mais usuais apresentam carvão de madeira, aglomerado com cerca de 5% a 20% de substâncias chamadas ativadoras, por meio de óleo comum ou de linhaça em quantidades que variam de 5% a 10%. Os ativadores mais comumente utilizados são os carbonatos de sódio, potássio, cálcio e bário. A profundidade de camada cementada obtida pode variar dependendo das condições de tempo e temperatura empregados.

O processo deve ser seguido por têmpera e revenimento para atingir dureza máxima e alta resistência ao desgaste [7,10].

b-) Cementação líquida: É realizada mantendo-se o aço a temperatura acima da zona crítica, num banho de sal fundido, com uma composição adequada para que se promova o enriquecimento superficial de carbono. Banhos carburizantes líquidos apresentam as composições indicadas na Tabela 2.3 [7,10].

Como observado na Tabela 2.3. consideram-se geralmente dois tipos de banho para cementação líquida, aqueles para camadas de pequena profundidade e aqueles para camadas de grande profundidade [7,10].

Há uma superposição de composições do banho para os dois tipos de camadas. Expressões “baixa” e “alta temperatura” são preferidas, pois a temperatura é o que mais distingue um tipo de banho do outro em relação à composição do banho.

Tabela 2.3 Composições de banhos de sal para cementação líquida [7,10].

Constituinte	Composição do Banho (% em peso)	
	Camada de Pequena Espessura (T= 840°C-900°C)	Camada de Grande Espessura (T= 900°C-955°C)
Cianeto de Sódio	10 a 23	6 a 16
Cloreto de Bário	0 a 40	30 a 55
Outros sais alcalinos	0 a 10	0 a 10
Cloreto de Potássio	0 a 25	0 a 20
Cloreto de Sódio	20 a 40	0 a 20
Carbonato de Sódio	30 máx.	30 máx.
Cianato de Sódio	1,0 máx.	0,5 máx.

Os banhos de baixa temperatura são comumente operados entre as temperaturas de 840 e 900°C, embora certos efeitos especiais exijam que essa faixa seja estendida de 790 a 915°C. Com banhos para operação em baixa temperatura, a espessura das camadas cementadas varia de 0,08 a 0,8 mm.

O mecanismo da cementação com os banhos de baixa temperatura é complexo, devido ao número de produtos finais e intermediários que se formam, entre os quais carbono, carbonatos alcalinos de sódio e potássio (Na_2CO e K_2CO_4), nitrogênio, monóxido de carbono, hidróxido de carbono, cianamidas (Na_2CN_2 ou BaCN_2) e cianato (NaNCO). As reações fundamentais de cementação líquida são dadas pelas Equações (2.4 a 2.6) [7,10]:



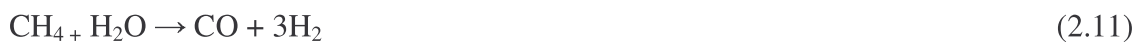
Os banhos de alta temperatura, operados em temperaturas entre 900 e 955°C, promovem camadas cementadas de maior profundidade, entre 0,5 e 3,0 mm. Operação em temperaturas acima de 950°C e entre 980° e 1035°C, resulta em rápida penetração de carbono, porém a deterioração do banho, assim como do equipamento é grandemente acelerada. A principal reação na operação com banhos de alta temperatura é dada pela reação (2.7) [7,10]:



c-) Cementação gasosa: Esta é considerada mais simples e também é a mais utilizada. Consiste em aquecer a peça num meio gasoso contendo carbono, geralmente o gás propano, raramente o gás natural e muito usado com sucesso o álcool etílico. Os principais gases constituintes da atmosfera cementante são: CO, N₂, CO₂, H₂O e CH₄. Destes, o gás N₂ é inerte, atuando como diluente. Em tais casos a cementação ocorre como resultados da decomposição do monóxido de carbono, como mostram as Equações (2.8 e 2.9)[7]:



Um processo cementante baseado apenas na decomposição de CO deve requerer um grande fluxo de atmosfera gasosa. O enriquecimento com o gás metano ou propano fornece a fonte primária do carbono para a cementação pelas reações lentas dada pelas Equações (2.10 e 2.11), que reduzem as concentrações de CO₂ e H₂O, respectivamente. Essas reações regeneram o CO e H₂. O controle do potencial da atmosfera do forno é realizado variando-se o fluxo de hidrogênio e mantendo um fluxo constante do gás endotérmico [7].



d-) Cementação a plasma: Esse processo utiliza o plasma como fonte de energia. Sendo o plasma criado por ionização do gás (metano) a baixa pressão, fazendo com que o carbono iônico seja transferido para a superfície da peça. Esse processo apresenta inúmeras vantagens sobre os demais, sendo tempo de processo menor em aproximadamente 30% em relação à cementação gasosa; a peça não sofre oxidação já que o processo é a vácuo; processo com fácil automação; produção de peças com alta qualidade [2].

2.2.2 Difusão

A ocorrência de diversos fenômenos de transporte de massa dentro de um sólido e entre sólido-sólido, ou até mesmo entre um sólido-líquido e sólido-gás são controlados por difusão.

A difusão pode ser resumida como um movimento de átomos, íons ou moléculas como resultados da agitação térmica, sendo um processo rápido entre gases e líquidos, porém lento entre sólidos, onde o movimento é restrito. Mesmo assim a difusão é responsável pela maioria das reações sólido-sólido [11].

A difusão é um processo espontâneo, resultando na diminuição da energia livre ou, alternativamente, aumentando a entropia do sistema [11].

Para qualquer átomo ou molécula se mover de uma posição para outra da estrutura do cristal, é necessário ultrapassar a barreira de energia potencial e deve haver um lugar na estrutura onde o átomo possa alojar-se [12].

A difusão através de sólidos é governada pela Lei de Fick, apresentada pela Equação (2.12) [1]:

$$J = -D (\partial c / \partial x) \quad (2.12)$$

onde:

J = fluxo ou densidade da corrente difusiva, ou seja, é a quantidade de material difundindo por unidade de tempo por unidade de área perpendicular ao eixo x;

D = coeficiente de difusão (constante de proporcionalidade); tem unidade m^2/s . O sinal negativo indica que a difusão ocorre no sentido oposto ao do gradiente de concentração.

c = concentração do volume dos átomos;

x = distância ao longo da direção em que ocorre a difusão.

Elementos intersticiais como o carbono, nitrogênio e hidrogênio, têm difusividade maior que os elementos substitucionais como os átomos de molibdênio, silício e cromo, no ferro- α [12]. Dessa forma, devido o elemento atômico nitrogênio ter uma alta difusividade, o processo de nitretação se torna atrativo para a formação de camadas superficiais.

A Tabela 2.4 mostra os coeficientes de difusão (D) para alguns elementos químicos.

Tabela 2.4 - Coeficientes de difusão (D) [13].

Elemento	D^δ
	D^γ
Carbono	0,0127 exp (-19,450/RT)
	0,0761 exp (-23,160/RT)
Silício	8,0 exp (-59,500/RT)
	0,3 exp (-60,100/RT)
Manganês	0,76 exp (-53,640/RT)
	0,055 exp (-59,600/RT)
Fósforo	2,9 exp (-55,000/RT)
	0,01 exp (43,700/RT)
Enxofre	4,56 exp (-51,300/RT)
	2,4 exp (-53,400/RT)

δ , γ são respectivamente ferrita delta e austenita.

2.2.3 Difusão do nitrogênio no ferro

Por ser um elemento intersticial, o nitrogênio difunde-se através dos interstícios da rede cristalina do ferro. No caso de soluções sólidas intersticiais (como no sistema Fe-N), essa difusão pode ser entendida como o movimento dos átomos de soluto nos interstícios da estrutura formada pelos átomos do solvente. O processo de difusão ocorre quando há gradiente de concentração de elementos de soluto. O fluxo líquido, J, também está relacionado com o gradiente de concentração, $\partial c/\partial x$, através da 1ª Lei de Fick [14].

A equação 2.12 é adequada para descrever o processo, porém o gradiente do potencial químico, a rigor, também contribui como força motriz para a difusão e não somente o gradiente de concentração [14].

A difusividade, muitas vezes, varia com a temperatura através da equação (2.13):

$$D = D_0 \exp (- Q/RT) \quad (2.13)$$

Onde D_0 é o fator da frequência (m^2/s), Q é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases ($8,31 J/mol.K$) e T é a temperatura absoluta em kelvin.

Para o nitrogênio, os valores de D_0 e Q são, respectivamente, $6,6 \cdot 10^{-7}$ e $77900 J/mol$. Substituindo esses valores na equação (2.14), a difusividade para o nitrogênio no ferro será:

$$D = 6,6 \times 10^{-7} \exp(-77900/RT) \quad (2.14)$$

No sistema Fe-N quando se atinge a temperatura de $590^\circ C$ a estrutura cristalina muda de cúbica de corpo centrado (CCC) para cúbica de face centrada (CFC). Embora a estrutura cfc tenha vazios intersticiais maiores que a estrutura ccc, a difusividade do nitrogênio é menor, pois os caminhos de passagem entre os vazios são menores para a estrutura cfc que para a estrutura ccc. Além disso o fator de empacotamento atômico é maior para a estrutura CFC (0,74) do que para a estrutura CCC (0,68). Com isso é de se esperar que a espessura de uma camada nitretada a $580^\circ C$ seja maior do que à temperatura de $600^\circ C$ [14].

2.2.4 Sistema Fe-N

Assim como no diagrama Fe-C, o diagrama Fe-N, conforme mostra a Figura 2.1, também possui campos de fase, só que nesse caso, definidos pela solubilidade do nitrogênio no ferro. Pelo fato do nitrogênio ter um raio covalente ($r_N = 0,071 nm$) ligeiramente menor que o do carbono ($r_C = 0,077 nm$), a sua solubilidade no ferro é maior que a do carbono, tanto na fase α quanto na fase γ .

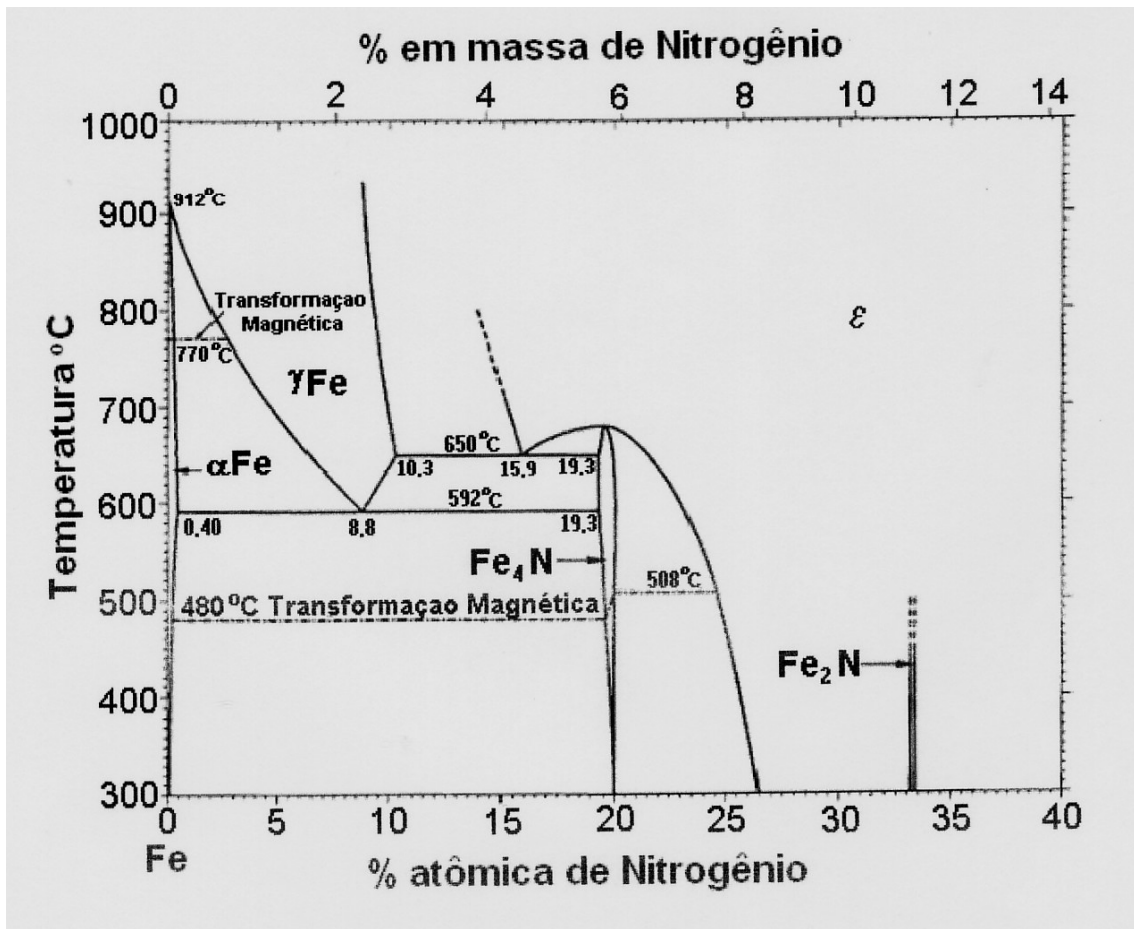


Figura 2.1 Diagrama de equilíbrio Fe-N [14].

Este diagrama também possui um ponto eutetóide (2,35% em peso a 590°C). Nesse ponto a fase γ (nitroaustenita) se transforma em outras duas fases sólidas: α (nitroferrita) e outra fase denominada γ' .

A fase α (nitroferrita) possui um campo de fase muito estreito (lado esquerdo da Figura 2.1). Nessa fase a solubilidade máxima do nitrogênio é de 0,115% em peso a 590°C. A fase γ (nitroaustenita) possui um campo de fase pouco extenso, tendo uma solubilidade máxima de 2,8% em peso a 650°C.

Para um resfriamento lento a partir da nitroaustenita de composição eutetóide, ocorre a formação simultânea de nitroferrita e de uma fase γ' , dando origem à braunita, que é análoga à ferrita no sistema Fe-C.

Quando o resfriamento é brusco a partir da nitroaustenita até a temperatura ambiente, ocorre a formação da nitromartensita, que é análoga à martensita, pois não há tempo para a

nucleação de nitretos. A nitromartensita é uma solução sólida supersturada de nitrogênio no ferro α [14].

2.2.5- Cianetação

Esse processo também é conhecido como carbo-nitretação líquida e consiste no aquecimento do aço até uma temperatura acima da crítica, em banho de sal de cianeto fundido, ocorrendo absorção simultânea no aço de carbono e nitrogênio. O resfriamento posterior em óleo ou salmoura produz uma camada superficial dura e de alta resistência ao desgaste. A camada produzida por esse processo será mais rica em nitrogênio do que carbono. A faixa de temperatura do processo varia entre 760°C a 870°C. Temperaturas mais baixas diminuem a probabilidade de empenamento após a têmpera subsequente; as temperaturas mais elevadas contribuem para maior velocidade de penetração do nitrogênio e carbono. O tempo de imersão no banho varia de 30 minutos à uma hora, com espessura de camada cianetada que pode variar de 0,10 a 0,30 mm. A camada formada compõe-se de duas zonas distintas: uma martensítica, mais externa e outra, bainítica, mais interna, com teores mais baixos de carbono [10].

2.2.6- Carbonitretação

Processo também conhecido como cianetação seca, cianetação gasosa ou nitrocarbonetação, é um processo que introduz carbono e nitrogênio no aço a partir de uma mistura gasosa adequada. O carbono provém de um gás rico em carbono e o nitrogênio a partir da amônia. O processo é realizado a temperaturas entre 700°C e 900°C. O objetivo da carbonitretação é formar uma camada resistente ao desgaste com profundidades de 0,07 a 0,70 mm. Por empregar temperaturas menores que a cementação gasosa, produz menos distorção. Por conter nitrogênio, a resistência ao amolecimento pela temperatura é maior do que em peças cementadas. Também a resistência à fadiga e ao impacto são maiores. No entanto a profundidade das camadas endurecidas é menor que na cementação. O tempo de carbonitretação para os aços carbono e baixa liga variam de 30 minutos até um máximo de 6 horas [10].

2.2.7- Nitretação

Esse processo objetiva elevar a dureza superficial, aumentar a resistência ao desgaste e corrosão, da resistência à fadiga e melhorar a resistência superficial ao calor, até temperaturas correspondentes às de nitretação.

A temperatura de nitretação é inferior à crítica e está compreendida geralmente entre 500°C e 570°C, em consequência as peças são menos suscetíveis ao empenamento ou distorção. Não é necessário nenhum tratamento térmico posterior à nitretação o que também contribui para reduzir ao mínimo as probabilidades de empenamento ou distorções das peças. A nitretação pode ser realizada através de três processos: nitretação a gás, nitretação líquida ou em banho de sal e ionitretação ou nitretação a plasma.

a-) Nitretação a gás

Esse é o processo clássico, consistindo em submeter às peças a serem nitretadas à ação de um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente o gás amônia, à temperatura determinada. Nesse processo a difusão do nitrogênio é muito lenta, resultando em operações demoradas.

Geralmente o tempo de nitretação gasosa varia entre 48 e 72 horas. Mesmo com tempos mais longos a espessura da camada nitretada é inferior à da camada cementada, dificilmente ultrapassando 0,8 mm. A dureza superficial obtida é da ordem de 1000 a 1100 Vickers (carga de 1 Kgf), muito superior à obtida na cementação.

A amônia, no processo, se decompõe parcialmente em nitrogênio de acordo com a Equação 2.15 [10].



O nitrogênio ativo produzido combina-se parcialmente com os elementos de liga do aço formando nitretos complexos de elevada dureza. Os aços para nitretação a gás são aços-liga, contendo alumínio, cromo, vanádio e molibdênio, pois tais elementos formam nitretos que permanecem estáveis às temperaturas de nitretação.

Esses aços devem, antes da nitretação, serem submetidos a um tratamento térmico de têmpera e revenimento. A temperatura de revenimento é muito importante, deve ser suficientemente elevada para garantir estabilidade estrutural à temperatura de nitretação.

A temperatura mínima de revenimento utilizada deve ser geralmente pelo menos 25°C superior à temperatura máxima utilizada na nitretação [10].

b-) Nitretação líquida ou em banho de sal

Nessa técnica o meio nitretante é constituído de sais de cianetos fundidos e o processo de nitretação ocorre abaixo da temperatura de transformação do aço a ser tratado, além disso, diferentemente da cementação, na nitretação líquida a difusão do nitrogênio é maior que a do carbono.

Em geral, o uso da nitretação líquida e nitretação gasosa são semelhantes, entretanto, onde se requer profundidades de camadas mais duras, a nitretação gasosa é recomendada. Em casos que se deseja uma camada de compostos, utiliza-se a nitretação líquida [2].

Uma distinção precisa entre os vários métodos que utilizam sais fundidos torna-se difícil, devido ao grande número de patentes. No entanto, todos os processos são oriundos, basicamente, de duas patentes inglesas, comercialmente conhecidas por “Tufftride” e por “Sulfinuz” [2,15]. Em ambos os processos, as amostras são pré-aquecidas entre 350°C e 400°C, e depois carbonitretadas a 570°C. Os processos se desenvolvem através de uma reação de oxidação e de uma reação catalítica. No método “Tufftride”, tem-se a oxidação do cianeto de sódio, que se transforma em cianato, segundo a Equação 2.16 [2]:



A chamada reação catalítica ocorre quando o cianato entra em contacto com a superfície do aço, conforme a Equação 2.17 [2]:



No método “Sulfinuz”, apresenta as reações pelas Equações 2.18 e 2.19 [2]:



A função do enxofre nesse processo é acelerar a formação do cianato. Um banho típico para esse processo é geralmente composto por 60 a 70% (em peso) de sais de sódio (NaCN, Na₂CO₃ e NaCNO) e 40 a 30% de sais de potássio (KCN, K₂CO₃, KCNO e KCl), operando em torno de 570°C. Esse banho deve ser envelhecido por aproximadamente 12 horas, numa temperatura entre 570-590°C, antes da sua utilização. Esse envelhecimento tem como objetivo diminuir o conteúdo de cianeto e aumentar a quantidade de cianato e carbonato [2].

A relação entre cianeto e cianato é crítica, sendo o cianato o principal responsável pela ação de nitretação. O cianato, à temperatura de nitretação, decompõe-se liberando carbono e nitrogênio, os quais se difundem no aço. No entanto, à temperatura de nitretação, o nitrogênio liberado é mais ativo na ação de difundir do que o carbono, resultando numa quantidade maior de nitretos do que carbonetos.

De qualquer forma, nitretos e carbonetos (FeN e Fe₃C), formam a chamada camada composta ou simplesmente camada homogênea cuja espessura pode atingir valores da ordem de 30 μm, conforme o tempo de operação que, por sua vez costuma variar entre 60-180 minutos [7].

O nitrogênio, além de formar nitreto de ferro, difunde-se para o interior do aço, formando uma segunda faixa, conhecida por “zona de difusão”. O efeito do nitrogênio nessa zona de difusão depende do tipo do aço, nos aços carbono simples, forma segregações aciculares de Fe₄N, que, entretanto, não influenciam na dureza.

Se, por outro lado, o aço contém elementos de liga, como: cromo, alumínio, tungstênio, vanádio e outros, capazes de formar nitretos especiais, a dureza aumenta consideravelmente, devido à precipitação de partículas muito finas de nitretos. Porém, o efeito mais importante dessa faixa de difusão de nitrogênio é o aumento considerável da resistência à fadiga, aparentemente porque os nitretos formados bloqueiam, por assim dizer, qualquer deformação

dos cristais de ferro, elevando os valores do limite de escoamento e, portanto, o limite de fadiga do material [7].

2.3 Nitretação a plasma

O plasma é um dos quatro estados da matéria, muito embora seja o menos familiar é a forma mais comum de matéria encontrada no universo, constituindo-se em torno de 99% de toda massa visível.

Existem muitos exemplos de plasma produzido pelo homem, tais como sinais luminosos de néon, lâmpadas fluorescentes e câmaras especiais para experiências com plasma em laboratórios [16].

Nas primeiras décadas do século 20, estudos realizados em gases rarefeitos levaram à conclusão de que os gases ionizados, isto é, gases nos quais os átomos são despojados de alguns elétrons, são meios adequados para condução de eletricidade. Nos anos 1920, o químico americano Irving Langmuir iniciou um estudo sistemático desses gases condutores e lhes deu o nome de plasmas.

O processo conhecido como nitretação iônica (*ion-nitriding*), nitretação em descarga luminosa (*glow discharge nitriding*) ou nitretação por plasma (*plasma nitriding*), foi patentado em 1931 por J.J. Egans nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial. Em 1973, existiam no mercado 65 unidades, sendo 32 unidades na Alemanha Ocidental, 10 unidades no Japão, 6 na Alemanha Oriental, 5 na Suíça, 2 na Polônia, 2 na Espanha, 1 na Romênia, 1 na Áustria e 1 na França [17].

Hoje existe uma grande atividade em pesquisa teórica e prática em plasmas, abrangendo as mais variadas condições nos diversos campos tecnológicos.

Sob um aspecto puramente físico não se pode dizer que exista uma divisão definida entre o que se pode chamar de plasma e um gás. Um plasma conserva muito das propriedades de um gás e seu comportamento está de acordo com as leis físicas válidas para os gases. Pode-se dizer que as propriedades específicas de um plasma que o distinguem de um gás tornam-se aparentes na presença de campos elétricos e magnéticos.

Sendo necessário, para obtenção do estado de plasma que a concentração de partículas carregadas seja suficientemente alta, a uma dada temperatura, de tal modo que a força coulombiana de longo alcance seja um fator determinante das propriedades estatísticas.

É também necessário que a concentração de partículas carregadas seja suficientemente baixa para que o efeito total das forças, devido a partículas vizinhas, seja pequeno em relação ao efeito total das forças coulombianas exercidas por muitas partículas distantes; e que a concentração de partículas neutras seja suficientemente baixa, tal que o tempo médio de colisão entre partículas carregadas e neutras seja grande em relação a um tempo característico de um fenômeno coletivo [12,18].

A primeira condição garante a quase neutralidade das cargas, a segunda e a última garantem a realização de feitos coletivos. Desse modo, o estado de plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado, constituído de partículas carregadas positivas e negativas, em tal proporção que a carga total seja igual à zero (estado quase neutro), e que exibe um comportamento coletivo devido a interação eletromagnéticas entre as partículas carregadas [16].

2.3.1 Nitretação iônica

A nitretação iônica ou por plasma, é um processo termo-físico-químico que permite a introdução de nitrogênio atômico na superfície do material com a conseqüente formação de nitretos conferindo-lhe boas propriedades mecânicas e tribológicas [1].

Um modelo de nitretação iônica apresentado por Kolbel e descrito por Edenhofer [19], envolve uma série de mecanismos descritos a seguir e demonstrado na Figura 2.2 [3,19].

O processo é realizado em uma câmara sob vácuo, a uma pressão de 1 a 10 torr onde o material é submetido a uma descarga elétrica de alta tensão na forma de tensão pulsada entre 200 e 1000V. Essa tensão é aplicada entre os dois eletrodos existentes no reator e é usada para formar o plasma, onde íons de nitrogênio são acelerados para a superfície do material.

Devido à aceleração dos íons, há bombardeamento desses contra a superfície do material, fazendo com que o mesmo se aqueça e ocorra limpeza da superfície e pulverização catódica (*sputtering*) de átomos de ferro [1].

Em seguida acontece a reação do nitrogênio atômico com o Fe pulverizado. Em razão de colisões com átomos ou moléculas na fase gasosa, parte do FeN formado é retrodepositado. Formam-se então, por decomposição de FeN, as fases ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N).

Após a decomposição o nitrogênio excedente forma a camada de difusão. A Figura 2.3 mostra esquematicamente as estruturas formadas pelos nitretos [3].

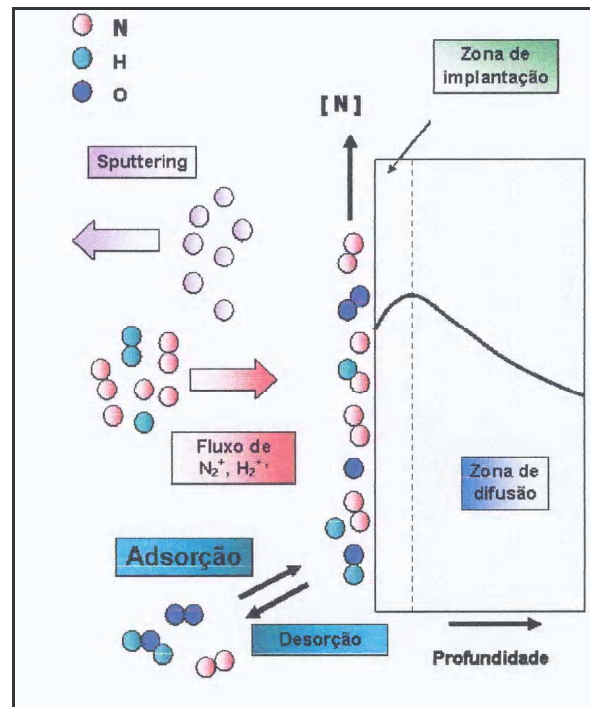


Figura 2.2 Esquema representativo do processo de nitretação a plasma [3,19].

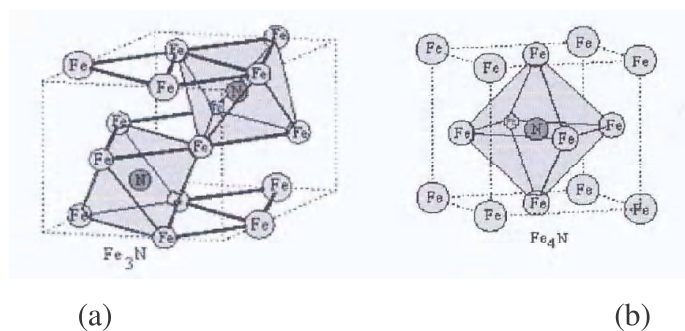


Figura 2.3 Estrutura cristalina formada pelos nitretos. (a) Fase ϵ - Fe_{2-3}N (b) Fase γ' - Fe_4N [3].

A dimensão das impurezas reflete-se na solubilidade destas na matriz. É interessante salientar a baixa solubilidade do carbono e do nitrogênio nas distintas estruturas e

temperaturas indicadas na Tabela 2.5 [3]. Também se observa que o nitrogênio apresenta maior solubilidade que o carbono, facilitando sua incorporação. No entanto, a baixa solubilidade de ambas as impurezas, induzirá, inevitavelmente à formação de precipitados ainda a baixas temperaturas.

Tabela 2.5 Solubilidade do nitrogênio e carbono a distintas temperaturas e estruturas cristalinas [3].

Elemento	Temperatura °C	Solubilidade (ppm)
C (α -ferrita)	723	200
C (γ -austenita)	723	800
N (γ -austenita)	650	28000
N (α -ferrita)	590	100
C (α -ferrita)	20	<0,5
N (γ -austenita)	20	<1

Durante a descarga elétrica ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio de reação. Dessa maneira, elétrons livres ganham energia, do campo elétrico entre os eletrodos, e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas e átomos leva à formação de uma variedade de espécies reativas, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas, conforme mostram as Equações (2.20 a 2.28) [1]:





Os íons positivos produzidos, ao atingirem o cátodo, participam, entre outros, dos seguintes eventos: limpeza e ativação superficial através da pulverização ou sputtering; aquecimento do substrato pelo bombardeamento de íons energéticos; reação de íons e espécies reativas com os átomos e difusão do nitrogênio no substrato [1,20].

Na interface plasma-metal ocorrem fenômenos que permitem que o nitrogênio se combine com o ferro do substrato formando nitretos FeN, Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N.

2.3.2 Composição da camada nitretada

Dependendo dos parâmetros do processo, no aço, a nitretação pode produzir duas camadas ou zonas superficiais distintas, conforme mostra a Figura 2.4. A difusão atômica do nitrogênio no aço forma uma camada composta e, próximo a esta, uma camada de difusão [1,18,21].

A **camada composta**, também chamada de camada branca, é constituída de nitretos de ferro γ' (Fe₄N) quando em concentrações excedentes a 5,5%N (em peso) e/ou ϵ (Fe₂₋₃N) quando em concentrações acima de 7,35%N (em peso) [1,22, 23].

A camada branca, devido à sua morfologia, pode levar o ferramental à quebra prematura, diminuindo a vida útil do material [1,24], podendo ser considerado que a fase ϵ é um microconstituente duro e a fase γ' um microconstituente tenaz. A formação e composição

da camada branca no processo iônico dependem da mistura gasosa utilizada no processo. A Figura 2.4 mostra esquema de zonas resultantes do processo de nitretação [1,22].

Abaixo da camada branca, é formada uma **camada de difusão** constituída por nitretos formados devido à reação do nitrogênio com elementos com maior afinidade com o nitrogênio tais como o ferro, alumínio, cromo, vanádio, molibdênio [1,22].

A camada de difusão também depende do tempo e da temperatura e pode ser formada com espessuras cima de 0,10 mm. Sabe-se que é nessa região que as resistências à fadiga térmica e mecânica são determinadas [22]. A zona de transição de uma camada nitretada apresenta a microestrutura original do núcleo com algumas soluções sólidas e precipitações de nitretos [23,24].

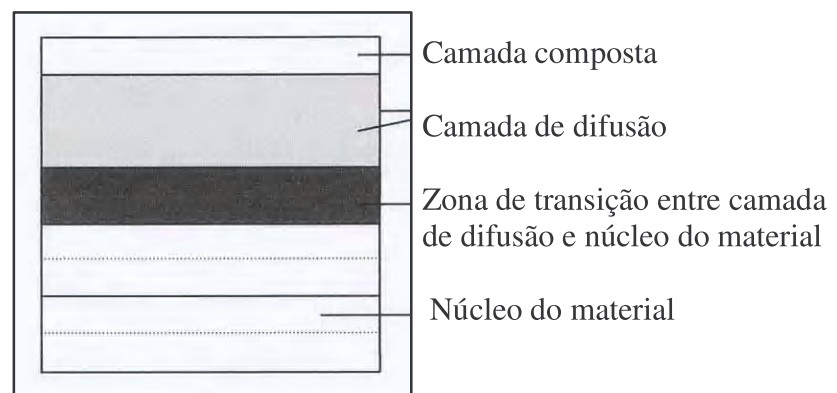


Figura 2.4 Zonas resultantes do processo de nitretação [1,22].

A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo a uma dada temperatura e ainda da composição química do material e está diretamente ligada à quantidade de elementos de liga com afinidade com o nitrogênio que compõe o substrato. Os elementos mais comuns, presentes nos aços e formadores de nitretos estáveis, são: manganês, alumínio, cromo, molibdênio, tungstênio, etc.

Quanto maior a quantidade desses elementos, menor será a profundidade da camada, uma vez que a presença desses diminui a difusão do nitrogênio em direção ao núcleo em função da rápida formação de nitretos na superfície [1,19,26]. Com o aumento da concentração de nitrogênio, o limite de solubilidade é excedido, resultando em precipitados finos de nitretos de ferro, cromo, alumínio, molibdênio e vanádio que podem ser localizados nos contornos dos grãos [1, 20].

2.3.3 Aspectos metalúrgicos e aplicações de aços nitretados a plasma

Devido ao caráter básico de sua técnica, fazendo uso do plasma para a nitretação, esse processo possui uma grande e importante variedade de propriedades, além daquelas encontradas na nitretação convencional, abrindo dessa maneira novas perspectivas no campo de endurecimento superficial dos materiais.

O grande número de parâmetros de tratamento que podem ser convenientemente selecionados, tais como a voltagem entre eletrodos, corrente, temperatura, pressão total e parcial dos gases, taxa de *sputtering*, largura e frequência do pulso, dão ao processo de nitretação iônica, uma versatilidade muito maior que os processos convencionais.

Após a nitretação, a superfície possui macroscopicamente o mesmo aspecto que aquelas nitretadas pelos processos convencionais. Existem, entretanto, significativas diferenças quando essa camada é observada microscopicamente.

Como já discutido anteriormente, a camada nitretada é composta por duas regiões distintas: camada de compostos e zona de difusão. Ao contrário da nitretação convencional, onde a espessura dessas duas regiões pode ser variada somente dentro de um limite muito estreito, a nitretação iônica oferece uma larga possibilidade de efetuar modificações, precisamente controláveis, nessas duas regiões.

Segundo o modelo proposto por Kolbel, o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de *sputtering*. Os átomos de ferro que são arrancados da superfície podem combinar com os átomos do nitrogênio, altamente reativos e presentes no plasma muito próximos à superfície da peça, produzindo nitretos de ferro instáveis (FeN).

Esses nitretos são condensados na superfície e estabilizados posteriormente para nitretos do tipo Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N. O nitrogênio que é liberado desse processo pode difundir-se para o volume da peça, formando assim a zona de difusão.

Sabe-se que a camada de compostos é formada primeiro que a zona de difusão, ao contrário da nitretação convencional, onde a camada branca surge após a saturação da matriz. Isso sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeamento iônico.

A presença de grandes concentrações de hidrogênio na mistura nitretante produz camadas com espessuras superiores do que aquelas nitretadas com nitrogênio puro, embora nesse último a camada de compostos seja mais espessa. O papel catalítico desenvolvido pelo

hidrogênio, em termos de formação da camada de compostos mais rica em nitrogênio Fe_2N na superfície, é possivelmente o responsável pela camada mais espessa observada nessa condição.

A nitretação iônica com nitrogênio puro, por outro lado, produzirá uma maior camada de compostos por causa da sua maior pressão parcial de nitrogênio presente. O tamanho das partículas de nitrogênio observados por microscopia eletrônica de varredura, assim como a saturação desses nitretos na camada, sugerem um mecanismo como descrito por Kolbel.

A maior taxa de crescimento da camada nitretada ionicamente, comparada com aquela nitretada convencionalmente, pode ser explicada devido à formação imediata de nitretos na superfície, resultando num aumento do gradiente da concentração de nitrogênio muito superior ao processo convencional. Através dessa dinâmica pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a zona de difusão. Por exemplo, se a taxa de *sputtering* for aumentada, haverá um maior número de dissociações e defeitos na rede. Com isso espera-se que a zona de difusão aumente enquanto a camada de compostos diminui.

Por outro lado, a taxa de *sputtering* depende da pressão do gás, da mistura, da tensão aplicada e da temperatura. Modificando algumas destas variáveis, é possível obter estruturas diferentes de camadas nitretadas. Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a zona de difusão $\partial c/\partial d$, com a relação das fases presentes na camada de compostos, ϵ (Fe_{2-3}N) / γ' (Fe_4N), podem ser largamente modificadas para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas.

Sabe-se que camadas de compostos monofásicas (ϵ ou γ') possuem propriedades mecânicas superiores às polifásicas. Nas camadas polifásicas existe uma alta tensão residual na região de transição entre as diferentes estruturas cristalinas, a qual pode dar origem a micro trincas se alguma tensão for aplicada.

Uma camada de compostos monofásica ϵ , terá uma ótima resistência à corrosão, maior resistência ao deslizamento e maior dureza, entretanto terá menor ductilidade que a camada γ' . Foi observado também que essa última, possui menor coeficiente de atrito que a camada ϵ . Uma camada de compostos pode ser completamente evitada se a taxa de *sputtering* for aumentada ou a concentração de nitrogênio na mistura for diminuída para valores abaixo de 10%. Um revestimento com essas características, ou seja, sem camadas de compostos, oferece, normalmente, uma melhor resistência ao desgaste.

Isso acontece porque não haverá nenhuma probabilidade de desprendimento da camada. Daí conclui-se que não existe uma camada com qualidades universais, mas sim aquela com

boa qualidade para ser aplicada com determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação iônica, uma camada ótima para aplicação é normalmente obtida.

Além das variáveis do processo, a composição química do material a ser nitretado influi fortemente nas características da camada nitretada. A presença de carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos e diminui a zona de difusão. Esse aumento da espessura da camada de compostos é justificado pela formação da fase ϵ que possui maior faixa de solubilidade que a fase γ' , tornando-se um carbonitreto de ferro.

Quanto à zona de difusão, esta é diminuída pelo retardamento da difusão de nitrogênio, provocado por um estágio adicional de dissolução de carbonetos anterior à formação de nitretos. Outra influência do carbono ocorre quando o material é anteriormente temperado e revenido. Nesse caso o tipo de microestrutura atendida influi na difusão do nitrogênio, além de influenciar no tempo de dissolução do carboneto para formação dos nitretos.

A presença de elementos formadores de nitretos como o titânio, vanádio, cromo, molibdênio, também influenciam tanto nas propriedades como na espessura da camada dos aços nitretados. O aumento da dureza pode ser atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos ou carbonitretos coerentes ou semicoerentes destes elementos de liga. A taxa dessa reação depende da intensidade de interação do elemento de liga particular com o nitrogênio, da facilidade com que os precipitados nucleiam e crescem, da concentração dos elementos de liga, do potencial de nitretação da mistura gasosa utilizada e da temperatura de tratamento.

Assim como o carbono, esses elementos formadores de nitretos influenciam no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada. Enquanto no carbono a diminuição da camada se deve a menor difusão do nitrogênio devido à dissolução anterior de carbonetos, no caso dos elementos formadores de nitretos, a diminuição da espessura se dá devido ao aprisionamento do nitrogênio por esses elementos [2].

2.3.4 Equipamento

Para atender melhor a técnica de descarga luminescente usada em nitretação iônica, o equipamento básico, consiste de um forno ou câmara a vácuo, sistema de vácuo, um sistema de distribuição de gases, uma fonte de energia elétrica e outros controles de fluxo de massa.

Os problemas encontrados nos primeiros equipamentos foram: superaquecimento localizado e formação de arco, efeito de “catodo oco”, dano superficial, incapacidade para

assegurar aquecimento uniforme e distribuição de temperatura através da peça de trabalho e falta de automação [16]. A Figura 2.5 mostra o projeto de um equipamento de nitretação por plasma, [27].

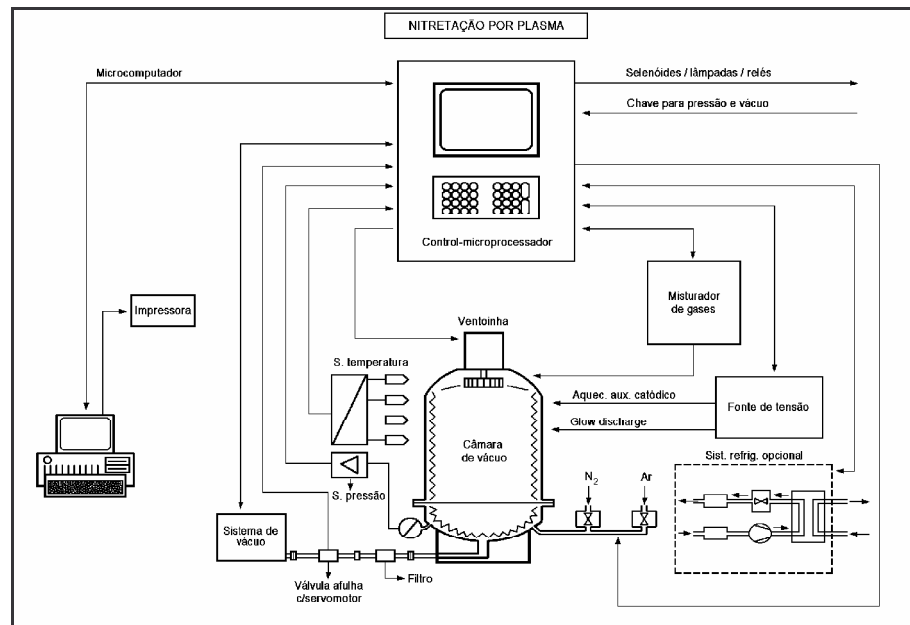


Figura 2.5 Desenho esquemático típico de um equipamento de nitretação a plasma, [27].

As unidades modernas consistem de fornos equipados com tamanhos apropriados de bomba de vácuo, que garantem um tempo curto de evacuação e um consumo insignificante de gás durante o processo. Um sistema de aquecimento indireto ou elementos aquecedores de resistência, que reduzem o tempo de limpeza e aquecimento da carga pela descarga luminescente, microprocessadores que ajudam a controlar ou monitorar os parâmetros de temperatura, pressão, voltagem e corrente, e também a composição da mistura gasosa; mantendo também sob controle as entradas e saídas necessárias para acionar/parar a sequência de válvulas e motor. Um software é incorporado com uma série de alarmes para auto diagnosticar o comportamento anormal de quaisquer dos parâmetros, garantindo que qualquer problema seja rapidamente identificado.

Desta maneira opera-se com segurança, economia, e proporciona-se uma correta microestrutura e propriedades mecânicas nos componentes tratados.

2.3.5 Oxidação em temperaturas elevadas

Segundo Gentil [28], o ferro quando exposto ao ar atmosférico reage com o oxigênio produzindo uma película de óxido cristalino em sua superfície. Este comportamento resulta do fato das reações de oxidação do ferro com o oxigênio serem reações exotérmicas e portanto termodinamicamente possíveis. Assim sendo, em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da energia livre é menor, a reação é favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior, favorecendo a formação de camadas de óxidos mais espessas em tempos menores.

Na temperatura ambiente a película de óxido formada é muito fina e de difícil visualização. Com o aquecimento esta película aumenta e observa-se em função de sua espessura, uma coloração característica (tons que variam do amarelo, castanho, violeta, azul e preto), resultante da interferência da luz refletida nas superfícies interna e externa da película de óxido. A Tabela 2.6 apresenta as características de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar [29].

A película de óxido de ferro pode apresentar várias fases. Assim, dependendo das condições em que ocorrer a oxidação. A película formada pode ser constituída por três camadas de óxidos sobrepostas: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita), nesta seqüência a partir do substrato, conforme Figura 2.6.

Tabela 2.6 - Características de filme de óxido formado sobre o ferro a 400°C em diversos tempos de exposição ao ar [29].

Tempo de Oxidação (minutos)	Cor da película	Espessura (µm)
1	Amarela	4,6 x 10 ⁻²
1,5	Laranja	5,2 x 10 ⁻²
2	Vermelha	5,8 x 10 ⁻²
2,5	Violeta	6,8 x 10 ⁻²
3	Azul escuro	7,2 x 10 ⁻²

A quantidade de cada um destes constituintes na película de óxido dependerá da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. O constituinte FeO, que forma a camada mais interna da película de óxido, é favorecido com a elevação da temperatura. Porém este óxido é muito instável e com o resfriamento se decompõe segundo a equação (2.29).



Como exemplo, pode-se citar que em uma película de óxido (FeO) a 1000°C, sob a pressão de uma atmosfera, ocupa cerca 95% do total da massa da película, a camada de Fe₃O₄ ocupa 4% e a camada de Fe₂O₃ apenas 1%. Já a uma temperatura abaixo de 570°C, a camada de FeO pode ficar ausente, formando uma dupla camada composta basicamente de Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Em temperaturas mais baixas, encontra-se principalmente o Fe₃O₄, com muito pouco Fe₂O₃ [30].

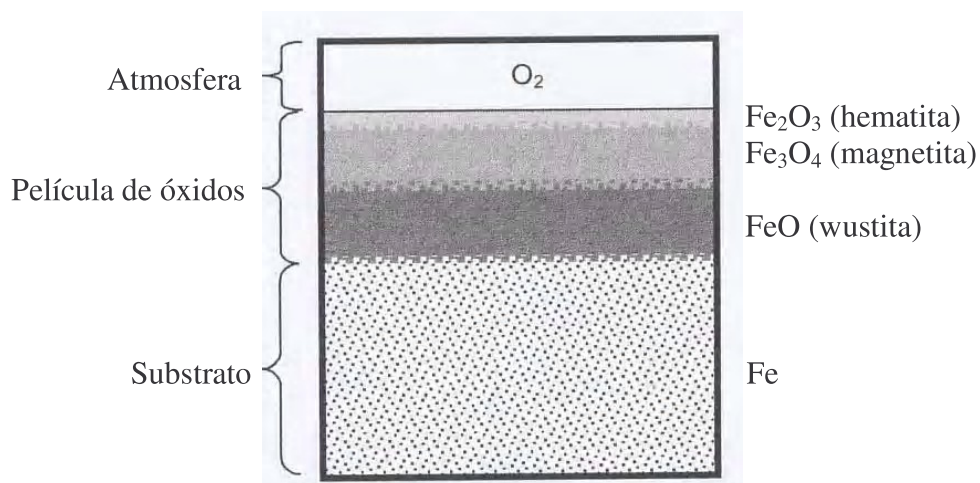


Figura 2.6 Representação esquemática da película de óxidos tomada sobre o substrato de ferro.

2.3.6 Oxidação negra

O processo conhecido industrialmente por oxidação negra consiste em produzir um filme de óxido preto uniforme e aderente, o qual apresenta uma proteção média contra a corrosão. Este processo é utilizado no tratamento de peças ferrosas tais como: fixadores, engrenagens, componentes de máquinas, moldes, etc.

O acabamento reduz a reflexão da luz nas peças minimizando a fadiga ocular. O brilho do filme de óxido depende do estado da superfície da peça. Superfícies polidas produzirão filmes pretos brilhantes e superfícies foscas permanecerão foscas após o tratamento. Embora o filme propicie uma proteção média, após a oxidação deve ser feito um tratamento com óleo, cera ou verniz para aumentar a resistência à corrosão em peças que serão expostas a ambientes externos.

A oxidação negra pode ser obtida por processos térmicos e ou químicos. No primeiro caso, a camada de óxido é obtida pelo aquecimento da peça a temperaturas médias de 400°C, permitindo que a superfície reaja com o ar atmosférico, até formar a camada de óxido com a aparência desejada. Posteriormente a peça é resfriada ao ar ou num banho de óleo.

Pelo método químico a oxidação negra é obtida mergulhando a peça em uma série de banhos químicos que produzirão o filme de óxido. Existem comercialmente, diversas patentes industriais para este processo. Apesar de o processo ser mais prático e eficiente do que a oxidação térmica possui o inconveniente de produzir rejeitos químicos uma vez que utiliza soluções altamente alcalinas no banho de oxidação [30,31].

2.4 Fundamentos Teóricos sobre Corrosão

O termo corrosão tem sua derivação da palavra latina *corrodere* que significa destruir gradativamente. Tal fenômeno é geralmente entendido como uma deterioração do material, devido a reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio no qual interage. Os meios de corrosão conhecidos são inúmeros, mas a maior ocorrência da corrosão dá-se em meio aquoso [28,29].

A principal causa da deterioração de instalações industriais, utensílios de uso popular e equipamentos é a corrosão eletroquímica, sendo essa a responsável por praticamente 80% dos casos de deterioração, isso explica a grande influência da eletroquímica no estudo da corrosão.

Basicamente três fatores caracterizam a deterioração por corrosão eletroquímica: ocorre necessariamente em presença de um meio líquido, estar sempre associada à formação de uma pilha e ocorrer em temperatura abaixo do ponto de orvalho. Lembrando que ponto de orvalho é a temperatura em que o ar úmido se torna saturado em vapor d'água, quando resfriado sob pressão constante.

A corrosão química pode ser entendida como um processo de óxido-redução, provocado pela diferença de eletronegatividade dos elementos químicos. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo ao menos uma de natureza anódica e outra catódica.

A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo. Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário ocorre equilíbrio eletroquímico.

2.4.1 Considerações eletroquímicas

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, isto é, uma reação química onde existe transferência de elétrons de um componente químico para outro. Átomos metálicos, caracteristicamente, perdem ou cedem elétrons, no que é chamado reação de oxidação. Quando um metal é exposto a uma solução corrosiva, surgem regiões catódicas e anódicas sobre sua superfície. Na região anódica ocorre uma reação de oxidação, que consiste na perda de elétrons pela dissolução do metal como mostra a Equação (2.30) [32].



Simultaneamente a esta reação, ocorre na região catódica a reação de redução, o qual é um ganho de elétrons gerados pela oxidação anódica. As reações catódicas mais comuns são:

a-) Redução de oxigênio dissolvido em soluções neutras ou alcalinas, Equação (2.31)



b-) Evolução de hidrogênio devido à redução de íons hidrogênio, Equação (2.32)



c-) Redução do oxigênio em soluções ácidas, Equação (2.33)



d-) Redução de íons metálicos, Equação (2.34)



e-) Deposição metálica, Equação (2.35)



f-) Dissociação da água na ausência de outra reação catódica, Equação (2.36)



As reações compostas envolvendo transferência de carga ou troca de elétrons são mostradas esquematicamente na Figura 2.7 [32].

Considerando a reação global do exemplo dado na Figura 2.7, mostra que em uma solução ácida o metal sofre corrosão com a liberação de hidrogênio de acordo com a Equação (2.37).



Na reação $M \rightarrow M^{+2} + 2e^{-}$ ocorre a oxidação do metal e representa uma reação anódica que libera 2 elétrons consumidos pela reação de redução do hidrogênio $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ que

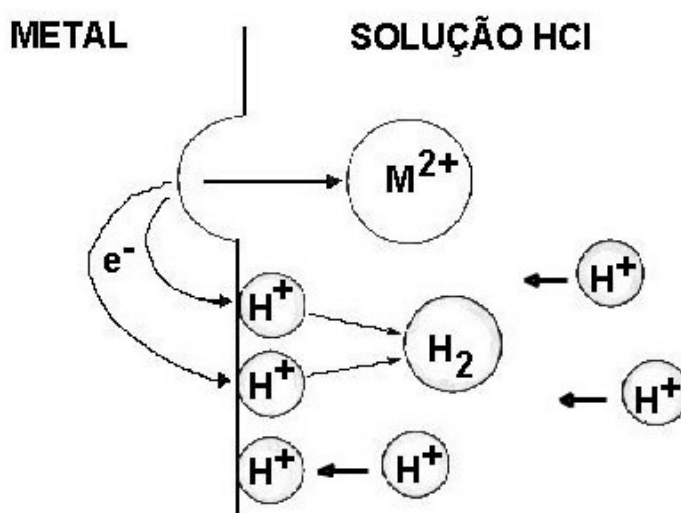


Figura 2.7 Esquema das reações envolvendo transferência de carga ou troca de elétrons numa interface metal/solução ácida [32].

representa uma reação catódica. A Equação (2.30) gera uma corrente elétrica entre a área anódica e catódica que polariza ambas as reações de forma que, o potencial da reação anódica (E_a) desloca em direção ao potencial da reação catódica (E_c) e vice-versa, determinando o potencial de corrosão (E_{corr}), da reação global.

2.4.2 Cinética da corrosão eletroquímica

A corrosão é um processo eletroquímico que envolve reações químicas (ganho e perda de elétrons) e corrente elétrica (fluxo de cargas através de um condutor). Uma célula

eletroquímica é um sistema composto de dois eletrodos em contato por um fio condutor e imersos em um eletrólito (condutor iônico) [33].

Anodo é o eletrodo no qual ocorre corrosão, a corrente elétrica em forma de íons metálicos sai do anodo e entra na solução. O eletrólito é o condutor iônico, no qual os íons positivos tendem a se difundir para o catodo, e os íons negativos, para o anodo. O catodo é o eletrodo em que ocorre redução, a corrente elétrica (iônica) sai do eletrólito ou a corrente elétrica é consumida na superfície do eletrodo pela reação de redução. O circuito metálico é a ligação metálica de baixa resistividade por onde circulam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

Quando um metal é imerso em uma solução (eletrólito), a diferença de potencial químico entre o metal e a solução faz com que os íons metálicos se dissolvam ou íons da solução penetrem no metal, gerando uma diferença de potencial elétrico entre o metal e o eletrólito. Dessa maneira, tem-se uma diferença de potencial eletroquímico. As reações que ocorrem na interface metal/solução também são chamadas de reação de eletrodo ou reação de meia pilha [28].

A Figura 2.8 mostra um desenho esquemático do comportamento ativo-passivo de um metal [34].

Quando o potencial é aumentado para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), até um potencial chamado de potencial de passivação (E_{pp}), a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico chamado de densidade de corrente de transição ativa-passiva (i_c). Nesse intervalo de potencial e de densidade de corrente ocorre a formação de uma película (ou filme) de óxido e ou hidróxido [35].

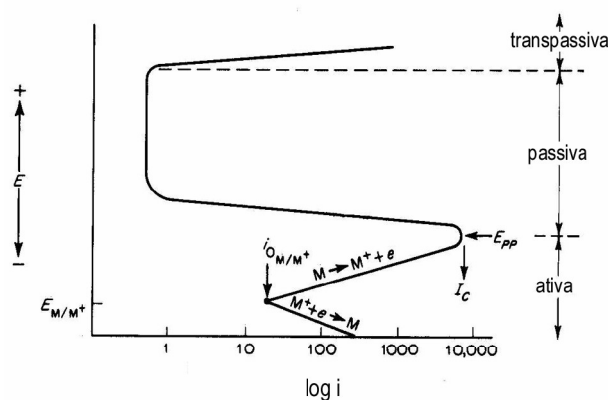


Figura 2.8 Curva esquemática do comportamento ativo-passivo de um metal. [34].

Acima do potencial de passivação a densidade de corrente cai bruscamente para um valor de densidade de corrente passiva e nessa faixa de potencial, conhecida como faixa de potencial passivo, o filme permanece intacto. Se o potencial for continuamente aumentado acima da faixa de potencial passivo, a densidade de corrente voltará a crescer acentuadamente e normalmente ocorrer nas situações [36]:

-desprendimento de gás oxigênio, devido a eletrólise da água, quando o potencial de evolução do oxigênio é atingido. O filme passivo nesta condição apresenta baixa resistividade elétrica e a superfície metálica não alterada se comporta como um eletrodo inerte;

-ou decomposição eletroquímica do filme passivo, quando o potencial de transpassivação (E_t) é atingido;

-danificação do filme passivo em pontos discretos, quando o potencial atinge o valor do potencial de pite. Aços inoxidáveis, alumínio, cromo e suas ligas são susceptíveis a corrosão por pite em ambientes contendo cloretos.

A presença de ânions como Cl^- , Br^- e I^- , afetam pouco a cinética de dissolução anódica dos metais na região ativa, no entanto, na região passiva estes ânions têm um forte efeito, pois são responsáveis pela ruptura localizada da película passiva e desenvolvimento de pites. Metais que passivam em ambientes que contêm esses ânions, apresentam faixa de potencial passivo bem reduzido, ou seja, o potencial de pite tende a se aproximar do potencial de passivação, com o aumento da concentração desses íons [36, 37].

A Figura 2.9 apresenta desenho esquemático desse efeito sobre as curvas de polarização anódica [36].

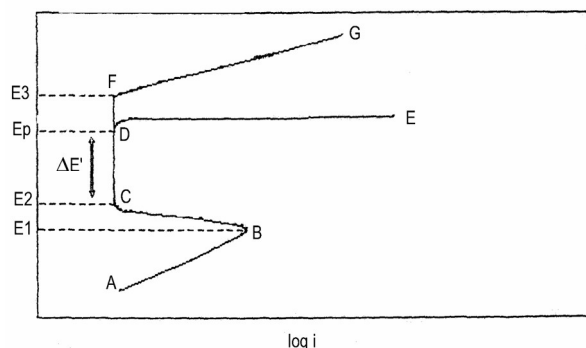


Figura 2.9 Desenho esquemático de curvas de polarização anódica, mostrando o efeito dos halogênios. Curva ABCFG sem halogênios. Curva ABCDE com a presença de halogênios [36].

Na presença desses íons existe o potencial de pite (E_p), no qual a corrente aumenta praticamente sem a variação do potencial, quanto mais estável for a passividade do metal, maior será o valor do E_p e maior o intervalo de potencial ($\Delta E'$), dentro do qual o metal permanece passivo. É no intervalo entre os potenciais E_1 - E_2 que ocorre a reação de adsorção do oxigênio e o metal torna-se passivo.

Nesta condição os ânions não inibem a passivação e uma camada protetora de oxigênio permanece na superfície do metal. No E_p a adsorção dos ânions aumenta consideravelmente. Em pontos (pites) em que a superfície do metal é mais ativa e a adsorção dos ânions desloca o oxigênio dando origem a ativação, conseqüentemente um aumento desses pontos leva a um aumento da densidade de corrente, praticamente sem alterar o potencial.

Informações quantitativas do processo de corrosão podem ser obtidas com o método de extrapolação de Tafel (“método de inserção”), através das conhecidas curvas de Tafel, como ilustra a Figura 2.10. Este método consiste de polarizações potenciodinâmicas no sentido anódico e catódico, as quais geram correspondentes ramos anódicos e catódicos, numa curva de polarização de sobretensão versus logaritmo da densidade de corrente. A extrapolação dos referidos ramos, que culmina com sua interseção, gera um par de valores coordenados: o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão ou taxa de corrosão (I_{corr}) do sistema.

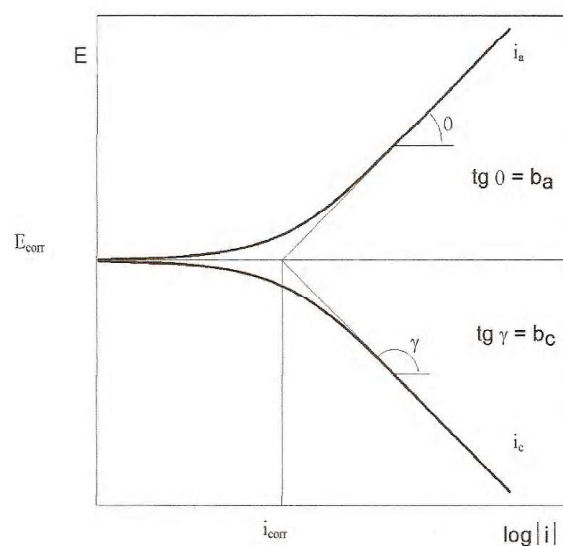


Figura 2.10 Curvas de polarização potenciodinâmica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) e da taxa de corrosão (I_{corr}) [38].

2.4.3 Corrosão localizada por pites

Na corrosão por pite uma pequena área do metal sofre corrosão e nesse processo ocorre a nucleação do pite e o crescimento do pite, porém só ocorrem sob determinadas condições eletroquímicas, ou seja, agentes agressivos específicos (como os halogênios como: Cl^- , Br^- e I^-) e potenciais maiores do que um certo valor crítico [35].

Segundo Uhlig [39], os pites começam com a interrupção da passividade por meio da nucleação favorecida sobre a superfície metálica. A quebra da passivação ocorre sob condições especiais, de forma espontânea ou induzida ocasionada por um aumento da condutividade e pela adsorção de íons agressivos através dos filmes passivos. A interrupção é seguida pela formação de uma célula eletrolítica, onde o anodo é uma pequena área ativa do metal e o catodo uma grande área passiva do metal. Essa célula ativa-passiva apresenta uma grande diferença de potencial, que causa considerável fluxo de corrente com corrosão na pequena região do anodo.

A Figura 2.11 mostra um desenho esquemático da formação de pites e reações que ocorrem. Segundo Jones [32], Frenkel [40] e Ryan [41], o pite pode ser considerado de natureza autocatalítico, pois, os produtos de corrosão no interior do pite produzem condições necessárias para a continuação da atividade do pite.

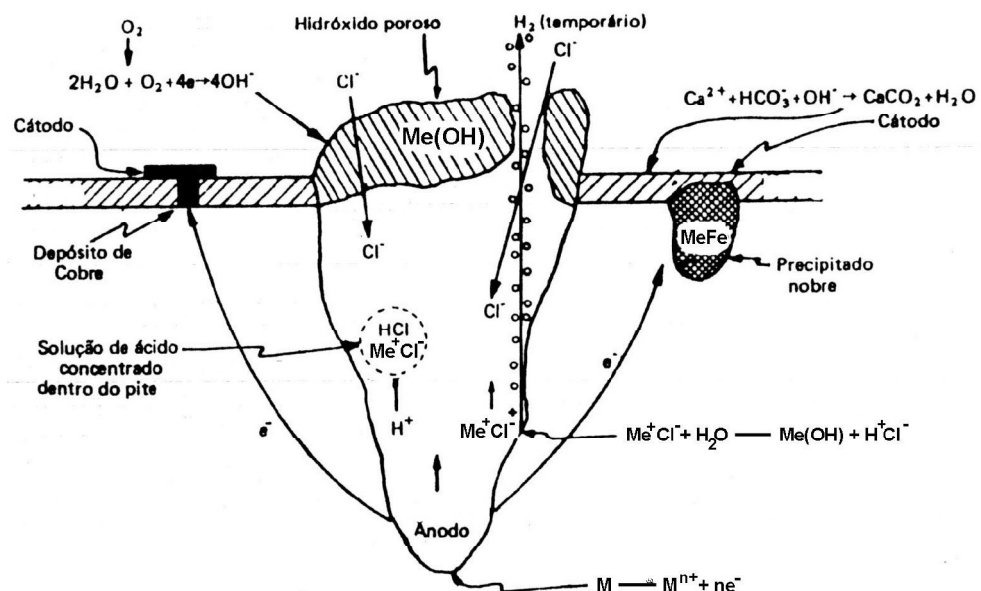


Figura 2.11 Desenho esquemático da formação de pites e reações que ocorrem [42].

Há diversos trabalhos na literatura propondo mecanismos que explicam a nucleação de pite [32,35,39,42], porém a teoria da adsorção competitiva é a mais clássica. Uhlig [39] foi o primeiro a descrever a formação dos pites como um resultado da adsorção competitividade dos íons cloreto e oxigênio. Segundo Uhlig os pites desenvolvem-se nos sítios onde o oxigênio adsorvido é substituído pelo íons de cloreto. De acordo com esses conceitos, acima de um potencial crítico, chamado potencial de pite (E_p), a adsorção de cloreto seria favorecida e provocaria a quebra da película passiva, assim E_p é potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem [35].

O crescimento do pite segundo Frenkel [40], pode ser controlado pela taxa de despolarização das áreas catódicas e quando em água do mar, pela quantidade de O_2 dissolvido na água.

Segundo Frenkel [40], a propagação de pites envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite e o balanceado pela reação catódica na superfície adjacente esgotando o reagente catódico (por exemplo o oxigênio) no interior do pite. Para manter a neutralidade dentro do pite ocasionada pelo aumento de cátions metálicos, ocorre a migração de ânions (por exemplo Cl^-) para dentro do pite formando o cloreto metálico. Este cloreto é hidrolisado pela água, formando hidróxido metálico e ácido livre responsável pela diminuição do pH no interior do pite.

2.5 Desgaste

Alguns mecanismos tais como formação e propagação de trincas, deformação plástica, corrosão e desgaste são danos que podem levar um componente à falha. Deformações elásticas e principalmente plásticas podem resultar na incapacidade da estrutura para suportar forças, executar uma função planejada ou mesmo interferir em outros componentes operacionais.

Trincas podem ocorrer e crescer com alto grau de criticidade e levar à falhas catastróficas de um componente ou estrutura. A corrosão e o desgaste são mecanismos de falhas que primeiramente prejudicam a superfície dos componentes.

O resultado do processo de desgaste é a mudança dimensional de peças e a mudança de características estéticas de uma superfície, acarretando na troca ou substituição do componente desgastado e um maior gasto com manutenção [43].

2.5.1 Tribologia

Tribologia é uma palavra derivada do grego *tribos*, cujo significado é atrito ou fricção. A tribologia, é a ciência e a tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e das práticas relacionadas. A tribologia, portanto, engloba a investigação científica de todos os tipos de atrito, lubrificação, desgaste e também a aplicação técnica desses conhecimentos.

Tribossistema é um conjunto composto por quatro elementos básicos: um corpo sólido, um contra corpo, um elemento interfacial e um meio. O contra corpo pode ser um sólido, líquido ou gasoso, ou a mistura deles. Os elementos interfaciais podem ser lubrificantes, camadas adsorvidas, poeira, um líquido, um gás ou a mistura deles.

Zum Gahr cita duas definições para desgaste. Uma delas define desgaste como “uma perda progressiva de material de uma superfície de um corpo em operação que ocorre como resultado de um movimento relativo na superfície”. Desgaste pode ser considerado “uma perda progressiva de material de uma superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, ou seja, o contato e o movimento relativo contra um contra corpo sólido, líquido ou gasoso” [44].

2.5.2 Tipos de desgaste

Existem alguns termos na literatura que são usados para descrever processos de desgaste. Normalmente a classificação desses processos é feita segundo o mecanismo de desgaste predominante. São quatro os mecanismos de desgaste principais: adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica.

a-) Adesão: Processo que consiste na formação de junções entre asperidades de duas superfícies sólidas durante escorregamento relativo e, em consequência da continuidade do movimento, ocorre a transferência de material entre essas superfícies, decorrente da fratura das asperidades, tal como ocorre nas junções soldadas a frio. Componentes como cames, engrenagens e mancais podem sofrer esse tipo de desgaste.

b-) Abrasão: Processo no qual ocorre a remoção de material devido ao riscamento, destacamento, sulcamento, etc. Envolve a penetração de partículas na superfície e o

destacamento de material na forma de lascas alongadas. Alguns exemplos onde à abrasão pode ocorrer são extrusoras, calhas e pás escavadeiras.

c-) Fadiga superficial (de contato): Processo onde ocorre fadiga, que por sua vez resulta de uma seqüência de deformações elásticas e plásticas, encruamentos, nucleação e propagação de trincas nas regiões superficiais devido a ciclos de tensão tribológicos que resultam na separação de material. Podem ocorrer em engrenagens, rolamentos, laminação e outros.

d-) Reação triboquímica: Refere-se ao processo onde a perda de massa de uma superfície ocorre devido ao movimento relativo de roçamento entre dois materiais e à formação de produtos de reação química como resultado das interações químicas entre os elementos do tribossistema. Ou seja, é um processo constituído por dois mecanismos alternantes e cíclicos: um de desgaste, proveniente da adesão entre as asperezas superficiais ou da abrasão, devido aos detritos que se formam entre as superfícies, e outro de corrosão. Podem ocorrer em correntes, molas, pistões, juntas rebitadas e etc.

Existe uma forma especial de desgaste por reação triboquímica denominada *fretting*, onde as superfícies realizam movimentos tangenciais oscilatórios de pequena amplitude.

Geralmente o desgaste de um material é a combinação de dois ou mais tipos de desgaste que ocorrem simultaneamente, porém sempre com a predominância de um dos tipos.

2.5.3 Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo é considerado o deslocamento e o arrancamento de material causado pela presença de partículas duras entre uma ou duas superfícies em movimento ou pela presença de saliências ou rugosidade na superfície. Esse tipo de desgaste pode ainda ser classificado como abrasão por dois corpos ou abrasão por três corpos e representa cerca de 50% dos problemas de desgaste industrial [45].

Na abrasão por dois corpos, as partículas abrasivas movem-se livremente sobre a superfície do material, já no desgaste abrasivo por três corpos, as partículas agem como elementos entre duas superfícies. O desgaste abrasivo por três corpos apresenta algumas ordens de grandeza menor que a abrasão por dois corpos.

Alguns mecanismos de desgaste abrasivo são propostos para esclarecer como o material pode ser removido da superfície durante o processo de abrasão, sendo os mais conhecidos: micro-sulcamento, micro-fadiga, micro-corte e micro-lascamento, conforme mostrados na Figura 2.12 [44].

a-) Desgaste por micro-sulcamento: O micro-sulcamento é um tipo de desgaste que ocorre devido à penetração da partícula abrasiva na superfície do material, sem, contudo que haja o arrancamento do material. Nesse tipo de mecanismo ocorre deformação plástica com

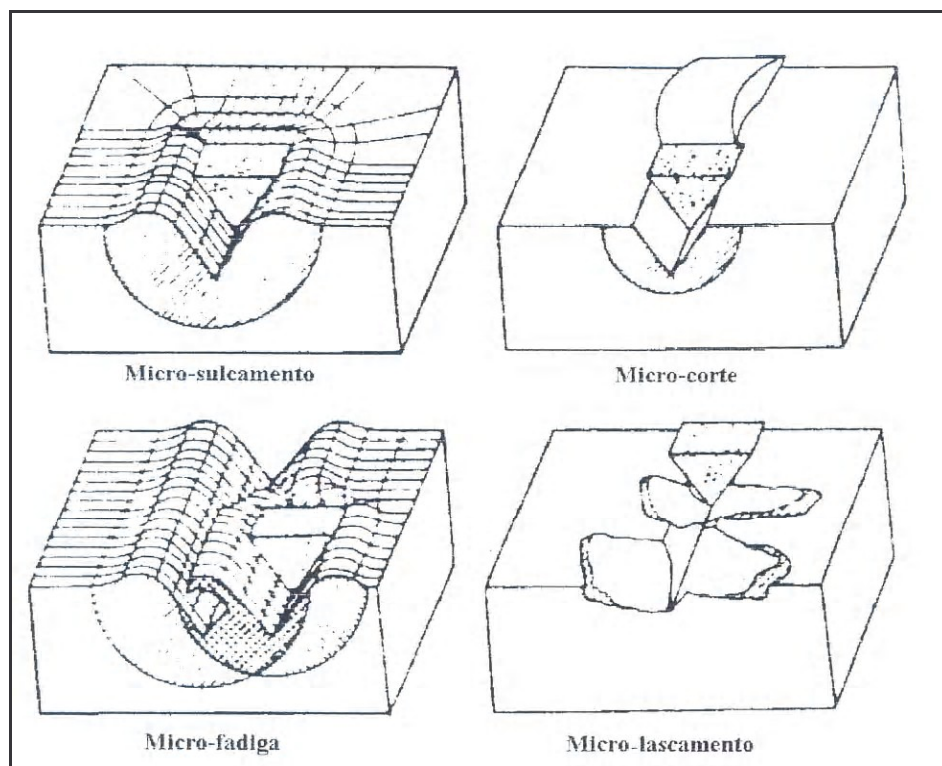


Figura 2.12 Interações físicas entre partículas abrasivas e a superfície dos materiais [44].

deslocamento de material nas laterais. Tal mecanismo ocorre sob cargas baixas e não resulta na perda de material. A perda ou destacamento de material pode até acontecer; quando a deformação plástica da superfície atinge um determinado limite de ductilidade causando uma trinca superficial, porém esse tipo de desgaste abrasivo ocorre somente se a superfície estiver submetida a muitas partículas abrasivas simultaneamente ou sucessivamente caracterizando uma micro-fadiga [46].

A profundidade da penetração da partícula abrasiva é limitada pela resistência à fratura da própria partícula e também pela resistência mecânica da partícula indentada. Quando

ocorre a quebra da partícula, fragmentos com força componente paralela à superfície desgastada podem interagir, causando finos riscos de forma aleatória. Como resultado tem-se maior dano da superfície para cada interação e o aumento da taxa de desgaste [16,24,43,44].

b) Desgaste por micro-corte: Esse tipo de desgaste resulta numa perda de material igual ao volume do sulco produzido. O material é removido da superfície através de riscamento com um indetador cuja dureza é igual ou maior que a dureza da superfície do material. Essa é a forma mais severa de mecanismo de desgaste para materiais dúcteis [16,24,43,44].

c) Desgaste por micro-lascamento: A indentação e o riscamento por partículas abrasivas resultam na formação e propagação de trincas, devido a uma alta concentração de tensões impostas pelas partículas abrasivas. As microtrincas causam um volume de desgaste maior que o volume de sulcos, caracterizando o mecanismo de micro-lascamento. Esse mecanismo ocorre nas superfícies de materiais frágeis, pois estes possuem pouca ou nenhuma deformação plástica. A formação de uma trinca ocorre quando materiais frágeis são deformados plasticamente até que a zona de deformação exceda um determinado valor crítico [16,24,43,44].

2.5.4 Fatores que afetam o desgaste abrasivo

A perda de massa no desgaste abrasivo pode ser influenciada pelo tipo de abrasivo, velocidade de deslizamento, temperatura, carga, lubrificação, umidade e efeitos corrosivos. Características do abrasivo tais como: a dureza, a tenacidade, o tamanho e a geometria também influenciam no desgaste [47].

a-) Dureza do abrasivo: a taxa de desgaste depende do grau de penetração na superfície pelo abrasivo sendo, portanto relacionada com a dureza superficial do material.

b-) Geometria das partículas abrasivas: o formato das partículas abrasivas influencia nos sulcos produzidos pelo material. Quanto mais agudas forem às arestas das partículas abrasivas maior será a perda de material.

c-) Tamanho do abrasivo: O volume de material removido aumenta com o tamanho da partícula até um tamanho crítico.

d-) Velocidade de deslizamento: Para velocidades de deslizamento de até 2,5 m/s pode-se verificar um aumento no volume de material removido devido ao aquecimento provocado pelo atrito das partículas abrasivas.

e-) Temperatura: o aumento da temperatura aumenta a taxa de desgaste devido à diminuição da dureza do limite de elasticidade.

f-) Carga: o aumento da carga aumenta a taxa de desgaste até um valor crítico onde ocorre emperramento.

g-) Dureza do material: esta é uma das principais características associada ao desempenho contra o desgaste. As maiores durezas geralmente correspondem às maiores resistências.

h-) Umidade: a umidade tem forte influência nas taxas de desgaste abrasivo. Geralmente teores de umidade mais elevados resultam em maior desgaste.

i-) Efeito corrosivo: o desgaste abrasivo é aumentado por condições corrosivas, principalmente os baixos valores de pH.

3. Materiais e Métodos

O material utilizado foi um aço ferramenta da classe AISI H10 modificado, empregado na confecção de ferramentas para forjamento a quente de peças automotivas, fornecido no estado recozido, na forma de barra cilíndrica e caracterizado quanto à morfologia microestrutural e propriedades mecânicas.

Após as caracterizações foram usinados corpos de prova para o tratamento térmico de têmpera e revenido e posterior tratamentos superficiais. Parte das amostras foi submetida a tratamento termoquímico de nitretação em banho de sal e outra parte submetidas a tratamento de nitretação a plasma em diferentes condições descritas a seguir. Os tratamentos superficiais foram, respectivamente, realizados na Thyssenkrupp Campo Limpo Ltda e na Plasma LIITS.

O objetivo dos tratamentos superficiais diferenciados foi avaliar as condições propostas, em função da morfologia microestrutural obtida nas camadas nitretadas e também avaliar o desempenho desses tratamentos superficiais, através dos ensaios de desgaste abrasivo, corrosão (polarização potenciodinâmica e *salt spray* – névoa salina), dureza e microdureza, de maneira que possam eventualmente promover um aumento na vida útil das ferramentas nas condições de aplicação industrial. A Figura 3.1 mostra o fluxograma das etapas experimentais realizadas neste trabalho.

As caracterizações e ensaios foram realizados nos laboratórios da USF – Universidade São Francisco, USP de São Carlos, DEMa – Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos e na Thyssenkrupp Metalúrgica Campo Limpo.

3.1 Material utilizado

O material estudado foi o aço ferramenta AISI H10 modificado, fornecido no estado recozido, de acordo com a norma ASTM A681 [48], na forma de barras cilíndricas, apresentando diâmetro de 65 mm e 3000 mm de comprimento. A composição química do aço usada neste trabalho foi obtida pela técnica de espectroscopia de emissão ótica, em aparelho marca Baird, modelo Spectrovac DV4.

3.2 Tratamento térmico

Amostras do aço foram tratadas termicamente nas mesmas condições das ferramentas utilizadas para forjamento à quente de peças automotivas. O aço foi inicialmente submetido ao tratamento térmico de recozimento nas condições de austenitização a 850°C, por 2 horas e

Fluxograma das Etapas Experimentais Realizadas

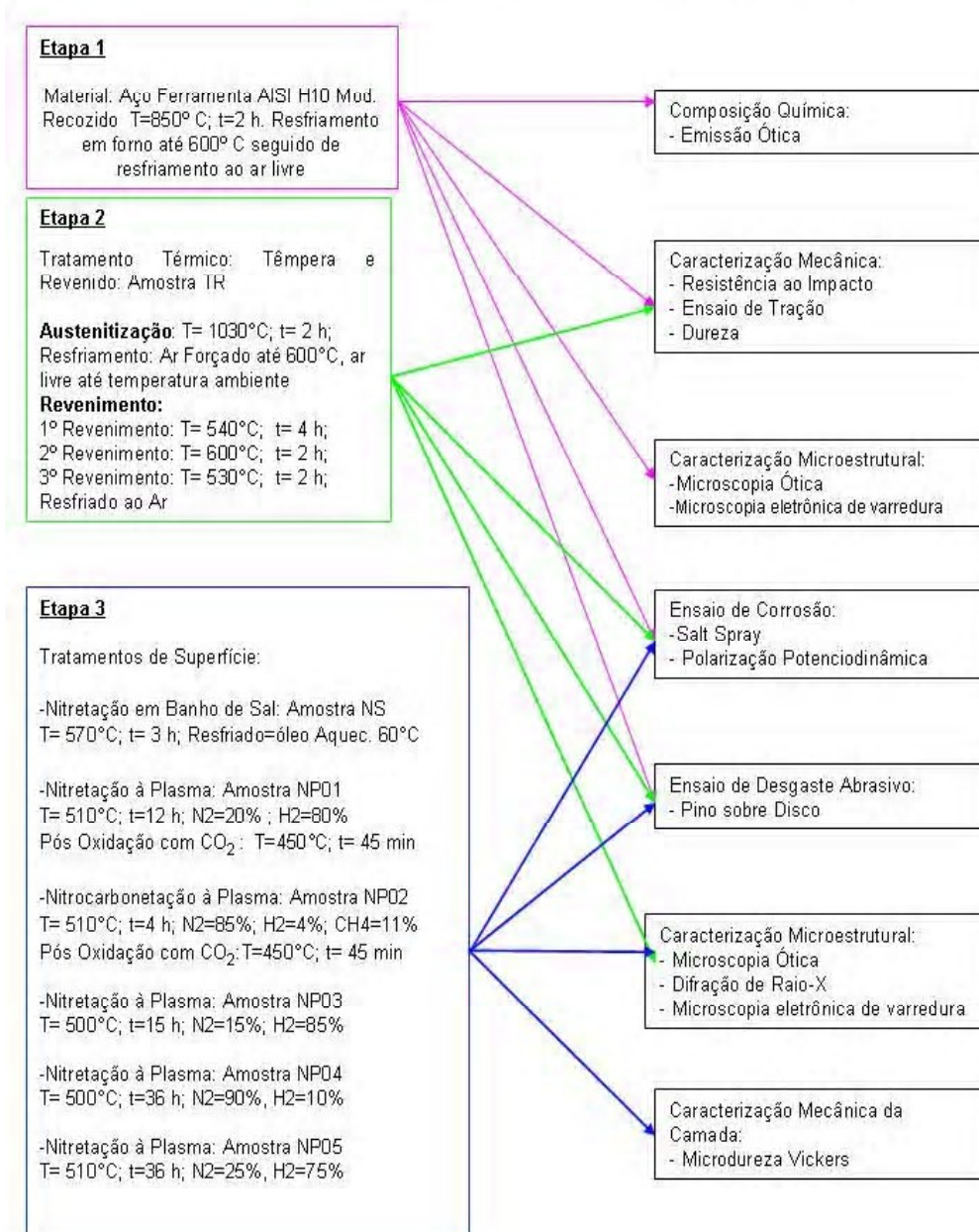


Figura 3.1 Fluxograma das etapas experimentais realizadas.

seguido de resfriamento dentro do forno até 600°C, com taxa de resfriamento 25°C/h, e posterior resfriamento até temperatura ambiente ao ar livre. O tratamento de recozimento foi realizado pelo fornecedor do aço.

A partir do aço recozido foram usinados corpos de prova cilíndricos com 10 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento os quais foram submetidos ao tratamento térmico de têmpera, que consistiu na austenitização a 1030°C por 2 horas e posterior têmpera a vácuo, com injeção de nitrogênio por 40 minutos até temperatura de 60°C, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Posteriormente foi realizado triplo revenido nas condições: primeiro revenido a 540°C por 4 horas, segundo revenido a 600°C por 2 horas e terceiro revenido a 530°C por 2 horas, todos seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Objetivou-se com esse tratamento a obtenção de uma microestrutura constituída de martensita fina revenida e carbonetos complexos esferoidizados e distribuídos na matriz de maneira homogênea e dureza média de 51 HRc.

A partir das barras usinadas e após o tratamento de têmpera e revenimento descrito, foram confeccionados corpos de prova com 10 mm de diâmetro e 10mm de espessura, para realização dos diferentes tratamentos termoquímicos de nitretação em banho de sal e a plasma. O tratamento térmico de têmpera e revenimento foram realizados em empresa especializada em tratamentos térmicos de aços ferramenta.

3.3 Tratamento termoquímico

Uma parte dos corpos de prova temperados e revenidos foram nitretados em banho de sal, segundo metodologia utilizada na empresa Thyssenkrupp Campo Limpo Ltda e outra parte dos corpos de prova foram nitretados em um reator termoquímico a plasma, utilizando-se de uma descarga pulsada, desenvolvido pela Plasma LIITS.

3.3.1 Nitretação em banho de sal

A nitretação em banho de sal do aço ferramenta consistiu em um pré-aquecimento a 400 ± 20°C, por 60 minutos e 3 horas em banho de sal a 570 ± 5°C, seguido de resfriamento em óleo de têmpera aquecido a 60°C. Posteriormente os corpos de prova foram lavados em

lavadora com jato de água até completa eliminação de resíduo de sal. A Figura 3.2 mostra a planta onde foi realizado o tratamento termoquímico de nitretação em banho de sal.

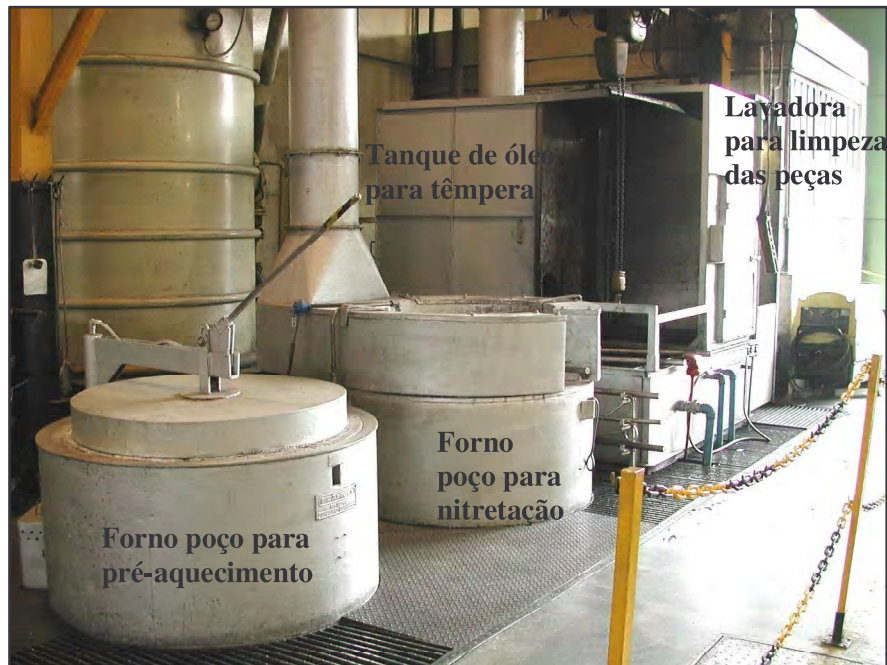


Figura 3.2 Planta de nitretação em banho de sal.

3.3.2 Nitretação a plasma

Os processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma foram conduzidos num forno industrial de plasma pulsado, integralmente desenvolvido na Plasma LIITS (Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies). O forno é totalmente automatizado e possui capacidade para 200 Kg de carga e uma fonte de tensão pulsada.

A tensão e a corrente de pulso são ajustáveis de forma contínua de 0 a 1000V e de 0 a 60A, respectivamente. A largura do pulso pode ser variada de 20 a 1500 μ s em passos de 1 μ s com estabilidade de 0,1% de corrente. A Figura 3.3 mostra uma vista geral da planta de nitretação iônica do Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies (Plasma - LIITS) da UNICAMP.

A planta de nitretação opera de forma automática controlada por um PLC (*controlador lógico programável*) ligado a um micro-computador. O PLASMATEC 180 é um forno

vertical tipo “campânula” giratória motorizada, o que simplifica o processo de carga e descarga da unidade.



Figura 3.3 Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies (Plasma - LIITS).

As dimensões úteis da região quente são de 40 cm de diâmetro por 60 cm de altura. A temperatura máxima do processo que pode ser atingida é de 650°C, sendo o máximo desvio na região de trabalho de +/- 3°C.

As paredes do forno possuem aquecimento controlado por resistências elétricas isoladas termicamente com lã de fibras de alumínio. Essas resistências são divididas em três setores monitorados por termopares de Fe/Constantan isolados eletricamente até 2 kV, possibilitando maior uniformidade e controle da temperatura dentro do forno. Carga máxima de 200 Kg, potência máxima de plasma de 60 kW, corrente máxima de pulso 60 A e tensão máxima de pulso 1000 V [3].

O forno opera com um sistema automatizado de introdução de gases na câmara com 5 linhas independentes, que permite as mais diversas misturas gasosas durante o tratamento.

Nesse trabalho foi utilizado uma mistura de gases que se constituiu de nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), todos com pureza 99,99%, bem como uma mistura de CO₂ para oxidação de parte das amostras. Foi utilizado fluxo constante, com diferentes proporções entre os gases ([N₂ / N₂ + H₂ + CH₄]). Com propósito de limpeza as amostras foram submetidas

a um plasma inicial de argônio e hidrogênio durante o aquecimento até a temperatura de trabalho.

O sistema de vácuo é composto por bombas mecânicas de duplo estágio com capacidade de 250 m³/h, minimizando tempos de operação.

Após término do processo, as amostras foram submetidas a um resfriamento sob vácuo dentro da câmara de tratamento. O forno possui um sistema fechado de refrigeração por água, “*Down Stream Control*” da pressão do forno, controle de vazão dos gases durante o processo de nitretação mediante “*mass flowmeter controllers*”, sendo uma construção robusta com mínima manutenção.

3.4 Preparação e identificação das amostras

As amostras foram usinadas no formato cilíndrico, com dimensões de 10mm de diâmetro, e cortadas em disco abrasivo numa máquina de corte do tipo *cut-off*, sob refrigeração, com espessura de 10mm.

Em seguida, as faces das amostras foram retificadas garantindo o paralelismo entre elas, característica fundamental para os tratamentos de superfície aplicados bem como para os ensaios e caracterizações posteriores realizados nas amostras.

A superfície de cada amostra foi lixada em politriz com lixas de granulometria 150, 220, 400 e 600 *mesch*. Somente para avaliação ao microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura as superfícies foram lixadas até granulometria 1200 *mesch* e polidas com pasta de diamante de 7µm, 3µm e 1µm.

As amostras, após cada etapa de preparação foram lavadas com água e álcool isopropílico em banho ultra-sônico e secadas em jato de ar quente. Antes dos processos de tratamento de superfície realizados, as amostras foram também limpas com acetona em banho ultra-sônico e secadas em jato de ar quente.

A Tabela 3.1 apresenta o critério adotado para identificação das amostras e um resumo dos tratamentos a que foram submetidas.

Tabela 3.1 Identificação das amostras e respectivos tratamentos térmicos e de superfície a que foram submetidas.

Identificação das amostras	Tratamento	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Composição (N ₂ /N ₂ +H ₂ +CH ₄)	N ₂ (l/min)	H ₂ (l/min)	CH ₄ (l/min)	CO ₂ (l/min)
RC	Recozimento	2	850°	-	-	-	-	-
	Austenitização Resfriamento ao ar livre	25° C/hora	Até 600°	-	-	-	-	-
TR	<u>Tempera e</u>							
	Revenimento							
	Austenitização	2	1030°					
	1° revenimento	4	540°					
	2° revenimento	2	600°					
3° revenimento	2	530°						
Resfriamento ar								
NS	Nitretado em banho de sal	3	570	-	-	-	-	-
NP01	Nitretada a Plasma e Oxidado	12	510°	20%	0,05	0,2	-	-
		4	450°					0,225
NP02	Nitrocarbonetada a Plasma e Oxidado	4	510°	85%	0,305	0,04	0,015	-
		4	450°					0,225
NP03	Nitretado a Plasma	15	500°	15%	0,05	0,280	-	-
	Nitretado a Plasma	36	500°	90%	0,20	0,020	-	-
NP05	Nitretado a Plasma	36	510°	25%	0,066	0,200	-	-

3.5 Caracterização das amostras

3.5.1 Caracterização microestrutural

A preparação das amostras obedeceu aos critérios adotados na norma ASTM E3-95 [49]. Foram preparadas amostras do aço no estado recozido, temperado e revenido e nas condições dos tratamentos de superfície realizados.

As amostras foram embutidas a quente em baquelite e lixadas em lixadeiras com lixa d'água com granulometria variando de 150 a 1200 *mesch*.

Em seguida as amostras foram polidas com pasta de diamante de 7 μ m, 3 μ m e 1 μ m; posteriormente foram lavadas com álcool isopropílico em banho ultrasônico e secadas com jato de ar quente. O reagente utilizado para revelar a microestrutura foi o nital 5% (solução de ácido nítrico diluído a 5% em álcool etílico). As amostras foram imersas na solução por aproximadamente 6 segundos em temperatura ambiente para revelação da microestrutura.

3.5.2 Microscopia ótica

Para observação da microestrutura foi utilizado um microscópio óptico marca Zeiss Germany, modelo Axiovert 405M, com capacidade de ampliação de 50X até 1000X. O programa de análise de imagem foi o Qwin da Leica, acoplado ao microscópio.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura e dispersão de energia de raios-X

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas condições de recozimento, após tratamento térmico de têmpera e revenimento e tratamentos térmicos de superfície. Medidas de MEV permitiram conhecer a morfologia da superfície nitretada bem como a microestrutura em cortes transversal e longitudinal das amostras. A análise qualitativa para identificar os elementos presentes na microestrutura foi realizada utilizando o sistema de análise de raios-X característicos por dispersão de energia (EDS ou EDX), o qual é acoplado ao MEV. Para isso utilizamos o microscópio eletrônico de varredura, marca Leica, modelo Stereoscan 440 e EDS modelo INCA da Oxford.

3.5.4 Difração de raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada para determinar as fases presentes na superfície das amostras nitretadas e como referência foi utilizado a amostra na condição temperada e revenida. O equipamento usado foi um difratômetro de marca RIGAKU, modelo Gergerflex. Foi utilizada radiação de $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 40KV, intensidade de corrente no tubo de 25mA. A varredura foi feita num intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,032^\circ$ e um segundo de exposição.

3.5.5 Caracterização mecânica

3.5.5.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados em triplicata no aço recozido, em temperatura ambiente e padronizado conforme norma ASTM E8-04 [50]. Os corpos de prova foram usinados na secção longitudinal da barra, conforme mostra a Figura 3.4, segundo as especificações da DIN 50125 [51]. Através desses ensaios foram obtidos os parâmetros limite de resistência (σ_r), limite de escoamento (σ_e), redução de área (RA) e alongamento (ϵ_t).

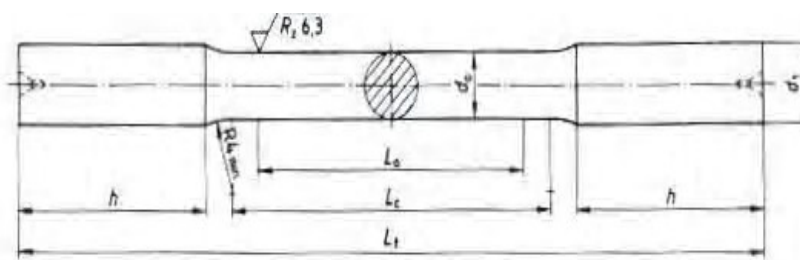


Figura 3.4 Corpo de prova para ensaio de tração tipo “A”, padronizado conforme DIN 50125 $d_0 = 10\text{mm}$; $L_0 = 50\text{mm}$; $d_1 = 12\text{mm}$; $h = 35\text{mm min}$; $L_c = 60\text{mm min}$; $L_t = 140\text{mm min}$. [51].

Foi utilizada para a realização dos ensaios uma Máquina Hidráulica Universal, marca Mohr & Federhaff, com capacidade de carga nominal de 40.000Kgf.

3.5.5.2 Ensaio de resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no aço com tratamento térmico de recozimento e têmpera e revenimento. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente em um equipamento apropriado da marca Mohr & Ferderhaff e modelo Nr 1094 com trabalho de golpe 30mkg. Foram confeccionados 3 corpos de provas, sem entalhe, padronizados conforme norma NADCA (North American Die Casting Association) [52] os corpos de prova foram usinados ao longo da barra no sentido longitudinal ao eixo. A medida de tenacidade em corpos de prova sem entalhe tem-se mostrado efetiva para a avaliação da qualidade metalúrgica do material, uma vez que, não possuindo entalhe, a fratura irá ocorrer preferencialmente em defeitos microestruturais do aço ferramenta, como inclusões ou carbonetos primários. Os valores encontrados tiveram como objetivo comparar a tenacidade do material nas duas condições de tratamento térmico e principalmente a condição temperada e revenida, por tratar-se da condição de utilização da ferramenta de forjamento a quente.

3.5.5.3 Medidas de dureza

As medidas de dureza foram realizadas no núcleo da barra nas condições recozido e após o tratamento térmico de têmpera e revenimento, segundo as normas ASTM E10-01 [53] e ASTM E18-03 [54].

Foram realizadas quinze medições de dureza Brinell (HB), com esfera de aço de 10 mm, em durômetro marca Reicherter, modelo 3000 DBII, com aplicação de carga de 3000 Kgf e vinte medições de dureza Rockwell (HRC), com penetrador de diamante, em durômetro marca Reicherter, modelo Briro VA1, com aplicação de carga de 150 Kgf.

3.5.5.4 Medidas de microdureza

Para estudar as características de endurecimento do substrato, foram realizadas medidas de microdureza Vickers, num microdurômetro da marca Reicherter, modelo KL2 e modelo VMHT AutoMot da Leica, utilizando carga de 0,5 Kgf, tempo de impressão de 15 segundos.

As medidas foram realizadas ao longo da profundidade da zona de difusão, levando à determinação do gradiente de microdureza, segundo a norma ASTM E384-05 [55].

O critério adotado para considerar o endurecimento do substrato pela camada de difusão obedece a norma DIN 50190 [56], que define profundidade de camada de difusão (NHT) como sendo a profundidade da camada onde a dureza está com 50 HV_{0,5} acima da dureza do núcleo do substrato, conforme a seguinte Equação (3.1):

$$\text{Camada de difusão (NHT)} = \text{Dureza do Núcleo}^* + 50 \text{ HV}_{0,5} \quad (3.1)$$

(*) medido em HV_{0,5}

3.6 Ensaio de corrosão

3.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Os ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica foram realizados de acordo com a norma ASTM G5-94 [57] com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos e foram realizados na Universidade São Francisco - USF.

Os corpos de prova utilizados foram cada uma das superfícies nas diferentes condições dos tratamentos superficiais e a condição de têmpera e revenimento utilizada como referência.

As amostras apresentaram área de 78 mm² e foram embutidas em resina de poliéster de cura a frio com fio de cobre soldado ao aço para o contato elétrico do eletrodo de trabalho. E como eletrólito foi utilizado uma solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de NaCl, exposta à atmosfera, pH=5,8 e na temperatura ambiente (~25°C).

As curvas de polarização foram obtidas de modo potenciodinâmico, na qual o potencial é varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente foi medida com a variação do potencial.

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato da marca Microquímica, modelo MQPG-01, conectado a uma célula eletroquímica (ou de corrosão), como mostrado nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente.

A interface eletroquímica dispõe de um Programa de Aquisição e Controle – PAC que permite realizar ensaios eletroquímicos controlados por computador e que pode funcionar em modo potenciostato e em modo galvanostato.

A interface eletroquímica, modelo MQI12/8 PG, acoplada a um microcomputador, permite aplicar o sinal de potencial à entrada do potenciostato e lê o sinal de corrente. O potencial aplicado, com resolução a partir de 244 V, pode ser programado para gerar uma onda triangular com vértices totalmente definidos pelo operador (-5V a +5V), com velocidade de varredura ajustável, tempo de pausa antes de começar a varredura e seleção do número de ciclos.

A célula eletroquímica foi composta de três eletrodos, e um termômetro para controle de temperatura. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado como referência para medir o potencial do eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (ou auxiliar) de platina usado para fazer circular a corrente entre o eletrodo de trabalho (amostra do aço).



Figura 3.5 - Equipamento para realização dos ensaios eletroquímicos.

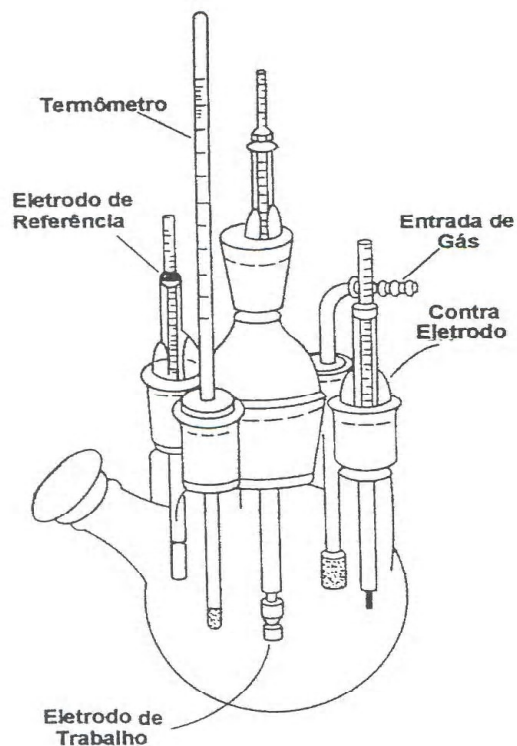


Figura 3.6 - Desenho esquemático da célula eletroquímica para os ensaios de corrosão por polarização.

As curvas de polarização foram programadas para iniciar após a estabilização do potencial em circuito aberto, ou se não registrasse uma variação de 1mV por um período de 180 segundos.

Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura constante de 1mV/s. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A partir das curvas de polarização foram obtidos os parâmetros de corrosão: potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).

A eficiência de proteção dos diferentes tipos de tratamentos de superfície utilizados foi determinada pela Equação (3.2) [58].

$$Eficiência \ (%) = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0} \right) \quad (3.2)$$

onde: I_{corr}^0 é a densidade de corrente de corrosão obtidas para as superfícies sem tratamento termoquímico e I_{corr} é a densidade de corrente de corrosão obtidas para as superfícies nitretadas sob as diferentes condições.

3.6.2 Ensaio de *salt spray*

Ensaio de corrosão em câmaras de névoa salina (*salt spray*) são amplamente utilizados pela indústria para avaliação de corrosão em materiais. Neste ensaio as amostras são confinadas em uma câmara de *salt spray* e submetidas a uma atmosfera de névoa salina durante um período que pode variar conforme a norma utilizada e os objetivos a serem atingidos com o ensaio.

A névoa salina foi obtida pela pulverização contínua de uma solução aquosa de cloreto de sódio NaCl 0,5 mol L⁻¹, sob temperatura de 35±2°C, pH entre 6,8–7,2 e pressão entre 10 e 25 psi. O ensaio visa reproduzir de forma bastante severa, porém controlada, a atmosfera marinha de modo a acelerar a corrosão das amostras. A avaliação foi feita através de controle visual e microscopia óptica. O ensaio foi realizado seguindo as determinações da norma ASTM B117-97 [59].

O equipamento utilizado foi uma câmara tipo Corrotest, da marca Druckman, modelo CA680, apresentado na Figura 3.7. Foram usinados corpos de prova com diâmetro de 65 mm e espessura de 8 mm, para cada uma das amostras nas diferentes condições dos tratamentos de superfície e também das amostras na condição recozida e temperada e revenida, conforme a Tabela 3.1 e como referências foram consideradas as amostras na condição recozida e temperada e revenida.

Os corpos de prova, antes de serem colocados na câmara de névoa salina, foram lavados com acetona, para retirar gorduras ou qualquer outro tipo de contaminação, posteriormente enxaguados com água desmineralizada e secos com jato de ar quente. As amostras foram avaliadas por microscopia óptica após 1, 4, 24, 48 e 72 horas na câmara de *salt spray*.

A cada etapa de avaliação, após a retirada da câmara, os corpos de prova foram lavados com água desmineralizada, para retirar o sal do *salt spray*, com posterior documentação fotográfica. Esse procedimento teve como objetivo determinar o tempo para a nucleação de pites nas superfícies das amostras.

O microscópio ótico utilizado foi da marca Zeiss, modelo Axiovert 405M, o qual possui um sistema de análise e processamento de imagem, através do programa Qwin, da Leica.



Figura 3.7 Câmara de *salt spray*

3.7 Ensaio de Desgaste Abrasivo

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados nas superfícies das amostras submetidas às diferentes condições de tratamentos superficiais e nas condições de recozido e temperado e revenido. O equipamento utilizado foi um abrasômetro a dois corpos tipo pino-sobre-disco, com lixa de SiC de 500 *mesh*, o desgaste foi analisado em condições não lubrificadas e em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados na USP de São Carlos.

A lixa foi fixada em disco giratório e cada amostra foi ensaiada com 2000 giros, com pausa a cada 200 giros, ao final do qual a amostra era limpa e pesada numa balança com 0,0001g de precisão da marca Mettler e uma nova lixa era usada a cada ensaio. Uma carga constante de 320g foi aplicada sobre a amostra, dessa forma, a superfície plana da amostra, era friccionada contra a superfície da lixa (rotação de 45rpm).

Os procedimentos de ensaio foram realizados de acordo com a norma ASTM G99-90 [60]. O desgaste das amostras foi avaliado em função da perda de massa percentual com relação à massa inicial, conforme mostra a Equação 3.3 [43]:

$$\% \text{ PERDA DE MASSA} = \frac{m_i - m_n}{m_i} \quad (3.3)$$

onde:

m_i = massa inicial;

m_n = massa da amostra para o número de giros específico.

3.8 Medidas de rugosidade

Os valores de Ra e RT foram avaliados porque são parâmetros que indicam a susceptibilidade da superfície ao riscamento durante o ensaio de desgaste.

Define-se Ra como o valor central entre os picos e os vales, projeta-se os vales sobre a linha central e define-se nova média. O Ra é a diferença entre as médias. O valor de RT é a diferença entre o maior pico e o maior vale.

Medidas de rugosidade foram realizadas nas superfícies das amostras após ensaio de desgaste. O equipamento utilizado para medição do acabamento superficial foi um rugosímetro da marca Taylor Robson, modelo 112/1844 série 220/K.

4. Resultados e Discussão

4.1 Composição química

A Tabela 4.1 mostra a composição química do aço ferramenta AISI H10 modificado, utilizado neste trabalho e obtida pela técnica de espectroscopia de emissão ótica. Observa-se que os resultados obtidos estão de acordo com a composição química típica para o aço AISI H10, conforme mostra a Tabela 4.2, à exceção apenas para o elemento silício cuja análise típica corresponde ao aço AISI H10 modificado e similar ao DIN X32CrMoV3 e WNr. 1.2365.

É conhecida a significativa redução da tenacidade de aços ferramenta da série AISI H, quando revenido em temperaturas próximas a 550° C. Alguns autores apontam que tal fenômeno está associado à segregação de elementos residuais na interface martensita/carboneto, especialmente fósforo, juntamente com silício.

Assim, apontam que a redução do teor de silício inibe tal segregação, eliminando a fragilidade a 550° C. Como a temperatura de revenimento aplicada para dureza usual de 45 a 50 HRC, está próxima de 600° C, os efeitos dessa fragilidade ainda são observados nos aços com teores normais de Si e P, porém para os aços com baixo Si e P, esse efeito diminui e a tenacidade torna-se superior [59].

Tabela 4.1 - Composição química do aço ferramenta AISI H10 modificado (% em peso).

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
0,36	0,32	0,39	2,96	2,86	0,41	0,028	0,002

Tabela 4.2 - Composição química típica do aço ferramenta AISI H10 modificado, especificada (% em peso).

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
0,32	0,30	0,30	3,00	2,80	0,50	0,030	0,030

4.2 Caracterização microestrutural

Foi realizada análise microestrutural através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, no aço ferramenta H10 mod. após os tratamentos térmicos (recozimento, têmpera e revenido) e tratamentos termoquímicos (nitretação a sal convencional e nitretação a plasma).

O aço estudado foi inicialmente submetido ao tratamento térmico de recozimento (aquecido a 850°C por 2 horas e resfriado dentro do forno até a temperatura de 600°C, com posterior resfriamento ao ar livre).

As fotomicrografias da Figura 4.1, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram uma microestrutura constituída por carbonetos parcialmente esferoidizados distribuídos em matriz ferrítica e nos contornos de grãos. Essa microestrutura é compatível para esse tipo de tratamento realizado nesse material; observou-se que não ocorreu variação significativa da microestrutura quando avaliada nas seções transversal e longitudinal.

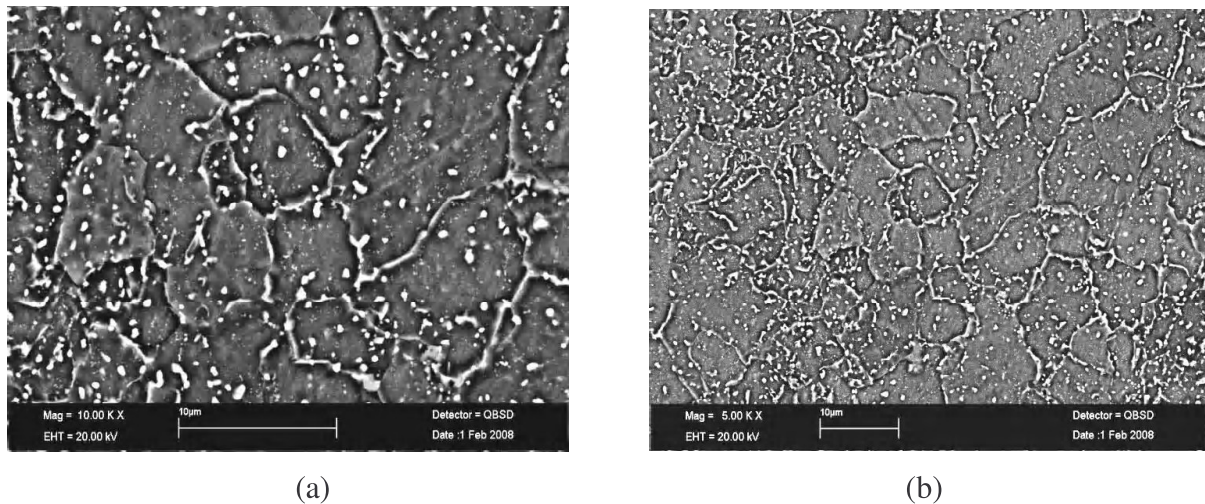


Figura 4.1 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após recozimento. (a) Seção transversal do corpo de prova. (b) Seção longitudinal do corpo de prova. Ataque químico Nital 5%.

Uma análise química via EDS também foi realizada na amostra recozida. A Figura 4.2 mostra o local onde foi realizado a análise pontual e o espectro obtido. Nota-se a presença de

carbonetos e elementos como molibdênio, cromo e vanádio. Esse resultado atende à expectativa considerando a composição química do aço AISI H10 mod.

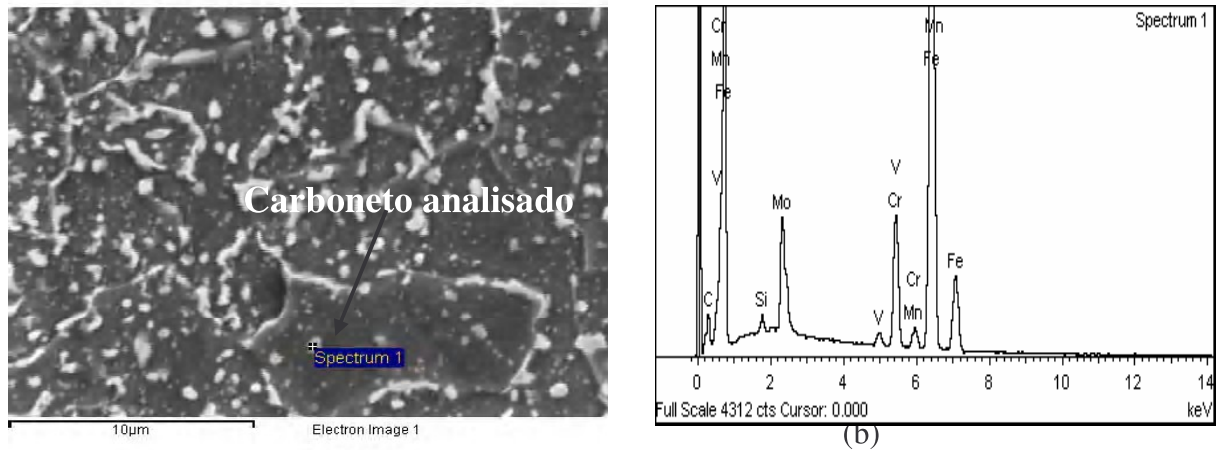


Figura 4.2 Avaliação química pontual via EDS do aço AISI H10 mod., após recozimento. (a) Local de avaliação (b) Espectro de EDS dos elementos químicos encontrados na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.

A microestrutura obtida, após o tratamento de têmpera e revenimento, está apresentada na Figura 4.3 e foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

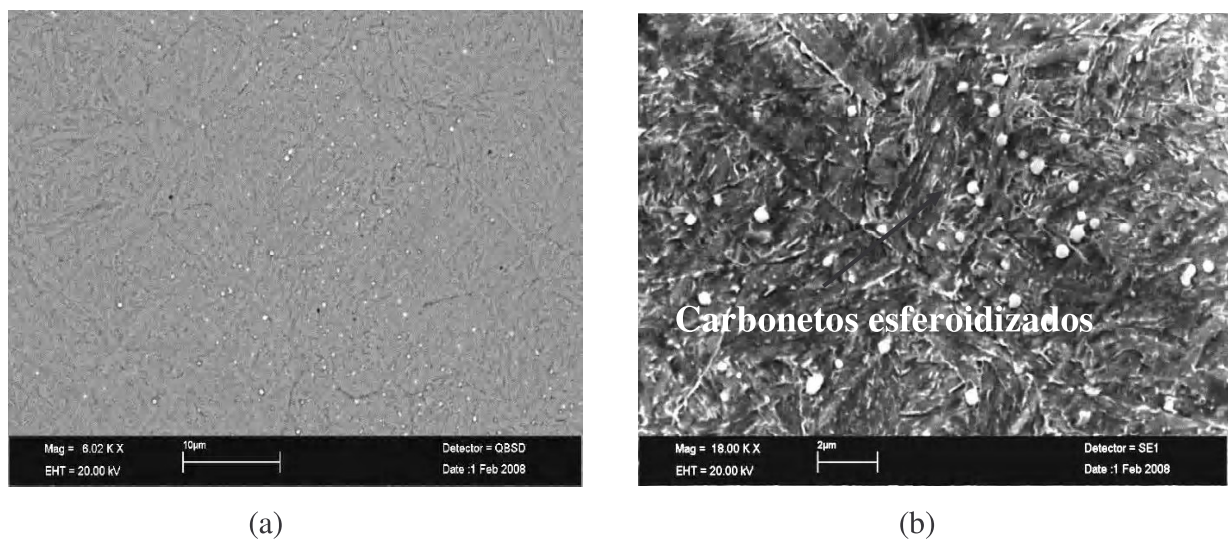
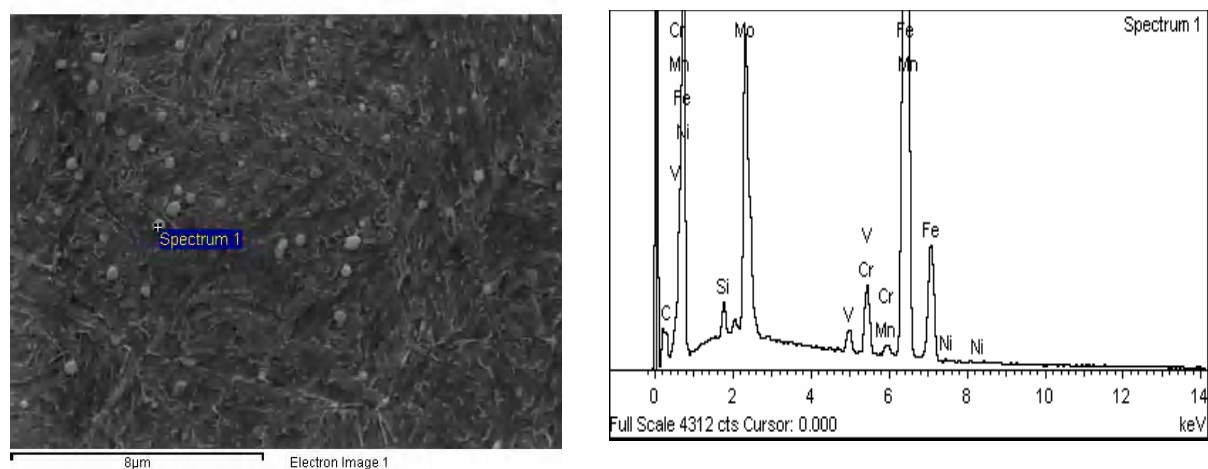


Figura 4.3 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após têmpera e revenimento. (a) Seção transversal do corpo de prova. (b) Seção longitudinal do corpo de prova. Ataque químico Nital 5%.

Observou-se uma matriz constituída de martensita revenida, com a presença de finos carbonetos dispersos homogeneamente na matriz; microestrutura compatível para o material e tratamento térmico realizado. Tal caracterização comprova a eficiência do tratamento térmico de têmpera e revenimento realizado, o que conferiu ao material uma microestrutura capaz de proporcionar propriedades de boa resistência.

Uma análise química via EDS foi realizada na amostra após tratamento térmico de têmpera e revenimento. A Figura 4.4 identifica o local onde foi realizada a análise pontual e o espectro obtido. Observa-se a presença de carbonetos e elementos como molibdênio, níquel, cromo e vanádio. Esse resultado atende à expectativa considerando a composição química do aço AISI H10 mod.



(a)

(b)

Figura 4.4 Avaliação química pontual via EDS do aço AISI H10 mod., após têmpera e revenimento. (a) Local de avaliação (b) Espectro de EDS dos elementos químicos presentes na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.

A Figura 4.5 mostra a microestrutura da camada nitretada, obtida por processo de nitretação em banho de sal do aço AISI H10 mod.. Observa-se a formação da camada de difusão (região escura) e da camada composta (ou também chamada camada branca), constituída por dois tipos de nitretos de ferro: nitretos de ferro γ' -Fe₄N e nitretos de ferro ϵ -Fe_{2,3}N, observado através dos difratogramas de raios-X, apresentados no item 4.3.

A literatura [60] tem mostrado que o teor de nitrogênio normalmente varia entre 5,9% N e 6,5% N (em %peso), promovendo uma configuração atômica CFC e tenaz para o nitreto de ferro γ' -Fe₄N, e para o nitreto de ferro ϵ -Fe_{2,3}N, o teor de nitrogênio normalmente obtido é superior a 8,0% N (em %peso), de configuração atômica HC e frágil.

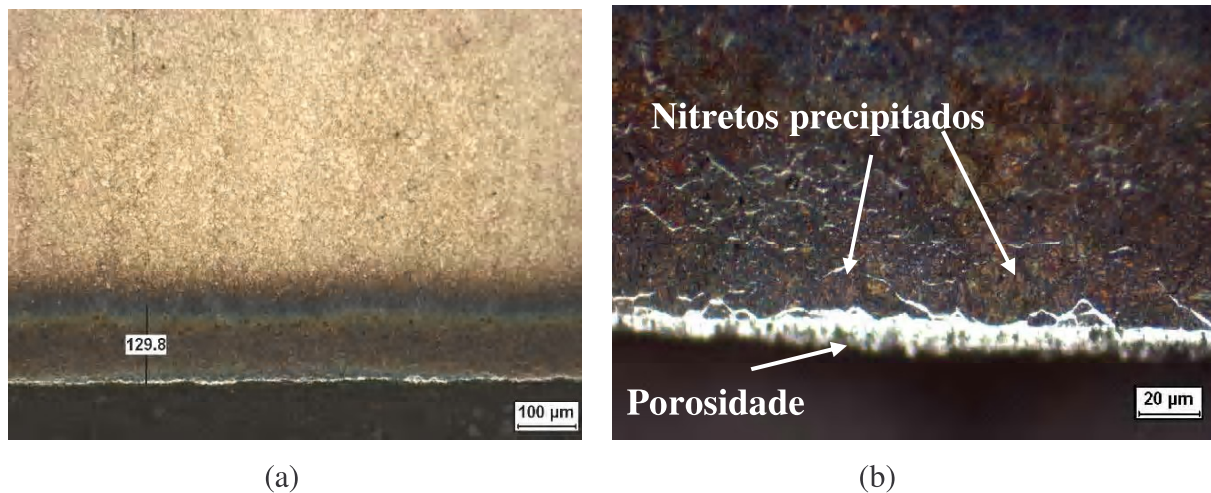


Figura 4.5 Micrografia obtida por microscopia ótica do aço AISI H10 mod. após nitretação a sal. (a) camada de difusão (escura). (b) Nitretos precipitados nos contornos de grãos em toda extensão da camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.

Observou-se que a camada composta apresentou espessura de aproximadamente 10μm e a camada de difusão de aproximadamente 130μm de profundidade. Observou-se a ocorrência de porosidade na camada composta, característico do processo de tratamento por nitretação em banho de sal, devido à ocorrência de uma etapa aerada para promover a oxidação do sal nitretante e conseqüente produção de carbono e nitrogênio durante o processo de difusão.

Para mostrar a ocorrência de porosidade da camada nitretada, foi realizado uma medida da rugosidade sobre essa superfície, através de rugosímetro. O valor de Ra encontrado foi de 0,3202 μm, como mostra a Figura 4.6.

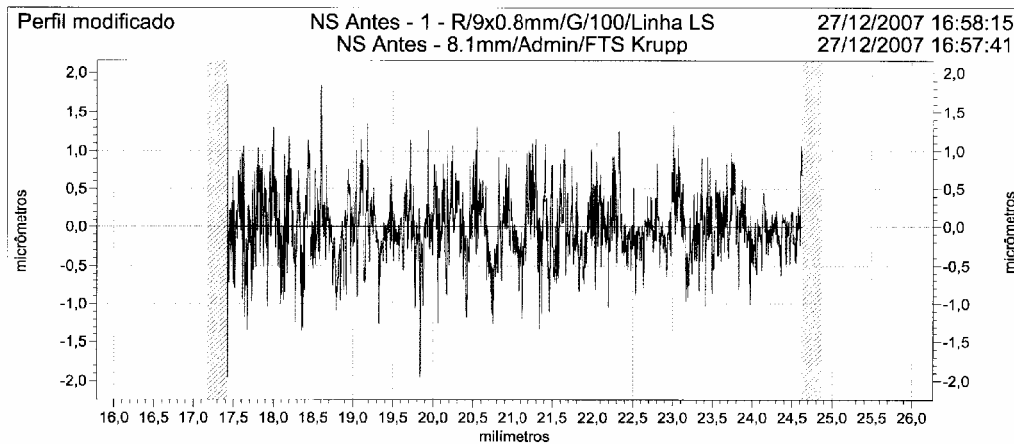


Figura 4.6 Perfil da superfície nitretada em banho de sal (NS), obtido através de rugosímetro.

A Figura 4.7 mostra em detalhe a morfologia da camada composta, da rede de nitretos em contornos de grãos e camada de difusão na amostra NS, obtida através de microscopia eletrônica de varredura.

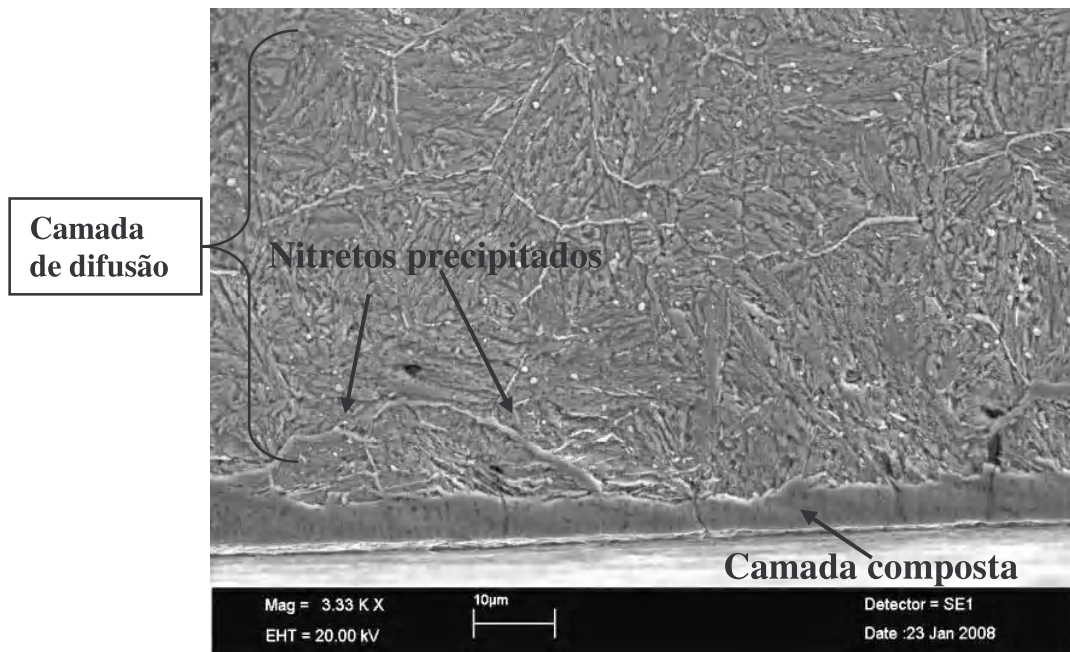
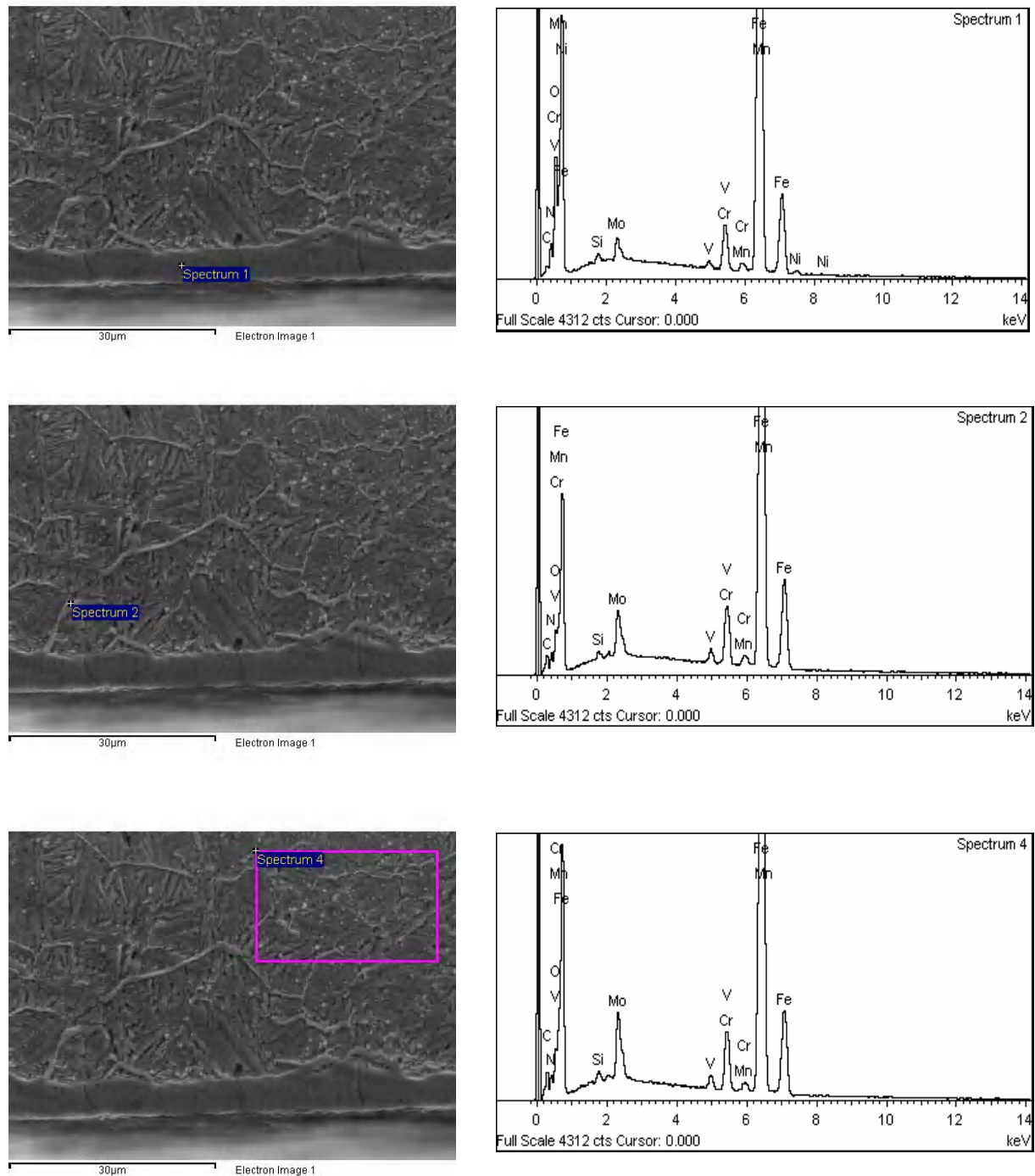


Figura 4.7 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação em banho de sal. Ataque químico Nital 5%.

Uma análise química via EDS foi realizada na camada composta e também na camada de difusão de nitretos da amostra NS, conforme mostra a Figura 4.8. Os espectros obtidos em

cada região mostram a presença dos elementos da liga do aço AISI H10 mod. e do nitrogênio obtido após a nitretação da superfície da amostra.



(a)

(b)

Figura 4.8 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a sal. (a) Região de avaliação química via EDS (b) Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual. Ataque químico Nital 5%.

As Figuras 4.9 a 4.18 mostram a microestrutura da camada nitretada do aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma nas diversas condições propostas.

A Figura 4.9 mostra as camadas composta e camada de difusão obtidas nas amostras NP01 e NP02 nitretadas a plasma.

A amostra NP01 apresentou camada branca com aproximadamente 7 μm e camada de difusão com aproximadamente 170 μm , enquanto que a amostra NP02 apresentou camada branca com variação de 0 a 3 μm e camada de difusão com aproximadamente 150 μm .

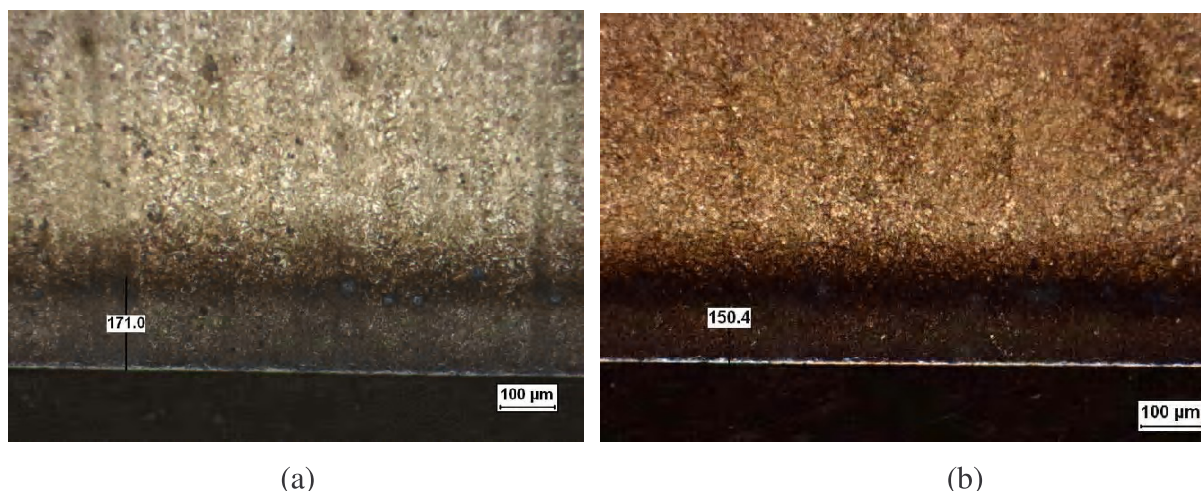


Figura 4.9 Micrografia obtida por microscopia ótica do AISI H10 mod., após nitretação a plasma (a) amostra NP01 (b) amostra NP02. Ataque químico Nital 5%.

A amostra NP01 foi nitretada com potencial de 20% [$(\text{N}_2 / \text{N}_2 + \text{H}_2)$] durante 12 horas em temperatura de 510 $^\circ\text{C}$, o que resultou em camada branca homogênea e sem porosidade e camada de difusão apresentando nitretos em rede precipitados em contornos de grãos, como mostra a Figura 4.10.

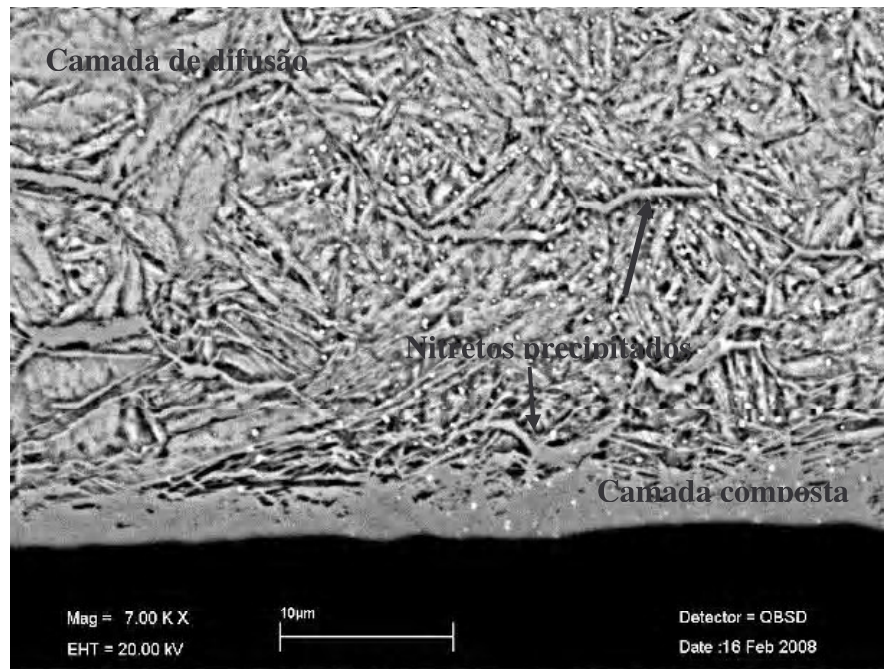


Figura 4.10 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a plasma. Amostra NP01. Ataque químico Nital 5%.

A amostra NP02 foi nitrocarbonetada com potencial de 85% $[(N_2 / N_2 + H_2 + CH_4)]$ durante 4 horas a 510°C. A composição da atmosfera nitretante para obtenção da camada nitretada dessa amostra teve um enriquecimento de carbono, mas devido ao tempo de 4 horas houve ocorrência de uma camada de difusão menor que a camada da amostra NP01 e camada composta irregular, com variação de 0 a 3µm. Essa amostra também apresentou nitretos precipitados em contornos de grãos na camada de difusão, como mostra a Figura 4.11.

A redução na camada nitrocarbonetada deve-se, provavelmente, à presença de carbono na atmosfera de tratamento; esse elemento reduz o potencial de nitrogênio na superfície da amostra, que por sua vez não consegue difundir-se para regiões mais profundas, devido à competitividade com o carbono, promovendo uma menor difusão deste para o interior da matriz, como também já observado por outros pesquisadores [61].

Após a nitretação, ambas as amostras (NP01 e NP02) foram também pós-oxidadas a uma temperatura de 450°C durante 45 minutos.

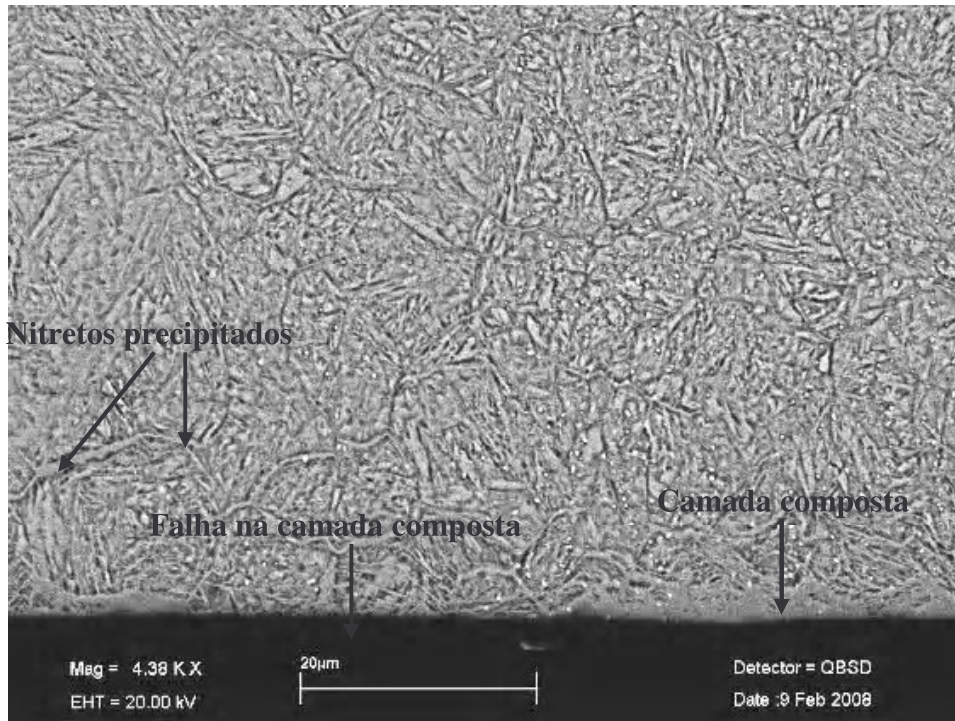


Figura 4.11 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod. após nitretação a plasma, amostra NP02.

Uma análise química via EDS foi realizada na camada composta e também na camada de difusão de nitretos das amostras NP01 e NP02, conforme mostram as Figuras 4.12 e 4.13. Os espectros obtidos em cada região mostram a presença dos elementos da liga do aço AISI H10 mod. e o enriquecimento de nitrogênio obtido após a nitretação da superfície da amostra. Nota-se que o espectro do pico de nitrogênio tem maior intensidade quando avaliado na camada composta em comparação com a camada de difusão em ambos os casos.

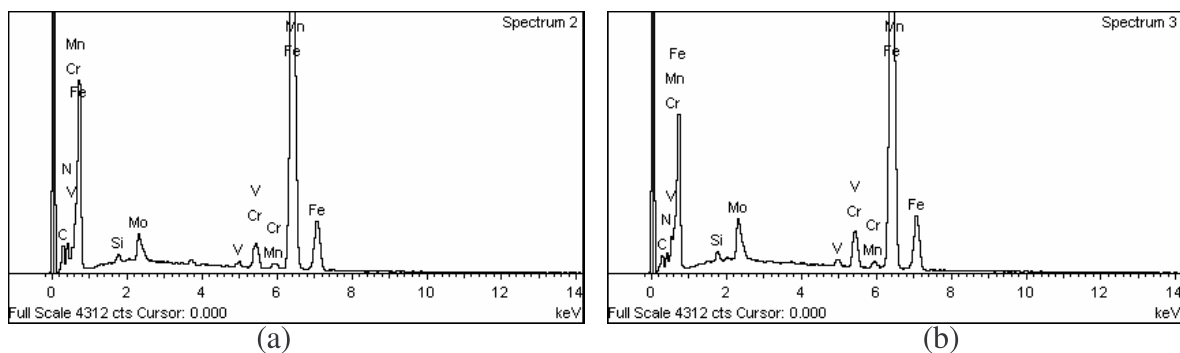


Figura 4.12 Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual da amostra NP01. (a) Espectro obtido na camada composta. (b) Espectro obtido na camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.

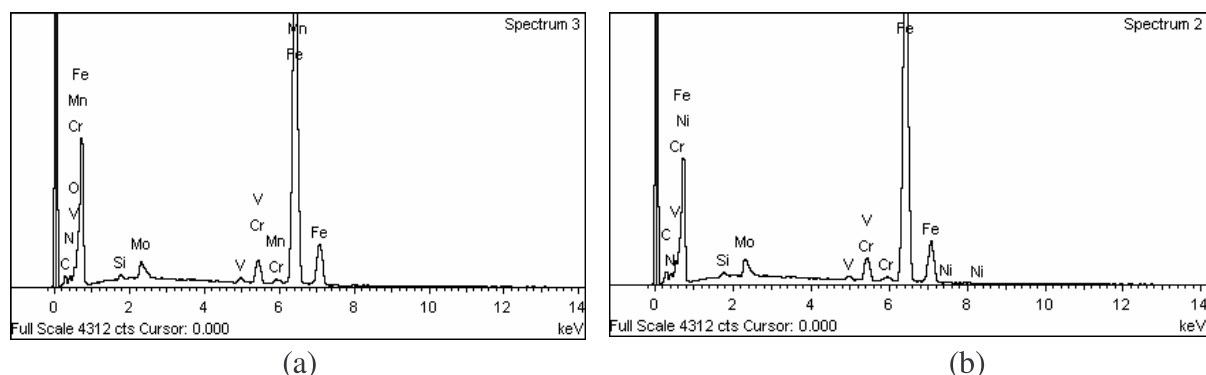
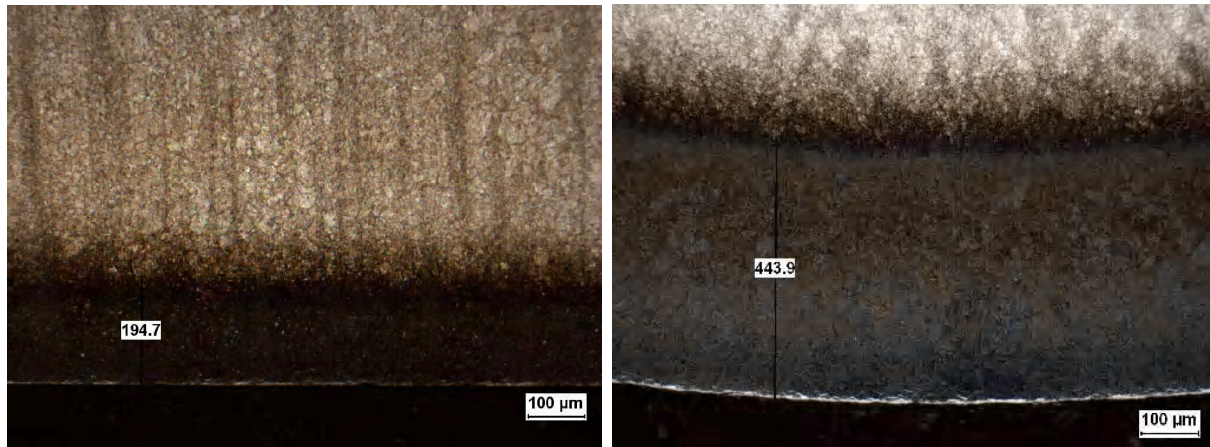


Figura 4.13 Espectro de EDS dos elementos químicos presente na análise pontual da amostra NP02. (a) Espectro obtido na camada composta. (b) Espectro obtido na camada de difusão. Ataque químico Nital 5%.

A amostra NP03 foi nitretada com a composição de 15% $[(N_2 / N_2 + H_2)]$ durante 15 horas a 500°C e foi observada uma camada composta irregular, cuja espessura variou de 1 a 6µm e camada de difusão com aproximadamente 195µm.

A amostra NP04 nitretada com composição de 90% $[(N_2 / N_2 + H_2)]$ durante 36 horas a 500°C. Essa amostra apresentou camada composta com até 12µm de espessura e camada de difusão de nitretos com aproximadamente 450µm, como apresentado na Figura 4.14.

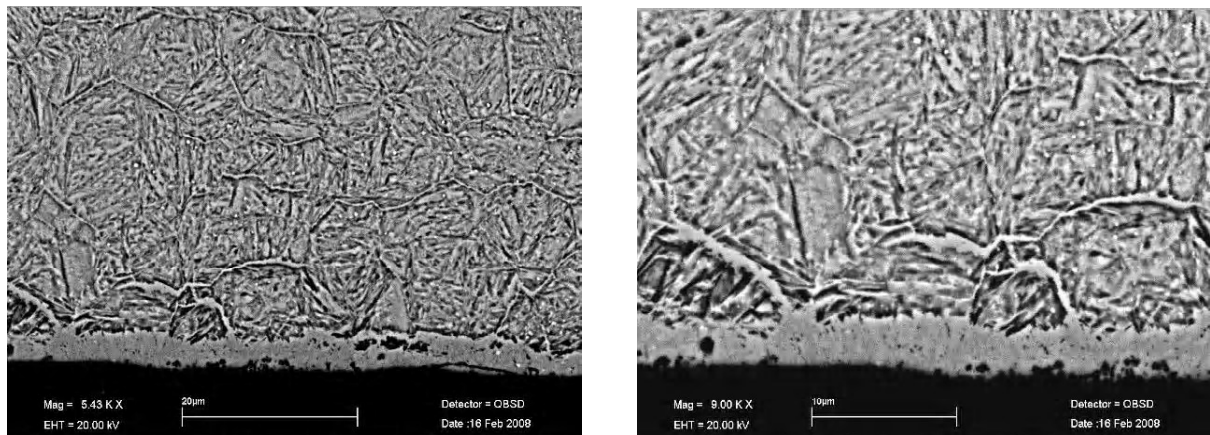
Observou-se que, dentre as amostras nitretadas nas diferentes condições de nitretação a plasma, a amostra NP04 foi a que apresentou a maior camada composta e de difusão. Isso se deve ao fato dessa amostra ter sido tratada com maior tempo e maior concentração de nitrogênio (36 horas e 90% N_2). Porém, a camada composta apresentou morfologia heterogênea, irregular e aparentemente sem muita aderência em algumas regiões da superfície, como mostra a Figura 4.15.



(a)

(b)

Figura 4.14 Micrografia obtida por microscopia ótica aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma. (a) amostra NP03. (b) amostra NP04. Ataque químico Nital 5%.



(a)

(b)

Figura 4.15 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP04. (a) camada composta e camada de difusão (b) camada composta e rede de nitretos. Ataque químico Nital 5%.

A Figura 4.16 apresenta a micrografia da amostra NP05, nitretada com a composição de 25% $[(N_2 / N_2 + H_2)]$ durante 36 horas a 510°C . Essa amostra apresentou uma camada composta “branca” com $10\mu\text{m}$ de espessura e camada de difusão com aproximadamente $350\mu\text{m}$ de profundidade. Observou-se a presença de nitretos precipitados em contornos de grão na camada de difusão.

A condição de nitretação a plasma da amostra NP05 difere da condição de tratamento da amostra NP04, apenas por ter sido tratada numa condição de composição com menor concentração de nitrogênio presente na atmosfera nitretante.

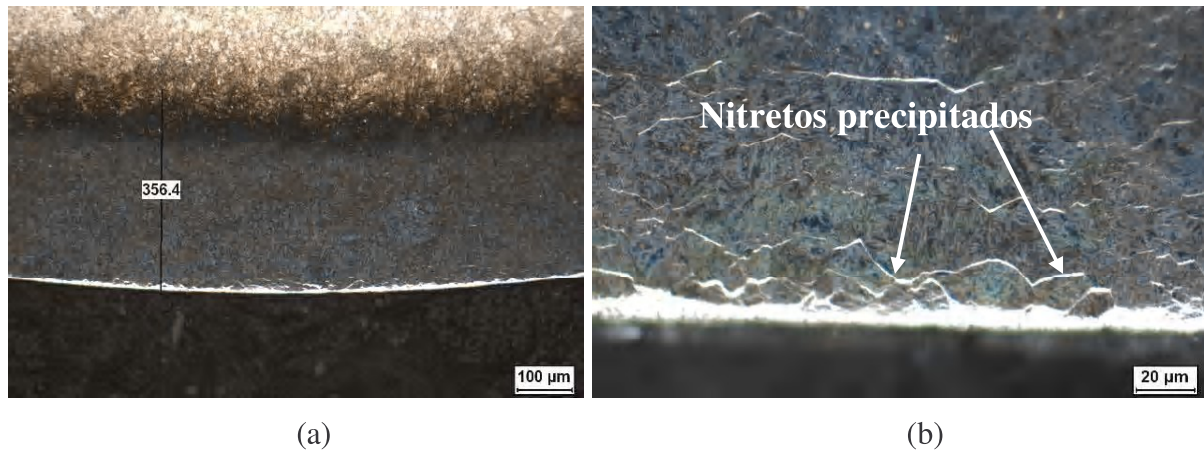


Figura 4.16 Micrografia obtida por microscopia ótica do AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP05. (a) camada composta e camada de difusão (b) camada nitretada composta. Ataque químico Nital 5%.

A Figura 4.17 mostra aspecto da camada composta e de difusão observados na amostra NP05. Nota-se camada composta isenta de porosidade e rede de nitretos em contornos de grão.

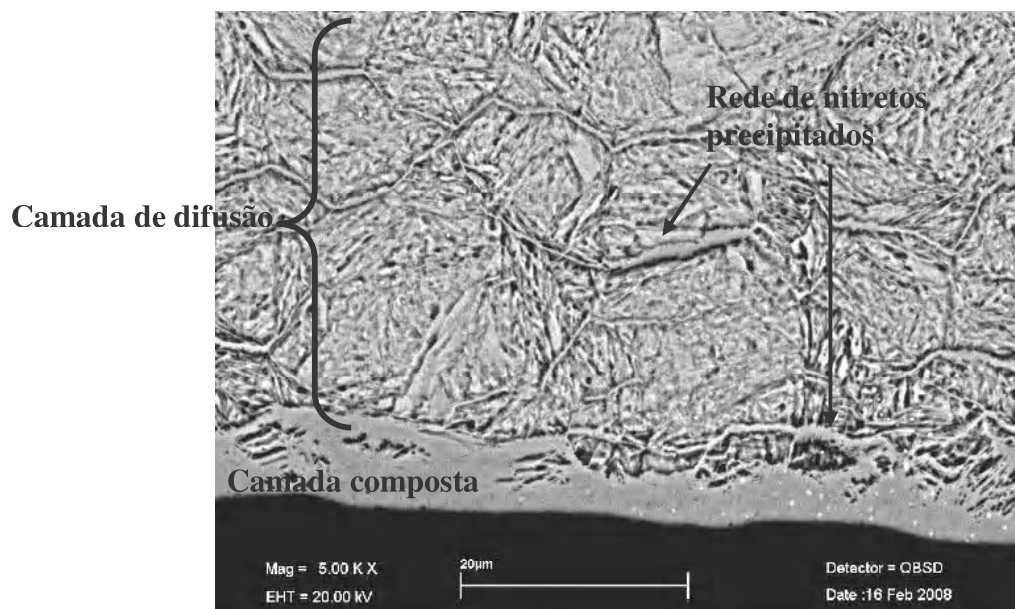


Figura 4.17 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço AISI H10 mod., após nitretação a plasma da amostra NP05. Ataque químico Nital 5%.

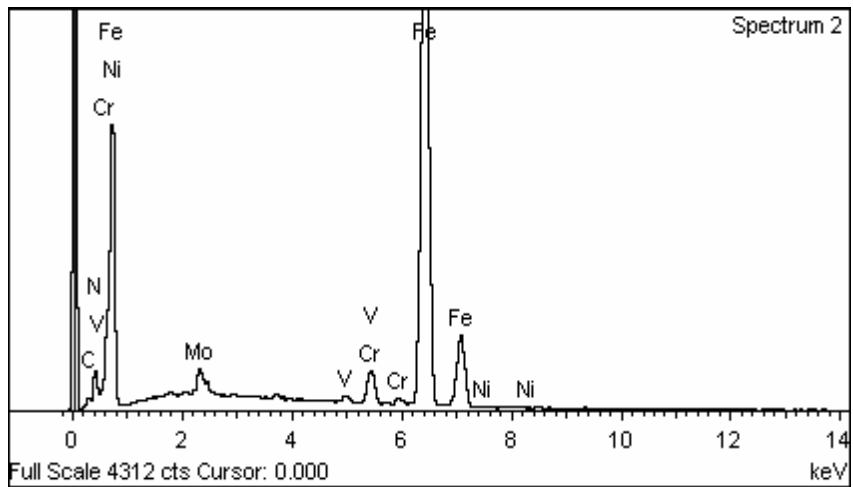
A análise química via EDS foi realizada na camada composta, na rede de nitretos e na camada de difusão de nitretos da amostra NP05, conforme indicado na Figura 4.17. Os espectros obtidos em cada região estão apresentados na Figura 4.18 e mostra a presença dos elementos químicos da liga do aço AISI H10 mod. e evidencia o enriquecimento de nitrogênio obtido após a nitretação da superfície da amostra. Nota-se que o espectro do pico de nitrogênio tem intensidade ligeiramente maior quando avaliado na camada composta e na rede de nitretos quando comparado com a camada de difusão.

Os espectros obtidos mostram que o elemento químico nitrogênio encontra-se em maior quantidade na camada composta e rede de nitretos quando comparado com a camada de difusão. Isso atende à expectativa em relação à presença de nitretos de ferro ao longo da camada formada.

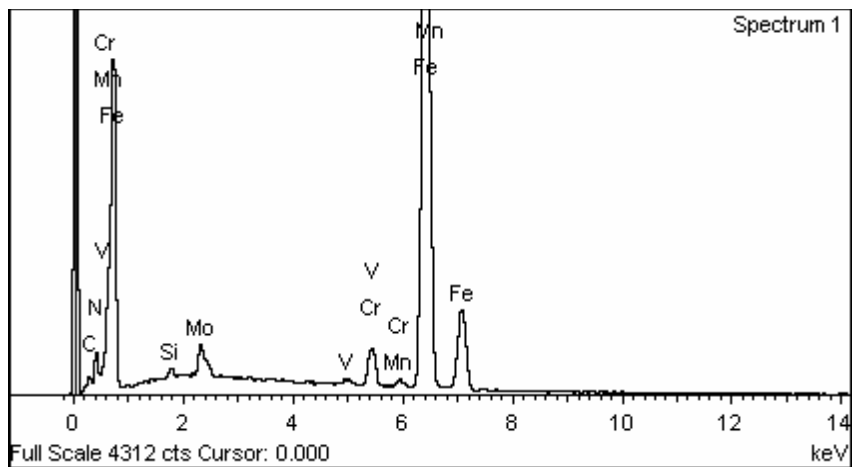
Quanto à presença da camada de difusão e camada composta, a amostra nitretada em banho de sal, apresentou menor camada de difusão do que as amostras nitretadas a plasma. Isso se deve ao fato de que, na nitretação convencional a sal, a camada composta (branca) é formada somente após a saturação da matriz pelo nitrogênio (camada de difusão), cuja concentração não se pode determinar precisamente por esse processo.

Após essa saturação, a camada composta é formada e tende a aumentar com o tempo de processo. Na nitretação a plasma, porém a camada composta é formada antes que a camada de difusão. A maior taxa de crescimento da camada a plasma pode ser explicada devido à formação imediata de nitretos na superfície, o que resulta num aumento de gradiente da concentração de nitretos superior ao processo convencional a sal, também observado por ALVES JÚNIOR [2].

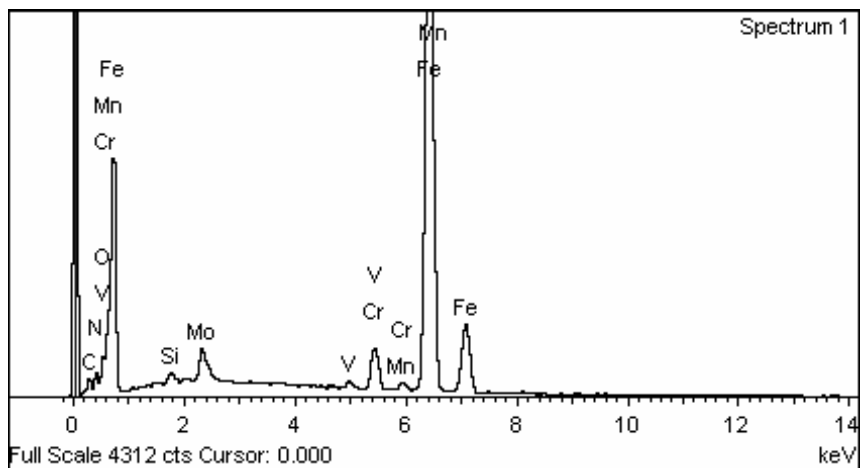
Pode-se resumir que, nas diferentes condições de tratamentos de superfície, a ocorrência das camadas obedece a seguinte ordem: a camada composta decresce de maneira geral na seqüência: NP04>NP05=NS>NP01>NP03>NP02. Enquanto a camada de difusão decresce na seqüência: NP04>NP05>NP03>NP01>NP02>NS.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18 Espectros obtidos na avaliação química via EDS. (a) Camada composta. (b) Rede de nitretos. (c) Camada de difusão da amostra do aço AISI H10 mod., nitretada a plasma NP05.

4.3 Difração de raios-X

Com o objetivo de determinar o tipo de estrutura cristalina formada nas camadas nitretadas, foi obtido o difratograma das amostras nitretadas nas diferentes condições e como referência foi utilizado o aço na condição temperado e revenido. A Figura 4.19 mostra os espectros de difração de raios-X obtidos. As fases identificadas foram α -Fe, γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e Fe₃O₄.

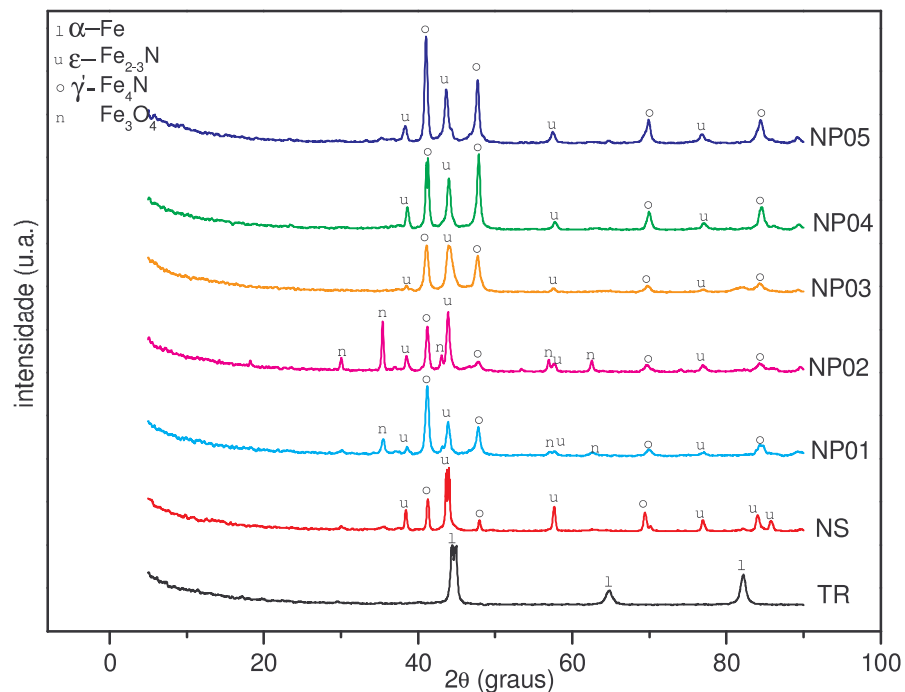


Figura 4.19 Difratograma de raios-X das amostras do aço AISI H10 mod. temperado e revenido e nas diferentes condições da nitretação.

O espectro da amostra TR mostra somente os picos característicos correspondentes à fase α -Fe original do material. Os demais espectros representam os difratogramas característicos correspondentes após tratamento de nitretação e pós-oxidação.

Na amostra NS as fases identificadas na superfície foram γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, confirmando a presença da camada de compostos. Nota-se maior intensidade do pico referente à fase ϵ -Fe₂₋₃N, a qual tem como característica maior dureza e menor tenacidade, podendo levar à fragilidade da camada.

Nos espectros das amostras NP01 e NP02 foram identificados as fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e Fe₃O₄. Observa-se que o pico referente à fase ϵ -Fe₂₋₃N é mais intenso na amostra NP02 do

que na amostra NP01. O contrário acontece em relação à fase γ' -Fe₄N, sendo essa mais intensa na amostra NP01 do que na amostra NP02.

Atribui-se a isso o fato de que na amostra NP01, apesar do tempo de tratamento ter sido maior, para essa amostra a composição da atmosfera nitretante teve uma quantidade de N₂ quatro vezes menor na composição atmosférica do que a nitretação da amostra NP02, promovendo a formação de picos mais intensos da fase γ' -Fe₄N.

Picos associados com a fase magnetita (Fe₃O₄) também são observados nas duas amostras. Uma fase indesejável, a hematita (Fe₂O₃), não foi observada, o que garante um bom desempenho da camada oxidada, já que a fase hematita apresenta baixa resistência mecânica e à corrosão.

Na amostra NP02, apesar de ter sido nitrocarbonetada, não foi identificado em sua superfície a fase θ -Fe₃C (cementita). O tempo de nitretação de 4 horas e a temperatura de 510° C pode ter contribuído para a não ocorrência da fase cementita.

Segundo ALVAREZ [63], uma concentração de CH₄ de 0,015 l/min, equivale a 4% de CH₄ a 580° C, é suficiente para formar cementita e inibir a difusão de nitrogênio na camada. Nesse trabalho, embora não tenha sido observada a formação da fase θ -Fe₃C, a presença de CH₄ na atmosfera nitretante parece ter sido suficiente para inibir a formação de uma camada de compostos maior. A amostra NP02 apresentou uma camada composta de no máximo 3µm de espessura e camada de difusão de aproximadamente 150µm.

A amostra NP03 foi nitretada a plasma com a menor concentração de N₂ em sua composição e 15 horas de processo. Observa-se que as fases identificadas foram γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N. A intensidade dos picos dessas fases é semelhante, ocorrendo o que nos parece um ligeiro aumento para a fase γ' -Fe₄N.

Para nitretação das amostras NP04 e NP05 foi aplicado o mesmo tempo de processo, 36 horas, porém com significativa diferença na concentração da atmosfera nitretante, 90% para a amostra NP04 e 25% para a amostra NP05. Essa diferença, como era esperada, parece ter influenciado na intensidade das fases presentes. Observaram-se picos da fase γ' -Fe₄N com maior intensidade na amostra NP05.

As amostras NP02 e NP03 foram as que apresentaram as menores espessuras de camada composta, conforme apresentado nas micrografias das Figuras 4.11 e 4.14, respectivamente. Os difratogramas de raios-X mostram que foram as amostras que apresentaram os picos com menor intensidade. Nota-se que a intensidade dos picos das fases de nitretos γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N

estão diretamente influenciados pela quantidade de nitrogênio promovido na mistura e no tempo utilizado no processo.

4.4 Propriedades mecânicas

4.4.1 Ensaio de resistência à tração e dureza

A Tabela 4.3 apresenta os valores médio de resistência à tração (média de três corpos de prova) e dureza (média de dez medidas) do aço AISI H10 modificado, obtidos na condição de recozido.. Os resultados obtidos estão de acordo com o recomendado pela norma ASTM A681[46], para o aço AISI H10 recozido.

O valor médio da dureza obtido em dez pontos no corpo de prova, após tratamento de têmpera e revenimento, foi $51 \pm 0,5$ HRc. Os resultados confirmam que a dureza obtida está de acordo com o recomendado.

Tabela 4.3 Propriedades mecânicas e dureza do aço ferramenta AISI H10 mod.

Tratamento Térmico	σ_R N/mm ²	σ_e N/mm ²	ϵ %	RA %	Dureza
recozido	$625,3 \pm 3$	306 ± 10	$25,6 \pm 0,5$	$64 \pm 0,8$	$178 \pm 4,8$ (HB)

σ_R = resistência à tração; σ_e =limite de escoamento; ϵ =alongamento; RA=redução de área

4.4.2 Ensaio de resistência ao impacto

A Figura 4.20 mostra os resultados de resistência ao impacto obtidos em corpos de prova do aço AISI H10 modificado, nas condições recozido e temperado e revenido, usados da barra no sentido longitudinal com seção 5×7 mm² sem entalhe. Foram ensaiados, à temperatura ambiente, três corpos de prova em cada condição de tratamento térmico.

Os resultados obtidos são compatíveis com o esperado para esse tipo de aço, tanto na condição recozido quanto após tratamento térmico de têmpera e revenido para dureza média

de 51 HRc, condição na qual tem sido empregado na confecção de ferramentas de forjamento a quente.

Observa-se um aumento significativo na dureza do material após tratamento de têmpera e revenimento bem como maior tenacidade ao impacto. Um aumento da dureza, contudo não representou perda da tenacidade, uma vez que os valores de resistência ao impacto que foram obtidos são compatíveis e considerados adequados para esse material e tratamento realizados. Esses resultados se devem a uma estrutura mais refinada e homogênea promovida no processo de tratamento térmico.

Em aplicações desse tipo falhas como trincas grosseiras, frágeis ou por fadiga térmica podem acelerar o processo de desgaste da ferramenta, chegando a inviabilizar o seu uso, sendo, portanto, essencial que se encontre uma tenacidade adequada.

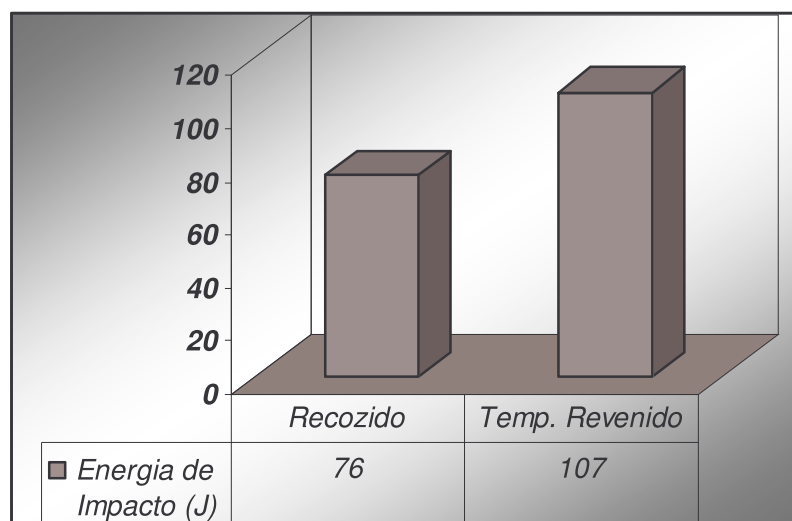


Figura 4.20 Tenacidade ao impacto em corpos de prova sem entalhe do aço AISI H10 modificado.

4.5 Perfil de microdureza

Os gradientes de microdureza em Vickers, carga 0,5 Kgf, obtidos nas camadas das amostras após nitretação em banho de sal, a plasma e na amostra com tratamento térmico de têmpera e revenido, estão apresentados na Figura 4.21.

Nota-se que os valores de dureza superficial obtidos decrescem segundo a ordenação NS>NP01>NP05>NP03>NP02>NP04>TR.

Para efeito de avaliação do enriquecimento da camada nitretada é considerado o ganho de no mínimo 50HV, acima do valor de dureza do núcleo, conforme a norma DIN 50190 [56]. Considerando esse critério, pode-se notar que a camada de difusão de nitretos das amostras obedeceu a seguinte ordenação decrescente NP04>NP05>NP03=NP02>NP01=NS>TR. A Tabela 4.4 mostra os valores de dureza de núcleo, dureza de superfície e profundidade da camada de difusão efetiva, nas condições de tratamento de superfície utilizadas.

Pode-se considerar que as condições utilizadas nas nitretações foram adequadas para obtenção da dureza desejada segundo o critério adotado.

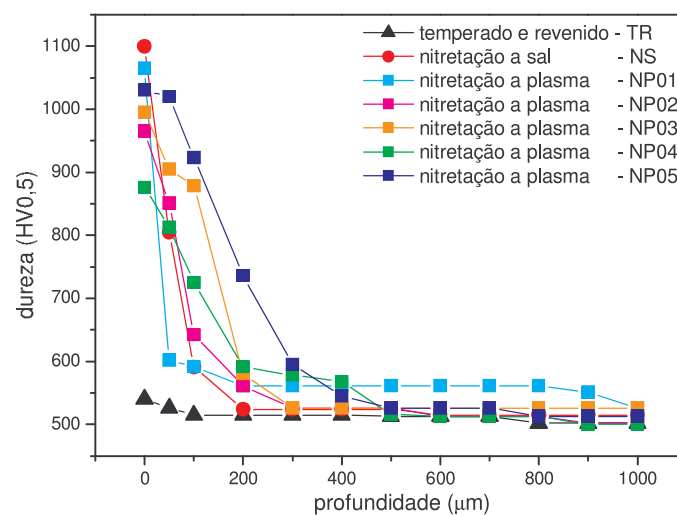


Figura 4.21 Perfil de microdureza Vickers obtido nas camadas nitretadas das amostras nitretadas em banho de sal, plasma e tratamento térmico de têmpera e revenido.

A amostra NP04, apesar de apresentar o menor valor de dureza superficial, foi a amostra que apresentou maior profundidade de camada de difusão, isso se deve ao tempo de nitretação (36 horas) e quantidade de nitrogênio (90% N₂) utilizados.

A amostra NP05, com tempo de 36 horas de processo e quantidade de nitrogênio 25% N₂, apresentou maior dureza superficial que a amostra NP04 e foi a segunda em profundidade de camada de difusão. A amostra NP05, embora tenha sido tratada numa atmosfera nitretante mais pobre em N₂ do que a camada NP04, foi tratada com temperatura ligeiramente superior, o que pode ter contribuído para a formação de uma camada mais homogênea e resultado no maior valor de dureza.

Tabela 4.4 Resultados médios de dureza de núcleo, dureza de superfície e profundidade da camada de difusão.

amostra	Dureza de núcleo (HV)	Dureza de superfície (HV)	Profundidade da camada de difusão (μm) *
NS	515 \pm 13	1100 \pm 30	150
NP01	526 \pm 10	1065 \pm 15	150
NP02	502 \pm 5	965 \pm 20	200
NP03	526 \pm 2	995 \pm 17	200
NP04	500 \pm 24	876 \pm 9	450
NP05	513 \pm 13	1030 \pm 20	350

*Segundo norma DIN 50190 [54]

Pode-se afirmar que as amostras NP02 e NP03 se equivalem nos valores de profundidade de camada de difusão obtidos. Enquanto a amostra NP03 foi tratada com potencial de 15% N₂, durante 15 horas, a amostra NP02 foi nitrocarbonetada com potencial maior, 85%N₂, porém, com 4 horas. Isso mostra que a quantidade de nitrogênio, tempo e nitrocarbonetação agem na produção da camada de difusão.

As amostras NS e NP01 apresentaram os maiores valores de dureza superficial e foram as que obtiveram as menores camadas de difusão. A amostra NP01 foi tratada com menor potencial de nitrogênio, 20%N₂, num tempo de 12 horas. A amostra NS foi tratada durante apenas 3 horas e o processo não permite conhecer qual o potencial de N₂ aplicado.

4.6 Ensaio de corrosão

4.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

A Figura 4.22 mostra as curvas de polarização obtidas para as superfícies do aço: temperado/revenido, nitretado em banho de sal e nitretado a plasma nas diferentes condições propostas neste trabalho; após imersão de cada uma das superfícies em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, aerada naturalmente e sob temperatura de aproximadamente 25°C.

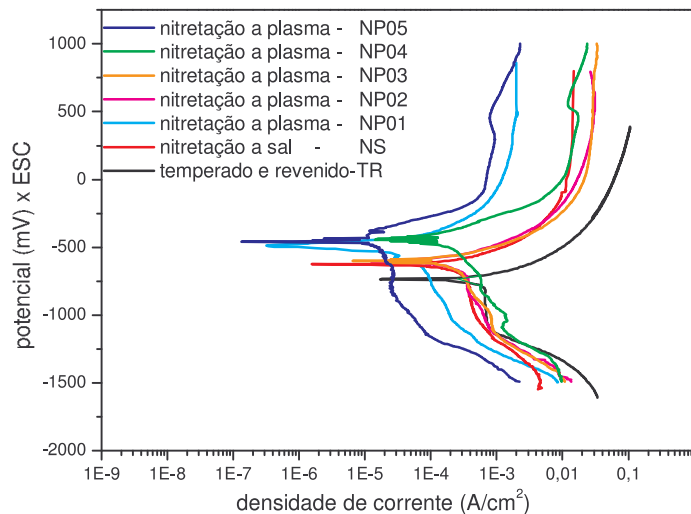


Figura 4.22 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após têmpera e revenido e nas diferentes condições da nitretação.

De um modo geral, o potencial de corrosão, E_{corr} , é o potencial que indica o início do processo de corrosão nas amostras e seu valor corresponde ao ponto de menor corrente na curva. A densidade de corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão. Os resultados mostram que, todas as amostras do aço AISI H10 mod. nitretados nas diferentes condições e com diferentes quantidades de nitrogênio, tanto no plasma quanto a sal, apresentaram melhor desempenho na resistência à corrosão quando comparadas com o mesmo aço sem tratamento.

A Figura 4.22 mostra que as densidades de corrente anódica e catódicas para as superfícies nitretadas nas condições estudadas (NS; NP01; NP02; NP03; NP04; NP05) foram sistematicamente menores do que as das superfícies aço sem tratamento (amostra temperada/revenida) e que o potencial de corrosão (E_{corr}) das superfícies nitretadas foi mais positivo do que o E_{corr} da superfície sem tratamento.

Como o objetivo desse ensaio foi comparar e avaliar o aço nitretado pelos processos a plasma e em banho de sal, considerou-se como referência o aço nitretado em banho de sal, conforme mostram as Figuras 4.23 a 4.27.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão E_{corr} , densidade de corrente de corrosão I_{corr} e a eficiência de proteção contra a corrosão E), obtidos para os diferentes tipos de tratamentos das superfícies expostas à solução aquosa NaCl 0,5 mol L⁻¹, apresentadas na Figura 4.22.

Tabela 4.5 Parâmetros de corrosão das superfícies do aço ferramenta AISI H10 mod., expostas em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Tipo de tratamento	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	E (%)
TR	-738	2,85x10 ⁻⁴	Padrão
NS	-620	1,14x10 ⁻⁴	60
NP01	-484	7,61x10 ⁻⁶	97
NP02	-609	1,21x10 ⁻⁴	58
NP03	-598	1,08x10 ⁻⁴	62
NP04	-440	1,42x10 ⁻⁴	61
NP05	-434	7,42x10 ⁻⁶	97

Dentre as amostras submetidas aos tratamentos de superfície a plasma, as amostras NP02 (nitrocarbonetada e oxidada na composição dos gases: N₂: 85%; H₂: 4%; CH₄: 11% e CO₂: 4%) e NP03 (nitretada na composição dos gases: N₂: 15%; H₂: 85%), apresentaram comportamento semelhante à amostra nitretada em banho de sal, conforme mostram as Figuras 4.24 e 4.27.

Esse resultado também pode ser observado nos valores de potencial de corrosão e densidade de corrente, apresentados na Tabela 4.5. Tal comportamento pode estar associado aos precipitados de nitretos em contornos de grãos em toda extensão da camada de difusão, observados nas amostras, assim como, a pequena espessura da camada de composto de 3µm observada na amostra NP02, enquanto na amostra NP03 foi observado que a formação dessa camada ocorreu de forma irregular, com espessura variando de 1-6µm. A amostra nitretada em banho de sal, apesar de apresentar uma camada composta com aproximadamente 10µm de espessura, apresentou um elevado grau de porosidade, o que diminui a resistência a corrosão. Lembrando que é a camada de composto que favorece a resistência à corrosão e ao desgaste, devido à formação de nitretos estáveis na camada.

A curva de polarização potenciodinâmica para a amostra NP04, apresenta uma nítida região de “repassivação”, onde a densidade de corrente de corrosão diminui com o aumento do potencial aplicado. Nas demais amostras esse comportamento não foi observado. Esse comportamento é importante, pois indica que o aço nessa condição, mesmo após o início da corrosão, pode se tornar protegido novamente para um determinado potencial aplicado, durante um determinado tempo.

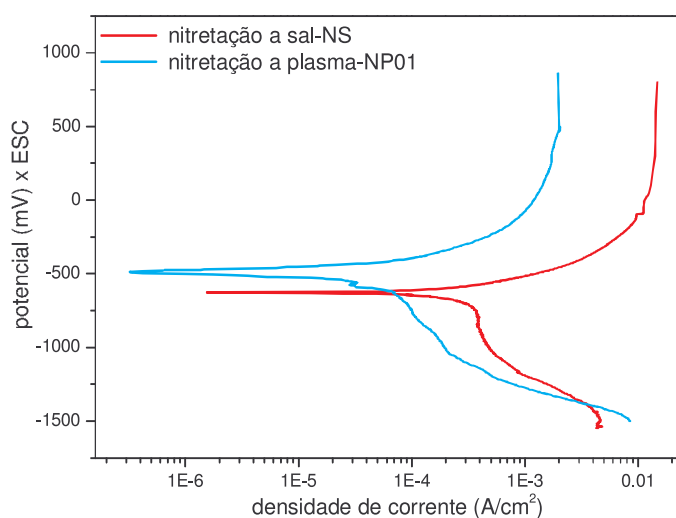


Figura 4.23 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretada com pós-oxidação a plasma (NP01).

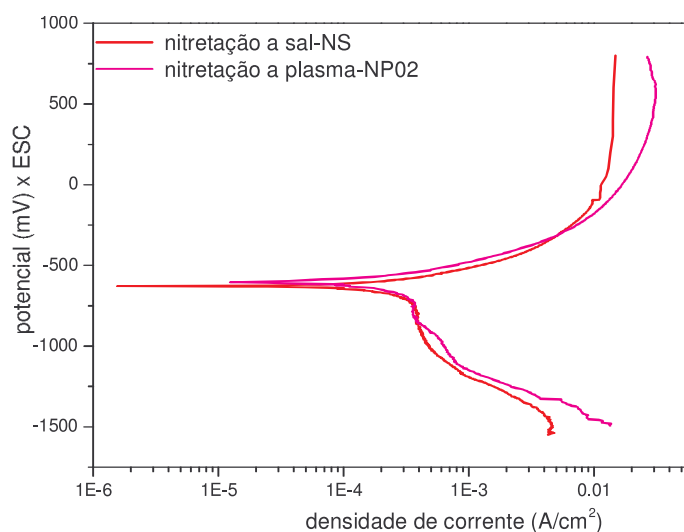


Figura 4.24 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitrocarbonetação com pós-oxidação a plasma (NP02).

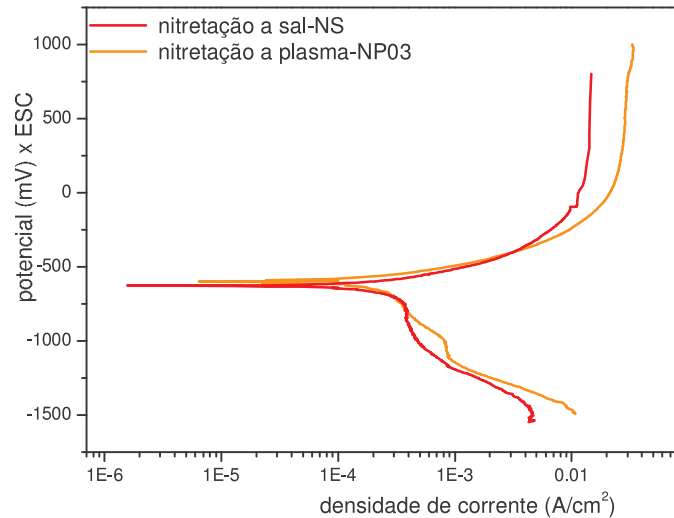


Figura 4.25 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP03).

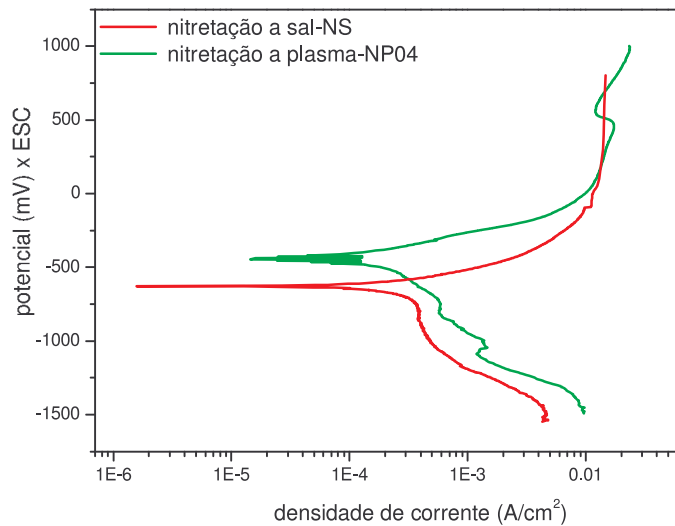


Figura 4.26 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP04).

A amostra NP04, apresentou um potencial de corrosão mais positivo que as amostras NS, NP02 e NP03, isso indica que o processo de corrosão ocorrerá inicialmente nessas amostras, mas as velocidades de reação de corrosão serão próximas para essas amostras,

levando a eficiências semelhantes: para a amostra NS foi obtido o valor de 60%, para NP02 foi 58%, NP03 foi 62% e para NP04 foi 61% de eficiência, conforme mostrado na Tabela 4.5.

Dentre as amostras submetidas aos tratamentos de superfície a plasma, as amostras que apresentaram resultados de resistência à corrosão superior a nitretada a sal foram a NP01 (nitretada e oxidada na composição dos gases: N₂: 20%; H₂: 80% e CO₂: 4%; tempo 12 horas) e NP05 (nitretada na composição dos gases: N₂: 25% e H₂: 75%; tempo 36 horas), i.e., aquelas amostras que apresentaram maior espessura da camada de composto e microestrutura homogênea e compacta.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.23 e 4.27 mostram que as amostras NP01 e NP05, apresentam os menores valores de densidades de corrente, ou seja, as superfícies das amostras nitretadas com posterior oxidação e nitretadas com maior temperatura e tempo e menor concentração de N₂, foram as de maior eficiência (97%), na proteção contra a corrosão, conforme mostrado na Tabela 4.5, enquanto as superfícies das amostras nitretadas em banho de sal ou a plasma nas demais condições tiveram eficiências, em torno de 60%.

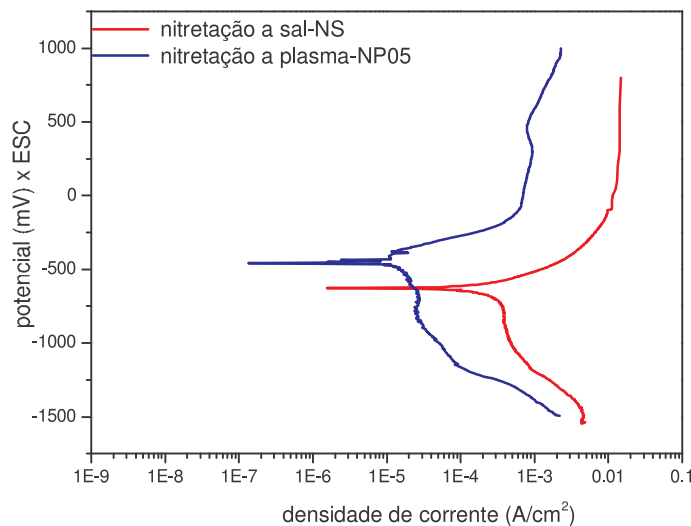


Figura 4.27 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 5,8, na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod. após nitretação em banho de sal e nitretação a plasma (NP05).

Na amostra NP05, isso pode ser atribuído ao aumento na espessura da camada de difusão (~350µm) e da camada composta (~ 10µm), associada à presença nitretos precipitados em contornos de grão e dispersos na camada de difusão, maior dureza superficial e microestrutura homogênea e compacta.

Na amostra NP01, observa-se que apesar da camada composta ($\sim 7\mu\text{m}$) e camada de difusão ($\sim 170\mu\text{m}$), serem menores que a apresentada pela NP05, a oxidação promovida nas amostras após a nitretação a plasma foi eficiente em conferir, igual desempenho a resistência à corrosão, conforme mostram os parâmetros de corrosão obtidos e apresentados na Tabela 4.5.

Comparando as amostras NP01 e NP05, com a NP04 observa-se que esta, apesar de apresentar camadas de difusão e composta mais espessas, respectivamente com $\sim 450\mu\text{m}$ e $\sim 12\mu\text{m}$, não apresentou a mesma resistência à corrosão. Isso nos leva a propor que para o aço ferramenta AISI H10 mod., após a nitretação a plasma nas condições estudadas, uma combinação de espessuras de camada composta entre 7-10 μm e camada de difusão entre 170-350 μm , com uma dureza em torno de 1050HV, promovem um aumento na resistência à corrosão.

Os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmicos foram confirmados pelos resultados de *salt spray*, apresentados no item 4.6.2.

4.6.2 Ensaio de *salt spray*

As superfícies das amostras nas condições: recozido, temperado e revenido, nitretado a sal e nitretado a plasma nas diferentes condições, foram analisadas por microscopia ótica, após terem sido colocadas na câmara de *salt spray* (névoa salina), após 1 hora, 4 horas, 24 horas, 48 horas e 72 horas de exposição à solução aquosa de NaCl, conforme mostram as Figuras 4.28 a 4.39. A cada etapa de avaliação os corpos de prova foram lavados em água desmineralizada e secados com jato de ar quente.

A Figura 4.28 mostra as micrografias da superfície da amostra recozida, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que após 1 hora em exposição a superfície apresentou vários pontos de corrosão. Após 4 horas ocorreu um aumento significativo de pites, que se seguiu após 24, 48 e 72 horas de forma crescente.

A Figura 4.29 mostra as micrografias da superfície da amostra temperada e revenida, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que após 1 hora em exposição apresentou somente um ponto com início de corrosão. Após 4 horas foram observados poucos pontos com pites. Somente a partir de 24 horas foram observados vários pontos de corrosão que aumentaram após 48 e 72 horas.

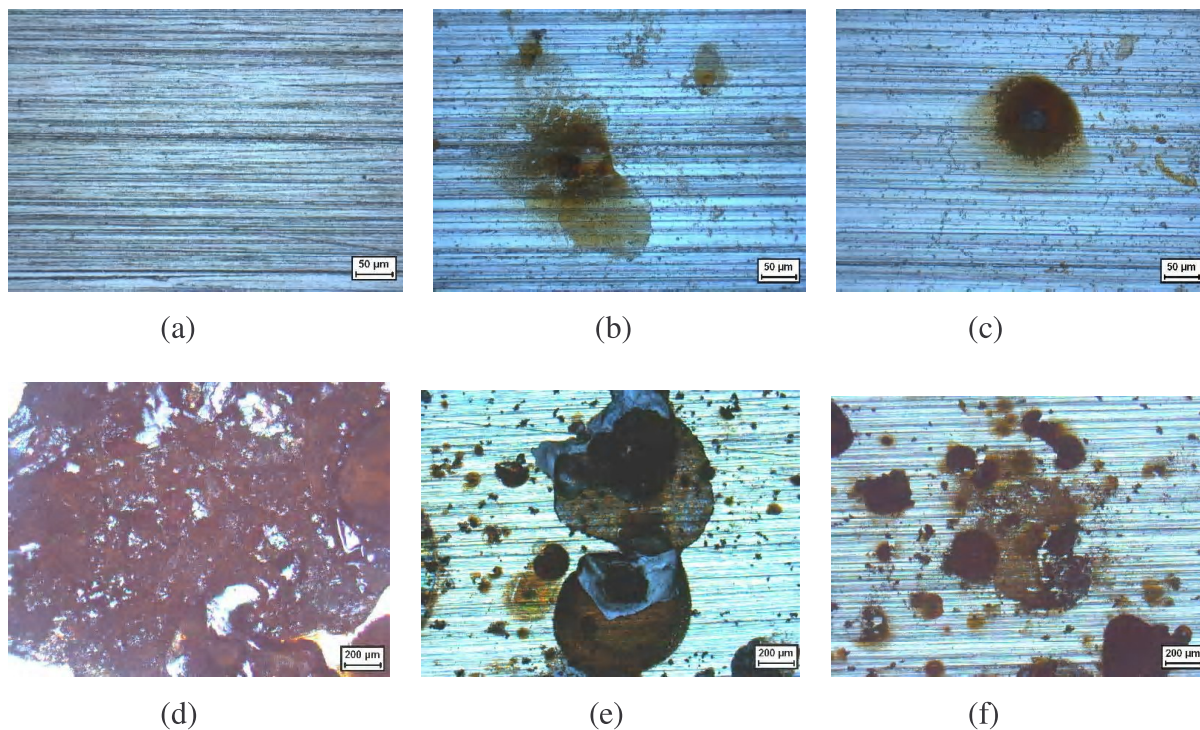


Figura 4.28 Micrografia da superfície da amostra recozida, após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

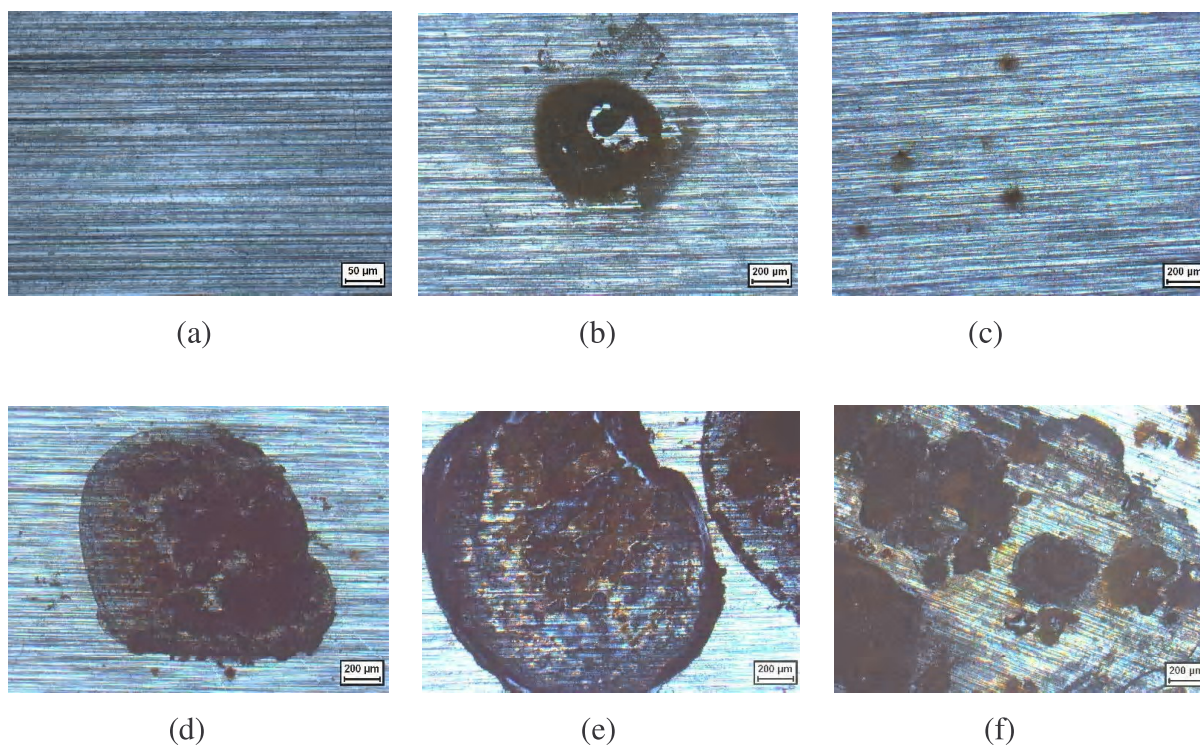


Figura 4.29 Micrografia da superfície da amostra temperada e revenida, após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

A Figura 4.30 mostra as micrografias da superfície da amostra nitretada em banho de sal (NS), após ensaio de *salt spray*. Observa-se que após 1 hora em exposição na superfície da amostra não foi observado nenhum ponto de início de corrosão. A partir de 4 horas foram observados poucos pontos com início de corrosão. Somente após 24 horas foi observada a presença de alguns pontos com início de corrosão que aumentaram de forma moderada após 48 e 72 horas.

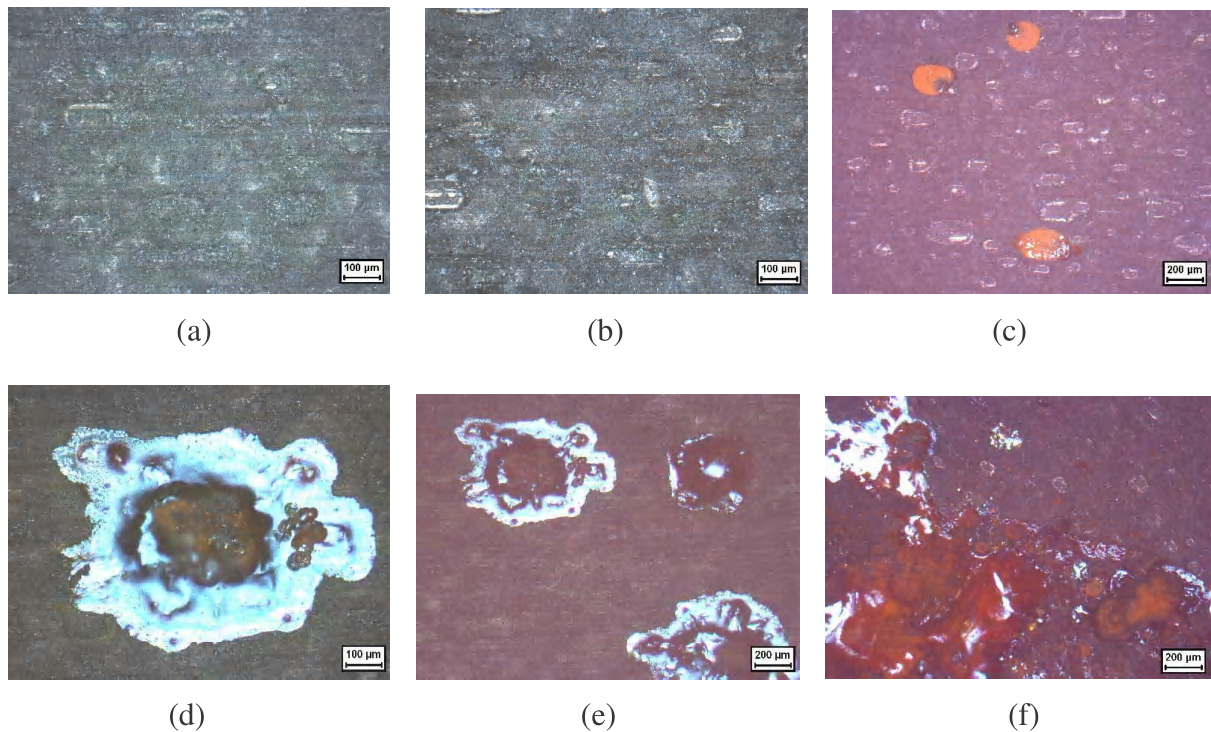
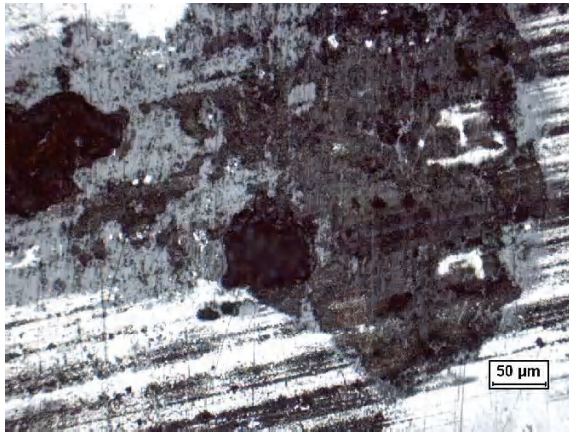
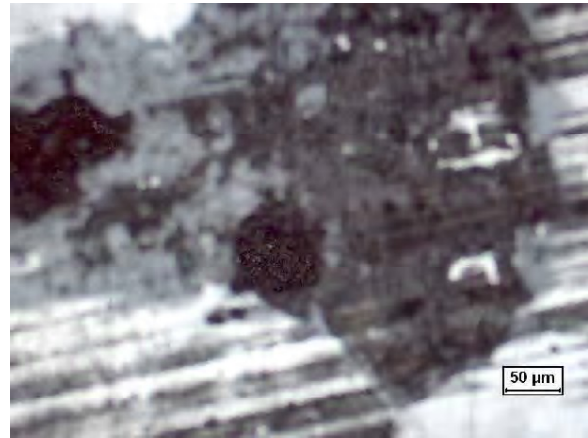


Figura 4.30 Micrografia da superfície da amostra após nitretação em banho de sal (NS), após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

A Figura 4.31 mostra aspecto da corrosão por pite avaliado por microscopia ótica da amostra NS. Os pites observados apresentaram aproximadamente 4μm de profundidade, não tendo, portanto ultrapassado a camada de compostos, cuja espessura encontrada foi de 10μm. Nessas amostras as camadas nitretadas são predominantemente de fase ϵ -Fe_{2,3}N, fase que favorece a resistência a corrosão. No entanto a ocorrência de pites pode estar associada à presença de porosidade da camada composta, o que é característico nesse tipo de processo e que podem atuar como sítios ativos favorecendo a nucleação e propagação dos pites.



(a)



(b)

Figura 4.31 Amostra NS após 72 horas em câmara de *salt spray*.. (a) superfície da amostra mostrando pites. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 4 μm .

A Figura 4.32 mostra as micrografias da superfície da amostra nitretada a plasma na condição NP01, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que na superfície desse corpo de prova não foram observados pontos de corrosão durante as 72 horas em câmara de *salt spray*. A camada composta apresentou-se de forma homogênea e sem porosidade e o tratamento de pós-oxidação contribuiu de forma significativa na resistência à corrosão por pite.

A Figura 4.33 mostra as micrografias da superfície da amostra nitrocarbonetada a plasma na condição NP02, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que na superfície dessa amostra foram observados pontos de corrosão desde a primeira hora na câmara de *salt spray* e estes foram progredindo até o final das 72 horas de ensaio.

A Figura 4.34 mostra a superfície da amostra NP02 com a presença de pites. Os pites foram avaliados por microscopia ótica e foi observado que apresentavam aproximadamente 2 μm de profundidade, não tendo, portanto, ultrapassado a camada de compostos, cuja espessura encontrada foi de 3 μm .

A pequena profundidade dos pites os caracteriza como pites rasos, promovendo uma aparência de corrosão por “esfoliação”, na superfície. Essa amostra após a nitrocarbonetação também foi pós-oxidada e observou-se que está não apresentou a mesma resistência a corrosão que a amostra NP01, também pós-oxidada, mas nitretada a plasma em condições diferentes.

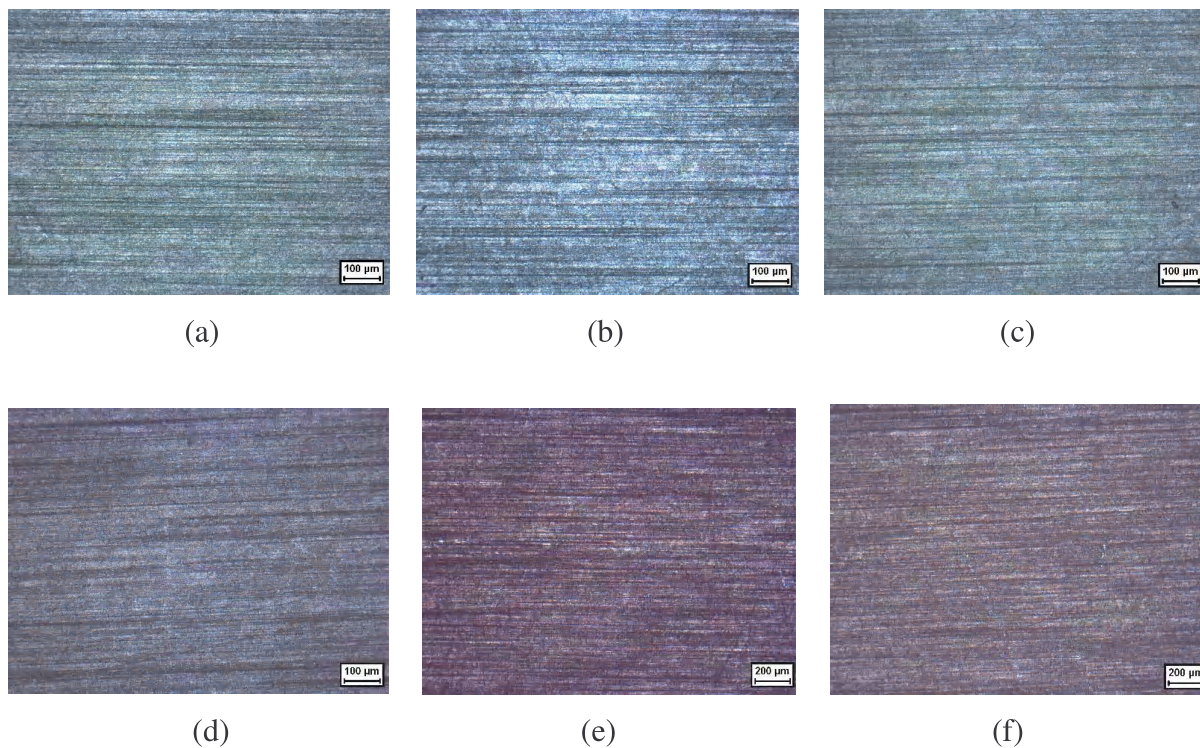


Figura 4.32 Micrografia da superfície da amostra NP01 nitretado a plasma após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

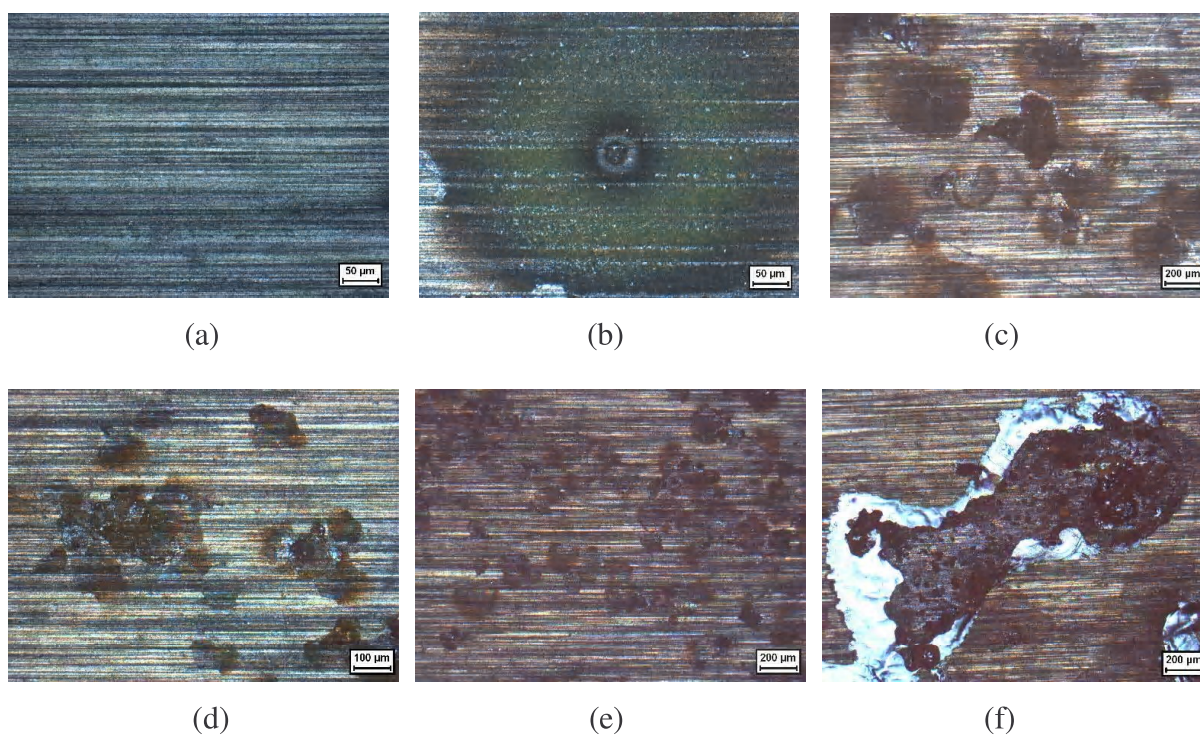
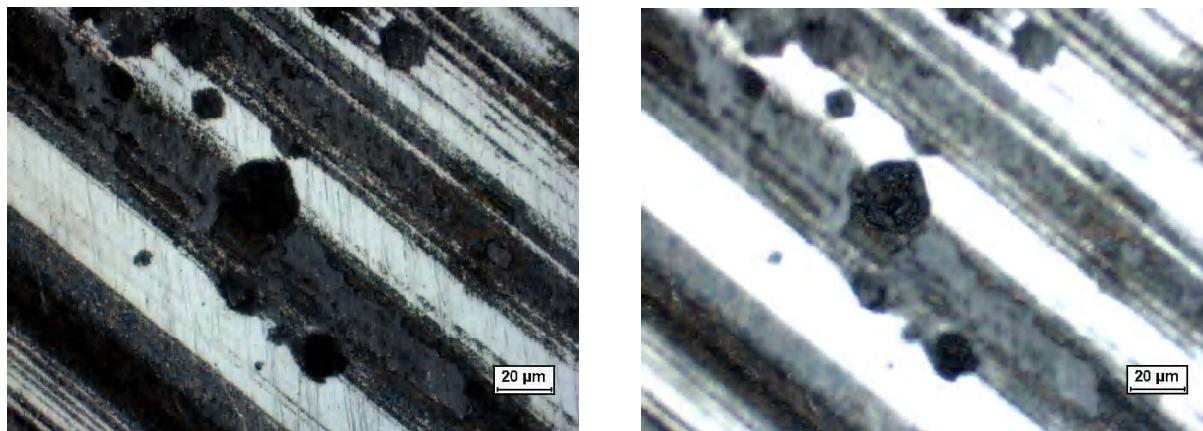


Figura 4.33 Micrografia da superfície da amostra NP02 nitrocarbonetada a plasma, após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.



(a)

(b)

Figura 4.34 Amostra NP02 após 72 horas em câmara de *salt spray*. (a) superfície da amostra mostrando pites. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites $2\mu\text{m}$.

A Figura 4.35 mostra as micrografias da superfície da amostra nitretada a plasma na condição NP03, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que na superfície desse corpo de prova não foram observados pontos de corrosão até após 4 horas em câmara de *salt spray*. Após 24 horas de ensaio, observou-se a formação de um produto de corrosão de coloração escura. Após 48 horas de ensaio foi observada uma superfície com as mesmas características da obtida após 24 horas de ensaio. Somente após 72 horas foi observada corrosão por pites em toda a superfície da amostra.

A Figura 4.36 mostra a morfologia do pite, com aspectos rendilhados e profundidade de aproximadamente $4\mu\text{m}$ de profundidade, para a amostra NP03 após 72 horas em câmara de *salt spray*.

Os pites podem ter ultrapassado a camada composta nessa região, uma vez que essa amostra apresentou espessura dessa camada com variação de 1 a $6\mu\text{m}$. A baixa quantidade de N_2 utilizada na composição da nitretação, levou a formação das fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ em quantidades iguais e associado a esse fato, a elevada variação da espessura da camada composta podem ter levado à diminuição na resistência a corrosão.

A Figura 4.37 mostra as micrografias da amostra nitretada a plasma na condição NP04, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que na superfície desse corpo de prova não foram observados pontos de corrosão até após 4 horas em câmara de *salt spray*. Após 24 horas de

ensaio observou-se um produto de corrosão de coloração escura até 48 horas de ensaio. Após 72 horas observaram-se pontos de corrosão em toda superfície da amostra.

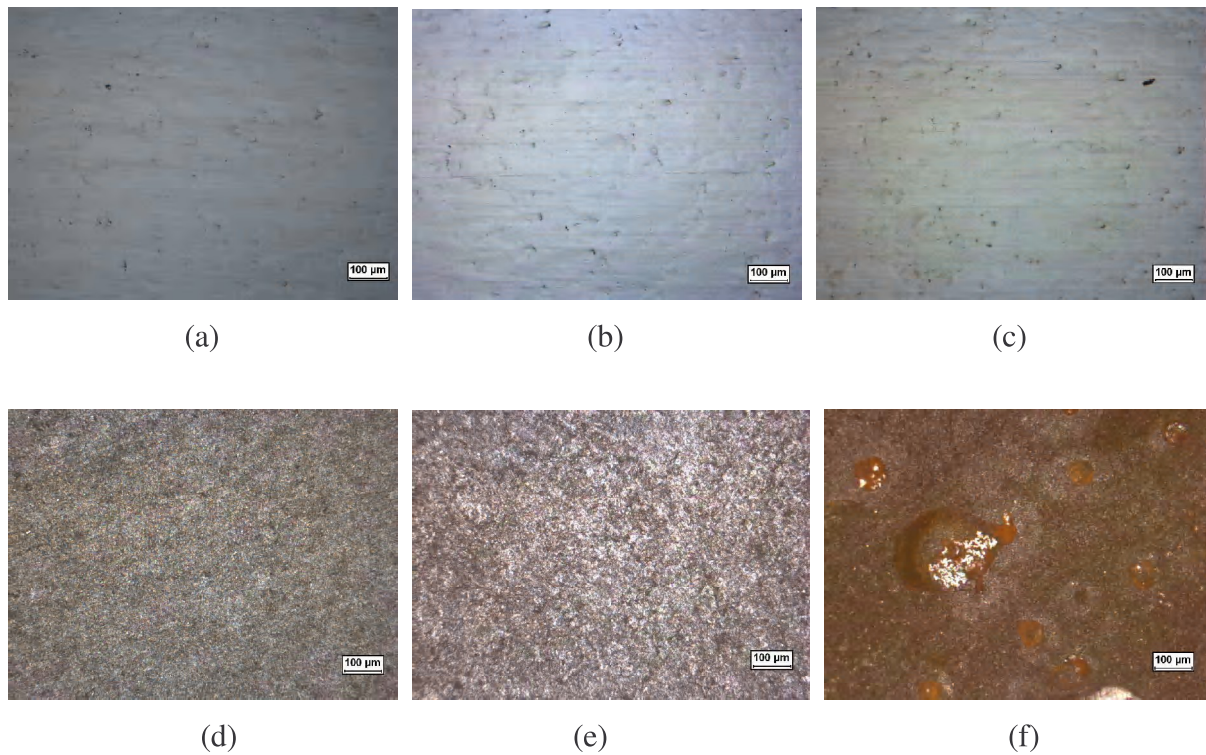


Figura 4.35 Micrografia da superfície da amostra NP03 nitretada a plasma, após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

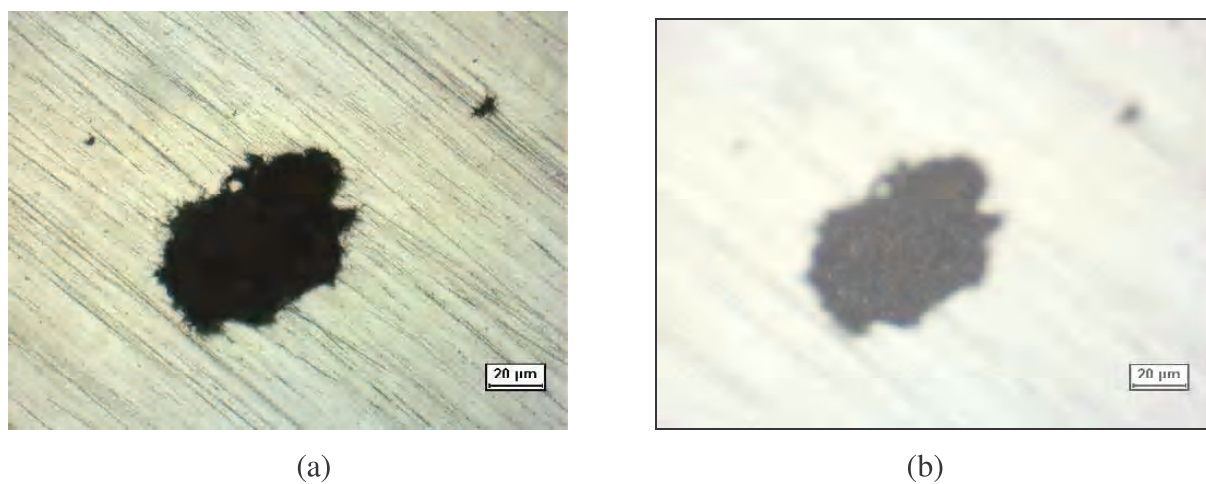


Figura 4.36 Amostra NP03 após 72 horas em câmara de de *salt spray*. (a) superfície da amostra mostrando pite. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 4 µm.

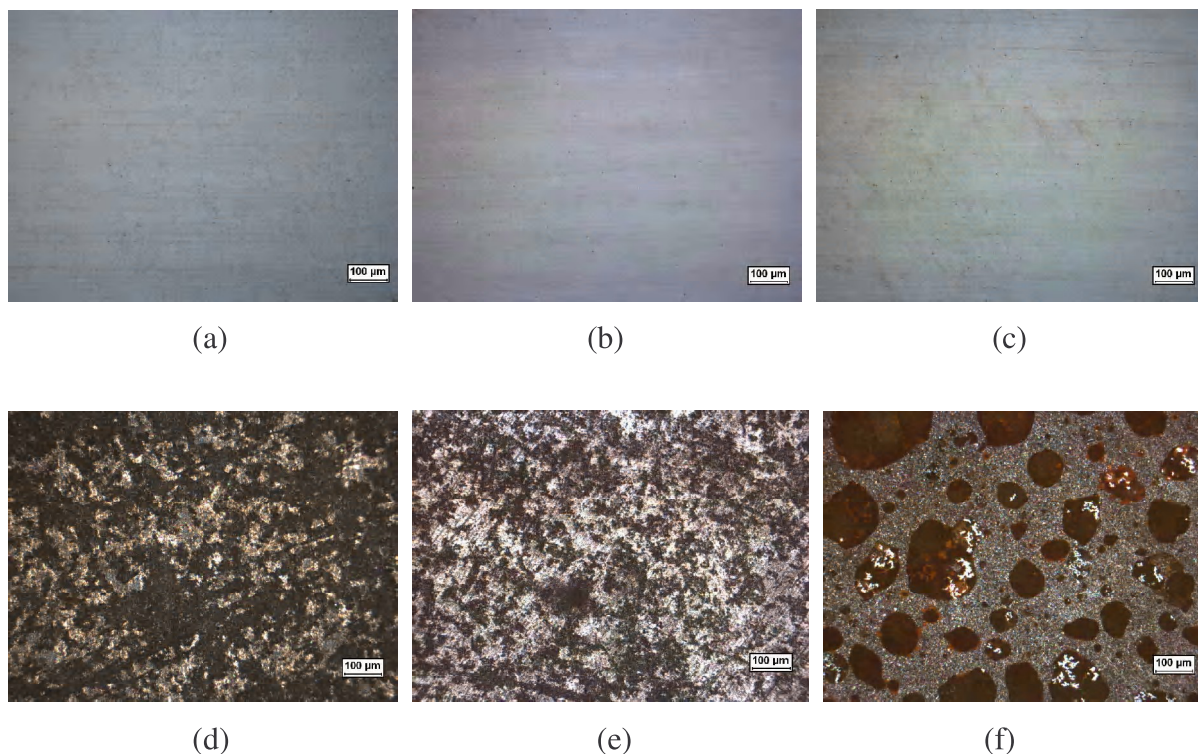


Figura 4.37 Micrografia da superfície da amostra NP04 nitretado a plasma, após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

A Figura 4.38 mostra a superfície da amostra NP04 com a presença de pites de até $1\mu\text{m}$ de profundidade, não tendo, portanto, ultrapassado a camada de compostos, cuja espessura encontrada foi de $12\mu\text{m}$. A condição utilizada na nitretação dessa amostra favoreceu a presença da fase γ' - Fe_4N em relação à fase ε - Fe_{2-3}N . Embora a corrosão tenha sido superficial e só tenha ocorrido após 72 horas em câmara de *salt spray*, pode-se considerar que a presença mais efetiva da fase γ' - Fe_4N (fase menos resistente à corrosão), possa ter contribuído para a corrosão por pite. A amostra NP02 apresentou pites de pequena profundidade, caracterizados como pites rasos, promovendo uma aparência de corrosão por “esfoliação”, na superfície.

A Figura 4.39 mostra as micrografias da superfície da amostra nitretada a plasma na condição NP05, após ensaio de *salt spray*. Observa-se que na superfície desse corpo de prova não foram observados pontos de corrosão durante as 72 horas em câmara de *salt spray*. A camada composta dessa amostra apresentou-se de forma homogênea e sem porosidade, o que favoreceu a formação de camadas espessas dessa fase, contribuindo de maneira significativa para a proteção à corrosão.

As melhores condições obtidas nos ensaios foram nas amostras NP01 e NP05 que não apresentaram corrosão durante as 72 horas em câmara de *salt spray*. Esse resultado confirma

o que foi obtido no ensaio de corrosão potenciodinâmica, cujas amostras também apresentaram o melhor resultado quanto à eficiência de proteção contra corrosão.

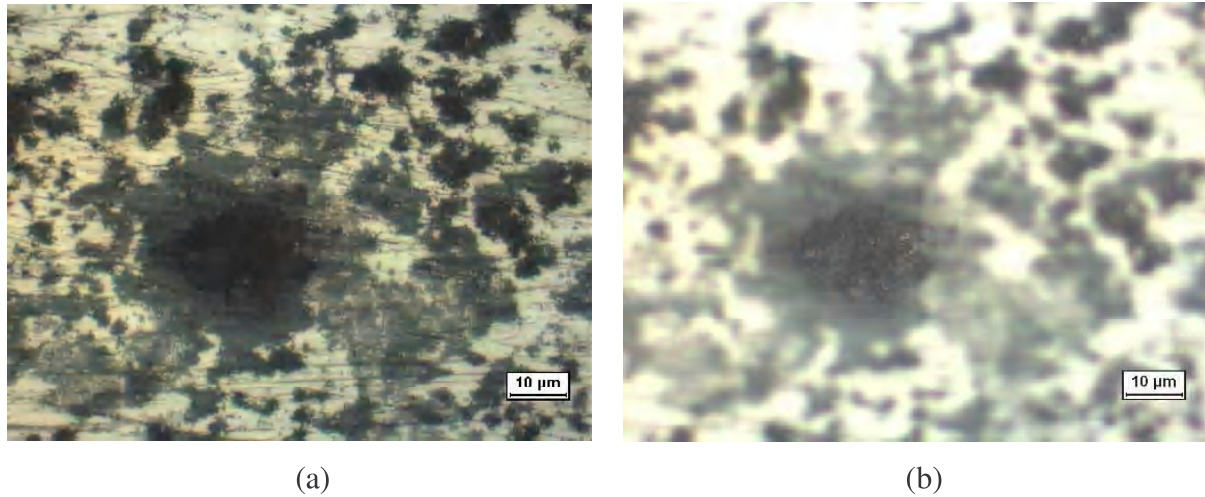


Figura 4.38 Amostra NP04 após 72 horas em câmara de *salt spray*. (a) superfície da amostra mostrando pite. (b) superfície da amostra mostrando o fundo dos pites. Profundidade média dos pites 1micra.

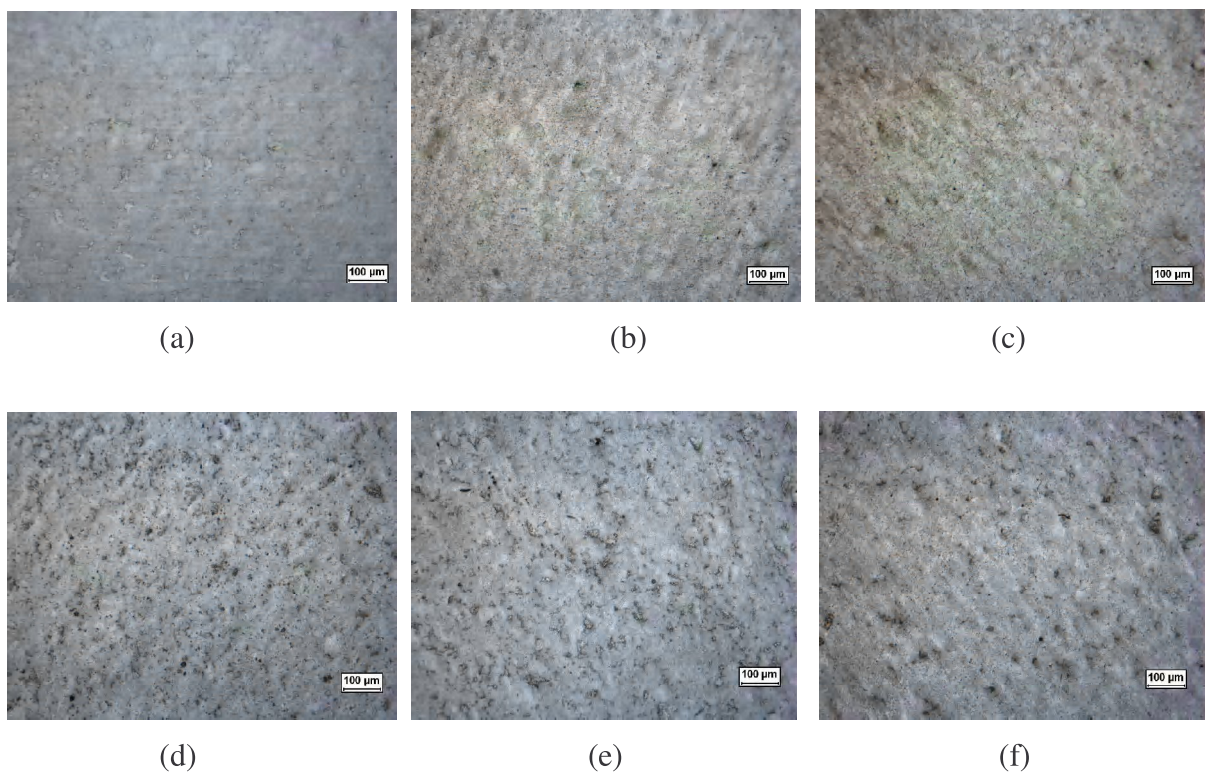


Figura 4.39 Micrografia da superfície da amostra NP05 nitretada a plasma após ensaio de *salt spray*. (a) Após 0h; (b) Após 1h; (c) Após 4h; (d) Após 24h; (e) Após 48h; (f) Após 72h.

4.7 Ensaios de Desgaste abrasivo e rugosidade

A Figura 4.40 mostra as curvas de perda de massa em função do número de ciclos, obtidas após os ensaios de desgaste, para cada uma das diferentes condições de tratamento superficial, para as amostras recozida e temperada e revenida.

As Figuras 4.41 a 4.48 mostram os aspectos da superfície desses corpos de prova antes e após o ensaio de desgaste. Também foi realizada medidas de rugosidade superficial nas amostras, após ensaio de desgaste, com o objetivo de avaliar o desempenho quanto à resistência ao desgaste abrasivo.

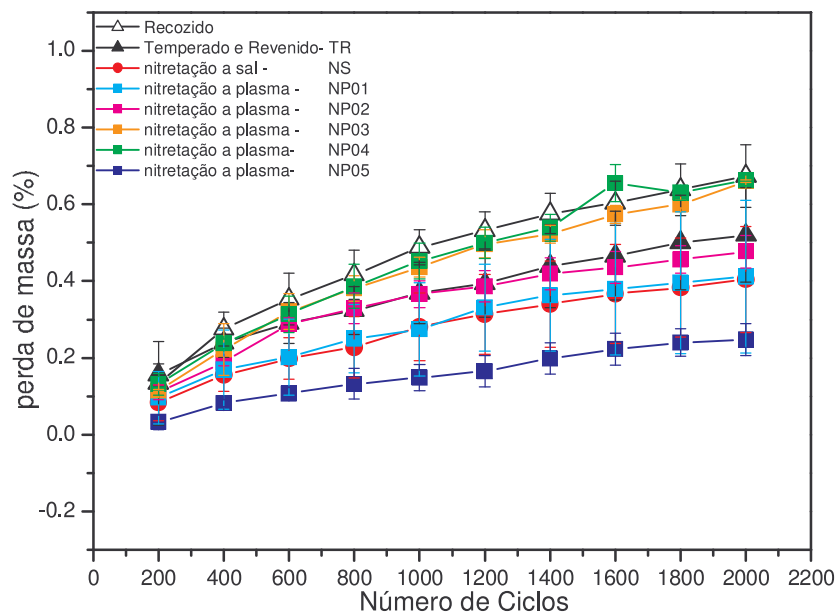


Figura 4.40 Gráficos obtidos após os ensaios de desgaste na superfície das amostras do aço ferramenta AISI H10mod., recozido, temperado e revenido, nitretados em banho de sal e a plasma.

Os resultados obtidos nos ensaios de desgaste abrasivo e apresentados na Figura 4.40, mostram que, a amostra recozida foi a que apresentou maior perda de massa durante todo o número de ciclos considerados para a realização do ensaio de desgaste. Esse comportamento se deve ao fato da amostra, não apresentar tratamento térmico ou de superfície que lhe confira boa resistência ao desgaste. Esse resultado também pode se observado na Figura 4.41, pelo aspecto da superfície do corpo de prova após o ensaio de desgaste, observa-se a presença de

riscos aparentemente profundos. Essa amostra apresentou o maior valor de Ra no ensaio de rugosidade, que foi de 0,072 μm .

As amostras NP03 e NP04 apresentaram desempenho semelhante à amostra recozida, quanto à perda de massa. Essas amostras apresentaram dureza superficial (995HV para a amostra NP03 e 876 HV para a amostra NP04) que não lhes conferiu boa resistência ao desgaste. Os valores de Ra para as amostras NP03 e NP04 foram respectivamente 0,069 μm e 0,068 μm ; valores praticamente iguais ao encontrado na amostra recozida.

O aspecto da superfície das amostras NP03 e NP04, antes e após o ensaio de desgaste estão apresentados nas Figuras 4.42 e 4.43.

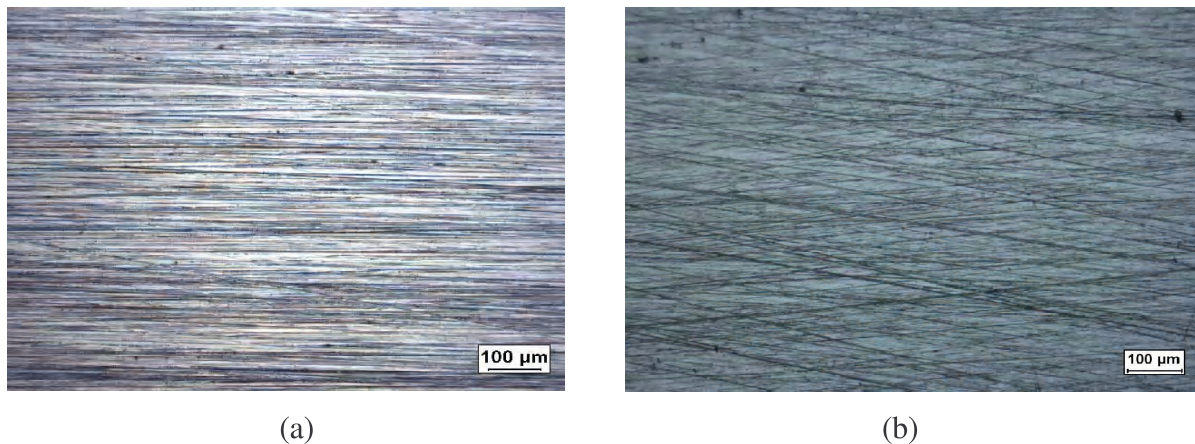
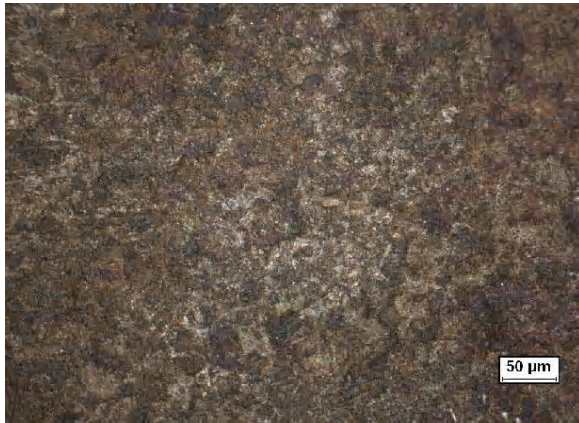


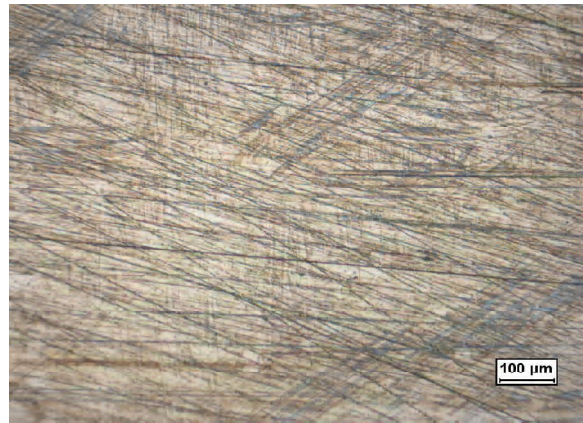
Figura 4.41 Aspecto da superfície do corpo de prova recozido. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

Na amostra NP03 (composição dos gases: N_2 : 15% e H_2 : 85%; tempo 4 horas), observou-se que a camada composta apresentou-se com grande irregularidade, tendo uma variação de espessura de 1 a 6 μm , o que pode ter prejudicado a resistência ao desgaste.

Quanto à amostra NP04 esperava-se que devido às condições de nitretação (composição dos gases: N_2 : 90% e H_2 : 10%; tempo 36 horas), esta apresentasse maior intensidade de fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (esta fase confere ao material maior dureza e resistência ao desgaste), porém isso não foi observado, conforme mostra o difratograma de raios-X, apresentado na Figura 4.19. Isso justifica a amostra não ter tido bom desempenho no ensaio de desgaste abrasivo e associado a esse fato observou-se que essa foi à amostra que apresentou menor dureza superficial (876 HV). E a camada composta apesar da espessura de 12 μm , apresentou uma morfologia irregular, heterogênea e com falhas de aderência em algumas regiões.



(a)

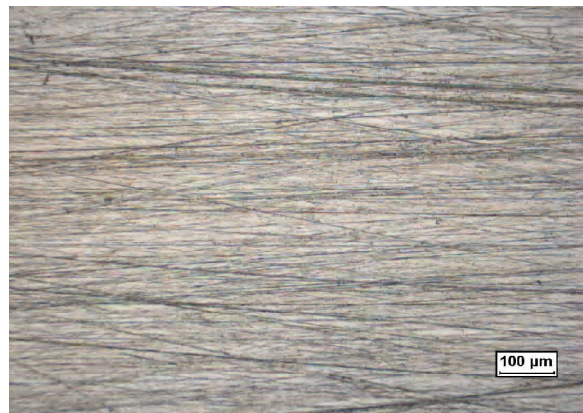


(b)

Figura 4.42 Aspecto da superfície do corpo de prova NP03 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.



(a)



(b)

Figura 4.43 Aspecto da superfície do corpo de prova NP04 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

As Figuras 4.42 e 4.43, mostram que o aspecto da superfície das amostras após o ensaio de desgaste é semelhante ao da amostra recozida.

A amostra temperada e revenida (TR), embora não tenha sido tratada superficialmente, apresentou menor perda de massa que as amostras nitretadas a plasma NP03 e NP04. Esse fato pode ser atribuído à presença de carbonetos finos esferoidizados e distribuídos homogeneamente na matriz martensítica da amostra temperada e revenida (TR), conferindo-lhe maior resistência ao desgaste.

No ensaio de rugosidade essa amostra apresentou R_a de $0,053\mu\text{m}$, um valor melhor quando comparado aos encontrados nas amostras recozida e nas nitretadas a plasma NP03 e NP04.

O aspecto da superfície do corpo de prova antes e após o ensaio de desgaste está apresentado na Figura 4.44.

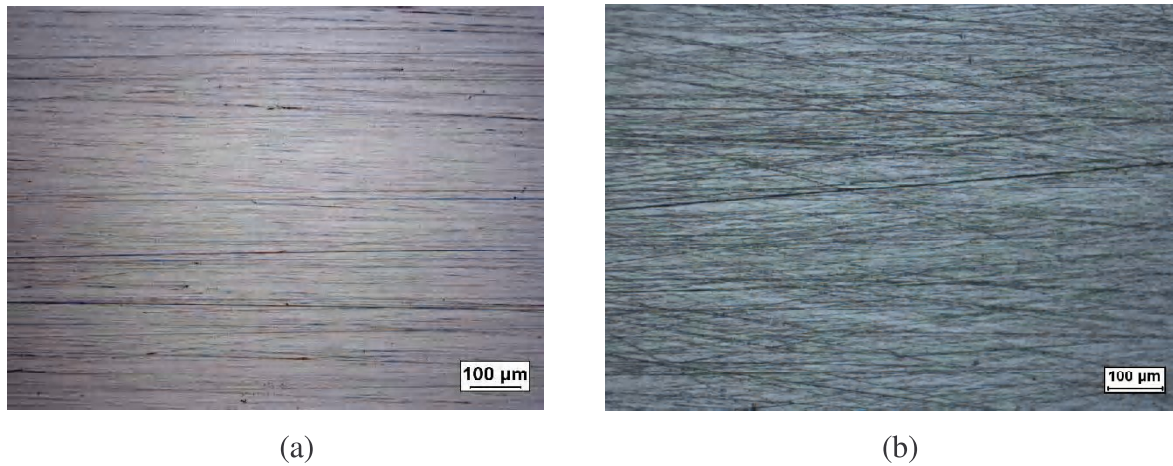


Figura 4.44 Aspecto da superfície do corpo de prova somente temperado e revenido. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

A amostra NP02 (composição dos gases: N₂: 85% e H₂: 4%; CH₄: 11%, tempo 4 horas, com pós oxidação), teve uma resistência ao desgaste abrasivo intermediária entre as condições nitretadas a sal (NS) e temperada e revenida (TR). Observa-se que apesar da amostra NP02 ter apresentado a menor espessura de camada composta (~3µm de espessura), a nitrocarbonetação com pós-oxidação promoveu pequeno aumento na resistência ao desgaste, comparado com a amostra sem tratamento de superfície (TR). O aspecto da superfície da amostra antes e após o ensaio de desgaste está apresentado na Figura 4.45.

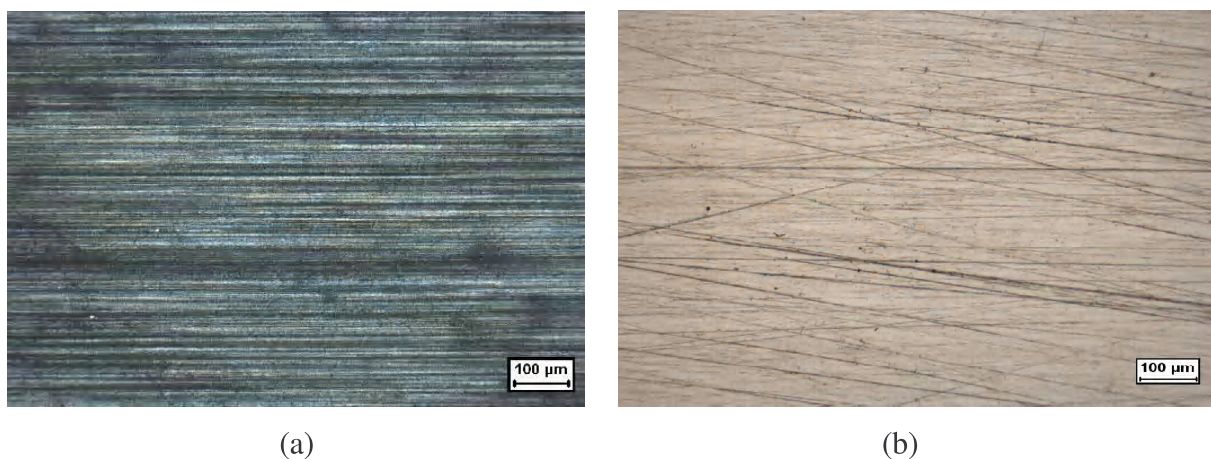


Figura 4.45 Aspecto da superfície do corpo de prova NP02 nitretado a plasma (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

No entanto, apesar de o resultado de desgaste quanto à perda de massa, colocar essa amostra numa condição melhor quando comparada às amostras recozida, NP03, NP04 e temperada e revenida (TR), ela apresentou Ra de 0,072 μ m, ou seja, um valor igual ao da amostra recozida.

As amostras NS e NP01 (composição dos gases: N₂: 20% e H₂: 80%, tempo 12 horas, com pós-oxidação) apresentaram igual desempenho quanto ao desgaste abrasivo. Isso se deve a elevada dureza superficial obtidas pelas amostras, ~1100 HV para a NS e ~1065 HV para NP01, o que lhes conferiu a boa resistência ao desgaste. Os aspectos da superfície das amostras antes e após o ensaio de desgaste estão apresentados nas Figuras 4.46. e 4.47.

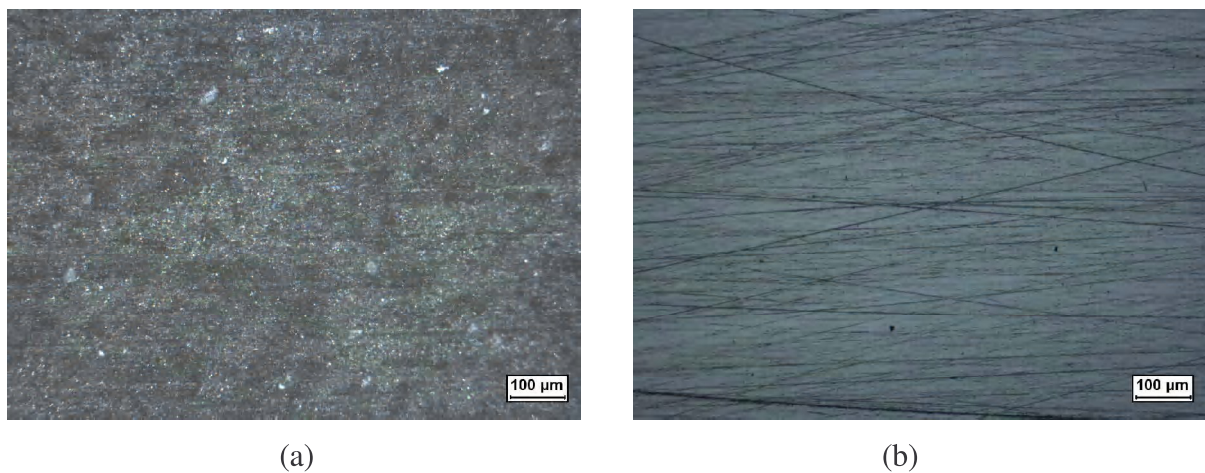


Figura 4.46 Aspecto da superfície do corpo de prova nitretado em banho de sal. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

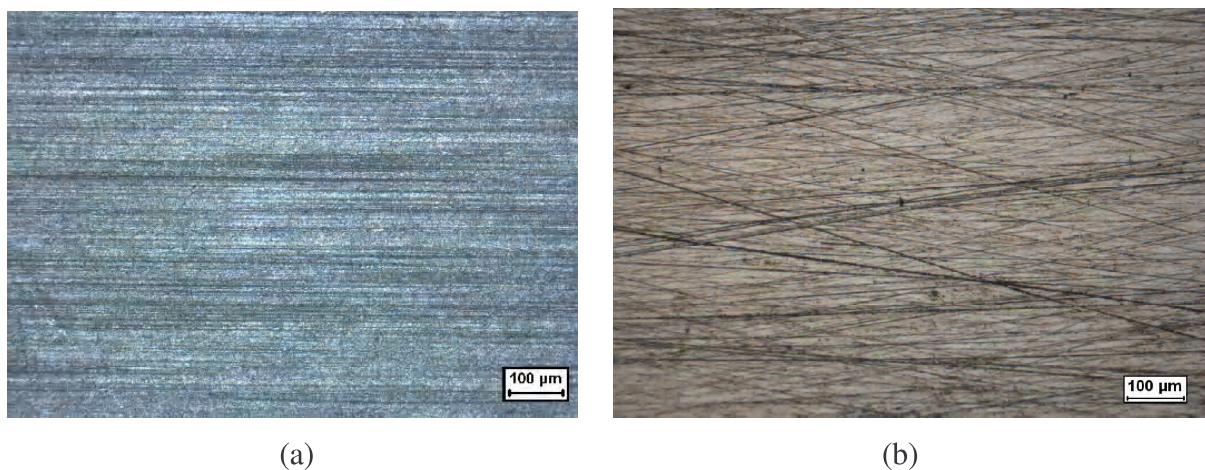


Figura 4.47 Aspecto da superfície do corpo de prova NP01 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

A amostra NS, apesar de apresentar camada composta porosa teve uma perda de massa equivalente à amostra nitretada NP01. Essa amostra apresentou picos de maior intensidade da fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ o que lhe conferiu maior dureza e resistência ao desgaste e apresentou um Ra de $0,041\mu\text{m}$, tendo sido esse o menor valor de rugosidade encontrado dentre todas as amostras.

A amostra NP01, apresentou picos da fase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ com menor intensidade e observou-se que, nas condições do tratamento superficial, ocorreu a formação de uma camada composta ($\sim 7\mu\text{m}$ de espessura), com uma morfologia homogênea, aderente e sem falhas em sua espessura, levando a uma boa resistência ao desgaste abrasivo quanto à perda de massa. Apesar desse resultado, a amostra apresentou rugosidade de Ra de $0,062\mu\text{m}$, ou seja, um valor melhor que as amostras NP03 e NP04.

A amostra NP05 (composição dos gases: N_2 : 25% e H_2 : 75%, tempo 36 horas), foi a que apresentou melhor desempenho quanto à resistência ao desgaste dentre todas as condições de nitretação utilizadas. Isso se deve à elevada dureza superficial ($\sim 1030\text{HV}$), associada à morfologia homogênea da camada composta de espessura de $10\mu\text{m}$. A superfície da amostra antes e após o ensaio de desgaste, está apresentada na Figura 4.48. Essa amostra apresentou resultado de Ra igual a $0,054\mu\text{m}$.

Dessa forma, pode-se concluir que a dureza superficial associada à homogeneidade da camada nitretada, principalmente a composta, teve influência significativa na resistência ao desgaste abrasivo. Enquanto que a presença de um filme de óxido Fe_3O_4 , formado pelo processo de pós-oxidação, não teve influência significativa na resistência ao desgaste abrasivo. De forma resumida os melhores resultados obtidos na resistência ao desgaste abrasivo por perda de massa foram para as amostras $\text{NP05} > \text{NS} = \text{NP01}$ e quanto à rugosidade foram $\text{NS} > \text{NP05} = \text{TR} > \text{NP01}$.

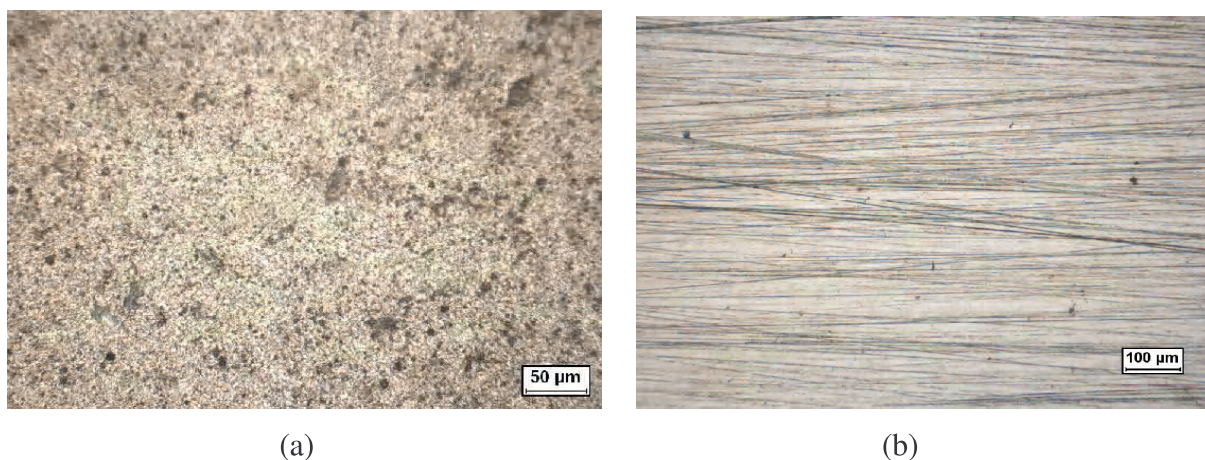


Figura 4.48 Aspecto da superfície do corpo de prova NP05 nitretado a plasma. (a) antes do ensaio de desgaste, (b) após o ensaio de desgaste.

A Tabela 4.6 mostra o resumo dos resultados de rugosidade obtidos para as amostras avaliadas. Considerando os valores de Ra obtidos pode-se relacionar esses resultados quanto à resistência ao desgaste abrasivo das amostras na seguinte ordem decrescente: NS>TR=NP05>NP01>NP03=NP04>NP02=REC.

Tabela 4.6 Resultados obtidos nas superfícies das amostras após ensaio de desgaste abrasivo.

Amostra	Valor de Ra (μm)	Valor de RT (μm)
RC	0,072	3,112
TR	0,053	1,264
NS	0,041	0,875
NP01	0,062	1,046
NP02	0,072	0,997
NP03	0,069	1,548
NP04	0,068	0,963
NP05	0,054	0,929

Ra = Diferença entre as médias de picos e vales. RT = Diferença entre o maior pico e o maior vale.

A Figura 4.49 mostra o perfil da rugosidade obtido para as amostras NS, TR, NP05, e RC, apresentados nessa seqüência de cima para baixo. Esses resultados são respectivamente os melhores e o pior resultado da rugosidade (Ra), encontrados dentre todas as amostras avaliadas após ensaio de desgaste abrasivo.

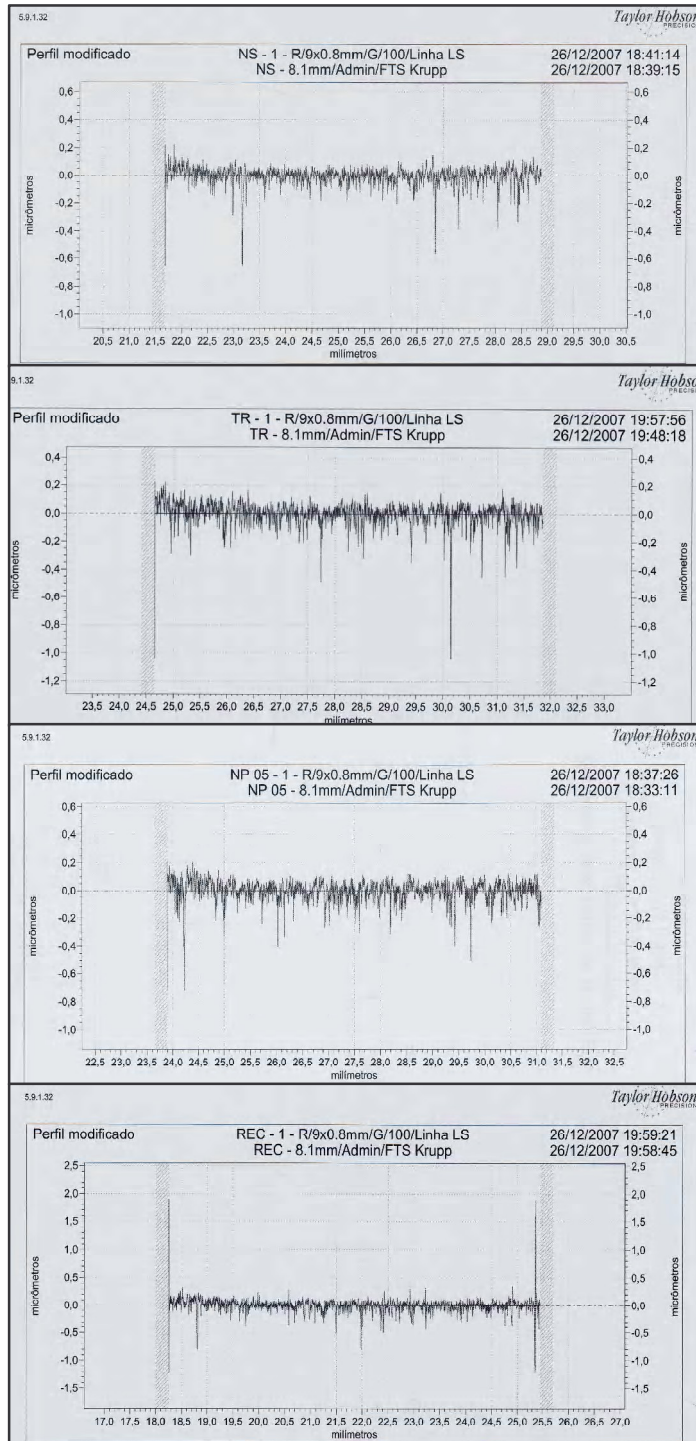


Figura 4.49 Perfil da rugosidade obtida para as amostras NS, TR, NP05, e RC encontrados após ensaio de desgaste abrasivo.

5. Conclusões

A microestrutura no núcleo, a resistência mecânica, a dureza e a tenacidade ao impacto, obtidas para o aço AISI H10 mod., foram compatíveis para o material na condição temperado e revenido.

A camada nitretada em banho de sal apresentou camada composta fragilizante e com porosidade. A camada nitretada a plasma nas condições utilizadas não apresentou porosidade na camada composta. Todas as condições de tratamento de superfície apresentaram camadas de difusão de acordo com as expectativas em relação à composição da atmosfera nitretante, temperatura e tempo de processo.

O gradiente de microdureza mostrou melhor desempenho para as camadas nitretadas a plasma do que em banho de sal.

As condições de nitretação a plasma com composição dos gases nitrogênio 20% e hidrogênio 80%, tempo de processo 12 horas e com pós-oxidação e nitretação a plasma com composição dos gases nitrogênio 25% e hidrogênio 75% e tempo de processo 36 horas, apresentaram melhor desempenho quanto à resistência a corrosão. A dureza superficial associada à homogeneidade da camada nitretada, principalmente a composta, teve influência significativa na melhoria quanto à resistência ao desgaste.

A nitretação a plasma, nas condições específicas estudadas, apresentou melhora nas propriedades quando comparada ao tratamento em banho de sal, com a vantagem de ser um tratamento controlado e não poluente.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

1- Estudar detalhadamente o efeito da nitrocarbonetação, variando a composição dos gases, temperatura e tempo do processo, para o aço AISI H10 mod.

2- Propor a nitreção a plasma de outros aços da classe H, utilizados para a confecção de ferramentas para forjamento a quente.

3-Empregar as condições otimizadas do processo de nitreção a plasma deste trabalho no ferramental, visando conhecer a viabilidade técnica e econômica.

7. Referências Bibliográficas

- [1] – FERREIRA, G. E. F. **Avaliação da Resistência à Fadiga Térmica do Aço AISI H13 Nitretado pelos Processos Gasoso e por Plasma**. 2001. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [2] – ALVES, C. J. **Nitretação a Plasma: fundamentos e aplicações**. Ed. Natal: EDUFRN, 2001.
- [3] – ALVAREZ, F.; WISNIVESKY, D. **Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfície – Plasma LIITS – Equipamentos e Processos**. Campinas: 2007. Disponível em: <<http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/plasma-LIITS/>> Acesso em: 15/out/07.
- [4] – SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2^a. ed. Sumaré: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- [5] – Infomet – **Informações Britadas, Fundidas e Laminadas**. São Paulo: 2005. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/hacosferramenta.php>> Acesso em: 19/out/05.
- [6] – **Metálica – Jornal**. São Paulo: 2005. Disponível em: <<http://www.metlica.com.br/pagdinamica>> Acesso em: 16/fev/05.
- [7] – CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM, 1982.
- [8] – **Tipos de Aços e sua Classificação: fatores que influenciam as propriedades mecânicas**. São Paulo: 2007. Disponível em: <http://www.diferro.com.br/saiba_tipos.asp> Acesso em: 15/jul/07.
- [9] – BRASIL, Villares. **Aços para Ferramentas: aços para trabalho a frio**. São Paulo, s/d.
- [10] – APIM, J. A. **Tratamentos Térmicos e Termoquímicos: curso de extensão**. Rio Grande do Sul: UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. Apostila.
- [11] – BROPHY, J. H.; ROJE, R. M.; WULFF, J. **Ciência dos Materiais: propriedades termodinâmicas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 1972.
- [12] – SILVA, H. R. T. **Estudo sobre a Descarbonetação de Aços Submetidos a tratamentos Superficiais por Plasma**. 1999. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- [13] - Won, Y. M., Thomas, B. G – **Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, pp. 1755-1767, 2001.
- [14] - WANKE, C. H. Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado. 2003. Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Avançados, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC.
- [15] SANTOS, C. A. **Composição superficial e Propriedades mecânicas e Tribológicas de Aço-carbono Implantados com Nitrogênio**. 1987. Tese (Doutorado em Física) – Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [16] – RIOFANO, R. M. M. **Efeito das Variáveis de Nitretação por Plasma na Resistência à Abrasão de um Aço Maraging**. 1997. 95p. Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [17] – KURNEY, A. S. W.; MOHAN, R. M.; MALLYA, R. M. *Nitriding of Steel – an overview*. In: GRUPTON, P. S. **The Heat Treating Source Book, Metals Park.** , 1986.
- [18] – SAKANARA, P. H. **Introdução à Física de Plasma – Física de Plasma**. Rio de Janeiro: Niterdi, 1979, v. I.
- [19] – EDENHOFER, B. **Physical and Metallurgical Aspects of Íon Nitring: heat treatments of metals.** , 1974.
- [20] – ROCHA, A S.; JÚNIOR, M. W.; ANTÔNIO, C. A. V.; STROHAECKER, T. R. **Nitretação a Plasma de Aços Ferramentas**. São Paulo: 2º. Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 1997.
- [21] – DU, H.; KANGE, N.; ANGREN, J. **Surface Engineering**. 1995. vol.11, nº. 4, p. 310-307.
- [22] – TOTTEN, G.; HOWES, M. **Steel Heat treatment handbook**. 1ª. ed. Marcel Dekker Inc, 1997.
- [23] – CZELUSNIAK, A.; MORAWSKI, C. D.; LILIENTAL, W. K. **Automatic Nitriding Potential Control in Gas Nitridin**. USA: International Heat Treating Conference, 1994.
- [24] – CLAYTON, D. B.; SACH, K. **Heat Treatment**. The Metals Society, 1976.

- [25] – THELMING, K. E. **Steel and its Heat Treatment**. 2nd Ed. Butherworth, 1984.
- [26] – PESSIN, M. A. **Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma em Aço ABNT 1045 com a Aplicação de uma fonte de Potência Pulsada**. 1999. 69p. Mestrado em Ciência dos Materiais – Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [27] – WOLFGANG, R.; JENS, L. *Plasma (ion) Nitriding and Plasma (ion) Nitrocarburizing Units, Applications and Experiences*. In: **International Conference on Ion nitriding / Carburizing**. 2nd ed. Cincinnati: ASM International, 1989.
- [28] – GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
- [29] – SCULLY, J. C. **The Fundamental of Corrosion**. 3rd. ed. Pergamon Press, 1990.
- [30] – BALLE, A. C. **Nitretação a Plasma como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono**. 2004. 76p. Mestrado (Mestrado em Engenharia) – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [31] – FOLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Editora Polígono da USP, 1973.
- [32] – JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2nd ed. Rio de Janeiro: Prentice Hall do Brasil Ltda, 1996.
- [33] – FREIRE, C. **Corrosão Metálica**. Campinas: UNICAMP, 1997.
- [34] – FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. 3rd ed. New York: Mcgraw-Hill, 1986.
- [35] – SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting Corrosion of Metals**. Nace, 1986.
- [36] – SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1979.
- [37] – SKORCHELLETTI, V. V. **Theory of Metals Corrosion**. Trad. KONDOR, R. LOCAL: Keter Publishing House Jerusalem Ltd, 1976.
- [38] – SOUZA, P. R. Estudo do Comportamento de Tensoativos a Base de Organo-silanos como Inibidores de Corrosão para Aço ABNT 1005 em Meio de HCl 2M. 2005. 251p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- [39] – UHLIG, H. H. *Corrosion*. In: **Metals Handbook**. 1987.
- [40] – FRENKEL, G. S. **Pitting Corrosion of Metals: a summary of critical factors**. 2002.
- [41] – RYAN, M. P. Et al. **Why Stainless Steel Corrodes?** Nature, 2002.
- [42] – RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, s/d.
- [43] – DIAS, M. F. M. **Avaliação dos Parâmetros de Soldagem na Resistência ao Desgaste Abrasivo de Revestimentos Duros**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [44] – GAHR, K. Z. **Microstructure and Wear of Materials**. New York: Elsevier, 1987.
- [45] – PETERSON, M. B. *Classification of Wear Process*. In: PETERSON, N. B. & WINER, W. O. **Wear Control handbook**. New York: ASME, 1980.
- [46] – SCHAKELFORD, J. F. **Introduction to Material Science for Enginners**, 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
- [48] – TYLCZAK, J.; ALBANY, O. *Abrasive Wear*. In: ASM Handbook – **Friction Lubrification and Wear Technology**. ASM International, 1992.
- [48] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Specification for Tool Steels Alloy: designation A681-92 (reapproved 1992)*. In: **Annual book of ASTM Standards: Iron and Steel Products**. Philadelphia, 1993.
- [49] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Methods of Preparationh of metallographic specimens: designation E3-95 (reapproved 1995)* In: **Annual book of ASTM Standards: metals – mechanical testing; elevated and low-temperatures tests, metallography..** Philadelphia:, 1995.
- [50] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test for Tension Testing of Metallic Material (metric): designation E8-04 (approved 2004)*. In: **Annual book of ASTM Standards: Iron and Steel Products**. Philadelphia, 2004.
- [51] – DIN 50125. **Test Pieces for the Tensile Testing of Metallic materials**. Deutsche Norm, 1991.
- [52] – NADCA N°. 207/90. **Premium Quality H13 Steel Acceptance Criteria for Pressure Die Casting**. Ed. North American Die Casting Association, 1990.

- [53] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Brinell Hardness of Metallic Materials: designation E10-01*. In: **Annual book of ASTM Standards: metals – mechanical testing; elevated and low temperature tests, metallography**. Philadelphia, 1995.
- [54] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Material E18-03*. In: **Annual book of ASTM Standards: metals – mechanical testing; elevated and low temperature tests, metallography**. Philadelphia, 1995.
- [55] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Methods for Microhardness. Designation E384-05 (reapproved 2005)* In: **Annual book of ASTM Standards: metals – mechanical testing; elevated and low temperature tests, metallography**. Philadelphia, 1995.
- [56] – DIN 50190. **Harttiefe Warmbehandelter Teile: ermittlung der nitrierharttiefe**, 1979.
- [57] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and potentiodynamic Anodic polarization Measurements: designation G5-94..* In: **Annual book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1994.
- [58] – ARAMAKI, K. **Corrosion Science**. 2001.
- [59] – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method of Salt Spray (fog) Testing Designation B117-90*. In: **Annual book of ASTM Standards**. Philadelphia, 2005.
- [60] - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM G99-90. *Standard Test Methods for Wear Testing with a Pin-On-disk Apparatus*. In: **Annual book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1990.
- [61] – MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. *Novo Aço Ferramenta de Alta Resistência a Quente*. In: **Publicações Tecnologia em Metalurgia e Materiais**. São Paulo: ABM, 2007.
- [62] – SANTOS, C. E. Z. **Simulação Termodinâmica dos Processos de Nitretação, Nitrocarburação e Carbonitretação Gasosas**. 2003. 134p. Mestrado (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre.

[63] - ALVAREZ, F. et al. **Efeito na Nitrocarbonetação por Plasma Pulsado na Resistência à Corrosão do Aço H13**. Vitória: ABM, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)