

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA
RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DO AÇO
FERRAMENTA AISI D2**

VAGNER JOÃO GOBBI

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO CIÊNCIAS MECÂNICAS

**PUBLICAÇÃO: ENM - 136 A/09
BRASÍLIA/DF: 7 DE AGOSTO- 2009**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA
RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DO AÇO
FERRAMENTA AISI D2**

VAGNER JOÃO GOBBI

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.**

APROVADA POR:

**Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, Dr., (UnB)
(Orientador)**

**Prof. Flaminio Levy Neto, Dr., (UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Carlos Ângelo Nunes, Dr., (USP)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 7 DE AGOSTO- 2009.

FICHA CATALOGRÁFICA

GOBBI, VAGNER JOÃO

Influência da Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Microabrasivo do Aço Ferramenta AISI D2. (Distrito Federal) 2009.

xiv, 111p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2008).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Aço Ferramenta

2. Aço AISI D2

3. Nitretação a Plasma

4. Desgaste microabrasivo

I. ENM/FT/UnB

II. Título ENM.DM – 136/09

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GOBBI, V.J. (2009). Influência da Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Micro abrasivo do Aço Ferramenta AISI D2. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM – 136 A/09. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Vagner João Gobbi.

TÍTULO: Influência da Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Microabrasivo do Aço Ferramenta AISI D2.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Vagner João Gobbi
vagnergobbi@yahoo.com.br

AGRADECIMENTOS

A Deus,

A meus pais,

A meus irmãos Eng.

A meu orientador,

Ao Laboratório de Tribologia e Materiais da UFU,

Aos meus amigos e familiares,

À CAPES pelo apoio financeiro,

Ao Departamento de Balística da Polícia Federal de Brasília,

A TODOS os que colaboraram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO A PLASMA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO DO AÇO FERRAMENTA AISI D2.

A nitretação por plasma tem sido largamente utilizada em muitas aplicações industriais por apresentar melhora nas propriedades mecânicas e tribológicas. Este trabalho estuda a influência do tempo de tratamento na formação da camada nitretada do aço ferramenta AISI D2 e na resistência ao desgaste microabrasivo a partir da técnica de nitretação por plasma. Os corpos de prova foram nitretados a 400°C com uma pressão de 4,5 mbar (450 Pa) e utilizando-se uma mistura gasosa de 80% vol.H₂ e 20% vol.N₂. Os tempos de tratamento utilizados foram: 30, 60, 120, 180 e 360 minutos. As propriedades das camadas nitretadas obtidas nas amostras foram avaliadas por meio de microdureza superficial, perfis de microdureza, análise microestrutural, difratometria de raios X e ensaio de resistência ao desgaste microabrasivo. Os resultados mostram que para todos os tempos de tratamento houve um endurecimento superficial e aumento significativo na resistência ao desgaste microabrasivo em relação ao material não nitretado. Entretanto, o melhor resultado, para a nitretação a 400⁰ C, foi obtido com o tempo de tratamento de 360 minutos. Neste caso o aumento de dureza superficial foi de 94,6% e a resistência ao desgaste microabrasivo de 15%. Este aumento de dureza pode ser associado à alta concentração de nitrogênio na rede cristalina do ferro- α que proporciona maior distorção do reticulado dificultando o movimento de discordâncias e formação adicional de nitretos. O uso de baixa temperatura de nitretação reduz a fragilidade intergranular do aço tratado ao diminuir a probabilidade de precipitação de nitretos de forma contínua nos contornos de grão da austenita previa e pela ausência das fases $\gamma' + \epsilon$.

Palavras-chave: nitretação, desgaste microabrasivo, aço-ferramenta AISI D2.

ABSTRACT

NITRIDING THE INFLUENCE OF PLASMA IN RESISTANCE TO WEAR MICROABRASIVE TOOL STEEL AISI D2.

The nitriding by plasma has been widely used in many industrial applications to provide improvement in mechanical properties and tribology. This work studies the influence of time of treatment in the formation of nitride layer of AISI D2 tool steel and the resistance to micro-abrasive wear from the technique of nitriding in plasma. The samples were nitrided at 400 ° C with a pressure of 4.5 mbar (450 Pa) and using a gas mixture of 80% vol.H₂ and 20% vol.N₂. The times of treatment were: 30, 60, 120, 180 and 360 minutes. The properties of the layers in the samples obtained nitrides were assessed by surface microhardness, profiles of microhardness, metallography analysis, X-ray diffraction and test for resistance to micro-abrasive wear. The results show that for all times of treatment there was a tightening surface and a significant increase in the resistance to micro-abrasive wear on the non-nitride material. However, the best results for nitriding to 400° C, was obtained with the time of treatment of 360 minutes. In this case the increase in surface hardness was 94.6% and resistance to micro-abrasive wear of 15%. This increase in hardness may be associated with high concentration of nitrogen in the crystalline network of iron- α gives greater distortion of the reticulated hindering the movements of dislocations and additional training of nitrides. The use of low temperature of nitriding reduces grain fragility of treated steel to reduce the likelihood of precipitation of nitrides in a continuous manner in the austenite grain boundaries and the absence of previous ϵ + γ phases.

Key-words: nitriding, microabrasive wear, tool steels AISI D2.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1- Aços Ferramenta.....	3
2.1.1- Aços para trabalhos a quente.....	3
2.1.2- Aços resistentes ao choque.....	5
2.1.3- Aços temperáveis em água.....	6
2.1.4- Aços rápidos.....	7
2.1.5 Influência dos Elementos de Liga nos Aços Ferramenta ^(9, 10)	10
2.1.6 Aços Ferramenta para Trabalho a Frio.....	13
2.1.7 Aço Ferramenta AISI D2.....	16
2.2- Mecanismos de Desgaste	17
2.2.1 Desgaste Abrasivo.....	18
2.2.1.1 Influência de Fatores Metalúrgicos no Desgaste Abrasivo.....	18
2.2.2 Desgaste Adesivo.....	19
2.2.2.1 Influência de Fatores Metalúrgicos no Desgaste Adesivo.....	20
2.2.3- Ensaio de desgaste por micro-abrasão	21
2.2.3.1- Distância de deslizamento (L)	23
2.2.3.2- Volume de desgaste.....	26
2.2.3.3- Equação para determinação do coeficiente de desgaste k.....	26
2.4- Nitretação.....	27
2.4.1- Estrutura e formação da camada nitretada	29
2.4.2-Tensões residuais em camada nitretada	33
2.4.2.1-Tensões residuais na camada de difusão	33
2.4.3 Efeito dos Elementos de Liga na camada nitretada	37
2.4.3.1 Efeitos dos elementos de liga na dureza da camada.....	37
2.4.3.2 Efeito dos Elementos de Liga na Profundidade da Camada.....	38
2.4.3.3 Efeito do Carbono na Profundidade da Camada.....	39
2.5- Plasmas usados em processamento de materiais ⁽⁵³⁾	39
2.6- Nitretação gasosa.....	40
2.6.1- Equipamentos e processo industrial.....	43
2.6.2- Vantagens e Desvantagens do processo.....	45

2.7- Nitretação Líquida ou em Banho de Sal ⁽²³⁾	45
2.8- Nitretação iônica.....	46
2.8.1- Mecanismos da nitretação iônica.....	51
2.8.2- Vantagens e desvantagens da nitretação iônica.....	54
2.8.3- Aplicações da nitretação iônica	54
3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
3.1- Material.....	57
3.1.1 - Composição química.....	57
3.1.2 - Corpos de Prova.....	57
3.1.3 – Tratamento Térmico.....	58
3.2- Nitretação iônica.....	59
3.3- Análises.....	62
3.3.1- Caracterização microestrutural da camada nitretada	62
3.3.2- Análises de microdureza Vickers (HV)	63
3.3.3- Determinação das fases presentes por difratometria de raios-X	64
3.3.4- Ensaio de Desgaste.....	64
3.3.4.1- Condições de ensaio	65
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1- Caracterização do material no estado como recebido	68
4.2- Caracterização do material após a têmpera.....	69
4.3- Microestrutura do material nitretado	71
4.4- Microdureza de superfície e perfis de microdureza das camadas nitretadas	75
4.4.1- Microdureza de superfície.....	75
4.4.2- Perfis de microdureza	78
4.5- Determinação das fases presentes por difratometria de raios X	80
4.6- Ensaio de desgaste por micro-abrasão.....	83
5- CONCLUSÕES	88
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molde de aço AISI H13 para injeção de alumínio ⁽¹⁵⁾	5
Figura 2: Aplicação do aço rápido na usinagem ⁽²¹⁾	8
Figura 3: Classificação dos aços ferramentas e suas propriedades ^(9,10)	13
Figura 4: Matriz de aço ferramenta D2 ⁽²⁴⁾	14
Figura 5: Ferramental de aço-ferramenta de calibração e acabamento de vergalhões ⁽²²⁾	14
Figura 6: Curvas de têmpera e revenimento para um aço AISI D2 ^(26, 27)	17
Figura 7: Visão tri-dimensional de uma cratera de desgaste formada em um corpo-de-prova de ferro sinterizado oxidado a vapor, em um ensaio de desgaste por micro-abrasão por esfera rotativa ⁽³³⁾	21
Figura 8: Princípio de funcionamento do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera fixa ⁽³⁴⁾ ..	22
Figura 9: Máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre.	23
Figura 10: Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de micro-abrasão.	25
Figura 11: Imagem de corpos de prova para fadiga submetidos à nitretação iônica ⁽¹⁾	28
Figura 12: Diagrama de fases Fe-N ⁽⁴⁶⁾	30
Figura 13: Perfil de microdureza para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio (a) Forte interação (b) Média interação ⁽¹⁷⁾	31
Figura 14: Energia livre de formação de nitretos ⁽¹⁷⁾	32
Figura 15: Microestrutura, em MEV, de camada nitretada do Aço ferramenta AISI D2 por um tempo de 42 min e 10% de N ₂ . ⁽²⁹⁾	33
Figura 16: Correlação entre o perfil de microdureza e de tensão residual da secção transversal da camada nitretada dos aços (a) H13 e (b) YAG 300, nitretados ambos a 580°C durante 9 horas ^(1,52)	35
Figura 17: Decréscimo do nível da tensão residual em relação ao aumento da temperatura ^(1,51)	36
Figura 18: Influência do tempo de tratamento sobre os valores de tensões residuais ^(1,50) ...	37
Figura 19: Efeito dos elementos de liga na variação da dureza da camada após 8h de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035 ⁽⁴⁶⁾	38
Figura 20: Efeito dos elementos de liga na variação da profundidade após 8h de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035 ⁽⁴⁶⁾	39
Figura 21: Representação esquemática de forno utilizado para nitretação à gás.....	44

Figura 22: Desenho esquemático da câmara de nitretação ⁽¹⁰⁾	47
Figura 23: Interações dos íons com a superfície ⁽⁵⁾	48
Figura 24: Curvas de potência do plasma em função do tempo. a) DC contínuo b) DC pulsado ⁽⁴¹⁾	50
Figura 25: Reações físico-químicas que podem ocorrer no substrato sendo nitretado ionicamente ⁽⁵⁾	52
Figura 26: Curva tensão x corrente em uma descarga elétrica ⁽⁶⁵⁾	52
Figura 27: Imagem de alguns corpos de prova utilizados	57
Figura 28: Representação do ciclo de tratamento térmico empregado para o aço AISI D2.	58
Figura 29: Diagrama esquemático do sistema de nitretação iônica	59
Figura 30: Equipamento de nitretação utilizado nos experimentos.	60
Figura 31: Seqüência de preparação das amostras para embutimento	62
Figura 32: a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação Vickers	63
Figura 33: a) microdurômetro; b) Vista aproximada do microdurômetro	64
Figura 34: Princípio de funcionamento do aparelho de micro-abrasão Calowear ⁽³⁴⁾	65
Figura 35: Visão geral do equipamento de micro-abrasão.	66
Figura 36: Montagem experimental mostrando equipamento e acessórios do ensaio de micro-abrasão utilizado.	67
Figura 37: Microestrutura do aço ferramenta AISI D2, em microscópio óptico, no estado recozido. Microestrutura composta por carbonetos secundários globulares (pequenos) e carbonetos primários irregulares (grandes) distribuídos na matriz ferrítica. Dureza: 220 HB (220 HV). Ataque: nital 2%. Aumento: 500X	68
Figura 38: Microestrutura do aço ferramenta AISI D2, em microscópio óptico, após têmpera e revenido Microestrutura composta por carbonetos secundários globulares (pequenos) e carbonetos primários irregulares (grandes) distribuídos na matriz martensítica. Dureza: 57 HRc (650 HV). Ataque: nital 2%. Aumento: 400X.....	69
Figura 39: Metalografias (a; b) mostrando as indentações realizadas nos carbonetos primários do aço AISI D2 temperado e revenido . Aumento 400X.....	70
Figura 40: Microestruturas, obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura, das amostras nitretadas do aço ferramenta AISI D2 temperado e revenido em função do tempo de nitretação. Ataque: nital 2%. Aumento: 4000X.....	74
Figura 41: Microdureza Vickers na superfície das amostras.	76

Figura 42: Indentações Vickers de topo na amostra não nitretada. Carga utilizada: 0,05 kgf Aumento: 400X.....	77
Figura 43: Indentações Vickers na superfície da camada nitretada para o tempo de tratamento de 360 minutos. Carga utilizada: 0,05 kgf. Aumento: 400X.....	77
Figura 44: Indentações de onde o perfil de microdureza foi obtido para a amostra não nitretada. Aumento de 100X.	78
Figura 45: Perfis de microdureza das camadas nitretadas nos diferentes tempos.....	79
Figura 46: Padrões de difratometria de raios X das amostras nitretadas nos cinco diferentes tempos e para a amostra não nitretada.	82
Figura 47: Volume desgastado de material, em 1 hora de ensaio, para cada tempo de nitretação.....	83
Figura 48: Coeficiente de desgaste de material para cada tempo de nitretação.....	84
Figura 49: Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio, exibindo o alcance do regime permanente de desgaste. Amostra nitretada no tempo de 180 minutos.	84
Figura 50: Aspecto típico das crateras obtidas por interferometria a laser. Superfície em 3D.	85
Figura 51: Traço do perfil da cratera no centro (diâmetro da calota).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de Aços Ferramentas (AISI/ SAE) ^(9, 10)	3
Tabela 2: Composição química dos aços-ferramenta para trabalho a quente ^(13, 14)	4
Tabela 3: Composição química dos principais aços-ferramenta resistentes ao choque ^(13, 14)	6
Tabela 4: Composição química dos principais aços-ferramenta temperáveis em água ^(11, 14)	7
Tabela 5: Composição química dos principais aços rápidos ⁽¹⁷⁾	9
Tabela 6: Composição química dos principais aços-ferramenta para trabalho a frio ⁽¹³⁾	15
Tabela 7: Composição química (% em massa) do aço AISI D2	57
Tabela 8: Valores de microdureza dos carbonetos primários e da matriz do aço AISI D2 temperado e revenido.....	70
Tabela 9: Microdureza na superfície das amostras.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe α	ferrita
α'	martensita revenida
γ	ustenita
ϵ	nitreto de ferro Fe ₂₋₃ N
γ'	nitreto de ferro Fe ₄ N
ξ	nitreto de ferro Fe ₂ N
M₇C₃	carboneto de cromo
HC	hexagonal compacto
CFC	cúbica de face centrada
CCC	cúbica de corpo centrado
At	atômico
N₂	gás nitrogênio
H₂	gás hidrogênio
t	tempo
kHz	quilohertz
kVA	quilovolts
mbar	milibar
Torr	Torricelli
Pa	Pascal
mm	milimetro
μm	micrômetro
°C	grau Celsius
gf	grama força
HK	dureza Knoop
HRC	dureza Rocwell C
HB	dureza Brinell
MEV	microscópio eletrônico de varredura
AISI	American Iron and Steel Institute
SAE	Society of Automotive Engineers
r_{esf}	rotação da esfera de ensaio
F_N	força normal

ϕ diâmetro da esfera de ensaio
Ldistância deslizada
L₁distância de deslizamento da esfera hipotética de raio R₁
L₂distância deslizada pelo eixo motor
n.....número de voltas feitas pela esfera
n₁.....número de voltas da esfera hipotética
n₂.....número de voltas realizado pelo eixo motor do equipamento
do ensaio
Rraio da esfera
R₁raio da esfera hipotética
R₂raio do eixo motor
b.....diâmetro da calota de desgaste
V.....volume removido pelo desgaste
k.....coeficiente de desgaste
vol.volume

1- INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades tribológicas das superfícies tornou-se fundamental em inúmeras aplicações industriais. Foram desenvolvidas várias técnicas de tratamento superficial visando melhorar as propriedades de superfície dos materiais, incluindo processos mecânicos, térmicos, físicos e químicos. Tratamentos de superfície permitem transformar materiais metálicos convencionais em materiais com propriedades especiais, dificilmente obtidas apenas com o metal base. Por isso a engenharia de superfícies tem se tornado tão importante ultimamente.

Para tratamentos superficiais de ligas metálicas são cada vez mais utilizadas técnicas que fazem uso de feixe de íons ou feixes de elétrons, plasma, laser e deposição química e física de vapor, em substituição às técnicas convencionais, tais como zincagem, galvanoplastia, nitretação gasosa e cementação, que utilizam substâncias nocivas ao meio ambiente. Existem dois métodos que utilizam partículas ionizadas para modificação de superfície⁽¹⁾. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com alta energia média por íons. O outro método é a deposição assistida por plasma, que consiste de um grande fluxo iônico com energia média por íon, conhecida como implantação iônica por imersão em plasma⁽²⁾.

A nitretação por plasma é um dos processos que utiliza a deposição assistida por plasma, também conhecida como nitretação iônica ou nitretação por descarga luminescente^(3, 4). A nitretação iônica teve seu desenvolvimento iniciado por volta de 1920, mas só começou a ser aplicada comercialmente a partir de 1970. É um tratamento físico-químico ativado termicamente de endurecimento superficial pela introdução de nitrogênio atômico. O processo consiste na utilização de uma mistura gasosa composta de nitrogênio e hidrogênio em quantidades variáveis, em uma câmara com pressão entre 133,3 e 1333 Pa (1 a 10 Torr), onde é aplicada uma diferença de potencial entre a peça a ser nitretada e o reator. A mistura gasosa é ionizada e íons N^+ são acelerados contra a peça⁽⁵⁾. Através de processos de adsorção e difusão de nitrogênio ocorre a distorção do reticulado através da formação de nitretos de ferro e de nitretos de elementos de liga além do nitrogênio em solução sólida. Com isso, são atingidas propriedades mecânicas e tribológicas superiores àquelas do material base⁽⁵⁾.

Este processo possui vantagens em relação a tratamentos convencionais de nitretação^(6, 7), especialmente no que diz respeito ao controle das características das camadas obtidas: profundidade de nitretação, microestrutura e espessura da camada de compostos depositada. Adicionalmente, a nitretação iônica apresenta um baixo consumo de energia e menor distorção das peças.

O objetivo do presente trabalho foi efetuar o tratamento superficial de nitretação iônica no aço ferramenta AISI D2 a baixa temperatura (400°C) e identificar as alterações ocorridas nas camadas nitretadas com variação do tempo de tratamento. Estas modificações microestruturais são responsáveis pelo endurecimento superficial tendo influência direta na resistência ao desgaste do material. O aço AISI D2 é empregado em diversas situações, entre elas matrizes para estamparia e forjamento. Aplicações onde além de boa resistência mecânica, é importante uma alta resistência ao desgaste⁽⁸⁾.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica referente aos aços ferramenta, nitretação iônica e seus mecanismos. No capítulo 3 estão descritos os procedimentos experimentais e técnicas de análise empregadas, bem como os equipamentos utilizados. Os resultados obtidos, a discussão destes e as principais conclusões estão apresentadas nos capítulos 4 e 5.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Aços Ferramenta

Os aços ferramentas compreendem um conjunto de aços utilizados na fabricação de ferramentas de uso industrial, sejam elas manuais ou mecânicas. São normalmente de alta qualidade (isto é, com baixo nível de inclusões ou segregações), produzido sob severas tolerâncias de composição química e propriedades físicas^(9, 10). Os primeiros aços ferramentas foram os aços comuns ao carbono, sem elementos de liga e classificados como os aços W sendo que, a partir de 1968, muitos aços complexos, altamente ligados, foram desenvolvidos visando atender às crescentes exigências de severidade em serviço, obter controle dimensional e isenção de trincas durante o tratamento térmico^(9, 10).

De acordo com as normas (AISI/ SAE) os aços usados para a confecção de ferramentas são classificados em famílias conforme mostra a Tabela 1^(9, 10).

Tabela 1: Tipos de Aços Ferramentas (AISI/ SAE)^(9, 10).

TIPO	DESIGNAÇÃO	APLICAÇÕES
O	Aços ferramentas para trabalho a frio-temperável em óleo (<i>Oil</i>)	Trabalho a frio
A	Aços ferramentas para trabalho a frio-temperável ao ar (<i>Air</i>)	Trabalho a frio
D	Aços ferramentas para trabalho a frio (<i>Deep</i>)	Trabalho a frio
H	Aços ferramentas para trabalho a quente (<i>Hot</i>)	Trabalho a quente
W	Temperáveis em água (<i>Water</i>)	Trabalho a frio
M	Aços rápidos ao molibdênio (<i>Molibden</i>)	Usinagem
T	Aços rápidos ao tungstênio (<i>Tungsten</i>)	Usinagem
P	Aços para moldes (<i>Plastics</i>)	Molde para injeção de plásticos
S	Resistentes ao choque (Shock)	Trabalho a frio ou a quente

2.1.1- Aços para trabalhos a quente

Indicado para utilização em operações de corte e forjamento de metais em temperaturas elevadas. São identificados como aço H, no sistema de classificação⁽¹¹⁾.

São destinados ao trabalho a temperaturas superiores a 200°C, caracterizando-se por apresentar, nas condições de operação, elevada dureza, elevada resistência mecânica e

ao desgaste, bem como alta temperabilidade, tenacidade, condutividade, resistência à fadiga e à formação de trincas térmicas⁽¹²⁾. São divididos em três subgrupos (Ver Tabela 2): ao cromo (entre H10 e H19), ao tungstênio (de H21 a H26) e ao molibdênio (de H42 e H43). Os aços ao cromo são utilizados em aplicações de transformações mecânicas a temperaturas elevadas (Ver Figura 1). Os aços ao tungstênio são empregados como mandris ou matrizes de extrusão para aplicações de alta temperatura, como na extrusão de ligas de cobre e aço⁽¹³⁾.

Tabela 2: Composição química dos aços-ferramenta para trabalho a quente ^(13, 14).

Designação AISI	Composição química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
H10	0,35- 0,45	0,25- 0,70	0,80- 1,20	3,0- 3,75	0,30- máx	2,00- 3,00	-	0,25- 0,75	-
H11	0,33- 0,43	0,20- 0,50	0,80- 1,20	4,75- 5,50	0,30- máx	1,10- 1,60	-	0,30- 0,60	-
H12	0,30- 0,40	0,20- 0,50	0,80- 1,20	4,75- 5,50	0,30- máx	1,25- 1,75	1,00- 1,70	0,50- máx	-
H13	0,32- 0,45	0,20- 0,50	0,80- 1,20	4,75- 5,50	0,30- máx	1,10- 1,75	-	0,80- 1,20	-
H14	0,35- 0,45	0,20- 0,50	0,80- 1,20	4,75- 5,50	0,30- máx	-	4,00- 5,25	-	-
H19	0,35- 0,45	0,20- 0,50	0,20- 0,50	4,00- 4,75	0,30- máx	0,30- 0,75	3,75- 4,50	1,75- 2,20	4,00- 4,50
H21	0,20- 0,36	0,15- 0,40	0,15- 0,50	3,00- 3,75	0,30- máx	-	8,50- 10,00	0,30- 0,60	-
H22	0,30- 0,40	0,15- 0,40	0,15- 0,40	1,75- 3,75	0,30- máx	-	10,00- 11,75	0,25- 0,50	-
H23	0,25- 0,35	0,15- 0,40	0,15- 0,60	11,00- 12,75	0,30- máx	-	11,00- 12,75	0,75- 1,25	-
H24	0,42- 0,53	0,15- 0,40	0,15- 0,40	2,50- 3,50	0,30- máx	-	14,00- 16,00	0,40- 0,60	-
H25	0,22- 0,32	0,15- 0,40	0,15- 0,40	3,75- 4,50	0,30- máx	-	14,00- 16,00	0,40- 0,60	-
H26	0,45- 0,55	0,15- 0,40	0,15- 0,40	3,75- 4,50	0,30- máx	-	17,25- 19,00	0,75- 1,25	-
H42	0,55- 0,70	0,15- 0,40	-	3,75- 4,50	0,30- máx	4,50- 5,50	5,50- 6,75	1,75- 2,20	-

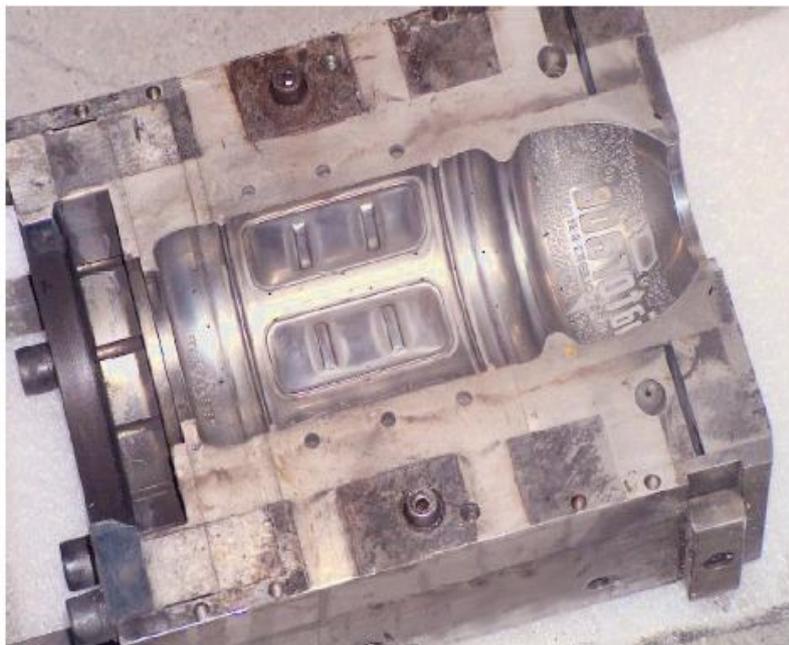


Figura 1: Molde de aço AISI H13 para injeção de alumínio⁽¹⁵⁾

2.1.2- Aços resistentes ao choque

Seus principais elementos de liga são manganês, silício, cromo, tungstênio e molibdênio. Quase todos os aços deste tipo (conhecidos como Grupo S) possuem conteúdo de carbono de aproximadamente 0,5%. Por conta disso, apresentam uma combinação de elevada resistência e tenacidade e baixa ou média resistência ao desgaste por abrasão^(11, 13).

Para o tipo de trabalho a que são destinados, combinam alta resistência mecânica e alta tenacidade. A resistência ao desgaste por abrasão fica entre média e baixa. A temperabilidade é variável em função dos elementos de liga, mas melhor do que a dos aços da classe W. Podem ser temperados em água (S2), em óleo (S1) e ao ar (S7)^(11, 13).

A composição química dos principais aços resistentes ao choque está representado na Tabela 3^(13, 14).

Tabela 3: Composição química dos principais aços-ferramenta resistentes ao choque ^(13, 14).

Designação AISI	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V
S1	0,40- 0,55	0,10- 0,40	0,15- 1,20	1,0- 1,80	0,30- máx	0,5- máx	1,50- 3,00	0,15- 0,30
S2	0,40- 0,55	0,30- 0,50	0,90- 1,20	-	0,30- máx	0,30- 0,60	-	0,50- máx
S5	0,50- 0,65	0,60- 1,00	1,75- 2,25	0,5- máx	-	0,20- 1,35	-	0,35- máx
S6	0,40- 0,50	1,20- 1,50	2,00- 2,50	1,20- 1,50	-	1,20- 1,50	-	0,30- 0,40
S7	0,45- 0,55	0,20- 0,90	0,20- 1,00	3,00- 3,50	-	1,30- 1,80	-	0,20- 0,30

2.1.3- Aços temperáveis em água

Nestes aços o carbono é o principal elemento de liga. São adicionadas, também, pequenas quantidades de cromo para aumentar a temperabilidade e a resistência à abrasão, e de vanádio, para manter uma granulação fina, e conseqüentemente, maior tenacidade. São utilizados em ferramentas para forjamento a frio, cunhagem de moedas, gravação em relevo, trabalho em madeira, corte de metais duros (machos e alargadores), cutelaria e outras que requeiram resistência ao desgaste por abrasão ^(11, 13, 14).

São fornecidos no estado recozido com matriz perlítica e cementita ou no estado coalescido possuindo matriz ferrítica com carbonetos esferoidizados. Nestas condições a dureza é baixa (no máximo 210 HB) visando facilitar a usinagem. Na condição de trabalho para peças finas (espessuras menores que 8 mm) a estrutura é martensita revenida com carbonetos de ferro não dissolvidos na têmpera. No caso de peças mais espessas apresentam superfície de martensita revenida com carbonetos não dissolvidos e núcleo de perlita com carbonetos não dissolvidos ⁽¹⁶⁾.

A Tabela 4 mostra a composição química dos principais aços temperáveis em água (11, 14).

Tabela 4: Composição química dos principais aços-ferramenta temperáveis em água (11, 14).

Designação AISI	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V
W1	0,70-	0,10-	0,10-	0,15-	0,20-	0,10-	0,15-	0,10-
	1,50	0,40	0,40	máx	máx	máx	máx	máx
W2	0,85-	0,10-	0,10-	0,15-	0,20-	0,10-	0,15-	0,15-
	1,50	0,40	0,40	máx	máx	máx	máx	0,35
W5	1,05-	0,10-	0,10-	0,40-	0,20-	0,10-	0,15-	0,10-
	1,15	0,40	0,40	0,60	máx	máx	máx	máx

2.1.4- Aços rápidos

São denominados aços rápidos devido a capacidade que possuem de resistir a temperaturas elevadas de trabalho permitindo o emprego de altas velocidades em operações de usinagem. São muito utilizados em ferramentas de corte devido à elevada dureza no estado temperado/ revenido e, principalmente, pela capacidade de operar em temperaturas elevadas⁽¹⁷⁾. A eficiência de uma ferramenta de aço rápido não se altera mesmo quando a temperatura da aresta de corte, por efeito do atrito provocado pelo trabalho, atinge 550 °C⁽¹⁷⁾.

Existem duas classes de aços rápidos. Aços rápidos ao molibdênio, ou grupo M, e ao tungstênio ou grupo T.

Os grupos supracitados são equivalentes no desempenho incluindo a capacidade de endurecimento. Entretanto os do grupo M produzem menor custo inicial⁽¹⁸⁾. O alto conteúdo de carbono e elementos de liga produzem carbonetos de alta dureza especialmente nas classes contendo mais de 1,5% de V e mais de 1% de carbono⁽¹⁷⁾. Aplicações típicas para ambas as categorias incluem ferramentas de corte tais como brocas, alargadores, fresas, perfuratrizes, alargadores de furos, machos para abertura de roscas e fresas helicoidais.

A designação “aço rápido” se deve ao fato de na época do seu desenvolvimento, ter proporcionado um aumento significativo nos valores de velocidade de corte utilizados até então em relação a outros materiais de ferramentas existentes⁽¹⁹⁾, assim como, pela característica de manter elevadas durezas quando utilizado no corte rápido de metais⁽¹⁹⁾.

A microestrutura destes materiais é composta basicamente por carbonetos de grandes dimensões, cuja principal função é fornecer proteção contra o desgaste abrasivo, e uma matriz de martensita revenida reforçada por carbonetos finamente dispersos precipitados durante o revenido, num processo onde ocorre revenimento secundário, e cuja função é reter os carbonetos primários, mesmo sob altas temperaturas e tensões cisalhantes criadas na interface entre a aresta de corte das ferramentas e o material que está sendo trabalhado na usinagem (Ver Figura 2). No início de 1990, a estimativa era de que o aço rápido participava com cerca de 46% do total, dentre os materiais de ferramenta utilizados em processos de corte⁽¹⁹⁾.

A complexidade, custo de fabricação e de matéria-prima, inviabiliza a fabricação em larga escala de ferramentas multicortantes a partir de outros materiais. Ainda, principalmente pela tenacidade superior apresentada pelas ferramentas de aço rápido, dificilmente este material perderá o seu lugar no mercado de ferramentas de corte para aplicações no setor de usinagem⁽¹⁹⁾.

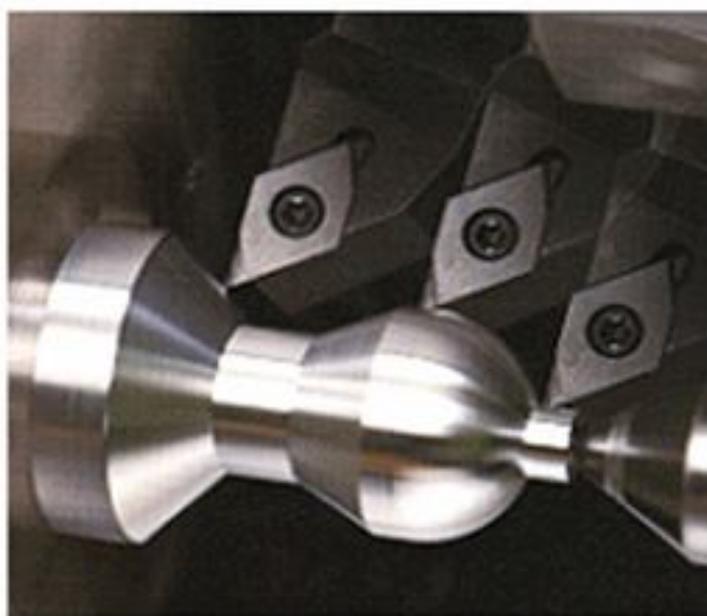


Figura 2: Aplicação do aço rápido na usinagem⁽²¹⁾

O sistema AISI/ SAE de classificação subdivide os diversos tipos de aços ferramenta e os agrupa por similaridade de composição, identificando os grupos com letras maiúsculas, e atribuindo a cada variação de material dentro de um mesmo grupo um número seqüencial, caracterizando então um sistema de codificação alfa numérico.

Na Tabela 5 é apresentada a composição química nominal para os principais tipos de aços rápidos⁽¹⁷⁾.

Tabela 5: Composição química dos principais aços rápidos⁽¹⁷⁾.

Designação		Composição, %								
AISI	UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços Rápidos ao Molibdênio										
M1	T11301	0.78-0.88	0.15-0.40	0.20-0.50	3.50-4.00	0.30MAX	8.20-9.20	1.40-2.10	1.00-1.35
M2	T11302	0.78-0.88;0.95-1.05	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30MAX	4.50-5.50	5.50-6.75	1.75-2.20
M3.class1	T11313	1.00-1.10	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30MAX	4.75-6.50	5.00-6.75	2.25-2.75
M3.class2	T11323	1.15-1.25	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30MAX	4.75-6.50	5.00-6.75	2.75-3.75
M4	T11304	1.25-1.40	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.75	0.30MAX	4.25-5.50	5.25-6.50	3.75-4.50
M7	T11307	0.97-1.05	0.15-0.40	0.20-0.55	3.50-4.00	0.30MAX	8.20-9.20	1.40-2.10	1.75-2.25
M10	T11310	0.84-0.94;0.95-1.05	0.10-0.40	0.20-0.45	3.50-4.50	0.30MAX	7.75-8.50	1.80-2.20
M30	T11330	0.75-0.85	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.25	0.30MAX	7.75-9.00	1.30-2.30	1.00-1.40	4.50-5.50
M33	T11333	0.85-0.92	0.15-0.40	0.15-0.50	3.50-4.00	0.30MAX	9.00-10.00	1.30-2.10	1.00-1.35	7.75-8.75
M34	T11334	0.85-0.92	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.00	0.30MAX	7.75-9.20	1.40-2.10	1.90-2.30	7.75-8.75
M35	T11335	0.82-0.88	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30MAX	4.50-5.50	5.50-6.75	1.75-2.20	4.50-5.50
M36	T11336	0.80-0.90	0.15-0.40	0.20-0.45	3.75-4.50	0.30MAX	4.50-5.50	5.50-6.50	1.75-2.25	7.75-8.75
M41	T11341	1.05-1.15	0.20-0.60	0.15-0.50	3.75-4.50	0.30MAX	3.25-4.25	6.25-7.00	1.75-2.25	4.75-5.75
M42	T11342	1.05-1.15	0.15-0.40	0.15-0.65	3.50-4.25	0.30MAX	9.00-10.00	1.15-1.85	0.95-1.35	7.75-8.75
M43	T11343	1.15-1.25	0.20-0.40	0.15-0.65	3.50-4.25	0.30MAX	7.50-8.50	2.25-3.00	1.50-1.75	7.75-8.75
M44	T11344	1.10-1.20	0.20-0.40	0.30-0.55	4.00-4.75	0.30MAX	6.00-7.00	5.00-5.75	1.85-2.20	11.00-12.25
M46	T11346	1.22-1.30	0.20-0.40	0.40-0.65	3.70-4.20	0.30MAX	8.00-8.50	1.90-2.20	3.00-3.30	7.80-8.80
M47	T11347	1.05-1.15	0.15-0.40	0.20-0.45	3.50-4.00	0.30MAX	9.25-10.00	1.30-1.80	1.15-1.35	4.75-5.25
M48	T11348	1.42-1.52	0.15-0.40	0.15-0.40	3.50-4.00	0.30MAX	4.75-5.50	9.50-5.50	2.75-3.25	8.00-10.00
M62	T11362	1.25-1.35	0.15-0.40	0.15-0.40	3.50-4.00	0.30MAX	10.00-11.00	5.75-6.50	1.80-2.10
Aços Rápidos ao Tungstênio										
T1	T12001	0.65-0.80	0.10-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30MAX	17.25-18.75	0.90-1.30
T2	T12002	0.80-0.90	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30MAX	1.00MAX	17.50-19.00	1.80-2.40
T4	T12004	0.70-0.80	0.10-0.40	0.20-0.40	3.70-4.50	0.30MAX	0.40-1.00	17.50-19.00	0.80-2.20	4.25-5.75
T5	T12005	0.75-0.85	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-5.00	0.30MAX	0.50-1.25	17.50-19.00	1.80-2.40	7.00-9.50
T6	T12006	0.75-0.85	0.20-0.40	0.20-0.40	4.00-4.75	0.30MAX	0.40-1.00	18.50-21.00	1.50-2.10	11.00-13.00
T8	T12008	0.75-0.85	0.20-0.40	0.20-0.40	3.75-4.50	0.30MAX	0.40-1.00	13.25-14.75	1.80-2.40	4.25-5.75
T15	T12015	1.50-1.60	0.15-0.40	0.15-0.40	3.75-5.00	0.30MAX	1.00MAX	11.75-13.00	4.50-5.25	4.75-5.25

Como observado na Tabela 5, a categoria dos aços rápidos é tradicionalmente dividida em três grupos principais: grupo T em que o tungstênio é o elemento de liga majoritário, grupo M que indica o molibdênio como elemento principal; e um grupo de aços com maior quantidade de elementos de liga que são capazes de atingir altos valores de dureza, sendo definidos como aços rápidos ultra-duros.

Na comparação entre os aços rápidos da série M e T deve ser lembrado que o molibdênio, tendo aproximadamente metade do peso atômico do tungstênio, fornece relativamente o dobro de átomos. Como o molibdênio e o tungstênio são elementos quimicamente similares, estes formam carbonetos de estrutura e estequiometria semelhantes em aços rápidos, sendo 1,0% de molibdênio suficiente para substituir entre 1,6 a 2% de tungstênio (em peso), resultando em uma estrutura de propriedades semelhantes para os aços⁽²⁰⁾.

2.1.5 Influência dos Elementos de Liga nos Aços Ferramenta^(9, 10).

A adição de elementos de liga tem o objetivo de promover mudanças na microestrutura do material, o que se reflete nas suas propriedades macroscópicas físicas e mecânicas, permitindo ao material desempenhar funções específicas. A influência de alguns elementos é descrita como segue:

Manganês: atua também como desoxidante e dessulfurante. É empregado em teores inferiores a 0,5%. O manganês tem forte efeito na temperabilidade, porém a partir de teores mais elevados (1,5%), forma carbonetos menos estáveis que o ferro, não contribuindo para a resistência ao revenido. Em grandes quantidades e em presença de carbono, aumenta de forma considerável a resistência à abrasão.

Tungstênio: também atua como formador de carbonetos, favorecendo a obtenção do limite superior de dureza secundária no tratamento de revenimento. Em teores inferiores a 1,5% (mesmo com alto carbono) o tungstênio tem pequeno efeito no aumento de dureza. Em teores próximos a 4% há aumento significativo da resistência ao desgaste, a ponto de dificultar operações de retifica após a têmpera. Em teores de 12% a 20%, o tungstênio eleva significativamente a dureza a quente (até 600°C) sendo, por isso, empregado frequentemente em aços rápidos (grupo W e/ ou grupo T).

Molibdênio: tem efeito similar ao tungstênio, tendo sido usado para substituí-lo. O custo do molibdênio é maior, porém a quantidade empregada é menor (normalmente o teor de molibdênio substitui duas vezes a quantidade de tungstênio). A maioria dos aços rápidos emprega Molibdênio e Tungstênio. O Molibdênio aumenta a resistência à quente e quando

em presença de Níquel e de Cromo, aumenta o limite de resistência à tração e o limite de escoamento. É elemento formador de carbonetos.

Alumínio: Normalmente adicionado em pequenas quantidades tem a função de um desoxidante eficiente do aço, além de refinar o grão. Como elemento de liga em aços para nitretação sua função é formar com o Nitrogênio o nitreto de alumínio, que confere ao aço elevada dureza e resistência a abrasão.

Cromo: é o elemento adicionado com função principal de elevar a temperabilidade, pois é o que apresenta melhor relação custo/benefício. Além disso, o cromo forma carbonetos endurecedores que são facilmente solúveis no tratamento de austenitização que precede a têmpera. O efeito de aumento de temperabilidade pelo cromo geralmente é máximo para teores de 4%Cr, sendo este o valor tipicamente empregado em aços ferramentas para trabalho a quente e em aços rápidos. No caso de aços para trabalho a frio, o teor de cromo pode atingir 12% quando se deseja alta temperabilidade. Neste caso o teor de cromo é mais elevado, a fim de gerar maior quantidade de carbonetos de cromo na matriz. O cromo tem ainda o efeito (em teores acima de 4%) de elevar a resistência a quente por aumentar a resistência à oxidação e por contribuir para a formação do limite superficial de dureza secundária.

Enxofre: Encontrado em quase todos os aços como impureza (0,05% max), quando o enxofre é adicionado em teores mais elevados, forma-se o Sulfeto de Manganês, um composto plástico que proporciona melhor usinabilidade.

Carbono: é o mais importante considerando à necessidade da formação de carbonetos nesta classe de materiais. Geralmente o teor de carbono nos aços ferramenta é elevado, situando-se entre 0,8 e 2%. Quando a tenacidade é um fator importante para aplicação (tais como martelos e talhadeiras devido aos esforços de impacto), emprega-se teores de carbono mais baixos (entre 0,5 e 0,7%C), tal como nos aços resistentes ao choque (tipo S).

Cobalto: tem a função principal de aumentar a dureza a quente dos aços rápidos, apesar de não ser formador de carbonetos. O cobalto aumenta a temperatura *solidus*, permitindo que se empreguem temperaturas mais elevadas de austenitização na têmpera. Isto possibilita maior dissolução de carbonetos dos outros elementos de liga, tais como vanádio,

molibdênio e tungstênio. O efeito final do cobalto é o de aumentar a dureza no estado temperado (por elevar a dissolução de outros elementos). Aços rápidos com 5 ou 10% em peso de cobalto são usados para obter maior velocidade em corte contínuo.

Vanádio: atua como desoxidante. O vanádio tem efeito sobre a temperabilidade quando dissolvido na austenita. Entretanto a sua função principal é de atuar como refinador de grão, pois o seu respectivo carboneto é de difícil solubilização na austenita no tratamento de têmpera, evitando que haja o crescimento de grão por ocasião da austenitização. Em aços rápidos, para refino de grãos, o teor de vanádio situa-se entre 1 e 2%.

Silício: Também é utilizado na fabricação do aço como desoxidante. Normalmente situa-se entre 0,10 e 0,30%, pois teores mais elevados tendem a favorecer a grafitação. Em aços resistentes ao choque emprega-se silício elevado (1% ou 2%) para se ter aumento de temperabilidade e da resistência ao revenido sem que haja redução da temperatura das linhas de início e final de transformação martensítica (favoreceria austenita retida). Para combinações de médio carbono (0,5 a 0,7%) e alto silício (1 a 2%), a tendência à grafitação é reduzida devido a presença de elementos formadores de carbonetos (Mo, Cr, V).

Titânio: O Titânio, adicionado em pequenas quantidades tem a função de refinar o grão. Em certos aços inoxidáveis austeníticos, o Titânio é adicionado em relação bem definida com o Carbono para estabilizar o aço contra a formação de carbonetos de cromo no contorno de grão.

Decrescem: Resistência ao choque e usinabilidade.

Crescem: Profundidade de têmpera, custo, indeformabilidade na têmpera, resistência ao amolecimento pelo calor.

 RESISTÊNCIA À ABRASÃO CRESCE RESISTÊNCIA AO IMPACTO DECRESCER		<u>TRABALHO A FRIO</u> DEFORMAÇÃO NORMAL DE TÊMPERA	<u>TRABALHO A FRIO</u> BAIXA DEFORMAÇÃO DE TÊMPERA	<u>TRABALHO A QUENTE</u> BAIXA DEFORMAÇÃO DE TÊMPERA
	ALTA RESISTÊNCIA À ABRASÃO	W1, W21 (1,1 a 1,3%C)	D2 D3 D6	M3 T5 T8
	MÉDIA RESISTÊNCIA À ABRASÃO	W1, W2 (1,0 a 1,1%C)	A2, O7	M1 M2 T1
	BAIXA RESISTÊNCIA À ABRASÃO	W1, W2 (0,8 a 1,0%C)	O1, O2, L6	H21
	RESISTÊNCIA AO IMPACTO	S1	S5	H11 H12, H13

Figura 3: Classificação dos aços ferramentas e suas propriedades^(9,10)

2.1.6 Aços Ferramenta para Trabalho a Frio

Os aços ferramenta para trabalho a frio se subdividem em três classes distintas denominadas A, D e O. Todas as classes têm em comum altos teores de carbono, que aumentam os valores de dureza, aumentando a resistência ao desgaste. O que as difere são os elementos de liga, que afetam a quantidade e a distribuição dos carbonetos na matriz^(22, 23).

São aplicados na conformação a frio de peças e componentes de aços, ferros fundidos e materiais não-ferrosos. Destacam-se na fabricação de ferramentas para dobramento, conformação, estampagens, extrusão, além de punções, matrizes de perfis, laminadores de rosca e ferramentas para calibração^(14, 22, 23). Os do grupo A são aplicados na produção de facas de cisalhamento, punções e corte de chapas para estampagem. O AISI A7 tem aplicação específica na extrusão de materiais de elevada dureza tais como materiais cerâmicos⁽²²⁾. Os do grupo D (Ver Figura 4 e 5) são aplicados em ferramentas de forjamento, rolos de laminação de rosca e estampagem profunda. Os do grupo O são utilizados em matrizes e punções para corte de chapas para estampagem, rebarbação, trefilação e forjamento.

A estrutura dos aços ferramenta para trabalho a frio consiste em uma matriz de martensita revenida contendo dispersão de carbonetos complexos. Apresentam alta resistência ao desgaste, alta dureza e estabilidade dimensional. Embora as propriedades mecânicas se apresentem como fator relevante, as propriedades tribológicas são as mais avaliadas nos estudos dos aços ferramenta para trabalho a frio, pois estes sempre sofrem solicitações de desgaste em suas aplicações ⁽²³⁾.



Figura 4: Matriz de aço ferramenta D2⁽²⁴⁾



Figura 5: Ferramental de aço-ferramenta de calibração e acabamento de vergalhões⁽²²⁾

Tabela 6: Composição química dos principais aços-ferramenta para trabalho a frio ⁽¹³⁾.

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços-ferramenta para trabalho a frio temperáveis ao ar									
A2	0,95- 1,05	1,00 máx	0,50 máx	4,75-5,50	0,30 máx	0,90- 1,40	-	0,15- 0,50	-
A3	1,20- 1,30	0,40- 0,60	0,50 máx	4,75-5,50	0,30 máx	0,90- 1,40	-	0,80- 1,40	-
A4	0,95- 1,05	1,80- 2,20	0,50 máx	0,90-2,20	0,30 máx	0,90- 1,40	-	-	-
A6	0,65- 0,75	1,80- 2,50	0,50 máx	0,90-1,20	0,30 máx	0,90- 1,40	-	-	-
A7	2,00- 2,85	0,80 máx	0,50 máx	5,00-5,75	0,30 máx	0,90- 1,40	0,50- 1,50	3,90- 5,15	-
A8	0,50- 0,60	0,50 máx	0,75- 1,10	4,75-5,50	0,30 máx	1,15- 1,65	1,00- 1,50	-	-
A9	0,45- 0,55	0,50 máx	0,95- 1,15	4,75-5,50	1,25- 1,75	1,30- 1,80	-	0,80- 1,40	-
A10	1,25- 1,50 ^(c)	1,60- 2,10	1,00- 1,50	-	1,55- 2,05	1,25- 1,75	-	-	-
Aços-ferramenta para trabalho a frio alto carbono e alto cromo									
D2	1,40- 1,60	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	-
D4	2,05- 2,40	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	-
D5	1,40- 1,60	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	2,50- 3,50
D6	2,00- 2,35	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,50	0,30 máx	-	1,0 máx	1,00 máx	-
D7	2,15- 2,50	0,60 máx	0,60 máx	11,50- 13,50	0,30 máx	0,70- 1,20	-	3,80- 4,40	-
Aços-ferramenta para trabalho a frio temperáveis em óleo									
O1	0,85- 1,00	1,00- 1,40	0,50 máx	0,40-0,60	0,30 máx	-	0,40- 0,60	0,30 máx	-
O2	0,85- 0,95	1,40- 1,80	0,50 máx	0,50 máx	0,30 máx	0,30 máx	-	0,30 máx	-
O6	1,25- 1,55	0,30- 1,10	0,55- 1,50	0,30 máx	0,30 máx	0,30 máx	-	-	-
O7	1,10- 1,30	1,00 máx	1,00 máx	0,35-0,85	0,30 máx	0,30 máx	1,00- 2,00	0,40 máx	-

Os aços ferramenta da classe A, também denominados “temperáveis ao ar”, são caracterizados pelos altos teores de C, Mn, médios teores de Cr e moderados teores de outros elementos de liga, com exceção do AISI A7. O resultado após tratamento térmico de têmpera e revenido é uma estrutura martensítica com fina dispersão de carbonetos. Pelo fato de serem temperáveis ao ar, possuem a vantagem de minimizar os riscos ou tendência a trincas, além de apresentar baixos valores de distorção durante o endurecimento, garantindo estabilidade dimensional.

Os aços ferramentas da classe O, também conhecidos como “temperáveis em óleo”, possuem altos teores de C e moderados teores de elementos de liga, suficientes para promover boa profundidade de endurecimento pela têmpera em óleo. As aplicações dos aços do grupo O incluem matrizes e punções para corte, conformação e calibradores para metais não-ferrosos^(14, 22).

2.1.7 Aço Ferramenta AISI D2

O aço AISI D2 é um dos mais utilizados para a fabricação de ferramentas de conformação e corte a frio por combinar propriedades mecânicas e resistência ao desgaste. A propriedade de resistência mecânica deste aço, traduzida por sua dureza após tratamento térmico, é atingida de forma simples na maioria dos casos. Entretanto, o controle da resistência ao desgaste, bem como de resistência mecânica, depende de fatores particulares do aço relacionados com: (i) sua microestrutura de partida, tamanho, forma e distribuição de carbonetos e (ii) ciclos diferenciados de tratamento térmico⁽²⁵⁾.

O aço AISI D2 é amplamente utilizado em ferramentais para corte e conformação de metais por possuir uma excelente combinação entre resistência mecânica e resistência ao desgaste, como matrizes para estampagem, rolos laminadores de roscas, centros para tornos e punções. Contudo, mesmo em aços ferramenta para trabalho a frio também se procura aliar propriedades como dureza, desgaste e resistência à fratura. Entretanto, a tenacidade deste aço é fortemente dependente da distribuição dos carbonetos tipo M_7C_3 ^(14, 26, 27, 28).

O carboneto M_7C_3 de composição $(Cr, Fe)_7C_3$ apresenta reticulado hexagonal simples, dureza de 1600HV e resistência à dissolução em altas temperaturas^(20, 22, 28, 29, 30).

Fornecido no estado recozido, com dureza máxima de 255 HB o aço AISI D2 tem composição química básica: Fe-1,55%C-12,0%Cr, com adições dos elementos de liga Mo e V da ordem de 1,0% em peso visando melhorar a resposta ao revenimento. Sua seqüência de solidificação se inicia pela formação da austenita (γ), com o líquido sofrendo uma reação eutética para: $\gamma + M_7C_3$ ^(26, 27, 14, 29). Os carbonetos eutéticos são muito importantes na resistência ao desgaste deste aço ^(26, 27, 14, 30). Com o trabalho mecânico a quente dos lingotes, a estrutura de carbonetos eutéticos sofre ruptura com intensidade proporcional ao grau de deformação.

As ferramentas confeccionadas de aço AISI D2 devem ser revenidas imediatamente após a têmpera, tão logo atinjam 60 °C. Faz-se, no mínimo, dois revenimentos e entre cada revenimento as peças devem resfriar lentamente até a temperatura ambiente. Temperaturas de revenimento devem ser escolhida, conforme a dureza desejada (Figura 6) ou tratamento subsequente. O tempo de cada revenimento deve ser, de no mínimo, 2 horas. Para peças maiores que 70 mm, deve-se calcular o tempo em função de sua dimensão. Em geral considera-se 1 hora para cada polegada de espessura.

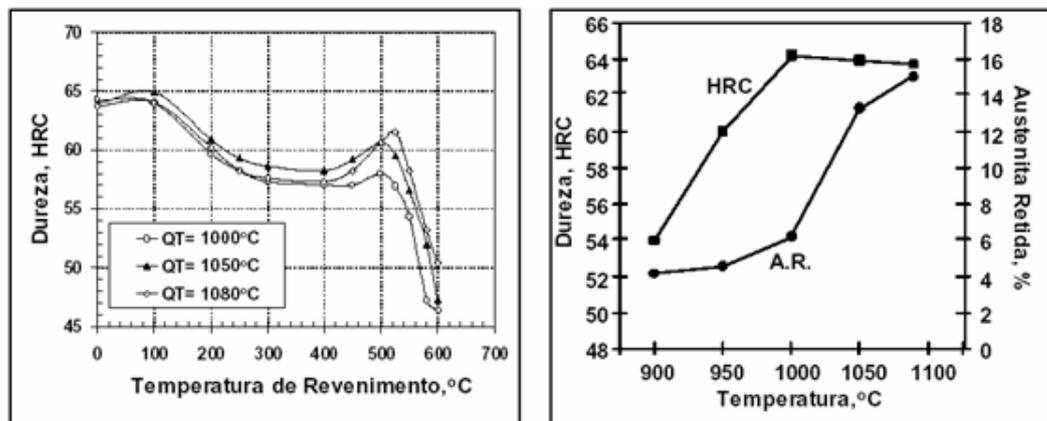


Figura 6: Curvas de têmpera e revenimento para um aço AISI D2^(26, 27).

2.2- Mecanismos de Desgaste

Desgaste é o dano produzido em uma superfície, causado pela interação com outra superfície. Envolve a perda progressiva de material devido a carga e deslocamento entre as mesmas. O comportamento do material em situações de desgaste depende do tipo de contato, do nível de tensão, da temperatura resultante e da natureza do ambiente. Para

mantê-lo dentro de limites aceitáveis faz-se geralmente uso de materiais mais resistentes e tratamentos de superfície. São identificados quatro tipos de desgaste⁽¹⁷⁾: abrasivo, adesivo, corrosivo e desgaste por fadiga de contato.

2.2.1 Desgaste Abrasivo

Forma de contato que ocorre quando uma superfície com alta dureza e rugosidade ou uma superfície contendo partículas duras desliza sobre outra superfície mais macia, causando sobre esta uma série de sulcos. É resultante da penetração e formação de ranhuras com a retirada de material de uma superfície por outro corpo. Pode ocorrer com ou sem a presença de lubrificante. Um caso típico de desgaste abrasivo envolve uma superfície em contato com partículas sólidas com formas e propriedades mecânicas diversas. O que ocorre quando duas asperezas atuam é que em vez de deformar-se ou aderir, a mais dura corta ou risca a mais macia. Isso produz uma perda significativa de material na superfície mais macia.

2.2.1.1 Influência de Fatores Metalúrgicos no Desgaste Abrasivo

A resistência ao desgaste abrasivo de aços carbono e aços baixa liga melhora com o aumento do conteúdo de carbono, independentemente da presença de outros elementos de liga. A microestrutura também é um fator importante. Uma estrutura perlítica apresenta melhor resistência do que uma estrutura esferoidizada. Em aços hipoeutetóides a resistência ao desgaste não só aumenta com um maior volume de perlita na estrutura mas também melhora com a diminuição do espaçamento lamelar. Em aços hipereutetóides a resistência ao desgaste continua a aumentar até que ocorra a formação de um filme contínuo de cementita em contornos de grão, que resulta em fragilização e arrancamento de material (fragilização intergranular).

Com aços ligados, os métodos de tratamento térmicos que alteram a matriz e a dispersão de carbonetos, tem uma influência fundamental na capacidade de resistir ao desgaste abrasivo. Segundo Hurric⁽³¹⁾, a remoção de carbonetos primários e a precipitação de carbonetos secundários uniformemente distribuídos na matriz, proporciona uma melhora significativa na resistência ao desgaste. Assim, é indesejável uma distribuição que

deixa grandes áreas na matriz livres de carbonetos, como a que ocorre com a precipitação em contornos de grãos.

A presença de austenita retida na estrutura martensita-carbonetos parece ser benéfica e aumenta a resistência ao desgaste⁽³¹⁾. Isto se deve ao fato da coesão carboneto-austenita ser melhor do que a adesão carboneto-martensita obtendo-se boa resistência a deformação plástica. Contudo, para um efeito positivo a quantidade de austenita deve ser pequena, pois esta fase possui baixa resistência ao desgaste. Portanto, a melhor resistência ao desgaste abrasivo em aços liga é obtida com uma estrutura martensítica com carbonetos finamente distribuídos e uma pequena quantidade de austenita residual⁽³¹⁾.

2.2.2 Desgaste Adesivo

Processo de desgaste que ocorre quando um corpo desliza sobre o outro retirando fragmentos de uma das superfícies e aderindo a outra. É identificado por produzir cavaco descontínuo. Ocorre principalmente em situações onde a lubrificação é insuficiente e inadequada e quando os materiais em contato são compatíveis.

Quando dois corpos são colocados em contato com carregamento, a pressão de contato entre as asperezas é elevada, causando adesão entre elas. Existem grandes forças interatômicas de curto alcance que atuam nas superfícies em contato. Se uma das superfícies é movida em relação a outra a adesão existente sofrerá ruptura, gerando partículas de desgaste.

Em uma grande parte de contatos deslizantes, como mancais, engrenagens, correntes, a causa de falhas rápidas, algumas vezes catastróficas, é o desgaste adesivo. Quando duas superfícies de contato não são devidamente separadas, como por exemplo, por um lubrificante, este modo de desgaste é quase inevitável⁽³⁰⁾.

A formação de filmes na superfície de desgaste é uma característica do desgaste adesivo, onde material é transferido de uma superfície para outra podendo ser subsequentemente liberado como partícula de desgaste. Isto distingue o desgaste adesivo da maioria dos outros mecanismos de desgaste⁽³²⁾.

Na adesão nem sempre encontramos exclusivamente partículas do material mais macio. Em geral, fragmentos do material mais duro aparecem em menor quantidade. Isto indica que neste último existem zonas de baixa resistência. Se a união coincidir com uma área de alta resistência do material mais macio, serão formadas partículas provenientes do corpo duro.

2.2.2.1 Influência de Fatores Metalúrgicos no Desgaste Adesivo

É desejável trabalhar no regime de desgaste suave. Para isso, recomenda-se usar materiais com baixa interação, recobrimentos de superfícies reagentes e materiais facilmente oxidáveis. Um adequado filme superficial poderá inibir o desgaste severo desde que a dureza do substrato seja suficientemente alta para evitar a ruptura do filme sob carga.

A estrutura cristalina dos metais que sofrem deslizamento exerce grande influência na fricção e no desgaste. A força requerida para cisalhar os pontos de adesão depende do plano no qual o cisalhamento ocorre. As forças cisalhantes, em geral, são maiores em cristais cúbicos que em cristais hexagonais⁽³²⁾. Primeiro porque cristais cúbicos apresentam uma maior taxa de endurecimento por deformação e, segundo porque existem planos de deslizamento fácil nos cristais hexagonais. Assim, metais que permanecem com estrutura hexagonal em toda temperatura de operação sofrem menores níveis de adesão superficial.

A habilidade do par metálico em produzir pontos de adesão é importante. Quanto menor o número de adesões e quanto mais fracas elas forem, menor a tendência de transferência de metal e endurecimento por deformação de asperezas.

Os grãos de materiais policristalinos são influenciados por seus vizinhos durante deformação. Desta forma o contato em um grande número de grãos irá reduzir a taxa de desgaste devido ao maior ancoramento e, desta forma, grãos menores são desejáveis.

Em aços baixa liga, o efeito dos elementos de liga depende da tendência dos mesmos de formar carbonetos e sua solubilidade na ferrita. Elementos que produzem endurecimento por solução sólida tem pequena influência na resistência ao desgaste. O maior aumento é obtido através da introdução de carbonetos dispersos na estrutura com tamanho, tipo e formato adequados. Desta forma elementos como carbono, vanádio,

nióbio, tungstênio e molibdênio contribuem para a resistência ao desgaste devido a formação de carbonetos⁽¹⁷⁾.

2.2.3- Ensaio de desgaste por micro-abrasão

O desgaste abrasivo vem sendo estudado por uma nova configuração de equipamento, denominada de máquina de desgaste micro-abrasivo. Através do contato entre uma esfera que se move em rotação e um corpo de prova, são geradas calotas esféricas (crateras de desgaste) como mostra a Figura 7. Através da análise destas crateras é possível estimar o comportamento ao desgaste abrasivo de um material em condições reais de trabalho.

O ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa (“ball-cratering abrasion test” ou “micro-scale abrasive wear test”) é um teste bastante difundido no meio acadêmico, embora tenha surgido no setor produtivo. O mesmo consiste no desgaste gerado em um corpo-de-prova, por uma esfera e por partículas abrasivas. A Figura 7 mostra uma visão tri-dimensional de uma cratera de desgaste formada em um corpo-de-prova de ferro sinterizado oxidado a vapor, em um ensaio de desgaste por micro-abrasão por esfera rotativa⁽³³⁾.

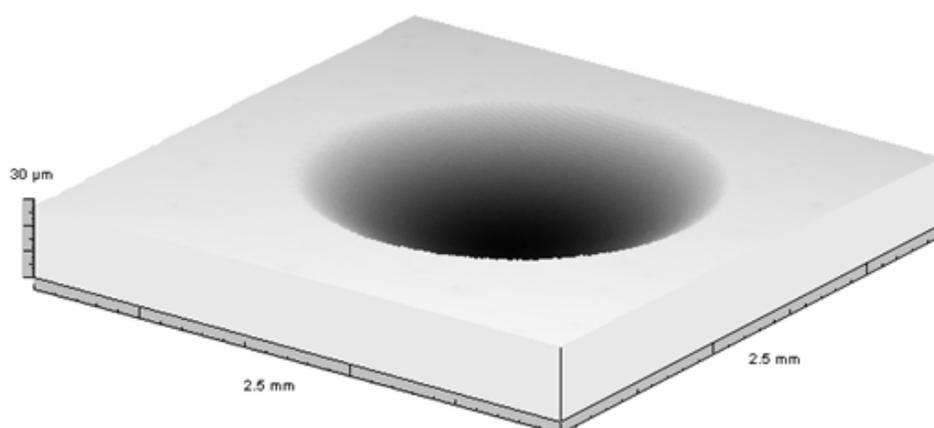


Figura 7: Visão tri-dimensional de uma cratera de desgaste formada em um corpo-de-prova de ferro sinterizado oxidado a vapor, em um ensaio de desgaste por micro-abrasão por esfera rotativa⁽³³⁾.

Existem duas configurações de equipamento para o ensaio de desgaste microabrasivo por esfera rotativa: i) máquina de ensaio micro-abrasivo por esfera rotativa fixa e ii) máquina de ensaio micro-abrasivo por esfera rotativa livre.

A Figura 8 ilustra o princípio de funcionamento do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa. Sobre a esfera de ensaio, é aplicada a força normal (F_N), definida pelo usuário. Ao lado da esfera de ensaio, e em contato com a mesma, está o corpo de prova. O contato e o movimento relativo entre esses dois elementos produz uma força de atrito tangencial. Com essa configuração, é possível controlar, também, a rotação da esfera de ensaio (r_{esf}), a distância de deslizamento entre a esfera e o corpo de prova, a concentração da pasta abrasiva, que é introduzida no contato corpo-de-prova/esfera, e a vazão da mesma.

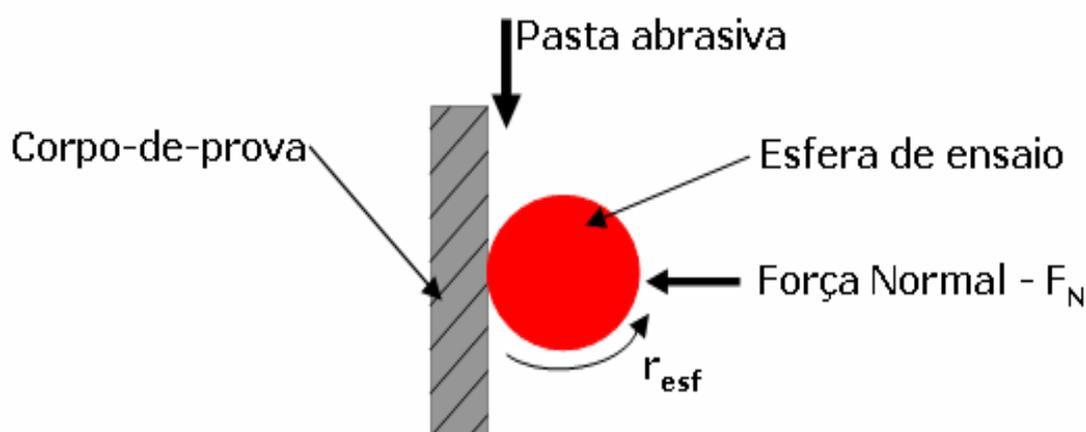


Figura 8: Princípio de funcionamento do equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera fixa⁽³⁴⁾..

No equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre, Figura 9, a força normal é definida pelo próprio peso da esfera, além da inclinação do corpo-de-prova e sua posição em relação ao eixo motor.

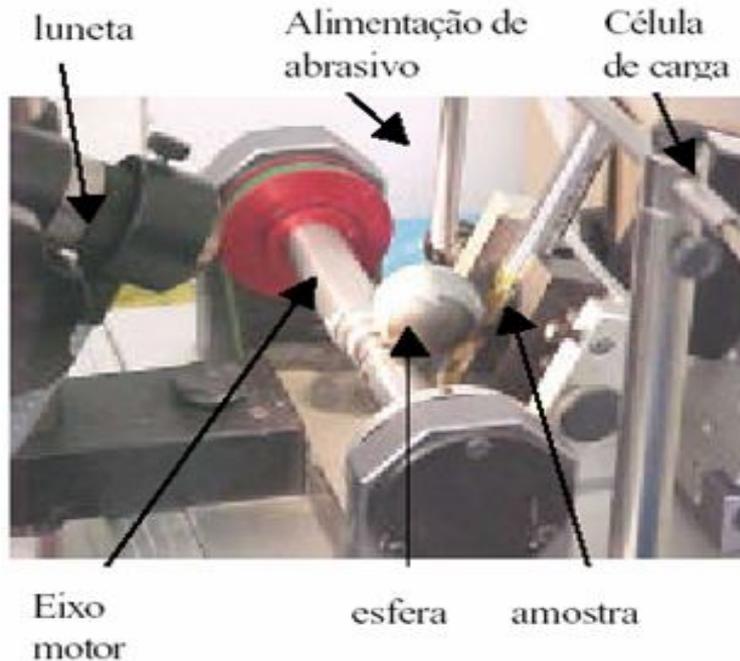


Figura 9: Máquina de ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre.

2.2.3.1- Distância de deslizamento (L)

Para cada tempo de desgaste, a distância (L) deslizada pela esfera sobre a superfície das amostras foi determinada usando a seguinte expressão, para L em milímetros (mm):

$$L = \frac{19,95n_2\phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (1)$$

onde: n_2 , número de voltas realizado pelo eixo motor do equipamento do ensaio; e ϕ , diâmetro da esfera de ensaio em milímetros. Esta equação é obtida da seguinte forma:

Considere a Figura 10. O eixo (12,7 mm de diâmetro e comprimento de 10 mm) do equipamento transmite seu movimento de rotação para a esfera (de raio $R = \phi/2$) girar e desgastar a superfície da amostra.

Considere também: L_1 : distância de deslizamento da esfera hipotética de raio R_1 ;

L_2 : distância deslizada pelo eixo motor;

n : número de voltas feitas pela esfera;

n_1 : número de voltas da esfera hipotética;

R_1 : raio da esfera hipotética;

R_2 : raio do eixo motor;

A distância de deslizamento L da esfera pode ser expressa:

$$L = n\pi\phi \quad (2)$$

Sabe-se que: $L_1 = L_2 \implies n_1 2\pi R_1 = n_2 2\pi R_2 \quad (3)$

e $n = n_1 \quad (4)$

Substituindo (4) em (3):

$$n = \frac{n_2 2\pi R_2}{2\pi R_1} \implies n = n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (2):

$$L = \pi\phi n_2 \frac{R_2}{R_1} \quad (6)$$

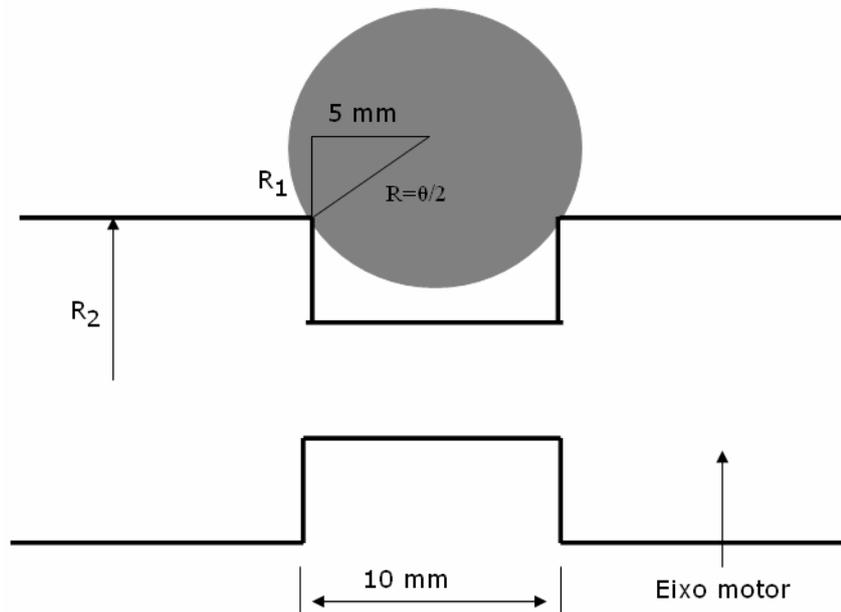


Figura 10: Dimensões do eixo motor usado nos ensaios de micro-abrasão.

Da Figura 10:

$$\frac{\phi^2}{4} = R_1^2 + 25 \quad \Rightarrow \quad R_1 = \sqrt{\left(\frac{\phi^2}{4} - 25\right)} \quad (7)$$

Substituindo (7) em (6), obtém-se:

$$L = \frac{\pi R_2 n_2 \phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (8)$$

Como R_2 é igual a 6,35 mm, a distância deslizada, L , pela esfera sobre a superfície da amostra pode ser escrita assim para L em milímetros (mm):

$$L = \frac{19,95 n_2 \phi}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (9)$$

2.2.3.2- Volume de desgaste

O volume de desgaste após cada intervalo de distância de deslizamento, foi determinado usando a expressão ^(29, 33, 34 - 38)

$$V \cong \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \phi} \quad \text{para } b \ll \phi \quad (\text{a})$$

Onde: b, diâmetro da calota de desgaste; e ϕ , diâmetro da esfera de ensaio.

Essa equação é usada para uma calota esférica, visto que o volume da calota é muito pequeno em relação ao volume da esfera.

2.2.3.3- Equação para determinação do coeficiente de desgaste k

O coeficiente de desgaste é expresso por ^(34, 35, 37):

$$k = \frac{V}{L \cdot F_N} \quad (\text{b})$$

onde: F_N , força normal à amostra; L, distância de deslizamento; V, volume de material removido pelo desgaste; k, coeficiente de desgaste.

Substituindo (a) em (b):

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \phi \cdot L F_N} \quad (\text{c})$$

Rearranjando obtemos a equação ^(29, 33, 34-37)

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \phi \cdot L \cdot F_N} \quad (\text{d})$$

2.4- Nitretação

A nitretação é um tratamento termoquímico de endurecimento superficial no qual, através da ação de atmosfera contendo nitrogênio, o elemento é introduzido na superfície de materiais metálicos, a uma temperatura conveniente, até uma certa profundidade^(39, 40).

A alta dureza superficial alcançada com nitretação é proporcionada pela formação e precipitação de nitretos e carbonitretos coerentes e semicoerentes, finamente dispersos, que distorcem o reticulado na superfície da peça nitretada. A concentração e o tamanho dos nitretos de elementos de liga do material base é que determinam a dureza obtida na camada nitretada. O nitrogênio em solução sólida também distorce o reticulado aumentando a dureza superficial⁽⁴⁰⁾.

A camada nitretada é formada por uma zona de compostos e uma zona de difusão. A zona de compostos se localiza no topo da camada, sendo formada, principalmente, por nitretos e carbonitretos. Esta região também é conhecida por camada branca. A zona de difusão começa logo abaixo da zona de compostos, sendo formada devido a difusão do nitrogênio para o interior do metal, podendo apresentar precipitação incoerente de nitretos.

Para as ligas ferrosas, o processo é classificado como um tratamento termoquímico ferrítico, pois é realizado em temperaturas inferiores a 590°C, a temperatura eutetóide do sistema Fe-N. Desta forma, não ocorre a formação de austenita, evitando-se as distorções resultantes do aumento de volume devido à mudanças de fase no substrato.

A nitretação pode possibilitar melhorias nas propriedades superficiais como resistência à fadiga, desgaste e à corrosão, sem alterar as propriedades do substrato^(41, 42, 43, 44). A alta dureza obtida na nitretação ajuda a prevenir o desgaste abrasivo, desde que haja suficiente tenacidade. Em alguns casos o tratamento está associado a uma maior retenção de lubrificante, que também ajuda na prevenção ao desgaste.

Normalmente as melhorias tribológicas e de resistência à corrosão são obtidas com o resultado da formação da camada de compostos. A resistência a oxidação vai depender da espessura, uniformidade, composição de fases e microestrutura da camada branca e, para um melhor resultado, essas exigências podem ser diferentes para diferentes tipos de

aços. Uma das características da camada branca é a zona porosa da superfície. Esta zona pode ser utilizada como um reservatório para reter inibidores de corrosão – à base de óleo, por exemplo - nas quais o componente nitretado pode ser imerso para ajudar a proteção. Consequentemente é importante a seleção adequada de temperatura e potencial de nitrogênio de maneira a se obter a correta quantidade de porosidade e espessura apropriada de camada branca⁽⁴⁵⁾.

A resistência à fadiga está relacionada à zona de difusão. Essa resistência vai depender da relação entre profundidade da camada de difusão e dureza do núcleo que implicam na distribuição de tensões residuais.

A nitretação pode ser realizada por diferentes processos, como a nitretação gasosa, em banhos de sais fundidos ou a plasma (ou iônica. Ver Figura 11).

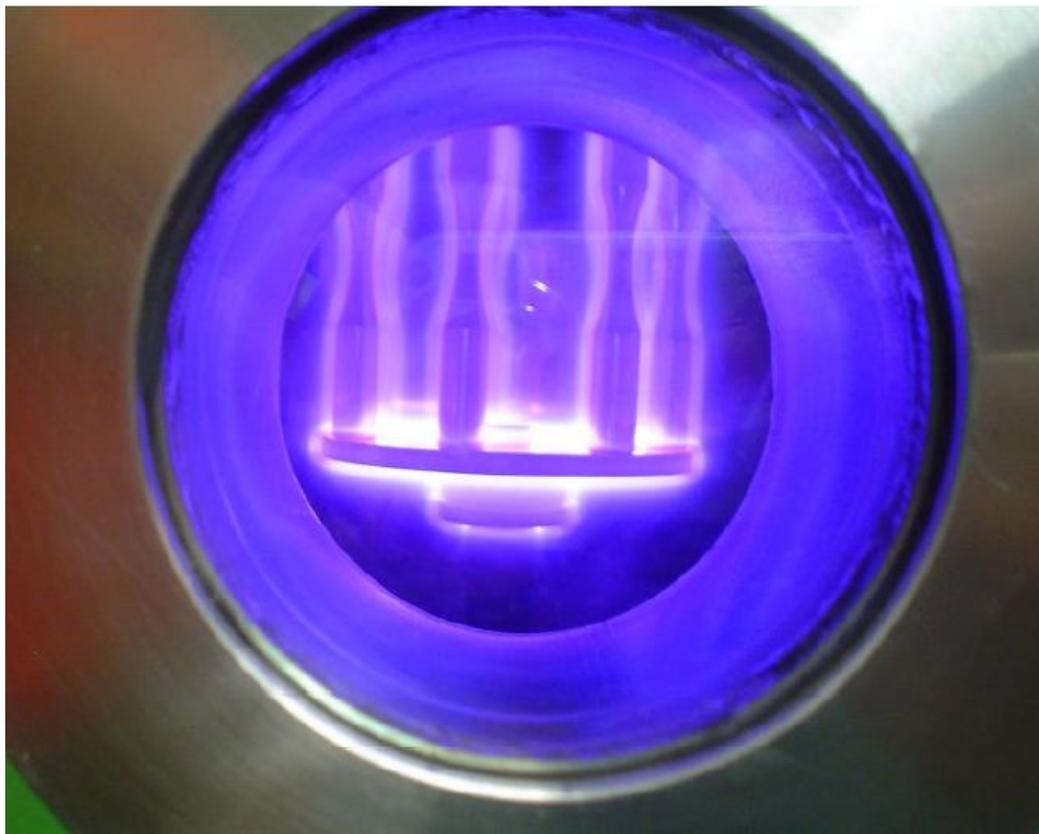


Figura 11: Imagem de corpos de prova para fadiga submetidos à nitretação iônica⁽¹⁾

2.4.1- Estrutura e formação da camada nitretada

A formação e o crescimento da camada nitretada irá depender da relação entre o nitrogênio fornecido e a demanda de nitrogênio. O fornecimento de nitrogênio é controlado pela composição da atmosfera de nitretação. Já a demanda de nitrogênio depende, basicamente, do processo de difusão. Quando a quantidade de átomos de nitrogênio produzidos a partir da atmosfera é menor que a capacidade do substrato em absorvê-los, somente uma solução sólida de nitrogênio no substrato e precipitados coerentes é formada. É a zona de difusão. Se a oferta de nitrogênio ultrapassa essa capacidade, a camada de compostos se forma. Neste caso ocorre a nucleação e crescimento de nitretos de ferro ou de outros elementos de liga presentes no substrato sendo nitretados. Os nitretos irão crescer e unir-se, formando a camada branca. Para entendermos melhor a estrutura e a formação da camada nitretada, faz-se necessário examinar-se o diagrama de fases Fe-N, mostrado na Figura 12.

Conforme descreve o diagrama, para as temperaturas normalmente usadas na nitretação (400–590°C), o nitrogênio irá ser dissolvido no ferro α até a concentração de 0,1% em peso. Quando se ultrapassa esse valor, são formados nitretos γ' , de composição estequiométrica Fe_4N . Este nitreto, que possui célula unitária cúbica de face centrada é estável abaixo de 680°C. Quando o nitrogênio ultrapassa a concentração de 6% em peso, os nitretos γ' começam a mudar para nitretos ϵ , de composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3,2$). Os nitretos ϵ apresentam estrutura hexagonal. Com composições mais ricas em nitrogênio (cerca de 11,5% at), observa-se a formação de nitretos ξ , de composição estequiométrica Fe_2N , com célula unitária ortorrômbica. São os nitretos que formam a camada de compostos ou camada branca.

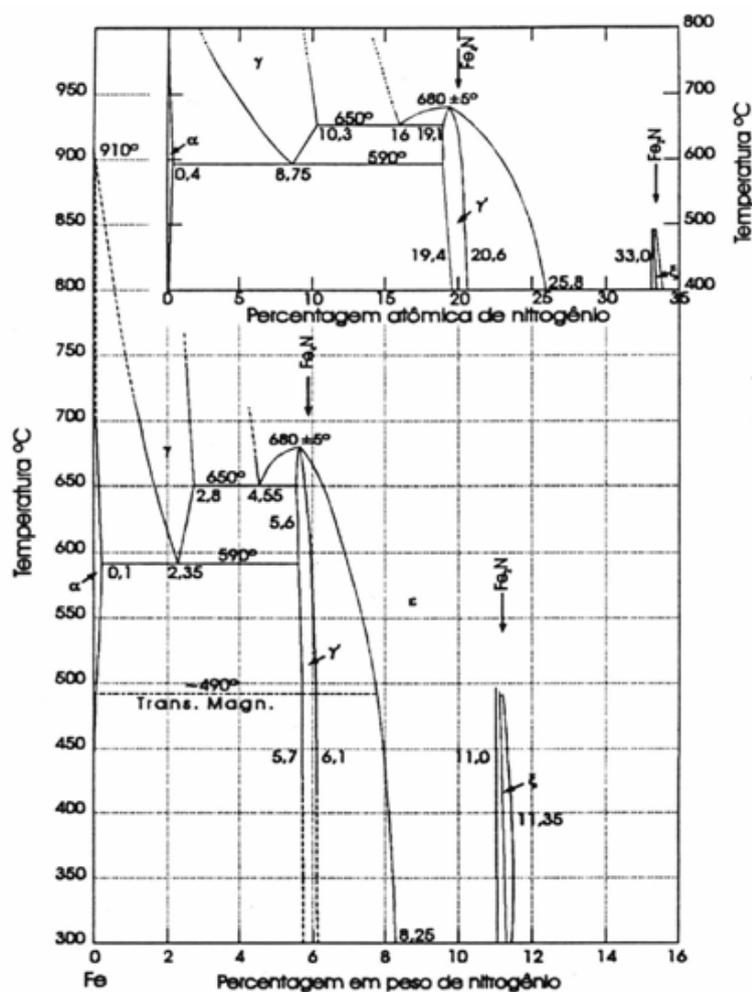


Figura 12: Diagrama de fases Fe-N⁽⁴⁶⁾.

Quando os nitretos γ' e ϵ estão presentes na camada branca, ela é dita camada de fase dupla, sendo mais susceptível à fratura por apresentar uma fraca adesão entre as duas fases e pela diferença entre coeficientes de expansão térmica das fases^(41, 47).

Ativar a superfície antes ou durante a nitretação, especialmente à gás, é um tratamento utilizado visando intensificar as reações superficiais durante a nitretação.. Alguns locais são privilegiados (centros ativos) durante a nitretação, tais como contorno de grão, defeitos estruturais e inclusões. Nestes, a nitretação é mais intensa que em outros locais da superfície. Nessas áreas, ocorre a precipitação de nitretos como o primeiro passo no crescimento da camada nitretada. A área total desses pontos e o potencial de nitrogênio da atmosfera são os dois fatores decisivos na taxa de formação da camada nitretada. A ativação superficial aumenta os centros ativos. O sputtering catódico também pode ser

utilizado⁽⁴⁸⁾. É possível, ainda, realizar uma depassivação adicional com atmosfera redutora com hidrogênio seco ou agentes halogênicos.⁽⁴⁸⁾.

Vários fenômenos ocorrem simultaneamente na nitretação além da precipitação de nitretos metálicos e saturação de nitrogênio na rede do Fe- α , como a geração de tensão residual e redistribuição de carbono. A nitretação de aços de alta liga permite obter alta dureza, com interfaces zona de difusão/núcleo abruptas. Já os aços de baixa liga produzem baixa dureza e interfaces difusas⁽⁴⁹⁾.

A dureza da camada nitretada e o perfil de microdureza também dependem do tipo de interação entre o elemento de liga presente e o nitrogênio conforme ilustrado na Figura 13. Elementos de liga com forte afinidade com o nitrogênio como o vanádio por exemplo, apresentam o perfil de microdureza com uma variação muito grande entre a região nitretada e o núcleo não nitretado. Se a afinidade for fraca, a nucleação dos precipitados é mais difícil e só ocorrerá quando a região estiver supersaturada de nitrogênio, resultando em uma interface difusa.

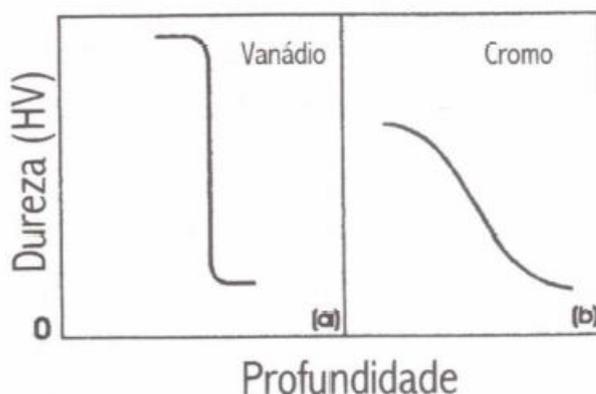


Figura 13: Perfil de microdureza para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio (a) Forte interação (b) Média interação⁽¹⁷⁾.

O aumento da temperatura causa um aumento da difusividade tornando a interface menos definida. Com o aumento do teor de nitrogênio e concentração de elementos de liga, a interface torna-se mais abrupta. Para maiores quantidades de elementos de liga formadores de nitretos no aço, ocorrerá aumento da dureza, embora a penetração de nitrogênio seja reduzida. O aumento da dureza se deve a maior quantidade de nitretos

formados enquanto a diminuição da penetração deve-se ao fato dos nitretos e carbonitretos se formarem preferencialmente nos contornos de grãos onde a taxa de difusão é mais elevada, representando uma barreira adicional à difusão ⁽¹⁰⁾.

De acordo com o diagrama de energia livre para a formação de nitretos apresentado na Figura 14, os nitretos de ferro presentes na camada de compostos exigem uma energia maior para precipitação quando comparado com os elementos de liga como vanádio. A obtenção de uma camada nitretada apenas com a zona de difusão já é o suficiente para promover elevada dureza pois são os nitretos de liga finamente precipitados que distorcem o reticulado da matriz.

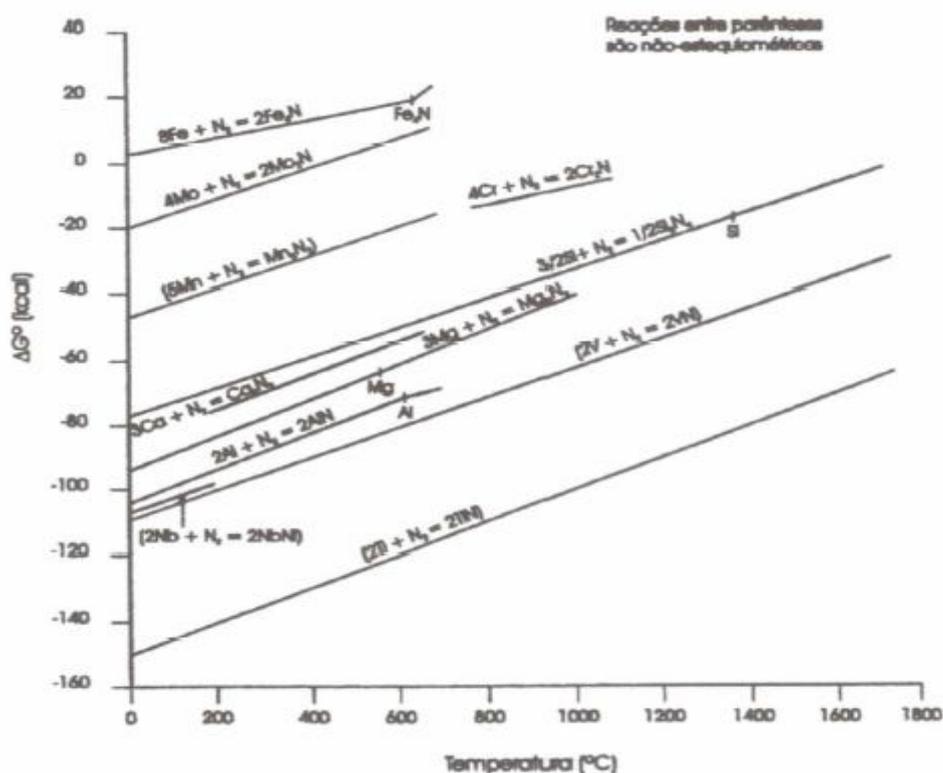


Figura 14: Energia livre de formação de nitretos⁽¹⁷⁾.

Todos os materiais devem ser temperados e revenidos antes da nitretação. A temperatura de revenimento deve ser pelo menos 30°C mais alta que a temperatura de nitretação. Quanto menor a dureza da peça antes da nitretação, menor a dureza da camada.

Os elementos de liga influenciam diretamente na dureza final da camada. Elementos como Al e Ti em teores entre 1 e 1,7% em peso no aço aumentam consideravelmente a dureza da camada. Para se conseguir aumentos consideráveis na dureza da camada nitretada, são necessários teores de cromo mais elevados, em torno de 6%. O molibdênio tem efeito endurecedor com teores entre 0,5-1,5%. O Ni não tem nenhum efeito endurecedor.

A Figura 15 mostra a microestrutura de uma camada nitretada observada em microscópio eletrônico de varredura.

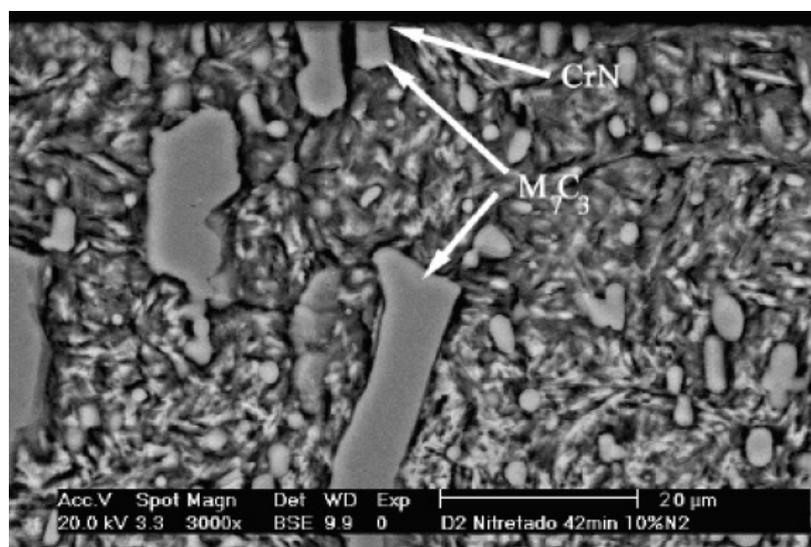


Figura 15: Microestrutura, em MEV, de camada nitretada do Aço ferramenta AISI D2 por um tempo de 42 min e 10% de N₂.⁽²⁹⁾

2.4.2-Tensões residuais em camada nitretada

As tensões residuais tem sido estudadas na camada nitretada em função de seu endurecimento superficial. Contudo, um número limitado de trabalhos dão importância a tecnologia das tensões residuais na nitretação com relação a sua formação e constituição.

2.4.2.1-Tensões residuais na camada de difusão

A temperatura do tratamento tem influência tanto na estrutura quanto na composição da camada nitretada, mas especificamente na cinética de formação da camada

de difusão. As causas de tensões residuais na camada de difusão estão relacionadas à mudança de volume da camada devido as ^(1, 50):

- precipitação de diferentes nitretos na camada de difusão;
- decomposição do nitrogênio na matriz ferrítica da camada;
- contrações térmicas diferentes entre a camada e o substrato durante o resfriamento;
- diferença volumétrica entre a matriz e precipitados.

O aumento do nível de tensões residuais ocorre com o aumento da quantidade de nitrogênio, que causa incremento no número e no volume de precipitados. Existe um limite máximo de tensões residuais, pois ocorre uma saturação na formação de nitretos e na deformação plástica na camada.⁽⁵⁰⁾.

Em aços com elementos de liga que são fortes formadores de nitretos, como o cromo, alumínio e titânio, tem-se alta dureza e altas tensões residuais na camada nitretada. Pode existir uma correlação direta entre a microdureza da camada de difusão e o nível de tensões residuais^(1, 51). A Figura 16 apresenta um perfil de microdureza da camada em relação a seu valor de tensão residual dos aços ferramenta H13 e YAG 300 nitretados a 580°C durante 9 horas. Nota-se que com o decréscimo da microdureza da camada nitretada ocorre uma redução dos valores da tensão residual.

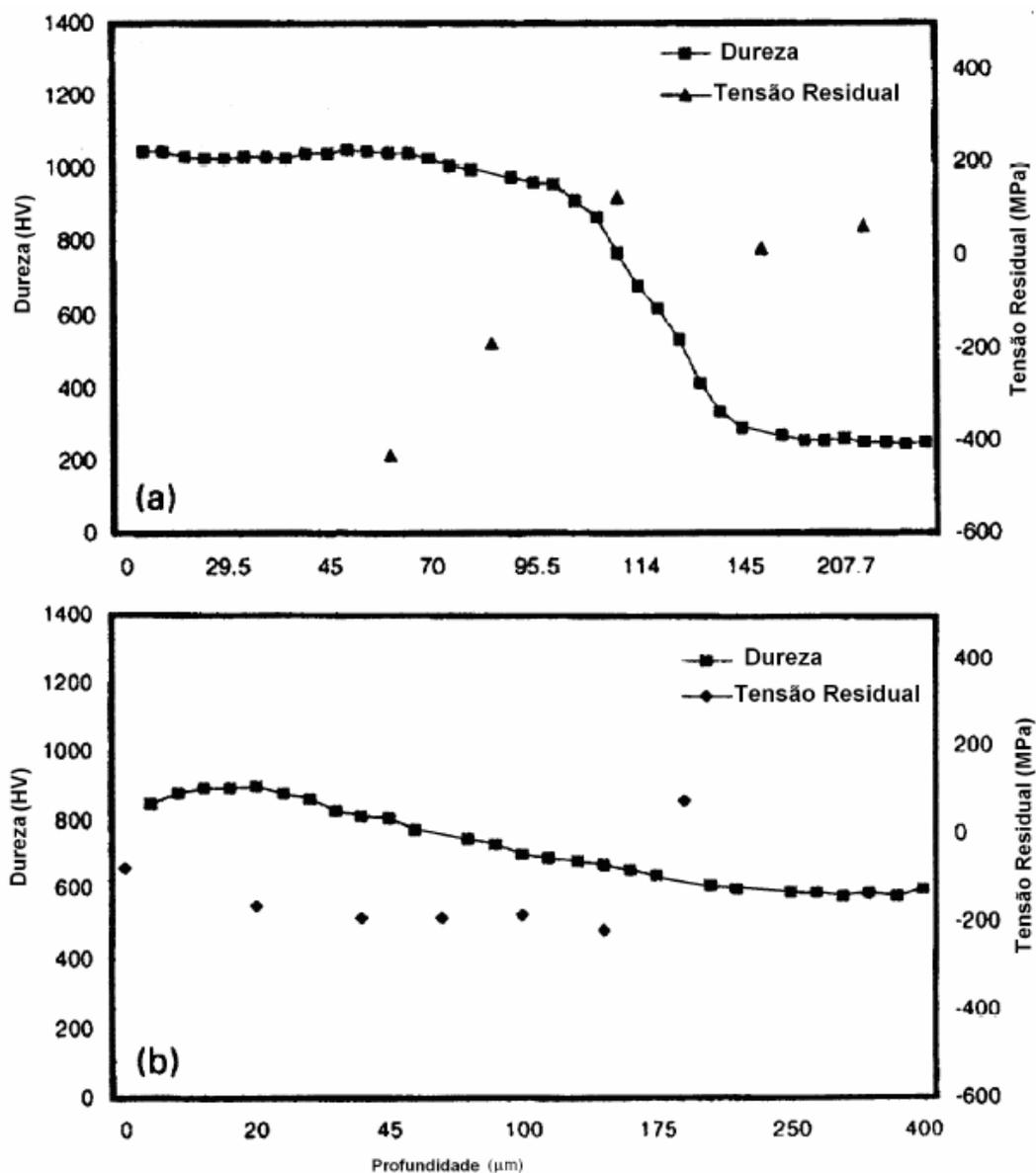


Figura 16: Correlação entre o perfil de microdureza e de tensão residual da secção transversal da camada nitretada dos aços (a) H13 e (b) YAG 300, nitretados ambos a 580°C durante 9 horas ^(1,52).

A temperatura do processo tem um importante efeito na tensão residual, pois esta influência está ligada à taxa de difusão e à formação de diferentes precipitados durante o resfriamento. Medidas de tensão residual revelam importantes valores não só da relaxação da tensão, mas da deformação plástica durante a nitretação. Além disso, os parâmetros do processo introduzem tensões residuais na camada de difusão. A Figura 17 mostra a influência geral da temperatura do tratamento e o valor da tensão residual. As linhas

tracejadas indicam os valores médios da temperatura e da tensão residual ao longo da camada nitretada.

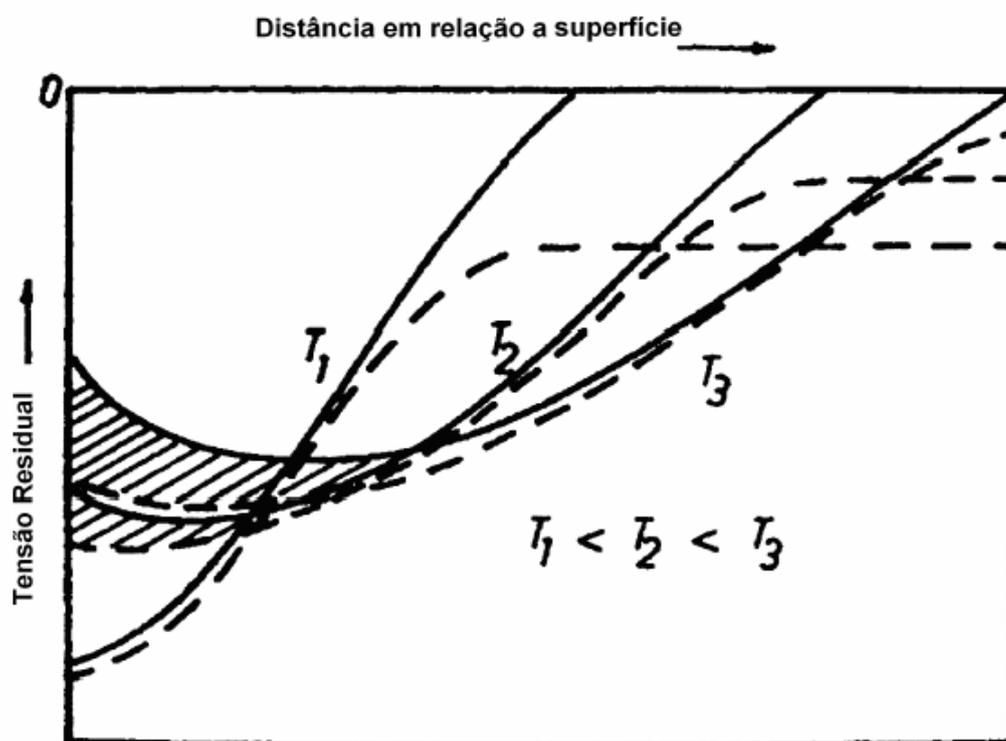


Figura 17: Decréscimo do nível da tensão residual em relação ao aumento da temperatura^(1,51).

O tempo de nitretação também influencia no perfil das tensões residuais. Ciclos longos de tratamento produzem maior distribuição de tensões compressivas na camada. Os valores de tensões residuais presentes na superfície relaxam para tempos longos de tratamentos, e com isso os maiores valores das tensões residuais encontram-se no interior da camada. A influência do tempo de tratamento em relação ao valor de tensão residual ao longo da superfície pode ser observada na Figura 18, onde está ilustrada a variação possível da tensão residual para cada temperatura.

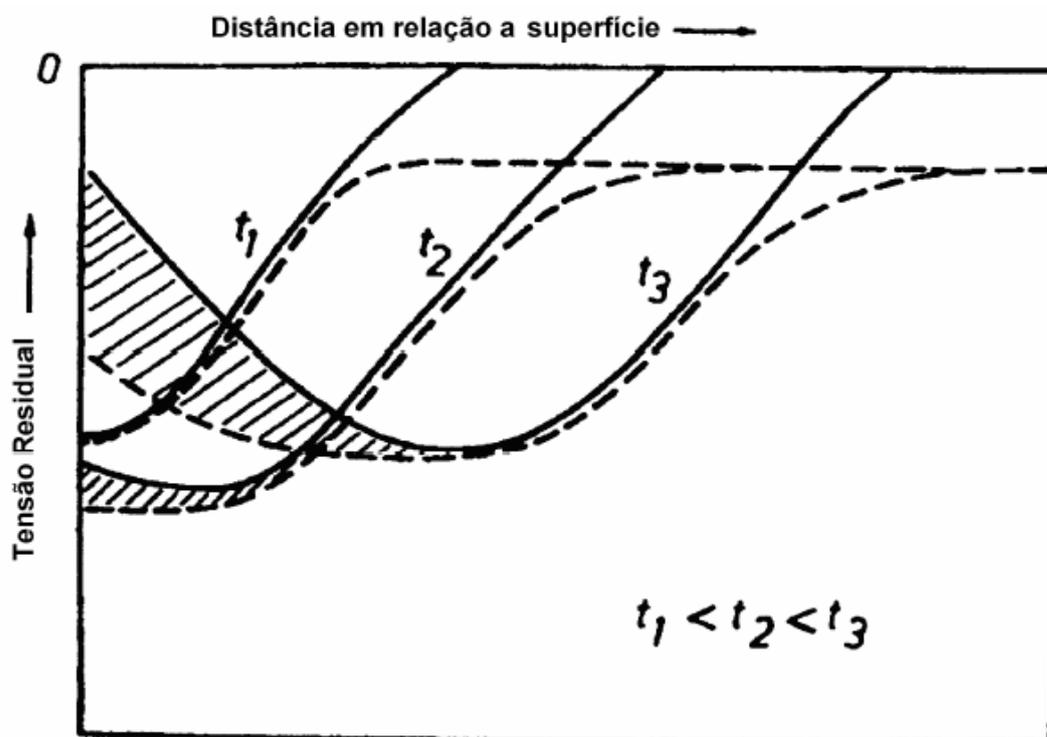


Figura 18: Influência do tempo de tratamento sobre os valores de tensões residuais^(1,50).

2.4.3 Efeito dos Elementos de Liga na camada nitretada

2.4.3.1 Efeitos dos elementos de liga na dureza da camada

Elementos como Cr, Mo, W e V são formadores de nitretos e, desta forma, obtêm-se uma camada de elevada dureza, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção, com um mínimo de distorção. A alta dureza proporciona menor perda de material por ação abrasiva e menor coeficiente de atrito. Diminui-se o calor gerado evitando a adesão ou soldagem na superfície da ferramenta. A figura 19 apresenta o efeito dos elementos de liga na dureza da camada.

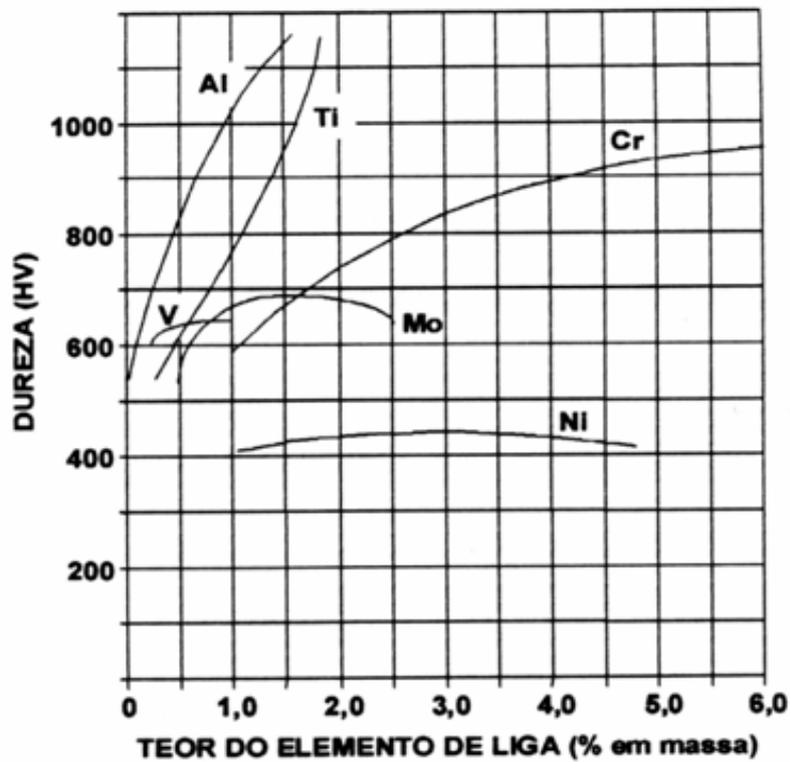


Figura 19: Efeito dos elementos de liga na variação da dureza da camada após 8h de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035⁽⁴⁶⁾.

2.4.3.2 Efeito dos Elementos de Liga na Profundidade da Camada

Os elementos de liga dificultam a difusão do nitrogênio. Quanto maior o teor de elementos de liga, menor será a espessura da camada. O alumínio em pequenos teores é capaz de melhorar a difusividade do nitrogênio no aço, conforme mostrado na Figura 20.

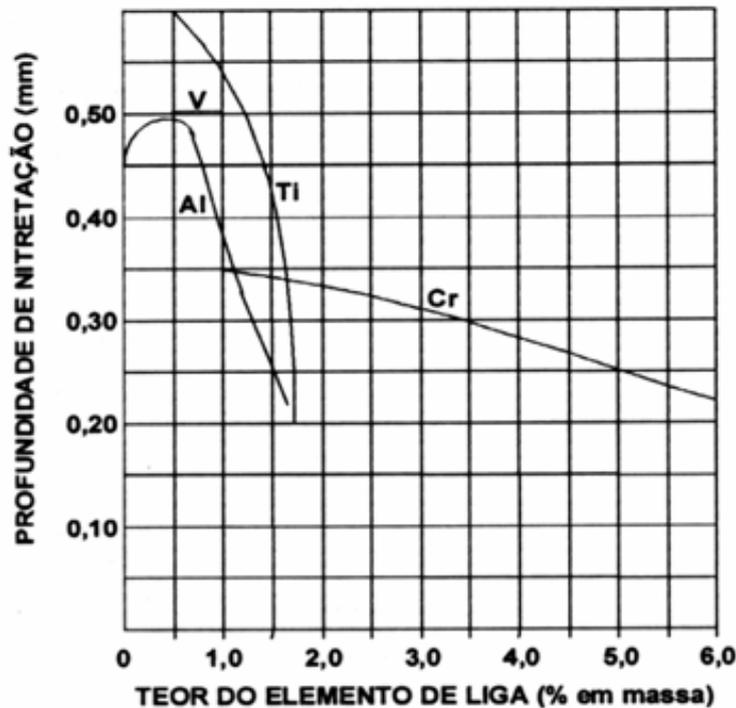


Figura 20: Efeito dos elementos de liga na variação da profundidade após 8h de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035 ⁽⁴⁶⁾.

2.4.3.3 Efeito do Carbono na Profundidade da Camada

O carbono ao formar carbonetos com os elementos de liga, torna esses elementos indisponíveis para o nitrogênio e, desta forma, retardam as reações de formação de nitretos. Alguns carbonetos tais como o de cromo, se transformam em nitretos de cromo durante a nitretação. Outros carbonetos mais estáveis como carboneto de tungstênio não são convertidos em nitretos. Por esse motivo o efeito da pressão parcial de nitrogênio é maior em aços de alta liga do que nos de baixa liga.

2.5- Plasmas usados em processamento de materiais ⁽⁵³⁾

Para compreender as vantagens resultantes da incorporação de plasmas aos tratamentos superficiais convencionais, é necessário definir os plasmas propriamente ditos e quais suas principais características.

Plasma é uma classe particular de gás ionizado. O termo foi utilizado para descrever descargas elétricas em gases gerados na faixa de descargas luminosas. Assim como nos vasos sanguíneos a circulação de glóbulos vermelhos e glóbulos brancos se dá através do plasma sanguíneo, em tubos sob vácuo o transporte de elétrons e íons pode ser facilitado quando o gás rarefeito se encontra parcial ou totalmente ionizado (no estado plasma). Os estudos iniciaram-se a partir de pesquisas visando prolongar a vida útil de filamentos de tungstênio em lâmpadas a vácuo.

Os plasmas de interesse para o processamento de materiais são formados e mantidos por campos elétricos com corrente alternada (c.a) ou contínua (c.c). No caso dos campos c.a, as frequências típicas vão de 100 kHz a 13,56 MHz na faixa de r.f, podendo chegar a 2,45 GHz na faixa de microondas. Nestes tipos de plasma, a transferência de energia de elétrons a partículas pesadas (íon, átomo, molécula) via colisões elásticas é muito lenta devido à grande diferença de massa. Com isso, a uma baixa pressão (baixa frequência de colisões) os elétrons podem acumular energia tal, que na colisão dos mesmos com partículas pesadas são produzidas ionização e excitação. Desta forma, é possível produzir espécies muito reativas que participam das reações químicas e interagem com as superfícies do sólido. Isso explica o crescente uso de plasmas em uma grande quantidade de tratamentos superficiais.

A condição para que um gás possa ser definido como plasma é que suas espécies carregadas eletricamente tenham um comportamento coletivo. Nessa condição, a concentração de cargas positivas é praticamente igual a concentração de cargas negativas; portanto, o gás é eletricamente neutro. Entende-se por “comportamento coletivo” à capacidade das cargas livres de se distribuir espacialmente e de produzir uma perturbação eletrostática no gás, de maneira que o plasma é isolado desta perturbação e a sua condição neutra é preservada. Aproximando-se do plasma um corpo carregado negativamente, é produzido um fluxo de íons positivos em direção a esse corpo e um fluxo de elétrons em direção contrária, ou seja, a neutralidade elétrica do plasma é mantida.

2.6- Nitretação gasosa

Muitas tecnologias de endurecimento superficial são utilizadas na prática industrial, dentre elas a nitretação a gás. O processo de nitretação gasosa é conhecido desde o final do

século XIX, mas somente no início do século XX é que a nitretação industrial se tornou um método viável. Ela foi utilizada predominantemente para aço Nitralloy e a camada de compostos resultante do processo era muito frágil, podendo ser removida por retífica. Nos anos 50, com o surgimento da nitretação em banhos de sais, a nitretação gasosa foi parcialmente abandonada, sendo retomada nos anos 70. Atualmente a nitretação a gás está amplamente difundida nas indústrias nacionais⁽⁴⁵⁾.

As propriedades da camada nitretada dependem muito da composição de fases na camada, com relação à concentração de nitrogênio na superfície. Esta concentração, na nitretação gasosa, é diretamente dependente de um parâmetro da atmosfera dito potencial de nitrogênio. Ele pode ser entendido como uma quantidade para qual se determina a máxima concentração de nitrogênio na superfície do aço, numa dada temperatura.

Na nitretação gasosa convencional, o mais importante parâmetro de controle do processo tem sido o grau de dissociação de amônia, medido por uma bureta na linha de exaustão dos gases do forno, e o único meio de controle dessa dissociação tem sido a taxa do fluxo de gás. Anteriormente a nitretação gasosa era realizada com amônia pura, o que tornava difícil o trabalho com camadas de compostos pequenas ou nulas, especialmente para processos de longa duração para a obtenção de camadas maiores, o que limitou o seu campo de aplicações⁽⁵⁴⁾. Atualmente, muitos processos de nitretação são conduzidos em atmosferas diluídas envolvendo NH_3 e N_2 . Um processo de nitretação gasosa mais recente considera o potencial de nitrogênio como parâmetro mais importante de controle de processo. Assim, se consegue manter o potencial de nitrogênio durante o processo. Uma das vantagens desse tipo de processo sobre o tradicional é a atenuação ou mesmo a eliminação do efeito de aresta que traz graves inconvenientes para o bom desempenho da ferramenta ou componente⁽⁴⁵⁾.

A formação de uma camada nitretada sem camada de compostos em nitretação gasosa é de difícil obtenção⁽⁵⁵⁾. Pellizzari e co-autores⁽⁵⁵⁾ citam o efeito de sobrenitretação (overnitriding) no aço AISI 7140, nitretado a gás com alto potencial de nitrogênio. Esse efeito se dá na camada de difusão próxima à camada de compostos e conduz a uma queda brusca na tenacidade da zona de difusão, devido à precipitação de carbonitreto nos contornos de grão. Para potenciais de nitrogênio médio ou baixo este fenômeno não foi observado.

Nas temperaturas em que a nitretação gasosa é usualmente executada (460-590°C), pode ocorrer a precipitação de cementita em contornos de grão, especialmente próximo ao limite superior da faixa. Essa precipitação também exerce uma grande influência na fragilidade da camada nitretada. Esse efeito pode ser minimizado se a nitretação for efetuada em temperaturas mais baixas, ainda que se obtenha camadas menores⁽¹⁷⁾. Tem sido demonstrado que em muitos casos é suficiente produzir camadas nitretadas relativamente finas, a fim de não se aumentar a fragilidade e ainda manter as propriedades de desgaste e fadiga⁽⁴⁵⁾.

Antes da nitretação a gás, é necessário preparar a superfície por intermédio da limpeza a vapor. Alguns processos como lixamento, lapidação e polimento podem produzir superfícies que retardam a nitretação, causando profundidade desigual e distorção da camada. É possível evitar esses efeitos fazendo-se a limpeza abrasiva com óxido de alumínio imediatamente antes da nitretação⁽⁵⁶⁾. Antes da nitretação propriamente dita, é necessário realizar a purga do forno com N ou NH₃ para evitar a oxidação das peças. A amônia gasosa deve passar com o fluxo mais rápido possível. A temperatura do forno nessa etapa deve ser no máximo de 150°C. A purga também é usada no final do ciclo nitretante. É prática comum realizar a purga final com misturas amônia/ ar, mas deve se ter o cuidado da temperatura estar abaixo de 150°C e de se manter o teor de H abaixo de 6%, caso contrário, há risco de explosão.

Durante a nitretação gasosa, temos os seguintes estágios:

- Difusão da amônia até a superfície da peça;
- Adsorção e dissociação da amônia na superfície da peça;
- Adsorção de N e sua difusão na amostra.

A camada nitretada apresenta boa resistência à redução de dureza, mesmo acima da temperatura de nitretação. Ocorrem poucas alterações dimensionais durante o processo. Há tração do núcleo, o que é compensado por tensões compressivas na camada nitretada. A magnitude das tensões no núcleo depende da tensão de escoamento do material, espessura da camada, quantidade e natureza dos nitretos formados. Arestas são locais onde há maior concentração de nitrogênio com aumento na fragilidade.

Existem processos de nitretação gasosa simples, em uma só etapa e duplos. A nitretação gasosa é realizada usando-se amônia anidra como fonte de nitrogênio. A nitretação em estágio simples ocorre entre 495°C e 525°C, com taxa de dissociação da amônia de 15 a 30%, produzindo uma camada branca de alto teor de nitrogênio. Em estágio duplo, o primeiro estágio é semelhante à nitretação em uma etapa, exceto pelo tempo. O segundo estágio pode ser feito à mesma temperatura do primeiro ou com a temperatura aumentada para a faixa 550-565°C. A taxa de dissociação aumenta para 65-85%, sendo necessário um dissociador externo. O principal objetivo da segunda etapa é reduzir a profundidade da camada branca. O uso da temperatura mais alta leva a formação de uma camada mais profunda com dureza um pouco menor. Quanto mais baixa a dissociação, maior a dureza. A amônia se dissocia em contato com peças quentes. É importante o ciclo de nitretação iniciar-se com taxas de dissociação da ordem de 15-30% e que esta seja mantida por 4-10h, na temperatura de aproximadamente 525° C. Esse ciclo produz uma camada de compostos pouco espessa, através da qual a difusão de nitrogênio pode prosseguir. Normalmente, a taxa de dissociação é aumentada à medida que o ciclo prossegue, o que não afeta de forma substancial as características da camada nitretada.

A amônia anidra usada na nitretação gasosa tem pureza de 99,98% em peso, classe de refrigeração. A amônia seca não é corrosiva para aços, porém, em contato com o ar, passa a ser. É altamente solúvel em água. Impurezas na amônia são comuns, devido às reações da água com a amônia que geram precipitados⁽⁵⁶⁾.

É possível realizar nitretação gasosa seletiva usando filmes superficiais a base de cobre, bronze e prata eletrodepositada⁽⁵⁶⁾.

2.6.1- Equipamentos e processo industrial

Os equipamentos para realização da nitretação gasosa consistem, basicamente, em fornos de aquecimento elétrico tipo poço ou câmara, alimentados com gás amônia (Ver Figura 21). Os ventiladores internos tem o objetivo de homogeneizar a atmosfera do forno.

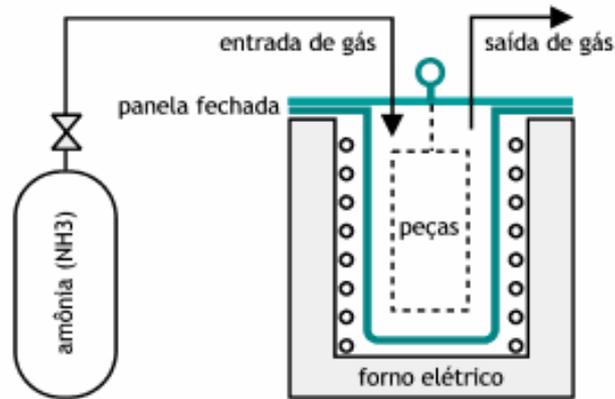


Figura 21: Representação esquemática de forno utilizado para nitretação à gás

Outros dispositivos importantes para controle do processo são:

- Medidores de dissociação e vazão: o controle da vazão é realizado por meio de rotâmetros que medem a taxa de gás que entra no forno. O controle de dissociação da amônia é realizado com pipeta graduada ligado ao sistema de exaustão.
- Painel de controle da temperatura: fornece a temperatura interior do forno através de termopares instalados.
- Sistema de resfriamento: o sistema de resfriamento pode ser natural tendo influência no acabamento final.

Para realização de nitretação gasosa efetiva são necessárias as seguintes etapas:

- limpeza das peças.
- preparo do forno: além dos cuidados com equipamentos do forno tais como ventiladores e tubulações deve-se cuidar especialmente da limpeza dos refratários. Materiais metálicos no interior do forno catalisam a reação de dissociação da amônia o que pode causar a formação de camada branca. A dissociação de amônia pode ultrapassar o limite previsto para o processo.
- carregamento das peças: o forno deve ser carregado de tal forma que as peças não se toquem.
- introdução de atmosfera controlada- a atmosfera controlada pode conter amônia ou nitrogênio.
- nitretação (controle de dissociação e temperatura): durante esta etapa deve-se controlar rigorosamente a temperatura e a dissociação da amônia.

2.6.2- Vantagens e Desvantagens do processo

A nitretação gasosa apresenta algumas vantagens em relação à outros processos de tratamento superficial tais como: menor distorção e empenamento, economia de energia, bom acabamento superficial das peças e resistência a corrosão. O processo também apresenta algumas desvantagens, tais como:

- camada pouco profunda: pode surgir devido as características do aço (composição química não adequada para a nitretação, microestrutura imprópria, falhas na tempera ou revenido, baixa dureza no núcleo, superfície passivada, etc. Em termos de processo: insuficiente fluxo de amônia, baixa temperatura e tempo insuficiente).
- descoloração das peças: ocorre quando tem-se um tratamento superficial impróprio, anterior a nitretação. Óleo, ar e outras misturas também podem gerar a perda na coloração.
- camada branca com profundidade excessiva: ocasionado quando a temperatura de nitretação é muito baixa, dissociação da amônia abaixo de 15% durante o primeiro estágio, primeiro estágio muito longo e percentagem de dissociação baixa durante o segundo estágio.
- alteração dimensional excessiva: pode ocorrer devido ao alívio de tensões inadequado realizado antes da nitretação, peças colocadas inadequadamente dentro do forno, variações bruscas de seção nas peças.
- porosidade: é um problema conhecido nas peças que envolvem a formação de nitretos na superfície do ferro ou aço. A região porosa, quando espessa, associada com uma camada branca frágil, pode iniciar a quebra de componentes por fadiga⁽⁵⁷⁾. A quantidade de poros aumenta com o tempo de tratamento, atividade do nitrogênio e baixo teor de elementos de liga.
- trincas na superfície nitretada: surge devido a excessiva espessura da camada branca, decarbonetação da superfície antes do tratamento térmico e tratamento térmico impróprio.

2.7- Nitretação Líquida ou em Banho de Sal⁽²³⁾

Trata-se de um processo de nitretação de desenvolvimento relativamente recente, que permite, em tempo muito mais curto que a nitretação gasosa, obter superfícies muito resistentes ao desgaste com alto limite de fadiga e elevada resistência à corrosão atmosférica.

Ao contrário da nitretação à gás, que exige aços especiais para a obtenção de melhores resultados, a nitretação líquida pode ser realizada em aços comuns, de baixo carbono, como por exemplo SAE 1015.

A faixa de temperatura é aproximadamente a mesma que é utilizada na nitretação à gás, ou seja entre 500°C a 560°C. O tempo normal de nitretação é em torno de duas horas. Depois do tratamento, resfria-se ao ar, ou mais rapidamente em salmoura, com o objetivo de manter o nitrogênio em solução sendo preciso muito cuidado para evitar o empenamento das peças.

Um banho comercial típico para nitretação líquida é constituído de uma mistura de sais de sódio e potássio, os primeiros 60% a 70% em peso da mistura total e os segundos de 30% a 40%. Os sais de sódio consistem de: 96,5% de Na CN; 2,5% de Na₂ CO₃ e 0,5% de Na CNO. Os sais de potássio consistem de: 96,00% de KCN; 0,60% de K₂ CO; 0,75 de KCNO e 0,50 de KCl

2.8- Nitretação iônica

O método de nitretação iônica é um processo físico-químico ativado não só pelo efeito da temperatura, mas também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato. Os componentes a serem nitretados são colocados em uma câmara de reação conforme descreve a Figura 22, onde uma atmosfera nitretante, em geral misturas N₂-H₂, a baixa pressão- 133 a 1333 Pa (1 a 10 Torr)- é ionizada por meio de uma diferença de potencial elétrico de 350 a 1000 V entre dois eletrodos imersos no reator. O componente a ser tratado fica acoplado ao cátodo e as paredes da câmara funcionam como ânodo^(58, 59).

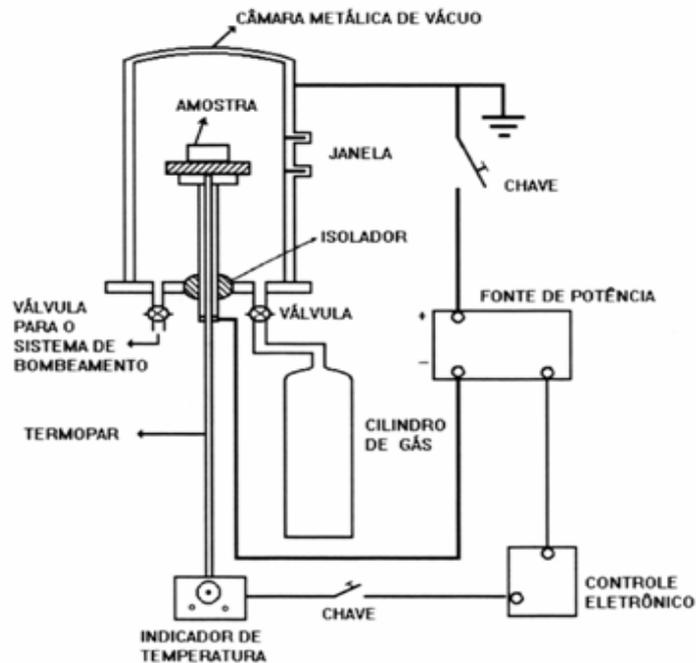


Figura 22: Desenho esquemático da câmara de nitretação⁽¹⁰⁾.

Desta forma, por meio de uma descarga elétrica é gerado e mantido o plasma, através do qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça com considerável energia cinética⁽⁵⁹⁾.

Os processos cinéticos que ocorrem na nitretação iônica são descritos a seguir^(5,41)

- a) Reação do plasma com a superfície: O gás, ao ser introduzido na descarga é dissociado pelo impacto com elétrons formando os radicais livres e íons, os quais também podem reagir com o gás que ainda está sendo introduzido na câmara de nitretação. Os íons ou moléculas são acelerados em direção ao cátodo pela diferença de potencial, adquirindo energia suficiente para causarem modificações na superfície. Parte da energia dos íons ao colidirem com a superfície do cátodo é convertida em calor, e parte é utilizada nos processos de emissão de elétrons secundários da superfície metálica, implantação de íons no substrato, colisões em cascata que causam rearranjos estruturais, ejeção de um ou mais átomos da rede e reflexão do íon incidente. Estes fenômenos estão esquematizados na Figura 23.

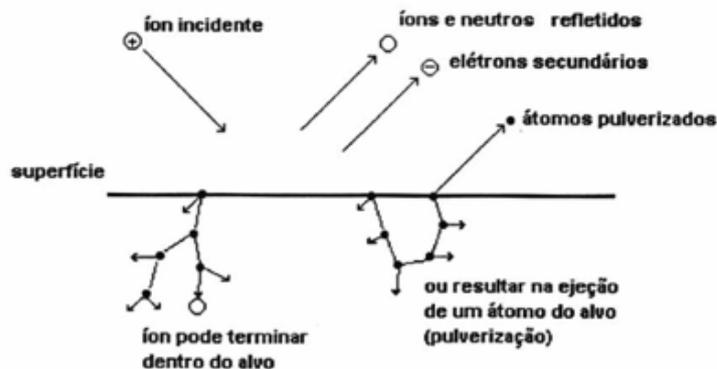


Figura 23: Interações dos íons com a superfície⁽⁵⁾

b) Bombardeio iônico: A introdução de nitrogênio atômico no substrato durante a nitretação iônica pode ocorrer de duas maneiras principais que são o bombardeio iônico e adsorção. No bombardeio iônico o nitrogênio é produzido de duas formas. Na primeira, íons nitrogênio gerados na incandescência negativa e espaço escuro do cátodo, são acelerados em direção ao cátodo, colidem e podem ficar implantados. Na adsorção os íons moleculares se dissociam por colisões com partículas do gás de descarga ou ao se chocarem com o substrato, produzindo nitrogênio atômico, que pode ser adsorvido e difundido no substrato.

c) Pulverização (*sputtering*): Dá-se no, cátodo, por transferência de momento entre as partículas incidentes e os átomos do substrato, seguida de colisões sucessivas no interior do sólido e próximo a essa superfície. O momento é transferido na direção dos átomos que estão em contato direto, resultando na ejeção de átomos no estado excitado, neutro e iônico (raramente) ao longo destas direções. A série de colisões é conhecida como colisão em cascata.

d) Retropulverização: Os átomos ejetados do substrato em estado excitado, neutro e ionizado são lançados para a zona do cátodo, podendo migrar para outras partes do sistema e serem neutralizados ou reagirem com nitrogênio, formando nitretos, os quais podem depositar-se na superfície do substrato.

e) Adsorção: A adsorção pode ser direta ou indireta. Na direta, o nitrogênio atômico é obtido pela dissociação das moléculas de nitrogênio ionizado e por íons moleculares de nitrogênio e hidrogênio gerados na fase gasosa ao colidirem com a superfície. Alguns

átomos são refletidos e outros são adsorvidos fisicamente. Na adsorção indireta, os átomos pulverizados reagem com o nitrogênio nas proximidades do cátodo, formando Fe_xN . Parte destes compostos são redirecionados para o substrato, onde podem ser adsorvidos.

f) Difusão: devido ao bombardeio, átomos da superfície do substrato são continuamente arrancados, proporcionando vazios interatômicos. Um grande número de lacunas e interstícios migram do núcleo para a superfície, que fica em estado de alta mobilidade química e vibracional. A fase rica em nitrogênio, após o início do processo, é reduzida na superfície e o nitrogênio atômico penetra através dos contornos dos grãos. O nitreto de ferro depositado pela retropulverização é adsorvido na superfície ao decompor-se, aumentando a concentração de nitrogênio na interface e promovendo um fluxo difusivo de matéria desta região para as camadas inferiores. Cabe salientar que estes fenômenos são ativados termicamente.

Os parâmetros que controlam o processo são a temperatura do material, o tempo de processo, a composição da mistura gasosa utilizada, a pressão dos gases na câmara e a densidade de corrente⁽⁵⁾. Dependendo dos parâmetros utilizados no processo de nitretação iônica, pode-se obter apenas a zona de difusão ou a zona de difusão e a camada de compostos. Dentre os parâmetros citados, a temperatura e a composição gasosa são os que mais atuam no controle microestrutural da camada nitretada. O aumento do potencial de nitrogênio durante a nitretação favorece a formação da camada de compostos⁽⁶⁰⁾, pois a formação dos compostos depende da disponibilidade de átomos de nitrogênio acima do limite de saturação intersticial na matriz de Fe ⁽⁵⁷⁾. Já o aumento do teor de carbono no gás de processo aumenta a velocidade de crescimento da zona de difusão e da camada branca⁽⁶¹⁾. O argônio é adicionado para aumentar os efeitos nitretantes a baixas pressões, podendo ser benéfico para controlar os efeitos de formação de camada branca ou de modificação morfológica superficial. O hidrogênio reduz óxidos superficiais, influenciando na dureza e profundidade da camada nitretada⁽⁶⁰⁾.

A geometria do substrato também afeta o mecanismo de nitretação, pois as temperaturas locais das amostras podem variar, assim como a taxa de bombardeamento pode não ser uniforme ao longo da superfície. Superfícies diferentes dissipam calor a diferentes taxas, o que implica em diferentes cinéticas de nitretação. Em peças pequenas, onde os cantos são significativos, é esperada a formação de camadas irregulares^(62, 58)

Pela mudança da pressão na câmara, é possível controlar a cobertura da superfície pela descarga elétrica, além de evitar penetração em furos e ranhuras, se for o caso⁽⁵⁹⁾.

A densidade de corrente pode afetar a qualidade do tratamento de nitretação iônica por meio das diferenças de temperaturas causadas por ela. A densidade de corrente depende, por sua vez, da tensão da descarga, da pressão, da forma e da posição da peça na câmara de nitretação⁽⁶³⁾.

A fonte de energia para um sistema de nitretação iônica deve garantir uniformidade da temperatura da carga; gerar e controlar a temperatura da carga nos períodos de aquecimento, resfriamento e tratamento; atender as condições físicas para a geração de uma descarga incandescente anômala e prevenir a formação de arcos⁽⁶⁾. Variando-se os parâmetros elétricos na nitretação iônica a baixa pressão, modifica-se as energias das espécies presentes na câmara⁽⁶⁰⁾.

A fonte de potência utilizada para o tratamento de nitretação iônica pode operar, basicamente, em regime DC contínuo (convencional) ou DC pulsado⁽⁴¹⁾. As Figuras 24 (a) e (b) descrevem as curvas de potência nos dois regimes.

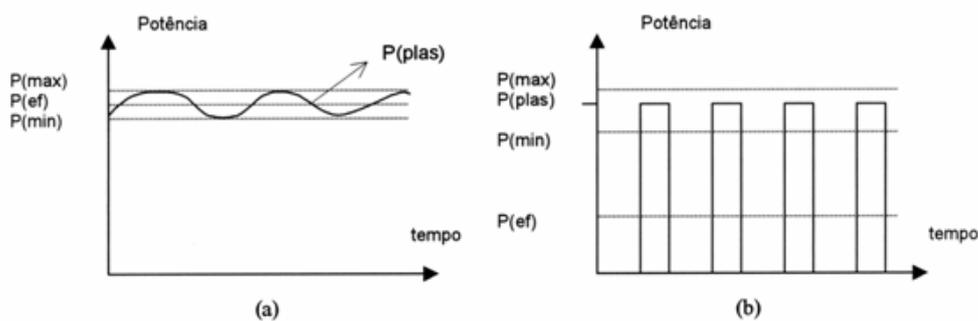


Figura 24: Curvas de potência do plasma em função do tempo. a) DC contínuo b) DC pulsado⁽⁴¹⁾.

Com uma fonte DC convencional o atendimento aos requisitos fica limitado. Somente o pequeno espaço da região de descarga incandescente anômala está disponível para o aquecimento e controle de temperatura da carga. Em altas pressões este intervalo é

muito estreito, com grande possibilidade de formação de arco. Para cargas de geometria complexa, a uniformidade da temperatura é de difícil manutenção, pois regiões onde é alta a razão superfície/ volume podem ser superaquecidas^(41, 59).

Uma solução para otimizar a nitretação iônica é usar o plasma pulsado com algumas condições especiais como formato de pulso quadrado, para que seja possível saltar do zero diretamente para a descarga anômala; interrupção de corrente possível a cada pulso para que a formação do arco seja suprimida; período de pausa curto, para permitir fácil reignição e variação em amplo intervalo da razão pulso/pausa para controlar a potência fornecida pelo plasma à carga. A nitretação iônica usando regime pulsado garante elevada eficiência de nitretação com melhor controle das variáveis de processo⁽⁴¹⁾. Comparando-se as fases presentes nas condições DC contínuo e pulsado, observa-se que γ' aumenta quando o plasma é pulsado. A profundidade da camada nitretada é maior para a amostra feita em DC contínuo com relação àquela feita em regime pulsado. Já as durezas das amostras tratadas em regime pulsado são superiores⁽⁶²⁾.

2.8.1- Mecanismos da nitretação iônica

A ocorrência de uma descarga elétrica em um gás a baixa pressão deve-se à presença de um campo elétrico com energia suficiente para produzir elétrons e íons livres no espaço entre os eletrodos (câmara e o componente no caso). A natureza desta descarga elétrica depende das dimensões da amostra, da natureza do gás, da pressão, da tensão e da corrente aplicadas⁽⁵⁾.

Nesta região de descarga elétrica os gases sofrem reações físico-químicas, onde os elétrons livres ganham energia do campo elétrico produzido entre os eletrodos e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia leva à formação de uma variedade de novas espécies, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizados e excitados. As espécies que bombardeiam o cátodo num plasma de N₂-H₂, principalmente os íons de H₂, são átomos neutros energéticos e íons moleculares. Ocorre um acréscimo destes átomos e íons, pois eles são dissociados e neutralizados antes de alcançar o cátodo. A Figura 25 indica as possíveis reações físico-químicas na superfície do componente sendo nitretado ionicamente.

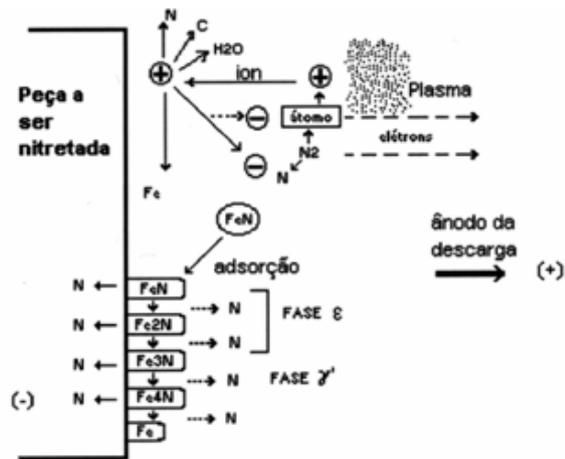


Figura 25: Reações físico-químicas que podem ocorrer no substrato sendo nitretado ionicamente ⁽⁵⁾.

A curva mostrada na Figura 26 representa a relação entre voltagem e corrente para produzir uma descarga elétrica em uma câmara de ionização. A região de interesse dessa curva para o processo de nitretação iônica situa-se entre os pontos E e F ⁽⁶⁴⁾.

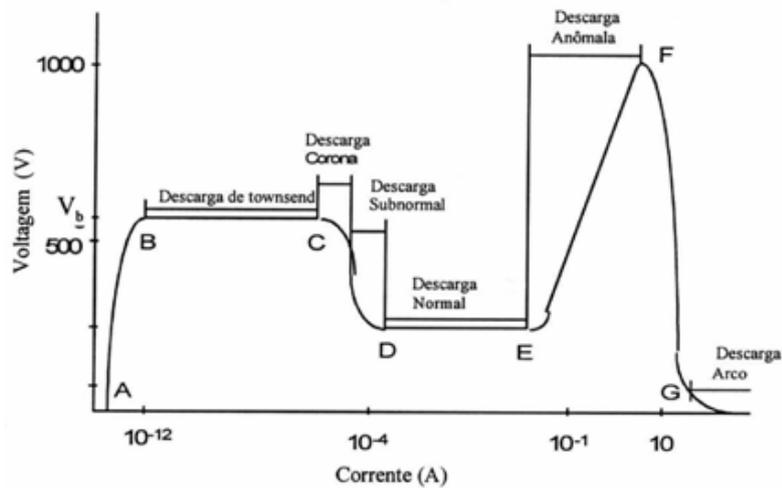


Figura 26: Curva tensão x corrente em uma descarga elétrica ⁽⁶⁵⁾

As descargas de Townsend e Corona possuem correntes muito baixas e são de pouco interesse na nitretação iônica. A região luminescente normal possui densidade de corrente baixa e também é de pouco interesse. Na região de descarga de arco há um aumento localizado da densidade de corrente provocando uma elevação da temperatura, o que pode

causar danos ao substrato com queda de dureza, alterações de fases e até mesmo fusão localizada ⁽⁵⁾. No regime entre E e F- dito descarga anômala- o aumento da tensão aplicada entre os eletrodos leva a um aumento na corrente. A manutenção deste regime é determinada pela relação entre a quantidade de elétrons emitidos pelo cátodo e a quantidade de íons positivos produzidos por colisão dos elétrons com as moléculas do gás. Neste regime, os íons positivos gerados pelos elétrons que atravessam o gás, produzem novos elétrons ao colidirem com o substrato, os quais vão gerar novos íons positivos, que vão colidir com o substrato e assim sucessivamente⁽⁶⁴⁾.

Como os regimes de descarga anômala e de arco são vizinhos, existe sempre a possibilidade de que durante a manutenção da descarga anômala um aumento localizado da densidade de corrente venha a produzir uma descarga em arco. Em sistemas DC esses arcos podem ser induzidos pela presença de partículas sobre a superfície do substrato ou em suspensão, flutuações localizadas de concentração de gases ou irregularidades superficiais⁽⁶⁴⁾.

As principais regiões são a do cátodo, a incandescência negativa, a coluna positiva e a região do ânodo. As duas primeiras são as mais importantes, pois é onde ocorrem os principais fenômenos responsáveis pelo processo nitretante. No cátodo ocorrem os fenômenos mais importantes para a manutenção da descarga e crescimento da camada nitretada, como emissão de elétrons secundários, radiação eletromagnética, dissipação de calor, pulverização da superfície, adsorção e difusão do nitrogênio ⁽⁴¹⁾. Na região do cátodo existe uma subzona chamada de espaço escuro, caracterizado por um intenso campo elétrico no qual os elétrons e os íons são acelerados. Nessa região ocorrem fenômenos como ionização e excitação, troca de cargas e retropulverização. Quanto maior for a queda de tensão no espaço escuro, maior será a aceleração dos íons e o aumento da taxa de produção de átomos ejetados e elétrons secundários, aumentando a probabilidade reações químicas formadoras de nitretos. A luminosidade resulta da colisão elástica de elétrons, que alcançam o fim do espaço escuro com a máxima energia, com átomos e moléculas do gás. Como o estado excitado é um estado instável, há uma tendência da molécula excitada retornar ao seu estado original. Há o decaimento de elétrons a estados inferiores de energia, resultando na emissão de luz. O espectro abrange a luz visível e ultravioleta, originando a característica luminescente da descarga ⁽¹⁷⁾. As taxas de ionização e excitação atingem o seu valor máximo e decrescem até a margem do espaço escuro de Faraday ⁽⁴¹⁾.

2.8.2- Vantagens e desvantagens da nitretação iônica

A nitretação iônica apresenta muitas vantagens sobre os métodos convencionais de nitretação. Entre estas vantagens podemos citar:

- Redução do tempo de tratamento devido à alta concentração de nitrogênio na superfície ⁽⁴¹⁾. Reduções de 50% no tempo são possíveis em relação ao tratamento a gás ⁽¹⁷⁾. Menor distorção das peças devido a possibilidade de utilização de temperaturas mais baixas que aquelas usadas em processos convencionais ⁽⁵⁾;
- Eliminação dos problemas de passivação através da remoção dos filmes superficiais em um plasma de argônio e/ou hidrogênio antes da introdução do gás nitretante ⁽⁴¹⁾;
- Controle da camada nitretada: a nitretação a plasma oferece a possibilidade de efetuar alterações controláveis, que resultam em propriedades especiais da camada. Através das alterações dos parâmetros de processo, diferentes estruturas da camada nitretada são produzidas, adequadas para diferentes condições de trabalho a que serão submetidos os componentes mecânicos ⁽¹⁷⁾.
- Tratamento em temperaturas abaixo de 400°C, que não são viáveis nos processos convencionais;
- Reduzido consumo de gás;
- Diminuição ou eliminação de operações posteriores de acabamento, permitindo uso direto dos componentes após o tratamento;
- Não são gerados resíduos tóxicos;
- Aumenta a adesão de camadas depositadas por PVD ⁽⁶⁶⁾;

As desvantagens da nitretação a iônica são o custo inicial a ser investido no equipamento, a dificuldade de nitretar peças com geometrias complexas e de tratar peças com geometrias diferentes em uma mesma carga devido a diferenças na temperatura das mesmas.

2.8.3- Aplicações da nitretação iônica

A nitretação iônica vem sendo amplamente aplicada em componentes mecânicos com o objetivo principal de aumentar a sua vida útil em serviço. Virabrequins, camisas de cilindros, pinhões, pistões, matrizes para trabalho a quente e a frio, implantes cirúrgicos,

moldes e matrizes para processamento de plástico e engrenagens pesadas são exemplos de aplicações bem sucedidas da nitretação iônica ⁽⁵⁹⁾.

A nitretação também tem sido aplicada em metais e ligas não ferrosas como o titânio e o alumínio⁽⁶⁶⁾. O titânio é um metal leve e com excelentes propriedades mecânicas, com exceção da resistência ao desgaste que é inadequada. Desta forma a indústria automobilística e aeronáutica tem feito grandes investimentos no desenvolvimento da nitretação aplicada ao titânio. A nitretação tem permitido uma melhora na resistência ao desgaste e ampliado a utilização desse material.

Aços inoxidáveis: o maior problema enfrentado na nitretação de aços inoxidáveis é a redução na resistência a corrosão devido ao empobrecimento de cromo livre na camada, pela formação de nitretos deste elemento. Recentemente, com o uso da nitretação a plasma em baixas temperaturas, tem sido possível uma significativa melhora na resistência ao desgaste com uma leve melhora da resistência a corrosão⁽¹⁷⁾.

Indústria de Moldes e Matrizes: matrizes de forjamento produzidas em aço similar ao AISI H13 são nitretadas a plasma por 20 horas a 530 °C para produzir uma camada de compostos com uma espessura em torno de 6 micrometros em uma zona de difusão livre de segregações com uma profundidade de 0,3 mm e dureza em torno de 1150 HV. Um cuidadoso acompanhamento do desempenho dessas matrizes demonstrou um aumento aproximado de 40% em suas vidas úteis em relação a matrizes nitretadas à gás. A vantagem de processar componentes abaixo de 500 °C é importante para matrizes de extrusão feitas de aço similar ao AISI D2 as quais necessitam de uma alta dureza de núcleo para dar suporte a camada nitretada. A nitretação a plasma aumenta a dureza superficial mantendo a dureza do núcleo inalterada.

Parafusos e Cilindros: Na Alemanha e Japão melhoras adicionais na resistência ao desgaste de fusos e cilindros foram conseguidos como resultado da nitretação a plasma.

Indústria Automobilística: virabrequins de aço SAE 4130, usados em motores diesel de caminhões, são nitretados com sucesso. A pequena distorção e o adequado controle da camada de compostos torna possível um acabamento mínimo antes da

montagem. Outros componentes automotivos tem sido processados como engrenagens e garfos de mudança de engrenagens bem como hastes de válvulas de motores.

3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Material

3.1.1 - Composição química

O material utilizado neste trabalho foi o aço ferramenta AISI D2 fornecido no estado recozido, na forma de barras cilíndricas com 16 mm de diâmetro, pela empresa Villares Metals. A composição química foi determinada por espectroscopia de massa realizado no Laboratório de Metalurgia Física- LAMEF- UFRGS. As porcentagens de cada elemento estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Composição química (% em massa) do aço AISI D2.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	V	Mo	Ni	S	P
%	1,49	0,35	0,42	12,04	0,68	0,64	0,18	0,003	0,023

3.1.2 - Corpos de Prova

Foram retirados da barra recozida 20 corpos de prova com 16 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. As faces cilíndricas foram usinadas para a obtenção de faces paralelas.

A Figura 27 ilustra os corpos de prova utilizados nos ensaios.



Figura 27: Imagem de alguns corpos de prova utilizados

3.1.3 – Tratamento Térmico

A tempera foi realizada em forno à vácuo com aquecimento a 1050°C por 30 minutos seguido de resfriamento em N₂ gasoso a uma pressão de 5 bar (5x10⁵ Pa) até a temperatura de 25°C. A seguir os corpos de prova foram submetidos a um duplo revenido a 540°C por 2h conforme ilustra-se na Figura 28. A dureza média final obtida foi de 57 HRc.

A temperatura de austenitização de 1050°C foi selecionada por fornecer melhores valores de tenacidade já que a fração de austenita retida e o efeito do endurecimento secundário são os fatores microestruturais que controlam esta propriedade⁽⁶⁷⁾. No caso de materiais destinados a tratamentos superficiais, tais como a nitretação, e com elevada estabilidade dimensional, o ciclo de revenimento efetivo é realizado acima de 500°C⁽⁶⁷⁾. Neste estudo, optou-se por duplo revenido a 540°C.

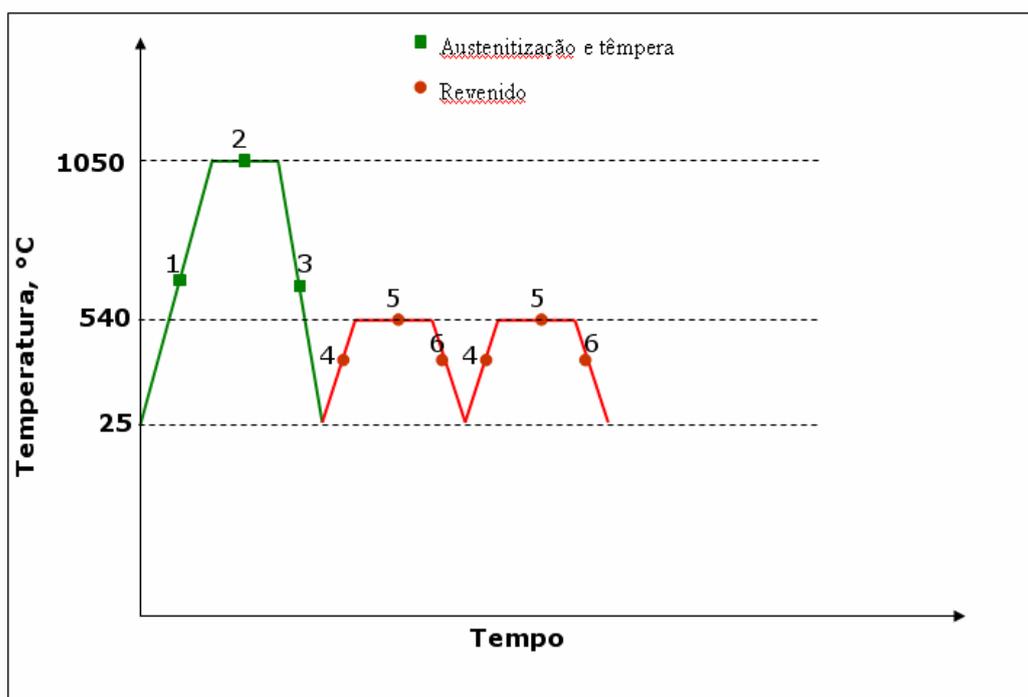


Figura 28: Representação do ciclo de tratamento térmico empregado para o aço AISI D2.

Onde as numerações apresentadas na Figura 28 são, de forma esquemática:

1. Aquecimento até a temperatura de austenitização;

2. Tempo de manutenção do material na temperatura de austenitização (30 minutos);
3. Têmpera em N_2 , a uma pressão de 5 bar, para resultar em uma microestrutura martensítica;
4. Aquecimento até a temperatura de revenimento;
5. Tempo de permanência na temperatura de revenimento (2 horas);
6. Resfriamento em N_2 , a uma pressão de 5 bar (5×10^5 Pa), das amostras a partir da temperatura de revenimento.

3.2- Nitretação iônica

O equipamento de nitretação iônica é constituído por uma câmara, sistema de vácuo, unidade de distribuição de gás, fonte de alimentação (fonte de potencial) e válvulas para o controle eletrônico de pressão. Um esquema do equipamento é apresentado na Figura 29, onde se destacam os principais componentes do sistema. A Figura 30 ilustra o equipamento de nitretação iônica utilizado no presente trabalho.

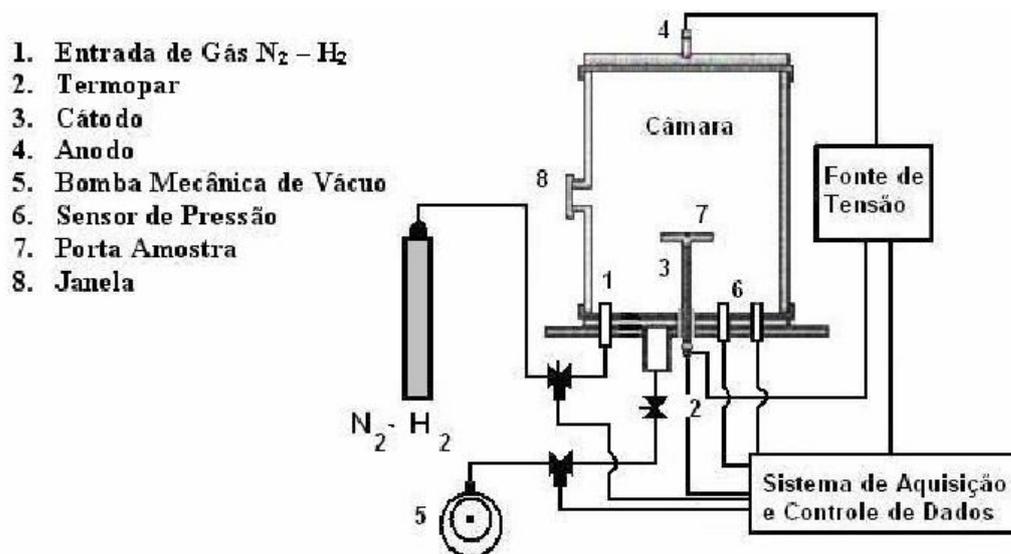


Figura 29: Diagrama esquemático do sistema de nitretação iônica

O sistema mostrado na Figura 29 pertence ao Laboratório de Correlação Angular e Técnicas Nucleares do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. A câmara de vácuo é cilíndrica, fabricada em aço inoxidável AISI 316, apresentando diâmetro interno de 450 mm e altura de 600 mm. O sistema possui duas flanges, sendo ambas confeccionadas em aço inoxidável, situadas na região superior e inferior da câmara. A flange superior e as paredes laterais são ligadas ao terminal positivo da fonte de tensão, constituindo o ânodo. O porta amostra é conectado ao terminal negativo da fonte de alimentação, constituindo o cátodo, possui a forma de um disco de 100 mm de diâmetro e 6mm de espessura, apoiado sobre um suporte que possui uma blindagem elétrica, permitindo maior eficiência no tratamento. A flange inferior é eletricamente isolada possuindo 6 orifícios onde são feitas as conexões de instrumentação de temperatura, vácuo, entrada de gás, controle de vácuo, leitura de pressão e haste de sustentação do porta amostra.



Figura 30: Equipamento de nitretação utilizado nos experimentos.

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir 1×10^{-6} mbar (1×10^{-4} Pa) e possui válvulas para controle de entrada da mistura dos gases e da pressão interna da câmara, durante o tratamento. A fonte de potência consiste num sistema de retificação que recebe a tensão alternada de 220 V da rede elétrica. Possui tensão máxima de saída de 850V e potência de 5 kVA, podendo operar em corrente contínua ou alternada. Para a tensão alternada pode-se variar a frequência de 1 a 150 kHz e o ciclo de trabalho de 10 a 100%. Para o monitoramento de todas as variáveis do processo, existe um sistema de captura e controle de dados. O valor de tensão elétrica aplicada, corrente elétrica da descarga, ciclo de trabalho, frequência, temperatura das amostras e pressão na câmara são registrados em painéis digitais. Na nitretação iônica existem 4 parâmetros que influenciam na profundidade, dureza e quantidade de fases da camada nitretada. Esses 4 parâmetros são: tempo, temperatura, pressão e mistura gasosa. Neste trabalho 3 parâmetros foram mantidos fixos, sendo eles a temperatura de 400°C, a pressão de 4,5 mbar (450 Pa) e a mistura gasosa de 80% vol.H₂ e 20 % vol.N₂.O tempo foi o parâmetro variável.

A câmara foi evacuada até uma pressão de 1×10^{-4} mbar (1×10^{-2} Pa) antes da nitretação. O ciclo de nitretação iônica incluiu limpeza, aquecimento, nitretação e resfriamento. Ao abrir o plasma com argônio, para a limpeza da superfície, a pressão não se alterou e a temperatura ficou constante em 45°C durante 45 minutos. Após a limpeza, introduziu-se a mistura gasosa da nitretação (80% de N₂ e 20% de H₂) elevando-se a temperatura até 400°C a uma taxa de 15°C/min. Na temperatura de *set point* (400°C) o equipamento inicia o registro do tempo de tratamento.

As amostras foram nitretadas durante 30, 60, 120, 180 e 360 minutos. As peças nitretadas permaneceram na câmara de nitretação sob alto vácuo (1×10^{-6} mbar) até a temperatura ambiente visando evitar a oxidação da camada nitretada.

Os valores de tensão e corrente foram ajustados visando a manutenção da temperatura de 400°C.

O fornecimento de potência foi realizado no modo DC pulsado. A frequência da fonte foi de 100 kHz e o fator de trabalho foi de 100% (razão entre o tempo de pulso e o período da onda quadrada).

No total, foram nitretados 20 corpos de prova, 5 para cada condição.

Antes de serem submetidas a nitretação iônica, as amostras foram lixadas até a lixa 1200 e polidas com pasta de diamante de 3 μm em uma das faces, além de terem sido desengraxadas, por imersão em acetona, em equipamento de ultra-som.

3.3- Análises

As amostras foram caracterizadas através das seguintes técnicas: microdureza superficial, perfis de microdureza, caracterização microestrutural, medição visual da camada nitretada, difratometria de raios-X e ensaios de resistência ao desgaste.

3.3.1- Caracterização microestrutural da camada nitretada

As amostras foram cortadas de modo a se obter uma seção transversal da camada nitretada. Esta seção foi embutida com um encosto metálico junto à camada para evitar a deformação da mesma.



Figura 31: Seqüência de preparação das amostras para embutimento

Após o embutimento em resina, realizou-se a preparação metalográfica padrão. Estas passaram pela seqüência de lixamento em lixas n.º: 120, 220, 320, 400, 600 e 1000, polimento com pasta de diamante de 6 μm e 3 μm e, finalmente, ataque químico com reagente Nital 2%.

A microscopia eletrônica de varredura, foi realizada em equipamento Quanta 200 3D da PHILIPS, pertencente a Polícia Federal em Brasília-DF. A microscopia óptica convencional foi realizada em microscópio óptico metalúrgico de campo claro VERSAMET 3.

3.3.2- Análises de microdureza Vickers (HV)

O indentador é uma pirâmide de diamante, de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas (Figura: 32a, 32b e 32c). Utiliza-se carga menor que 1kgf, a qual produz uma impressão microscópica em forma de losango regular com a base quadrada.

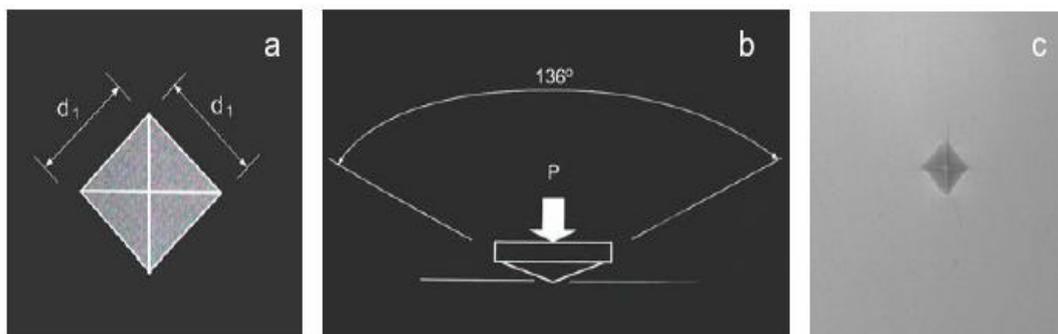


Figura 32: a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação Vickers

A determinação da dureza é baseada na resistência que um material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante, sob uma determinada carga. A dureza na escala Vickers, HV, que se baseia na área projetada da impressão residual, pode ser expressa:

$$HV = P / A_{\text{Vickers}}$$

onde P é a carga máxima de ensaio e A_{Vickers} a área da impressão residual.

Pode-se expressar a área da impressão residual na escala Vickers em função da diagonal média da seguinte forma:

$$A_{\text{Vickers}} = d^2 / 2 \cos 22^\circ = d^2 / 2 \sin (136^\circ / 2) = d^2 / 1,854368$$

Para a determinação da microdureza superficial e para a confecção dos perfis de microdureza, utilizou-se um penetrador Vickers e carga de 0,05 kgf. Foram feitas 5

indentações para cada amostra, uma de cada condição de nitretação e também de uma não nitretada. Com as medições de microdureza é possível observar o aumento da dureza superficial.

As medições de microdureza foram realizadas em um microdurômetro modelo HMV 2 versão 1.23 (Shimadzu, Japão), apresentado na Figura 33.

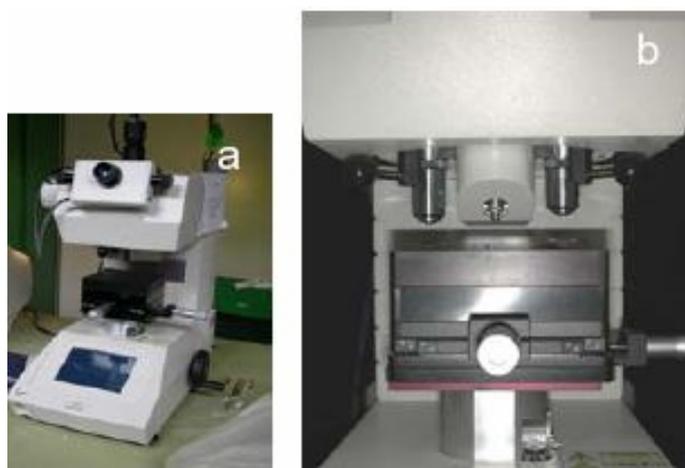


Figura 33: a) microdurômetro; b) Vista aproximada do microdurômetro

3.3.3- Determinação das fases presentes por difratometria de raios-X

O equipamento de difratometria de raios-X utilizado pertence à Faculdade de Química da Universidade de Brasília (UnB), operando com alvo de cobre e monocromador colocado na frente do detector para filtragem da linha de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$). Para a obtenção dos difratogramas utilizou-se como parâmetros de operação um intervalo angular de $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e velocidade de varredura angular de $0,5^\circ/\text{minuto}$. As ordenadas dos espectros referem-se a *contagem por segundo* (CPS) e representam uma intensidade relativa.

3.3.4- Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste micro-abrasivo foram realizados em um equipamento de micro-abrasão do tipo esfera livre (da marca CSEM) pertencente ao Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia (Figuras 34, 35 e 36).

Neste tipo de equipamento a esfera, movida por um eixo motor, gira sobre a amostra, fixa em um porta-amostra acoplado a uma célula de carga, que mede continuamente a força normal durante o teste. A carga do ensaio é determinada pelo peso da esfera, pela inclinação da mesa porta-amostra e pela posição do conjunto em relação ao eixo motor (Figura 34).

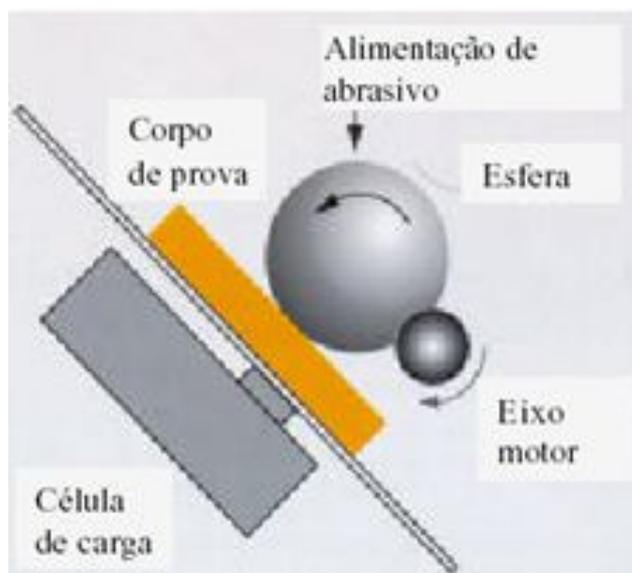


Figura 34: Princípio de funcionamento do aparelho de micro-abrasão Calowear⁽³⁴⁾.

3.3.4.1- Condições de ensaio

Foi utilizada uma esfera de aço AISI 52100 com um diâmetro de 25,4 mm. O meio abrasivo foi uma suspensão composta de partículas abrasivas de dióxido de silício (SiO_2) em água destilada, a uma concentração de 0,75 g de abrasivo por cm^3 de água. A distribuição granulométrica das partículas abrasivas estava entre 0,5-10 μm , com aproximadamente 80% entre 1-5 μm . A suspensão abrasiva foi agitada continuamente durante cada teste por meio de agitador acoplado ao aparelho de micro-abrasão visando prevenir a decantação das partículas abrasivas. A mistura foi bombeada até a interface esfera-amostra, utilizando-se uma bomba peristáltica. A vazão do abrasivo foi fixada a cerca de uma gota a cada 3 segundos. A rotação do eixo motor foi mantida em 150 rpm, gerando uma velocidade entre a superfície da esfera e a amostra de aproximadamente 0,1 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. As Figuras 35 e 36 mostram os principais componentes e o próprio aparelho de micro-abrasão Calowear.

Os testes foram realizados em intervalos de 5 minutos, levando um tempo total de 60 minutos. A cada intervalo foi medido o diâmetro da calota de desgaste, produzida na superfície da amostra, com uma luneta acoplada ao equipamento e, com isso, foi calculado o coeficiente de desgaste. Isso se faz necessário para verificação do tempo em que a taxa de desgaste tende a um valor constante (chamado de “regime permanente”) nas condições de ensaio empregadas.

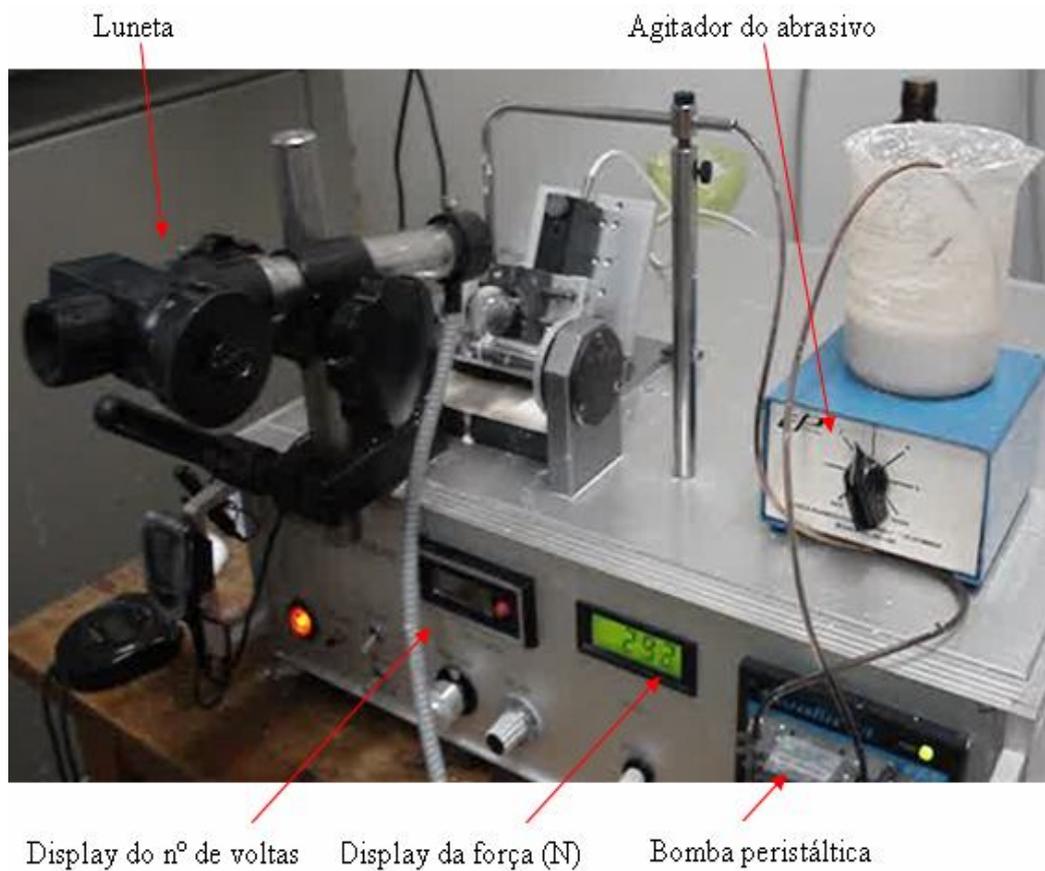


Figura 35: Visão geral do equipamento de micro-abrasão.

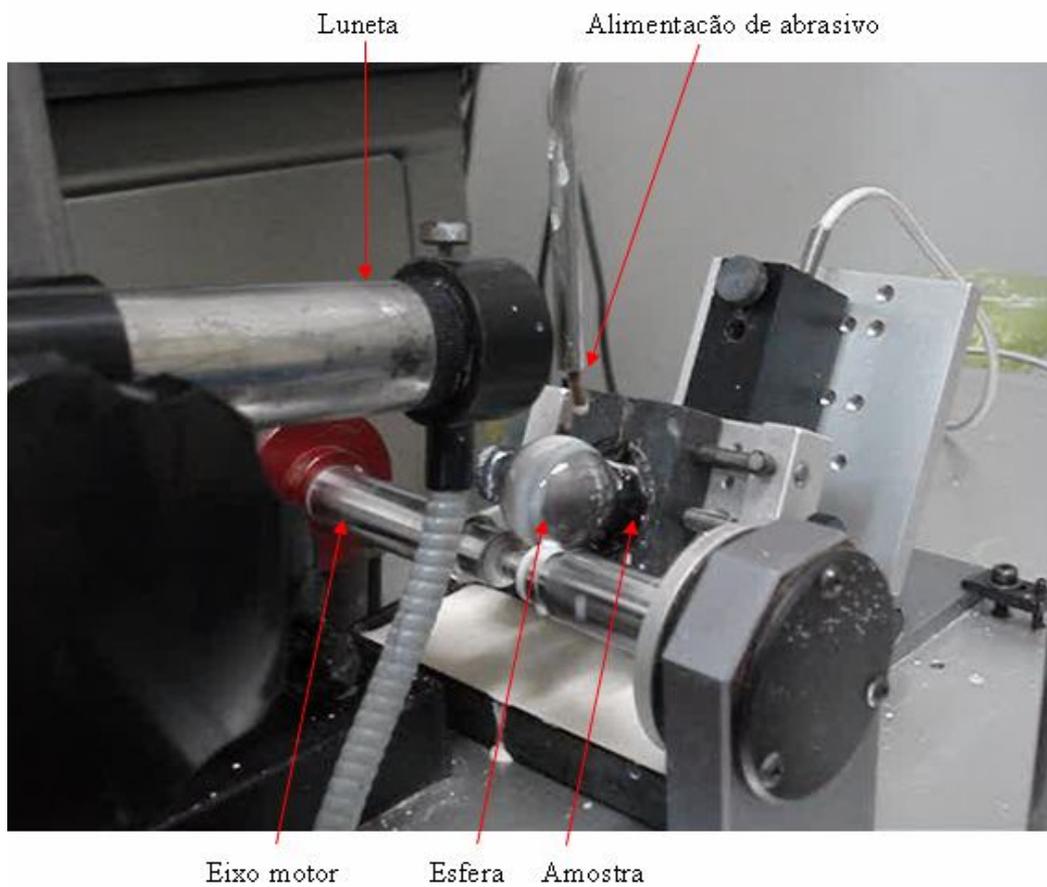


Figura 36: Montagem experimental mostrando equipamento e acessórios do ensaio de micro-abrasão utilizado.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões das análises realizadas foram agrupados neste capítulo.

Os resultados são apresentados especificando-se qual o tempo usado para o tratamento de nitretação, ou seja, 30, 60, 120, 180 e 360 minutos.

4.1- Caracterização do material no estado como recebido

A Figura 37 apresenta a microestrutura do material no estado recozido.

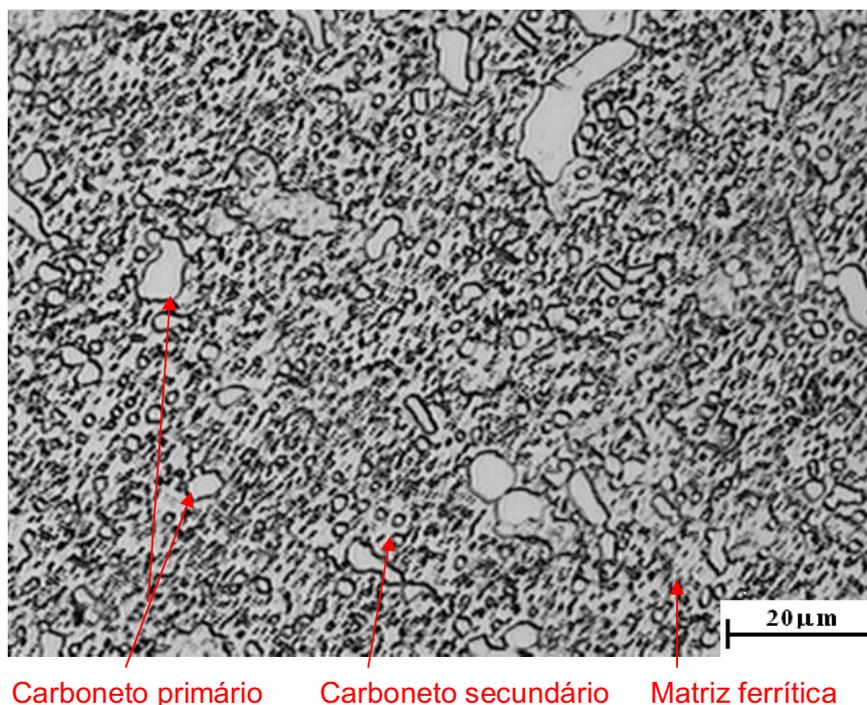


Figura 37: Microestrutura do aço ferramenta AISI D2, em microscópio óptico, no estado recozido. Microestrutura composta por carbonetos secundários globulares (pequenos) e carbonetos primários irregulares (grandes) distribuídos na matriz ferrítica. Dureza: 220 HB (220 HV). Ataque: nital 2%. Aumento: 500X

4.2- Caracterização do material após a têmpera

A Figura 38 mostra a microestrutura do aço D2 após o processo de têmpera e revenimento.

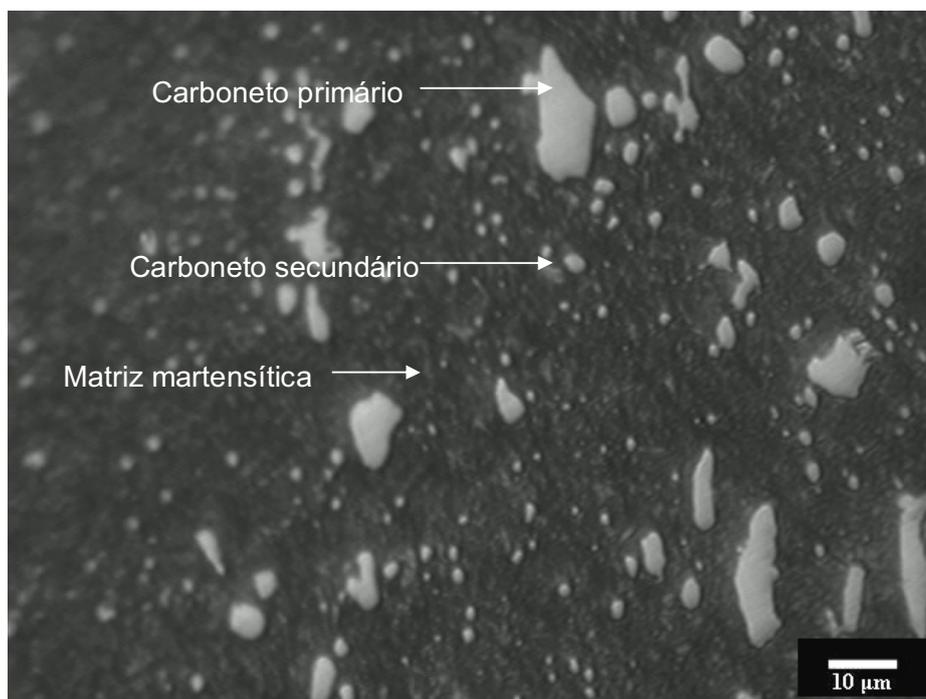


Figura 38: Microestrutura do aço ferramenta AISI D2, em microscópio óptico, após têmpera e revenido. Microestrutura composta por carbonetos secundários globulares (pequenos) e carbonetos primários irregulares (grandes) distribuídos na matriz martensítica. Dureza: 57 HRc (650 HV). Ataque: nital 2%. Aumento: 400X

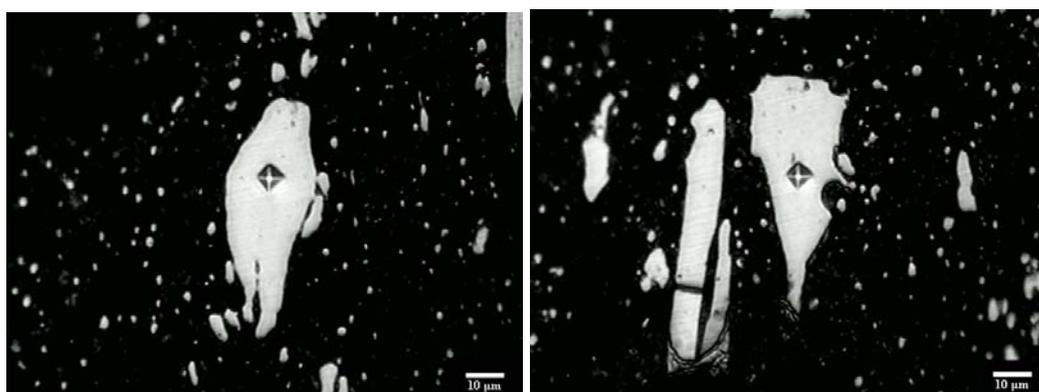
Realizou-se medidas de microdureza Vickers dos carbonetos de grandes dimensões e da matriz. O objetivo foi determinar a diferença de microdureza que existe entre a matriz e os carbonetos primários sendo estes os principais responsáveis pela alta resistência ao desgaste do D2. Deve-se destacar que a dureza média (englobando tanto a dureza dos carbonetos quanto da matriz) obtida de 5 indentações foi de 57 HRc.

A Tabela 8 mostra os valores de microdureza dos carbonetos primários e da matriz do aço AISI D2 temperado e revenido.

Tabela 8: Valores de microdureza dos carbonetos primários e da matriz do aço AISI D2 temperado e revenido.

Microdureza HV 0,05 kgf (matriz)	Microdureza HV 0,05 kgf (carbonetos primários)
715	1206
720	1432
710	1129
730	1122
721	1428
Média: 719,2	Média: 1263,4
Desvio padrão: 7,46	Desvio padrão: 155,62

A Figura 39 ilustra a medição de microdureza nos carbonetos primários.



(a)

(b)

Figura 39: Metalografias (a; b) mostrando as indentações realizadas nos carbonetos primários do aço AISI D2 temperado e revenido . Aumento 400X.

O aço ferramenta AISI D2 é um material com número considerável de elementos de liga contendo especialmente alto teor de cromo e carbono. Para diminuir a dureza e facilitar os processos de usinagem o aço sofre um tratamento de recozimento. Neste tratamento, efetuado à aproximadamente 500°C, obtém-se uma matriz ferrítica com carbonetos primários e uma grande quantidade de carbonetos secundários globulares conforme observa-se na Figura 37. Na etapa de endurecimento do material, eleva-se este

até a temperatura de austenitização (1050°C) onde parte dos carbonetos secundários são redissolvidos com liberação de carbono para a austenita. Após a têmpera, constituída por um resfriamento rápido, tem-se uma microestrutura endurecida composta por carbonetos primários, secundários (agora em menor quantidade) dispersos em uma matriz martensítica. Uma vez temperado o aço passa por um processo de revenimento a alta temperatura (540°C para o D2) para diminuição das tensões internas formadas durante processo de resfriamento e obtenção do pico de dureza secundária⁽²³⁾.

4.3- Microestrutura do material nitretado

A seqüência das Figuras 40 (a) à (f), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram o material nitretado em função do tempo de tratamento.

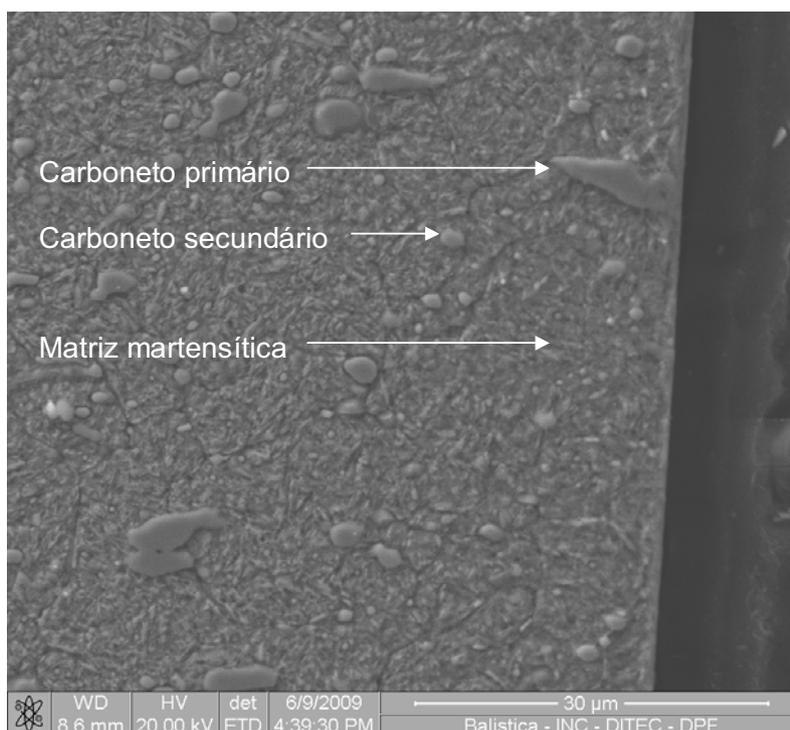


Figura 40 (a): não nitretado

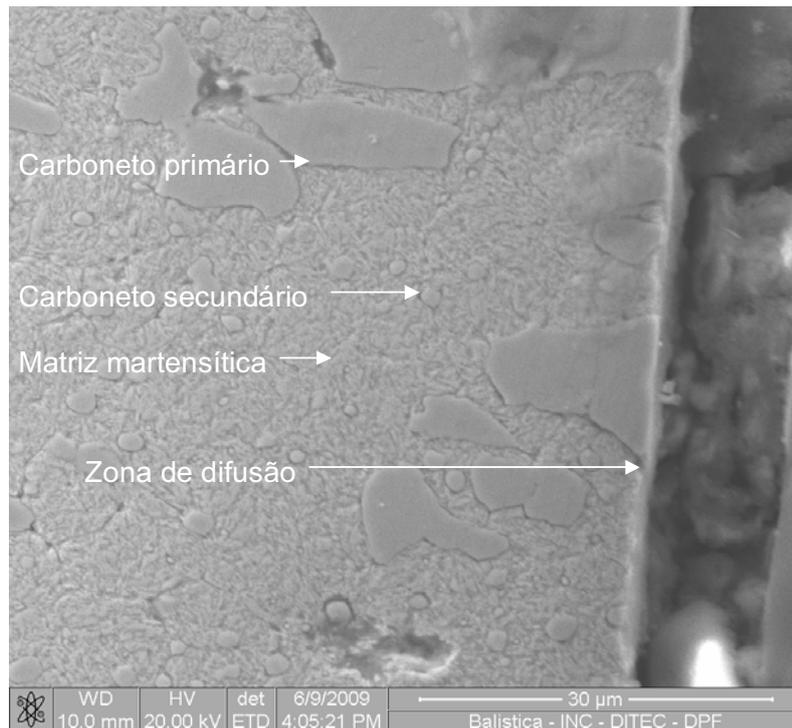


Figura 40 (b): 30 minutos

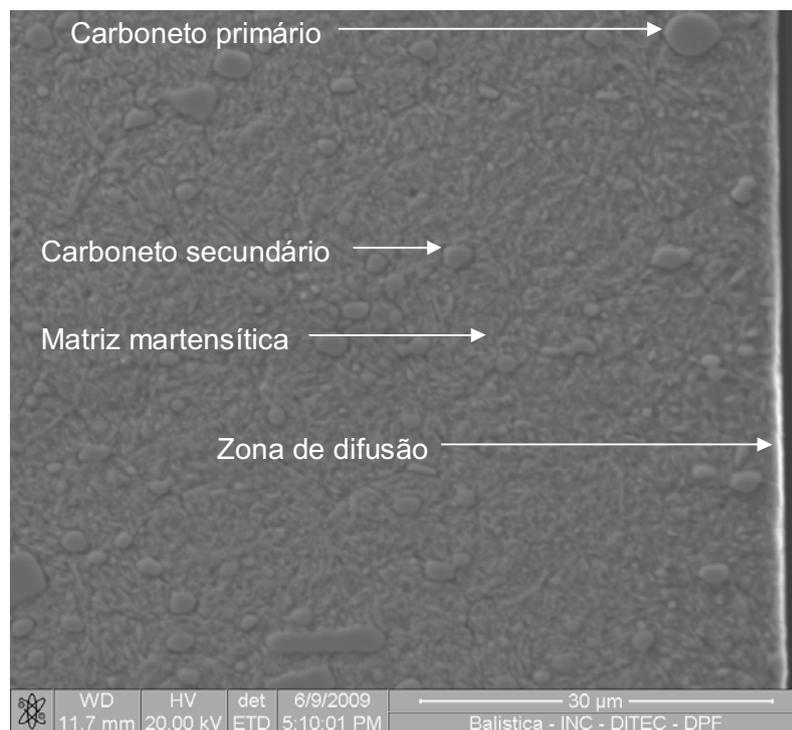


Figura 40 (c): 60 minutos

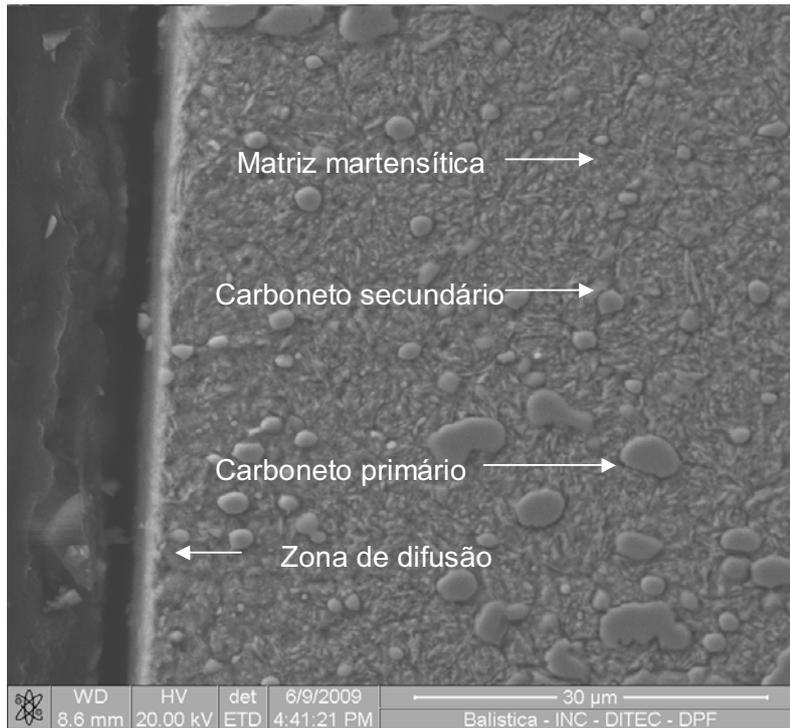


Figura 40 (d): 120 minutos



Figura 40 (e): 180 minutos

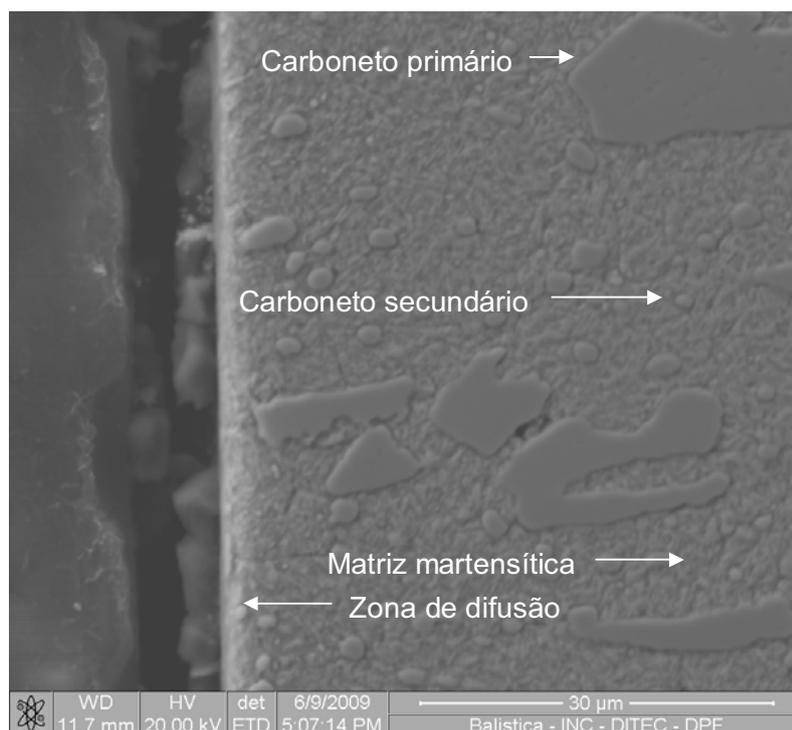


Figura 40 (f): 360 minutos

Figura 40: Microestruturas, obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura, das amostras nitretadas do aço ferramenta AISI D2 temperado e revenido em função do tempo de nitretação. Ataque: nital 2%. Aumento: 4000X.

As micrografias do material nitretado não apresentam camada de compostos em nenhuma das condições estudadas. Observa-se uma microestrutura martensítica com carbonetos primários, secundários e uma pequena camada de difusão. Não houve formação de novas fases de modo contínuo nos contornos de grão, pelo fato da concentração de nitrogênio intersticial não ultrapassar o limite de solubilidade na rede cristalina do Ferro- α .

A camada de difusão é responsável por alteração nas propriedades mecânicas da superfície do material. A referida camada promove aumento de dureza e geração de tensões residuais compressivas que são responsáveis por aumento nas propriedades mecânicas^(1, 17, 68). Melhores resultados provavelmente poderiam ser obtidos se a camada de difusão apresentasse novas fases, ou seja, precipitados de ferro ou de elementos de liga como no caso do aço ferramenta AISI D2. Com a presença de novos precipitados ocorrerá incremento na dureza e no nível de tensões residuais compressivas imposto.

A utilização de altas temperaturas de nitretação promove a formação de redes contínuas de precipitados nos contornos de grão, tornando a camada fragilizada e suscetível a trincas (lascamento)^(17, 46, 65). Com o uso de temperaturas mais baixas de tratamento é possível evitar a precipitação em rede nos contornos de grão e conseqüentemente evitar redução de tenacidade da camada endurecida.

4.4- Microdureza de superfície e perfis de microdureza das camadas nitretadas

4.4.1- Microdureza de superfície

A Figura 41 apresenta a variação da dureza na superfície das camadas nitretadas em função do tempo de nitretação. Também são apresentados nesta Figura os valores de microdureza do material não tratado. Os valores representam uma média de 5 indentações em cada amostra, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Microdureza na superfície das amostras.

Tempo de Nitretação	Microdureza de Superfície HV 0,05 kgf	Desvio padrão
Não nitretada	733	8,4
30 minutos	1189,2	4,6
60 minutos	1230	5,1
120 minutos	1292,4	6,3
180 minutos	1349	5,7
360 minutos	1426,4	6,7

Na Figura 41 tem-se uma melhor visualização do aumento da dureza obtido após nitretação.

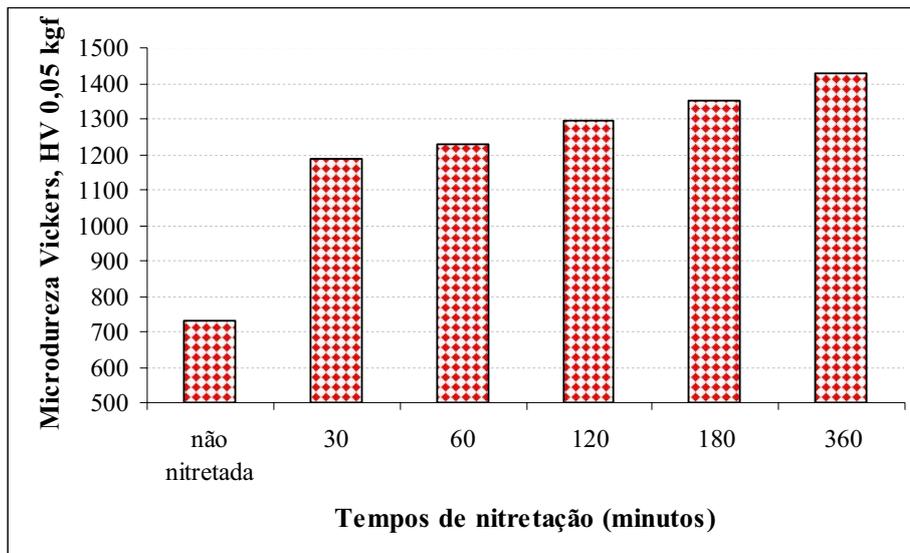


Figura 41: Microdureza Vickers na superfície das amostras.

Verifica-se que a microdureza na superfície da camada nitretada aumenta em função do tempo de tratamento atingindo 1426,4 HV para 360 minutos. Com o aumento do tempo tem-se uma maior concentração de nitrogênio em solução sólida que, ao provocar uma maior distorção na matriz, promove a elevação da dureza. Nos tempos menores o aumento de dureza é menor, mas significativo em relação ao material não nitretado.

No caso do tratamento realizado para o aço AISI D2, verifica-se que para os parâmetros utilizados neste trabalho, como concentração de nitrogênio, pressão interna da câmara e tensão (voltagem), haveria a necessidade de se aumentar a temperatura e/ou tempo de nitreção para que a máxima dureza pudesse ser atingida através de uma fina precipitação de nitretos na matriz martensítica. Segundo Tier⁽¹⁷⁾ a dureza depende, além da concentração de nitrogênio em solução sólida, do tamanho, distribuição e estrutura dos nitretos precipitados que, por sua vez, são dependentes da composição e estrutura da amostra, tempo e temperatura de nitreção. Com o aumento no tempo e temperatura de nitreção a concentração de nitrogênio dissolvido na matriz martensítica, quantidade e tamanho dos precipitados aumenta, elevando o valor da dureza superficial.

As Figuras 42 e 43 apresentam indentações Vickers realizadas na superfície da camada nitretada, para o maior tempo e para a amostra não nitretada.

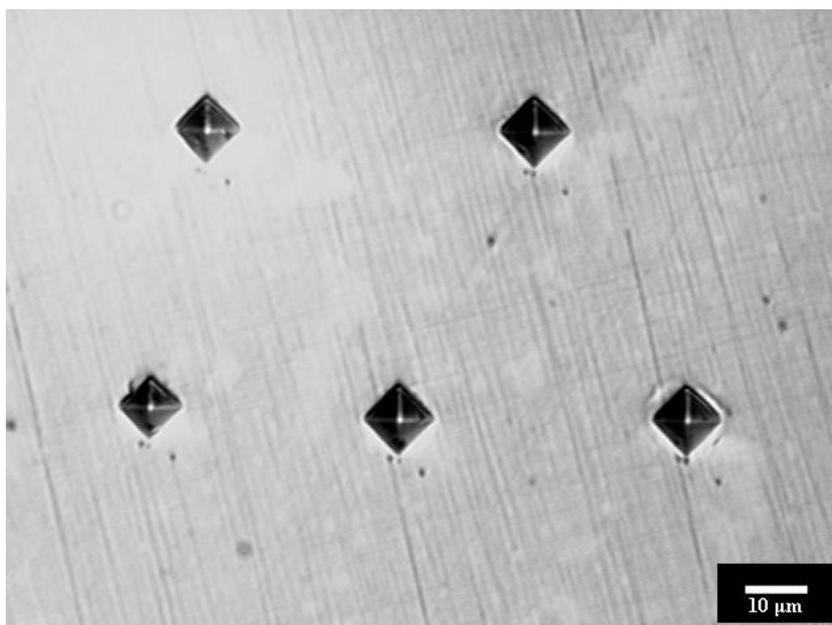


Figura 42: Indentações Vickers de topo na amostra não nitretada. Carga utilizada: 0,05 kgf
Aumento: 400X

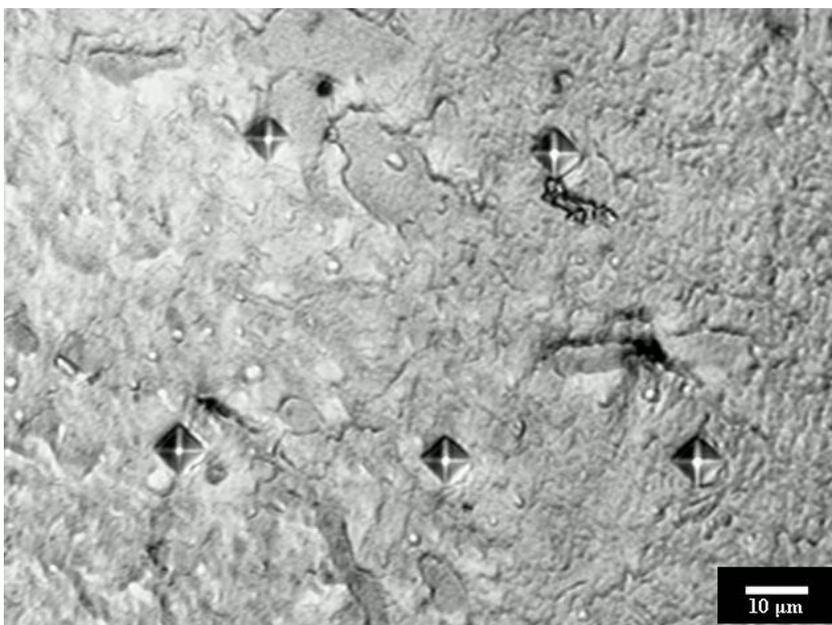


Figura 43: Indentações Vickers na superfície da camada nitretada para o tempo de tratamento de 360 minutos. Carga utilizada: 0,05 kgf. Aumento: 400X

4.4.2- Perfis de microdureza

A Figura 44 mostra como os perfis de microdureza foram determinados.

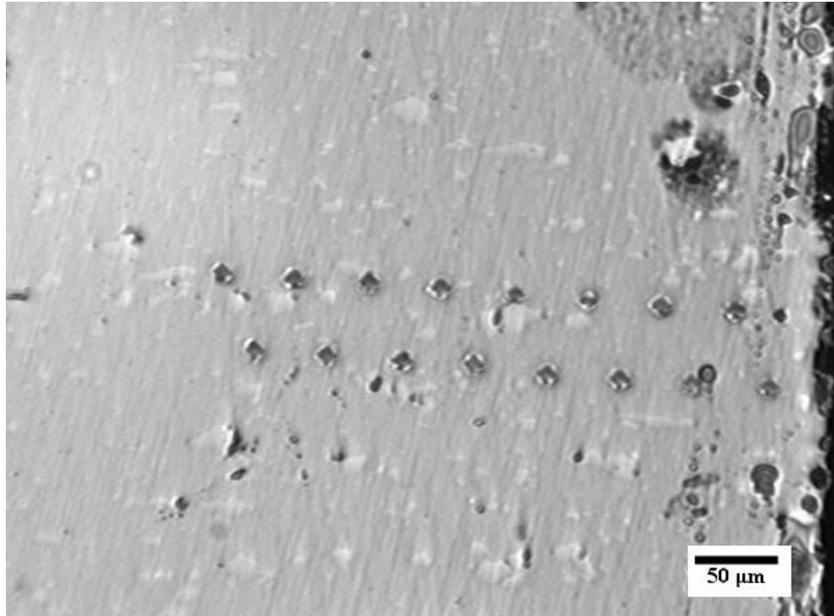


Figura 44: Indentações de onde o perfil de microdureza foi obtido para a amostra não nitretada. Aumento de 100X.

A Figura 45 apresenta os perfis de microdureza das camadas endurecidas. Estes foram realizados com espaçamentos de 20 micra, sendo o primeiro ponto correspondente a microdureza na superfície da amostra.

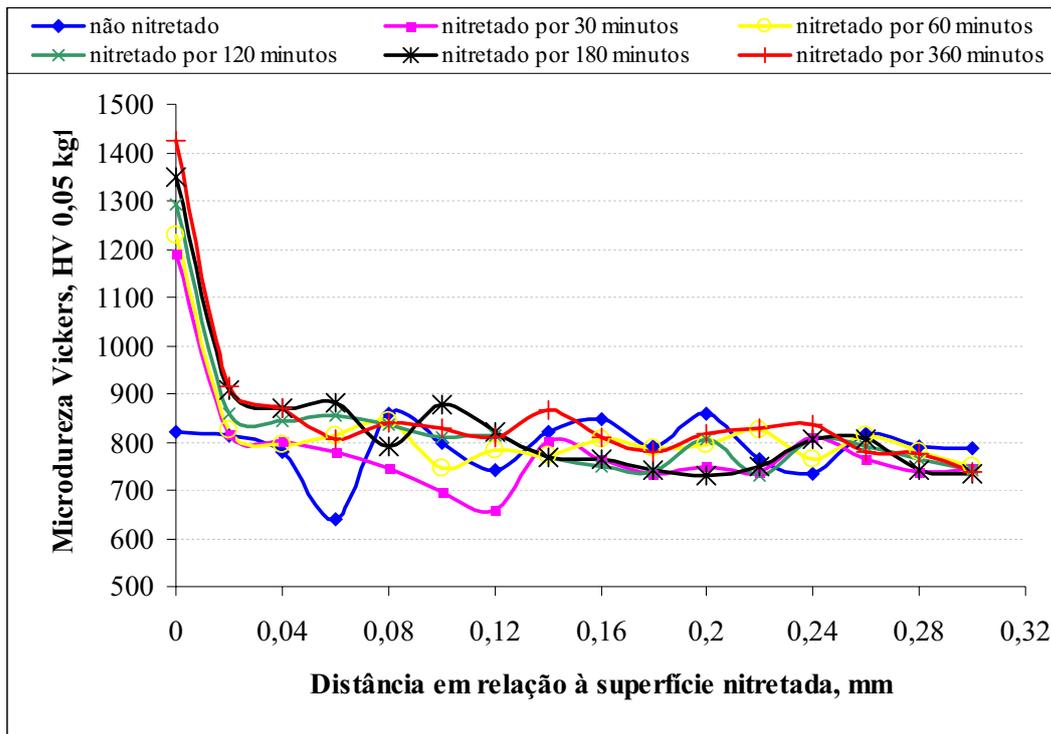


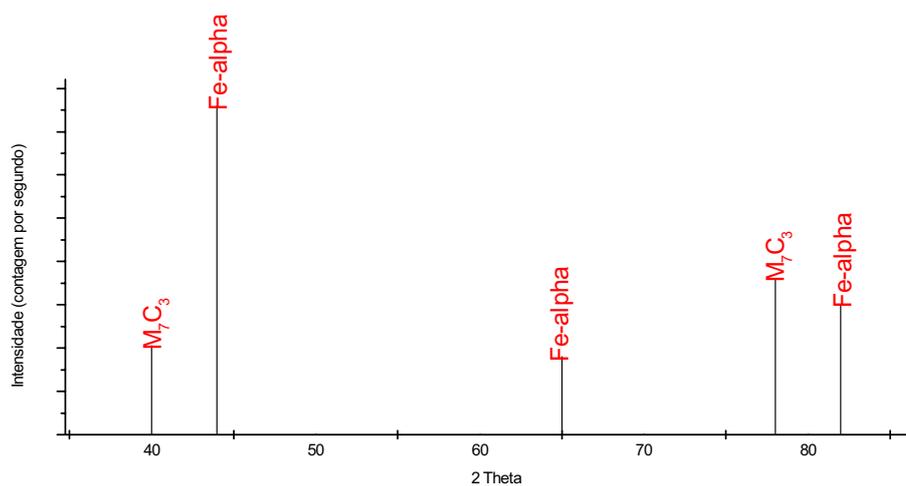
Figura 45: Perfis de microdureza das camadas nitretadas nos diferentes tempos

Como pode ser observado, a efetividade da nitretação foi verificada através de um aumento de dureza superficial que apresentou valores da ordem de 1189,2 no tempo de 30 minutos e 1426,4 no tempo de nitretação de 360 minutos.

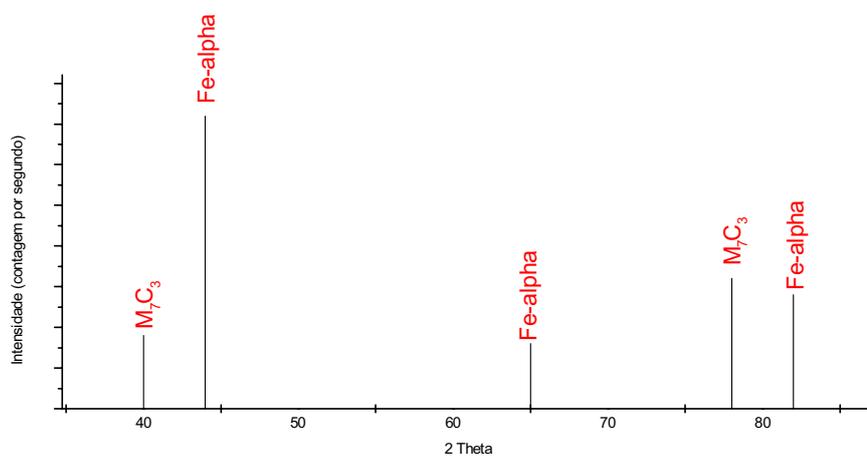
A difusão nos aços é afetada pelo conteúdo de carbono e de elementos de liga com grande afinidade por nitrogênio^(17, 46). Logo, para o aço ferramenta AISI D2, a profundidade de endurecimento está diretamente ligada ao seu alto teor de cromo (aproximadamente 12%) e carbono (em torno de 1,5%). A presença acentuada destes elementos faz com que a profundidade de endurecimento alcançada seja pequena, uma vez que a presença destes dificulta a difusão do nitrogênio em direção ao núcleo. A elevada dureza do núcleo do aço sem nitretação torna desnecessárias camadas com grande profundidade de endurecimento. A própria dureza da matriz já é suficiente para dar sustentação a finas camadas nitretadas evitando a formação de trincas^(65, 46, 17).

4.5- Determinação das fases presentes por difratometria de raios X

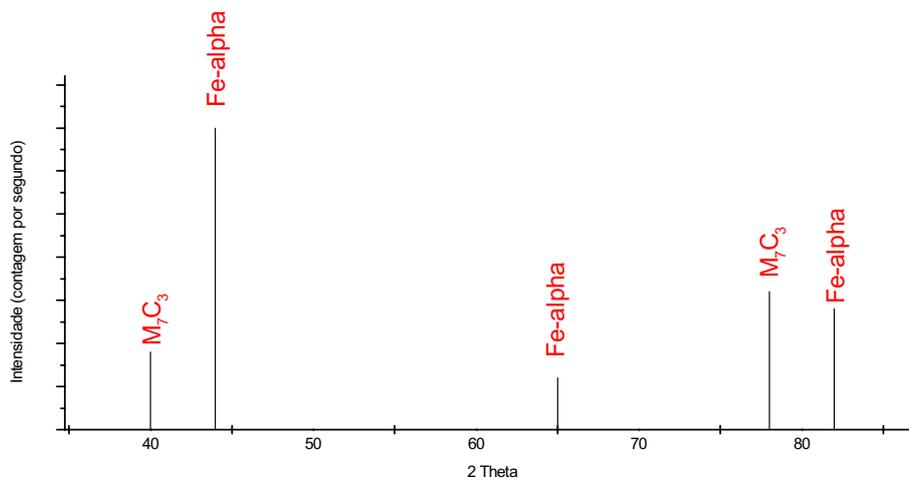
A Figura 46 mostra os padrões obtidos pela análise de difratometria de raios X para identificação de possíveis nitretos formados nas camadas nitretadas.



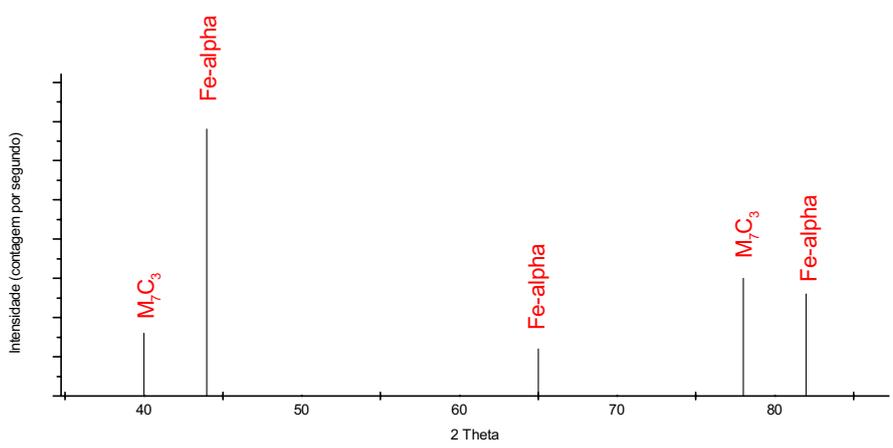
(a) não nitretado



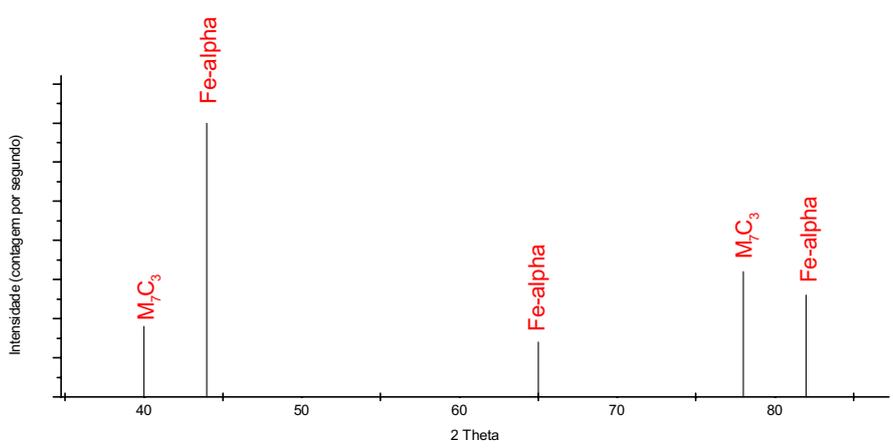
(b) 30 minutos



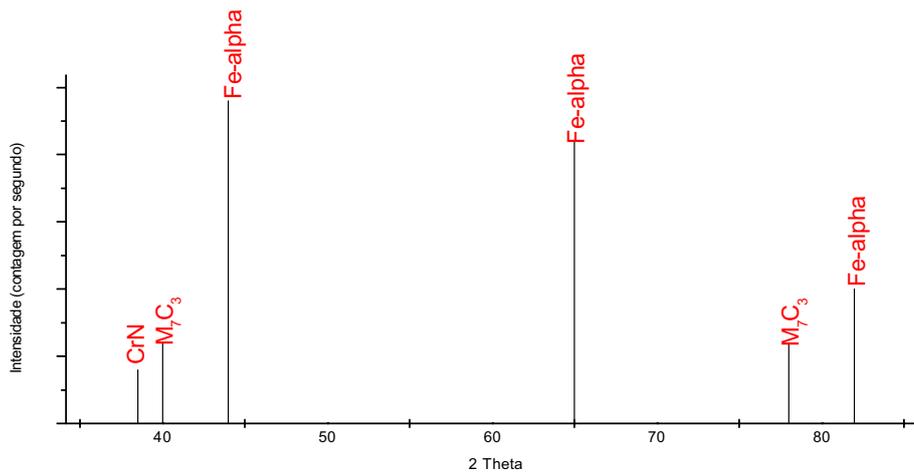
(a) 60 minutos



(b) 120 minutos



(e) 180 minutos



(f) 360 minutos

Figura 46: Padrões de difratometria de raios X das amostras nitretadas nos cinco diferentes tempos e para a amostra não nitretada.

Como pode ser observado nos difratogramas da Figura 46, ocorre superposição de algumas fases. A fase α (martensita revenida) e a fase M_7C_3 possuem alguns picos, nos mesmos ângulos, em todas as amostras para todos os tempos de tratamento. No maior tempo (f) aparece a fase adicional nitreto de cromo. Nos demais tempos de nitretação não foram observados, ao nível de resolução do equipamento utilizado, fases correlacionadas à formação de nitretos.

Importante ressaltar que em nenhum dos tempos de nitretação foi observada a formação de camada de compostos (camada branca). Quando formada esta camada de compostos, além de uma significativa redução da cinética de permeação do nitrogênio no aço nitretado por plasma^(29, 65) tem-se frequentemente falhas em relação a resistência a formação de trincas na camada endurecida. Isto ocorre preferencialmente nos casos onde a camada é composta pelas fases $\gamma'+\epsilon$ ^(46, 65). Esta camada de fase dupla tem duas características que a fazem mais susceptível à fratura: adesão fraca e diferença de coeficientes de expansão térmica. As propriedades superficiais serão mais adequadas quando a camada de compostos não estiver presente ou tiver espessura mínima e monofásica⁽⁶⁵⁾.

4.6- Ensaio de desgaste por micro-abrasão

O ensaio de desgaste por micro-abrasão teve por objetivo determinar a alteração nessa propriedade em função do tratamento de nitretação realizado. Avalia-se como o material (aço ferramenta AISI D2) comportou-se frente ao desgaste micro-abrasivo com o aumento do tempo de nitretação. Os resultados deste teste, descritos como volume desgastado do material e do coeficiente de desgaste, são ilustrados nas Figuras 47 e 48.

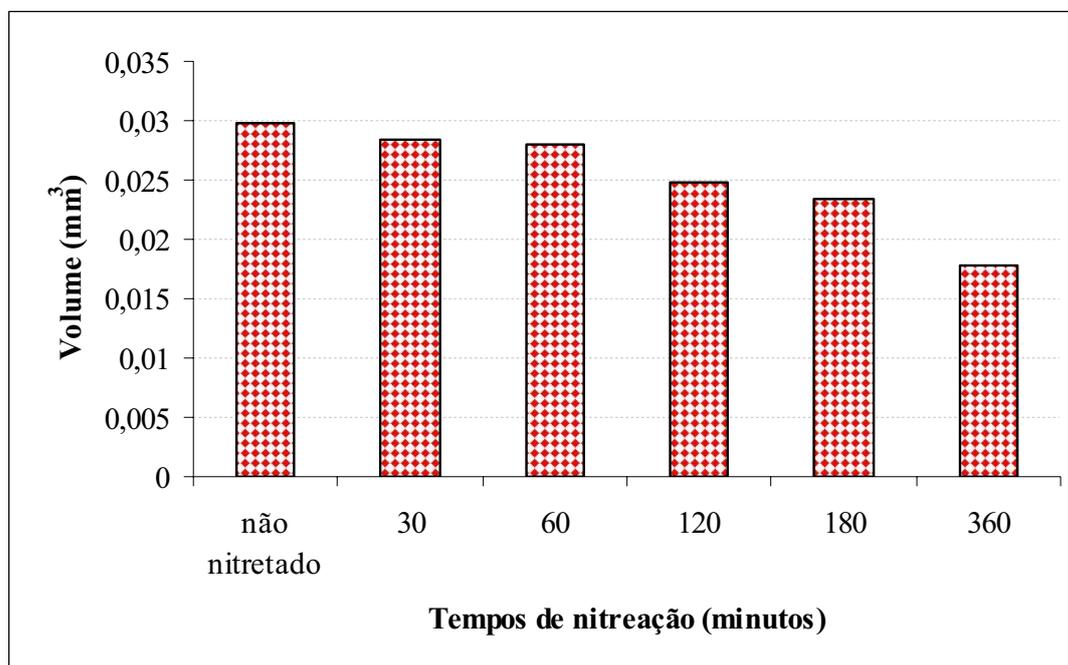


Figura 47: Volume desgastado de material, em 1 hora de ensaio, para cada tempo de nitretação.

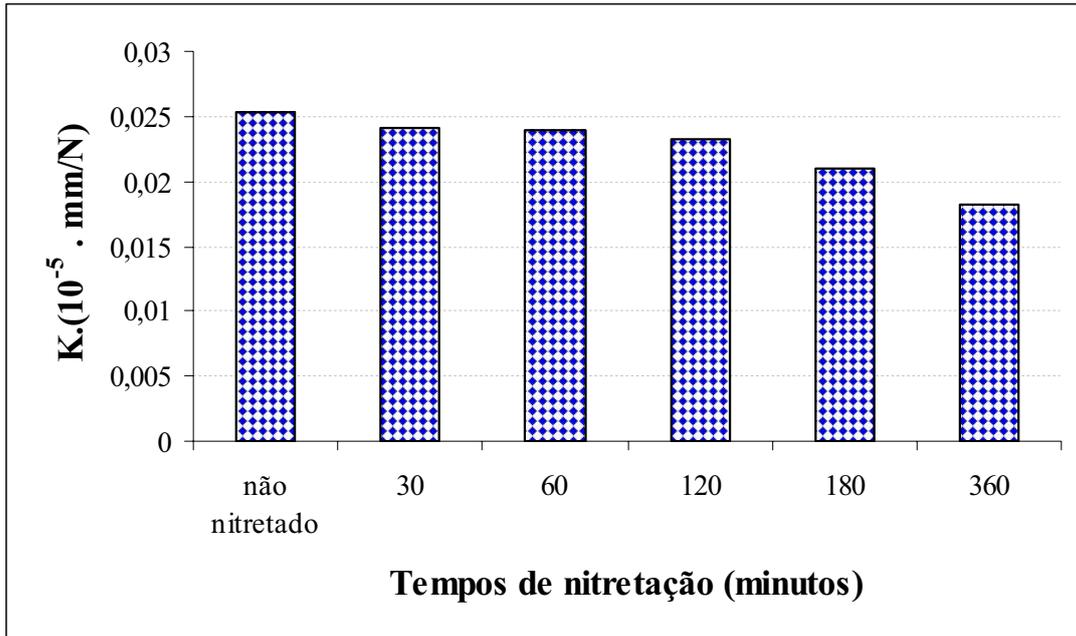


Figura 48: Coeficiente de desgaste de material para cada tempo de nitreção

Como indicado na Figura 49, verifica-se que a taxa de desgaste tende a se estabilizar somente após uma distância de deslizamento percorrida de aproximadamente 260 metros (40 minutos) de ensaio. Esta distância de deslizamento mínima, para estabilização do coeficiente de desgaste, foi verificada para todas as condições de tratamento.

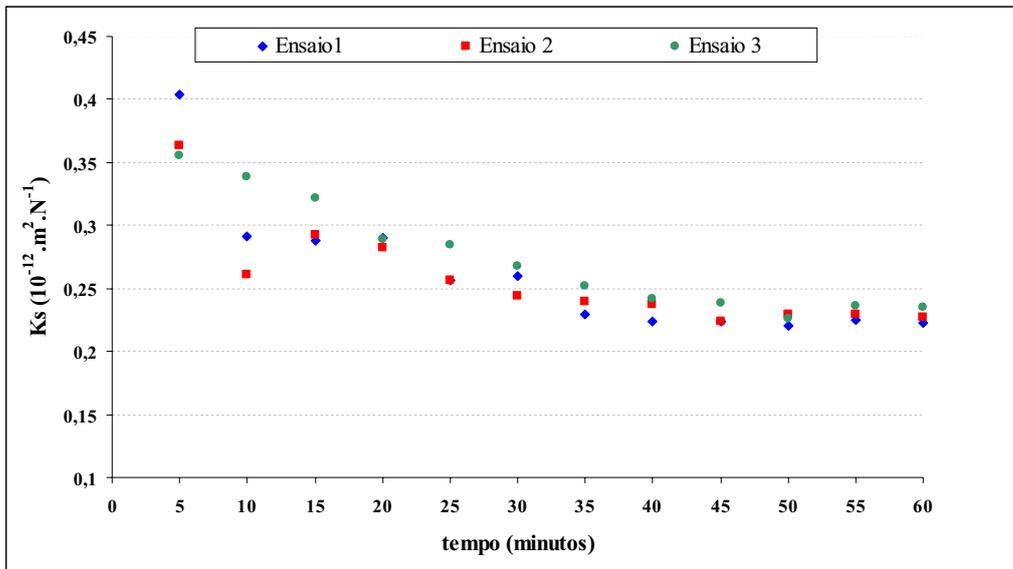


Figura 49: Coeficiente de desgaste em função do tempo de ensaio, exibindo o alcance do regime permanente de desgaste. Amostra nitretada no tempo de 180 minutos.

Extraiu-se também um perfil das crateras de desgaste (material removido da amostra) gerados durante o ensaio (Figura 50). Estes perfis são utilizados para verificar se a cratera do material desgastado das amostras aparenta-se na forma de calotas esféricas. Neste caso pode-se utilizar as equações, anteriormente descritas, para o cálculo do volume desgastado e do coeficiente de desgaste.

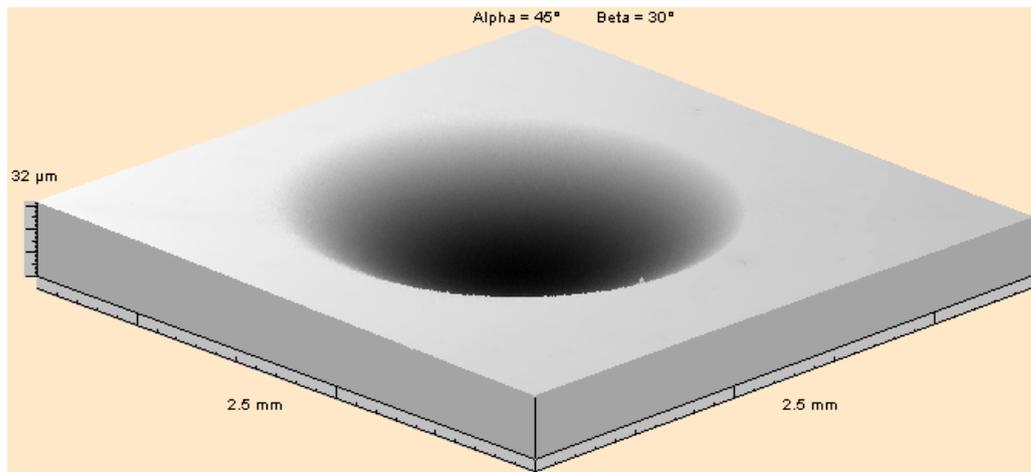


Figura 50: Aspecto típico das crateras obtidas por interferometria a laser. Superfície em 3D.

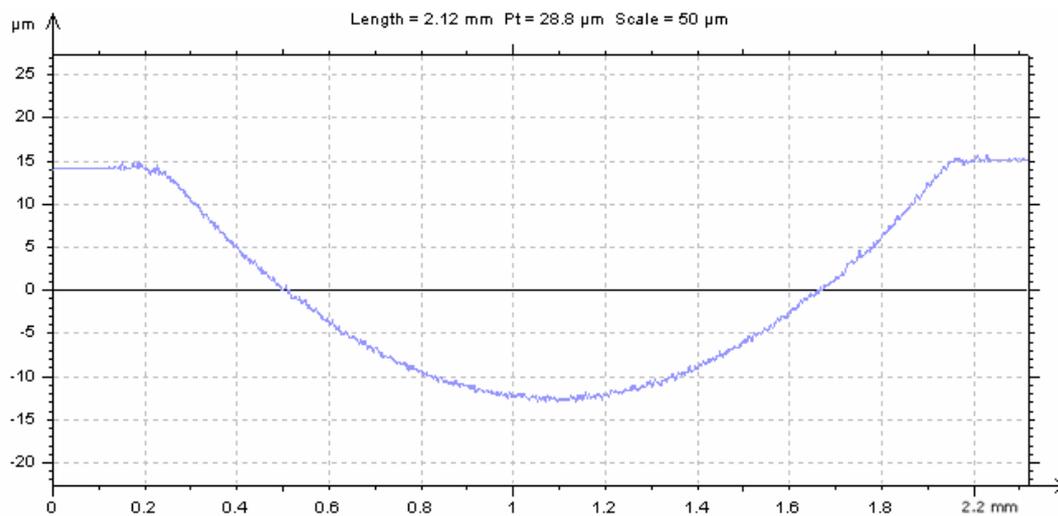


Figura 51: Traço do perfil da cratera no centro (diâmetro da calota).

O comportamento apresentado por cada uma das curvas de desgaste micro-abrasivo está associado à mudanças microestruturais que ocorrem no substrato com o aumento do tempo de tratamento de nitretação⁽⁴⁴⁾. De uma maneira geral, ao analisar-se o gráfico da Figura 47 observa-se que as amostras nitretadas apresentaram um melhor comportamento em relação ao volume desgastado do que o material não nitretado. Verifica-se que houve uma redução no volume desgastado para todos os tempos de tratamento. A diminuição foi mais significativa para o maior tempo utilizado.

O importante aumento obtido na resistência ao desgaste para a nitretação a baixa temperatura de tratamento pode ser correlacionada à não formação de novas fases contínuas nos contornos de grão, ao aumento de dureza superficial, à formação de precipitados e à profundidade do endurecimento. A presença de fases contínuas de elevada dureza nos contornos de grão resulta em alto concentrador de tensão que, somado com o carregamento externo (tensão trativa), facilita a nucleação e propagação de trincas. Desta forma, a presença de um filme de elevada dureza nos contornos de grãos fragiliza a camada favorecendo os mecanismos de desgaste.

Provavelmente, este bom desempenho em relação ao desgaste pode estar relacionado também com a formação de tensões residuais compressivas. Estes valores de tensões residuais compressivas formados na superfície das amostras são mais elevados quando a nitretação é efetuada em baixas temperaturas^(1, 17). Tensões residuais ocorrem quando existem restrições físicas a tendência de alteração volumétrica em partes específicas do material. Na nitretação ocorrem principalmente devido ao gradiente de composição da camada superficial em direção ao substrato (tensão composicional) e aos diferentes coeficientes de expansão térmica linear entre camada e substrato (tensão térmica). A tensão térmica na camada é induzida durante resfriamento da temperatura de nitretação até a temperatura ambiente. O gradiente de composição ocorre devido a presença de um perfil de concentração do nitrogênio, com aumento de sua fração volumétrica no deslocamento em direção à superfície. Uma vez imposta uma força coesiva entre a camada e o substrato através de uma acomodação elástica, uma tensão compressiva paralela a superfície ocorre com uma magnitude que aumenta com a distância da interface em direção a superfície que é compensada pelo núcleo não nitretado o qual resulta com tensões trativas. Considerando a camada nitretada apresentando um perfil de tensões compressivas, a camada é muito fina comparada com o substrato. Então baseado em um

comportamento elástico, equilíbrio mecânico e uma distribuição homogênea da tensão devido ao desajuste camada/substrato, a camada absorve praticamente toda a deformação desse desajuste⁽¹⁷⁾.

Um correspondente decréscimo das tensões residuais compressivas na superfície ocorre simultaneamente com a nitretação de zonas mais profundas⁽¹⁷⁾. A expansão da última zona nitretada seria balanceada pela parcialmente relaxada camada superficial e o núcleo não nitretado, ou seja, em nitretações prolongadas, a tensão residual da superfície pode até mesmo reverter e se tornar de natureza trativa. Altas temperaturas de nitretação também contribuem para uma diminuição de tensões compressivas na superfície. Em elevadas temperaturas o nível de descarbonetação é maior. Desta forma a tendência de expansão provocada pela adição de nitrogênio na camada é amenizada pela remoção do carbono. Assim, a tensão residual total pode ser descrita como a soma da tensão causada pelo nitrogênio em solução sólida, formação de novas fases (quando ocorre), pela redistribuição do carbono, pelas tensões térmicas e relaxação de tensões.

5- CONCLUSÕES

- O tratamento de nitretação à baixa temperatura proporcionou aumentos consideráveis na resistência ao desgaste micro-abrasivo do aço ferramenta AISI D2, sendo mais relevante para o tempo de 360 minutos, que apresentou aumento de aproximadamente 15% em relação ao não nitretado (AISI D2 temperado e revenido). Com o uso de baixas temperaturas de tratamento foi possível obter valores elevados de resistência a abrasão e reduzir a probabilidade de precipitação de carbonetos e nitretos nos contornos de grão. Neste caso, a inexistência de fases contínuas de elevada dureza nas interfaces dos grãos reduziu a concentração de tensão e dificultou a atuação dos mecanismos de desgaste.

- Em nenhuma das situações estudadas houve formação de camada de compostos (fases γ' (Fe_4N) e ε (Fe_{2-3}N)). As condições de processo utilizadas foram adequadas considerando-se que a eventual presença destas duas fases deixaria a camada superficial mais fragilizada, suscetível a trincas devido a fraca adesão entre as duas fases e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica^(41, 47).

- O aumento de dureza superficial, para todos os tempos de tratamento, foi proporcionado pela presença de nitrogênio em solução sólida e nitretos. Átomos de nitrogênio nos interstícios da rede cristalina do ferro- α e a formação de nitretos distorcem o reticulado, reduzindo o movimento de discordâncias e conseqüentemente dificultando a deformação plástica.

- O maior endurecimento da superfície foi para o tempo de nitretação de 360 minutos, ou seja, houve um aumento na dureza superficial de 94,6% em relação ao não nitretado (AISI D2 temperado e revenido). Este aumento deve-se à maior quantidade e concentração de nitrogênio difundido na matriz martensítica que proporciona uma maior distorção do reticulado cristalino e também devido à formação adicional de nitretos.

- Os perfis de microdureza obtidos revelaram para as amostras tratadas pequena profundidade de endurecimento e finas camadas nitretadas. O alto teor de cromo e carbono na composição química do AISI D2, elementos com grande afinidade pelo nitrogênio

dificultam sua difusão durante a nitretação. Os resultados confirmam a aplicabilidade da temperatura de nitretação usada, tendo em vista que o aço selecionado possui dureza suficiente no núcleo para prover sustentação à finas camadas nitretadas que se formam em menores temperaturas de tratamento.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos com tempos mais longos de tratamento e avaliar sua influência na resistência ao desgaste.

- Efetuar revestimento PVD associado com tratamento de nitretação e avaliar resistência ao desgaste e fadiga (mecânica e térmica).

- Realizar estudos semelhantes em aços ferramenta de diferentes composições e efetuar avaliações comparativas em termos de propriedades mecânicas a frio após o tratamentos de nitretação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Manfrinato, M.D (2006). Influência da Nitretação a Plasma no Comportamento em Fadiga dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 e 306, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos.
- 2- Figueroa, C.A; Weber, S; Czerwiec, T; Alvarez, F.(2006). “Oxygen, hydrogen, and deuterium effects on plasma nitriding of metal alloys”. In: Scripta Materialia 54. pág. 1335-1338.
- 3- Gomes, G.F., Ueda, M., Reutauer, H.(2003). “Alternated high and low pressure nitriding of austenitic stainless steel: Mechanisms and results”. In: Journal of Applied Physics. Volume 94, no 8, paginas 5379-5383.
- 4- Jeong, B.Y., Kim, M. (2001). “Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels”, In: Surface and Coatings Technology 141, pg. 182- 186.
- 5- Wolfart, M.J. (1996). Nitretação Iônica para Trabalho a Frio- ABNT D6, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFRGS.
- 6- Osbaysal, K., Inal, O.T. (1986). “Structure and properties of ion-nitrided stainless steels”, Journal of Materials Science, 21, pg 4318- 4326.
- 7- Leyland, D.B., Lewis, P.R., Stevenson, A. Mathews. (1993).“Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance.” In: Surface and Coatings Technology, 62, pg 608- 617.
- 8- Chiaverini, V. (1977). Aços e ferros fundidos, 4ªed., São Paulo, ABM.

- 9- Bernardi, P.A.N. - Aços Ferramentas “Materiais para construção mecânica II – “ Apostila da disciplina de EMC 5102- Materiais para construção mecânica II – Capítulo VII” – Curso de Engenharia mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina.
- 10- Froehlich, R.A. (2003). Tratamento Superficial Duplex com TiN e CrN de Aços Ferramenta Classe AISI H13 para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio, Tese de Doutorado, PPGEM: UFRGS.
- 11- Heinrich, Ernst., (1975). Os aços-ferramentas: aços-ferramentas ligados e não ligados, composição, propriedades, produção e tratamento. São Paulo-SP, 61p.
- 12- www.infomet.com.br (09/08/08)
- 13- Tool Steels. (1998). Steel Products Manual. Iron and Steel Society.
- 14- American Society for Metals – Metals Handbook. (1983).
- 15- www.zenith-ultrasonics.com
- 16- www.cimm.com.br/cimm (09/08/08).
- 17- Tier, M.A.D. (1998). Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma, Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS.
- 18- Silva da, W.S. (2001). Estudo da Tenacidade à Fratura do Aço Rápido M2 Fundido, Modificado e Tratado Termicamente, Dissertação de Mestrado, USP.
- 19- Jesus de, E.R.B. (2004). Ferramentas de Usinagem em Aço Rápido AISI M2 Obtido por Conformação por “Spray”, Tese de Doutorado, USP.
- 20- Mariante, G.R.(1999). Efeito do Tratamento Criogênico nas Propriedades Mecânicas do Aço Rápido AISI M2, Dissertação de Mestrado- PPGEM-UFRGS.

- 21- Fonte: www.infomet.com.br (10/04/09)
- 22- Junior, E.D. (2006). Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas de Aços-Ferramenta para Trabalho a Frio, Dissertação de Mestrado, USP.
- 23- Krauss, G. (2005). “Steels: Processing, Structure, and Performance.” ASM International.
- 24- Fonte: www.solidesign3d.com.br/acos_ferramenta.pdf
- 25- Mesquita, R. A., Leiva, D. R., Barbosa, C. A. (2006); Efeito das condições de tratamento térmico na microestrutura e propriedades mecânicas de aços ferramentas. In: Catálogo de Tecnologia da Villares Metals.
- 26- Mendanha, A., Goldenstein, H., Pinedo, C.E. (2003). “Tenacidade do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2 – parte I: Influência da microestrutura de partida.” In: 1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes”, 29 – 30 de outubro de 2003. São Paulo/SP.
- 27- Mendanha, A., Goldenstein, H., Pinedo, C.E. (2003). “Tenacidade do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2 – parte II: Influência do ciclo de tratamento térmico.” In: 1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes”, 29 – 30 de outubro de 2003. São Paulo/SP.
- 28- Bourithis, L., Papadimitriou, G.D., Sideris, J. (2006). “Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness.” In: Tribology International, v.39, p.479-489.
- 29- Franco Jr., A. R. (2003). Obtenção de Revestimentos Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13, Tese de Doutorado, USP.
- 30- Buytoz., S., (2005). “Microstructural properties of M_7C_3 eutectic carbides in a Fe-Cr-C alloy.” In: Materials Letters, v.60, p.605-608.

- 31- Hurrics, P.L. (1993). "Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear of steels: a review." In: *Wear* 26, pg. 285-304.
- 32- Oliveira de, C.K.N. (2006). *Avaliação de Camadas de Carbonetos e de Boretos Produzidas nos Aços AISI H13 e D2 por Meio de Tratamentos Termo-Reativos*, Tese de doutorado- USP.
- 33- Da Silva, W.M., Binder, R., De Mello, J.D.B. (2004). "Abrasive wear of steam-treated sintered iron." In: *Wear*, v.258, p.166-177.
- 34- Cozza, R.C. (2006). *Estudo do Comportamento do Coeficiente de Desgaste e dos Modos de Desgaste Abrasivo em Ensaios de Desgaste Micro-Abrasivo*, Dissertação de Mestrado, USP.
- 35- Cozza, R.C., De Mello, J.D.B., Tanaka, D.K., Souza, R.M. (2007). "Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests." In: *Wear*, v.263, p.111-116.
- 36- Trezona, R.I., Allsopp, D.N., Hutchings, I.M.. (1999). "Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test." In: *Wear*, v.225-229, p.205-214.
- 37- Kelly, D.A., Hutchings, I.M. (2001). "A new method for measurement of particle abrasivity." In: *Wear*, v.250, p.76-80.
- 38- Trezona, R.I., Hutchings, I.M., (1999). "Three-body abrasive wear testing of soft materials." In. *Wear*, v.233-235, p.209-221.
- 39- Thelnig, K.E. *Steel and it`s heat treatment – Bofors Handbook*, first edition. (1975).
- 40- *Metals Handbook – Properties and Selection of Materials – vol. 2* ASM Metals Park. (1975).

- 41- PESSIN, M.A. (1999). Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma com uso de uma Fonte de Potência Pulsada, Dissertação de Mestrado, PPGEM: UFRGS.
- 42- Baranowska, J. (2004). “Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature.” In: Surface and Coatings Technology 180-181, pg. 145-149.
- 43- Uma Davi, M., Chakraborty, T.K., Mohanty, O.N. (1999). “Wear behavior of plasma nitrided tool steels.” In: Surface and Coatings Technology 116-119, pg. 212-221.
- 44- Novák, P., Vojtech, D., Serák, J. (2006). “Wear and corrosion resistance of plasma-nitrided PM tool steel alloyed with niobium”. In: Surface and Coatings Technology 200, pg. 5229-5236.
- 45- Liliental, W.K., Tymowski, G.J., Tarfa, N. Melhorando Propriedades Mecânicas Superficiais de Ligas Ferrosas através da Nitretação a Gás Controlada e Automática. Literatura Técnica, Combustol SP.
- 46- Teichmann, L. (2002). Influência da Mistura Gasosa na Nitretação Iônica do Aço AISI 420, Dissertação de Mestrado, PPGEM: UFRGS.
- 47- Ferreira, G.E.F. (2001). Avaliação da Resistência à Fadiga Térmica do Aço H13 Nitretado pelos Processos Gasoso e por Plasma, Dissertação de Mestrado, UFSC .
- 48- Baranowska, J., Wysięcki, M. (2000). “Influence of Surface Pre-treatment on Case Formation During Gaseous Nitriding.” In: Surface and Coatings Technology 125, p. 30-34.
- 49- Wood, G.J. (1991). “Tribological Properties of Surface Engineered Martensitic Stainless steel.” Thesis. School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham.
- 50- Marcel A.J. Somers. Residual Stress Induced by Nitriding and Nitrocarburizing. Handbook on Residual Stress. Society for Experimental Mechanics, Inc. 2005, 2º edição Volume 1.

- 51- Z. Kolozvary, S.C. Plasmaterm. Residual Stresses in Nitriding. Handbook of Residual Stress Deformation and of Steel. ASM International, 2002, 1º edição
- 52- Loh, N.L. e Siew, L.W. Residual Stress Profiles of Plasma nitride Steels. Surface Engineering Vol.15 nº 2, ano 1999.
- 53- Chapman, B.N. (1980). "Glow Discharge Process". 590p, New York, EUA.
- 54- Ashrafizadeh, F. (2003). "Influence of Plasma and Gás Nitriding on Fatigue Resistance of Plain Carbon C45 steel". In: Surface and Coatings Technology 80, p. 173-174.
- 55- Pellizzari, M., Molinari, A., Strafellini, G. (2003). "Thermal Fatigue Resistance of Gas and Plasma Nitrided 41CrAlMo7 Steel". In: Materials Science and Engineering A 352, p. 186-194.
- 56- Melals handbook vol4 1981
- 57- Dos Santos, C.A., De Barros, B.A.S., De Souza, J.P., Baumvol, J. R. (1982). "Iron nitride and carbonitride phases in a nitrogen implanted carbon steel", In: Appl. Phys. Lett., 41 (3), pg 237-239.
- 58- Karamis, M.B. (1992). "Some effects of the plasma nitriding process on layer properties", In: Thin Solid Films, 217, pg 38-47.
- 59- Grün, R., Günther, H.J. (1991). "Plasma nitriding in industry-problems, new solutions and limits", In: Materials Science and Engineering, A-140, pg 435-441.
- 60- Fancey, K.S., Leyland, A., Egerton, D., Torres, D., Matheus, A. (1995). "The influence of process gas characteristics on the properties of plasma nitrided steel", In: Surface and Coatings Technology, 76-77, pg 694-699.

- 61- De Oliveira, S.D. (1999) “Tratamento duplo de envelhecimento e nitretação por plasma pulsado em um aço ferramenta endurecível por precipitação”, Dissertação de Mestrado, USP.
- 62- Alves Jr, C., Da Silva, E.F., Martinelli, A. E. (2001) “Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrated layers”, In: Surface and Coatings Technology, 139, pg 1-5.
- 63- Ruset, C. (1991). “The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process”, In: Heat Treatment of Metals, pg 81- 84.
- 64- Javorsky, C.S. (2001). “Produção e Caracterização de Amostras Nitretadas a Plasma da Liga Ti6Al4V- eli”, Tese de Doutorado, PPGEMM, UFRGS.
- 65- Jacques, R.C. (2005). Nitretação de um Aço H13 a Baixas Pressões em um Equipamento IP35L/ TECVAC. Dissertação de Mestrado. PPGEM: UFRGS.
- 66- Kwietniewski, C.E.F., Javorsky, C., Scheid, A., Strohaecker, T.R. (1997). “Plasma Nitriding of a Ti-6Al-4V Alloy.” In: Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais (ABM).
- 67- Mendanha, A., Pinedo, C. E. (1998). “Estudo da Tenacidade do Aço Ferramenta para Trabalho a Frio AISI D2 em Diferentes Condições de Microestrutura e Tratamento Térmico”, 2º Conferência Internacional de Forjamento, 19-22 de outubro, Porto Alegre - RS, pp. 122 – 135.
- 68- G.H. Farrahi, G.H; Ghadbeigi, H. (2006). “An investigation into the effect of various surfacetreatments on fatigue life of a tool steel”. In: Materials Processing Technology 174 pág. 318–324