



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

*Nitretação Gasosa de Aços
Inoxidáveis Martensíticos
Utilizando Nitrogênio a Alta
Temperatura*

Trabalho de Formatura

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004080

Autor : Jefferson Caponero
Orientador: Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

Aos meus pais.

Agradeço a Deus.

Agradeço ao Prof. André pela orientação, influência e dedicação muitas vezes demonstrada ao longo desta pesquisa à Prof. Sara do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP e Prof. António Joaquim da Metal Leve que muito colaboraram para o andamento desta pesquisa e ao CNPq pelo auxílio através do projeto integrado.

1-PRINCÍPIO E FINALIDADE	1
2-ESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA	2
2.1- CAMADA BRANCA	2
2.2- CAMADA DE DIFUSÃO	4
3-INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PRO-CESSO	6
3.1- TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO	6
3.2- ATIVIDADE DE NITROGÊNIO	7
3.3- TEMPO DE NITRETAÇÃO	8
3.4- FLUXO GASOSO	9
3.5- PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE	11
3.6- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO	11
3.7- PRESSÃO GASOSA	12
4-NITRETAÇÃO GASOSA A ALTAS TEMPERA-TURAS COM USO DE NITROGÊNIO	14
5-OBJETIVO.	17
6-MATERIAIS E MÉTODOS.	17
7-RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
7.1- EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES	20
7.2- RESULTADOS	21
8-CONCLUSÕES	28
9-BIBLIOGRAFIA	29

<i>Figura 1: Seção isotermica do diagrama de equilibrio a 700°C.[1]</i>	3
<i>Figura 2: Influência dos elementos de liga alumínio, cromo e molibdênio (aço Nitralloy 135M) na espessura e dureza da camada nitretada.[3]</i>	5
<i>Figura 3 : Efeito da temperatura de nitretação sobre a espessura da camada nitretada composta.[4]</i>	7
<i>Figura 4: Perfil da microdureza em função da concentração relativa de nitrogênio na mistura gasosa.[4]</i>	8
<i>Figura 5 : Influência do tempo de nitretação iônica sobre a espessura da camada nitretada composta.[4]</i>	9
<i>Figura 6: Variação da espessura da camada nitretada composta em função do fluxo de gás.[4]</i>	10
<i>Figura 7: Variação da solubilidade do nitrogênio em função da pressão de nitrogênio da retorta para um aço com 13%Cr e 2%Mo.[7]</i>	13
<i>Figura 8: Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura e da composição química do aço.[7]</i>	15
<i>Figura 9 - Variação de microdureza de amostras nitretadas a 1130 °C por 24 horas e pressão atmosférica.</i>	21
<i>Figura 10 - Variação de dureza de martensitas de aços ao carbono e ao nitrogênio em função do teor de intersticiais. [9]</i>	22
<i>Figura 11 - Microestrutura da amostra 410 BC nitretada superficialmente. Martensita em ripas e martensita + ferrita no núcleo . Ataque: Villela. Aumento: 300X .</i>	24
<i>Figura 12 - Superfície de amostra 410 AC nitretada superficialmente. Martensita em ripas. Ataque Villela. Aumento: 600 X.</i>	24
<i>Figura 13 - Microestrutura da amostra do aço 409 nitretado superficialmente. Martensita. Ataque: Villela. Aumento: 600X</i>	26
<i>Figura 14 - Superfície da amostra 410 AC exposta à atmosfera nitretante. MEV. Aumento 3.000X.</i>	26
<i>Figura 15 - Espectro EDS da superfície da amostra 410 AC , na região que apresenta grumos mais escuros circundados por áreas claras.</i>	27
<i>Tabela 1 - Composição química dos aços estudados</i>	17
<i>Tabela 2 - Teores de nitrogênio estimados a partir de valores de microdureza medidos na superfície e a 1 mm de profundidade.</i>	23

1-PRINCÍPIO E FINALIDADE

Nitretação é um tratamento térmico-químico de endurecimento superficial que introduz nitrogênio na superfície do metal. A nitretação, portanto, é similar a cementação em que a composição superficial também é alterada por difusão de carbono.

O processo conhecido como nitretação depende da formação de nitretos de alta dureza na superfície, resultado da difusão de nitrogênio atômico provindos de uma "atmosfera" especial que circunda o metal, isto é, condições próprias de operação e da reação com elementos contidos nos aços e formando nitretos de elevada dureza e resistência ao desgaste.

O meio endurecedor deve então conter nitrogênio sendo eles de dois tipos: gasosos (Amônia, N₂ ou N₂/H₂) ou líquidos (Banho de cianetos/cianatos).

Qualquer que seja o método utilizado na nitretação, os seus objetivos são os seguintes:

- melhorar a resistência à fadiga
- melhorar a resistência à corrosão
- melhorar a resistência ao calor.

2-ESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA

O nitrogênio como o carbono forma uma solução sólida intersticial com o ferro que pode ser austenítica ou martensítica. Como é sabido o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão da fase austenítica de aços inoxidáveis. Recentes pesquisas mostram que estes resultados são verdadeiros para a fase martensítica também. O aumento da temperabilidade pelo nitrogênio ao invés do carbono apresenta resultados benéficos às propriedades químicas destes aços.

2.1- CAMADA BRANCA

A nitretação produz geralmente uma camada superficial inicial muito fina e que, em ensaio metalográfico, se revela "branca". Sua espessura é muito pequena, freqüentemente inferior a 25 microns. Essa camada não possui alta dureza, mas apresenta boa resistência ao engripamento e à corrosão.

Esta camada pode apresentar basicamente três tipos de estrutura : uma estrutura monofásica de nitreto γ' (Fe_4N); uma estrutura monofásica de nitreto ϵ ($Fe_{2-3}N$) ou então uma estrutura mista entre os dois. Nos aços contendo ao alto teor de cromo encontram-se anida precipitados de nitreto de cromo na forma Cr_2N . Essas estruturas são difíceis de se distinguir metalograficamente, pois são difíceis de atacar (dai o nome camada branca), porém são identificadas via difratometria de raio-x. Como os aços martensíticos apresentam sempre carbono, como

elemento constituinte, estes nitretos têm freqüentemente carbono dissolvido como mostra uma isoterma do diagrama de equilíbrio Fe-C-N da figura 1.

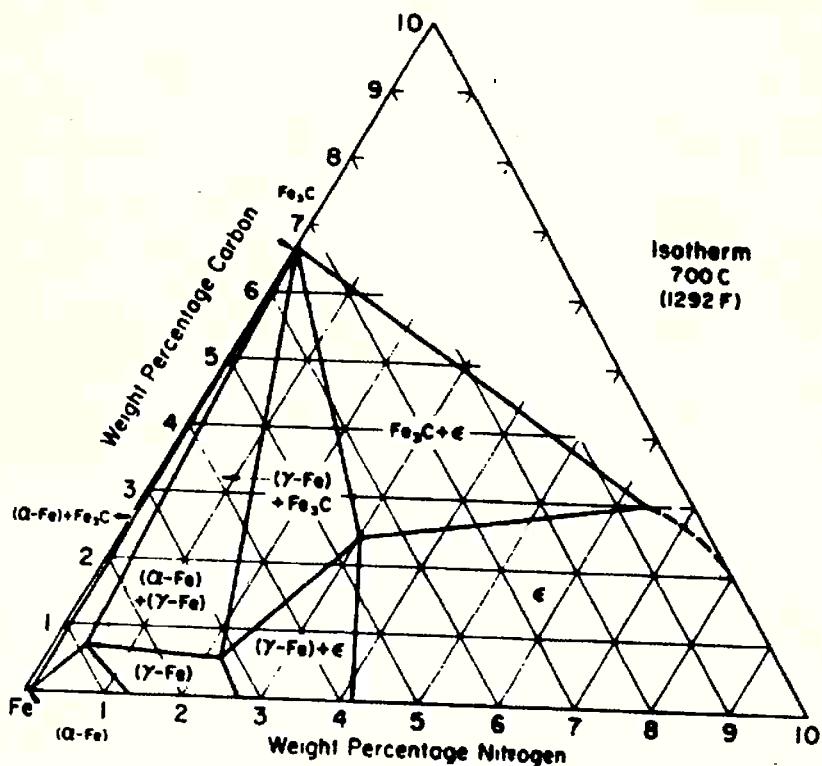


Figura 1: Seção isoterma do diagrama de equilíbrio a 700°C.[1]

Apesar da alta dureza destes nitretos (γ' e ϵ), eles apresentam alta fragilidade, que é agravada pela mistura dos mesmos, pois apresentam entre si tensões elásticas devido a diferença de volume, além de uma fraca coesão entre os grãos. Uma propriedade benéfica desta camada é a manutenção a níveis aceitáveis da resistência à corrosão.

2.2- CAMADA DE DIFUSÃO

Abaixo dela, a camada "escura" formada, de alta dureza, é constituída de nitretos de ferro, nitretos de elementos de liga (no caso de aços inoxidáveis de Cr e Mo principalmente) e de compostos de Fe-C-N, precipitados em uma matriz martensítica.

Esta camada também chamada de camada ou zona de difusão é de fácil ataque e se distingue da camada branca pela sua coloração mais escura com agulhas brancas de nitretos. Quando o aço não é ligado, os nitretos da camada de difusão são os nitreto de ferro γ' . Na realidade as agulhas de nitretos presentes na camada de difusão são plaquetas lenticulares.

A espessura da camada nitretada e sua dureza depende do tipo de aço e dos elementos presentes na liga. A espessura da camada branca é menos influenciada pelos elementos de liga presentes no aço do que a camada de difusão. A presença de elementos formadores de nitretos como cromo, alumínio, tungstênio e vanádio, provoca um aumento de dureza e uma diminuição da camada de difusão. A razão do aumento do limite de fadiga nos aço nitretados está relacionada com a introdução tensões residuais de compressão na superfície, devido ao acréscimo de volume que ocorre na camada e a necessidade de acomodação deste crescimento, juntamente com a maior resistência da camada nitretada.[2]

A formação dessas duas camadas distintas pode ser explicada pelo gradiente de concentração de nitrogênio ao longo da seção transversal e pela diferença de difusividade do nitrogênio nas duas camadas. O crescimento da camada branca é governado pela difusão de

nitrogênio nos nitretos de ferro e crescimento da camada de difusão é controlado pela difusão do nitrogênio na matriz. Para que haja camada de difusão é necessário que haja pelo menos uma pequena camada branca para fornecer nitrogênio.

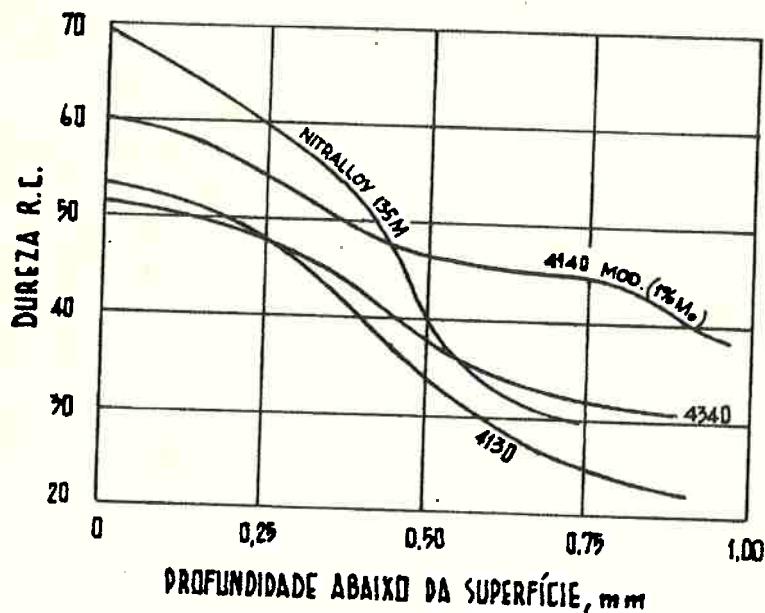


Figura 2: Influência dos elementos de liga alumínio, cromo e molibdênio (aço Nitralloy 135M) na espessura e dureza da camada nitretada.[3]

A figura 2 revela que aços que contêm elementos formadores de nitretos como Al, Cr e Mo em teores relativamente elevados (como o tipo Nitralloy 135M) formam camadas muito finas mas muito duras (até 70HRC), ao passo que os aços cujos elementos de liga estão em menor quantidade, como o 4340, formam camadas mais profundas, porém menos duras.[3]

3-INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

Alguns parâmetros são fundamentais para as propriedades da camada nitretada, como:

- Temperatura;
- Atividade do nitrogênio;
- Tempo de nitretação;
- Fluxo gasoso;
- Preparação da superfície;
- Composição química do aço;
- Pressão gasosa.

3.1- TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO

A nitretação inicia a temperaturas baixas (ao redor de 300°C), porém com velocidade muito reduzida. A profundidade da camada aumenta com o aumento da temperatura, porém a dureza diminui. A figura 3 mostra o efeito da temperatura de nitretação iônica sobre a espessura da camada nitretada composta. [4]

No caso da nitretação gasosa estudada a temperatura é o parâmetro fundamental e será melhor tratado adiante.

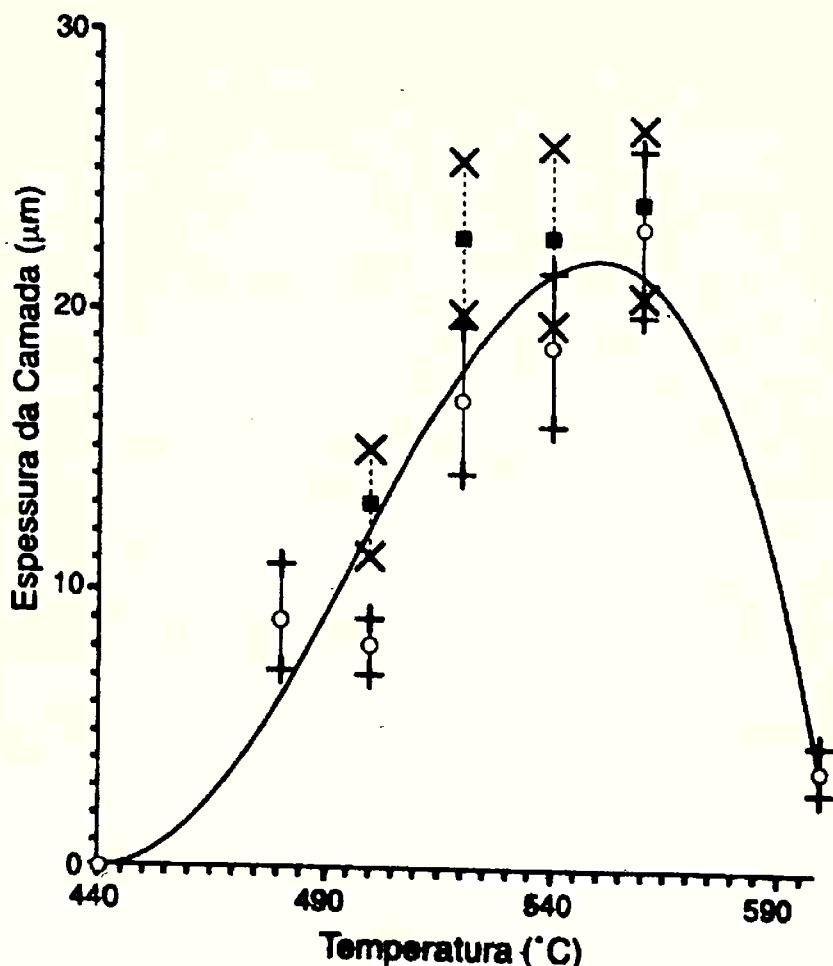


Figura 3 : Efeito da temperatura de nitretação sobre a espessura da camada branca.[4]

3.2- ATIVIDADE DE NITROGÊNIO

De acordo com as leis de difusão o grau de penetração do nitrogênio é função da temperatura e do teor de nitrogênio. O efeito da quantidade relativa de nitrogênio pode ser observada na figura 4.[4]

Para aços inoxidáveis não somente a atividade do nitrogênio deve ser alta como também a atividade do oxigênio deve ser muito baixa para se evitar a formação de óxido na superfície do metal. Para tanto a retorta deve ser purgada antes da nitretação. Na prática uma purga total não é viável nem necessária; segundo Coppola [5] a retorta deve

apresentar no máximo 3% de ar em volume. Para garantir que o oxigênio proveniente da água condensada na retorta ou no aço ou ainda a umidade do ar não interfira no processo, a purga deve ser feita a temperatura de aproximadamente 150°C.

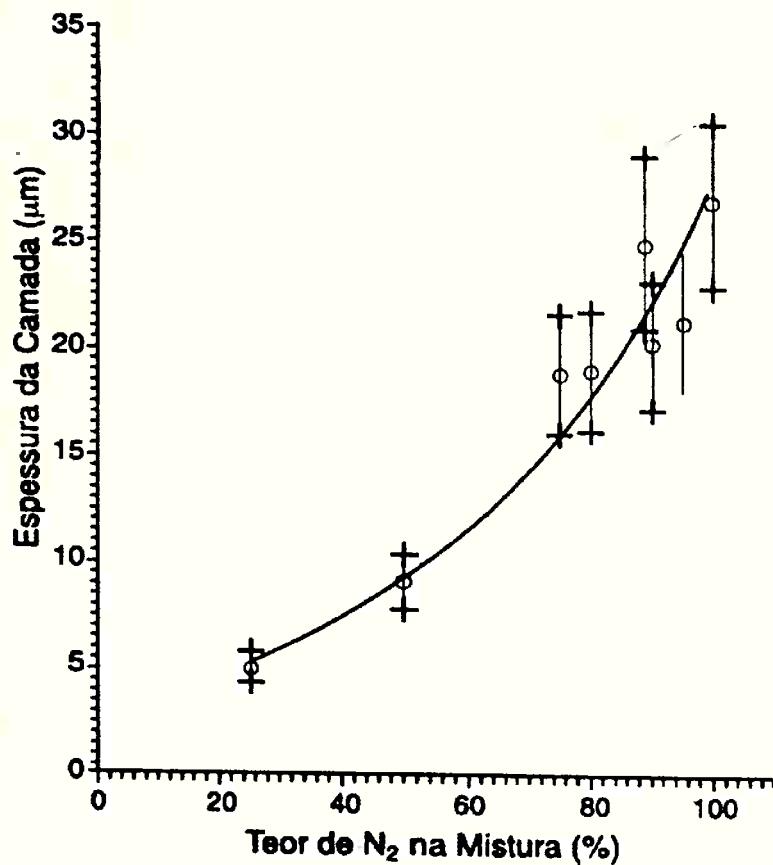


Figura 4: Perfil da microdureza em função da concentração relativa de nitrogênio na mistura gasosa.[4]

3.3- TEMPO DE NITRETAÇÃO

O tempo de nitretação é um fator de controle da profundidade. Na figura 5 nota-se a dependência da profundidade com a raiz quadrada do tempo. A extrapolação da reta para tempo zero indica que no início do processo já está formada uma camada de 6μm, decorrente da precipitação

desencadeada durante a etapa de aquecimento até a temperatura de nitretação .[4]

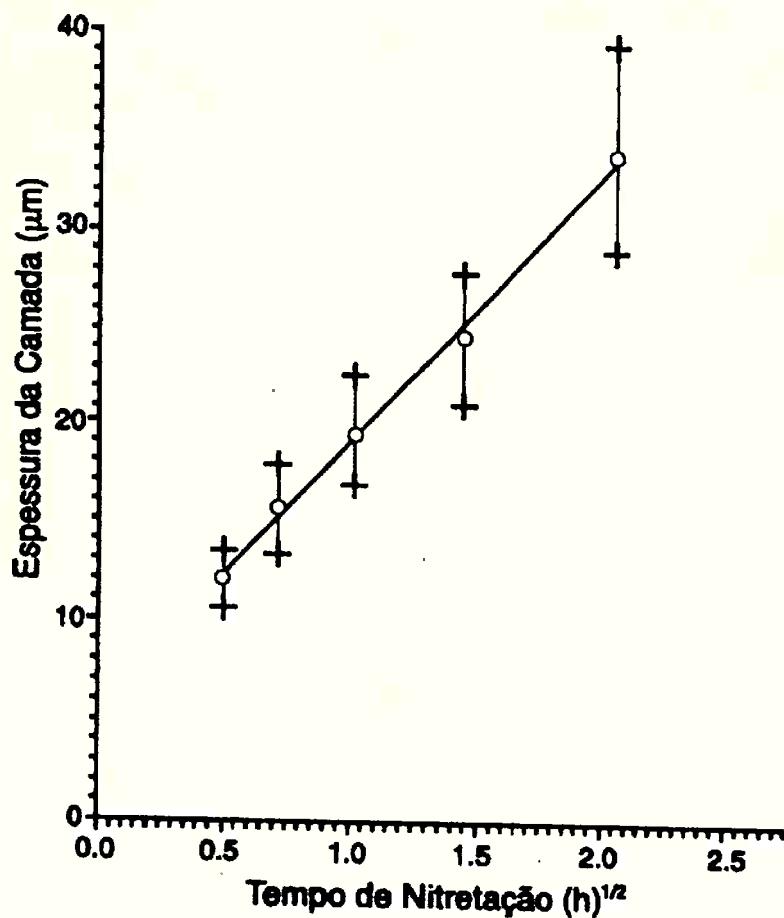


Figura 5 : Influência do tempo de nitretação iônica sobre a espessura da camada branca.[4]

3.4- FLUXO GASOSO

Nos processos gasosos o fluxo gasoso é uma importante variável de processo. Nota-se que a profundidade da camada nitretada aumenta com o aumento do fluxo gasoso até um limite acima do qual deixa de ser significativo sua contribuição, isto se deve a quantidade de impurezas contidas no gás e adsorvidas nas paredes da câmara de

nitretação e na amostra. Estas impurezas, compostas principalmente por oxigênio e vapor de água, dificultam a formação de nitretos.

A quantidade de impurezas liberada pelas paredes da retorta de nitretação é, em princípio, constante. A medida que o fluxo de gás aumenta, diminui a proporção relativa destas impurezas. Abaixo de certo teor sua influência pode ser negligenciada. A figura 6 mostra o comportamento da espessura da camada nitretada em função do fluxo de gás.[4]

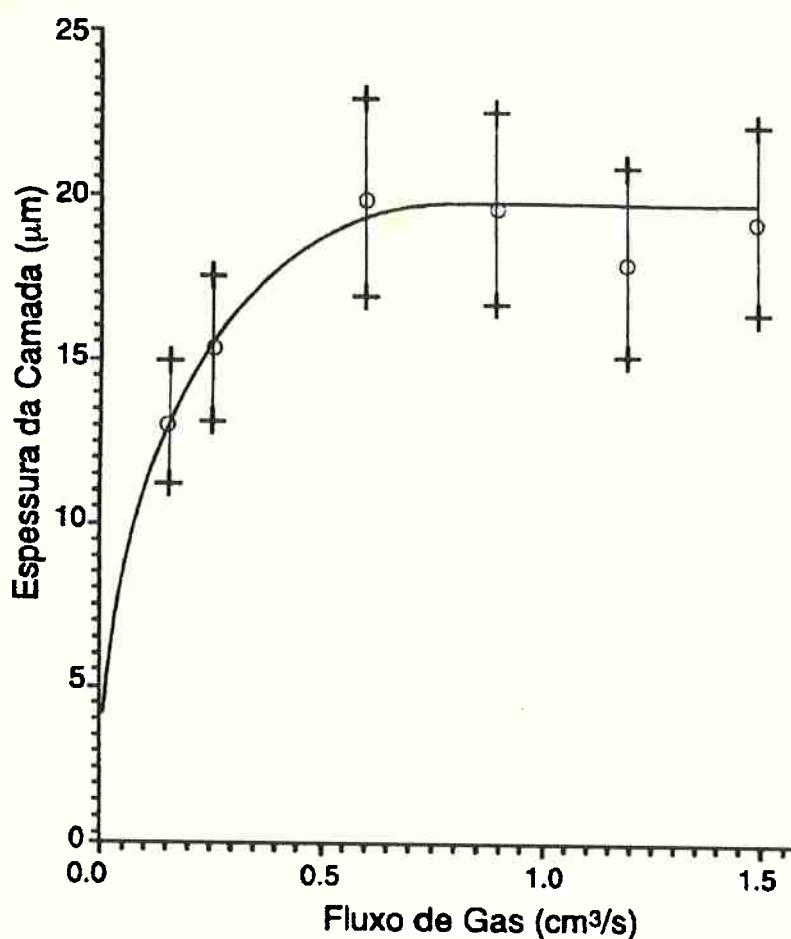


Figura 6: Variação da espessura da camada branca em função do fluxo de gás.[4]

3.5- PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A preparação da superfície é uma etapa fundamental na nitretação de um aço inoxidável, e todas as variáveis de processo dependem desta preparação. O cromo contido nos aços inoxidáveis forma uma película de óxido sobre toda a superfície do aço; este óxido forma uma barreira ao nitrogênio, impedindo sua entrada. Neste caso deve-se primeiramente retirar esta película de óxido. Coppola [5] menciona que o uso de jatos de vapor ou de areia seguidos de uma decapagem química é um método de eficiência comprovada.

Cantos, bordas e encaixes de chaveta devem ser cuidadosamente arredondados, pois podem trincar e romper quando submetidos às tensões de trabalho, devido à baixa deformabilidade da superfície.

Superfícies que não devem ser nitretadas podem ser isoladas por cobreamento, zincagem ou por tintas de proteção.

3.6- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

A composição química do aço deve ser analisada levando-se em conta dois tipos de elementos de liga: elementos formadores de nitretos (Al, Cr, W, Mo, Va e Ti); elementos inertes em relação a formação de nitretos (Ni, C, Si e Mn). Todos estes elementos agem de forma a diminuir a velocidade de difusão do nitrogênio. Os elementos do

primeiro grupo no entanto aumentam a dureza da camada nitretada, pois formam nitretos de alta dureza e influenciam a espessura da camada de difusão como já citado.

3.7- PRESSÃO GASOSA

O equilíbrio do nitrogênio com a superfície do metal segue a lei de Sievert, logo o aumento da pressão tende a aumentar a espessura da camada nitretada, onde o teor de nitrogênio contido num perfil da peça varia com a raiz quadrada da pressão de nitrogênio no meio. A pressão ainda contribui para a homogeneidade da camada nitretada pois a pressão quando aumentada faz com que o gás envolva de maneira mais homogênea os contornos da peça, levando a uma camada nitretada mais regular.[6][7]

Nos aços inoxidáveis a nitretação com formação de camada de difusão, implica em perda de resistência à corrosão, devido a formação de Cr_2N com empobrecimento da matriz.

Entretanto a literatura [8] indica que nitrogênio em solução tanto na austenita quanto na martensita de aços inoxidáveis melhora não só a resistência mecânica mas principalmente a resistência à corrosão destes materiais.

A figura 7 mostra a variação da solubilidade do nitrogênio na camada de difusão com o aumento da pressão para um aço com 13%Cr e 2%Mo. Nota-se também nesta figura a variação da solubilidade em altas temperaturas. [7]

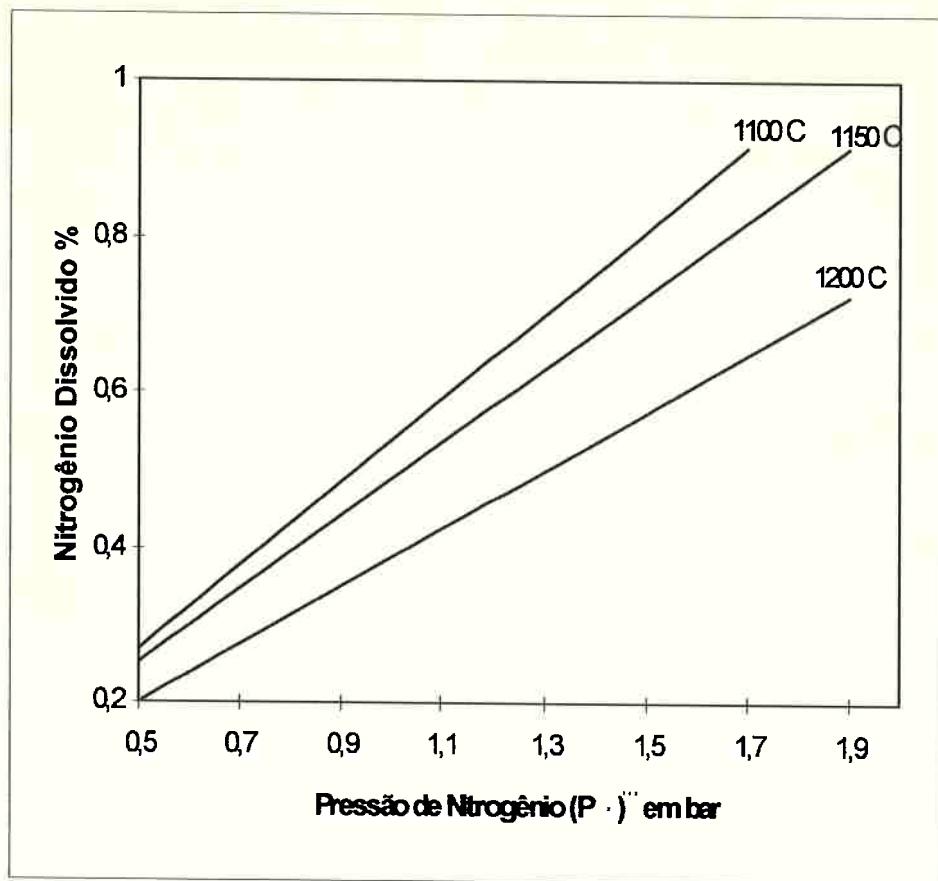


Figura 7: Variação da solubilidade do nitrogênio em função da pressão de nitrogênio da retorta para um aço com 13%Cr e 2%Mo.[7]

4-NITRETAÇÃO GASOSA A ALTAS TEMPERATURAS COM USO DE NITROGÊNIO

Para se obter nitrogênio em solução na austenita pode-se nitretar em temperaturas elevadas. Neste processo obtem-se teores de nitrogênio em solução muito mais elevados que os conseguidos em processos a baixas temperaturas.

A mudança de solubilidade do nitrogênio em um reticulado cristalino do tipo CCC (ferrita), que é pequena, para CFC (austenita), onde há um aumento considerável é abrupta pois não é compensada pela diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura.

Pela adição de elementos de liga que diminuem a atividade do nitrogênio no aço, por exemplo Cr, Mo, V o teor de nitrogênio pode ser aumentado. A figura 8 mostra uma correlação entre o teor de cromo do aço e a solubilidade do nitrogênio; pode-se notar ainda a diferença de solubilidade do nitrogênio na austenita, na ferrita(δ) e no líquido.[7]

Berns et alli [7] estudaram a nitretação gasosa de aços inoxidáveis martensíticos em temperaturas elevadas, relatando excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Vários autores têm estudado de um ponto de vista mais fundamental a nitretação gasosa de aços com o objetivo de entender o processo termoquímico que ocorre e de estudar a estrutura do material nitretado, o efeito do nitrogênio em solução, etc.

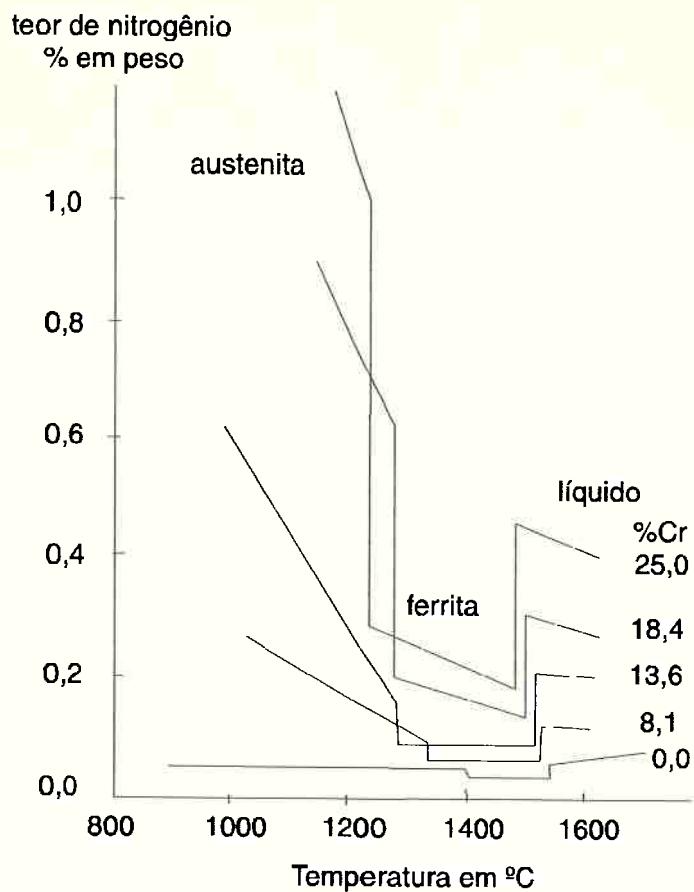


Figura 8: Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura e da composição química do aço.[7]

Quando a nitretação é feita a altas temperaturas (da ordem de 1100°C) ocorre dissociação do nitrogênio molecular em nitrogênio atômico.

Através de nitretação em altas temperaturas pode-se introduzir nitrogênio em solução até teores de 0,6 a 0,8%. Os tratamentos de nitretação na temperatura de 580 °C não permitem a introdução de elevados teores de nitrogênio sem que ocorra formação de camada branca na superfície e precipitação de nitretos na zona denominada de difusão.

A nitretação gasosa apresenta como grande problema o tempo de nitretação que atinge tempos de 24h. No entanto pelo fato do processo ocorrer em ambiente gasoso, uma grande vantagem é a possibilidade de se nitretar peças de geometria complexa que são difíceis de serem nitretadas por outros métodos.

5-OBJETIVO.

O objetivo deste projeto foi adicionar nitrogênio à superfície de aços inoxidáveis martensíticos evitando a formação de camada branca e/ou precipitação de nitretos na zona de difusão. O tratamento termoquímico foi realizado em temperaturas em que a austenita é a fase estável e a solubilidade do nitrogênio é alta.

6-MATERIAIS E MÉTODOS.

Foram utilizados três aços inoxidáveis, dois martensíticos e um inicialmente ferrítico, todos eles comerciais. A tabela 1 mostra a composição química destes materiais

Tabela 1 - Composição química dos aços estudados

Aço	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Ti	%Si
409	0,017	11,2	-	0,18	0,14	0,37
410 BC	0,07	13,0	-	0,27	-	1,40
410 AC	0,15	12,6	0,15	0,37	-	0,55

O aço AISI 409 foi utilizado após uma pré nitretação em banho de cianeto de curto período.

Os tratamentos de nitretação foram realizados em fornos tubulares Lindbergh de retorta horizontal aquecidos por resistência. A temperatura foi controlada utilizando um mapeamento prévio da temperatura na retorta, utilizando termopares cromel-alumel, onde constatou-se uma variação de -23 °C, na região central da retorta, em

relação ao registrador do forno. A região central do forno registrou uma variação de aproximadamente 4 °C em um comprimento de 20 cm. Não foi possível devido ao pequeno diâmetro da retorta obter-se valores de variação de temperatura maiores que a faixa de erro do aparelho.

A retorta foi alimentada com nitrogênio de alta pureza, apresentando os seguintes teores de impureza:

O₂	H₂O	CO	H_nC_n
< 3 ppm	< 2 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm

A nitretação se deu utilizando amostras onde variou-se suas condições previas como segue:

- Sem tratamento superficial;
- Decapadas quimicamente;
- Esmerilhadas superficialmente;
- Esmerilhadas e posteriormente decapadas;
- Pré-nitretadas em banhos de cianetos/cianatos por curto período.

Foi utilizado como solução decapante ácido clorídrico e ácido sulfúrico em água (20% HCl - 10% H₂SO₄ - 70% H₂O)

As condições do forno foram variadas segundo segue:

- Sem preparação (sem vácuo e sem purga);
- Retorta mantida com Nitrogênio estagnado à pressão efetiva nula;
- Retorta mantida com Nitrogênio com vazão constante;
- Retorta mantida com Nitrogênio estagnado à pressão efetiva positiva.

- Retorta purgada e mantida com Nitrogênio estagnado à pressão efetiva nula;
- Retorta purgada e mantida com Nitrogênio com vazão constante e à pressão efetiva nula;
- Retorta purgada e mantida com Nitrogênio estagnado à pressão efetiva positiva.

A retorta foi purgada através de bomba mecânica à temperaturas da ordem de 150°C para a eliminação do oxigênio e vapor d'água da atmosfera da retorta.

Foi avaliada a influência do uso de cavaco de titânio como agente diminuidor da concentração de O₂ na retorta.

A alimentação de gás foi controlada por intermédio de fluxômetro e manovacuômetro acoplados.

A nitretação foi feita na temperaturas de 1130°C por 24h.

Após a nitretação as amostras foram temperadas afim de obter-se uma estrutura martensítica.

As amostras tratadas foram cortadas e polidas metalograficamente. As observações estruturais foram realizadas em banco metalográfico Zeiss Neophot 30 e em microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 440 com microssonda EDS com detetor de elementos leves. Foi medida a variação de microdureza HV1 ao longo da seção transversal das amostras em microdurômetro Zwick com carga de 1 kg.

7-RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1- EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

Com a variação dos parâmetros da condição previa das amostras pode-se notar que não ocorria nitretação quando se utilizava amostras apenas esmerilhadas ou apenas decapadas quimicamente, só obteve-se sucesso utilizando ambos os métodos de eliminação da camada passiva. As amostras do aço AISI 409 não foram decapadas ou esmerilhadas, entretanto obteve-se sucesso nas nitretações a que foram submetidas estas amostras.

A análise das condições do forno exigiu maior cuidado obtendo-se os seguintes resultados:

Não houve nitretação para retorta sem preparação ou sem ser purgada previamente, nestes casos como nos apresentados anteriormente com relação as condições superficiais apenas observou-se o aumento da camada de óxidos da superfície do metal.

Nos processos em que a retorta foi purgada e mantida a pressão efetiva nula (pressão atmosférica), tanto para nitrogênio estagnado quanto a fluxo constante os dados obtidos não foram coerentes.

As experiências mostraram que a nitratação ocorreram sempre que as amostras do aço 410AC e 410BC foram esmerilhadas e decapadas e imediatamente levadas ao forno. Estas experiências também mostraram que todas as amostras eram nitretadas quando mantidas em forno evacuado purgado e mantido com uma pressão efetiva positiva de nitrogênio.

7.2- RESULTADOS

A nitretação das amostras é comprovada pelos perfis de dureza apresentados na figura 9, que mostra a variação de microdureza das amostras dos três aços tratados a 1130 ° C por 24 horas. Consegiu-se no caso do aço 410 AC durezas superficiais de até 700 HV. Pode-se observar que as durezas dos três aços têm variação semelhante embora o nível geral de dureza seja diferente. Isto provavelmente se deve aos diferentes teores de carbono existentes nas três amostras.

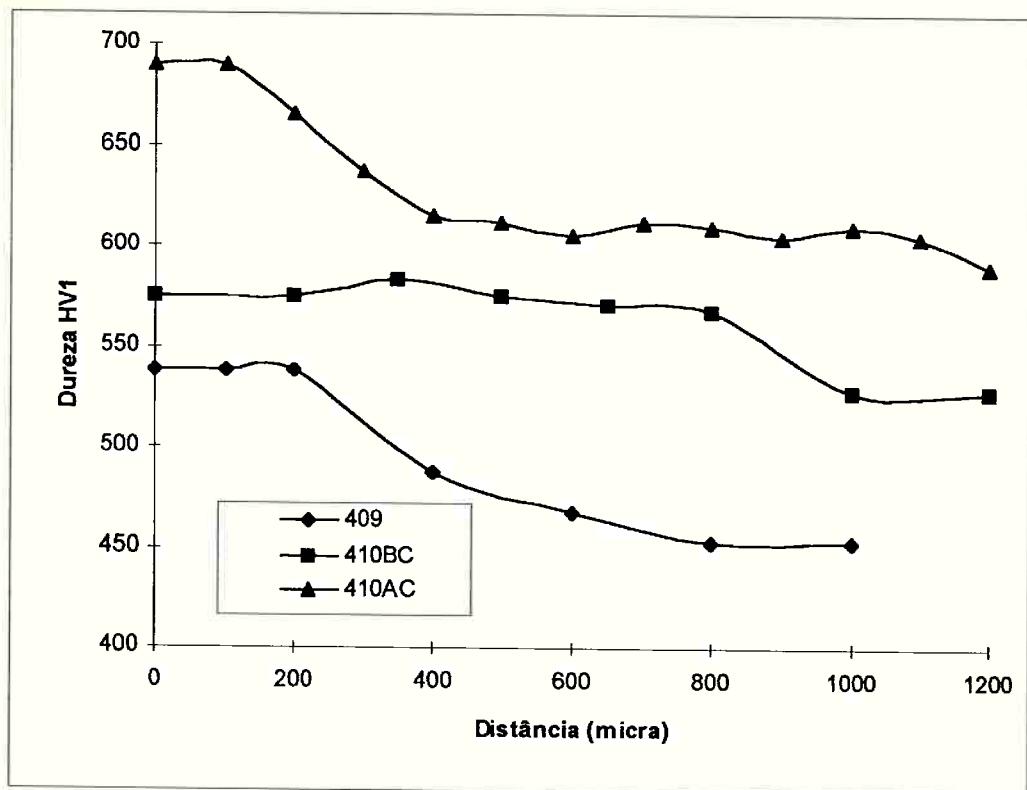


Figura 9 - Variação de microdureza de amostras nitretadas a 1130 °C por 24 horas e pressão atmosférica.

Mittlejmaier et alli [9] mostraram a variação da dureza de amostras martensíticas com diferentes teores de carbono e nitrogênio (figura 10).

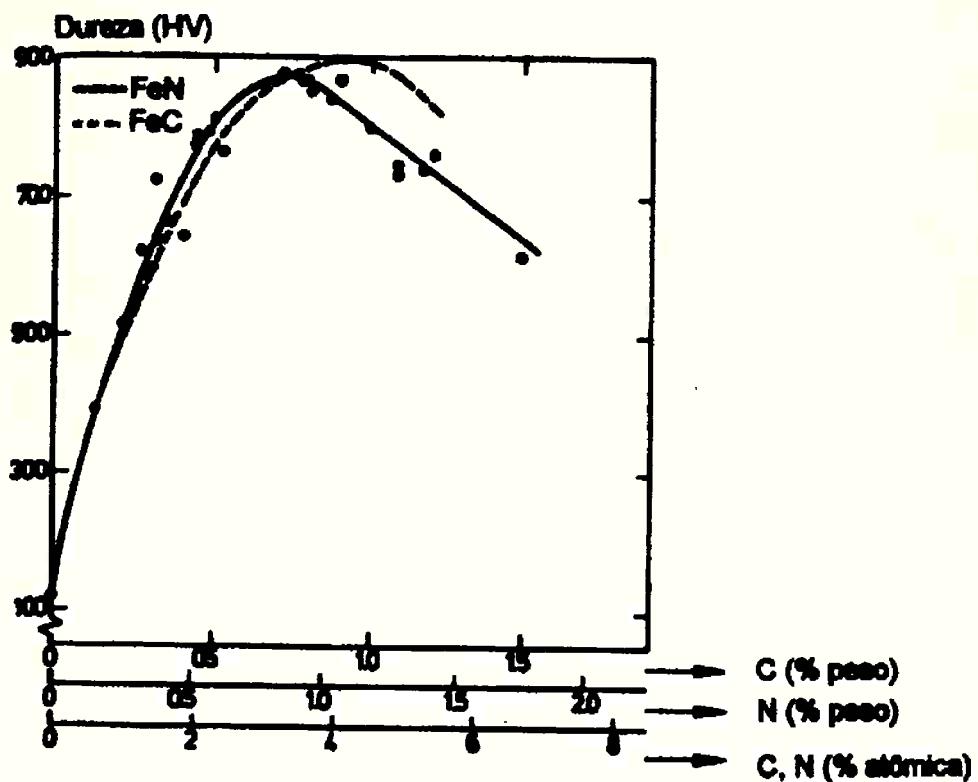


Figura 10 - Variação de dureza de martensitas de aços ao carbono e ao nitrogênio em função do teor de intersticiais. [9]

Observa-se que para as mesmas porcentagens atômicas de intersticial obtém-se praticamente as mesmas durezas, o mesmo não ocorrendo com as porcentagens em peso. A partir das durezas medidas nas amostras nitretadas e através das curvas da figura 10 pôde-se estimar o teor total de intersticiais. Deste valor foram subtraídos os teores analisados de carbono das três amostras. Desta forma pôde-se estimar a contribuição do nitrogênio para a dureza dos três aços e em seguida o teor

de nitrogênio ao longo da distância à superfície. A tabela 2 mostra os valores de teor de nitrogênio calculados:

Tabela 2 - Teores de nitrogênio estimados a partir de valores de microdureza medidos na superfície e a 1 mm de profundidade.

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

Nota-se que os teores de nitrogênio são semelhantes indicando que a cinética de entrada de nitrogênio nas amostras nos três casos foi semelhante. A partir dos valores de nitrogênio estimados pôde-se avaliar a cinética de nitretação utilizando a solução da equação de difusão para campos semi-infinitos:

$$x = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

Para as condições de tratamento termo-químico utilizados obteve-se coeficiente de difusão para o nitrogênio nos aços da ordem de $1,16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este coeficiente é cerca de 4 vezes menor que o coeficiente de difusão do nitrogênio na austenita para ferro puro [10].

A figura 11 mostra a microestrutura típica da superfície nitretada no aço 410 BC. Nota-se a transição entre a superfície totalmente martensítica e o núcleo em que coexistem martensita e ferrita.



Figura 11 - Microestrutura da amostra 410 BC nitretada superficialmente. Martensita em ripas e martensita + ferrita no núcleo . Ataque: Villela. Aumento: 300X .

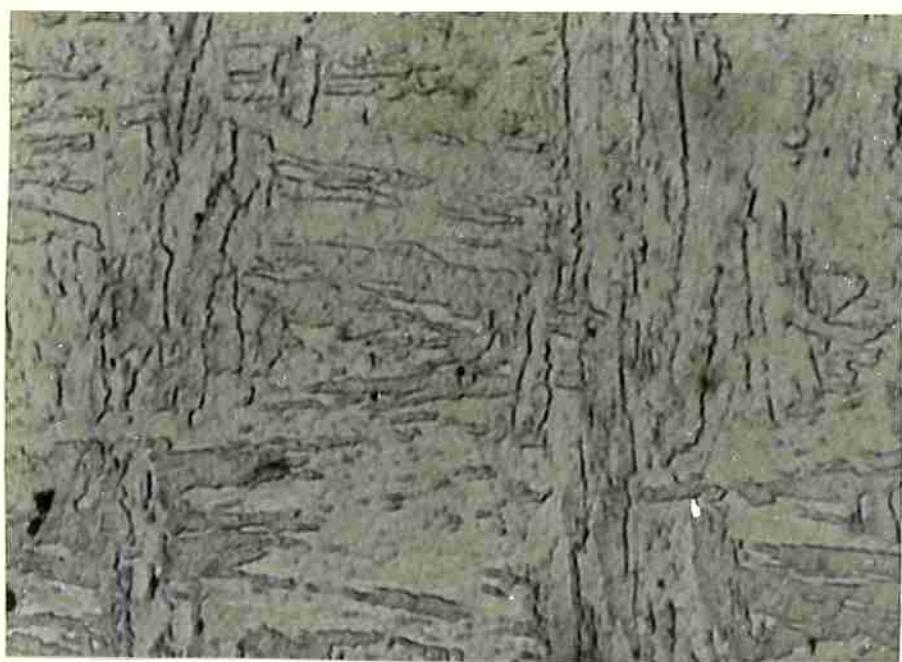


Figura 12 - Superfície de amostra 410 AC nitretada superficialmente. Martensita em ripas. Ataque Villela. Aumento: 600 X.

A figura 12 mostra a microestrutura do aço 410 AC nitretada superficialmente. É interessante observar que mesmo contendo cerca de 1,6 at % de teor total de intersticiais a martensita obtida é em ripa com subestrutura escorregada o que sugere uma maior tenacidade.

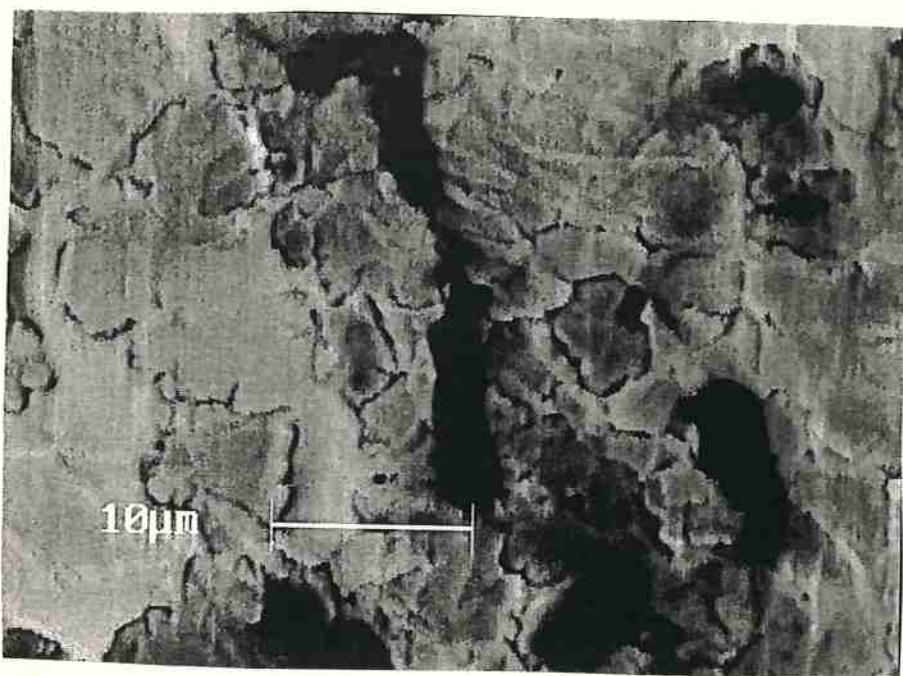
A figura 13 mostra a microestrutura da superfície nitretada do aço 409. Este aço com estrutura inicialmente ferrítica torna-se martensítico devido ao aumento do teor de nitrogênio e a consequente entrada no campo austenítico. Os teores de nitrogênio obtidos por estimativa são menores dos que indicados na figura 8. As razões para este comportamento não foram investigadas.

A figura 14 mostra a superfície exposta à atmosfera nitretante do aço 410 AC, obtida em microscópio eletrônico de varredura

Observam-se grumos, circundados por áreas mais claras indicando que a reação de nitretação é heterogênea. A análise destes grumos na microssonda revelou picos de nitrogênio mais intensos, enquanto as áreas claras revelaram picos menores (Figura 15).



*Figura 13 - Microestrutura da amostra do aço 409 nitretado superficialmente.
Martensita. Ataque: Villela. Aumento: 600X*



*Figura 14 - Superfície da amostra 410 AC exposta à atmosfera nitretante. MEV.
Aumento 3.000X.*

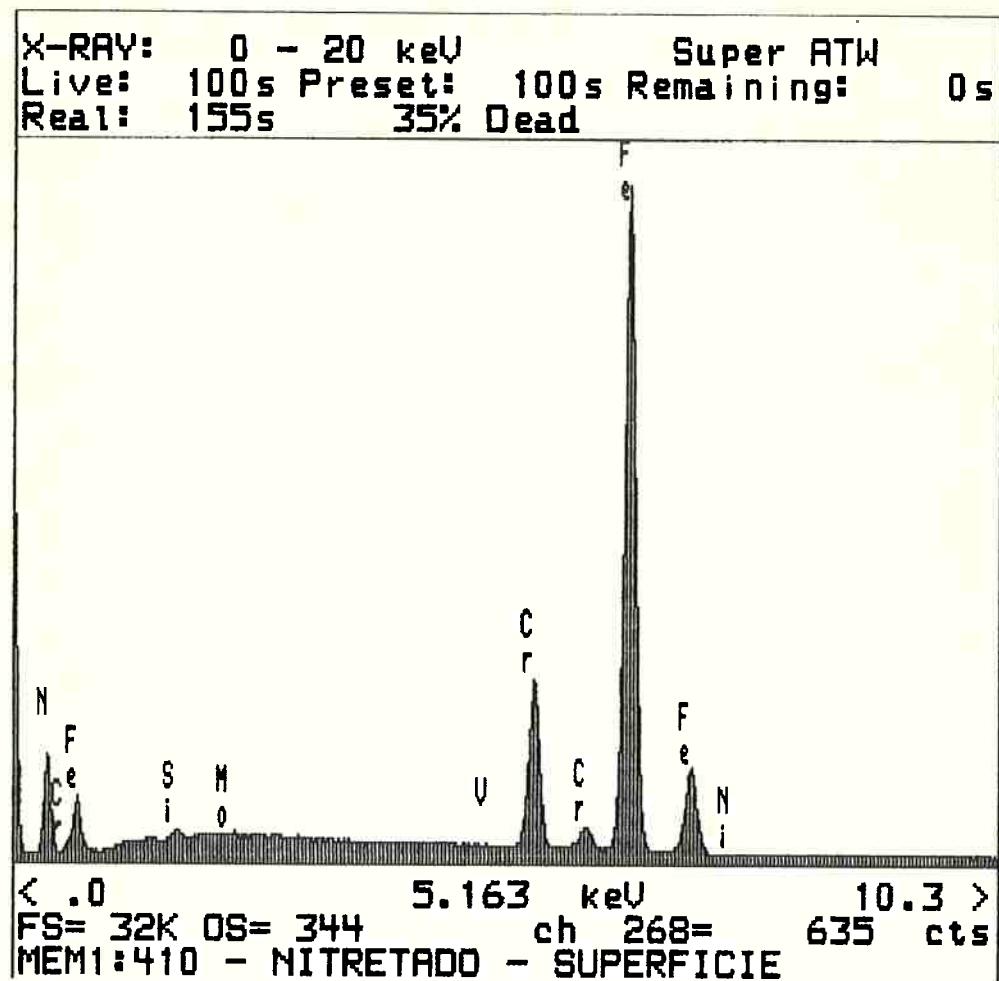


Figura 15 - Espectro EDS da superfície da amostra 410 AC, na região que apresenta grumos mais escuros circundados por áreas claras.

8-CONCLUSÕES

- 1) É possível nitretar superficialmente amostras de aços inoxidáveis em fornos previamente evacuados, utilizando nitrogênio de alta pureza.
- 2) A camada passiva de óxidos de cromo, destes aços, é eliminada através de esmerilhamento e posterior decapagem ácida.
- 3) A camada branca formada durante a pré-nitretação do aço AISI 409 evita a repassivação do aço.
- 4) Pode-se obter durezas superficiais de 700 HV em aços inoxidáveis martensíticos tipo AISI 410 e de cerca de 540 HV em aços inoxidáveis ferríticos tipo AISI 409.
- 5) O teor de nitrogênio superficial estimado a partir das curvas de microdureza encontradas foi de 0,24 % em peso.
- 6) A cinética de nitretação foi compatível com difusão de nitrogênio na austenita de aços com elevado teor de cromo.

9-BIBLIOGRAFIA

1. ASM: Metals Handbook, vol 8, 8^a Ed, pg.412.
2. PLAUT, R.L.; SANTAELLA,C.R.K.; TORO,N.L.; BRANDÃO, P.S.B. - "Aspectos Relativos ao aumento da vida útil de matrizes para extrusão de ligas de alumínio" - Revista Metalúrgica, ABM, vol 45 n° 378, maio 1989
3. CHIAVERINI, V. - "Tratamentos Térmicos das Ligas Ferrosas", 1985, ABM.
4. LAWALL, I.T. et al. - "Otimização dos Parâmetros de Processo na Nitretação Iônica do Aço ABNT 4340" - Metalurgia & Materiais, jun-1994.
5. COPPOLA, V.J. - "Gas Nitriding of Stainless Steel" - Metal Progress, jul-1961.
6. DUNNING, J.S.; SIMONONS,J.W.; RAWERS,J.C. - "Advanced Processing Technology for High-Nitrogen Steels" - JOM, p.40-42, mar-1994.
7. BERNS, H.; SIEBERT, S. - "Effect of Temperature and Nitrogen Pressure on the Case Hardening with Nitrogen" - High Nitrogen steels-Proceedings of the 3rd international conference, part II ; Kiev,Ukranie, p.566-571, set-1993.
8. TSCHIPTSCHIN, A.P.; ALONSO,N. - "Aços inoxidáveis Martensíticos ao Nitrogênio" - Anais do IV Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, p.165, novembro 1994
9. MITTEMEIJER,E.J.; VAN ROOYEN,M.; WEIRSZYLLOWSKI, I.; ROZENDAAL, H.C.F.; COLIJN, P.F. - "Tempering of Iron-Nitrogen Martensite" - Zeitschrift für Metalkunde, München, v. 74,N. 7, p. 473, 1983.
10. KUMAR, D.; KING, A.D.; BELL, T. - "Mass Transfer of Nitrogen from N₂-H₂ Atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn Alloys" - Metal Science - vol. 17 - p. 32, janeiro, 1983
11. THELNING, K.E. - "Bofors Handbook: Steel and its Heat Treatment.", p.418-427
12. FEICHTINGER,H.K. et al. - "Powder Metalurgiy of High Nitrogen Steels" - PMI vol 22, n° 6, 1990.
13. BELL,T.; KUMAR,D. - "Thermochemical Production of Nitrogen Stainless Steels" - Metais Technology, September 1978

14. ASM: Metals Handbook, vol 4 10^a Ed, pg.401-403.
15. SPEIDEL, M.O. - "Properties and Applications of High Nitrogen Steels" - Proceedings of the High Nitrogen Steels - HNS 90, The Institute of Metals, London, pag 92. 1990.
16. KRAUS, G. "Steels: Heat Treatment and Processing Principles", 1989 1^aEd., p.305-312
17. DAVIES, D.J. - "The Strutural, Properties and Heat Treatment of Metals", 1983, 1^a Ed., p.118-119
18. FINNERN, B. Et al. - "Tratamento Térmico de Ferramentas", São Paulo, Poligono, 1972, p.123-124
19. BERNS, HANS: "Martensitic High-Nitrogen Steels" - Steels research 63 (1992) No.8., p.343-347