

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

**“A INFLUÊNCIA DAS TENSÕES SOBRE A DIFUSÃO DE
NITROGÊNIO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA”**

Fabiano Dornelles Ramos

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**A Influência das Tensões Sobre a Difusão de Nitrogênio no
Processo de Nitretação a Plasma**

Fabiano Dornelles Ramos
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós- Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Co-orientador: Priv Doz. Ing. Thomas Hirsch

Banca Examinadora:

Prof.Dr. Alexandre da Silva Rocha / IWT- Uni-Bremen / Alemanha

Prof^a.Dr^a. Cristiane de Souza Javorsky / UFSM- RS

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwitniewski / Unisinos- RS

Prof. Dr. Carlos Artur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Agradecimentos

A toda minha família, avós, tias, tios, irmão, irmã, primos, primas, amigos e em especial a meus pais Gilberto e Neiva e meu primo Marcelo Dornelles Pimenta, pelo apoio em todas etapas da minha vida.

Agradecimento especial ao Prof. Telmo Strohaecker por todo apoio e amizade recebidos durante toda minha vida acadêmica.

Aos meus orientadores Afonso Reguly e Thomas Hirsch pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento do trabalho e pelo apoio e amizade prestados.

Agradecimento especial aos professores Thomas Hirsch, Telmo Strohaecker, Afonso Reguly e Alexandre Rocha por terem possibilitado o desenvolvimento do trabalho em conjunto Alemanha/ Brasil, e pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Stiftung Institut für Werkstofftechnik (IWT) em Bremen na Alemanha pelo apoio dado para o desenvolvimento do trabalho, bem como todos funcionários que participaram direta ou indiretamente do trabalho.

A todo pessoal que conviveu comigo na Alemanha, principalmente meus amigos Toni, Tiago, Cesar e Timo Ebeling.

A todo o pessoal do LAMEF, pela amizade e apoio em especial ao pessoal do GES.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

A todas as pessoas queridas que já não se encontram mais conosco.

A todos meus amigos em geral.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Engenharia de superfícies.....	3
2.2	Nitretação a plasma.....	4
2.2.1	A história da nitretação a plasma.....	4
2.2.2	Aspectos gerais.....	4
2.2.3	O plasma.....	7
2.2.4	Mecanismos de endurecimento.....	9
2.2.4.1	Endurecimento por precipitação.....	9
2.2.4.2	Endurecimento por solução sólida.....	10
2.3	A estrutura da camada nitretada.....	11
2.3.1	A camada de compostos.....	11
2.3.2	A zona de difusão.....	13
2.4	Tensões residuais.....	14
2.4.1	Tipos de tensões residuais.....	15
2.4.2	Origem das tensões residuais.....	16
2.4.3	Superposição das tensões residuais.....	16
2.4.4	Tensões residuais em camadas nitretadas.....	17
2.5	Difusão.....	21
2.5.1	Aspectos Gerais.....	21
2.5.2	Fluxo de partículas (Equações de Fick).....	21
2.6	Teoria fenomenológica da difusão.....	23
2.6.1	A influência da pressão sobre a difusão.....	23
3	Procedimento experimental.....	25
3.1	Introdução.....	25
3.2	Material, tratamento térmico e mecânico.....	26
3.3	Nitretação a plasma.....	28
3.4	Metalografia.....	30
3.5	Perfis de Microdureza.....	31
3.6	Perfis de nitrogênio.....	31
3.7	Tensões residuais na superfície.....	31
3.8	Perfis de tensões residuais.....	33
3.9	Análise de fases por difração de raios X.....	34
3.10	Cálculos de difusividade do N (relação com a pressão).....	34
4	Resultados.....	36
4.1	Metalografia.....	36
4.2	Perfis de microdureza.....	50
4.3	Perfis de nitrogênio.....	58
4.4	Tensões residuais.....	61
4.4.1	Tensões residuais na superfície.....	61
4.4.2	Perfis de tensões residuais.....	62
4.5	Análise de fases por difração de raios X.....	64
4.6	A influência das tensões sobre a difusão.....	67
5	Discussões dos resultados.....	68
6	Conclusões.....	81
7	Referências Bibliográficas.....	83

Lista de figuras

Figura 2-1	Figura esquemática mostrando as subdivisões da engenharia de Superfícies [2].	3
Figura 2-2	Diagrama Fe- N em percentual atômico e percentual em peso [1].	6
Figura 2-3	Representação esquemática da evolução dos compostos durante a nitretação a plasma [1].	8
Figura 2-4	Ferramenta sendo nitretada a plasma.	8
Figura 2-5	Possibilidades de geração de tensões residuais de acordo com uma sugestão da DIN e a separação em material, processo e carregamento termo mecânico e químico. [16].	16
Figura 2-6	Superposição de tensão residual e tensão aplicada [15].	17
Figura 2-7	Modelo de seções da camada de compostos proposto por Sommers et al; (a) sem nenhum tipo de constrição, (b) mantida a coesão dentro da própria camada e (c) com a restrição imposta pela matriz de ferro[18].	19
Figura 3-1	Desenho esquemático mostrando a montagem do dispositivo, com compressão na superfície neste caso.	26
Figura 3-2	Desenho mostrando o dispositivo montado para proporcionar tração na superfície da amostra.	27
Figura 3-3	Câmara de nitretação a plasma do LAMEF- UFGRS.	28
Figura 3-4	Esquema da montagem do reator de nitretação a plasma[3].	29
Figura 3-5	Esquema representando os ângulos com relação à superfície da amostra[1].	32
Figura 3-6	Gráfico mostrando a linearidade quando plotados 2θ com relação a $\sin^2 \Psi$.	33
Figura 4-1	Amostra de M2, com superfície polida. Tratada em 500°C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O Ataque realizado foi o reagente Nital, concentração 3% e tempo de ataque de 80s.	37
Figura 4-2	Amostra de M2, com superfície polida. Tratada em 500°C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O Ataque realizado foi o reagente Nital, concentração 3% e tempo de ataque de 80s.	38
Figura 4-3	Amostra de M2 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 80s.	39
Figura 4-4	Amostra de M2 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 80s.	40
Figura 4-5	Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.	41
Figura 4-6	Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.	42
Figura 4-7	Amostra de CK45 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.	43

Figura 4-8	Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.	44
Figura 4-9	Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de -1070 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.	45
Figura 4-10	Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de -980 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.	46
Figura 4-11	Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de +700 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.	47
Figura 4-12	Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de +754 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.	48
Figura 4-13	Micrografia da camada do M2 jateado e polido nitretado por 120 minutos. Ataque de Nital 3% por 100 segundos.	49
Figura 4-14	Micrografia da camada do M2 polido nitretado por 120 minutos. Ataque de Nital 3% por 100 segundos.	49
Figura 4-15	Perfil de microdureza para o aço M2 polido nitretado por 30min.....	51
Figura 4-16	Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 30 minutos.	51
Figura 4-17	Perfil de microdureza para o aço M2 polido, nitretado por 60 min.....	52
Figura 4-18	Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 60 min.	52
Figura 4-19	Perfil de microdureza para o aço M2 polido, nitretado por 120 min.....	53
Figura 4-20	Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 120 min.	53
Figura 4-21	Perfil de microdureza para o aço DIN CK45 polido nitretado por 30 minutos.	54
Figura 4-22	Perfil de microdureza para o aço CK45 jateado e polido nitretado por 30 minutos.	54
Figura 4-23	Perfil de microdureza para o aço CK45 polido nitretado por 60 minutos..	55
Figura 4-24	Perfil de microdureza para o aço CK45 jateado e polido nitretado por 60 minutos.	55
Figura 4-25	Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de compressão de -1070 MPa.....	56
Figura 4-26	Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de compressão de -980 MPa.....	56
Figura 4-27	Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de tração de +754 MPa.....	57
Figura 4-28	Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de tração de +700 MPa.....	57

Figura 4-29	Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 nitretados com diferentes condições superficiais.....	59
Figura 4-30	Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço DIN CK45 nitretado com diferentes condições superficiais.....	59
Figura 4-31	Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 montadas com diferentes carregamentos no dispositivo de flexão e nitretadas por 60 minutos.....	60
Figura 4-32	Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 nitretados com diferentes condições superficiais por 120 minutos.	60
Figura 4-33	Perfis de tensões residuais observados nas amostras de aço ABNT M2 nitretados em nas condições indicadas.....	63
Figura 4-34	Perfil de tensões residuais para amostras de CK45.....	63
Figura 4-35	Perfis de tensões residuais de amostras de aço ABNT M2 nitretadas no dispositivo de flexão nas diferentes condições de tensão indicadas.....	64
Figura 4-36	Difratograma da amostra de CK45 polida e nitretada por 60 minutos...	65
Figura 4-37	Difratograma da amostra de CK45 jateada e polida, nitretada por 60 minutos.	65
Figura 4-38	Difratograma da amostra de CK45 polida e nitretada por 30 minutos...	66
Figura 4-39	Difratograma da amostra de CK45 jateada e polida , nitretada por 30 minutos.	66
Figura 4-40	Comparação dos valores relativos obtidos para difusividade do nitrogênio em amostras tensionadas e livres de tensões.....	67
Figura 5-1	Esquema representando um corpo livre de tensões.....	69
Figura 5-2	Esquema representando um corpo com superfície externa em tensão de compressão (parte superior).....	70
Figura 5-3	Difusão em corpo (a) com tensões compressivas na superfície e (b) livre de tensões.....	70
Figura 5-4	Micrografia das amostras do aço ABNT M2 nitretadas por 120 minutos mostrando a diferença do tamanho da camada para amostra jateada e polida(a) e a amostra somente polida(b). Microscopia Optica, ataque Nital 3%.....	70
Figura 5-5	Micrografia das amostras do aço ABNT M2 nitretadas por 120 minutos em maior aumento, evidenciando a diferença da profundidade da camada. (a) amostra jateada e polida, (b) a amostra somente polida.....	71
Figura 5-6-	Micrografia da camada nitretada para o aço ABNT M2 jateado e polido tratado por 120 minutos a temperatura. Microscopia Optica, ataque Nital 2%.....	72
Figura 5-7	Micrografia da camada nitretada da amostra do aço ABNT M2 polida tratada por 120 minutos. Microscopia Optica, ataque Nital 2%.....	72
Figura 5-8	Perfis de nitrogênio para amostras do aço AISI M2 nitretadas por 30 minutos.	74
Figura 5-9	Perfis de nitrogênio para amostras do aço AISI M2 nitretadas por 60 minutos.	74
Figura 5-10	Perfis de nitrgênio das amostras nitretadas sob tensões de carregamento, com valores de tensão mais semelhantes em valor absoluto.....	75
Figura 5-11	Perfis de nitrogênio das amostras nitretadas sob tensões de carregamento, com valores de tensão mais diferentes em valor absoluto.....	76
Figura 5-12	Comparação entre os perfis de tensões residuais para as amostras nitretadas montadas no dispositivo de flexão.....	78

Figura 5-13 Difratoograma comparativo para as quatro amostras de CK45, com suas respectivas intensidades relativas. 79

Lista de Tabelas

Tabela 3-1	Diferentes condições utilizadas para as amostras.....	25
Tabela 3-2	Identificação das amostras utilizadas e do tratamento correspondente..	27
Tabela 3-3	Temperaturas alcançadas na etapa de Sputtering nas diferentes corridas. .	30
Tabela 4-1	Profundidades de camada medida para amostras do aço AISI M2 pela metalografia.....	50
Tabela 4-2	Profundidade de camada medida pela técnica de perfis de microdureza para amostras do aço AISI M2 e DIN CK45.....	58
Tabela 4-3-	Profundidade de camada para amostras do AISI M2 obtidas por GDOS...	61
Tabela 4-4	Comparação entre os valores medidos de tensão residual das diferentes corridas.	62
Tabela 5-1	Profundidades de camada obtidas através das diferentes técnicas de análise.	68
Tabela 5-2	Comparação de valores medidos de tensão residual superficial para as diferentes condições de superfície.....	77
Tabela 5-3	Valores de D obtidos direto das curvas de GDOS e calculados a partir dos valores de D de amostras tensionadas levando em conta o nível de tensões do material.	80

Resumo

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência das tensões sobre o processo de nitretação a plasma/ difusão do nitrogênio.

Amostras do aço AISI M2 e DIN CK45 foram nitretadas apresentando diferentes condições superficiais prévias. Amostras foram nitretadas a plasma a 500⁰C, com a composição gasosa de 5% de nitrogênio com o balanço em hidrogênio, variando-se o tempo do processo entre 30 e 60, e ainda, 120 minutos para as amostras do aço AISI M2. Estas condições foram produzidas por jateamento controlado e polimento mecânico. Adicionalmente, buscando comparar diferenças entre as tensões mecânicas e residuais, foi utilizado um dispositivo de flexão para promover tensões de carregamento na superfície de uma parte das amostras.

As técnicas de análise envolveram medidas de tensões residuais e análise de fases por difração de raios X, caracterização microestrutural por microscopia ótica, perfis de microdurezas e perfis de composição química via espectroscopia ótica de descarga incandescente.

Para as amostras do aço AISI M2 não foi detectada a formação da camada de compostos em nenhuma das condições utilizadas. Para amostras do aço DIN CK45, a formação da camada de compostos não pôde ser evitada. Tensões residuais da ordem de 1000 MPa foram medidas nas amostras do aço AISI M2, sendo mais altas para amostras jateadas e polidas que para amostras apenas polidas.

Os ensaios realizados demonstraram que o nível de tensões do material influencia significativamente a difusão do nitrogênio na matriz. Amostras nitretadas com tensões compressivas apresentaram profundidade de camada da ordem de 45 μ m, enquanto amostras com tensões zero ou tensões de tração apresentaram camadas da ordem de 50 μ m. Amostras polidas apresentaram em geral zonas de difusão mais profundas que as amostras jateadas e polidas previamente, obtendo-se uma diferença em profundidade de camada nitretada de até 100%, como se observou nas amostras do aço AISI M2 tratadas por 120 minutos.

Abstract

This work aims to evaluate the effects of stresses on the plasma nitriding/nitrogen diffusion process.

Specimens of AISI M2 and DIN CK45 steels with previously different surface conditions were plasma nitrided at 500C, 5% nitrogen balance hydrogen, for 30 and 60 minutes. For the AISI M2 steel a 120 minutes treatment was also applied. The different surface conditions were generated by controlled sand blasting and/or mechanical polishing. Additionally, aiming to compare the differences between mechanical and residual stresses, some specimens were fixed to a bending device to promote mechanical stresses during plasma nitriding .

The analytical techniques used on the specimens characterization included: X-ray residual stresses and phase analysis, optical microscopy microstructural characterization, hardness profiles and chemical composition glow discharge optical spectroscopy.

For AISI M2 samples, no compound layer was detected at all conditions. For DIN CK45 it was not possible to avoid the compound layer formation for all conditions. Residual stresses in the order of 1000 MPa were measured in M2 samples, being higher for the sandblasted samples than for the mechanical polished ones.

The results have shown that the nitrogen diffusion is highly dependent on the stress state. Samples nitrided with mechanical applied compressive stresses had shown layer depth in the order of 45 μ m while samples with zero stress or tensile stresses had shown layer depth in the order of 50 μ m. Mechanical polished samples have shown deeper case depth then samples that were sandblasted and polished prior to plasma nitriding, this difference, in some cases, was in the order of 100%, like for the 120 minutes AISI M2 samples.

1 Introdução

O desenvolvimento de novos materiais buscando atender as necessidades do mercado com soluções economicamente viáveis é um contínuo desafio em engenharia. Materiais para ferramentas, por exemplo, são submetidos a ambientes em que são necessários ótimas performances frente a desgaste, corrosão, fadiga dentre outros. Buscando otimizar as condições e/ou propriedades superficiais destes materiais, a engenharia de superfícies têm desenvolvido estudos para modificar suas propriedades tribológicas e/ou suas propriedades físico-químicas.

A engenharia de superfícies é subdividida em duas grandes áreas, ou seja, processos que envolvem a modificação do material base, e processos que envolvem a deposição de um revestimento.

Tratamentos que envolvem a modificação do material base são aqueles onde o substrato é modificado, seja em suas propriedades físicas (via têmpera por indução, shot peening, jato de areia), ou em suas propriedades físico-químicas, geralmente envolvendo difusão (como na nitretação, cementação, carbonitretação, etc).

Tratamentos que envolvem uma deposição de um revestimento não buscam a modificação do substrato, mas, sim, aliar as propriedades do material base com as do revestimento formando o compósito. Deste modo, procura-se atingir propriedades ótimas através da utilização conjunta das propriedades metais/mecânicas do substrato e do revestimento. Encontramos uma variedade de exemplos destas aplicações como tintas, revestimentos cerâmicos, revestimentos metálicos, todos depositados através das mais variadas técnicas utilizadas atualmente, tais como: PVD, CVD, pinturas, deposições eletrolíticas, deposições a partir de fases líquidas, etc. A técnica de engenharia de superfície a ser utilizada dependerá da aplicação, isto é, do ambiente de trabalho e do tipo de material que será utilizado.

O processo de nitretação a plasma começou a ser desenvolvido em 1922, porém, sua utilização em escala industrial começou apenas na década de 70. Este processo proporciona o endurecimento superficial sem comprometer as propriedades do substrato. Esta zona endurecida pode estar sob uma camada fina e dura de nitretos denominada camada de compostos. A utilização ou não desta camada dependerá da aplicação a qual o material será submetido, sendo que na nitretação a plasma é possível o rigoroso controle das características da camada formada. A camada endurecida aumenta significativamente a resistência ao desgaste do material, podendo também, atuar como suporte mecânico para deposição de um revestimento de altíssima dureza.

Estudos recentes [1] indicaram que o estado de tensões do material anterior à nitretação a plasma pode afetar a profundidade da camada nitretada. Buscando avaliar este tipo de efeito, amostras dos materiais AISI M2 e DIN CK45 tiveram suas superfícies preparadas previamente através de jateamento com e polimento, para serem nitretadas juntamente com amostras apenas polidas, onde serão avaliados os efeitos das tensões residuais oriundas do jateamento sobre a difusão do nitrogênio no substrato. Adicionalmente, amostras polidas do aço AISI M2 foram montadas em um dispositivo de flexão, onde suas superfícies foram submetidas a esforços de tração e compressão com o objetivo de avaliar as diferenças entre tensões residuais e tensões de carregamento.

As técnicas de análise empregadas envolveram microscopia ótica, perfis de microdureza, microdureza superficial, Perfis de tensões residuais e caracterização de fases por difração de raios X.

Buscando facilitar sua compreensão este trabalho será dividido em diferentes capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a nitretação a plasma, tensões residuais, sua origem e formação, alguns aspectos básicos das leis da difusão e alguns aspectos teóricos das relações entre as tensões e a difusão. O capítulo 3 destaca o procedimento experimental e técnicas de análise utilizados no desenvolvimento do trabalho. O capítulo 4 descreve os resultados obtidos através das técnicas de análise empregadas, enquanto a sua discussão é apresentada no capítulo 5. As conclusões preliminares estão no capítulo 6. O capítulo 7 versa sobre a bibliografia utilizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Engenharia de superfícies

O desenvolvimento de novos materiais assim como a crescente utilização de compósitos tem contribuído para otimização e a melhor utilização dos componentes (ferramentas, engrenagens, eixos, etc) nas mais diversas aplicações. Porém, muitas vezes o desempenho insatisfatório de determinados componentes decorre de falhas que ocorrem a partir da superfície destes materiais. Deste modo, a engenharia desenvolveu uma área que estuda fenômenos que ocorrem a partir da superfície dos materiais, a engenharia de superfícies, com o objetivo de promover o aperfeiçoamento das propriedades superficiais dos materiais [2,3].

Os processos de modificação de superfícies dos materiais podem ser mecânicos, físicos, químicos ou ainda algum revestimento que assumirá parcialmente as funções do material de base. A engenharia de superfícies subdivide-se, basicamente, em duas áreas, isto é, a modificação do material base ou a utilização de um revestimento, conforme pode ser observado esquematicamente na Figura 2.1

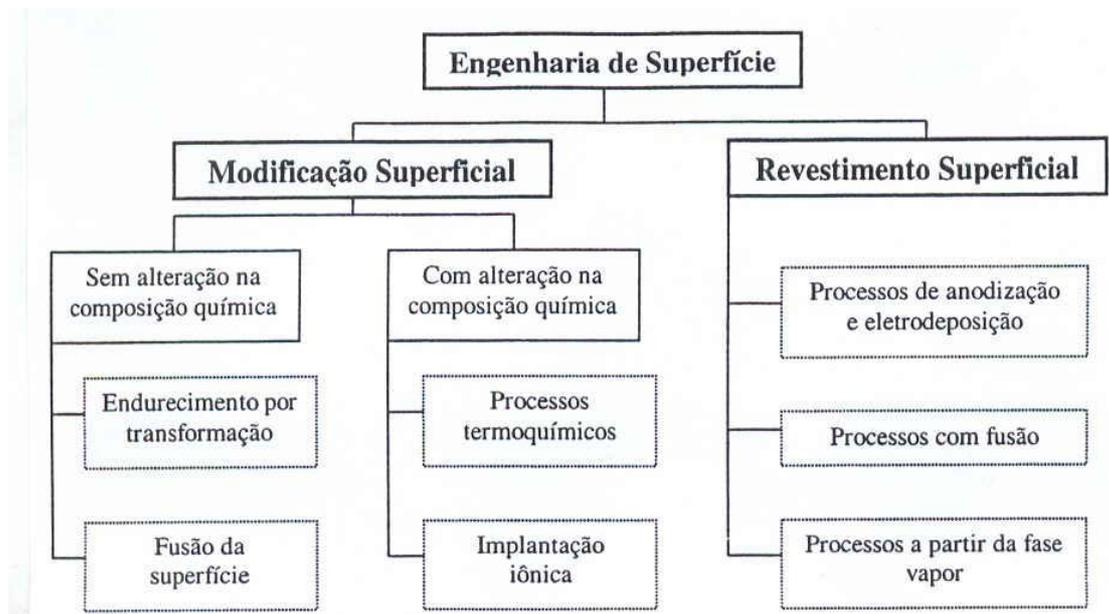


Figura 2-1 Figura esquemática mostrando as subdivisões da engenharia de Superfícies [2].

Os tratamentos térmicos, termoquímicos e mecânicos podem ser utilizados para a modificação do material base, podendo apresentar uma mudança gradual a partir da superfície para o núcleo em níveis de composição química, microestrutura e nível de

tensões do material, proporcionando uma melhora nas propriedades tribológicas do material a ser tratado.

Já os processos de deposição não envolvem a modificação gradual do material base com relação ao revestimento, geralmente esta é uma transição muito mais brusca na composição e propriedades, em comparação a superfícies modificadas [2,3].

Podemos observar como exemplos de modificação de material base os vários tipos de nitretação, cementação, têmperas superficiais ou shot peening. Para o caso de revestimentos é comum a utilização de pinturas, revestimentos por soldas, aspersão térmica, deposição a partir de fase vapor e eletrodeposição [2,3].

2.2 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é um processo físico químico de endurecimento superficial, obtido através da introdução de nitrogênio no substrato. É um processo utilizado em ligas ferrosas e não ferrosas (algumas ligas de Al e Ti também são submetidas ao tratamento) sendo realizado, geralmente, em atmosferas contendo H_2 e N_2 a baixas pressões. O gás é ionizado através de uma diferença de potencial criado entre a peça (cátodo) e a própria carcaça do reator (ânodo), formando o plasma [2-4].

2.2.1 A história da nitretação a plasma

Apesar da nitretação a plasma, também chamada de nitretação iônica, teve seu desenvolvimento iniciado em 1920, foi a partir da década de 70 que começou a ser aplicada comercialmente. Essa técnica apresenta muitas vantagens com relação às técnicas convencionais de nitretação. Possibilita total automação do processo, assegura alta repetibilidade dos resultados, não é um processo poluente, pode-se selecionar o tipo e tamanho das camadas formadas, baixo custo de energia, menores tempos de tratamento e menores temperaturas de tratamento (geralmente abaixo da temperatura de revenido dos materiais) [4,5].

2.2.2 Aspectos gerais

O endurecimento superficial ocorre devido à formação de uma zona de difusão e a presença de uma camada superficial de compostos, nitretos e/ou carbonitretos. Dentro da própria zona de difusão podemos ainda ter um aumento de resistência através da

precipitação de finos nitretos-carbonitretos de alta dureza, e que ainda causam uma distorção do reticulado cristalino. Os nitretos formados apresentam alta dureza e ótima resistência ao desgaste [3,4,5]. Um aumento na resistência a corrosão das ligas também pode ser proporcionado pelo processo (exceto em aços inoxidáveis) através da formação de uma camada uniforme de nitretos insolúveis. Segundo Genel Kenam et al (4), o processo proporciona ainda um considerável aumento na resistência à fadiga em aços. Kenam afirma que obteve até 50% de aumento na resistência à fadiga do aço AISI 4140 através da nitretação a plasma.

Devido às características proporcionadas pelo processo e suas melhorias nas propriedades tribológicas dos materiais, os estudos têm sido intensificados em materiais para ferramentas. Uma das vantagens da nitretação iônica é possibilitar o controle da estrutura da camada formada, que pode ser ajustada conforme as necessidades da ferramenta. Ferramentas estão sujeitas aos mais diferentes esforços mecânicos e térmicos durante o uso e isso deve ser levado em conta em todos os estágios de produção da ferramenta, incluindo o tratamento superficial [4,5].

Na nitretação iônica, um campo elétrico é usado para bombardear a superfície dos objetos com N na forma de íons que são, então, incorporados à superfície. O material nitretado é o cátodo e a parede da câmara é o ânodo. Uma pequena quantidade de N é colocada na câmara e a pressão atinge valores da ordem de 1 mBar. Os átomos e moléculas de N são excitados nas proximidades do cátodo e ionizados. Os íons positivos de N são atraídos para o cátodo e colidem na sua superfície com alta energia cinética. Estes bombardeamentos iônicos resultam em na introdução de nitrogênio na superfície das amostras. Ao mesmo tempo, a energia de impacto dos íons é transformada em calor, aquecendo as amostras até a temperatura desejada de tratamento. A nitretação iônica pode ocorrer a temperaturas tão baixas quanto 350°C [3- 6].

Nas temperaturas usuais de nitretação, a máxima solubilidade do nitrogênio em estado sólido no ferro de alta pureza é da ordem de 0,1% em peso, conforme expressa o diagrama de equilíbrio Fe-N na Figura 2.2. Quando o conteúdo de N excede esse valor, inicia-se a formação de compostos cerâmicos denominados nitretos. Primeiramente ocorre a formação do nitreto γ' (Fe_4N). Aumentando mais a concentração de N, forma-se também o nitreto ε (Fe_xN , com $x = 2$ ou 3) [3-5].

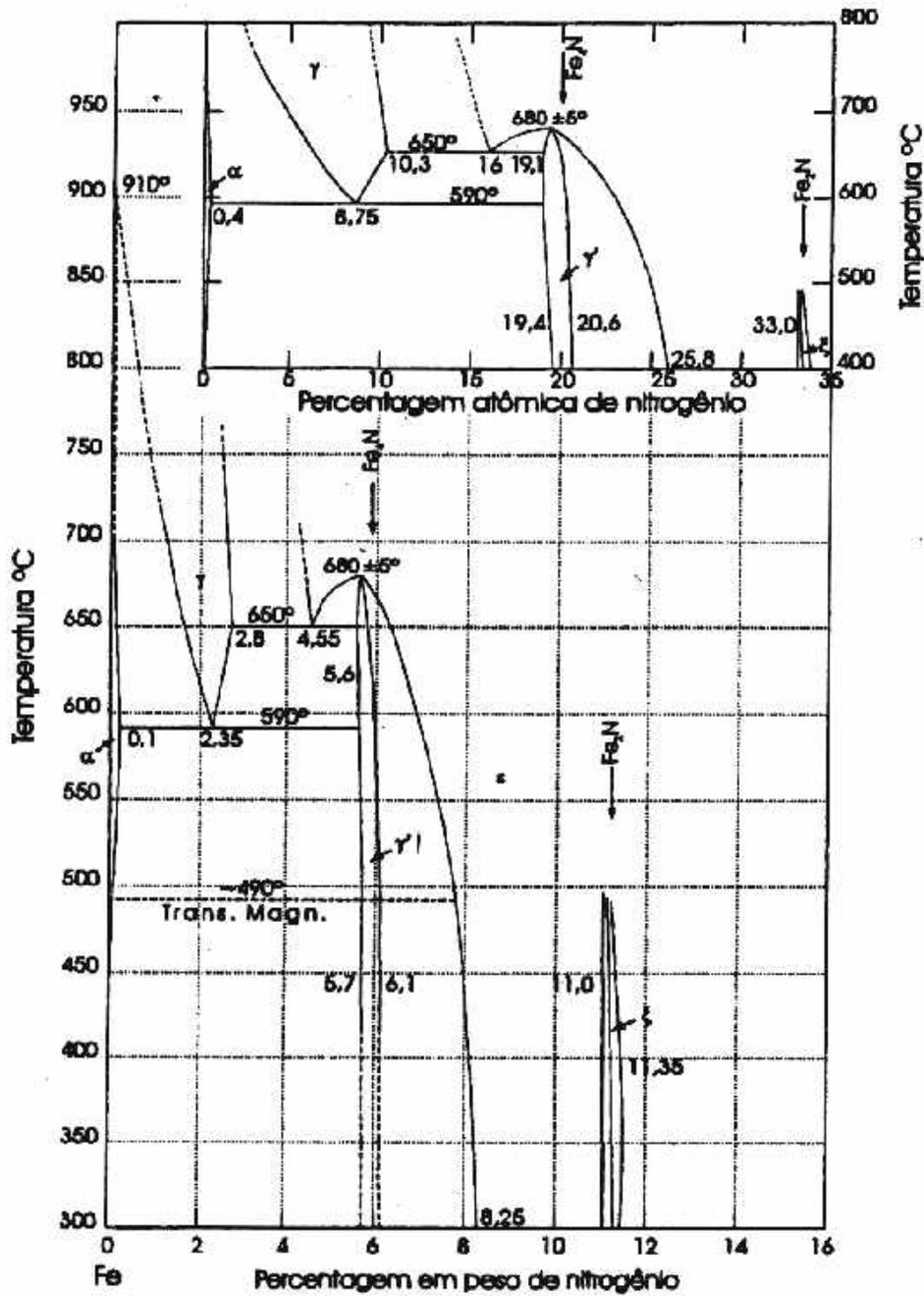


Figura 2-2 Diagrama Fe- N em percentual atômico e percentual em peso [1].

A nitretação a plasma também tem sido amplamente aplicada em componentes mecânicos com o objetivo principal de aumentar sua vida útil em serviço. Engrenagens, virabrequins, camisas de cilindros, pistões, matrizes para trabalho a quente, implantes cirúrgicos, moldes e matrizes para processamento de plástico, engrenagens pesadas são exemplos de aplicações com êxito da nitretação a plasma [4,5].

2.2.3 O plasma

A utilização da palavra plasma para se referir a um estado de matéria diferenciado se deve a Langmuir e Tonks, que o utilizaram em 1929[2]. O que diferencia um plasma pouco ionizado de um gás é a alta energia das partículas ionizadas. Normalmente não existem gases ionizados na natureza. É preciso fornecer energia interna às espécies do gás neutro, sob a forma de energia de excitação de transições eletrônicas, para romper as forças eletrostáticas que unem os elétrons aos orbitais externos do núcleo atômico [4]. Para ser considerado plasma, o gás deve apresentar a mesma concentração de cargas negativas e positivas, ou seja, suas espécies carregadas devem apresentar um comportamento “coletivo”, pois o plasma é uma classe particular de um gás ionizado [4].

O comportamento coletivo destas espécies com carga é entendido como sua capacidade de provocar uma perturbação na condição eletrostática do gás, de modo a preservar ao plasma a condição de ser eletricamente neutro, ou um gás neutro. Um exemplo seria um corpo carregado negativamente, onde se produz um feixe de íons positivos em direção ao corpo e um fluxo de elétrons na direção oposta. Isto resulta em uma lâmina delgada ao redor do corpo com carga espacial positiva que cancela a perturbação e mantém a neutralidade elétrica do plasma, esta região espacial é denominada lâmina de plasma. Devemos lembrar que, em função de ter uma carga líquida positiva, o gás ionizado da lâmina de plasma não satisfaz a definição de plasma. Este efeito permite gerar um bombardeio de íons positivos sobre um substrato quando se associa ao mesmo um potencial negativo [4,5].

Na nitretação se usa uma mistura gasosa que contém N_2 e se aplica potencial negativo à peça a ser nitretada. Nessas condições, são ativadas espécies gasosas no meio que envolve o substrato e, ao mesmo tempo, há um intenso bombardeio iônico em sua superfície, que eleva sua temperatura. Como resultado, há adsorção de espécies ativadas que contém nitrogênio sobre o substrato. Dos efeitos de bombardeamento de íons, se produzem reações na superfície que dão lugar a geração de nitrogênio atômico que se difunde no material em função da temperatura, permanecendo parte em solução sólida e em parte formando precipitados com elementos do aço, que proporcionam o endurecimento superficial. Os plasmas são mantidos por campos elétricos alternados ou contínuos. Os plasmas de baixa densidade (a baixa pressão) são utilizados em processos

de modificação superficial, onde o resultado pode ser o endurecimento de camadas superficiais do material como resultado da difusão de espécies gasosas no mesmo. Também ocorre a limpeza superficial do substrato por remoção seletiva de material (sputtering) ou mesmo a reação de redução dos óxidos existentes com formação de vapor de água[3,4]. Um esquema do processo e a formação dos diferentes tipos de nitretos está representado na Figura 2.3, Já a Figura 2.4 mostra uma imagem real de uma ferramenta durante o tratamento. .

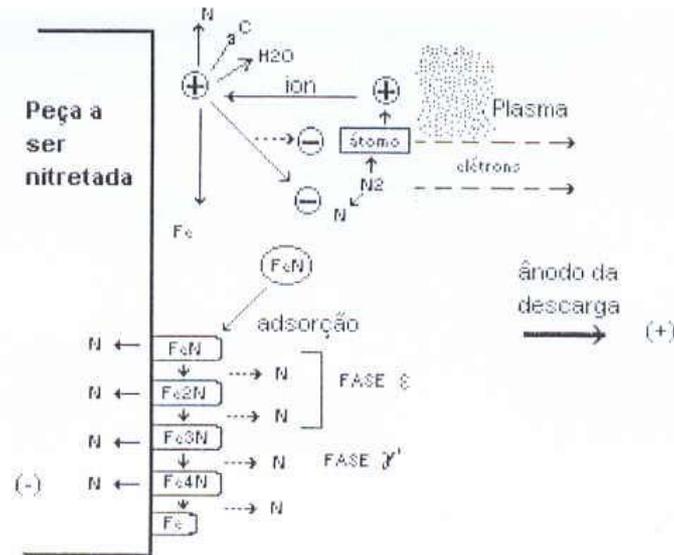


Figura 2-3 Representação esquemática da evolução dos compostos durante a nitretação a plasma [1].



Figura 2-4 Ferramenta sendo nitretada a plasma.

Como resultado da interação de uma partícula energética (íons ou átomos neutros) com a superfície do metal, pode ocorrer os seguintes fenômenos: a reflexão do íon incidente, provavelmente neutralizado no processo; emissão de elétrons secundários pelo impacto dos íons; a implantação do íon no substrato; o início de uma série de colisões entre átomos da rede cristalina do substrato conduzindo à ejeção de um ou mais átomos (pulverização) e colisões em cascata, causando um grande número de rearranjos estruturais na superfície do substrato[7-9].

Durante o bombardeio, o equilíbrio termodinâmico e químico não é alcançado, pois a rede é continuamente alterada. Os efeitos que ocorrem na rede cristalina influenciarão a dinâmica do processo de nitretação[7,8,9].

Devido ao fato do processo ser realizado sob baixas pressões, é possível a sua realização como uma última etapa de fabricação, preservando o acabamento superficial prévio.

2.2.4 Mecanismos de endurecimento

Os mecanismos de endurecimento envolvidos no processo de nitretação a plasma são basicamente o endurecimento por solução sólida e por precipitação.

2.2.4.1 Endurecimento por precipitação

Tratamento bastante utilizado em ligas leves e também em alguns tipos de aços. Aproveita a propriedade de certos elementos de se dissolverem em outros formando soluções supersaturadas que, em determinadas condições, precipitam compostos como uma nova fase [8]. Os compostos formados durante a nitretação a plasma são geralmente nitretos-carbonitretos de ferro ou dos elementos de liga presentes na liga tratada. A formação dos precipitados depende de fatores como a temperatura e o tempo de tratamento, tipo de liga tratada, atividade do nitrogênio no processo (líquido, gasoso, plasma, etc). O nitrogênio se dissolve nos interstícios octaédricos do ferro alfa, conforme expressa o diagrama Fe-N (Figura 2.2), para temperaturas usuais de nitretação. O nitrogênio pode ser dissolvido no ferro até concentrações de 0,1% em peso. Quando este teor de nitrogênio é alcançado, precipitam nitretos γ' , de composição estequiométrica Fe_4N . Este nitreto de estrutura cristalina cúbica de face centrada é estável abaixo de 680°C[9]. Se as concentrações de nitrogênio excedem 6% os nitretos

γ' começam a mudar para nitretos tipo ϵ , de composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3$). Estes nitretos apresentam célula unitária hexagonal. Abaixo de $500^\circ C$ nitretos ξ começam a se formar. O conteúdo de nitrogênio desta fase está em torno de 11%, e sua composição estequiométrica é Fe_2N , com uma estrutura cristalina ortorrômbica [10,11].

2.2.4.2 Endurecimento por solução sólida

A introdução de átomos de soluto em solução sólida em uma rede de átomos de solvente, invariavelmente produz uma liga mais forte que o metal puro. Dependendo da relação entre o tamanho dos átomos de soluto e solvente, ocorrem dois tipos de solução sólida, isto é, intersticial e substitucional [9].

Se os átomos de soluto têm tamanho similar aos átomos de solvente, ocuparão sítios da rede que normalmente deveriam estar preenchidos por átomos de soluto. Os fatores que controlam a formação de solução sólida substitucional foram estudados principalmente por Hume-Rothery. Se a diferença de tamanho dos átomos de solvente é inferior a 15% em volume, o fator de tamanho é favorável para que ocorra a solução sólida substitucional. Em diferenças maiores que este valor reduzem a 1% a formação de solução sólida. Este fenômeno está, então, fortemente ligado à quantidade de defeitos presentes no material (vacâncias, discordâncias, etc). Metais sem forte afinidade química tendem a formar soluções sólidas e metais afastados entre si na tabela periódica tendem a formar compostos intermetálicos (ou seja, o afastamento positivo da lei de Raolt favorece a formação da liga enquanto um afastamento negativo da lei de Raolt favorece a formação do composto intermetálico). A valência relativa dos elementos também é um fator importante. A solubilidade de um metal com alta valência em um solvente de baixa valência é maior que a situação reversa. Por exemplo, a solubilidade do Zinco no Cobre é maior que a do Cobre no Zinco [9]. Estudos preliminares dizem que a dependência do aumento de resistência varia diretamente com a diferença de tamanho entre átomos de soluto e solvente, por promover a mudança de parâmetro do reticulado cristalino, resultado da adição de átomos extras. Portanto, acredita-se em uma maior efetividade de elementos intersticiais para o aumento da resistência mecânica do que elementos substitucionais, já que os primeiros produzem distorções não esféricas que causam um aumento no módulo de cisalhamento(G) em torno de três vezes, enquanto o segundo proporciona um aumento em torno de 10% do módulo de cisalhamento. Deve ser salientado que o aumento na resistência é proporcionado mais

pelo aumento do atrito no movimento das discordâncias que pelo bloqueio estático das mesmas [10,11].

O principal mecanismo de endurecimento utilizado pela nitretação a plasma é a formação de uma zona de difusão com nitrogênio em solução sólida e finos precipitados de nitretos. Além de proporcionar o aumento de resistência através da distorção do reticulado e modificação do parâmetro de rede, obtém-se um aumento significativo na capacidade de sustentação de carga do material, possibilitando a utilização de depósitos com maior eficiência [8].

2.3 A estrutura da camada nitretada

A camada nitretada apresenta, na maioria das vezes, um aumento significativo em suas propriedades tribológicas e de corrosão. O aumento da resistência a corrosão pode ser explicado pela formação de uma camada de nitretos homogênea e contínua sobre a superfície da peça, que pode funcionar como uma barreira difusional, protegendo a superfície contra a ação de meios oxidantes. A alta dureza e resistência ao desgaste alcançadas pela camada nitretada se devem à presença de elementos em solução sólida e pequenos precipitados que se formam podendo assumir o papel do substrato (no caso da formação da camada de compostos) ou ainda promovendo a distorção da rede cristalina e travando o movimento de discordâncias (deformação plástica) [1,9,10].

2.3.1 A camada de compostos

A camada, ou zona de compostos é a região onde precipitam predominantemente os nitretos-carbonitretos de ferro. Também conhecida como camada branca devido ao fato de ser inerte ao ataque de reagentes químicos (e apresentar cor branca ao microscópio ótico), é formada na região mais superficial do material. A zona de compostos é uma mistura de nitretos (carbonitretos) do tipo ϵ e γ' , podendo ser formada por apenas uma das fases de nitretos ou pelas duas simultaneamente. Para que a mesma exista é necessário que sejam atingidas as condições críticas para que ocorra a precipitação dos nitretos (tempo, temperatura e potencial de nitrogênio); sendo que quando satisfeitas, o primeiro nitreto a ser formado é o γ' -Fe₄N[1].

Para a formação do nitreto ϵ , é necessário o aumento do potencial de nitrogênio (pode ser obtido através do aumento do teor de N₂ do gás), ou aumento da temperatura do processo. Na prática, a fase γ' não ocorre sempre nas condições esperadas. Mesmo

com potencial de nitrogênio elevado o suficiente, pode se obter na superfície uma camada de nitretos tipo ϵ e, não necessariamente, haverá uma camada interna de nitretos do tipo γ' . Segundo Lightfoot e Jack [10], isto ocorre porque sendo a concentração de nitrogênio na interface gás/camada superficial de nitretos ϵ muito elevada, o gradiente de concentração na interface entre a fase ϵ e a matriz também é muito elevado [1].

Existe uma região na interface gás/camada mais superficial de nitretos ϵ onde a fase γ' é termodinamicamente estável. Entretanto, se o nitrogênio for rapidamente consumido pela fase ϵ antes que a fase γ' tenha tempo de nuclear, não observaremos desta maneira a formação da fase γ' . Deste modo, a formação da fase γ' ocorrerá sempre que o gradiente de concentração de nitrogênio cair abaixo da concentração crítica para a formação do nitreto ϵ , ou porque a concentração é baixa ou porque a camada atingiu uma determinada espessura [9].

Com a coexistência de ambas as fases na camada de compostos, esta fica denominada camada de fase dupla, sendo a mesma indesejável por possuir algumas características que a tornam mais susceptível à fratura. Ambas fases apresentam fraca adesão uma em relação à outra, e ainda possuem diferentes coeficientes de expansão térmica. Deste modo, camadas que são invariavelmente espessas ou que são submetidas a variações de temperatura em serviço estão sujeitas a falhas [1,10]

A porosidade da camada de compostos pode ser considerada como outro mecanismo para enfraquecimento desta. Em sua camada mais externa forma-se uma região porosa associada às altas pressões envolvidas na recombinação de N atômico para formação de nitrogênio molecular (N_2). Por este mecanismo a camada porosa pode ocorrer em qualquer meio de reação [1,9]

A espessura e a composição da camada de compostos deve ser selecionada previamente conforme as condições de operação do componente nitretado. A camada ϵ é adequada para aplicações de resistência ao desgaste livres de choques ou altas tensões localizadas. A camada γ' é tenaz e mais adequada para situações com carregamentos mais severos. Dentre as características que fazem a camada branca mais susceptível à fratura estão a fraca adesão entre as fases e os diferentes coeficientes de expansão térmica das duas fases.

De uma maneira geral, a ductilidade da camada de compostos pode ser atribuída, principalmente, aos seguintes fatores:

- da sua homogeneidade, onde deve ser monofásica, ou seja, composta por somente um tipo de nitreto. Se a camada for composta por γ' e ϵ , serão criadas altas tensões entre as diferentes estruturas nas regiões de transição, podendo gerar microtrincas se a peça for solicitada externamente.
- da espessura da camada, devendo ser a menor possível para se obter a necessária resistência ao desgaste e à corrosão. O aumento da camada branca diminui a ductilidade desta, conforme será mostrado adiante relacionando sua espessura com as tensões residuais geradas pela camada.

Na Nitretação a Plasma é possível o controle da estequiometria dos nitretos para se obter uma camada monofásica ou até mesmo se evitar a formação da camada branca, por se ter um controle mais preciso dos parâmetros do processo [1, 3,10].

A escolha da espessura e da composição da camada deve ser realizada previamente de acordo com as condições de operação do componente que está sendo nitretado. A camada ϵ é adequada para aplicações de resistência ao desgaste livres de choques ou altas tensões localizadas. A camada γ' é tenaz e mais adequada para situações com carregamentos mais severos[1,3,10].

2.3.2 A zona de difusão

A zona de difusão de nitrogênio pode ser entendida como a matriz de ferro com nitrogênio em solução sólida e finos precipitados de nitretos (carbonitretos) de ferro ou dos elementos de liga presentes no material [9]. Para matrizes ferrosas, o nitrogênio fica em solução sólida até que o limite de solubilidade seja alcançado. A partir daí pode começar a nucleação e crescimento dos precipitados. Normalmente os tempos para nitretação a plasma são reduzidos, o que evita um crescimento excessivo dos precipitados (endurecimento por dispersão). A profundidade de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo de tratamento, da temperatura e da composição química da peça [12] A concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície da peça, deste modo precipitados coerentes bastante finos são formados quando se excede o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz. Os precipitados formados são fases de elevada dureza, e sua precipitação ainda provoca uma distorção da rede cristalina, o que promove um maior efeito em aumento de resistência. Em

materiais como aços inoxidáveis observa-se este efeito através da formação da chamada fase S, ou austenita expandida. Este é um tema ainda em discussão, entretanto a teoria mais aceita é que na formação da fase metaestável “S”, o nitrogênio em solução sólida promova uma deformação no reticulado cristalino da austenita, mantendo a estrutura cristalina CFC [14]. Alguns autores acreditam que não se trata apenas de uma distorção no reticulado, mas de uma nova fase, e que ainda a estrutura cristalina de cúbica passa a ser tetragonal [12,13].

A difusão do nitrogênio no aço é diretamente ligada ao conteúdo de carbono e elementos de liga, pois os mesmos inibem a difusão do nitrogênio através da formação de precipitados. A camada nitretada para aços de baixa liga pode ser derivada de uma simples fórmula de difusão [1].

$$D_n = k(t)^{1/2} \quad (2.1)$$

Onde:

D_n = profundidade de camada nitretada;

K = Constante de difusão;

t = tempo em horas

Segundo o modelo de nitretação interna (que está baseado no modelo de oxidação interna das ligas), se a matriz é constituída de elementos de liga que interagem com o nitrogênio, então a velocidade de nitretação dependerá do grau de interação que possuem estes elementos com o nitrogênio, a facilidade de nucleação e de crescimento do precipitado, concentração do elemento de liga, o potencial de nitrogênio da mistura gasosa e a temperatura de tratamento [10].

2.4 Tensões residuais

Tensões residuais são aquelas que podem existir em um corpo mesmo estando o corpo livre de forças externas atuantes. Não existem corpos livres de tensões residuais e, deste modo, em muitos casos o engenheiro trata o assunto com certa ressalva, pois as tensões residuais podem ser consideradas as razões de inúmeras falhas em componentes. Por outro lado, tensões residuais são de grande interesse para especialistas em ciências dos materiais, que avaliam seus efeitos nas propriedades dos materiais, assim como sua aplicação prática em engenharia, podendo ser utilizada na otimização do desempenho de determinados componentes [15]. São tensões que ocorrem no regime elástico, portanto o limite máximo de tensão residual que pode ser observado em um componente é o

valor de sua tensão de escoamento local. De outra maneira, ocorreria a deformação plástica do material e as tensões seriam aliviadas. As tensões residuais em um corpo devem estar em equilíbrio estático, ou seja, o somatório das forças e momentos no corpo deve ser igual a zero ($\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 0$). Tensões residuais podem implicar em benefícios ou prejuízos ao material em questão, dependendo do seu tipo e aplicação do material a ser tratado [16,17].

2.4.1 Tipos de tensões residuais

As tensões residuais podem ser classificadas em três tipos, de acordo com a maneira como são observadas. Tensões residuais do tipo I, do tipo II e do tipo III. Tensões residuais do tipo I existem sobre dimensões macroscópicas de componentes livres de carregamento externo por forças e momentos. Estão em equilíbrio em qualquer seção do componente. No centro do componente observa-se um estado triaxial de tensões residuais enquanto na superfície há um estado biaxial de tensões residuais. As tensões residuais também têm localmente valores diferentes (zona fundida e zona afetada pelo calor em soldas, superfícies e planos superiores e inferiores de um cilindro após resfriamento ou transformação de fase). Qualquer perturbação (corte, usinagem, aquecimento) deste estado de tensões resulta em uma modificação do tensor de tensões tipo I e distorções macroscópicas das dimensões dos componentes [16,17].

As tensões residuais do tipo II são tensões microscópicas quase homogêneas dentro de pequenas áreas do material (um grão ou diversos grãos). As forças e momentos resultantes de tensões residuais do tipo II estão em equilíbrio em um suficiente número de grãos. Uma perturbação deste equilíbrio pode resultar em uma distorção macroscópica do componente, são tensões que estão sempre presentes em materiais de multifases. Podem existir em materiais monofásicos se for detectado algum tipo de texturização do mesmo (diferentes módulo de elasticidade e deformações características dentro de grupos de grãos com diferentes orientações) [14,15].

As tensões residuais do tipo III são tensões não homogêneas em pequenas partes do material (partes de um grão). As forças internas e momentos relacionados às tensões residuais do tipo III estão em equilíbrio nestas áreas. Perturbações do equilíbrio não causarão quaisquer distorções macroscópicas de dimensões nos componentes. Geralmente estão presentes em todos os materiais e aumentam significativamente com deformação plástica por exemplo, ou ainda, por endurecimento martensítico [15].

2.4.2 Origem das tensões residuais

A origem das tensões residuais pode ser térmica, mecânica ou metalúrgica. Tensões de origem térmica podem ser induzidas em um corpo através de restrições de expansões ou contrações térmicas, ou seja, diferentes porções do material tendo diferentes comportamentos quando submetidos a variações de temperatura. Também podem ser induzidas por gradientes de temperatura em um corpo [16].

As tensões de origem mecânica são resultados de deformações plásticas não homogêneas, ou seja, se o material apresenta uma região plástica e uma região elástica simultaneamente, dependendo da aplicação e remoção da carga o material apresentará diferentes comportamentos mecânicos [16].

As tensões de origem metalúrgicas podem ser entendidas como aquelas oriundas de tratamentos térmicos ou químicos do material, que promovem transformações de fases, difusão de átomos de soluto, etc [16]. A Figura 2.5 mostra algumas fontes de formação de tensões residuais nos materiais.

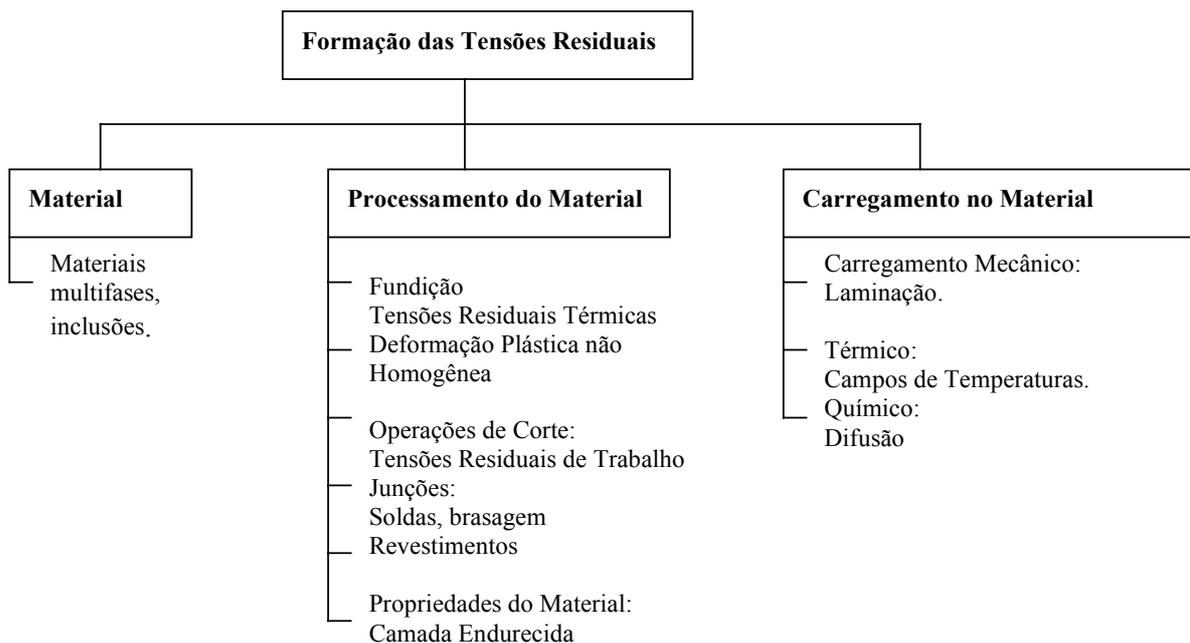


Figura 2-5 Possibilidades de geração de tensões residuais de acordo com uma sugestão da DIN e a separação em material, processo e carregamento termo mecânico e químico. [16].

2.4.3 Superposição das tensões residuais

Uma característica importante quanto às tensões residuais presentes nos materiais é a capacidade delas se sobreporem a tensões de carregamento. O princípio da

superposição de diferentes tipos de tensões(tensões aplicadas e tensões residuais) pode ser descrito como segue. Tendo-se uma amostra submetida a uma tensão residual, caracterizada por um vetor σ_R em um ponto de um plano de tensão definido, superpondo-se a este mesmo ponto neste mesmo plano, uma tensão aplicada (σ_S), a tensão real (σ_n) com a qual a amostra é solicitada é dada pelo vetor [16].

$$\sigma_n = \sigma_S + \sigma_R \quad (2.2)$$

A Figura 2.6 mostra um exemplo de um corpo de prova com tensões residuais que é submetido a um esforço de flexão.

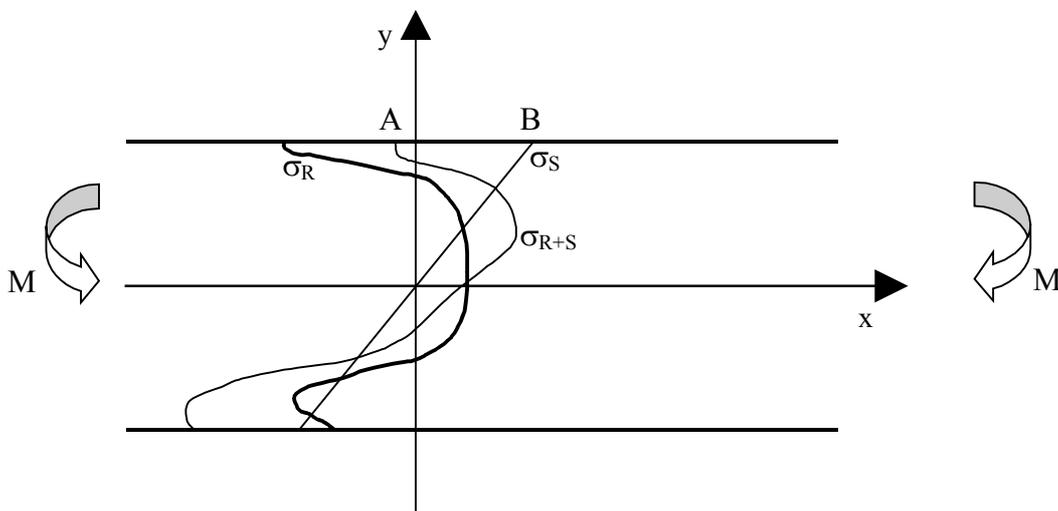


Figura 2-6 Superposição de tensão residual e tensão aplicada [15].

No caso de um esforço de tração na superfície do corpo, a tensão residual será somada a esta tensão proporcionando uma tensão resultante menor que o valor da carga aplicada. Deste modo, percebe-se que a tensão residual influencia o comportamento mecânico de componentes que estejam sob a influência destas, afetando diretamente seu comportamento frente à fadiga, fratura e corrosão [17].

2.4.4 Tensões residuais em camadas nitretadas

A modificação microestrutural promovida pela nitretação implica em uma modificação no estado de tensões do material, podendo introduzir tensões residuais dos tipos I, II e III. Na nitretação a gás, os principais efeitos que geram uma modificação no estado de tensões do material são [18]:

- A modificação da composição química na zona de difusão;

- A formação de precipitados na zona de difusão;
- A variação de volume durante o crescimento de diferentes fases na camada de compostos;
- Efeitos térmicos, por exemplo, diferentes coeficientes de expansão térmica entre nitretos e o substrato ferrítico durante o resfriamento ou o campo de deformações causado por deformações do reticulado cristalino [18].

No caso da nitretação a plasma, tensões residuais compressivas são produzidas na zona de difusão, originadas da saturação de átomos de nitrogênio no reticulado e ainda pela precipitação de nitretos de ferro ou elementos de liga na camada. Para manter a condição de equilíbrio estático das forças o núcleo apresentará um valor trativo de tensão residual [1].

Os campo de tensões em camadas de compostos estão associados à precipitação de nitretos, cuja densidade é menor que a matriz ferrítica (ou martensita revenida). Em tratamentos mecânicos, tais como “shot peening”, a modificação do estado de tensões do material está associado à deformação plástica superficial [10]. Rocha [1] verificou que os níveis mais altos de tensões residuais são encontrados na zona de difusão de camadas nitretadas, e ainda que estas tensões residuais aumentam com o aumento da temperatura de tratamento. Uma grande variação de tensões compressivas para trativas com o aumento da camada de compostos é atribuída à variação de composição química ao longo da camada nitretada, onde foram observados maiores valores de tensão residual trativa nas fases de nitreto (carbonitretos) do tipo ϵ [18].

A variação gradual da quantidade de nitrogênio na camada de compostos sugere uma deformação na mesma proporcional ao teor de nitrogênio das diferentes regiões da camada. Sommers et al propuseram a divisão da camada de compostos em fatias com espessura de uma célula unitária, com uma quantidade igual de átomos de ferro em cada uma destas fatias. Deste modo, poderia ser observada a variação das deformações na mesma de acordo com a distância em relação à interface substrato/camada de compostos, conforme pode ser observado na Figura 2.7a. Devido ao fato de apresentar uma maior quantidade de nitrogênio, as fatias próximas à superfície, quando livres de qualquer tipo de restrição à deformação se tornariam maiores que as fatias mais próximas à interface matriz/ camada de compostos. Assumindo-se que, as fatias devam apresentar coesão entre si, deste modo, por acomodação elástica, com as fatias então unidas, surgem tensões internas (Figura 2.7b). Assumindo-se um estado plano de tensões para cada fatia de “infinitas” dimensões laterais, surgirão tensões residuais

compressivas paralelas à superfície, que aumentarão em magnitude com a distância à superfície [18].

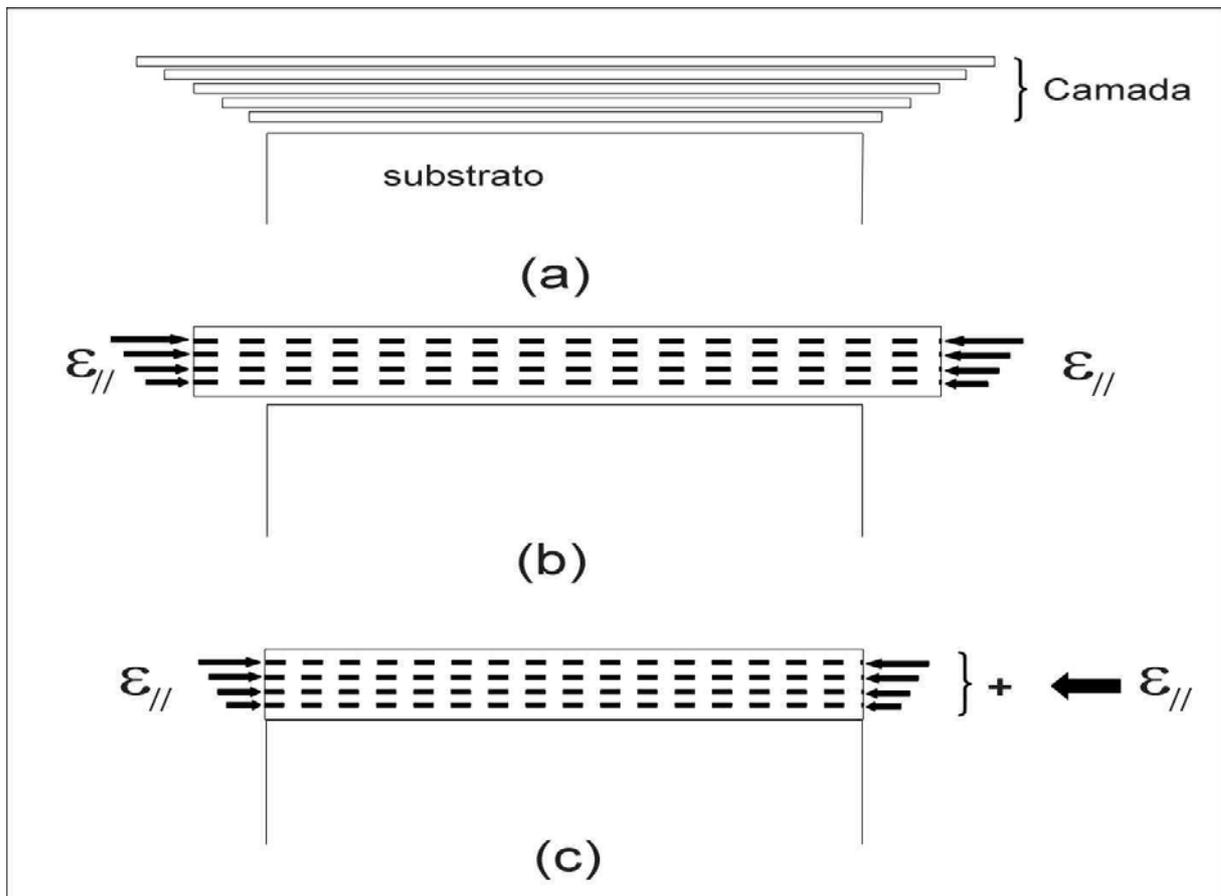


Figura 2-7 Modelo de seções da camada de compostos proposto por Sommers et al; (a) sem nenhum tipo de restrição, (b) mantida a coesão dentro da própria camada e (c) com a restrição imposta pela matriz de ferro[18].

A camada de compostos (neste caso apenas nitretos do tipo γ') produzida pela coesão entre as diversas fatias discutidas anteriormente, e que apresenta um perfil de composição e de tensões, pode ser presa pela matriz de ferro α , conforme é mostrado na Figura 2.7c. A camada é geralmente muito fina quando comparada ao substrato. Portanto, de acordo com um modelo simples baseado em comportamento elástico, o equilíbrio mecânico e a distribuição homogênea de tensões devido ao desajuste da interface entre substrato/ camada de compostos farão com que a camada incorpore, virtualmente, todos os desajustes proporcionados pela formação de uma interface substrato/ camada de compostos. Esta deformação uniforme proporcionada pelo desajuste da interface será sobreposta nas tensões/deformações proporcionadas pelos perfis de composição e de tensões da camada [18].

As duas possibilidades do desajuste da interface substrato/camada de compostos levar a uma contribuição de tensões residuais compressivas podem ser consideradas as seguintes:

1- A diferença de volume devido aos diferentes volumes específicos por átomos de solvente (ferro) e da fase γ' e;

2- O desajuste devido às diferentes contrações térmicas entre a camada e o substrato durante o resfriamento desde a temperatura de nitretação (843K) até a temperatura ambiente (293K).

A acomodação elástica do desajuste de volume entre a fase γ' e a matriz de ferro α nas temperaturas de nitretação pode levar a uma deformação da camada de compostos (paralela à interface), dada por $\epsilon^{vol}_{//} = -46 \times 10^{-3}$ (derivado de dados do parâmetro de rede), que é 23 vezes mais elevada que o valor experimental. A acomodação plástica do volume desajustado entre a camada e o substrato pode ser obtida por medições sistemáticas da espessura da camada durante o crescimento. Sommers afirma ainda que o desajuste devido à interface ferro α e a camada de nitretos γ' é acomodada completamente pela adaptação da espessura da camada γ' (que é transformada a partir da matriz ferrítica) durante a nitretação [18].

2.5 Difusão

2.5.1 Aspectos Gerais

Mudanças nas estruturas dos materiais, assim como suas relações com propriedades físicas e mecânicas são de grande interesse para a área de metalurgia física. Desde que a maioria destas mudanças ocorre por difusão (mudanças de fase, homogeneização, esferoidização, etc), são necessários estudos dirigidos a este fenômeno. Este processo cinético pode ser tratado como se o metal fosse um contínuo, isto é, ignorando a estrutura atômica do sólido [18].

O fenômeno de difusão pode ser abordado de duas maneiras, ou seja, por algumas das leis de transporte da física, ou ainda, baseado na termodinâmica de processos irreversíveis, ou teoria fenomenológica da difusão [19,20]

2.5.2 Fluxo de partículas (Equações de Fick)

Considere um certo número de partículas em um sistema unidimensional podendo ser estas partículas átomos, moléculas, íons, defeitos pontuais, elétrons livres, etc. Seja $c(x,t)$ sua concentração expressa em número de partículas ou mol por unidade de volume. Assume-se que existe um gradiente de concentração $\partial c / \partial x$, então um fluxo de partículas é estabelecido, o qual se dá em direção à região de menor concentração e este fluxo é proporcional ao gradiente de concentração, conforme expressa a Equação 2.3.

$$\vec{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.3)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, ou difusividade do material..

O fluxo é expresso pelo número de partículas que atravessam uma unidade de área por unidade de tempo, tendo então, D, dimensões de L^2T^{-1} , em geral, cm^2s^{-1} , ou, no sistema internacional de unidades, m^2s^{-1} .

Esta relação, denominada Lei de Fick, é bastante semelhante à Lei de Fourier para o fluxo de calor:

$$\vec{J}_q = K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.4)$$

Onde K é condutividade térmica e J_q é o fluxo de calor. É também idêntica a Lei de Ohm para o fluxo de cargas elétricas. A Lei de Fick é facilmente transformada para três dimensões.

$$\vec{J} = -D \cdot \nabla c \quad (2.5)$$

Onde D , deste modo é um tensor de difusividades.

O fluxo de partículas em dada direção pode ocorrer devido a duas causas: Pela existência de um gradiente de concentrações, ou ainda, pela ação de uma força externa ou força motriz. Sob influência desta força, as partículas se movem com determinada velocidade média v , as quais alcançam um fluxo $v \cdot c$. Assim, combinando as equações 2.3 e 2.5 a expressão geral para o fluxo fica:

$$\vec{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + v c \quad (2.6)$$

O primeiro termo da equação é denominado fluxo difusional, e o segundo termo é denominado fluxo de arraste. O segundo termo é formalmente análogo ao primeiro, se levarmos em conta que pode haver um fluxo proporcional ao gradiente, o gradiente poderá então, ser considerado como uma força motriz.

As equações 2.3 e 2.5, ou ainda suas correspondentes em três dimensões, podem ser usadas apenas em regime estacionário, isto é, quando o fluxo for independente do tempo. Quando ocorre o contrario, ou seja, o fluxo em determinado ponto varia com o tempo, é necessário combinar a Lei de Fick com alguma equação de balanço de matéria. Para espécimes que obedecem a uma lei de conservação, esta é a equação da continuidade[19-22]:

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.7)$$

A derivação desta equação utilizando o exemplo cilíndrico é mostrada em detalhes na referência [19]. através da combinação das equações 2.6 e 2.7 chega-se a Equação 2.8 [19,20]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} ((v)c) \quad (2.8)$$

Transformando-se, assim, a equação geral da difusão em uma equação diferencial parcial de segunda ordem. A diferencial não poderá ser resolvida se D e v dependem da concentração e, deste modo, dependerem de x e de t . A solução torna-se simples se D e v são independentes da concentração. Desta maneira, a equação pode ser reescrita na forma da Equação 2.9:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.9)$$

Se não houver uma força motriz externa a velocidade de arraste, v , é nula, então, a Equação 2.9 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

Esta equação é conhecida então como a segunda Lei de Fick [19,20,22].

2.6 Teoria fenomenológica da difusão

A seção anterior apresentou uma breve explicação sobre a origem dos termos fundamentais da difusão, ou as Leis de Fick. Os termos de fluxo de arraste foram adicionados sem serem justificadas as naturezas das forças motrizes. É interessante então o fenômeno ser avaliado de uma maneira mais rigorosa, a modo de serem derivadas as relações exatas de casos que diferem entre si pela natureza dos componentes, pelo tipo das forças, etc. Desde que a difusão é, por natureza, um processo termodinamicamente irreversível, isto permite uma aproximação geral para o problema com uma maior exatidão nas relações utilizadas. Tais relações são utilizadas porque, segundo a Lei de Fick, o fluxo atinge o equilíbrio quando a relação $\partial c / \partial x = 0$ é obedecida. Isto é uma condição muito restrita para o equilíbrio. Para obter-se uma maior aplicabilidade das equações, mostrando as limitações que esta condição apresenta, é preciso utilizar uma condição, mais geral para o equilíbrio [19,20].

2.6.1 A influência da pressão sobre a difusão

Quando uma vacância é formada em um sólido, é esperado que o volume do mesmo aumente em aproximadamente o volume de um átomo. Se for aplicada uma pressão hidrostática sobre este sólido, é de se esperar que a concentração de equilíbrio de vacâncias decresça, permitindo, deste modo, que a força externa realizar trabalho sobre o sistema. Deste modo ocorre primeiramente a autodifusão pelo mecanismo de difusão em vacâncias, porém também é esperado que o coeficiente de autodifusão também seja reduzido com o aumento da pressão [19,20].

O efeito da pressão sobre a difusão pode ser deduzido da expressão geral para D:

$$D = \text{const } a^2 \bar{v} f e^{-\Delta G/kT} \quad (2.11)$$

Onde:

a = parâmetro de rede do material

\bar{v} = frequência de salto

f = frequência independente da pressão

Através da energia de ativação de Gibbs, uma variação de volume correspondente pode ser calculada para a relação termodinâmica:

$$\Delta V = (\partial \Delta G / \partial P)_T \quad (2.12)$$

Tomando-se o logaritmo natural da Equação 2.11, e derivando os termos com relação a pressão, e utilizando a relação 2.12 se obtém a seguinte equação:

$$\frac{\partial \ln a^2}{\partial P} = -\frac{\Delta V}{kT} + \left[\frac{\partial \ln a^2}{\partial P} \right]_T + \left[\frac{\partial \ln \dot{v}}{\partial P} \right]_T + \left[\frac{\partial \text{const}}{\partial P} \right]_T + \left[\frac{\partial f}{\partial P} \right]_T \quad (2.13)$$

Desde que para a autodifusão em um meio isotrópico, f é um número constante, o termo $\left[\frac{\partial f}{\partial P} \right]_T$ é zero. O termo $\left[\frac{\partial \ln a^2}{\partial P} \right]_T$ é zero, desde que as distâncias das medições as quais D é obtido feitas em pressão ambiente e a derivada da constante (const.) também é zero. O termo $\left[\frac{\partial \ln \dot{v}}{\partial P} \right]_T$ pode ser deduzido com o auxílio da relação de Grüneisen [19,20].

$$\frac{\partial \ln \dot{v}}{\partial P} = \frac{\partial \ln \dot{v}}{\partial V} \cdot \frac{\partial \ln V}{\partial P} = \gamma \chi \quad (2.14)$$

Sendo que o termo $\frac{\partial \ln \dot{v}}{\partial V}$ representa a mudança da freqüência dos modos de vibração com o volume a temperatura constante, ou a constante de Grüneisen, e o termo $\frac{\partial \ln V}{\partial P}$ representa a variação relativa de volume com a pressão a temperatura constante, ou a compressibilidade isotérmica. O último termo é sempre muito pequeno.

Na prática, $\ln D$ varia linearmente (na maioria dos casos) com a pressão, assim, a equação para a medição do volume de ativação para a autodifusão fica [18,19]:

$$\Delta V \approx -kT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right) + \gamma \chi_T \quad (2.15)$$

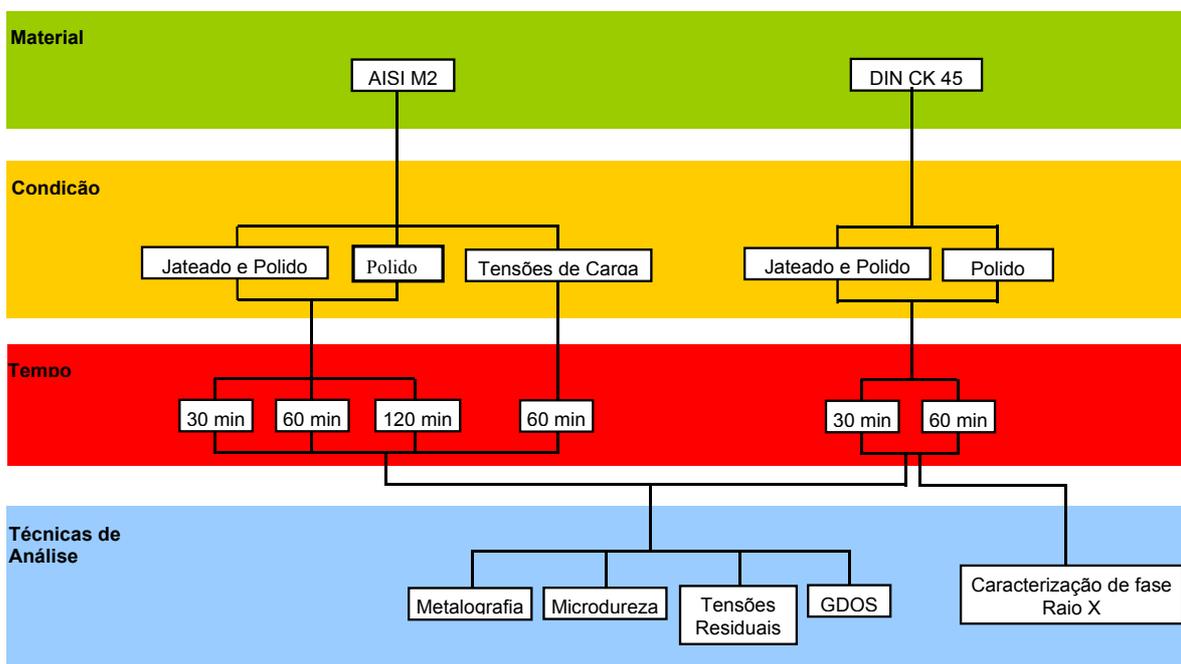
De onde obteremos a relação da pressão com a difusividade.

3 Procedimento experimental

3.1 Introdução

O objetivo principal do trabalho foi avaliar a influência das condições superficiais do material, bem como o estado de tensões, sobre a difusão do nitrogênio durante a nitretação. Amostras de dois tipos de materiais com diferentes condições superficiais foram nitretadas a plasma. Amostras dos materiais AISI M2 e DIN CK45 foram previamente preparadas através de jateamento controlado e polimento mecânico, obtendo-se, deste modo superfícies nas condições polidas e jateadas e polidas. Adicionalmente um grupo de amostras do aço AISI M2 foi montado em um dispositivo para promover tensões de tração ou de compressão em suas superfícies. O objetivo do dispositivo seria comparar a influência de tensões residuais (oriundas do jateamento) com tensões de carregamento no regime elástico, já que os níveis de tensões utilizados tinham valores absolutos aproximados. Amostras do aço DIN CK45 não foram utilizadas para o dispositivo de flexão devido a baixa resistência mecânica do material, o que implicaria em deformação plástica e subsequente alívio de tensões no material.

Tabela 3-1 Diferentes condições utilizadas para as amostras.



Os parâmetros foram determinados de acordo com trabalhos realizados previamente pelo Grupo de Engenharia de Superfícies (Laboratório de Metalurgia Física- Universidade Federal do Rio Grande do Sul). A temperatura utilizada em todos ensaios foi de 500⁰C e a composição gasosa foi de 5% com pressão de 5mbar. A

medição da temperatura foi realizada com o auxílio de um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), montado em uma amostra de teste (amostra falsa).

A caracterização das amostras envolveu técnicas de metalografia, perfis de microdureza, microdureza de topo, análise de GDOS, medições de tensões residuais por difração de raios X e caracterização de fases por difração de raios X. Cada uma das técnicas de análise utilizadas será detalhada nos capítulos que seguem.

3.2 Material, tratamento térmico e mecânico

O aço AISI M2 foi temperado em banho de sais, seguido de um duplo revenido a 550°C. O material DIN CK45 foi utilizado no seu estado temperado e revenido. O material foi usinado nas dimensões de 30mm, 12mm e 2mm, e, em seguida, preparados conforme procedimento padrão de metalografia (lixamento e polimento). Após o polimento, metade das amostras foram submetidas a um jateamento abrasivo controlado com esferas de “corundum” (Al_2O_3), o tamanho médio das partículas abrasivas varia de 0,7 a 0,85 mm, a pressão utilizada no jateamento foi de 3,5 Bar com ângulo de jateamento de 90°. Após o jateamento as amostras foram novamente polidas para obter o mesmo acabamento superficial que as amostras polidas junto com um maior valor de tensões residuais compressivas.

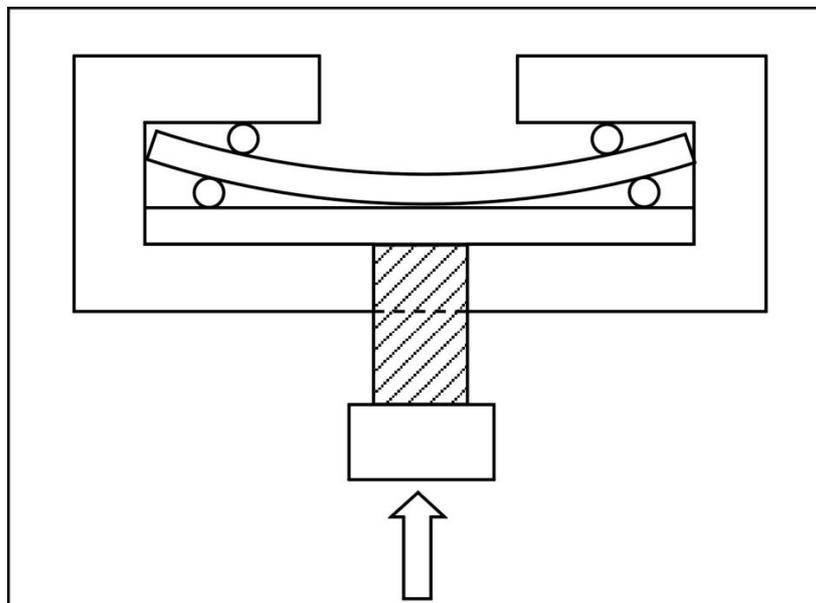


Figura 3-1 Desenho esquemático mostrando a montagem do dispositivo, com compressão na superfície neste caso.

As amostras do dispositivo de flexão foram montadas com aplicação da carga e freqüente medição do nível de tensões que apresentava a superfície da amostra, até que

se obtivesse o valor desejado. O desenho da montagem do dispositivo pode ser observado nas Figuras 3.1 e 3.2 com tração e compressão na superfície:

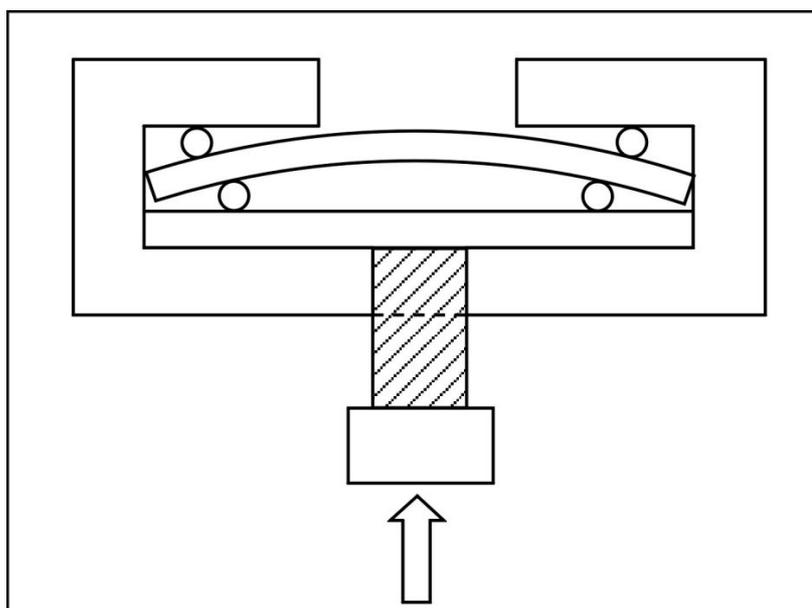


Figura 3-2 Desenho mostrando o dispositivo montado para proporcionar tração na superfície da amostra.

Tabela 3-2 Identificação das amostras utilizadas e do tratamento correspondente.

Material	Identificação
M2 polido, 30 minutos de nitretação	M2P30
M2 jateado e polido, 30 minutos de nitretação	M2JP30
M2 polido, 60 minutos de nitretação	M2P60
M2 jateado e polido, 60 minutos de nitretação	M2JP60
M2 polido, 120 minutos de nitretação	M2P120
M2, jateado e polido, 120 minutos de nitretação	M2JP120
CK45 polido, 30 minutos de nitretação	CKP30
CK45, jateado e polido, 30 minutos de nitretação	CKJP30
CK45 polido, 60 minutos de nitretação	CKP60
CK45, jateado e polido, 60 minutos de nitretação	CKJP60
M2, dispositivo de flexão, -1070 MPa	-1070 MPa
M2, dispositivo de flexão, -980 MPa	-980 MPa
M2, dispositivo de flexão, +754 MPa	+754 MPa
M2, dispositivo de flexão, +700 MPa	+700 MPa

Após a obtenção dos níveis desejados de tensões, as amostras foram colocadas na câmara de nitretação onde foram tratadas todas ao mesmo tempo (mesmos parâmetros

do processo). A identificação das amostras e os respectivos tratamentos são representados na Tabela 3.2.

3.3 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma das amostras foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um reator construído no próprio laboratório, conforme mostra a Figura 3.3.



Figura 3-3 Câmara de nitretação a plasma do LAMEF- UFRGS.

A câmara de nitretação a plasma é constituída por uma bomba de vácuo, uma fonte de potência de corrente contínua um sistema de alimentação de gases para o tratamento e um sistema de aquisição de dados(temperatura, pressão, tensão, corrente, etc). A Figura 3.4 mostra um esquema da montagem da câmara. Mais detalhes do equipamento podem ser obtidos na tese de doutorado de Rocha [1].

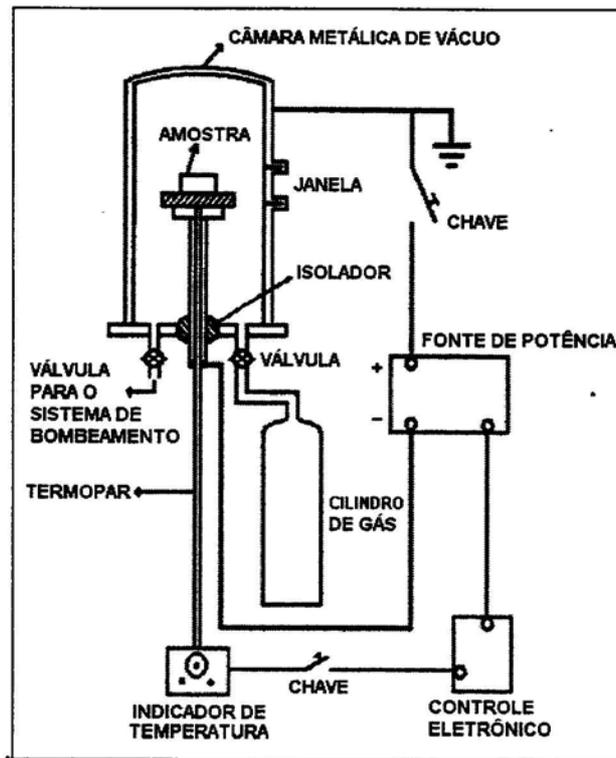


Figura 3-4 Esquema da montagem do reator de nitretação a plasma[3].

As amostras receberam uma limpeza química (desengraxe) com acetona PA em um banho ultrassônico por 15 minutos. A seguir, foram inseridas na câmara, juntamente com a amostra falsa, sendo então a câmara evacuada. A medição da temperatura foi realizada por um termopar do tipo K (cromel-alumel) diretamente na amostra falsa que era idêntica as amostras utilizadas no tratamento. Antes de iniciar o processo de nitretação, as amostras receberam ainda uma limpeza física da superfície (sputtering), que consiste em um bombardeio da superfície com átomos de Hidrogênio e/ou Argônio para efetuar a retirada de eventuais óxidos ou sujidades que estejam sobre a superfície e que possam influenciar na eficiência do processo.

O tempo de sputtering foi de 30 minutos, a pressão utilizada foi de 0,5mbar e a tensão foi de 720 V. As temperaturas alcançadas são importantes para a redução dos óxidos da superfície e estão tabeladas de acordo com a corrida realizada na tabela que segue. O controle da temperatura do sputtering é complicado, sendo que nestas corridas foi controlada a tensão e o tempo de sputtering, por este motivo as temperaturas de sputtering não foram iguais para todas corridas.

Tabela 3-3 Temperaturas alcançadas na etapa de Sputtering nas diferentes corridas.

Corrida	Temperatura de Sputtering(⁰C)	Gás
30 minutos	85	H₂
60 minutos	95	H₂
30 minutos	91	H₂
60 minutos	120	H₂
Dispositivo de flexão	200	H₂

Após o sputtering, a câmara é novamente evacuada e a mistura gasosa é substituída pela mistura nitretante (geralmente N₂ e H₂) que no caso foi utilizada a mistura de 95% de H₂ e 5% de N₂, para suprimir a formação da camada de compostos pela diminuição da atividade do nitrogênio. Através do aumento de tensão, aumenta-se o bombardeamento da superfície e deste modo pode-se aquecer o substrato até a temperatura desejada no processo.

3.4 Metalografia

As amostras foram seccionadas transversalmente, de modo a ser observada a camada nitretada em perfil. O corte foi efetuado por eletroerosão para causar o mínimo de danos à camada nitretada, as seções foram então montadas em um polímero termofixo para facilitar a preparação metalográfica e visualização da camada. As amostras foram lixadas na sequência de lixas de granulometria 80, 180, 220, 320, 500, 600, 1000 e 1200, em uma máquina automática. Em seguida, na mesma máquina foi realizado o polimento das mesmas com um fluido contendo partículas de diamante de 5µm. Antes de se realizar o ataque químico, as amostras sofreram um polimento final manual com um fluido contendo partículas de 1µm, para garantir o bom acabamento superficial. Na medida em que eram atacadas, as amostras eram imediatamente levadas ao microscópio ótico, onde eram realizadas fotografias das regiões de interesse.

Foram realizadas fotomicrografias em aumentos de 100X e 1000X, para mostrar os aspectos gerais e também aspectos mais detalhados da camada nitretada. Os ataques químicos foram realizados com o tempo de exposição de 80 segundos para amostras do aço AISI M2, e com um tempo de 20 segundos para amostras do aço DIN CK45.

3.5 Perfis de Microdureza

Os perfis de microdureza foram realizados na mesma seção transversal das amostras que foram utilizadas para a metalografia. Para tanto foi utilizado o método Vickers de microdureza, e carga de 0,025Kg nas indentações. As indentações foram realizadas a partir da superfície até que a dureza se tornasse constante, ou seja, até que fosse atingida a dureza de núcleo do material. A profundidade da camada, medida por este método, foi estipulada até quando a dureza, a partir da superfície atingisse um valor de 50HV acima da dureza de núcleo (previamente medida).

3.6 Perfis de nitrogênio

Para a determinação dos perfis de nitrogênio do material foi utilizada a técnica de Espectroscopia Ótica de Descarga Incandescente (GDOS). A técnica é utilizada para análise química de materiais, com ênfase em perfis de composição química

No espectômetro, íons de Argônio com alta energia cinética colidem com a superfície da amostra, sendo que a mesma está funcionando como cátodo neste plasma de descarga incandescente. Devido à alta densidade do átomo de Argônio, o mesmo causa pulverização de partículas atômicas da superfície da amostra. A energia transmitida para estas partículas na pulverização, assim como por outras colisões que ocorrem com os íons provenientes do plasma, atinge níveis que levam a excitar as partículas em alguns eV. O equilíbrio destas partículas é então obtido pela emissão de fótons de energia específicos para cada elemento. Esta emissão ocorre no espectro ultravioleta e visível. A pulverização desta superfície provoca uma erosão da mesma e a profundidade de região erodida está relacionada ao tempo de bombardeamento. Deste modo, a quantidade de elementos com a profundidade pode ser obtida por uma análise da concentração de elementos relacionada ao tempo bombardeamento. Esta radiação possui uma relação linear entre a concentração do elemento e a intensidade espectral para cada elemento, possibilitando a análise. O equipamento utilizado foi um LECO GDS- 750 A no instituto IWT de Bremen/ Alemanha, para as amostras nitretadas em diferentes condições de aços AISI M2 e AISI CK45 [1,2].

3.7 Tensões residuais na superfície

Para medição das tensões residuais na superfície dos corpos de prova foi utilizado o método de difração de raios X. A radiação empregada foi a Cr $K\alpha$, e o pico resultante utilizado foi o do plano {211} do ferro α . As tensões residuais foram determinadas

utilizando-se o método do $\sin^2 \psi$. Devido a maior penetração da radiação de Cr no aço comparado a radiação de cobre, as tensões residuais medidas foram atribuídas à zona de difusa. Para o cálculo das tensões foram utilizadas as constantes elásticas macroscópicas do aço $E = 210 \text{ GPa}$, e $\nu = 0,2\%$ desde que a linha de difração $\{211\}$ do ferro α foi medida. Para a realização destas análises foi utilizado um difratômetro do IWT (Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Bremen-Alemanha) com radiação de $\text{Cr-K}\alpha$, com filtro de Vanádio, fendas primárias de 2,5mm e de mesmo tamanho no detector. O pico de referência foi o pico do plano $\{211\}$ do ferro α e as medições foram realizadas no intervalo de 2θ de 146° a $158,5^\circ$ e neste intervalo foram medidos 15 ângulos Ψ no intervalo de 45° a -45° para amostras de superfícies modificadas e de 40° a -40° para as amostras montadas no dispositivo de flexão. A utilização de um intervalo menor é devido ao fato que o dispositivo impedia medições para ângulos maiores que 40° , pois o mesmo se interpunha entre o feixe e a superfície da amostra. O passo angular utilizado foi de $0,1^\circ$ e o tempo utilizado em cada passo foi de 4s. Um esquema do funcionamento do difratômetro está mostrado na Figura 3.5, onde observa-se os ângulos 2θ e Ψ .

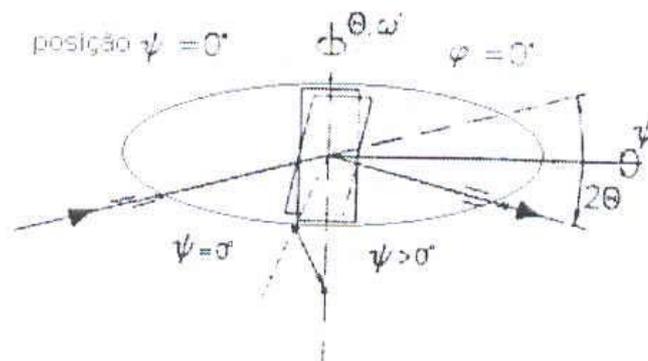


Figura 3-5 Esquema representando os ângulos com relação à superfície da amostra[1].

A posição angular dos picos é plotadas em função de $\sin^2 \Psi$, para se avaliar a linearidade dos resultados. Um exemplo pode ser visto na Figura 3.6.

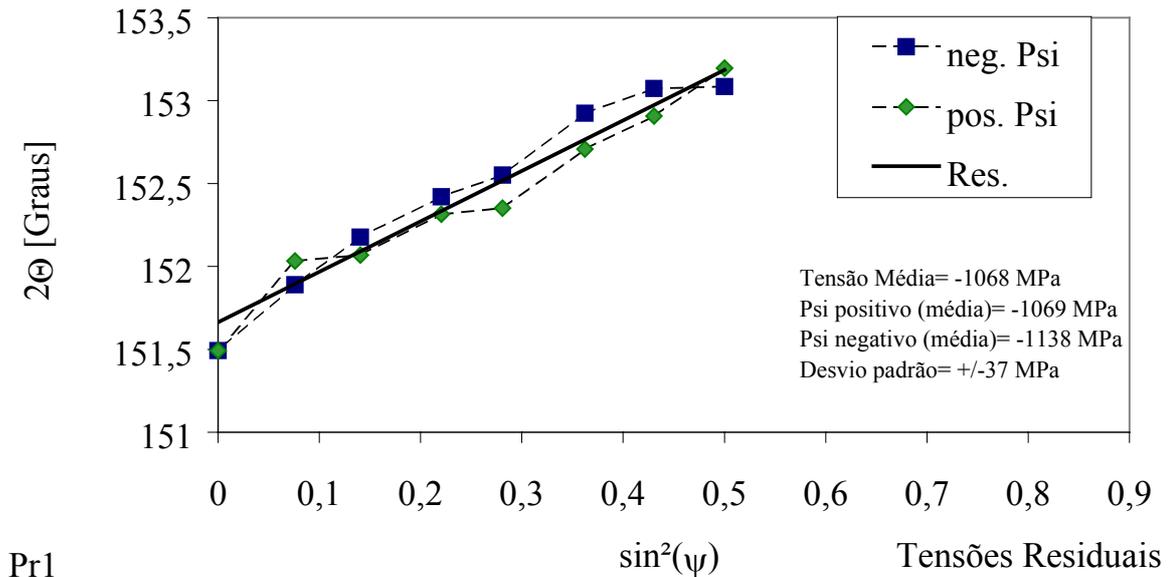


Figura 3-6 Gráfico mostrando a linearidade quando plotados 2θ com relação a $\sin^2 \Psi$.

Para verificar se as amostras não apresentavam problemas como tensões assimétricas, foram realizadas medidas em direções ortogonais sobre a superfície plana polida das amostras, ainda que os tratamentos aos quais foram submetidos às amostras não possibilitem, em situações normais, que ocorra a formação de tensões com valores diferenciados de acordo com a direção a que está se tomando medidas, como em amostras lixadas, por exemplo.

3.8 Perfis de tensões residuais

A construção do perfil de tensões residuais foi realizada através de medições de tensões residuais superficiais, após remoções de determinada espessura de material. A forma como é realizada esta remoção de camada implica no risco de se modificar o estado de tensões do corpo e deste modo obter-se valores que diferem da realidade. Por esta razão, as remoções foram realizadas através de polimento eletrolítico, onde cada remoção era seguida de uma medição das tensões residuais sobre a “nova” superfície e a profundidade determinada pela medição da espessura do corpo de prova.

Para as remoções foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (80% e 20%, respectivamente) em ataque eletrolítico. Foi utilizada uma fonte Struers Poectrol, aplicando-se uma tensão de 10V e a corrente máxima de 1 A. As medidas de espessura eram realizadas através de um micrômetro, o valor real era a metade do valor

medido, tendo em vista que as duas superfícies estavam sendo atacadas pelo ácido. Após cada remoção as tensões residuais eram medidas conforme descrito no ítem anterior, inclusive os mesmos parâmetros eram utilizados.

3.9 Análise de fases por difração de raios X

Através da metalografia foi detectada a formação de uma camada de compostos para o aço ao carbono e, deste modo, procurou-se através da difração de raios X, determinar o tipo de fases que foram formadas. Para avaliar o tipo de fases formadas foi utilizado o mesmo difratômetro em que foram realizadas as medições de tensões residuais, descritos no capítulo 3.8. A fenda primária utilizada foi de 1.5 mm e a fenda utilizada no detector foi de 1.5 mm, o passo angular utilizado foi de 0.05° e o tempo em cada passo foi de 4 s.

3.10 Cálculos de difusividade do N (relação com a pressão)

Para determinação dos gradientes de difusividade foram utilizadas equações e constantes referentes ao ferro puro como uma primeira aproximação, dados referentes ao aço rápido são extremamente difíceis de encontrar. Pode-se através de diferenciação relacionar a difusividade do nitrogênio com a pressão. Conforme se mostrou a Equação 2.15:

$$\Delta V \approx -kT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right) + \gamma \chi_T \quad (2.15)$$

Integrando ambos os lados da Equação 2.15 utilizando os limites de integração desde P_0 até P e desde D_0 até D , obtém-se:

$$\ln \frac{D}{D_0} = \left(-\frac{\Delta V}{KT} + \gamma \chi \right) (P - P_0) \quad (3.1)$$

Empregando a função e^x em ambos os lados da equação, chega-se, então a uma relação entre a pressão e a difusão:

$$D = D_0 + e^{\left(\frac{-\Delta V}{KT} + \gamma \chi \right) (P - P_0)} \quad (3.2)$$

Os valores utilizados para compressibilidade isotérmica e para o constante de Grüneisen foram retirados de dados sobre o ferro puro, exceto os valores da compressibilidade isotérmica que foram utilizados dados referentes ao níquel, conforme pode ser observado abaixo:

$\gamma = 2$; valor da constante de Grüneisen, que é adimensional [19].

$\chi = 5,3E-13$; valor da compressibilidade isotérmica, que é expressa em cm^2/dyn que são dimensões de comprimento ao quadrado por força [27].

Os valores referentes às tensões foram obtidos através das medições das tensões das amostras montadas no dispositivo de flexão. Através destes valores de tensões, foram obtidos os valores para as tensões em σ_1 , σ_2 e σ_3 . Através dos valores de tensão em uma direção, no caso σ_1 , foram obtidos pela relação de Poisson as tensões σ_2 e as tensões σ_3 . A relação utilizada para calcular as tensões nas outras direções pode ser observada na Equação 3.3:

$$\sigma_2 = (\sigma_1 \cdot 0,28) - 1 \quad (3.3)$$

Onde

σ_1 = Tensão medida através da difração de raios X, devido à flexão das amostras.

σ_2 = Componente da tensão σ_1 na direção perpendicular a direção 1.

Supondo-se que não existem componentes de σ na direção perpendicular às 1 e 2, o valor para σ_3 é, deste modo, nulo. O valor da resultante então será dado pela Equação 3.5:

$$P = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3 \quad (3.4)$$

Combinando-se estes dados pode ser montada uma curva apresentando a influência das tensões sobre a difusividade.

4 Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na utilização de cada técnica de análise, discussões serão apresentadas em separado no capítulo seguinte. Para cada técnica de análise empregada está reservado um subcapítulo de resultados e discussões dos resultados. Estes serão apresentados na forma de gráficos, de tabelas, imagens e, ainda, alguns resultados teóricos.

4.1 Metalografia

As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam as microestruturas das camadas resultante dos tratamentos de nitretação realizados em amostras de M2 com diferentes condições superficiais, mostrando a formação de uma zona de difusão sem a formação da camada de compostos, podendo ser observado em algumas situações a formação de precipitados em contornos de grão, decorrentes da nitretação em temperaturas em torno de 500⁰C. A Figura 4.1 apresenta o resultado das amostras de aço ABNT M2 polidas tratadas por 60 minutos. A Figura 4.2 apresenta o mesmo material com tratamento de 500⁰C por 30 minutos. Foram também realizadas micrografias para materiais com a superfície jateada e posteriormente polida conforme a Figura 4.3, tratados por 60 minutos. A Figura 4.4 mostra o mesmo material nas mesmas condições superficiais, jateada e polida, porém nitretados em um tempo mais curto.

As amostras do aço AISI CK45 foram fotografadas com os mesmo aumentos, para ser deste modo avaliada a sua camada. Porém o material apresentou a formação da camada de compostos em todas as condições utilizadas e não foi possível observar a zona de difusão pela metalografia. As Figuras 4.5 e 4.6 representam a microestrutura da camada nitretada do AISI CK45 polido previamente. Para o material jateado e polido foram realizadas micrografias nas mesmas magnificações, conforme se observa nas Figuras 4.7 (60 minutos) e 4.8 (30 minutos).

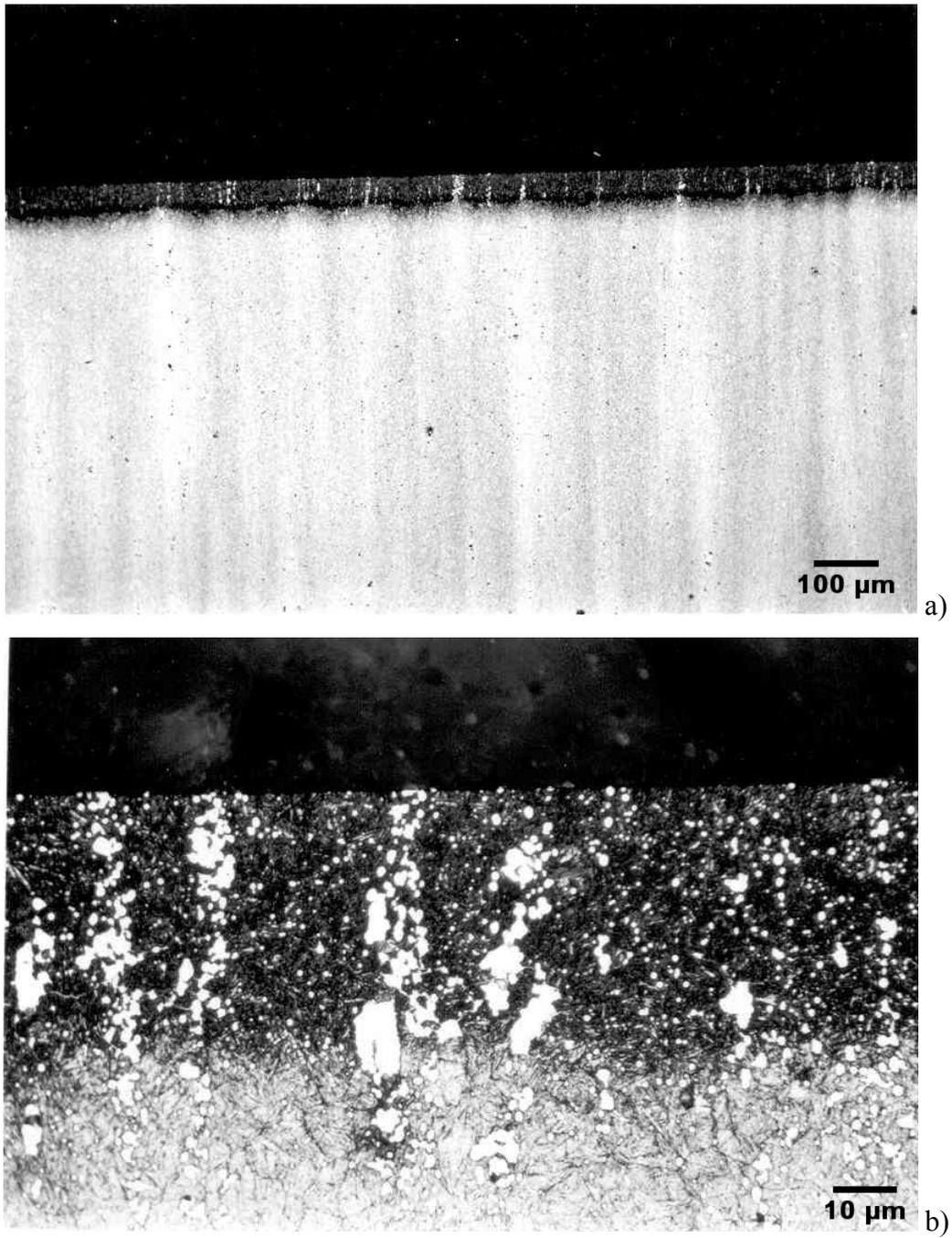


Figura 4-1 Amostra de M2, com superfície polida. Tratada em 500°C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. O Ataque realizado foi o reagente Nital, concentração 3% e tempo de ataque de 80s.

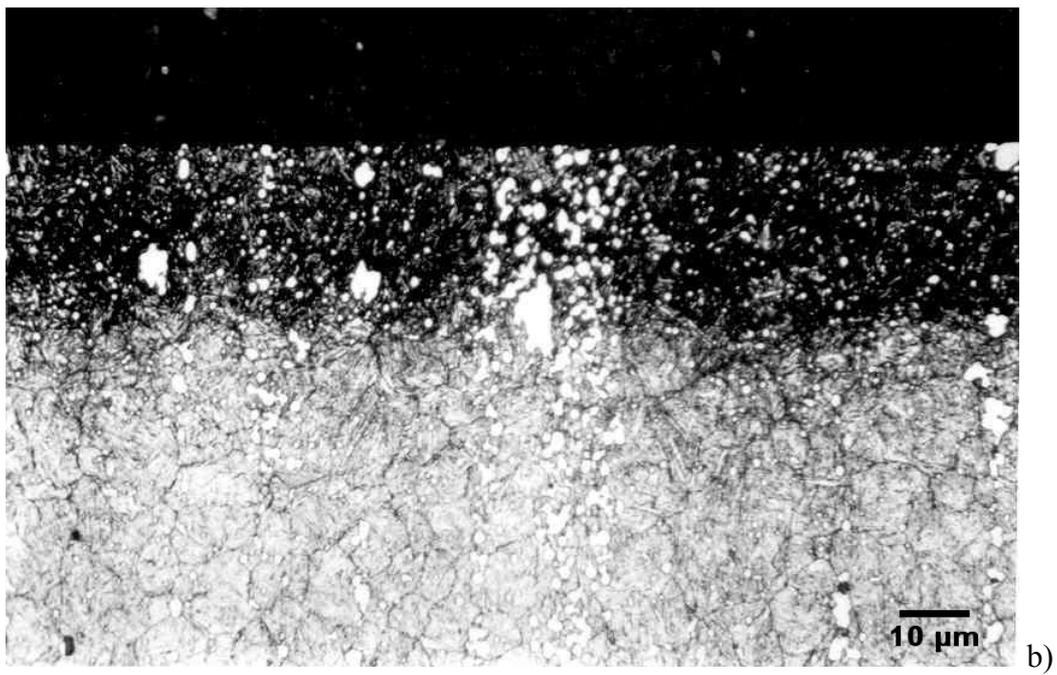
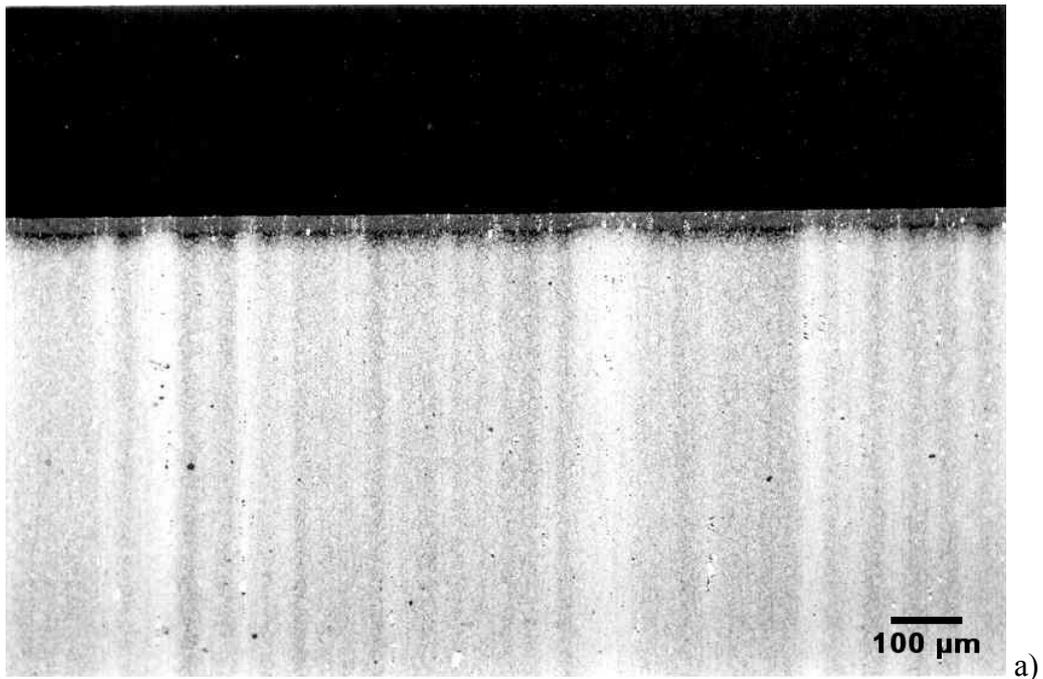


Figura 4-2 Amostra de M2, com superfície polida. Tratada em 500°C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X . O Ataque realizado foi o reagente Nital, concentração 3% e tempo de ataque de 80s

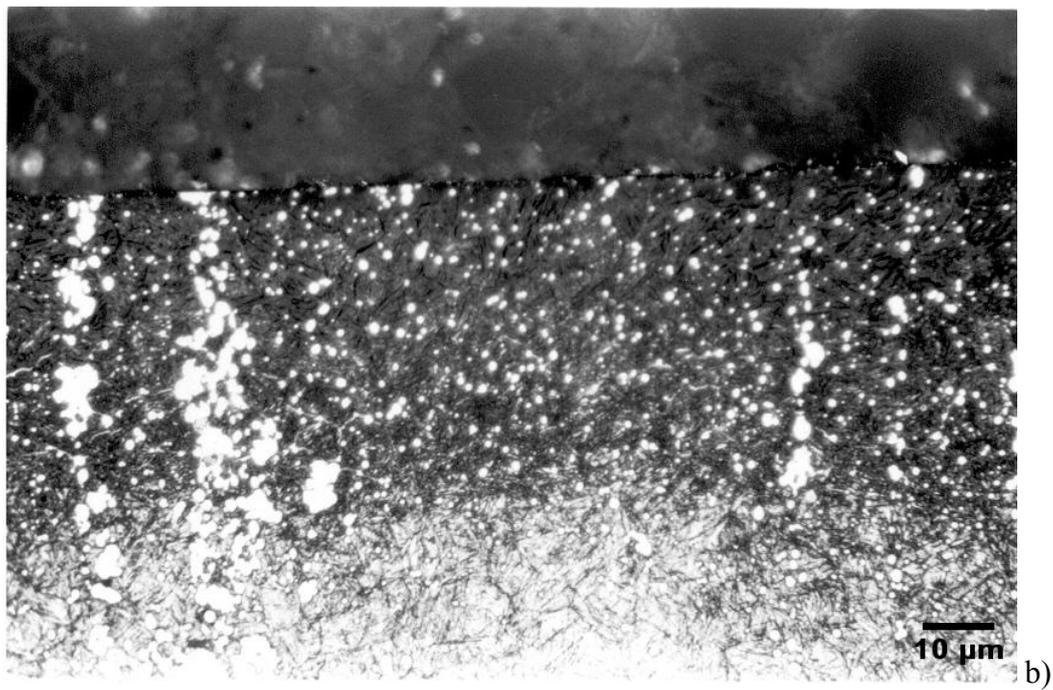
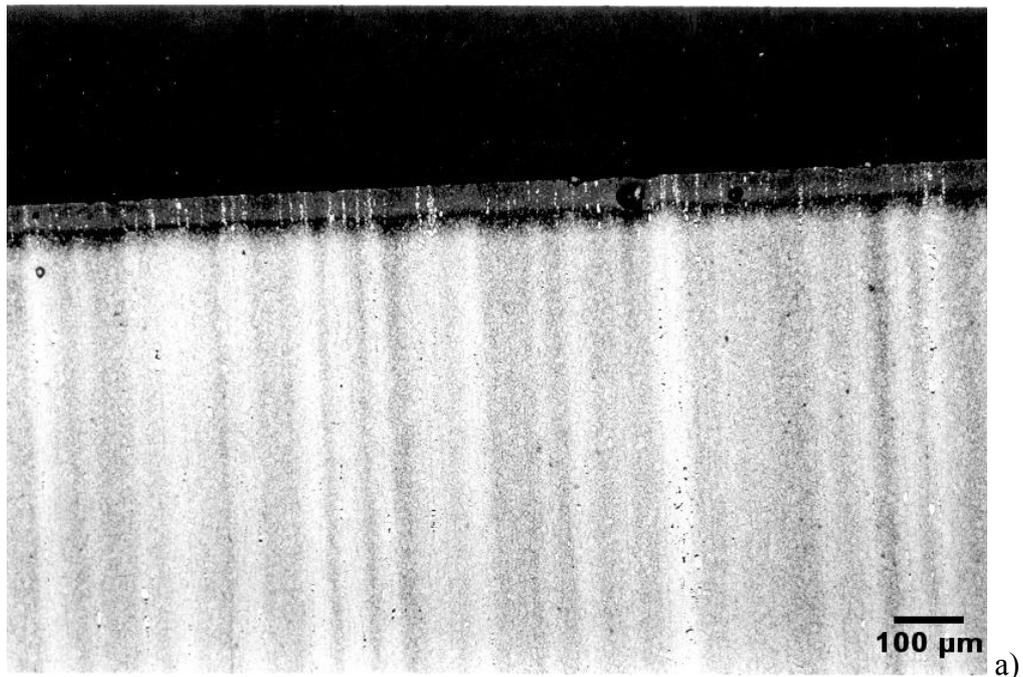
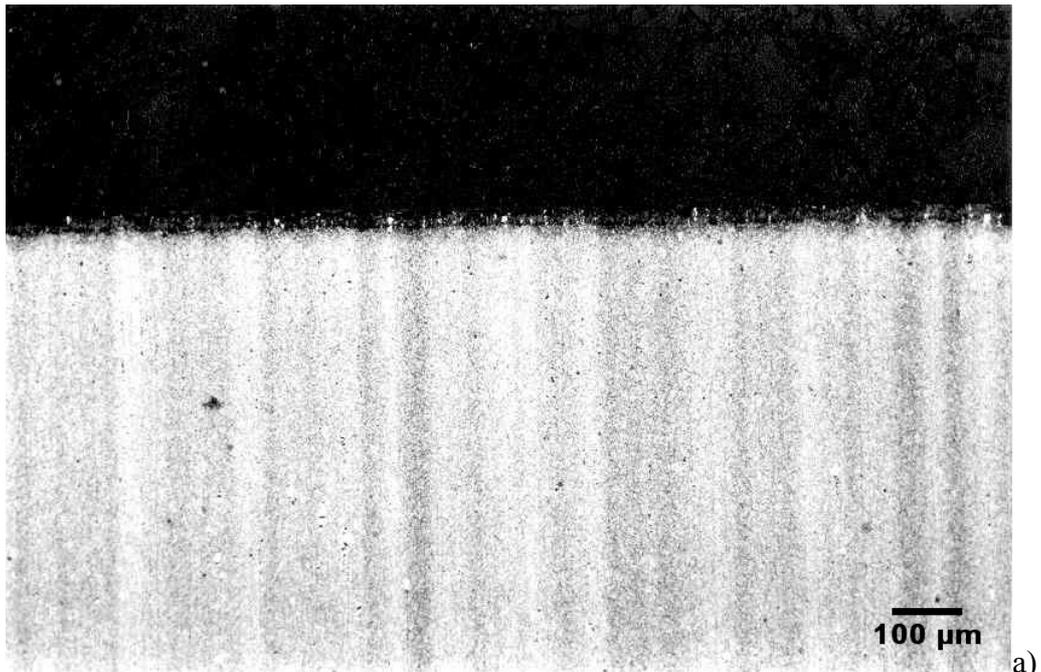
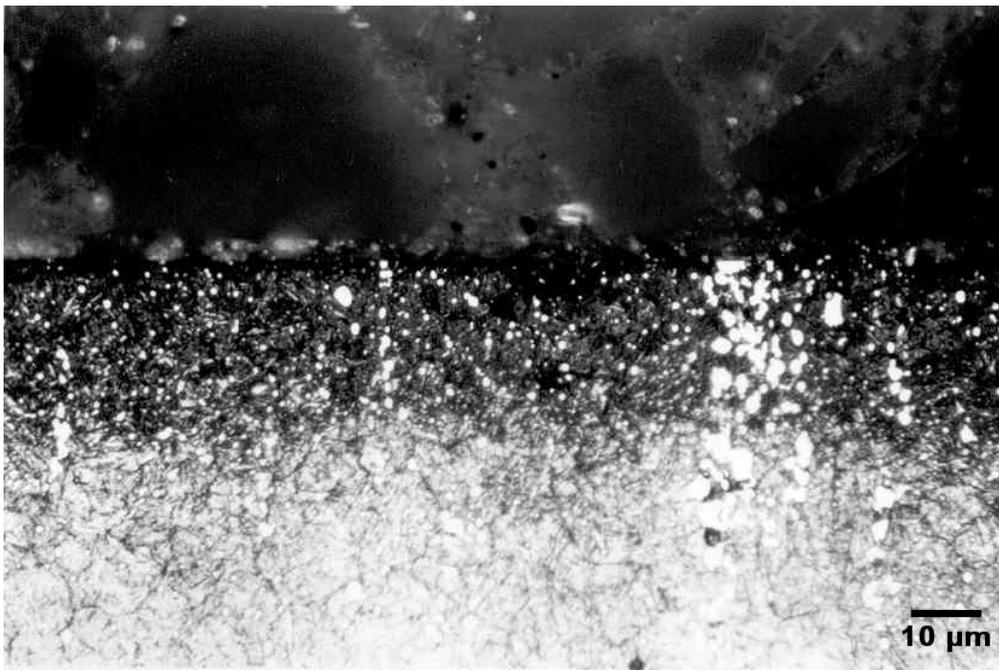


Figura 4-3 Amostra de M2 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 80s.



a)



b)

Figura 4-4 Amostra de M2 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 80s.

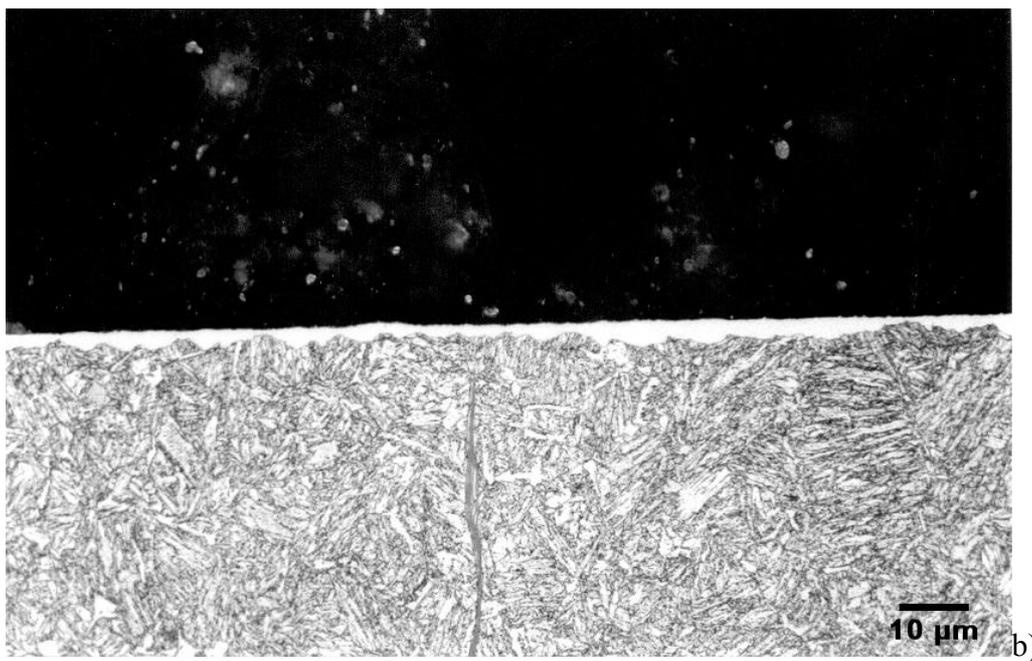
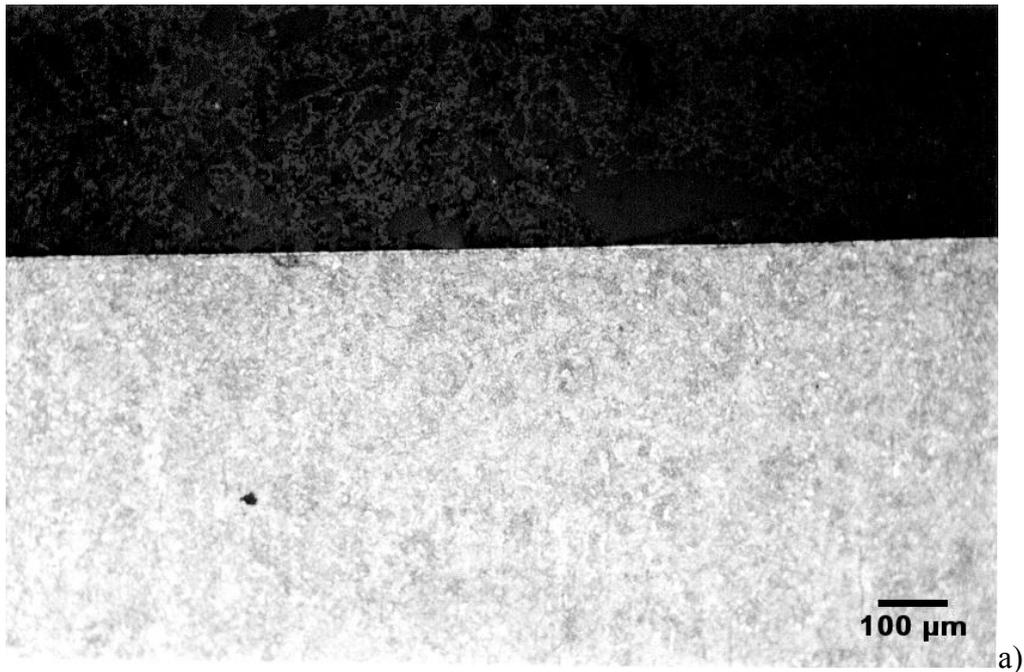


Figura 4-5 Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.

Para o material nitretado em menor tempo foram realizadas as mesmas imagens. Conforme é mostrado nas Figuras que seguem:

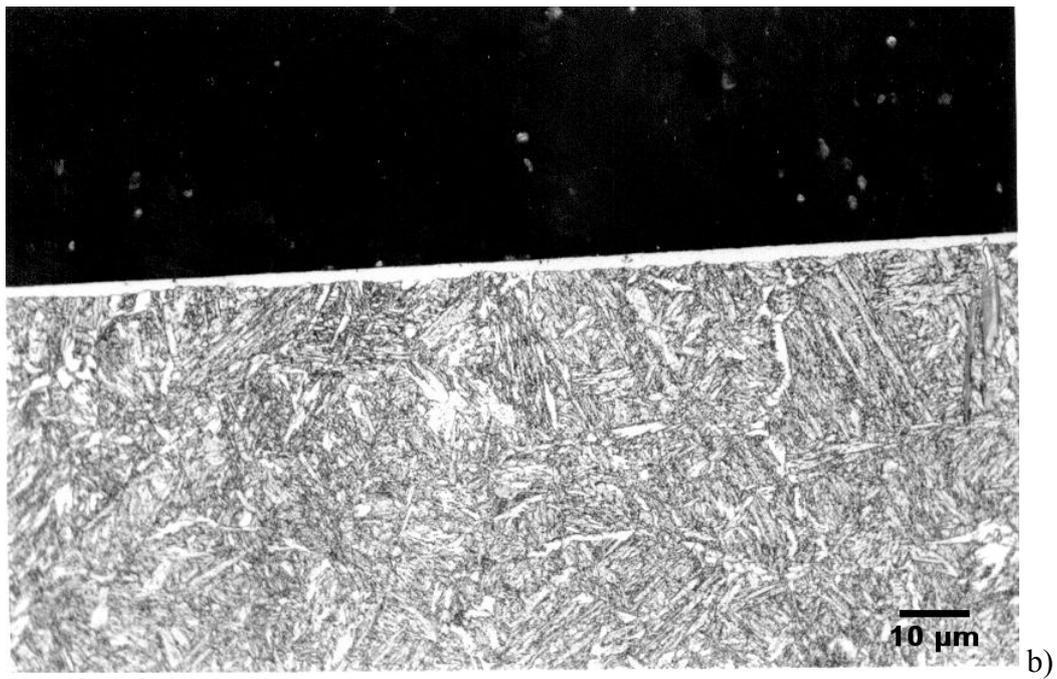
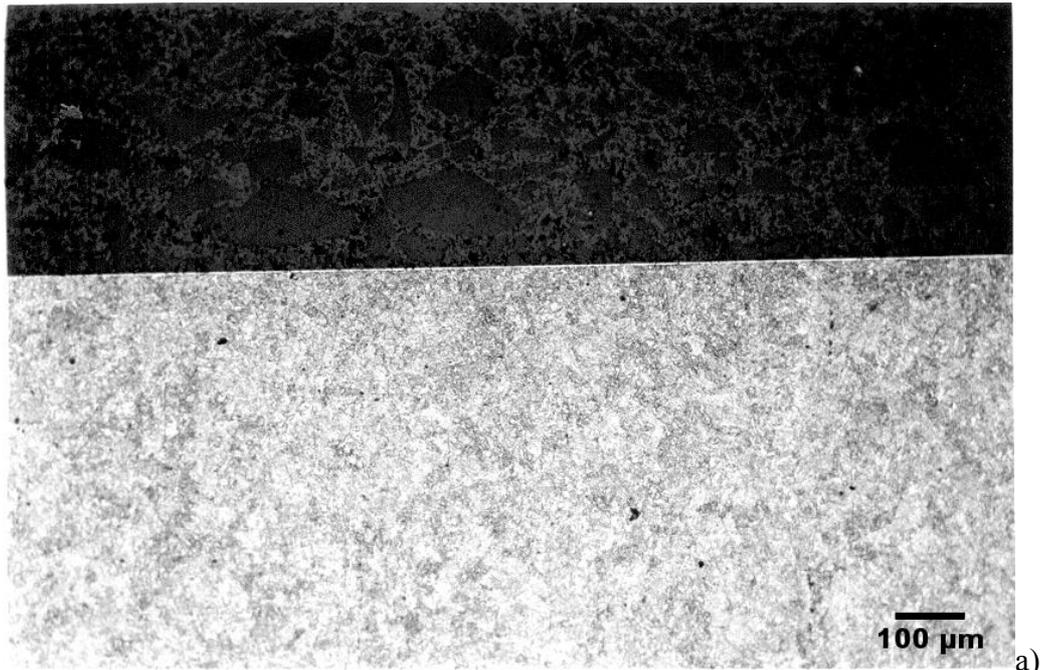


Figura 4-6 Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.

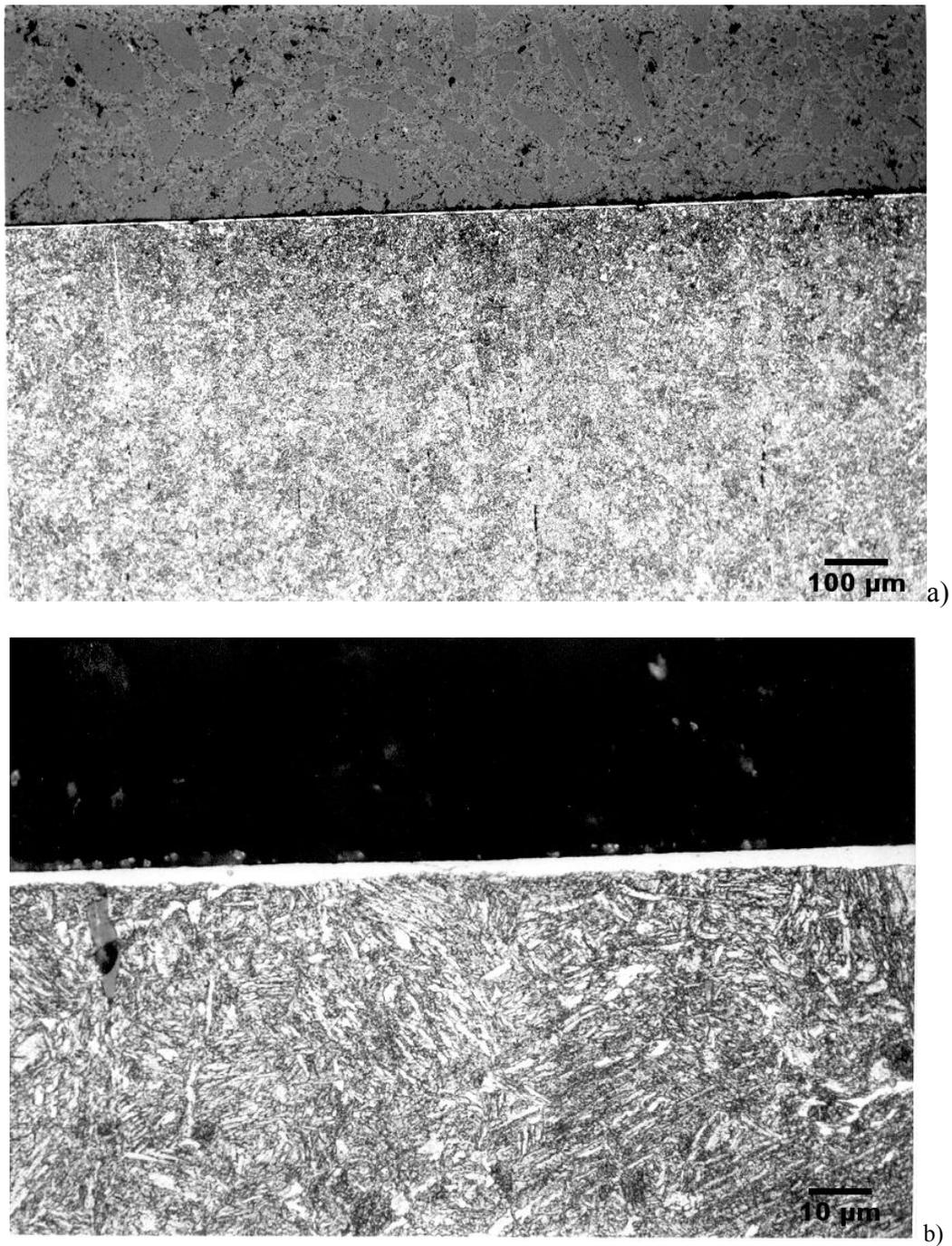


Figura 4-7 Amostra de CK45 com superfície jateada e polida. Nitretada em 500C por 60 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.

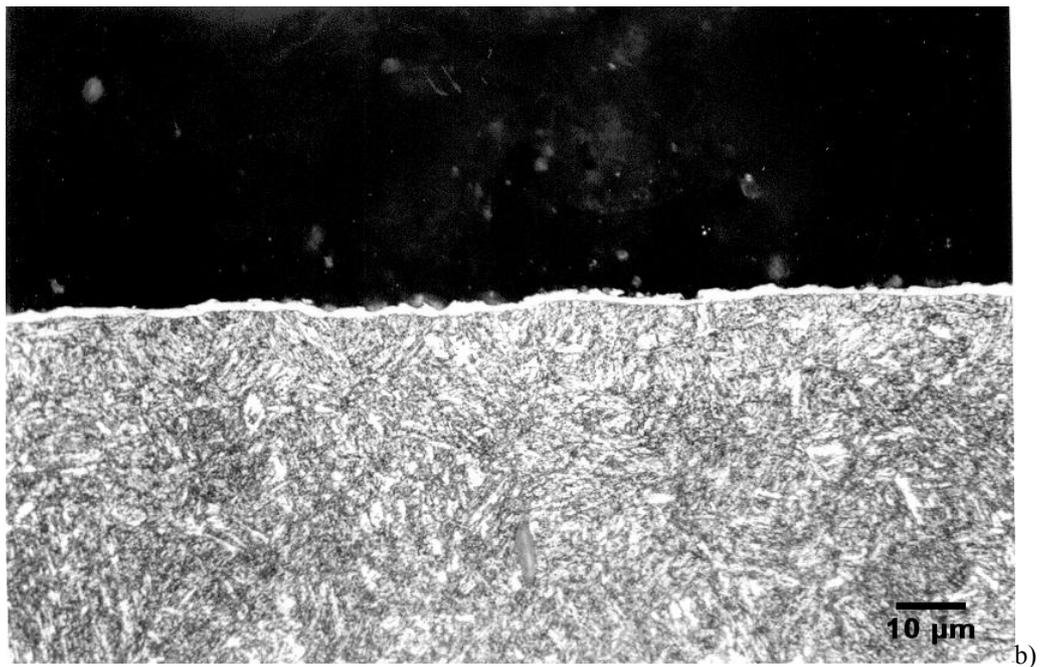
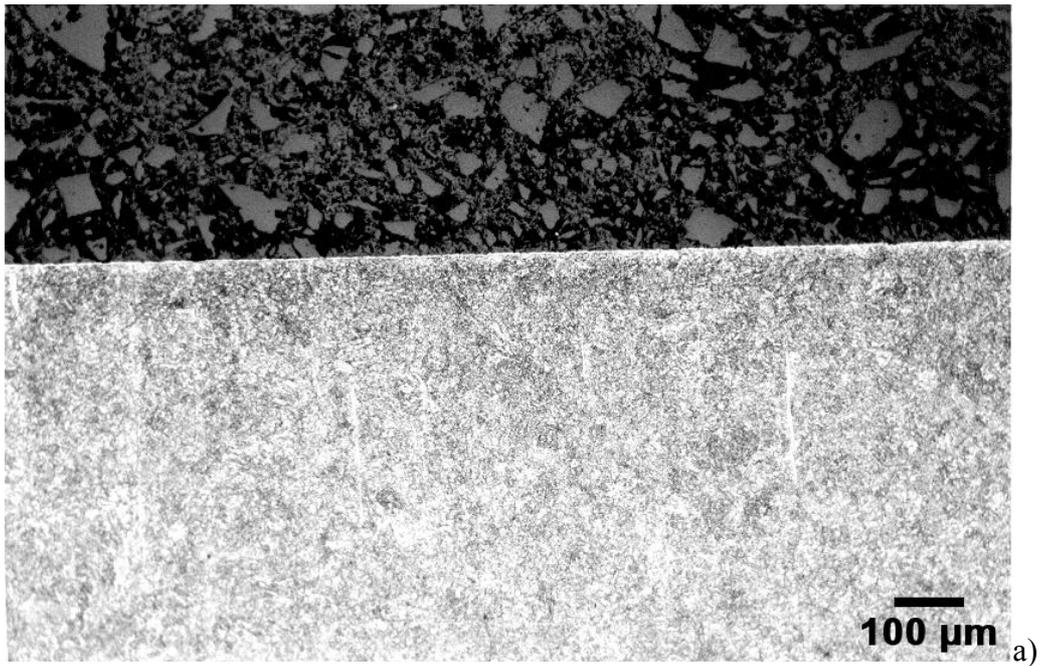


Figura 4-8 Amostra de CK45 com superfície polida. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X. .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 20s.

Para amostras montadas no dispositivo de flexão foram realizadas micrografias exatamente na região central da amostra para poder assegurar a avaliação das amostras na região onde as tensões residuais foram medidas inicialmente. Foram observadas

morfologias de camada semelhantes às obtidas em amostras com superfícies modificadas. Os resultados da metalografia para as amostras montadas em compressão podem ser observados nas Figuras 4.9 e 4.10.

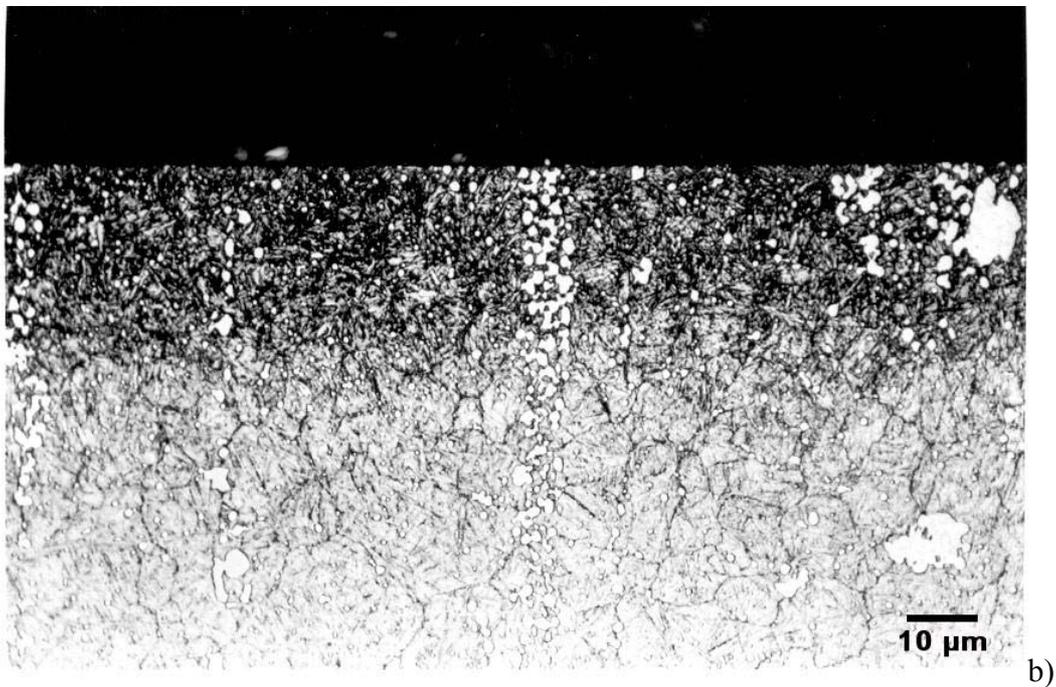
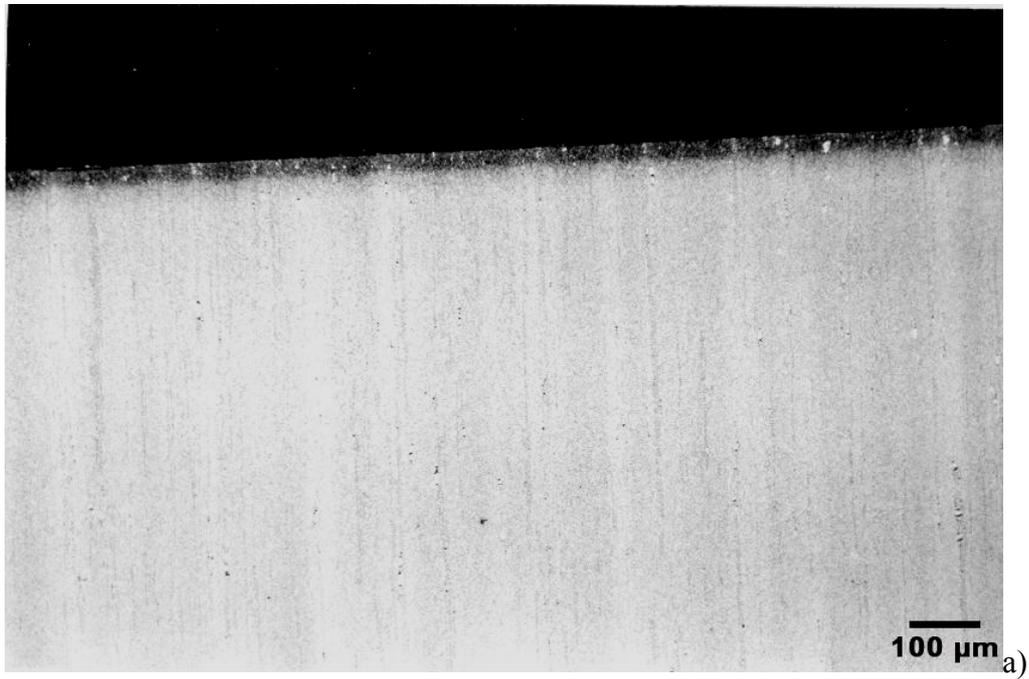


Figura 4-9 Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de -1070 MPa.. Nitretada em 500°C por 30 minutos. a) Magnificação original $100\times$, b) magnificação original $1000\times$. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.

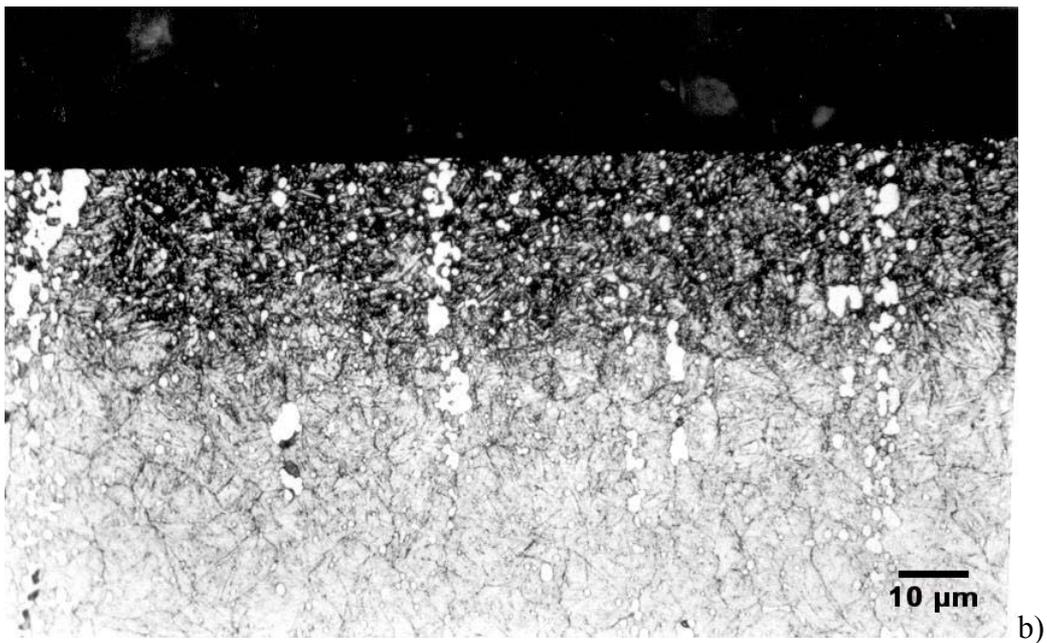
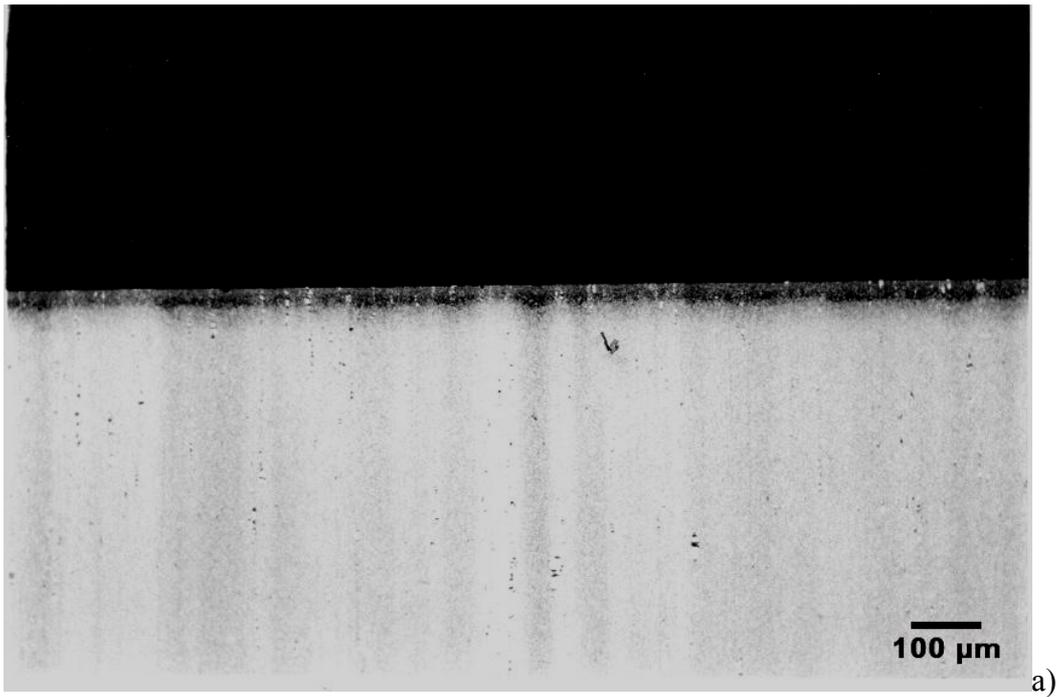
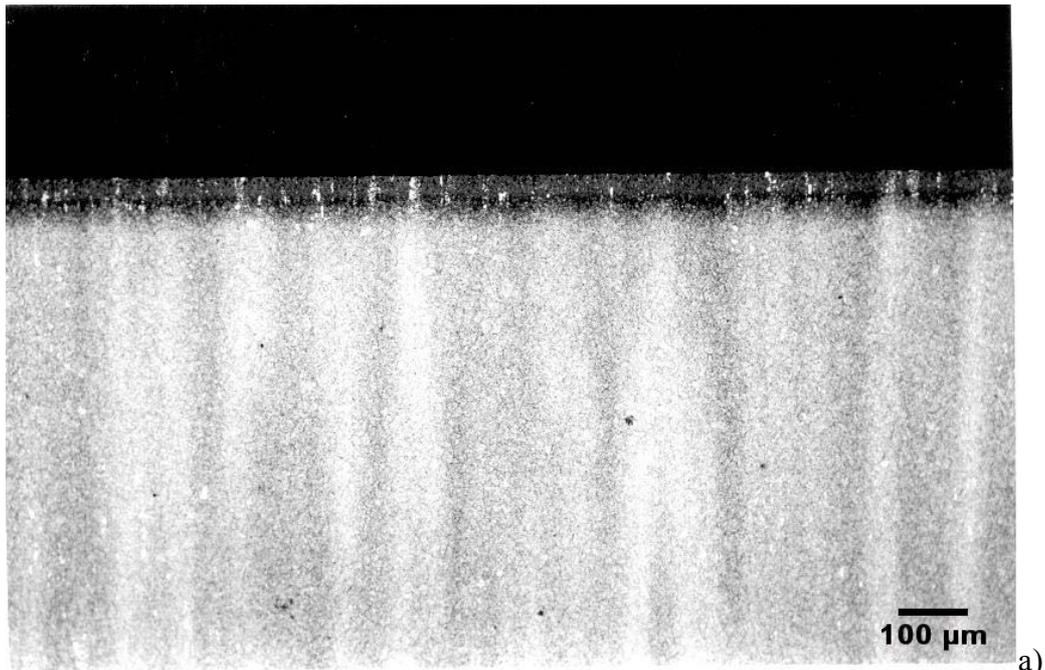


Figura 4-10 Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de -980 MPa.. Nitretada em 500°C por 30 minutos. a) Magnificação original $100\times$, b) magnificação original $1000\times$. O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.

As amostras montadas e nitretadas em tensão de tração estão mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12:



a)



b)

Figura 4-11 Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de +700 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.

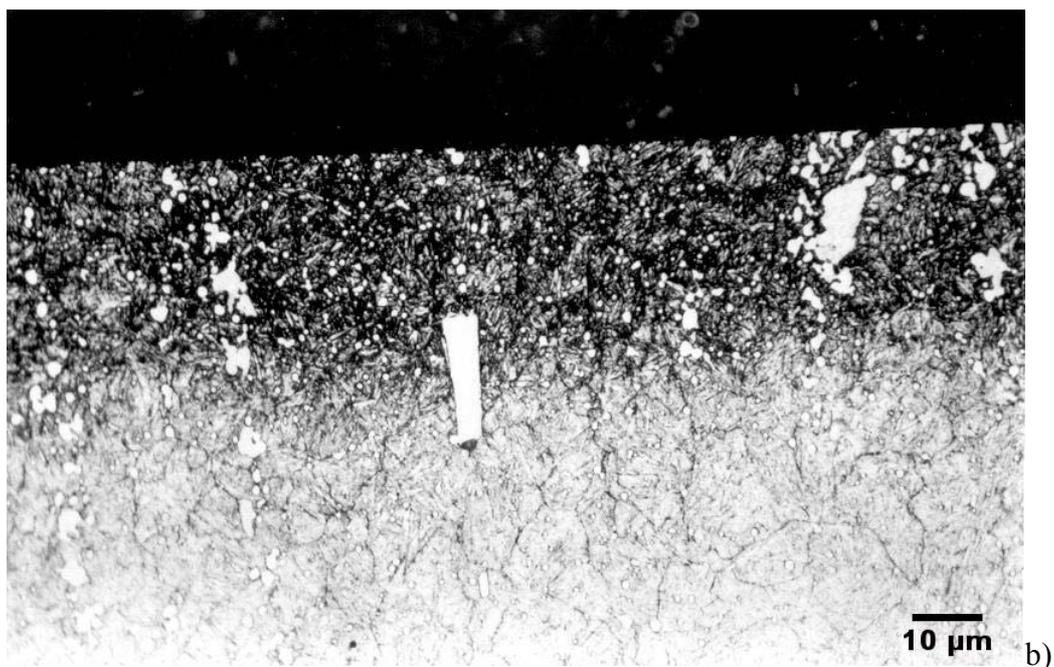
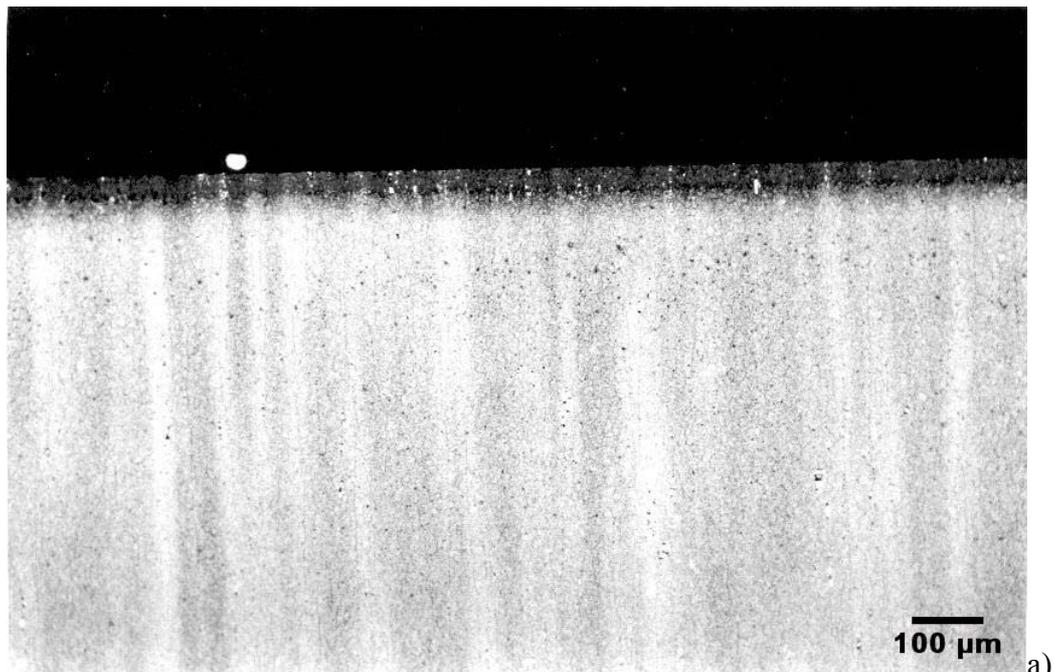


Figura 4-12 Amostra de M2 com superfície polida, montadas no dispositivo com tensão de +754 MPa.. Nitretada em 500C por 30 minutos. a) Magnificação original 100x, b) magnificação original 1000X .O ataque foi realizado com reagente nital 3% e o tempo de ataque foi de 120s.

Foram nitretadas ainda amostras de M2 polidas, e amostras jateadas e polidas, nitretadas por 120 minutos para ser verificada a influência do tempo nos fenômenos avaliados no presente trabalho. As imagens das amostras tratadas em 120 minutos são mostradas a seguir, nas Figuras de 4.13 e 4.14:

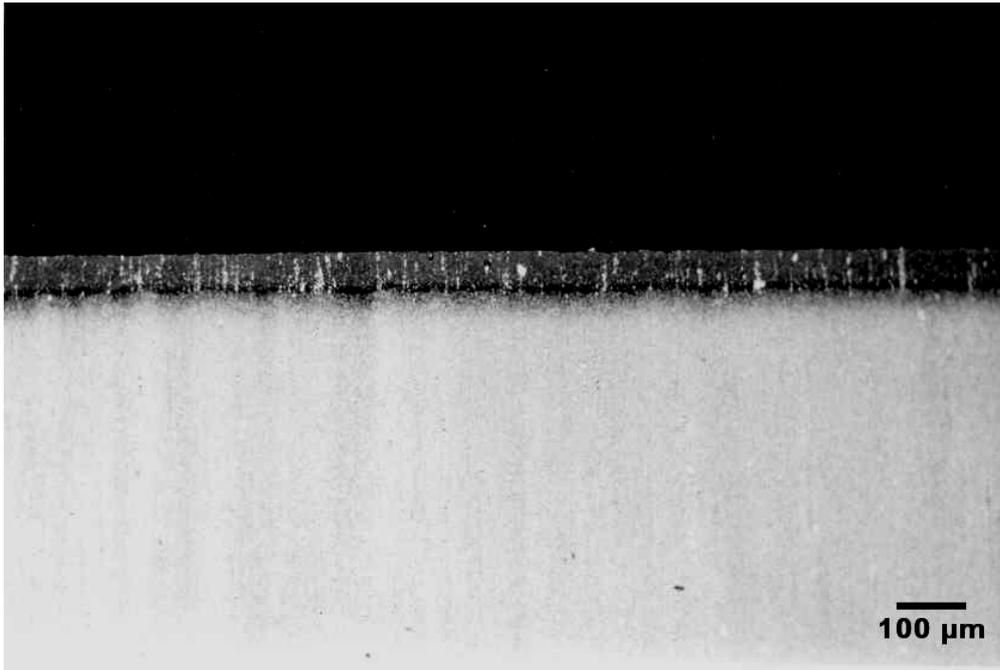


Figura 4-13 Micrografia da camada do M2 jateado e polido nitretado por 120 minutos. Ataque de Nital 3% por 100 segundos.

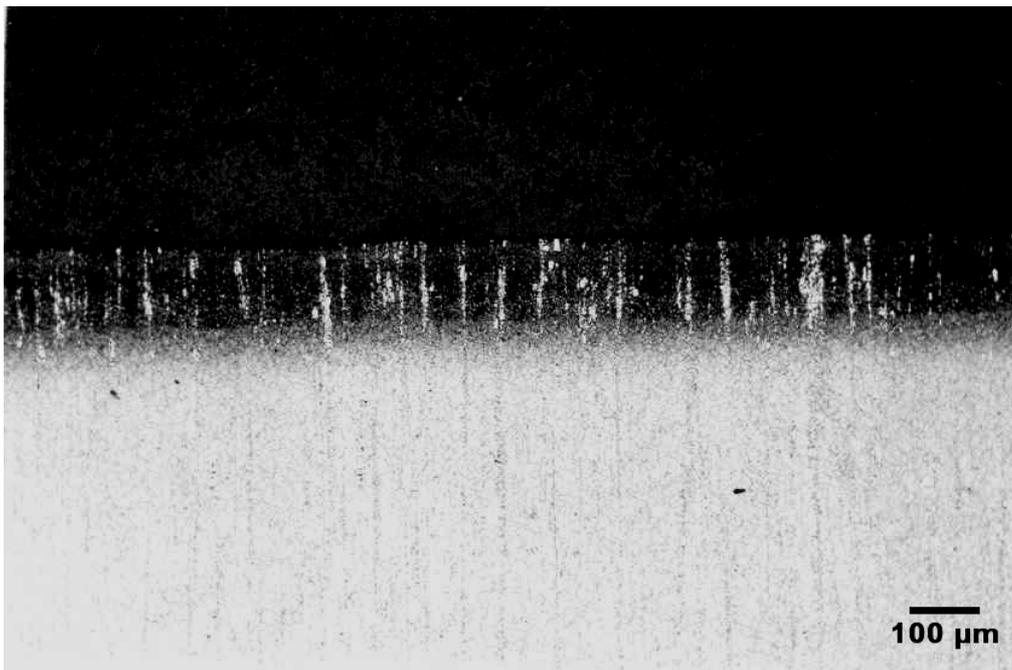


Figura 4-14 Micrografia da camada do M2 polido nitretado por 120 minutos. Ataque de Nital 3% por 100 segundos.

A Tabela 4.1 apresenta os valores da profundidade de camada medida por metalografia para amostras do aço AISI M2 com as diferentes condições superficiais e de nitreção. Pode-se observar a diferença obtida em profundidade de camada entre

amostras com valores mais altos e mais baixos de tensões residuais, principalmente entre as amostras nitretadas por 120 minutos, onde a diferença foi mais acentuada.

Tabela 4-1 Profundidades de camada medida para amostras do aço AISI M2 pela metalografia.

Amostra	Profundidade de camada (μm)
M2P30	30,1
M2JP30	28,4
M2P60	66,2
M2JP60	53,3
M2P120	162
M2JP120	74,2
-1070MPa	30
-980MPa	34,1
+754MPa	41,3
+700MPa	47,3

4.2 Perfis de microdureza

Foram realizados perfis de microdureza nas amostras de aço rápido e de aço ao carbono. Valores referentes à superfície foram obtidos através de indentações realizadas sobre as superfícies nitretadas em uma média de 10 indentações. A determinação da profundidade de camada nitretada pelos perfis de microdureza obedece à norma DIN 50190, parte 3, que especifica o final de camada quando a dureza medida atinge um valor de 50 Vickers acima da dureza de núcleo do material. Os gráficos montados de dureza versus profundidade para amostras de aço rápido podem ser observados nas Figuras 4.15 a 4.20.

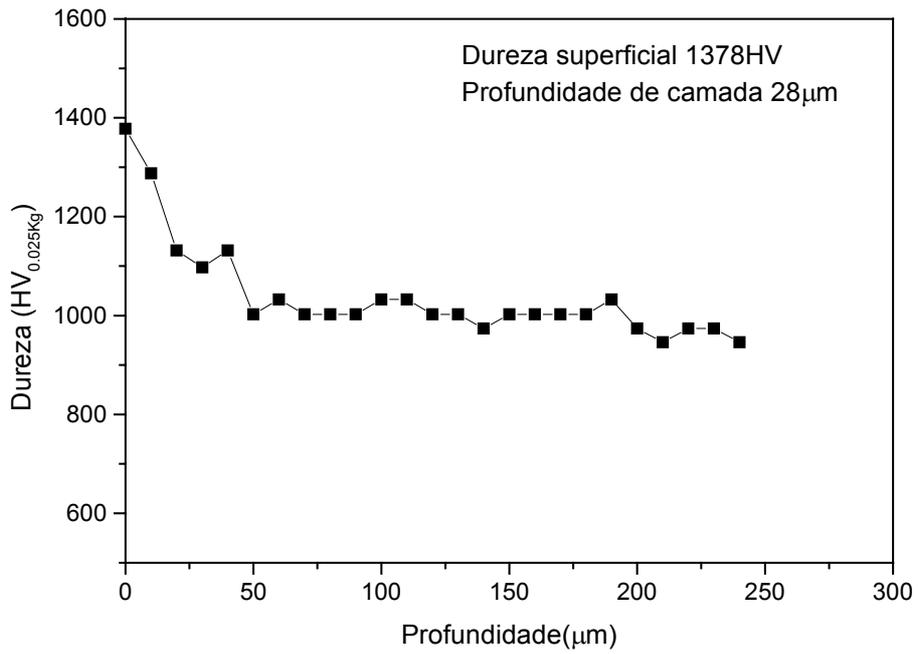


Figura 4-15 Perfil de microdureza para o aço M2 polido nitretado por 30min.

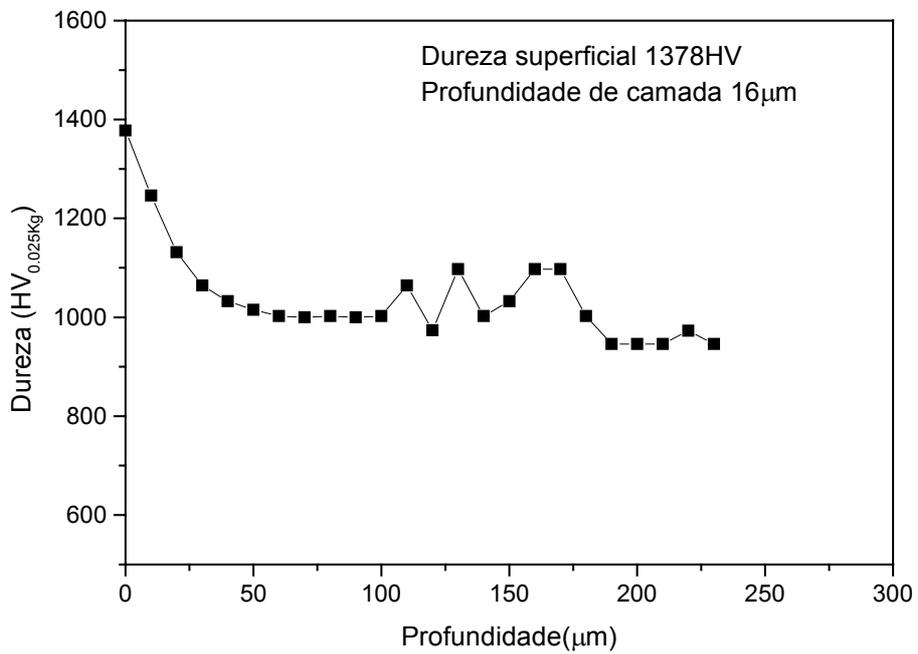


Figura 4-16 Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 30 minutos.

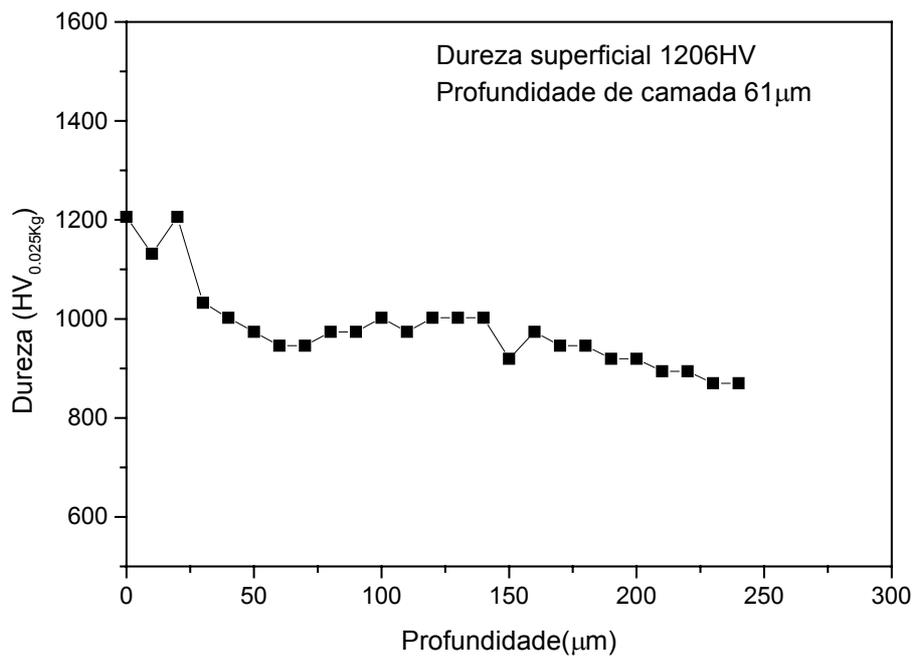


Figura 4-17 Perfil de microdureza para o aço M2 polido, nitretado por 60 min.

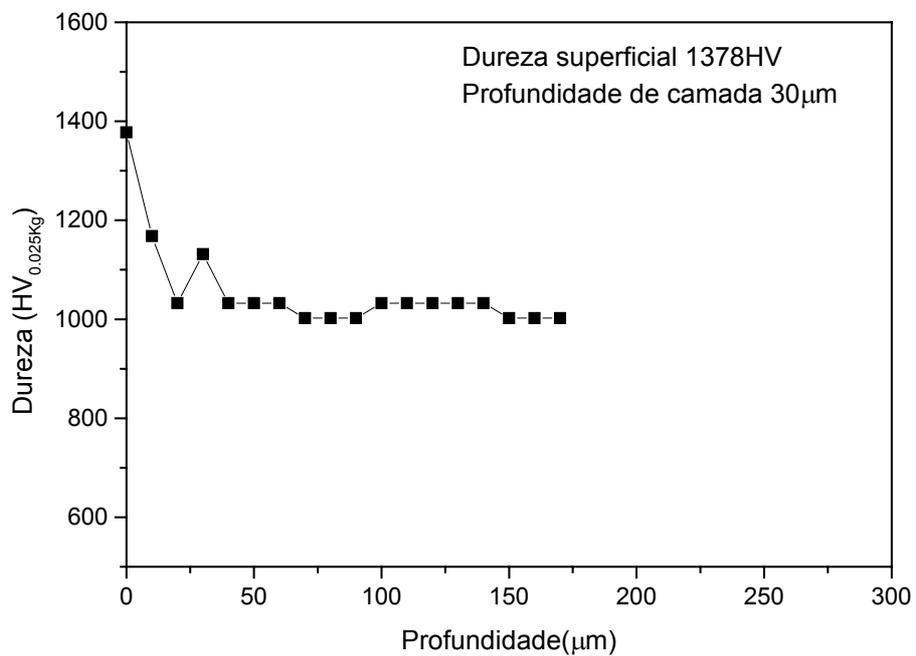


Figura 4-18 Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 60 min.

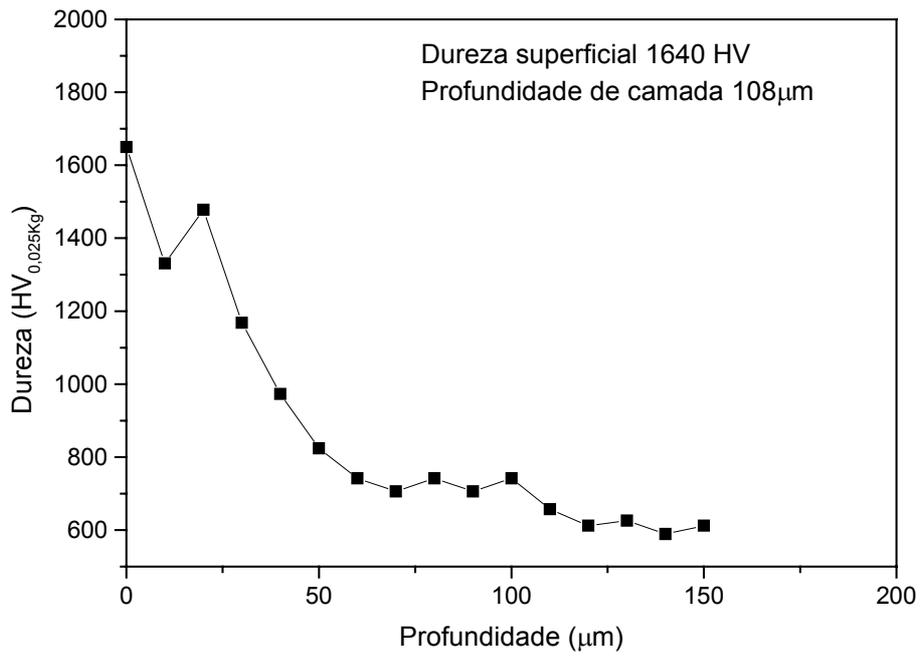


Figura 4-19 Perfil de microdureza para o aço M2 polido, nitretado por 120 min.

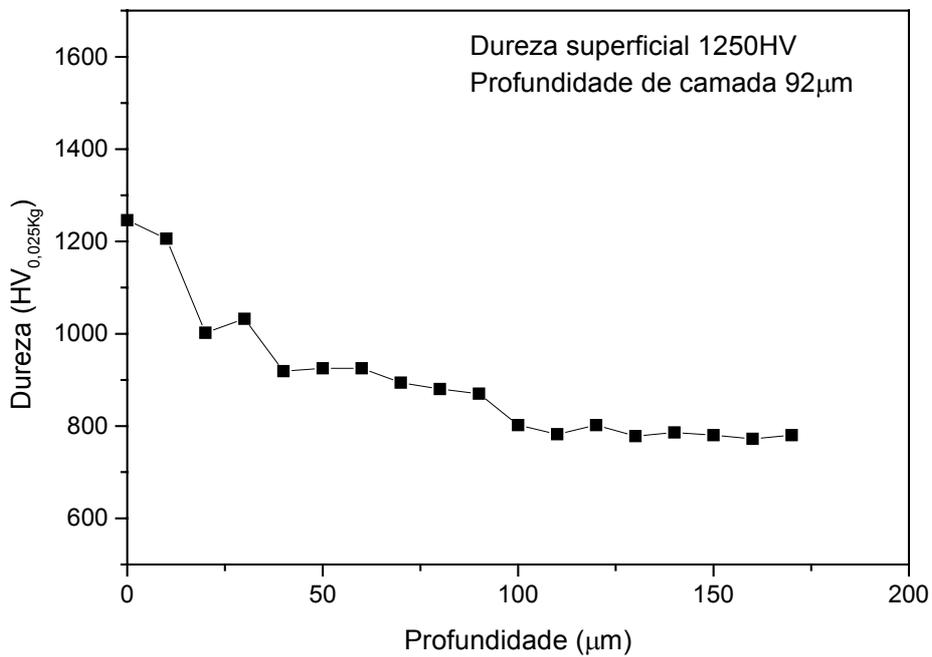


Figura 4-20 Perfil de microdureza para o aço M2 jateado e polido, nitretado por 120 min.

O resultado dos perfis de microdureza das amostras de CK45 são mostrados nas Figuras 4.21 a 4.24, onde já pode ser observada uma zona de difusão de nitrogênio:

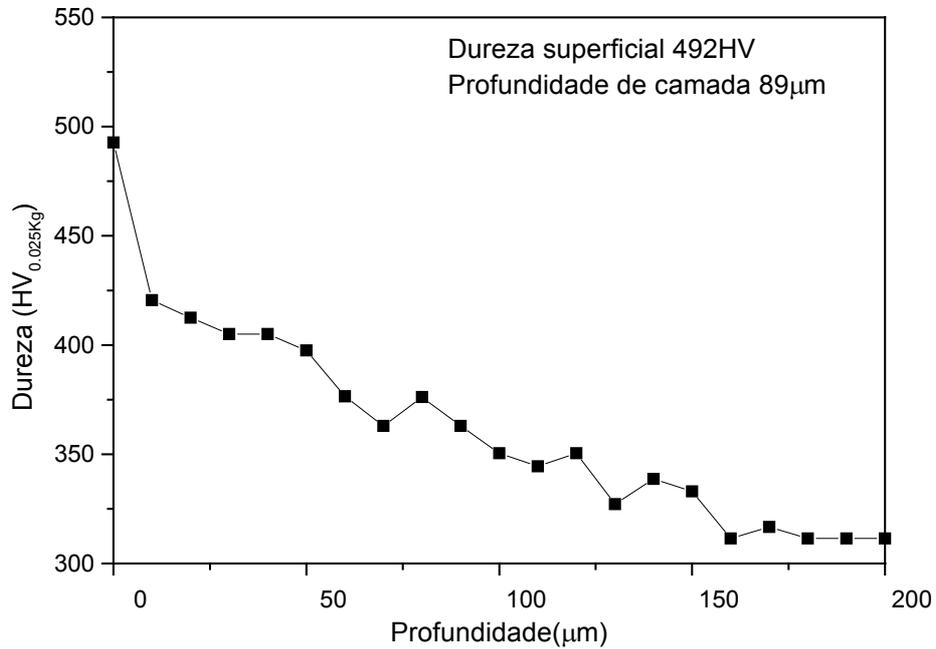


Figura 4-21 Perfil de microdureza para o aço DIN CK45 polido nitretado por 30 minutos.

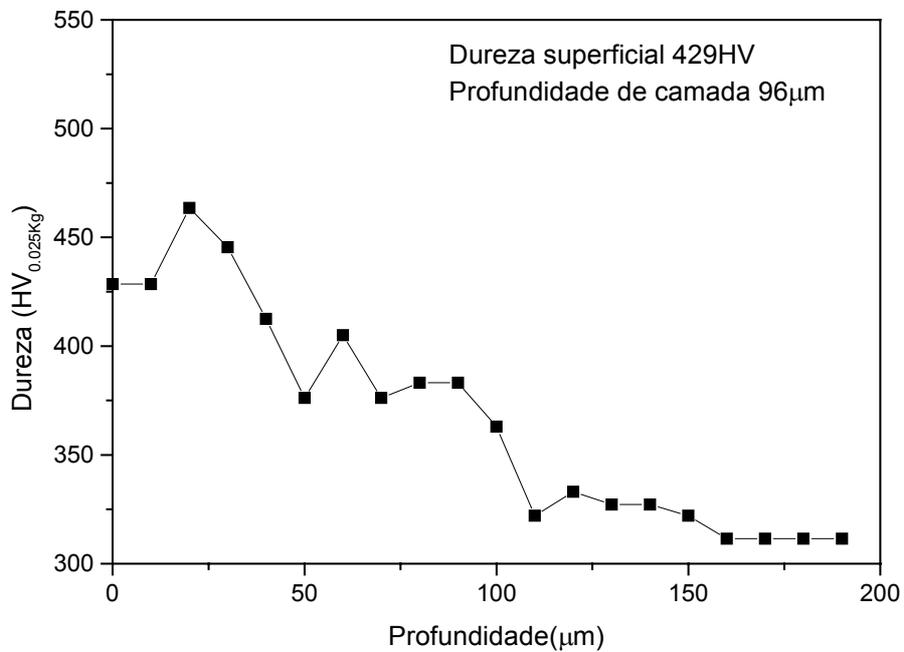


Figura 4-22 Perfil de microdureza para o aço CK45 jateado e polido nitretado por 30 minutos.

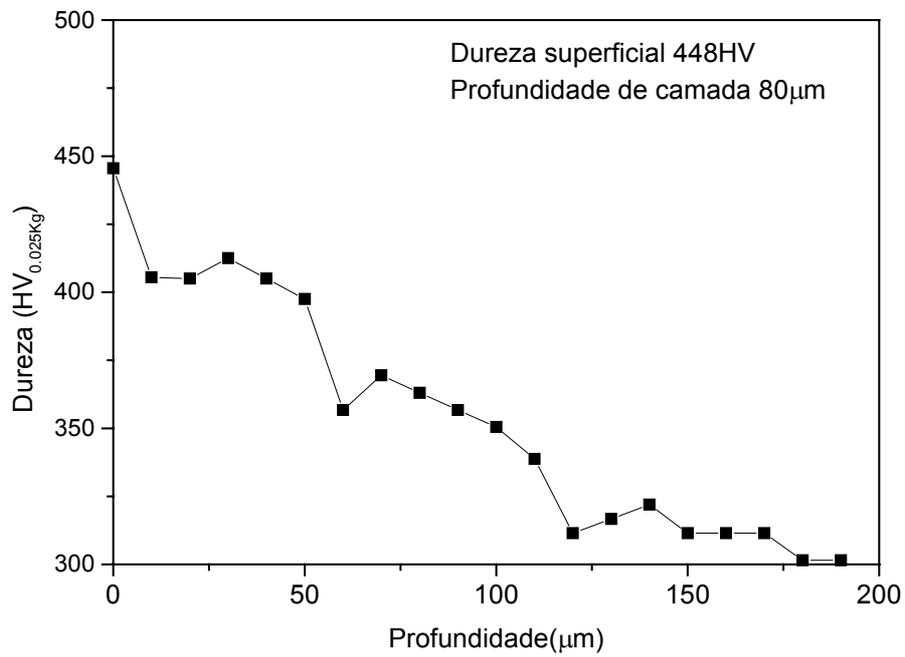


Figura 4-23 Perfil de microdureza para o aço CK45 polido nitretado por 60 minutos.

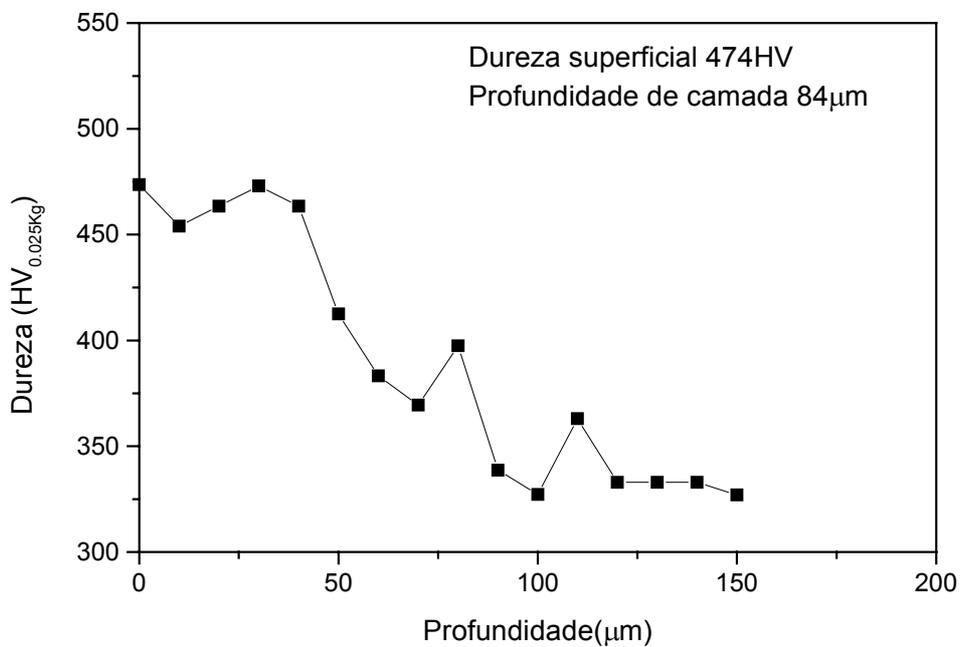


Figura 4-24 Perfil de microdureza para o aço CK45 jateado e polido nitretado por 60 minutos.

Para as amostras do material AISI M2 montadas no dispositivo de flexão os perfis de microdureza podem ser observados nas Figuras de 4.25 a 4.28:

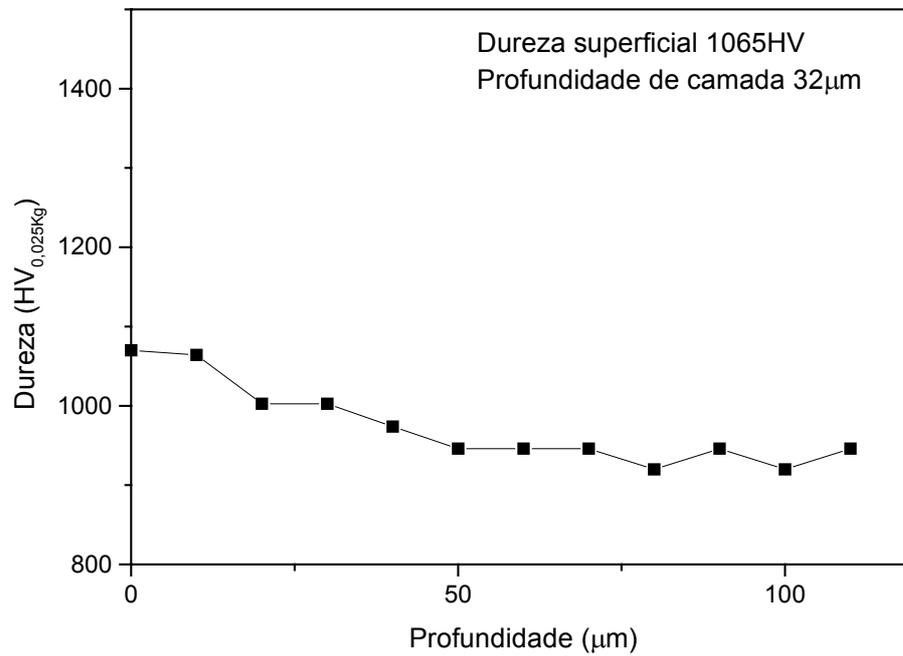


Figura 4-25 Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de compressão de -1070 MPa.

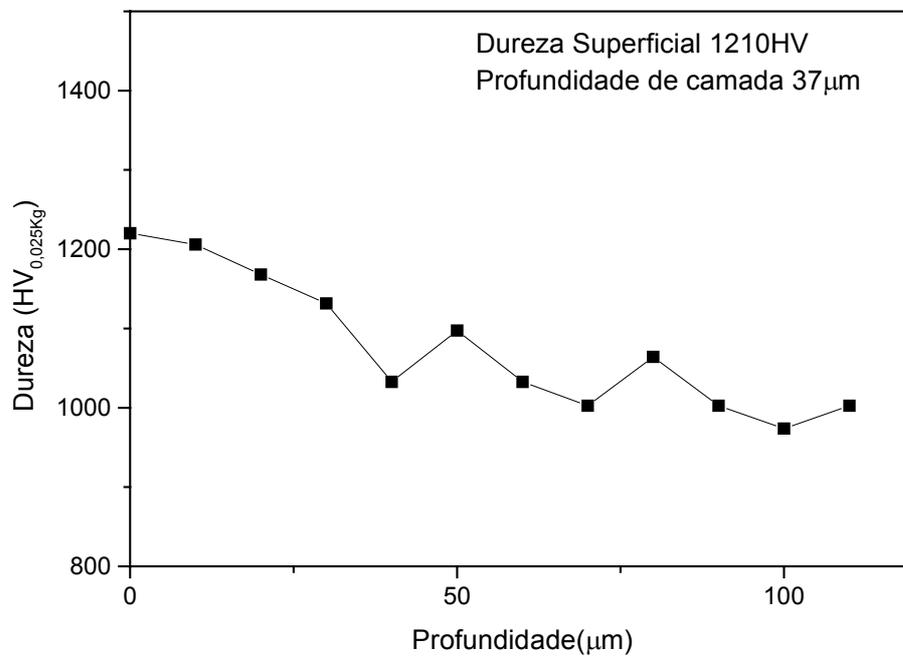


Figura 4-26 Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de compressão de -980 MPa.

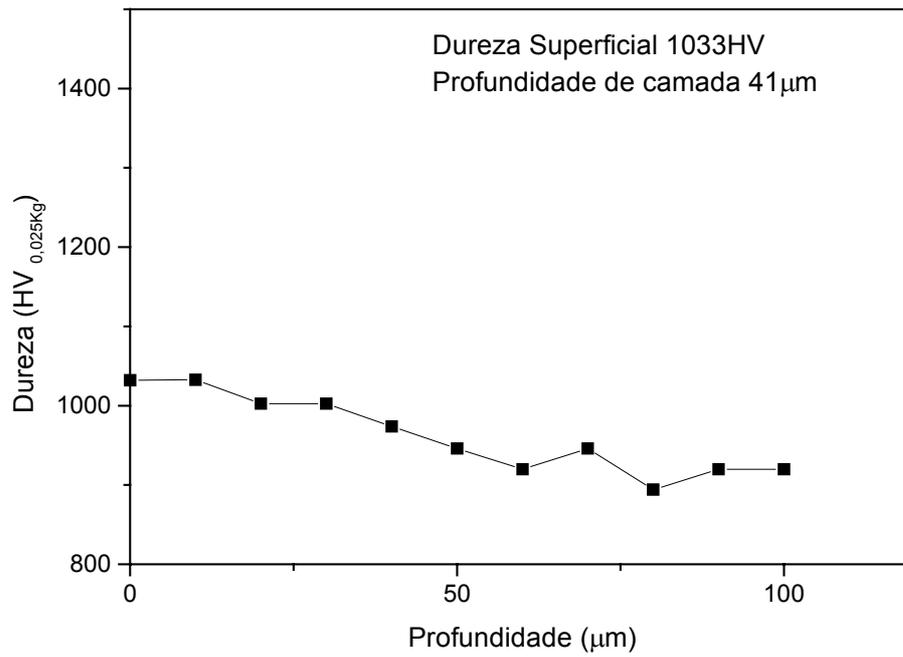


Figura 4-27 Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de tração de +754 MPa

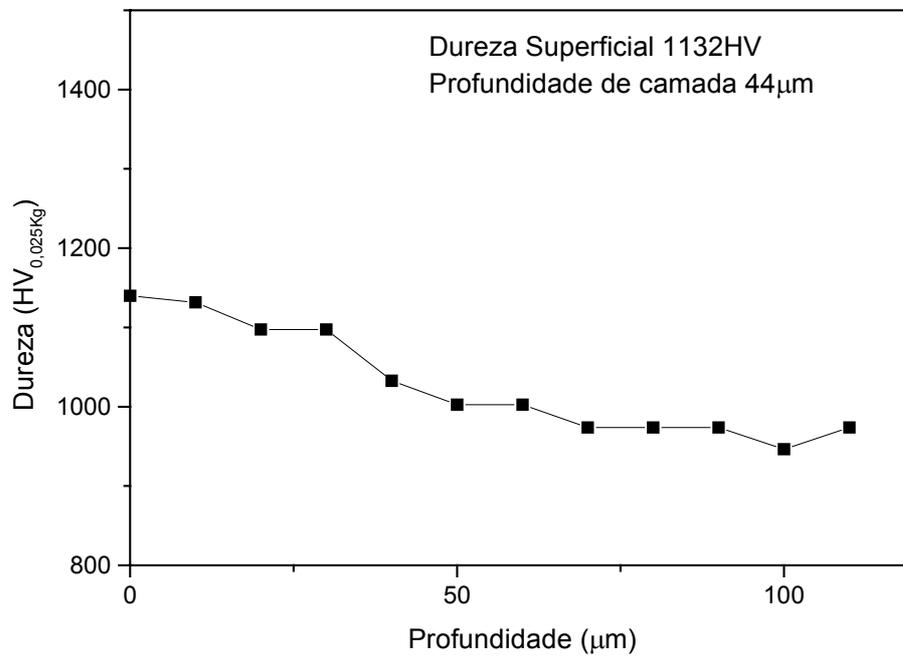


Figura 4-28 Perfil de microdureza para amostra montada no dispositivo de flexão, tensão de tração de +700 MPa

Tabela 4-2 Profundidade de camada medida pela técnica de perfis de microdureza para amostras do aço AISI M2 e DIN CK45.

Amostra	Profundidade de camada (μm)
M2P30	28
M2JP30	16,08
M2P60	61
M2JP60	30
M2P120	108
M2JP120	92
-1070MPa	37
-980MPa	32
+754MPa	41
+700MPa	44
CKP30	89
CKJP30	96
CKP60	80
CKJP60	84

A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos para profundidade de camada medido pela técnica dos perfis de microdureza para amostras do aço AISI M2 e DIN CK45.

4.3 Perfis de nitrogênio

Os resultado das análises de GDOES foram colocados em uma mesma Figura para que a comparação dos resultados seja facilitada. O que pode ser observado é a porcentagem em peso do material em função da distância à superfície da peça. Os resultados obtidos para amostras de M2 estão dispostos na Figura 4.29, mostrando a diferença obtida pela técnica mostrando amostras jateadas e polidas apresentando uma zona de difusão de nitrogênio menor que amostras apenas polidas, indicando o efeito das tensões oriundas do jateamento sobre a difusão de nitrogênio.

Os resultados do perfil de teor de nitrogênio obtidos para as amostras de aço DIN CK45 são apresentados na Figura 4.30, onde se observa um maior teor de nitrogênio para as amostras tratadas por 60 minutos, não puderam ser determinadas as profundidades de camada através desta técnica, pois o ruído foi bastante grande e não foram atingidas as profundidades semelhantes às do perfil de microdureza.

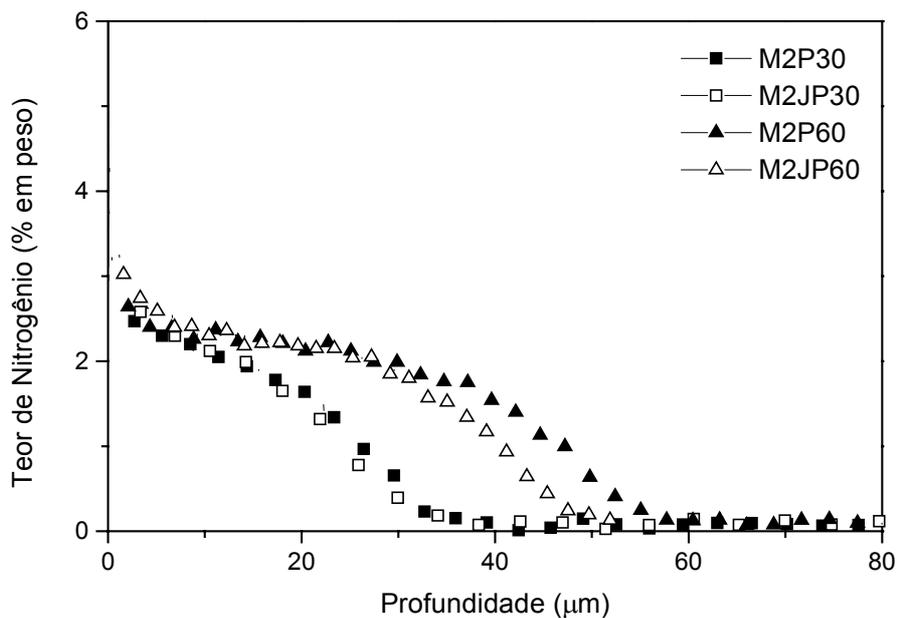


Figura 4-29 Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 nitretados com diferentes condições superficiais.

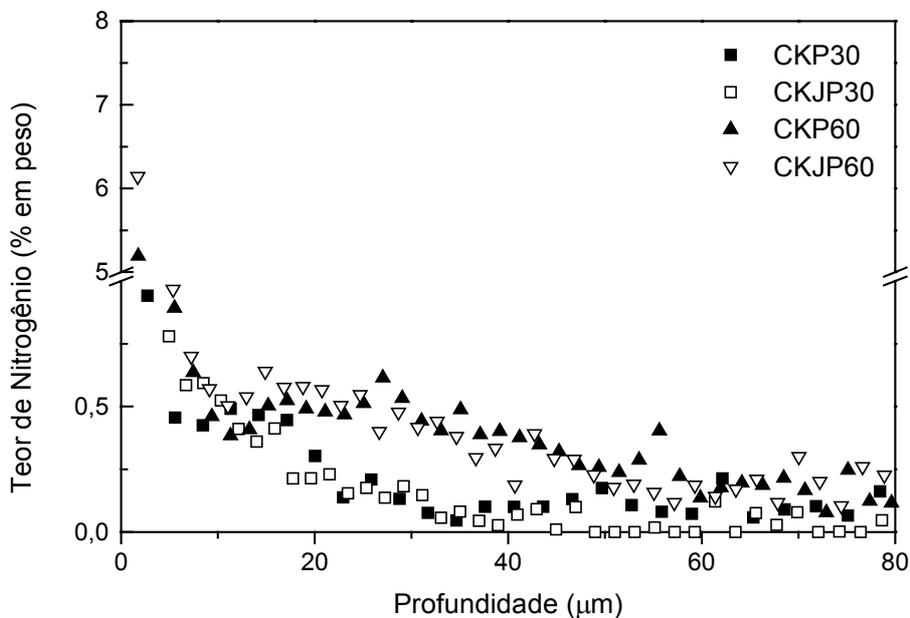


Figura 4-30 Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço DIN CK45 nitretado com diferentes condições superficiais.

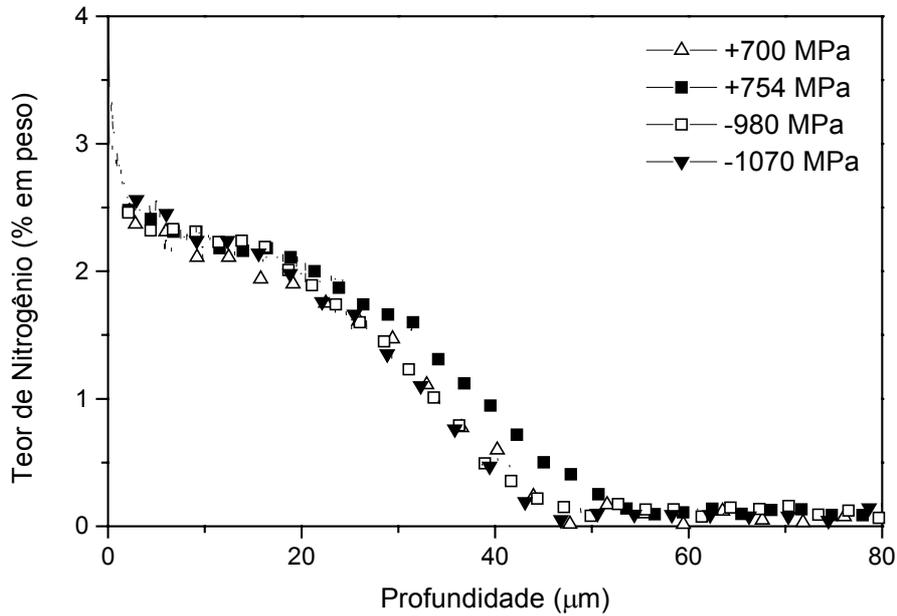


Figura 4-31 Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 montadas com diferentes carregamentos no dispositivo de flexão e nitretadas por 60 minutos.

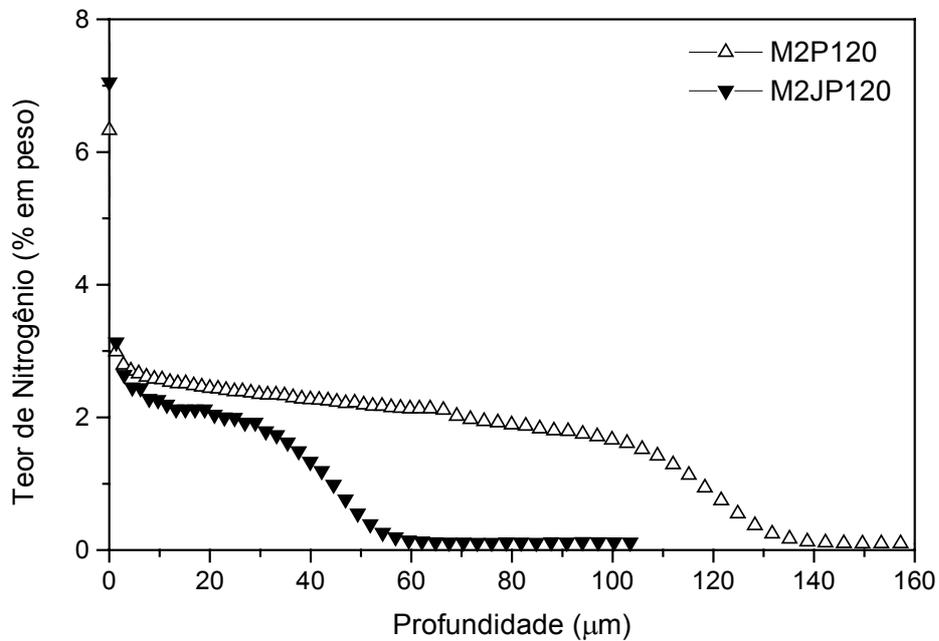


Figura 4-32 Distribuição do percentual de nitrogênio em função da distância à superfície para amostras de aço ABNT M2 nitretados com diferentes condições superficiais por 120 minutos.

As amostras montadas no dispositivo de flexão foram desmontadas do dispositivo para então ser avaliado através desta técnica a profundidade de camada. O resultado é mostrado na Figura 4.31, onde pode-se perceber que quanto maiores os valores de tensão compressiva menores as profundidades de camada. O perfil de nitrogênio das amostras nitretadas por 120 minutos é mostrado na Figura 4.32:

Tabela 4-3- Profundidade de camada para amostras do AISI M2 obtidas por GDOS.

Amostra	Profundidade de camada (μm)
M2P30	37,09
M2JP30	32,28
M2P60	57,73
M2JP60	51,50
M2P120	142,05
M2JP120	60,64
-1070MPa	43,82
-980MPa	44,54
+754MPa	53,86
+700MPa	46,83

A Tabela 4.3 mostra o valor de profundidade de camada encontrado para amostras do aço AISI M2 pela técnica de GDOS, mostrando para o material AISI M2 que amostras em tensão de compressão apresentam profundidades de camada menores que amostras livres de tensões e amostras em tensões trativas.

4.4 Tensões residuais

4.4.1 Tensões residuais na superfície

Foram medidas as tensões residuais na superfície de todas as amostras. Para o dispositivo de flexão as medições foram realizadas com as amostras montadas no dispositivo antes da nitretação a plasma, após a nitretação a plasma e também com as amostras desmontadas do dispositivo após a nitretação a plasma. A Tabela 4.4 apresenta os valores encontrados para as tensões residuais nas diferentes corridas.

Materiais jateados e polidos apresentaram valores de tensão residual mais altos que amostras apenas polidas, adicionalmente, os materiais tratados em menores tempos apresentaram valores mais altos que materiais tratados em tempos mais longos, exceto para o material DIN CK45 jateado e polido, onde ocorreu o inverso.

Tabela 4-4 Comparação entre os valores medidos de tensão residual das diferentes corridas.

Material	Tempo de nitretação (min)	Tensão Residual (MPa)
M2 Polido	30	-800
	60	-590
	120	-658
M2 Jateado e Polido	30	-1210
	60	-720
	120	-379
CK45 Polido	30	-149
	60	-137
CK45 Jateado e Polido	30	-160
	60	-240

Os resultados de tensão residual são atribuídos a zona de difusão de nitretos, as amostras do material CK45, devido ao fato do mesmo não apresentar o mesmo comportamento do aço rápido, podem apresentar alívio de tensões durante o tratamento de nitretação a plasma sendo então o valor de tensões ao final do processo atribuídos as tensões oriundas da difusão de nitrogênio intersticial.

4.4.2 Perfis de tensões residuais

Os perfis de tensões residuais foram colocados em uma mesma figura para facilitar a comparação entre as diversas condições. Os perfis de tensão residual obtidos para o aço ABNT M2 são mostrados na Figura 4.33.

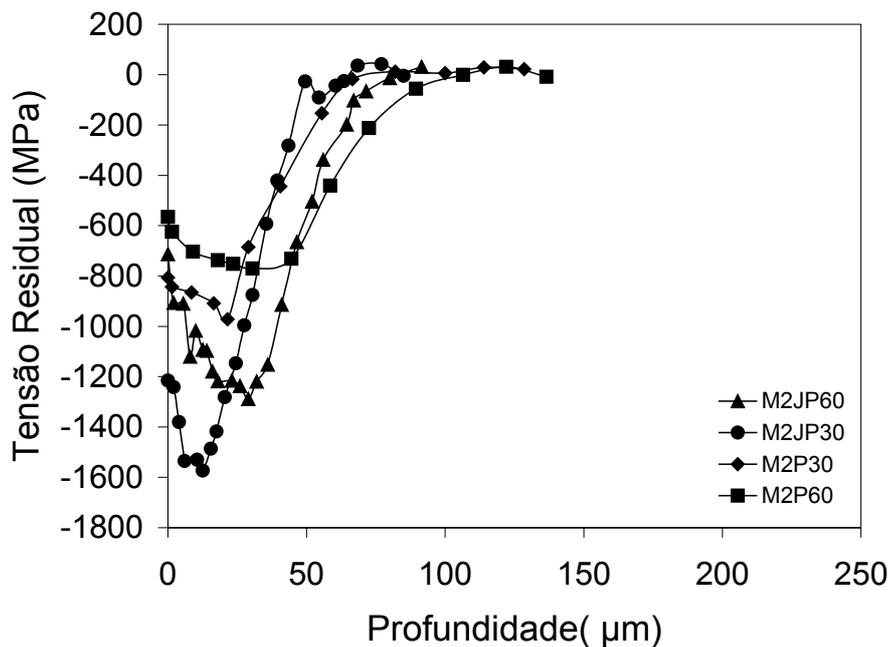


Figura 4-33 Perfis de tensões residuais observados nas amostras de aço ABNT M2 nitretados em nas condições indicadas.

Os perfis de tensão residual das amostras de aço DIN CK45 podem ser observados na Figura 4.34.

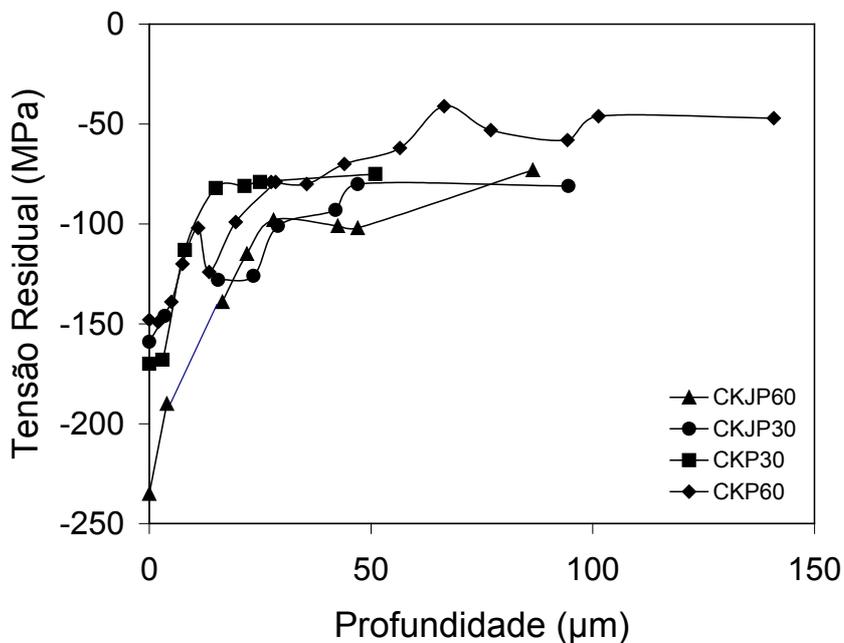


Figura 4-34 Perfil de tensões residuais para amostras de CK45.

O perfil de T.R. das amostras do dispositivo pode ser observado na Figura 4.35:

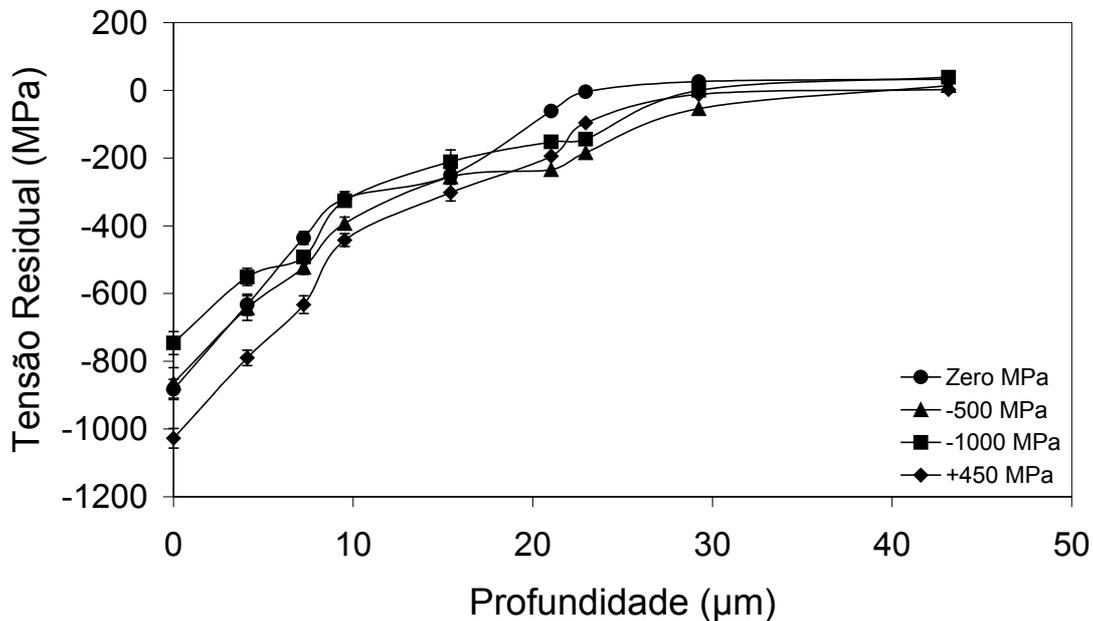


Figura 4-35 Perfis de tensões residuais de amostras de aço ABNT M2 nitretadas no dispositivo de flexão nas diferentes condições de tensão indicadas.

Para amostras nitretadas no dispositivo de flexão foram realizados também perfis de tensões residuais. Os perfis foram realizados com as amostras desmontadas do dispositivo após o processo de nitretação a plasma.

4.5 Análise de fases por difração de raios X

As amostras de CK45 foram analisadas por difração de raios X devido à formação da camada de compostos. Para identificar os compostos formados foi utilizada a técnica de difração de raios x, conforme explicado no capítulo de procedimento experimental. As Figuras 4.37 e 4.38 mostram os difratogramas amostras de CK45 nitretadas a plasma por 60 minutos. Na Figura 4.37 podem ser observados os picos referentes aos planos do ferro e os planos do nitreto do tipo γ' (Fe₄N) sem apresentar a formação de nitretos do tipo ϵ para amostra tratada por 60 minutos com a superfície previamente polida. Na Figura 4.38 a seguir podem ser observados os mesmo picos para a amostra nitretada no mesmo tempo, porém com superfície jateada e polida previamente.

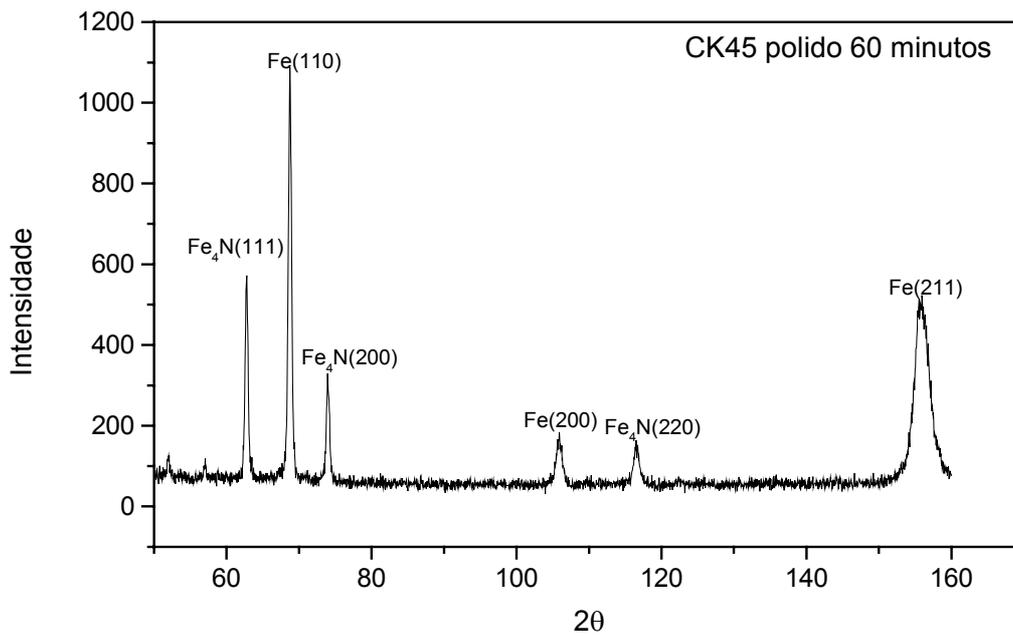


Figura 4-36 Difratoograma da amostra de CK45 polida e nitretada por 60 minutos.

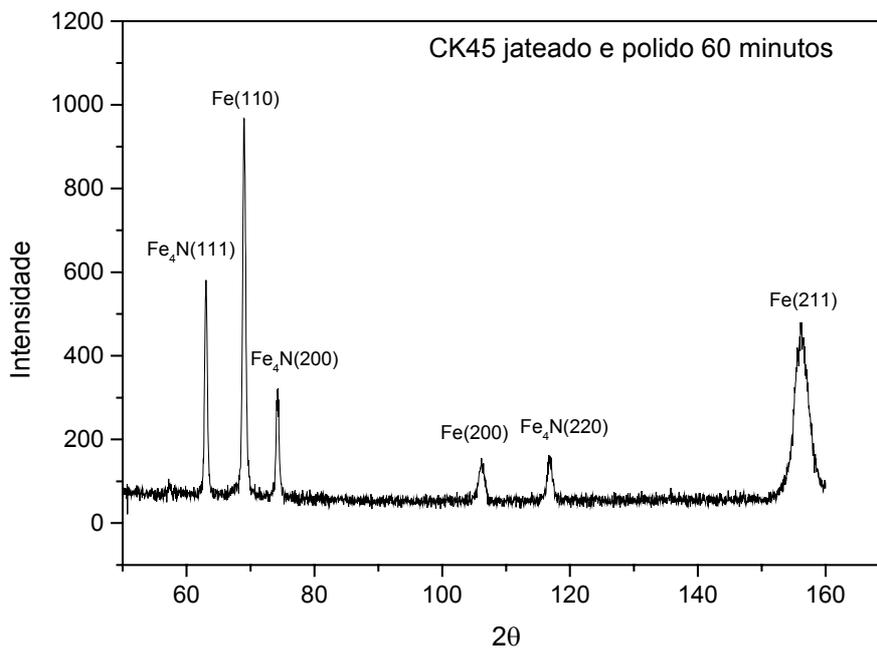


Figura 4-37 Difratoograma da amostra de CK45 jateada e polida, nitretada por 60 minutos.

Os difratogramas obtidos das amostras tratadas por 30 minutos com as mesmas condições superficiais apresentaram o mesmo tipo de composto, conforme se observa nas Figuras 4.39 e 4.40.

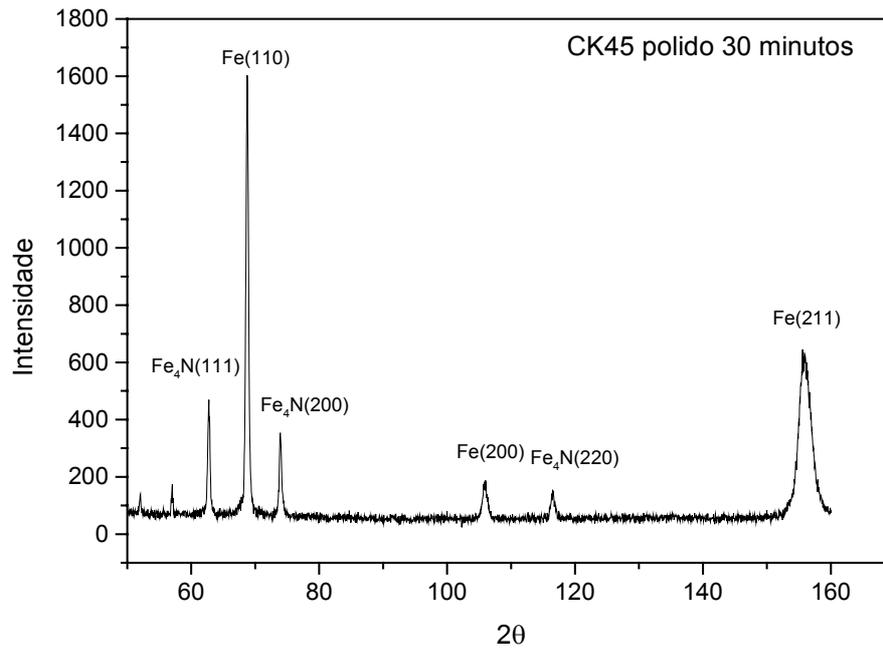


Figura 4-38 Difratoograma da amostra de CK45 polida e nitretada por 30 minutos.

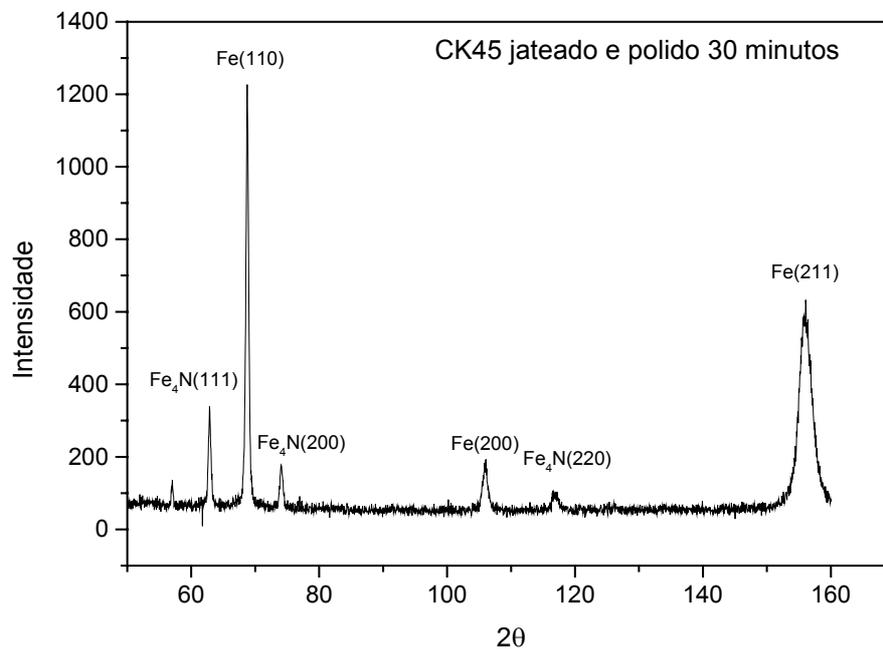


Figura 4-39 Difratoograma da amostra de CK45 jateada e polida , nitretada por 30 minutos.

Pode-se observar os mesmos picos tanto de ferro quanto de nitretos do tipo γ' , com uma pequena variação na intensidade dos picos para as diferentes condições superficiais e de tratamento.

4.6 A influência das tensões sobre a difusão

Para avaliar a influência das tensões sobre a difusividade do nitrogênio no aço AISI M2 foi montado um gráfico de Difusividade por Pressão, onde pode ser observado o efeito de tensões compressivas e trativas, também as comparando com amostras livres de tensões (Figura 4.40). Para tanto, foram montados valores de D/D_0 relacionados com a pressão. A pressão foi obtida através dos valores de tensões de carga na superfície das amostras. Para amostras livres de tensões o valor de D/D_0 foi igual a 1, enquanto utilizando os valores obtidos através dos valores de tensões de carregamento mecânico medidas na superfície das amostras e devidamente transformados em pressão através das relações de Poisson, pudemos utilizar estes valores de na equação 3.3, então o gráfico na Figura 4.40 pode ser montado.

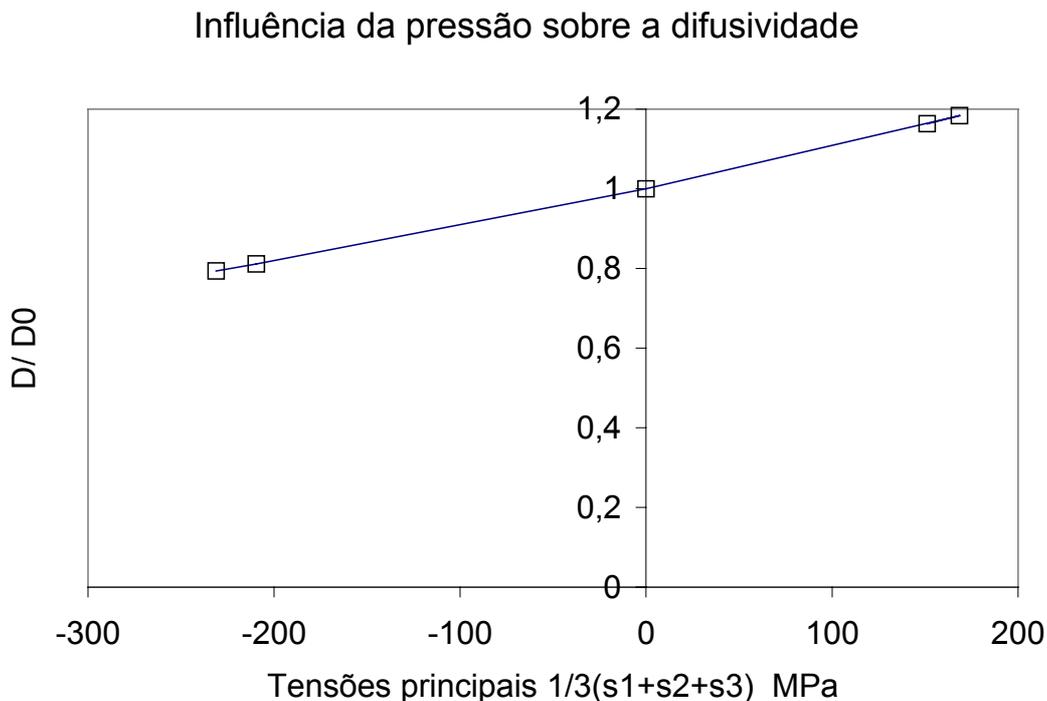


Figura 4-40 Comparação dos valores relativos obtidos para difusividade do nitrogênio em amostras tensionadas e livres de tensões.

Pode ser observado na figura que amostras em tensões trativas apresentam valores de difusividade mais altos que amostras em tensões compressivas.

5 Discussões dos resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos pelas técnicas de análise empregadas e as diferenças entre os resultados obtidos através das diferentes técnicas. Os resultados apresentados anteriormente indicam que tanto tensões residuais quanto tensões de carregamento influenciam de forma bastante relevante sobre a difusão de nitrogênio durante o processo de nitretação a plasma. A intensidade do efeito é diferente de acordo com o valor das tensões e com o tipo de tensão (tensão residual x tensão de carga). A Tabela 5.1 mostra os valores de profundidade de camada obtidos através das diferentes técnicas de análise:

Tabela 5-1 Profundidades de camada obtidas através das diferentes técnicas de análise.

PROFUNDIDADE DE CAMADA			
Material	Metalografia	Perfil de microdureza	GDOS
M2P30	30,1	28	37,09
M2JP30	28,4	16,08	32,28
M2P60	66,2	61,9	57,73
M2JP60	53,3	30	51,50
M2P120	162	108,1	142,05
M2JP120	74,2	92	60,64
-1070MPa	30	37,6	43,82
-980MPa	34,1	32,4	44,54
+754MPa	41,3	41,37	53,86
+700MPa	47,3	44,27	46,83
CKP30	-	89,6	-
CKJP30	-	96,9	-
CKP60	-	80	-
CKJP60	-	84,7	-

Tensões em amostras polidas são consideradas nulas, ou zero de tensões residuais, portanto as tensões obtidas por carregamento mecânico foram consideradas 100% de origem mecânica. As amostras jateadas apresentaram profundidades de camada inferiores as amostras apenas polidas, o que pode ser explicado pelo nível de tensões

presentes nas amostras antes do processo. Assim como as amostras jateadas, as amostras nitretadas sob tensão de compressão (tensão de carga), apresentaram profundidades de camada menores que amostras nitretadas sob tensões trativas, ou mesmo amostras livres de tensões.

Rocha [22] propôs que a influência de tensões compressivas sobre a difusão de nitrogênio pode ser explicada por um paralelo com o efeito “Snoek”. Segundo Rocha uma tensão compressiva na superfície do material dificultaria a difusão do nitrogênio ortogonalmente ao sentido das tensões. Quando uma tensão de tração ou compressão é aplicada a um corpo livre de tensões (Figura 5.1), um subsequente afastamento ou uma aproximação dos átomos é observado. No caso da tensão residual compressiva (Figura 5.2), os átomos aproximam-se numa direção paralela a tensão aplicada. Isto proporciona uma maior facilidade de movimentação atômica no sentido da tensão aplicada, onde o espaçamento interatômico será maior devido ao efeito de Poisson (constância de volume) [22].

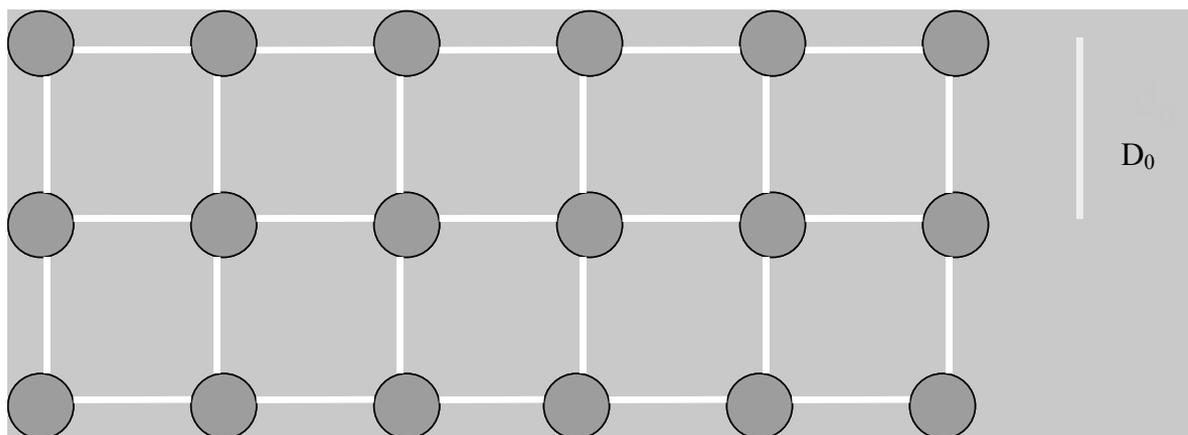


Figura 5-1 Esquema representando um corpo livre de tensões.

O efeito Snoek está descrito para tensões de carregamento, porém para tensões residuais macroscópicas Rocha et. al. acreditam que não ocorrem grandes discrepâncias de comportamento[22].

A Figura 5.3 mostra um exemplo da difusão em um corpo com tensões compressivas (a) e outro livre de tensões (b).

Esta diferença no tamanho de camadas nitretadas devido às condições superficiais do material não é tão evidente através da técnica metalografia para amostras nitretadas em tempos curtos (30 e 60 minutos), porém, para as amostras tratadas por duas horas o efeito foi bastante evidente, conforme se observa na Figura 5.4.

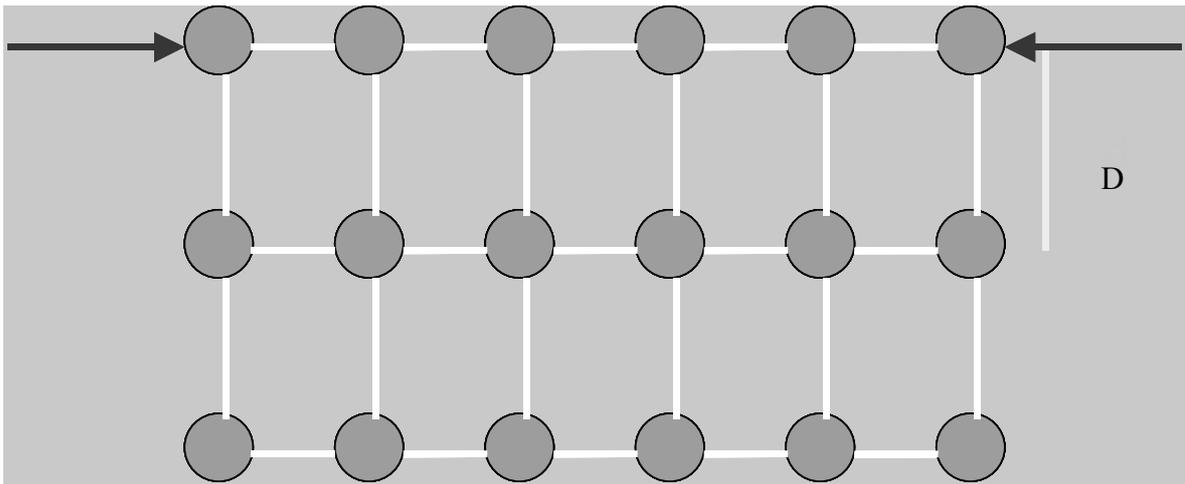


Figura 5-2 Esquema representando um corpo com superfície externa em tensão de compressão (parte superior).

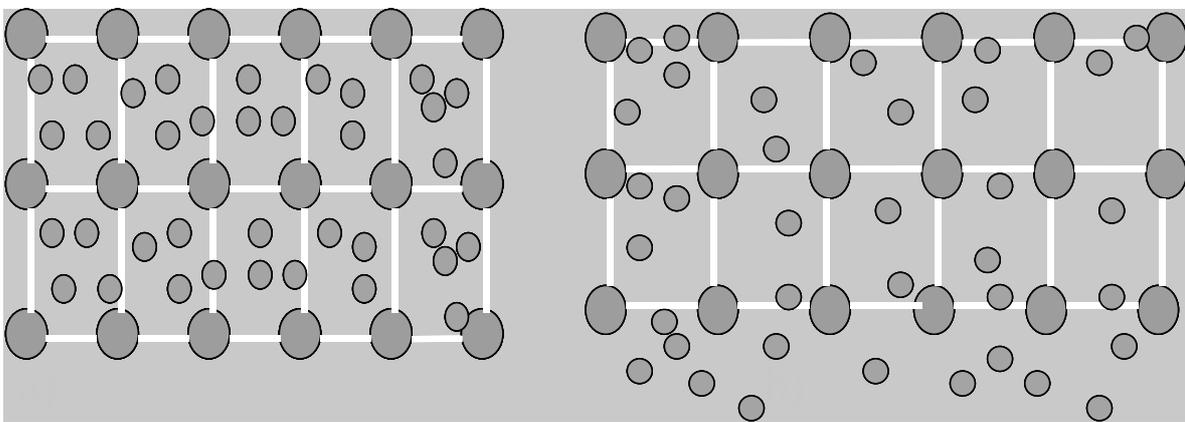


Figura 5-3 Difusão em corpo (a) com tensões compressivas na superfície e (b) livre de tensões.

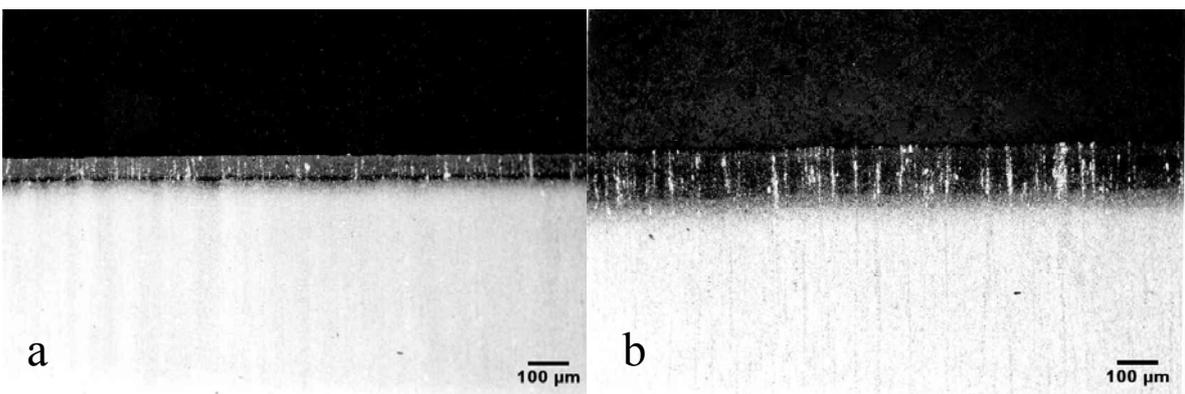


Figura 5-4 Micrografia das amostras do aço ABNT M2 nitretadas por 120 minutos mostrando a diferença do tamanho da camada para amostra jateada e polida(a) e a amostra somente polida(b). Microscopia Óptica, atque Nital 3%.

Foram realizadas micrografias em um aumento maior para ressaltar esta diferença no tamanho das camadas, conforme Figura 5.5.

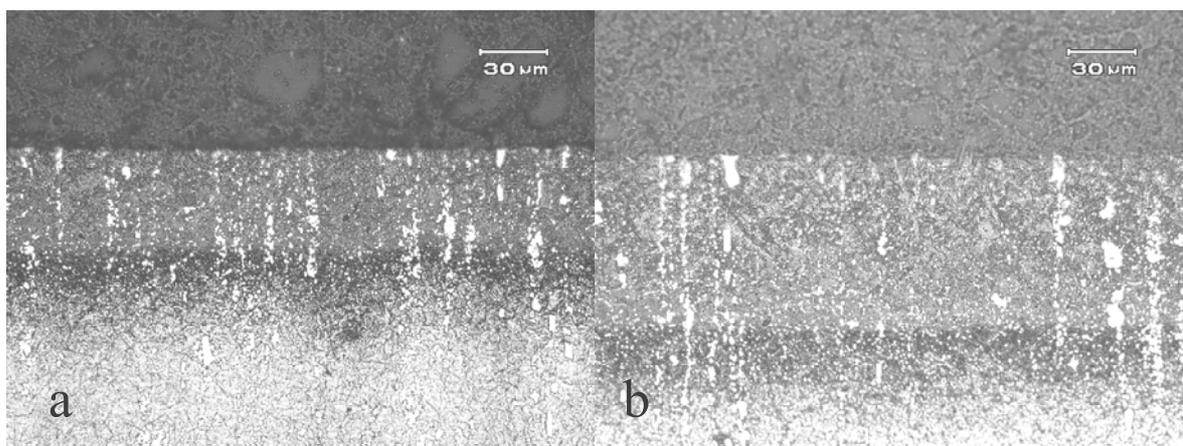


Figura 5-5 Micrografia das amostras do aço ABNT M2 nitretadas por 120 minutos em maior aumento, evidenciando a diferença da profundidade da camada. (a) amostra jateada e polida, (b) a amostra somente polida.

As camadas foram medidas em um aumento de 400X, para o material DIN CK45 não foi possível determinar a profundidade de camada pela metalografia, pois a zona de difusão é de difícil distinção para este material, porém, o efeito das tensões sobre a difusão para este material não é esperado que seja intenso devido ao relaxamento de tensões que este material apresentará durante a nitretação. As diferenças nas profundidades de camada para amostras com superfície modificada e amostras nitretadas no dispositivo de flexão do aço AISI M2 foram mostradas na Tabela 4.1. Pode-se perceber que amostras montadas no dispositivo de flexão, com tensões próximas a 1000 MPa, apresentaram uma profundidade de camada menor que amostras jateadas e polidas, que foram tratadas com tensões em torno de 1000 MPa, porém tensões residuais. Tal consequência pode ser atribuída ao fato do jateamento ao mesmo tempo que introduz tensões residuais no material, também vai introduzindo defeitos (discordâncias), o que aumenta os caminhos para difusão no material.

Foram observadas as formações de precipitados em contorno de grão. Tier [23] propôs que a nitretação em temperaturas próximas a 500^oC pode promover a precipitação em contorno de grão. Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi investigado o tipo de precipitado formado onde se descobriu tratar de cementita. O formato dos precipitados é outro indício de que tensões induzem direções facilitadas de difusão. Pode-se perceber que os precipitados têm uma forma alongada e paralela à superfície, o que indica que há uma maior concentração de nitrogênio nestas

direções. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os precipitados em contorno de grão para amostras nitretadas em 500⁰C por 120 minutos.

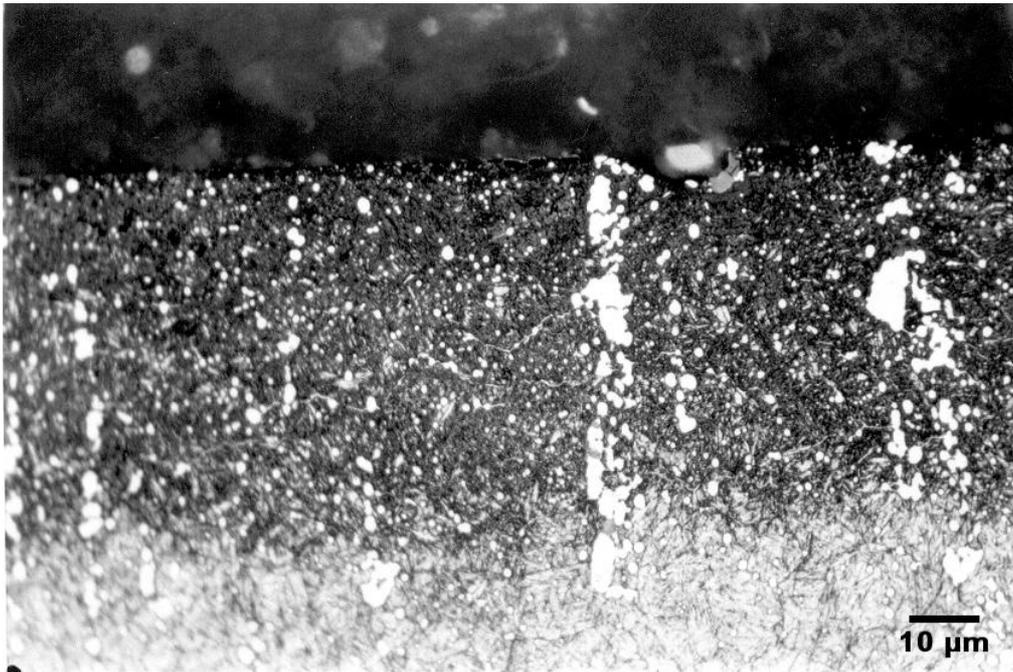


Figura 5-6- Micrografia da camada nitretada para o aço ABNT M2 jateado e polido tratado por 120 minutos a temperatura. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.

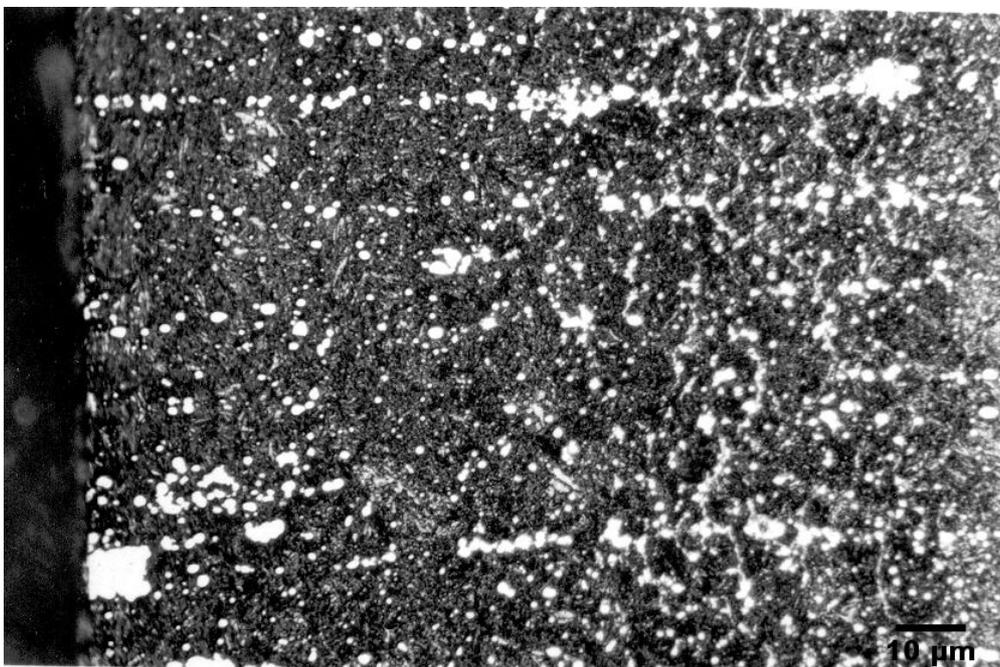


Figura 5-7 Micrografia da camada nitretada da amostra do aço ABNT M2 polida tratada por 120 minutos. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.

As amostras de CK45 apresentaram a formação da camada de compostos, fato que não era esperado com a utilização da mistura gasosa pobre em nitrogênio (5%). Os

tamanhos das camadas de compostos formadas não apresentaram variação relevante com relação as diferentes condições superficiais utilizadas, embora autores afirmem que uma deformação plástica na superfície favoreça a nucleação e crescimento da camada de compostos [24, 25].

Também há a possibilidade de que devido ao fato das amostras do aço DIN CK45 não apresentarem elementos de liga, isto favoreça a precipitação dos nitretos de ferro constituintes da camada de compostos.

A avaliação da profundidade de camada depende do critério utilizado para determinar o final da camada, a camada detectada pelos perfis de microdureza mostrou, para o DIN CK45 uma grande profundidade de camada que não foi detectada pela metalografia, as amostras de M2 podem apresentar alguma dispersão nos resultados devido ao fato que o material apresenta elevada quantidade de carbonetos, porém os valores encontrados estão semelhantes a valores encontrados através da técnica de GDOS, conforme será mostrado adiante.

As profundidades de camada do aço AISI M2 mostraram-se semelhantes em ambas técnicas, apresentando as amostras polidas profundidade de camada maior que amostras jateadas e polidas, ocorrendo uma discrepância apenas para amostras tratadas por 30 minutos, onde os resultados foram semelhantes (profundidades de camada aproximadamente iguais).

Através dos resultados dos perfis de nitrogênio pode-se determinar a profundidade de camada para amostras do aço AISI M2 sendo que para o DIN CK45 os resultados não foram satisfatórios. Os resultados para amostras do aço AISI M2 com diferentes condições superficiais e de nitretação estão mostrados nas Figuras 5.8 e 5.9.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram em ambos os casos uma profundidade de camada maior para amostras jateadas e polidas com relação às amostras apenas polidas nitretadas pelo mesmo tempo. Também ocorre uma concentração de nitrogênio maior nos primeiros cinco micrometros para amostras jateadas em comparação com amostras apenas polidas, o que vem a concordar com a idéia de que amostras com tensões seguirão um paralelo com o efeito “Snoek”, onde as amostras livres de tensões apresentam uma profundidade de camada maior que amostras sob tensão compressiva, e um teor mais baixo de nitrogênio em uma camada subsuperficial.

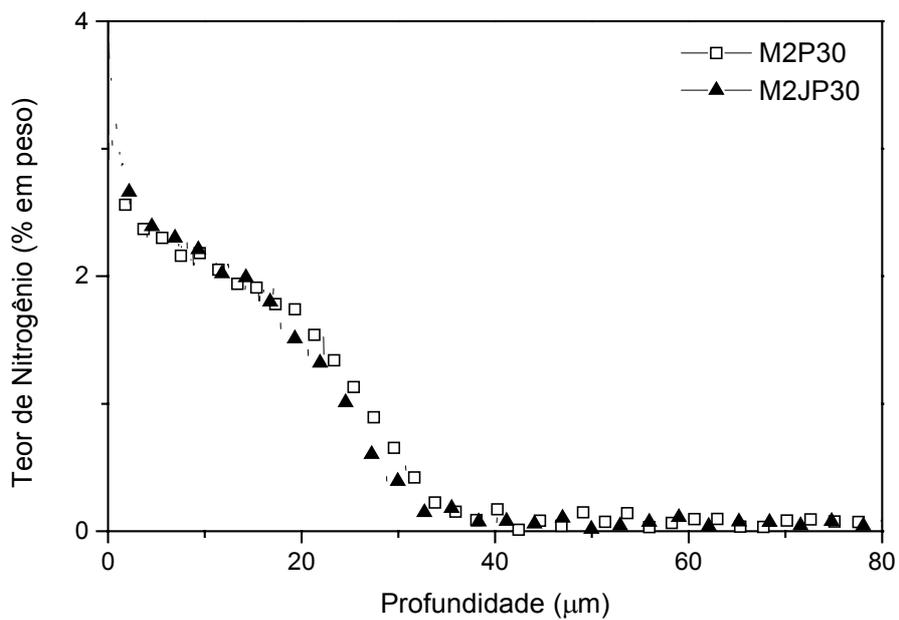


Figura 5-8 Perfis de nitrogênio para amostras do aço AISI M2 nitretadas por 30 minutos.

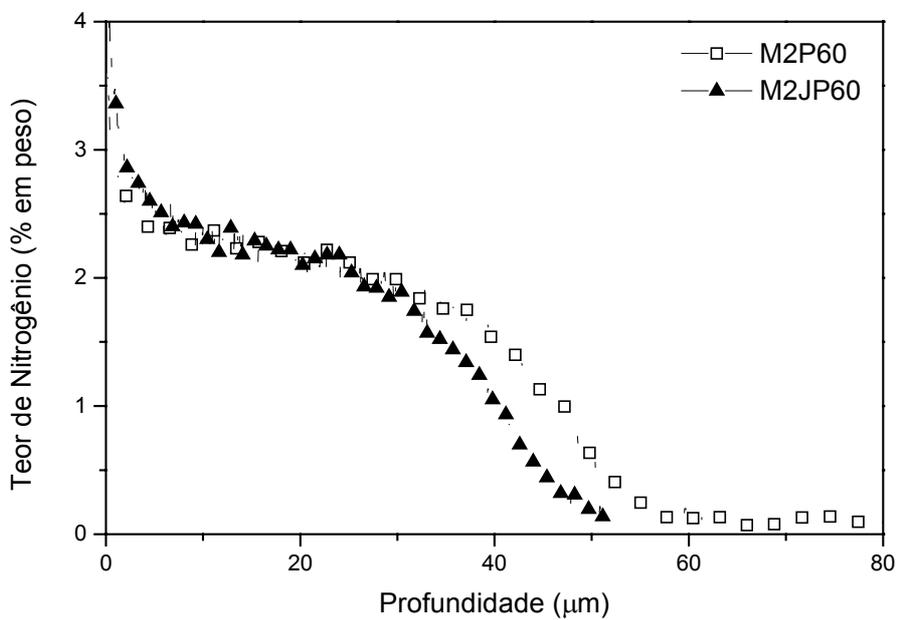


Figura 5-9 Perfis de nitrogênio para amostras do aço AISI M2 nitretadas por 60 minutos.

Os perfis de nitrogênio realizados para amostras nitretadas no dispositivo de flexão apresentaram resultados semelhantes, porém o efeito das tensões sobre a difusão não se mostrou tão acentuado como para amostras que foram nitretadas com tensões residuais. Além disso, as amostras com tensões de carregamento apresentando um nível de tensões semelhantes ao das amostras montadas no dispositivo, apresentaram uma profundidade de camada menor. Tal fato pode ser atribuído ao fato de o jateamento além das tensões residuais estar introduzindo discordâncias no material o que aumenta a quantidade de sítios para difusão. A Figura 5.10 mostra os perfis das amostras com valores de tensões mais semelhantes (em valor absoluto) e a Figura 5.11 mostra os perfis para as amostras com valores de tensões mais distanciados.

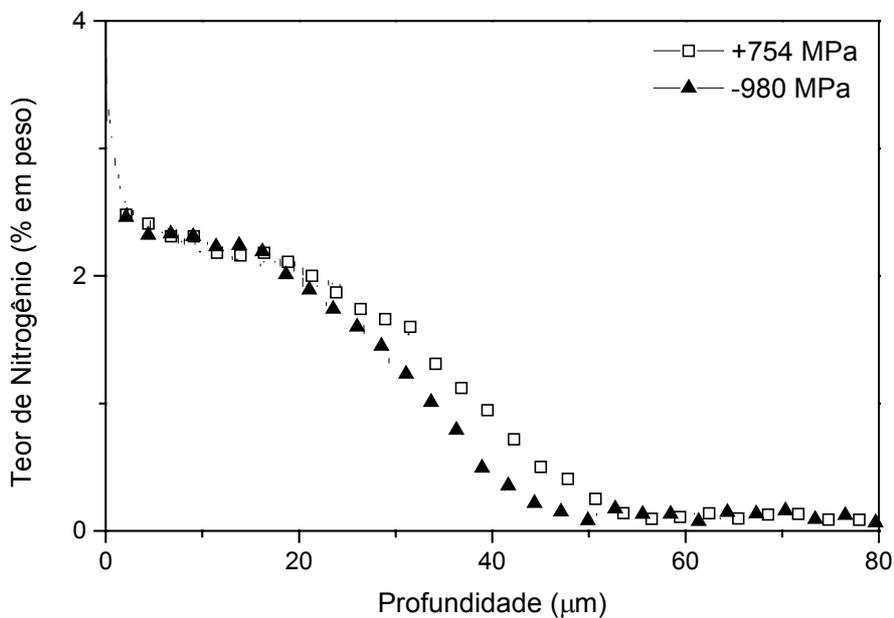


Figura 5-10 Perfis de nitrogênio das amostras nitretadas sob tensões de carregamento, com valores de tensão mais semelhantes em valor absoluto.

O efeito das tensões de carregamento não foram tão significantes quanto o das tensões residuais, mesmo que as tensões estivessem nos mesmos níveis. É relevante lembrar que estas amostras foram tratadas na mesma corrida, excluindo a possibilidade de atribuir os efeitos citados à variação entre as corridas. Para as amostras de CK45 o fenômeno não foi tão acentuado. Fato que provavelmente ocorreu devido às tensões proporcionadas não serem tão altas. O material é de baixa resistência o que pode fazer com que ocorra um escoamento localizado do material nas temperaturas de nitreção,

quando o limite de escoamento do material diminui. Deste modo, o escoamento do material pode reduzir os valores das tensões residuais do material.

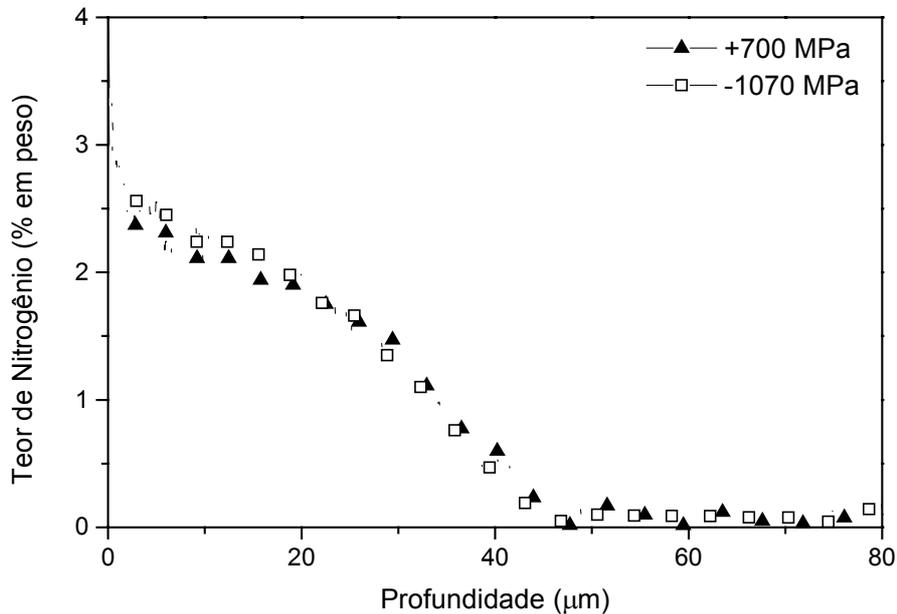


Figura 5-11 Perfis de nitrogênio das amostras nitretadas sob tensões de carregamento, com valores de tensão mais diferentes em valor absoluto.

Os resultados das medições das tensões residuais na superfície das amostras ocorreram conforme se esperava para as amostras nitretadas com diferentes condições superficiais e para as amostras nitretadas no dispositivo de flexão. Foram observados os maiores valores de tensão residual para as amostras jateadas e polidas. As amostras com menor tempo de nitretação apresentaram valores de tensão residual mais elevado na superfície. Amostras jateadas apresentam valores de tensão residual superficial mais elevado porque, além das tensões oriundas do jateamento, o fato de ocorrer uma maior concentração de nitrogênio próximo à superfície potencializa o efeito de solução sólida e por consequência as tensões residuais aumentam.

O fato de tempos menores de tratamento apresentarem valores mais elevados de tensões residuais se deve provavelmente ao material ter sido tratado termicamente apenas com dois revenimentos em 550°C, deste modo, a nitretação a plasma funcionou como o terceiro revenimento do material, reduzindo as tensões residuais e, até mesmo a dureza de núcleo como as amostras tratadas por 120 minutos, que mostraram queda da

dureza de núcleo de 64 para 62 HRC, enquanto as demais amostras mantiveram a dureza. A comparação dos valores obtidos pode ser observada na Tabela 5.2.

Tabela 5-2 Comparação de valores medidos de tensão residual superficial para as diferentes condições de superfície.

Amostra	TR antes da nitretação (MPa)	TR após a nitretação (MPa)
M2P30	0	-800
M2JP30	-1100	-1210
M2P60	0	-590
M2JP60	-1100	-720
M2P120	0	-658
M2JP120	-1100	-379
CKP30	0	-162
CKJP30	-344	-211
CKP60	0	-138
CKJP60	-344	-181
Zero MPa	0	-900
+450 MPa	+450	-1050
-1000 MPa	-1000	-890
-500 MPa	-500	-750

Outra explicação para o fato de amostras tratadas por tempos menores apresentarem valores mais altos de tensões residuais seria que a formação de camadas finas gera um maior gradiente de durezas, o que provocaria tensões residuais mais altas do que para amostras onde a profundidade de camada é maior. Em tempos curtos ocorre a introdução de nitrogênio em uma fina camada, que pela presença de elementos intersticiais tende a expandir, porém, com a restrição do substrato, podem ser geradas tensões residuais mais altas que para uma diminuição mais gradativa da quantidade de elementos intersticiais, como em camadas mais profundas.

Os perfis de tensões residuais não apresentaram muitas diferenças para as amostras de CK45 (Figura 4.30), porém as amostras de M2 nitretadas que foram apenas polidas anteriormente apresentaram um pico de tensão subsuperficial menos profundo que para amostras jateadas e polidas, conforme se observou nas Figuras 4.29 e 4.32, isto

ocorre devido ao fato que o pico de tensão subsuperficial que o jateamento promove não existir.

Os perfis realizados para as amostras nitretadas no dispositivo de flexão mostraram um resultado bastante coerente com a teoria da comparação com o fenômeno do efeito Snoek. Amostras nitretadas com tensões de tração apresentaram valores mais altos de tensão residual compressiva, o que indica que uma maior quantidade de nitrogênio foi introduzida no substrato. A amostra tratada com tensão zero foi a amostra que apresentou o segundo maior valor de tensão compressiva e as amostras nitretadas em compressão foram as que apresentaram menores valores de tensão residual, conforme pode ser observado na Figura 5.12.

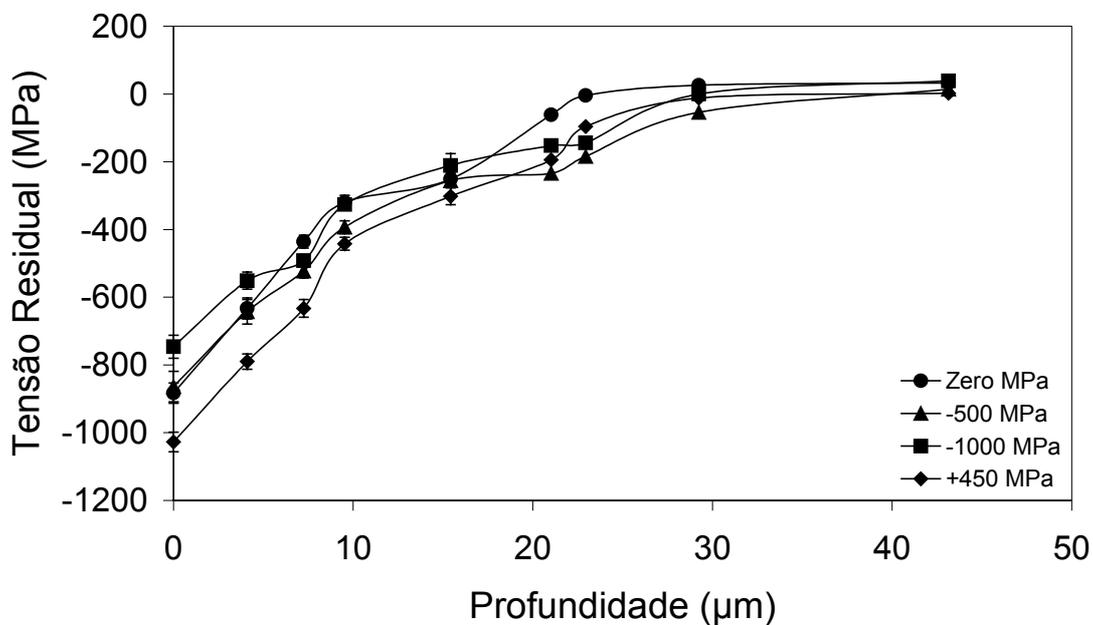


Figura 5-12 Comparação entre os perfis de tensões residuais para as amostras nitretadas montadas no dispositivo de flexão.

As amostras de CK45 apresentaram a formação da camada de compostos, que foi comprovada pelas técnicas de metalografia, difração de raios X e por GDOS. A difração de raios X mostrou uma camada monofásica de nitretos do tipo γ' . Pode-se perceber alguma variação na intensidade dos picos, porém os compostos formados são os mesmos, conforme se observa na figura 5.13.

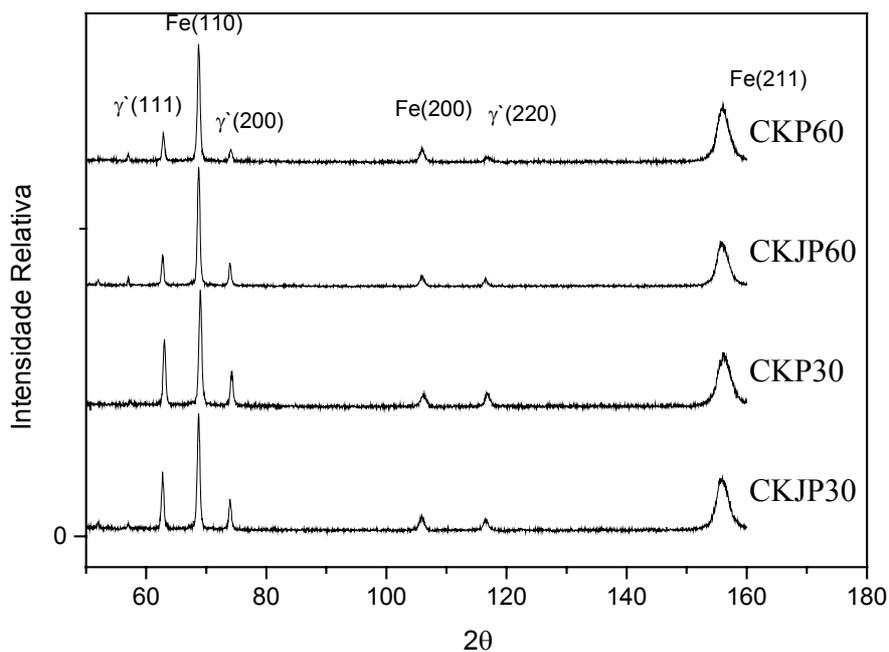


Figura 5-13 Difratograma comparativo para as quatro amostras de CK45, com suas respectivas intensidades relativas.

A variação na intensidade dos picos é referente ao tempo do processo, pode se observar que para os tempos de 60 minutos o pico referente ao plano (111) do nitreto γ' tem uma maior intensidade quando comparado as amostras nitretadas por 30 minutos. A alteração das propriedades superficiais pelo jateamento não levou a formação de diferentes tipos de precipitados.

Através dos cálculos teóricos dos coeficientes de difusão descobriu-se, ratificando o que se esperava seguindo o princípio do efeito Snoek, que tensões influenciam a difusão do nitrogênio no processo, os resultados mostraram que tensões compressivas produzirão um efeito de redução no coeficiente de difusão em comparação ao coeficiente de difusão de amostras livres de tensões. Amostras com tensões trativas, por sua vez, devem proporcionar efeito contrário e aumentar o coeficiente de difusão do material, conforme mostrado no gráfico de tensões versus a difusividade na Figura 4.41.

Wolfart[27] calculou os valores de coeficiente de difusão através das curvas de perfis de nitrogênio. A equação $X=\beta(Dt)^{1/2}$ mostra a relação do coeficiente de difusão com a profundidade de camada, onde X é a profundidade de camada, β é uma constante de valor $2^{1/2}$, D é o coeficiente de difusão e t é o tempo de processo. Através desta relação se obteve o valor do coeficiente de difusão para a amostra livre de tensões, e

utilizando a equação 2.15 pode-se comparar o valor obtido para as amostras levando em conta o estado de tensões e os valores reais obtidos pelas profundidades de camada das curvas de GDOS, conforme se observa na Tabela 5.3:

Tabela 5-3 Valores de D obtidos direto das curvas de GDOS e calculados a partir dos valores de D de amostras tensionadas levando em conta o nível de tensões do material.

Amostra	D (curvas de GDOS)	D (tensões de carga)
Tensão zero	$3,6837 \times 10^{-9}$	$3,6837 \times 10^{-9}$
-1070 MPa	$2,6670 \times 10^{-9}$	$2,9235 \times 10^{-9}$
-980 MPa	$2,7553 \times 10^{-9}$	$2,9874 \times 10^{-9}$
+754 MPa	$4,030 \times 10^{-9}$	$4,3597 \times 10^{-9}$
+700 MPa	$3,0460 \times 10^{-9}$	$4,2850 \times 10^{-9}$

Pode-se perceber que o valor real dos coeficientes de difusão está bastante próximo ao valor obtido com a utilização das equações que levam em conta o nível de tensões do material.

6 Conclusões

Neste trabalho foi investigado o efeito das tensões residuais e de carregamento mecânico sobre a difusão de nitrogênio, sendo que as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

Material AISI M2:

- 1- Os resultados apresentados no presente trabalho comprovam que as tensões de carregamento mecânico e as tensões residuais afetam a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma.
- 2- As amostras jateadas e polidas (onde existiam altos valores de tensão compressiva) assim como amostras montadas sob tensão de compressão no dispositivo de flexão apresentaram uma profundidade de camada menor que as amostras apenas polidas e amostras montadas sob tração no dispositivo ou mesmo amostras livres de tensões, tratadas pelo mesmo tempo de processo. Verificou-se, ainda, que o efeito das tensões residuais sobre a difusão de nitrogênio é mais acentuado em tempos maiores de tratamento. Nas nitretações de 120 minutos, a diferença no tamanho das camadas de amostras polidas para amostras jateadas e polidas chegou a quase 100%.
- 3- As análises por GDOS mostraram que o material com maiores níveis de tensões compressivas antes da nitretação apresentam camadas nitretadas menores e maior teor de nitrogênio na superfície que amostras com menores tensões correspondentes.
- 4- As amostras do aço AISI M2 não apresentaram formação da camada de compostos para nenhuma das condições utilizadas.
- 5- Amostras com superfície sob tensão de tração apresentaram profundidade de camada maior que as amostras nitretadas sob tensão de compressão. O efeito, porém, não foi tão acentuado quando comparado com os resultados para as tensões residuais, indicando que de tensões de carga atuam de maneira diferente das tensões residuais.
- 6- As tensões residuais medidas após a nitretação mostraram que os materiais jateados previamente apresentam, após a nitretação os valores mais altos de tensões residuais na superfície, porém, esta diferença não é muito significativa. Deste modo, pode-se supor que as tensões residuais medidas são devidas, basicamente ao processo de nitretação a plasma. Os

materiais tratados por 30 minutos também apresentaram valores mais altos que os materiais tratados por 60 e 120 minutos.

- 7- Tensões residuais compressivas proporcionam uma maior difusão de nitrogênio que tensões mecânicas compressivas em um mesmo valor de tensão, conforme evidenciado pelas maiores profundidades de camada obtidas para amostras jateadas quando comparadas a amostras montadas no dispositivo sob tensão de compressão. A introdução de defeitos pelo jateamento proporciona maior quantidade de discordâncias que aumentam, por sua vez, os sítios de difusão no material.
- 8- Os cálculos teóricos para avaliar a influência das tensões sobre a difusão do nitrogênio mostraram que as tensões podem modificar o valor do coeficiente de difusão influenciando a difusão do nitrogênio durante o tratamento de nitretação a plasma. Tensões compressivas diminuem o coeficiente de difusão enquanto tensões trativas aumentam o mesmo.

Material DIN CK45:

- 9- Para as amostras do aço ao carbono não foi possível observar o efeito de tensões compressivas sobre a difusão de nitrogênio. Amostras jateadas e polidas apresentaram uma zona de difusão maior que amostras apenas polidas. Devido ao fato do nível de tensões ser bem mais baixo, acredita-se que o efeito de introdução de discordâncias através do jateamento pode aumentar levemente a difusão de nitrogênio sem que ocorra a redução do coeficiente de difusão pelas tensões presentes.
- 10- Ocorreu a formação da camada de compostos para todas as condições utilizadas para o material DIN CK45. O fato do material ser um aço ao carbono facilita a precipitação dos nitretos de ferro da camada de compostos sem a precipitação fina de nitretos dos elementos de liga.
- 11- A utilização das temperaturas de 500⁰C acarretou em um alívio das tensões residuais das amostras do material DIN CK45, já que a estas temperaturas a tensão de escoamento do material diminui, possibilitando a deformação plástica e, deste modo, o alívio das tensões residuais.
- 12- As amostras jateadas do material DIN CK45 apresentaram valores mais altos de tensões residuais com o tempo de tratamento influenciando muito pouco sobre estes valores.

7 Referências Bibliográficas

- 1- A. da S. ROCHA, “Influência do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço AISI M2”, Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2000.
- 2- L. A. PIANA, “Caracterização e Avaliação da Adesão de Filmes de Nitreto de Titânio Depositados Via PAPVD”, Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2001.
- 3- F. D. RAMOS, “Oxidação a Plasma Pós Nitretação Utilizando Ar Atmosférico”, Trabalho de Diplomação, Departamento de Metalurgia, UFRGS, 2001.
- 4- M. A. PESSIN, “Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma Com Uso de Uma Fonte de Potência Pulsada”, Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 1999.
- 5- L. TEICHMANN, “Influência da Composição da Mistura Gasosa na Nitretação Iônica do Aço AISI 420”, Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2002.
- 6- K. GENEL, M. DERMİKOL, C. MEHMET, “Effect of ion nitriding on fatigue behavior of AISI 4140 steel”, “Materials Science and Engineering”, vol. 279, pg. 207-216, 2000.
- 7- P. Kringhøj a, J. Böttiger, B Edenhofer, “Ensurance of Surface Finishing by Íon Nitriding”, “Werkstatt um Betrieb”, vol. 109(5), pg 289-293, 1976.
- 8- M. D. PIMENTA, “Tratamento Duplex do Aço ABNT AISI M 2”, Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2001.
- 9- V. CHIAVERINI, “Aços e Ferros Fundidos”, 5ª edição, 1984.
- 10- G. E. DIETER, “Mechanical Metallurgy”, McGraw Hill Book Company, 1988.
- 11- B. J. LIGHTFOOT, D. H. JACK, “Kinetics of nitriding with and without White-layer formation”, The Metals Society, pg 248-254, 1973
- 12- B. LARISCH, U. BRUSKY, H. J. SPIES “Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures”, Surface and Coatings Technology, vol.116-119, pg 205-211, 1999.
- 13- E. MENTHE, “Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding”, Surface and Coatings Technology, vol.116-119, pg 199-204, 1999.
- 14- T. HIRSCH, “Origin, Measurements and Effects of residual Stresses in Metallic Materials”, Polígrafo , Curso de Extensão, PPGEM, UFRGS.
- 15- T. R. S. LIMA. “Avaliação da integridade estrutural de tubos autofretados” Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2001.
- 16- M. A. J. SOMERS, E. J. MITTEMEIJER, “Development and Relaxation of Stress in Surface Layers; Composition and Residual Stress Profiles in gama line layers on Fe alfa Substrates”, Heat Treatment, Nitriding and Nitrocarburizing, AWT Seminar, Darmstadt, 1991.

- 17- A. da S. ROCHA, T. R. STROHAECKER, V. TOMALA, T. HIRSCH, "Microstructure and residual stresses of a plasma-nitrided M2 tool steel", Surface and Coatings Technology, vol.115, n° 1, pg 24-31, 1999.
- 18- P.SHEWMON, "Diffusion in Solids", 2ª edição, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
- 19- J. PHILIBERT, "Atom movements diffusion and mass transport in solids". 2ª edição, Les Editions de Physique, 1991
- 20- L. H. VAN VLACK, "Princípios de Ciência dos Materiais", 1ª edição, 1970.
- 21- T. H. HEUMANN, "Diffusion in Mettallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen". 2ª edição, Springer- Verlag, 1989.
- 22- ROCHA, A.S., STROHAECKER, T., HIRSCH, T., "Effect of different surfaces states before plasma nitriding on properties and machining behaviour of M 2 high-speed steel, Surface and Coatings Technology, volume 165, cap. 2, (2003), p.176-185.
- 23- M. A. D. TIER, "Estudo do Processo de Nitretação em Ferramentas de Aços Rápidos", Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 1998.
- 24- H. FERKEL, M. GLATZER, Y. ESTRIN, RF plasma nitriding of a severely deformed high alloyed steel, Clausthal 450000, Russia, Scripta Materialia.
- 25- J. F. GU, D. H. BEI, J. S. PAN, K. LUB, "Improved nitrogen transport in surface nanocrystallized low-carbon Steels during gaseous nitridation", "Materials Letters", vol. 55, pag. 340-343, 2002.
- 26- FROELICH, A. R, "Estudo do tratamento superficial DUPLEX com TiN e CrN de aços ferramenta para trabalho a quente da classe H13 para matrizes de injeção de ligas de alumínio". Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2003.
- 27- Wolfart, M. Jr, "Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas". Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, PPGEM, UFRGS, 2002.