

Carlos Mario Garzón Ospina

**TRANSFORMAÇÕES DE FASE E MUDANÇAS DA TEXTURA
CRISTALOGRÁFICA DURANTE A NITRETAÇÃO GASOSA EM
ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

São Paulo
2004

CONSULTA
FT-2058

OK

Carlos Mario Garzón Ospina

**TRANSFORMAÇÕES DE FASE E MUDANÇAS DA TEXTURA
CRISTALOGRÁFICA DURANTE A NITRETAÇÃO GASOSA EM
ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
André Paulo Tschiptschin

São Paulo

2004

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Livre Docente A.P. Tschiptschin, pelas diretrizes seguras.

Aos meus colegas, pelas contribuições para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, **FAPESP**, por meio do projeto temático de auxílio à pesquisa processo N° 99/107968-8 e da bolsa de doutorado processo N° 01/07186-5.

TRABALHOS GERADOS DURANTE O DOUTORADO

1.1. Publicações em periódicos

1. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P. New high temperature gas nitriding cycle that enhances the wear resistance of duplex stainless steels. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 9, p. 7101 – 7105, 2004.
2. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P. Growth Kinetics of Martensitic Layers during High Temperature Gas Nitriding of a Ferritic-Martensitic Stainless Steel. *Materials Science and Technology*, v. 55, n. 12, p. 915-918, 2004.
3. Santos, J. F., Garzón, C. M., Tschiptschin A.P. Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of an Austenitic AISI 304L Stainless Steel by High Temperature Gas Nitriding. *Materials Science and Engineering – A.*, v. 382, n. 1-2, p. 378-386, 2004.
4. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., TORO, A. O. Microstructure and Chemical Characterization of High Temperature Nitrided 12 %Cr Stainless Steels. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v.55, n.4, p.255 - 263, 2003.
5. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., LIMA, N. B. Texture evolution during high temperature gas nitriding of duplex stainless steels. *Materials Science Forum*, v. 408, p.1347 - 1352, 2002.
6. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P. Temperature-Pressure-Time Diagrams for Predicting Nitrogen Contents and Case Depths During High Temperature Gas Nitriding of Stainless Steels. *HNS – 2004, STEEL GRIPS - journal of steel and related materials*. v. 2, n. 4, p. 205-213, 2004.
7. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., Santos, J. F. Cavitation-Erosion Resistance of High Temperature Gas Nitrided UNS S30403 and S31803

Stainless Steels. STEEL GRIPS - journal of steel and related materials. v. 2, n. 4, p. 491-500, 2004.

8. Garzón, C. M., Tschiptschin A.P. Controlling Grain Size, Nitride Precipitation and Microtexture During High Temperature Gas Nitriding of a Duplex Stainless Steel. HNS – 2004, STEEL GRIPS - journal of steel and related materials. v. 2, n. 4, p. 659-665, 2004.

9. Garzón, C. M., Franco, A. e Tschiptschin, A. P, Análise Numérica e Experimental da Cinética de Nitretação a Plasma de Aços-Ferramenta. Revista ABM Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.1, n.1, p. 6-11, 2004.

1.2. Trabalhos submetidos para publicação em periódicos – no prelo

1. Garzón, C. M., Thomas H., Santos, J. F., Tschiptschin A.P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. Wear, no prelo, 2004.

2. Tschiptschin, A.P., Garzón, C.M., Lopez, D.M. The Effect of Nitrogen on the Scratch Resistance of Austenitic Stainless Steels. Tribology International, no prelo, 2004.

1.3. Capítulos de livros publicados

1. Tschiptschin A.P., Garzón, C. M. Textura e Relações de Orientação em Camadas Obtidas por Nitretação Superficial de Aços Inoxidáveis em Alta Temperatura, In: Textura e Relações de Orientação. 2 ed. São Paulo: Tecart Editora Ltda., 2003, p. 309-328. ISBN 85-86686-16-6.

2. Tschiptschin A.P., Garzón, C. M. Textura e Relações de Orientação em Camadas Obtidas por Nitretação Superficial de Aços Inoxidáveis em Alta Temperatura, In: Textura e Relações de Orientação. São Paulo: EPUSP, 2001, p. 205-220. ISBN 85-86686-16-6.

1.4. Trabalhos publicados em anais de congresso

1. Garzón C.M., Santos J.F. e Tschiptschin A. P, Melhoria por meio de adição de nitrogênio da resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis, Anais do 59º congresso anual da ABM - Internacional [CDROM], São Paulo (2004), p. 4463 - 4473.
2. Garzón C.M., Da Silva, W.S., Goldenstein H. e Tschiptschin A. P, Estudo numérico e experimental da cinética de decomposição do carboneto eutético M_2C no aço rápido M2 fundido, Anais do 59º congresso anual da ABM - Internacional [CDROM], São Paulo (2004), p. 887 - 896.
3. Garzón C.M. e Tschiptschin A. P, Diagramas Temperatura-Pressão-Tempo para otimizar os parâmetros de tratamento durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis, Anais do 59º congresso anual da ABM - Internacional [CDROM], São Paulo (2004), p. 1030 - 1039.
4. Garzón C.M. e Tschiptschin A.P., Estudo da Desorientação Entre Grãos em um Aço Inoxidável Dúplex Nitretado Em Alta Temperatura Sob Atmosfera de N_2 , Anais do 2º Workshop sobre textura e relações de orientação [CDROM], São Paulo - EPUSP (2003) trabalho No 20, p. 1-14.
5. Garzón, C. M., Franco, A., e Tschiptschin, A. P, Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta, Anais do 58º congresso anual da ABM [CDROM], Rio de Janeiro (2003), p. 3324 – 3333.
6. Garzón, C. M., Tschiptschin, A. P, Estudo por termodinâmica computacional da nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis martensítico-ferríticos, Anais do I Simpósio sobre temas de tratamento térmico [CDROM], São Paulo – SP (2003), 67 – 78.
7. Garzón, C. M., Tschiptschin, A. P, Inibição do crescimento de grão durante a nitretação gasosa em alta temperatura de um aço bifásico ferrítico-martensítico e refinamento de grão após nitretação, Anais do XV congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais [CDROM], Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. p.3385 – 3391.
8. Garzón, C. M., Santos, J.F. e Tschiptschin, A. P. Melhoramento da resistência à cavitação de aços inoxidáveis austeníticos por meio de nitretação

em alta temperatura, Anais do XV congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais [CDROM], Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. p.3414 – 3421.

9. Garzón, C. M., De Lima N.B. e Tschiptschin A.P., Efeito do tempo de nitretação na textura superficial de aços inoxidáveis duplex nitretados em alta temperatura. Anais do 57º congresso anual da ABM [CDROM], São Paulo (2002) 1903-1912.

10. Garzón C.M. e Tschiptschin A.P., Efeito dos parâmetros de nitretação na microestrutura de têmpera de aços 12 %Cr nitretados sob atmosfera de N₂ em alta temperatura. Anais do 56º congresso anual da ABM [CDROM], São Paulo (2001) 333-342.

11. Garzón, C. M., A.P. Tschiptschin, e N.B. De Lima, Revenimento de aços martensíticos 12% Cr nitretados em alta temperatura. Anais do 14º congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, São Pedro – SP (2000) 28101-28112.

12. Garzón C.M., Toro A. e Tschiptschin A.P., Identificação de precipitados em aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio através da técnica de difração de raios X. Anais do 55º Congresso anual da ABM [CDROM], São Paulo (2000) 2112-2121.

1.5. Pedidos de patenteamento em andamento.

Garzón, C.M., Tschiptschin A.P. Pedido de patenteamento de modelo de utilidade para um ciclo de tratamento que evita a formação de grãos grosseiros, intensifica a textura e inibe a formação de nitretos nas camadas austeníticas superficiais enriquecidas em nitrogênio, obtidas por tratamento termoquímico. Em andamento, com financiamento do NUPLITEC – FAPESP (processo FAPESP N° 04/03032-1).

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS – GENERALIDADES	5
2.1.1. Aços inoxidáveis martensíticos	9
2.1.2. Aços inoxidáveis austeníticos.....	9
2.1.3. Aços inoxidáveis ferríticos	10
2.1.4. Aços inoxidáveis dúplex.....	10
2.1.5. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação	11
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO.....	11
2.3. NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS.....	21
2.3.1. Materiais para nitretação gasosa em alta temperatura	23
2.3.2. Tamanho de grão e textura de camadas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis	36
2.3.3 Propriedades de superfície de camadas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura.....	38
3. OBJETIVOS	52
3.1. Objetivo Geral.....	52
3.2. Objetivos específicos	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1. Materiais como recebidos	54
4.2. Tratamentos térmicos de solubilização e de têmpera.....	55
4.3. Tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura.....	55
4.4. Caracterização microestrutural	63
4.5. Caracterização química	64

4.6. Dureza	65
4.7. Difração de elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura	65
4.8. Ensaio de dilatométrica.....	67
4.9. Modelamento matemático do tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura	69
4.9.1. Estados de referência	72
4.9.2. Cinética da absorção de nitrogênio	72
4.9.3. Difusão atômica no aço durante a nitretação	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1. Caracterização dos materiais de partida	76
5.1.1. Aço Martensítico-Ferrítico UNS S41008	76
5.1.2. Aço Ferrítico-Austenítico UNS S31803	82
Austenita	83
Ferrita.....	83
5.2. Caracterização microestrutural e química dos materiais nitretados	87
5.2.1. Microestrutura e composição química do aço UNS S41008 nitretado	87
5.2.2. Microestrutura e composição química do aço UNS S31803 nitretado	97
5.3 Análise termodinâmica do processo de nitretação gasosa em alta temperatura: análise dos resultados de caracterização microestrutural e química.....	104
5.3.2. Partição atômica entre a austenita e os nitretos	114
5.4 Análise cinética das transformações de fase que ocorrem durante a nitretação gasosa em alta temperatura: validação do modelo de cálculo numérico	116
5.4.1. Cinética de crescimento da camada superficial nitretada sob condições de nitretação sem precipitação de nitretos	116
5.4.2. Cinética da precipitação contínua de nitretos e do empobrecimento em cromo da matriz.....	123

5.5. Diagramas Temperatura-Pressão-Tempo para otimizar os parâmetros de tratamento durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis	125
5.6. Tamanho de grão e textura dos materiais nitretados	130
5.6.1. Tamanho de grão e microtextura do aço UNS S31803 nitretado.....	130
5.6.2. Microtextura do aço UNS S41008 nitretado.....	148
5.7. Ciclos de nitretação não-isobáricos.....	153
5.7.1. Inibição do crescimento de grão durante a nitretação do aço UNS S31803.....	153
5.7.2. Inibição do crescimento de grão durante a nitretação e refinamento de grão após nitretação do aço UNS S41008.....	158
6. CONCLUSÕES	163
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
ANEXO 1.....	175
A1.1. INTRODUÇÃO.....	176
A1.2. O MÉTODO CALPHAD.....	178
A1.3. DIFUSÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES.....	184
ANEXO 2.....	187
PROPRIEDADES MAIS RELEVANTES DE ALGUNS AÇOS AUSTENÍTICOS E MARTENSÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO....	187
ANEXO 3.....	192
SEQÜÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO NO REVENIDO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO.....	192
A3.1. Seqüência de precipitação nos sistemas Fe-C e Fe-N.....	193
A3.2. Seqüência de precipitação nos sistemas Fe-Cr-C, Fe-Cr-N e Fe-Cr-C--N.....	194
ANEXO 4.....	197
RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO ENTRE AUSTENITA E FERRITA EM AÇOS	198
ANEXO 5.....	200
LISTA DOS AÇOS REFERENCIADOS NO TRABALHO	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção anual de aço inoxidável no Brasil (Fonte: Núcleo Inox).....	3
Figura 2.1 - inter-relação, de acordo com a composição química, das principais famílias de aços inoxidáveis. Os números representam as principais especificações AISI. Adaptada de [27].....	6
Figura 2.2 – Intervalos típicos de cromo e níquel dos cinco grupos de aços inoxidáveis [28].....	7
Figura 2.3 – Esquema da distribuição dos átomos de nitrogênio e carbono em ligas Fe-Cr-N e Fe-Cr-C [11].	18
Figura 2.4 - Concentração de elétrons livres nos aços austeníticos Cr18Ni16Mn10 e Cr20Ni16Mn6 em função do teor de intersticiais [11].....	18
Figura 2.5 - Sítios intersticiais octaédricos – (i) e tetraédricos (i'): (a) na estrutura CFC, (b) na estrutura CCC, (c) tamanho, em nm, dos espaços octaédricos (r_6) e tetraédricos (r_4) no ferro [8].....	20
Figura 2.6 - Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos para ligas do sistema Fe-Cr-N [26].....	26
Figura 2.7 - Solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de nitrogênio gasoso em função da pressão parcial de nitrogênio, para ligas do sistema Fe-Cr-N [26].....	27
Figura 2.8 - Diagrama de Schaeffler revisado por Speidel e Uggowitzer [42], mostrando a relação entre a microestrutura no núcleo e na camada nitretada de 5 aços inoxidáveis tipicamente usados para nitretação gasosa em alta temperatura [26].....	28
Figura 2.9 - Microestrutura e penetração de dureza para 5 aços inoxidáveis após nitretação gasosa em alta temperatura [26].	30

Figura 2.10 - Intervalo de composições químicas proposto por Ehrhardt [8] para a nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis martensíticos.....	32
Figura 2.11 - Fração de martensita após têmpera em função da temperatura de austenitização, do teor de Cr e do teor de Ni para um aço com 0,5%Mn-0,5%Si-0,05%C (%-massa) [26].....	33
Figura 2.12 – Diâmetro médio de grão na camada nitretada e no núcleo não nitretado em comparação com o diâmetro médio de grão do material não nitretado, para três aços com camadas austeníticas e núcleos de diferente microestrutura [18].	37
Figura 2.13 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para os aços UNS S31803 e S30403 [43].	39
Figura 2.14 – Potencial de corrosão por pite da camada nitretada e do núcleo não nitretado para os aços DIN X4CrNiMo16 5, X5CrNiMo17 12 2 e X2CrNiMoN 22 5 3 [18].	39
Figura 2.15 - Efeito da adição de elementos de liga no potencial de corrosão por pite em soluções diluídas contendo íons cloreto para um aço austenítico [50].	40
Figura 2.16 - Dureza, coeficiente de encruamento durante indentação e índice de ductilidade durante indentação como função do teor de nitrogênio na superfície nitretada dos aços UNS S30403 [44] e UNS S31803 [43].	42
Figura 2.17 - Relação entre a dureza e a resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 com e sem tratamento de nitretação [45].	45
Figura 2.18 - Resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 e das ligas de cobalto Stellite 6 e Ireca [45].	45
Figura 2.19 – Perda de massa acumulada após 1.000 h de erosão-corrosão em um <i>desvio</i> instalado na tubulação de uma planta de processamento de hidrocarbonetos [18].	46

Figura 2.20 – Relação entre o teor de elementos de liga e o potencial de corrosão por pite a 25 °C numa solução 3,0 % NaCl de camadas martensíticas obtidas por nitretação em alta temperatura [17].....	47
Figura 2.21 - Efeito da temperatura de revenido na dureza do aço UNS S42000 temperado e dos aços UNS S41000 e S41008 nitretados, com teor de intersticiais aproximadamente igual [46].	48
Figura 2.22 - Variação da dureza de revenido em função do teor de nitrogênio para os aços UNS S41000 e S41008 nitretados [46].	48
Figura 2.23 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço UNS S41008 nitretado e o aço UNS S42000 temperado [47].	49
Figura 2.24 - Potencial de corrosão por pite dos aços UNS S41000 e S41008 temperados e nitretados [48].	50
Figura 2.25 - Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio em erosão-corrosão para os aços UNS S41000 e S41008 revenidos após nitretação [48].....	51
Figura 4.1 - Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos térmicos de solubilização e de austenitização. (a) aspecto geral da instalação, (b) detalhe da região para resfriamento com jato de N ₂ , (c) detalhe da região de entrada de gases para o tratamento.	59
Figura 4.2 – Esquema da relação entre a pressão parcial de nitrogênio e o tempo de nitretação durante as nitretações não-isobáricas do aço dúplex.....	61
Figura 4.3 - Ciclo térmico utilizado nos ensaios de dilatométrica.....	68
Figura 4.4 - Determinação das temperaturas Ac e Ms do aço UNS S41008 por meio de ensaios dilatométricos.	69
Figura 4.5 – Esquema das etapas de cálculo para o modelamento numérico da nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis.....	71
Figura 4.6 – Esquema do modelo de cálculo da difusão atômica na camada austenítica para as condições de tratamento (temperatura – pressão parcial de nitrogênio) onde o equilíbrio metal-gás prediz a precipitação de nitretos.	75

Figura 5.1 - Micrografias ópticas do aço UNS S41008 como recebido (a) e temperado (b). Ataque: Kalling1.....	77
Figura 5.2 - Dureza em função da temperatura de austenitização do aço UNS S41008 temperado.	78
Figura 5.3 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da ferrita e da martensita no aço bifásico UNS S41008 laminado a quente (a) e temperado (b). φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90°	80
Figura 5.4 – Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão e figuras de pólo inversas para o aço bifásico UNS S41008 temperado.....	81
Figura 5.5 - Micrografias ópticas da superfície do aço inoxidável dúplex UNS S31803 como recebido -laminado a quente- (a) e solubilizado a 1.150 °C (b). Ataque: Água régia.	83
Figura 5.6 - Dureza em função da temperatura de tratamento do aço UNS S31803 solubilizado.	84
Figura 5.7 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da ferrita e da austenita no aço dúplex UNS S31803 laminado a quente (a) e solubilizado a 1.150 °C (b). φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90°	85
Figura 5.8 - Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão no aço dúplex UNS S31803 no aço dúplex UNS S31803 laminado a quente.	86
Figura 5.9 - Micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S41008 nitretado a 1.200 °C sob 2,5 atm por (a) 1 h e (b) 3h. De esquerda para direita observa-se uma camada superficial martensítica (CSM), a região de transição (RT) e o núcleo não nitretado ferrítico-martensítico (NNN). Ataque: Kalling 1.	87
Figura 5.10 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do aço UNS S41008 nitretado. (a) Amostras nitretadas a 1.100 °C por 6 h sob pressões parciais de nitrogênio variando entre 1,0 e 3,8 atm, (b) Amostras nitretadas entre 1.000 e 1.200 °C por 6 h sob 2,5 atm e (c) Amostras nitretadas entre 1,75 e 48 h a 1.000 °C sob 2,5 atm.....	92
Figura 5.11 - Teor de nitrogênio médio em função da distância à superfície nitretada, para uma amostra do aço UNS S41008 na qual não ocorreu precipitação de nitretos.	93

- Figura 5.12 - Teores de cromo e nitrogênio na martensita em função da distância à superfície nitretada, para uma amostra do aço UNS S41008 onde não ocorreu precipitação de nitretos.94
- Figura 5.13 - Teores de cromo e nitrogênio na martensita em função do tempo de tratamento, na superfície de amostras do aço UNS S41008 com precipitação de nitretos.94
- Figura 5.14 - Teores de nitrogênio na martensita em função da distância à superfície nitretada, para amostras do aço UNS S41008 com precipitação de nitretos.95
- Figura 5.15 - Micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,65 atm por (a) 45 min e (c) 8 h. De esquerda para direita observa-se a camada austenítica, a região de transição e o núcleo não nitretado ferrítico-austenítico. Ataque: água regia.98
- Figura 5.16 - Micrografias ópticas da superfície do aço UNS S31803 em três estágios do tratamento de nitretação: (a) laminado a quente, (b) aquecido sob vácuo até 1.150 °C, e (c) nitretado sob 0,65 atm a 1.150 °C por 3 min e 45 min. Ataque: água regia.99
- Figura 5.17 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do aço UNS S31803 nitretado. (a) Amostras nitretadas a 1.150 °C por 3 h sob pressões parciais de nitrogênio de 1,2 e 2,0 atm, (b) Amostras nitretadas a 1.200 °C por 3 h sob pressões parciais de nitrogênio de 2,0 e 4,0 atm e (c) amostras nitretadas a 1.150 °C sob 0,65 atm por 12,5 h e 24 h.102
- Figura 5.18 – Perfis de composição química na austenita do aço UNS S31803 nitretado sob condições que não levam à precipitação de nitretos.103
- Figura 5.19 – Diagramas de fase para o aço UNS S41008. (a) Estabilidade de fases na superfície do aço em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio. (b) Isolepta T vs %N, com as linhas isobáricas superpostas.106
- Figura 5.20 – Diagramas de fase para o aço UNS S31803. (a) Estabilidade de fases na superfície do aço em função da temperatura e da pressão

parcial de nitrogênio. (b) Isopleta T vs %N, com as linhas isobáricas superpostas.....	107
Figura 5.21 – Comparação entre resultados experimentais e cálculos termodinâmicos para o teor de nitrogênio e a estabilidade de fases na superfície de amostras do aço UNS S41008.	108
Figura 5.22 – Comparação entre resultados experimentais e cálculos termodinâmicos para o teor de nitrogênio e a estabilidade de fases na superfície de amostras do aço UNS S31803.	109
Figura 5.23 – Isopleta T vs %N de equilíbrio metaestável (com inibição da precipitação de nitretos) entre austenita super-resfriada e ferrita para o aço UNS 41008 nitretado.	112
Figura 5.24 – Potencial termodinâmico para a precipitação de nitretos M_2N no aço UNS S31803 em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio.	113
Figura 5.25 – Efeito da precipitação de nitretos nos teores de cromo e nitrogênio na austenita para o aço UNS S41008 a 1.000 °C: (a) teor de cromo dissolvido na austenita a 1.000 °C em função da fração de nitretos precipitados e (b) teor de nitrogênio dissolvido na austenita a 1.000 °C em função do teor de cromo dissolvido na austenita, para condições de equilíbrio austenita-gás sob 2,5 atm pressão parcial de N_2 . ..	115
Figura 5.26 – Teor de nitrogênio médio, determinado por espectroscopia óptica e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S41008 nitretado 6h sob 2,5 atm entre 1.200 e 1.100 °C.....	117
Figura 5.27 – Teor de nitrogênio na martensita, determinado por microanálise WDS e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S41008 nitretado a 1.200 oC sob 2,5 atm entre 1 e 6 h.....	117
Figura 5. 28 – Teor de nitrogênio na austenita, determinado por microanálise WDS e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,6 atm por 12,5 h.	118

- Figura 5.29 – Perfis de atividade atômica calculados para uma amostra do aço UNS S41008 nitretada a 1.200 °C sob 2,5 atm por 6 h e para uma amostra do aço UNS S31803 nitretada a 1.150 sob 0,6 atm por 12,5 h.119
- Figura 5.30 – Espessura da camada martensítica do aço UNS S41008 em função dos parâmetros de nitretação: (a) tempo, (b) pressão parcial de nitrogênio e (c) temperatura.121
- Figura 5. 31 – Espessura da camada austenítica do aço UNS SS31803 em função dos parâmetros de nitretação: (a) tempo, (b) pressão parcial de nitrogênio e (c) temperatura.122
- Figura 5. 32 - Teores de nitrogênio e cromo e fração de nitretos na superfície do aço UNS S41008 como função do tempo de nitretação para amostras nitretadas a 1.000 °C sob 2,5 atm.124
- Figura 5.33 - Diagrama TPT que relaciona os parâmetros de nitretação (temperatura e a pressão parcial de nitrogênio) com a microestrutura, o teor de nitrogênio e a profundidade de camada martensítica, para tratamentos de 3 h de nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S41008.126
- Figura 5.34 - Diagrama TPT que relaciona os parâmetros de nitretação (temperatura e a pressão parcial de nitrogênio) com a microestrutura, o teor de nitrogênio e a profundidade de camada austenítica, para tratamentos de 12,5 h de nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S31803.127
- Figura 5.35 - Mapas de orientações cristalográficas e seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, da superfície do aço UNS S31803 (a) aquecido sob vácuo até 1.150 °C e (b) nitretado a 1.150 °C por 3 min.132
- Figura 5.36 - Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,6 atm por 45 min, 3h, 5h e 12,5 h.133
- Figura 5.37 - Distribuição de diâmetros de grão e diâmetro médio de grão em função do tempo de nitretação para tratamentos feitos a 1.150 °C sob 0,65 atm.135

- Figura 5.38 - Diâmetro médio de grão em função da pressão de nitretação e da temperatura na camada austenítica do aço UNS S31803 nitretado.....137
- Figura 5.39 - Tamanho médio de grão em função da pressão parcial de N_2 durante o aquecimento, para amostras do aço UNS S31803 nitretadas a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm}$ por 3h.....138
- Figura 5.40 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm}$ por (a) 3 min, (b) 5 h e (c) 8 h. φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90°140
- Figura 5.41 - Variação da intensidade $f(g)$ das principais componentes de textura da superfície do aço UNS S31803 em função (a) do tempo de tratamento e (b) da pressão parcial de N_2142
- Figura 5.42 - Mapas de classificação dos contornos de grão e de orientação dos grãos no aço UNS S31803 nitretado a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,6\text{ atm}$144
- Figura 5.43 - Efeito do tempo de nitretação na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ PN}_2$145
- Figura 5.44 - Relação entre o tempo de nitretação e S_V^Σ para contornos Σ -1, Σ -3 e não-CSL na superfície do aço dúplex UNS S31803 nitretado a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm}$145
- Figura 5.45 - Efeito da pressão parcial de nitrogênio na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h.147
- Figura 5.46 - Efeito da temperatura de nitretação na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretadas por 3h.....147
- Figura 5.47 - Distribuição de tipos de contornos de grão em função da pressão parcial de N_2 durante o aquecimento, para amostras do aço UNS S31803 nitretadas a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm}$ por 3h.148
- Figura 5.48 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ a $\varphi_2 = 45^\circ$ em intervalos de 15° da ODF, conforme notação de Bunge, da superfície do aço UNS S41008 nitretado a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h sob $1,5\text{ atm}$. φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90°149

Figura 5.49 – Efeito dos parâmetros de nitretação na intensidade $f(g)$ dos principais componentes da textura das camadas martensíticas do aço UNS S41008 nitretado.	150
Figura 5.50 - Mapa de orientações cristalográficas da superfície do aço UNS 41008 nitretado a 1.200 °C e 1.100 °C por 6h.....	151
Figura 5.51 – Efeito dos parâmetros de nitretação na proporção de contornos de grão Σ -1 e Σ -3 nas camadas martensíticas do aço UNS S41008 nitretado.	152
Figura 5.52 - Mapas de orientações cristalográficas da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C por 12,5 h. (a) tratamento isobárico convencional e (b) novo tratamento não-isobárico.	153
Figura 5.53 – Perfis de nitrogênio na austenita obtidos após nitretação isobárica e nitretação não-isobárica do aço UNS S31803.	155
Figura 5.54 – Diagramas de equilíbrio T vs PN_2 para o aço UNS S31803, mostrando os domínios de estabilidade das fases (linhas grossas), teores de nitrogênio na superfície do aço para o equilíbrio gás-metal (linhas finas) e diferentes condições de tratamento de nitretação (quadrados pretos). (a) Diagrama de equilíbrio estável e (b) diagrama de equilíbrio metaestável, onde é suprimida a reação de precipitação de nitretos.	157
Figura 5.55 - Micrografias ópticas da superfície do aço UNS S41008 nitretado por 6 h entre 1.100 e 1.200 °C. (a) nitretação isobárica a 1.200 °C, (b) nitretação isobárica a 1.100 °C e (c) nitretação não-isobárica a 1.100 °C.	159
Figura 5.56 - Distribuição de diâmetros equivalentes das plaquetas de martensita e diâmetro médio de grão em função do ciclo de nitretação e têmpera para o aço UNS S41008 nitretado a 1.100 °C por 6 h.....	162
Figura A1.1 - Fluxograma do método CALPHAD [59].	180
Figura A3.1 - Curvas dilatométricas do revenido para os aços : (a) Fe-15%Cr-1%Mo-0,60%C, (b) Fe-15%Cr-1%Mo-0,62%N, (c) Fe-15%Cr-1%Mo-0,64%(C+N) [8].	

Figura A4.1 - Relações de orientação entre γ e α para austenita precipitada a partir de ferrita δ durante resfriamento [73]. (a), (b), (c) e (d) são variantes macladas. Em (e) podem ser vistas as seis variantes K-S existentes. 199

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação qualitativa das principais propriedades dos cinco grupos de aços inoxidáveis [28].	7
Tabela 2.2 – Composição química de alguns dos aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, desenvolvidos mais recentemente [33].	13
Tabela 2.3 - Variação percentual do parâmetro de rede do ferro CFC gerada pela adição de N e C; $100 \times (\Delta a/a_0) \times \%$ -atômica [8].....	20
Tabela 2.4 – Efeito da adição de nitrogênio nas propriedades elasto-plásticas durante ensaios de tração e de dureza dos aços DIN X2CrNiMo17 13 2 e X2CrNiMoN22 5 3 [23].	41
Tabela 4.1 - Composições químicas dos materiais de partida (%-massa).....	55
Tabela 4.2 – Parâmetros de tratamento usados durante as nitretações isobáricas do aço UNS S41008.....	60
Tabela 4.3 - Parâmetros de tratamento usados durante as nitretações isobáricas do aço UNS S31803.....	60
Tabela 4.4 – Principais parâmetros de tratamento usados durante tratamentos de nitretação não-isobáricos do aço UNS S31803 ^a	62
Tabela 4.5 – Principais parâmetros de tratamento usados durante as nitretações não-isobáricas do aço UNS S41008.....	62
Tabela 5.1 – Microanálise química WDS e cálculo termodinâmico dos principais elementos de liga na ferrita e na martensita do aço UNS S41008 temperado (%-massa).	77
Tabela 5.2 - Microanálise química WDS e cálculo termodinâmico dos principais elementos nos grãos ferríticos e austeníticos do aço UNS S31803 como recebido (%-massa).	83
Tabela 5.3 – Resultados de caracterização microestrutural e de teor de nitrogênio médio, na superfície do aço UNS S41008 nitretado.....	91

Tabela 5.4 – Precipitados identificados por dissolução química da matriz e difração de raios-X nas amostras do aço UNS S41008 nitretadas por 6 e 12 h sob 2,5 atm.....	93
Tabela 5.5 – Teores médios de cromo e manganês na superfície do aço UNS S41008 nitretado sob 2,5 atm a 1.200 °C. %-massa.....	96
Tabela 5.6 - Teores de nitrogênio na interface entre a camada martensítica e a região bifásica em amostras do aço UNS 41008 nitretado por 6 h sob 2,5 atm. %-massa.	96
Tabela 5.7 - Temperaturas A_{c3} e M_s , determinadas por dilatométrica, do aço UNS 41008.....	96
Tabela 5.8 – Resultados de caracterização microestrutural e de teor de nitrogênio médio, na superfície do aço UNS S31803 nitretado.....	101
Tabela 5.9 – Composição química dos nitretos precipitados no aço UNS S31803 (%-massa).....	103
Tabela 5.10 – Medidas de microanálise química EDS na superfície do aço UNS S31803 em função do tempo de tratamento para nitreções feitas a 1.150 °C sob 0,65 PN ₂ . %-massa.	103
Tabela 5.11 - Texturas encontradas nas amostras do aço UNS S31803 antes e após tratamento de nitreção.....	141
Tabela 5.12 – Principais características das camadas austeníticas obtidas usando-se nitreções isobáricas convencionais e o novo ciclo de nitreção não-isobárico.....	154
Tabela 5.13 - Principais características das camadas martensíticas obtidas usando-se nitreções isobáricas convencionais e o novo ciclo de nitreção não-isobárico.....	160
Tabela A1.1 – Principais etapas de desenvolvimento do método CALPHAD [59].	179
Tabela A1.2 – principais programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD [60].	182
Tabela A2.1 – Propriedades mais relevantes de alguns aços austeníticos com alto teor de nitrogênio [32].....	188

Tabela A2.2 – Propriedades mais relevantes de alguns aços martensíticos com alto teor de nitrogênio [32].....	190
Tabela A3.1 - Precipitados em revenidos isotérmicos de aços ~15%Cr, ~1%Mo,~0,62%N ou 0,60%C ou 0,64%(N+C).em temperaturas entre 200-650°C durante duas horas [8].....	192
Tabela A4.1 – Relações de orientação entre γ e α em transformações de fase nos aços [72].....	198

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

α	Ferro cúbico de corpo centrado
α'	Martensita
a_i	Atividade da espécie i
Ac	Temperatura crítica da reação ferrita \rightarrow austenita durante o aquecimento
Ae	Temperatura crítica de equilíbrio da reação ferrita \rightarrow austenita
alfa	Ferro cúbico de corpo centrado
α_N	Coefficiente de transferência de massa na interface metal-gás
c	Composição química do aço
CALPHAD	Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Faces Centradas
CN	Camada Nitretada
CSA	Camada Superficial Austenítica
CSL	Reticulado de coincidência (Coincidence Site Lattice)
CSM	Camada Superficial Martensítica
d	Dímetro médio de grão
DL	Direção de Laminação
DN	Direção Normal
DRX	Difração de Raios X
$\Delta G/RT$	Potencial termodinâmico
e	Parâmetro de interação
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados (Electron Back Scattering Diffraction)

EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia (Energy Dispersive Spectrometry)
f	Fator labyrinth (no programa computacional Dictra [®])
$f(g)$	Intensidade da textura (da distribuição de orientações cristalográficas)
γ	Ferro cúbico de faces centradas
γ_{retida}	Austenita retida
G	Energia livre de Gibbs
gama	Ferro cúbico de faces centradas
H	Entalpia
HNS	Aços com alto teor de nitrogênio (High Nitrogen Steels)
J_K	Fluxo da espécie atômica K
K_N	Constante de equilíbrio
KS	Relação de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs
L'_k	Constante de proporcionalidade que representa a mobilidade atômica da espécie i
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
M_2N	Nitreto Hexagonal, $(Cr,Fe)_2N$
$[M_2N]_{\text{cont.}}$	Precipitação contínua de nitretos M_2N
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
μ_i	Potencial químico da espécie i
MN	Nitreto cúbico de faces centradas, $(Cr,Fe)N$
$[M_2N]_{\text{desc.}}$	Precipitação descontínua de nitretos M_2N
Mob2	Base de dados cinéticos (da Thermocalc [®])
M_s	Temperatura de início da transformação austenita \rightarrow martensita
NNN	Núcleo Não Nitretado
ODF	Função de distribuições de orientações cristalográficas (Orientation Distribution Function)
OIM	Microscopia de orientações cristalográficas (Orientation Imaging Microscopy)

P_a	Pressão na atmosfera gasosa
P_m	Pressão ferrostática exercida pelo banho líquido
P_{N_2}	Pressão parcial de nitrogênio
PREN	Índice de corrosão por pite (Pitting Resistance Equivalent Number)
P_v	Pressão de vapor de nitrogênio
QI	Índice de qualidade em varreduras feitas pela técnica EBSD (Quality Index)
σ	Tensão superficial
φ_1, φ_2 e ϕ	Ângulos que definem o espaço de Euler
RT	Região de transição
S	Entropia
S_V^Σ	Comprimento total dos contornos de grão Σ por unidade de área
Σ	Índice de coincidência (do reticulado de coincidência)
T	Temperatura
t	Tempo
TCFE	Base de dados termodinâmicos (da Thermocalc [®])
T_0	Temperatura na qual as energias livres de Gibbs das fases cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centrada com igual composição química são iguais
TPT	Diagrama Temperatura – Pressão – Tempo
USP	Universidade de São Paulo
WDS	Espectroscopia de comprimento de onda (Wavelength-Dispersive Spectrometry)
X_c	Espessura de camada nitretada

RESUMO

Com o intuito de agrupar o conhecimento necessário à otimização dos parâmetros de nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis, foram estudadas as transformações de fase e as mudanças da textura cristalográfica que ocorrem durante a nitretação gasosa em alta temperatura do aço inoxidável bifásico UNS S41008 (13 %Cr - 0,07 %C), %-massa, e do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (22%Cr - 5%Ni - 3,0 % Mo - 0,019%C), %-massa.

Os aços foram nitretados em sistema experimental, usando-se misturas gasosas de N_2+Ar de alta pureza, sob pressões parciais de nitrogênio que variaram entre 0,2 e 3,8 atm. Foram realizados tratamentos com durações entre 3 minutos e 48 horas, em temperaturas que variaram entre 1.000 °C e 1.200 °C.

As mudanças microestruturais decorrentes do tratamento de nitretação foram estudadas por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, dilatométrica e difração de raios-X, e a composição química dos diferentes microconstituintes determinada por meio de fusão sob gás inerte, espectroscopia óptica e microanálise química WDS e EDS. A microtextura foi estudada por meio de difração de elétrons retroespalhados (EBSD), em detector acoplado a um microscópio eletrônico de varredura.

Após nitretação, foram obtidas amostras com núcleos ferrítico-martensíticos e camadas martensíticas (aço UNS 41008), como também, amostras com núcleos ferrítico-austeníticos e camadas austeníticas (aço UNS S31803), com profundidades de camada nitretada variando entre aproximadamente 0,2 e 1,5 mm. Foram obtidas tanto camadas contendo todo o nitrogênio absorvido em solução sólida (teores até aproximadamente 1 %-massa N) quanto camadas contendo precipitação de nitretos dos tipos MN e M_2N .

A análise dos resultados de caracterização microestrutural e química foi assistida por cálculos numéricos da termodinâmica e da cinética do processo

de nitretação gasosa em alta temperatura, usando-se o método CALPHAD. Para tal fim, foi desenvolvido modelo matemático para prever a microestrutura e a composição química de amostras nitretadas, em função dos parâmetros de tratamento: tempo, temperatura e pressão parcial de nitrogênio. No intervalo de condições experimentais estudado observou-se que a profundidade de camada nitretada variou proporcionalmente com o logaritmo da pressão parcial de nitrogênio e com a raiz quadrada do tempo, ao passo que não foi observada uma relação monotônica entre a profundidade de camada e a temperatura de nitretação.

Como consequência da elevada temperatura de tratamento termoquímico, ocorreu intenso crescimento de grão austenítico na camada nitretada, com a formação de grãos colunares de diâmetro médio de aproximadamente 0,1 a 0,2 mm. Em geral, a distribuição de diâmetros de grão na superfície das camadas nitretadas foi monomodal, porém para nitretações a 1.200 °C do aço UNS S41008 foi detectada a ocorrência de recristalização secundária.

A textura das camadas nitretadas (austeníticas) do aço dúplex teve duas componentes principais: $\{110\}\langle 112\rangle$ e $\{100\}\langle 001\rangle$. A intensidade relativa destas componentes variou acentuadamente com o tempo de nitretação, sendo afetada em menor proporção pela pressão parcial de nitrogênio ou pela temperatura. Nos primeiros estágios de tratamento a textura da camada austenítica (herdada da transformação ferrita→austenita) foi intensa e relativamente concentrada ao redor das componentes $\{110\}\langle 112\rangle$ e $\{100\}\langle 001\rangle$. Entretanto, com o aumento do tempo de tratamento a textura tendeu para uma configuração metaestável de menor energia (típica de metais recozidos CFC de baixa energia de falha de empilhamento), o que resultou numa diminuição geral da intensidade da textura e na configuração de diversos estados intermediários. Para tempos longos de tratamento (maiores que ~ 8 h) a maior intensidade $f(g)$ das componentes de textura variou entre 2 e 4.

As camadas austeníticas apresentaram uma elevada proporção de contornos de macla, CSL $\Sigma 3$, e uma moderada a baixa proporção de contornos de baixo ângulo, CSL $\Sigma 1$. A proporção de contornos $\Sigma 3$ foi pouco afetada pela

pressão de nitretação ou pela temperatura e aumentou com o tempo de nitretação (até aproximadamente 60%), ao passo que a proporção de contornos de baixo ângulo variou (não monotonicamente) com o tempo (máximo 20%), tendendo a zero para tempos longos de nitretação (maiores que aproximadamente 8h).

A textura das camadas martensíticas obtidas por nitretação do aço UNS S41008 foi herdada dos grãos austeníticos prévios (estáveis na temperatura de nitretação), como consequência da transformação austenita→martensita na têmpera. Esta textura foi constituída principalmente por duas fibras: $\langle 111 \rangle // DN$ (gama) e $\{100\} // \text{superfície}$. Na fibra $\langle 111 \rangle // DN$ houve um máximo na intensidade $f(g)$ para orientações em torno de $\{111\}\langle 110 \rangle$ e para a fibra $\{100\} // \text{superfície}$ houve um máximo na intensidade de textura para orientações em torno de $\{100\}\langle 100 \rangle$. A continuidade e a intensidade $f(g)$ destas duas fibras variou com o tempo de tratamento e com a pressão de nitretação, porém, de maneira geral, estas camadas martensíticas se caracterizaram por possuírem baixa intensidade de textura máxima $f(g) \sim 5$.

Em geral, as camadas martensíticas exibiram uma moderada proporção tanto de contornos $\Sigma 3$ (~20%) quanto de contornos de baixo ângulo (~10%), sendo pouco acentuado o efeito dos parâmetros de nitretação na distribuição de tipos de contornos de grão.

Após análise do efeito dos parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e pressão parcial de nitrogênio) na microestrutura e na microtextura, foi possível estabelecer ciclos inéditos de tratamento para se obter peças com diâmetro de grão médio, teor superficial de nitrogênio e microtextura otimizados, visando o uso dos componentes nitretados para aplicações que requerem elevada resistência ao desgaste em meios corrosivos. Estes ciclos se baseiam em interromper o processo de crescimento de grão (portanto de enfraquecimento da textura) e de precipitação de nitretos, por meio de ciclagem da pressão de nitretação, que induz na camada nitretada a seqüência cíclica de reações: $\text{gama} \rightarrow (\text{alfa} + \text{gama}) \rightarrow \text{gama}$.

ABSTRACT

The phase transformations, as well as the crystallographic texture changes, that take place during high temperature gas nitriding of a dual-phase ferritic-martensitic steel UNS S41008 (13 % Cr - 0,07 %C), wt-%, and a duplex ferritic-austenitic steel UNS S31803 (22%Cr - 5%Ni – 3,0 % Mo - 0,019%C), wt-%, were studied aiming to optimize the nitriding parameters.

Steel samples were high temperature gas nitrided in high purity N_2+Ar atmospheres under nitrogen partial pressures varying between 0.02 and 0.38 MPa for times between 3 minutes and 48 hours, in the temperature range 1273 – 1473 K. The nitriding treatments were carried out in academic prototype equipment.

The microstructure of the specimens and the phase transformations were studied by optical and scanning electron microscopy, dilatometric techniques and by X-ray diffraction. Chemical composition measures at the surface of the samples as well as in the transverse section were carried out through wavelength dispersive spectrometry, energy dispersive spectrometry, optical spectroscopy and inert gas fusion spectroscopy. The microtexture of the samples was determined by electron backscatter diffraction, using a TSL-EBSD instrument interfaced to a scanning electron microscope.

Steel samples with a martensitic case and a martensitic-ferritic core (UNS S41008 steel) and with an austenitic case and an austenitic-ferritic core (UNS S31803 steel) were obtained after high temperature gas nitriding treatments. The case depths obtained varied between circa 0.2 and 1.5 mm. Steel samples free of precipitates (with nitrogen contents up to circa 1.0 wt-%) as well as samples containing MN and M_2N nitrides were obtained.

The CALPHAD method was used for assisting the interpretation of chemical characterization and microstructure observations results, by numerical computations of the thermodynamics and the kinetics of high temperature gas nitriding processing. Thus, a mathematical model was developed to foresee the

microstructure and the chemical composition of nitriding samples as a function of nitriding parameters: temperature, time and nitrogen partial pressure. In the range of the experimental conditions studied, the nitrided case depth was proportional to the square root of the nitriding time and to the logarithm of the N_2 partial pressure but a non monotonic relationship between the case depth and the temperature was observed.

Intensive austenitic grain growth in the nitrided case, as a consequence of the high temperature used during the nitriding treatments, took place. Coarse columnar grains in the austenitic cases, with mean diameter circa of 0.1 to 0.2 mm, were formed in long-term treatments of the UNS S31803 duplex steel. As a general rule, at sample's surface of both studied steels it was observed occurrence of normal grain growth. However, for nitriding treatments of the UNS S41008 steel carried out at 1473 K occurrence of secondary recrystallisation was observed.

The main texture components of the austenitic cases obtained after nitriding the UNS S31803 duplex steel were $\{100\}\langle 001 \rangle$ and $\{110\}\langle 112 \rangle$. The $f(g)$ intensity of that components depended mainly on the nitriding time, being only slightly affected by nitrogen partial pressure or temperature variations. At the earliest stages of nitriding treatments a sharp transformation texture was developed, due to austenitic precipitation holding KS orientation relationship with the ferritic matrix. As a consequence of nitriding time increasing, the texture intensity weakens and different intermediate texture components were established. The maximum texture intensity in long-term nitrided samples was between circa 2 and 4 times random.

Austenitic cases obtained after nitriding the UNS S31803 steel displayed high proportions of twin boundaries and moderated proportions of low angle boundaries. The grain boundary character distribution mainly depended on the nitriding time and on the N_2 partial pressure. With nitriding time increasing the fraction of twin boundaries increased, tending up to a limit value (circa 60%), and the low-angle boundaries fraction decreased, almost to disappear. Furthermore, by increasing the N_2 partial pressure the fraction of low-angle boundaries increased and a non-monotonic variation on the twin boundaries fraction was induced: the highest fraction was obtained for an intermediate pressure (0.065 MPa).

The texture of martensitic cases obtained after nitriding the UNS S41008 steel was formed mainly by two texture fibers: $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ (γ) and $\{100\} // \text{surface}$. An intensity peak for orientations near of $\{111\}\langle 110 \rangle$ was observed in the $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ fiber. In addition, in the $\{100\} // \text{surface}$ fiber it was observed a intensity peak for orientations near $\{100\}\langle 100 \rangle$. As a general rule, the maximum texture intensity of this martensitic cases was low, circa of 5 times random. Moreover, the grain boundary character distribution almost did not varied with variations in the nitriding parameters. The martensitic cases displayed moderated proportions of Σ -3 ($\sim 20\%$) and low-angle boundaries ($\sim 10\%$).

After assessment of the effect of the nitriding parameters (nitriding time, nitrogen partial pressure and temperature) on the microstructure and on the microtexture of nitrided samples, a novel nitriding cycle that allows obtaining nitrided parts with optimized mean grain diameter, nitrogen content at steel's surface and microtexture, which aims to produce nitriding steel components that work under wear conditions in corrosive environments. That nitriding cycle consists on cycling the specimen between two different N_2 partial pressures: a high-pressure stage and a vacuum one. During the high nitrogen pressure stage nitrogen is introduced in the specimen, being followed by a vacuum stage where ferrite grains precipitate at the surface and in a subsurface region of the specimen. The cycling leads to ferrite precipitation and re-dissolution, multiplying the number of austenite nucleation sites.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis contendo nitrogênio em solução sólida apresentam maiores resistências à corrosão localizada, à corrosão sob tensão, à corrosão intergranular e ao desgaste que seus equivalentes sem nitrogênio [1]-[12]. Em decorrência disto, há, atualmente, vários tipos de aços comerciais dúplex, austeníticos e martensíticos contendo nitrogênio (vide Anexo 2). No entanto, a obtenção destes novos aços, conhecidos como *HNS - High Nitrogen Steels*, por rotas que envolvem a fusão e a solidificação é dificultada pela baixa solubilidade do nitrogênio, com relação à evolução de N_2 , no aço líquido e na ferrita delta. Assim, vários processos não convencionais têm sido desenvolvidos para a fusão destes aços, tendo todos como característica comum serem de custo elevado. Paralelamente, desenvolveu-se o tratamento termoquímico de nitretação gasosa em alta temperatura, no qual o nitrogênio é adicionado via difusão atômica no estado sólido [13]-[26]. Na nitretação gasosa em alta temperatura um aço inoxidável é tratado termoquimicamente sob atmosfera de N_2 (ou N_2+Ar) em temperaturas que variam entre 1.000 e 1.300 °C. A elevada temperatura de tratamento permite dissolver intersticialmente altos teores de nitrogênio (entre aproximadamente 0,5 e 1,0 %-massa) no campo austenítico, diferentemente do que ocorre na nitretação gasosa convencional, geralmente feita entre 500 e 580 °C, onde há intensa precipitação de nitretos de cromo, que elevam marcadamente a dureza porém afetam negativamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Após tratamentos com durações entre aproximadamente 6 e 24 h, são atingidas profundidades de camada nitretada que oscilam aproximadamente entre 1 e 2 mm. Estas camadas nitretadas podem ser austeníticas ou martensíticas, dependendo da composição química do material base e da quantidade de nitrogênio absorvido durante o tratamento. Quando o material de partida é um

aço ferrítico-martensítico, são obtidas peças com superfícies martensíticas de alto limite de escoamento (~ 1.200 MPa) e elevada dureza (~ 700 HV) com núcleos bifásicos de moderada tenacidade (energia de impacto a 25 °C em ensaio Charpy ~ 90 J). Quando o material de partida é um aço dúplex austenítico-ferrítico, são obtidas camadas superficiais austeníticas de elevada resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste sobre núcleos ferrítico-austeníticos de moderado limite de escoamento (~ 500 MPa). Em decorrência da elevada temperatura de tratamento, ocorre intenso crescimento de grão austenítico, com a formação de grãos colunares de diâmetro médio de $0,1$ a $0,4$ mm [8].

Este tratamento termoquímico em alta temperatura permite obter peças com resistência ao desgaste em meios corrosivos muito superior aos aços inoxidáveis convencionais, sendo adequado, portanto, para a produção de componentes de sistemas hidráulicos submetidos à ação simultânea de desgaste e corrosão, tais como sistemas de geração de energia hidrelétrica (nitretação de componentes de turbinas hidráulicas), hélices de embarcações e sistemas de bombeamento de fluidos corrosivos (bombas, válvulas e tubulações).

A nitretação gasosa em alta temperatura não tem sido usada industrialmente no Brasil. Entre os potenciais usuários deste tratamento termoquímico destacam-se as indústrias de tratamento térmico, empresas de geração de energia hidrelétrica, indústria de alimentos, indústria militar (marinha), indústrias químicas e indústrias petroquímicas. Adicionalmente, além de possuir uma grande quantidade de indústrias potenciais usuárias deste tratamento, o Brasil é um grande produtor de aços inoxidáveis, com uma produção de aproximadamente 440.000 t durante o ano 2003 (vide **Figura 1.1**). Assim, temos em nosso país tanto as condições de mercado necessárias, quanto a disponibilidade de matéria prima para a implementação industrial da nitretação gasosa em alta temperatura.

Duas seriam as etapas preliminares para implementação industrial desta técnica: análise da viabilidade técnico-econômica e estudo detalhado da clássica relação processamento - estrutura – propriedades. Em decorrência

disso, há aproximadamente seis anos o Prof. Dr. Tschiptschin e colaboradores vêm estudando, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a obtenção de camadas com alto teor de nitrogênio em aços inoxidáveis comerciais, por meio de nitretação gasosa em alta temperatura, bem como as propriedades de superfície de peças assim obtidas.

Inserida nesse escopo mais amplo de trabalho que surgiu a presente tese de doutoramento, que trata da relação *processamento - estrutura* (microestrutura e microtextura) de dois aços inoxidáveis que apresentam amplas perspectivas de utilização no tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura: o aço bifásico martensítico-ferrítico UNS S41008 e o aço dúplex austenítico-ferrítico UNS S31803.

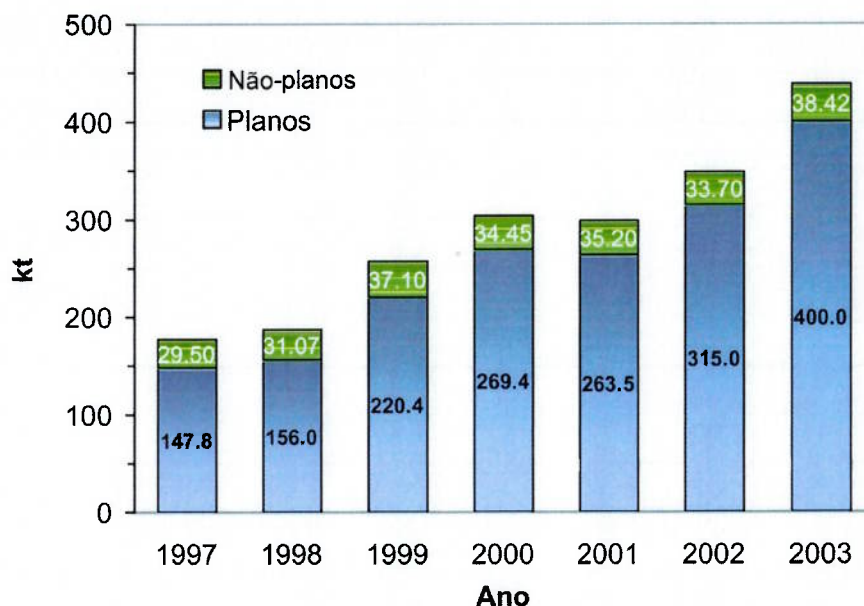


Figura 1.1 - Produção anual de aço inoxidável no Brasil (Fonte: Núcleo Inox).

O objetivo do presente trabalho é estudar as principais mudanças estruturais - transformações de fase e mudanças da textura cristalográfica - que ocorrem durante a nitretação gasosa em alta temperatura dos aços inoxidáveis UNS S41008 e S31803, visando gerar o conhecimento necessário para a otimização dos parâmetros de nitretação.

No capítulo 2 do presente trabalho é apresentada uma revisão bibliográfica na qual são estudados os aços inoxidáveis com alto teor de

nitrogênio, dando ênfase à nitretação gasosa em alta temperatura. No capítulo 3, são apresentados os objetivos do presente projeto de pesquisa. No capítulo 4 são descritos os tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura a que foram submetidos os dois aços estudados, bem como as técnicas experimentais e o método de análise usados para estudar as mudanças da microestrutura e da microtextura que ocorrem durante o tratamento de nitretação. As principais técnicas usadas foram: microscopia óptica e eletrônica de varredura, microanálise química por espectroscopia de comprimento de onda (WDS), difração de raios X, difração de elétrons retroespalhados e termodinâmica computacional. Ao final do trabalho, no capítulo 5, são apresentados e analisados os resultados obtidos.

Após análise do efeito dos parâmetros de nitretação (temperatura, tempo e pressão parcial de nitrogênio), foi possível estabelecer ciclos inéditos de tratamento, que permitem obter peças com microestrutura, teor superficial de nitrogênio e microtextura otimizados para aplicações que requerem elevada resistência ao desgaste em meios corrosivos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS – GENERALIDADES

“Aço inoxidável” é um termo genérico que abrange um amplo grupo de ligas à base de ferro resistentes à corrosão, contendo teores de cromo maiores que 10 %-massa. Esses materiais podem exibir, também, valores elevados de outras propriedades não menos importantes, como resistência ao desgaste, resistência à fluência, resistência ao impacto e relação resistência/peso, além de possuírem boa aparência (estética), de serem facilmente limpos, de possuírem vida útil longa e de serem 100 % recicláveis.

Na superfície dos aços inoxidáveis, devido à alta afinidade do cromo pelo oxigênio, forma-se um filme invisível e altamente aderente de óxido de cromo, com uma espessura da ordem de 130 Å. Este filme, denominado camada passiva, confere ao aço suas características de resistência à corrosão e à oxidação. Adicionalmente, se danificado por ações mecânicas ou químicas, este filme se restabelece espontaneamente, mesmo quando a quantidade de oxigênio presente na atmosfera é pequena.

Embora o cromo seja o principal elemento de liga nos aços inoxidáveis, adições de outros elementos são feitas também. Fundamentalmente, estes aços são ligas dos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, porém outros elementos de liga podem estar presentes, como Mo, Si, Cu, Ti, Nb, V, W e N.

Atualmente há mais de 60 especificações de aços inoxidáveis em normas nacionais e internacionais. No entanto, de acordo com a microestrutura, estes materiais podem ser classificados em cinco grupos: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex (ferrítico-austeníticos) e endurecíveis por precipitação. Na **Figura 2.1** mostra-se a interrelação entre as diferentes famílias de aços inoxidáveis, ressaltando algumas das principais

especificações AISI. Na **Figura 2.2** mostra-se o intervalo de composições típicas de cada um dos cinco grupos de aços inoxidáveis e na **Tabela 2.1** é dada uma visão geral qualitativa das propriedades de cada grupo de aços.

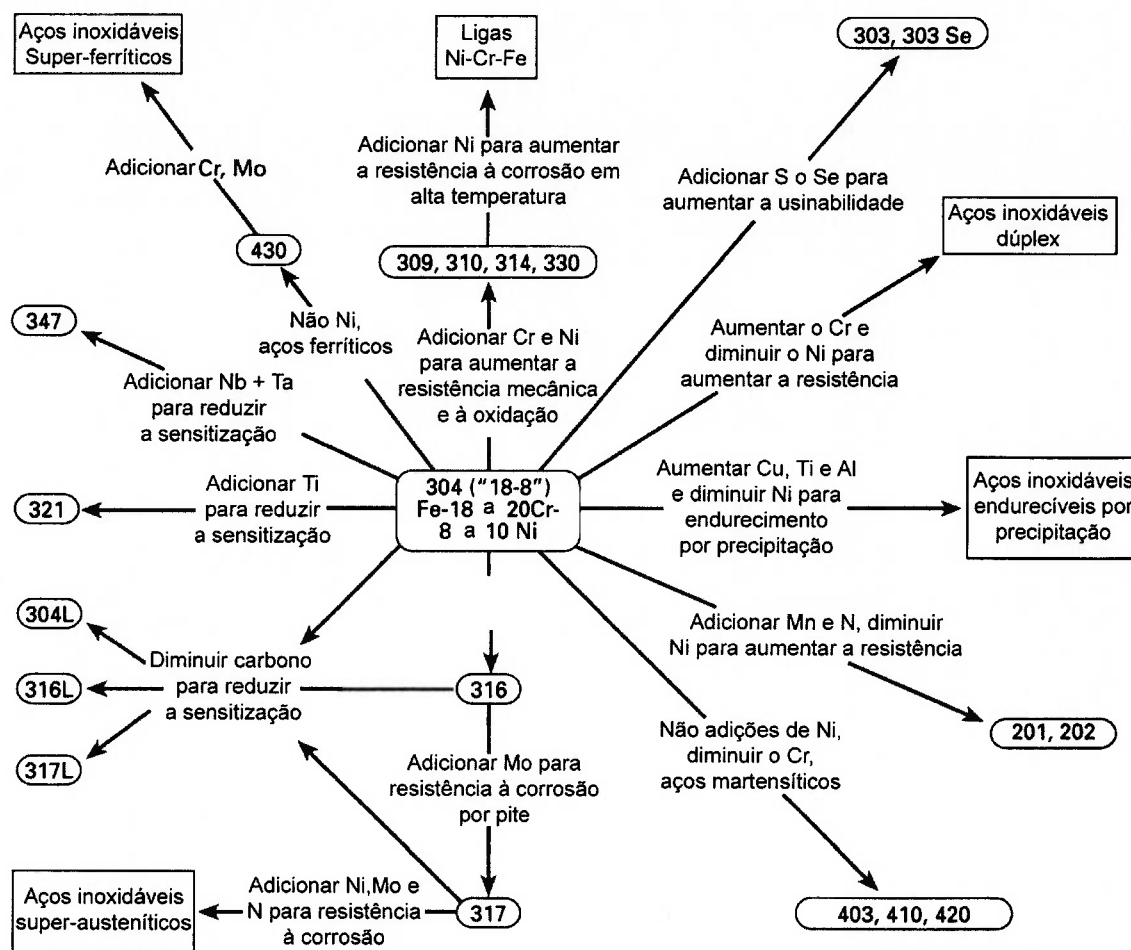


Figura 2.1 - inter-relação, de acordo com a composição química, das principais famílias de aços inoxidáveis. Os números representam as principais especificações AISI. Adaptada de [27].

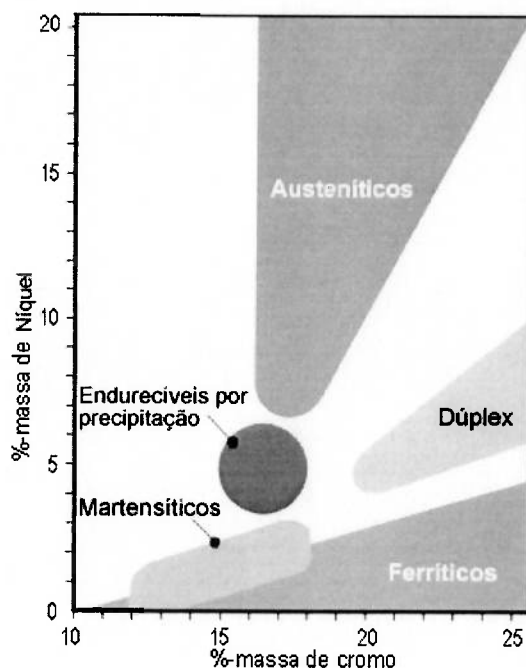


Figura 2.2 – Intervalos típicos de cromo e níquel dos cinco grupos de aços inoxidáveis [28].

Tabela 2.1 – Comparação qualitativa das principais propriedades dos cinco grupos de aços inoxidáveis [28].

	Austeníticos	Dúplex	Ferríticos	Martensíticos	Endurecíveis por Precipitação
Magnetismo	Geralmente paramagnético	Magnético	Magnético	Magnético	Magnético
Capacidade de encruamento	Muito elevada	Moderada	Moderada	Baixa	Moderada
Resistência à corrosão	Elevada	Muito elevada	Moderada a elevada	Baixa	Moderada a elevada
Endurecível	Por encruamento	Não	Não	Por têmpera e revenimento	Por envelhecimento
Ductilidade	Muito elevada	Moderada	Moderada	Baixa	Moderada
Resistência em alta temperatura	Muito elevada	Baixa	Moderada	Baixa	Baixa
Tenacidade em baixa temperatura	Muito elevada	Moderada	Baixa	Baixa	Baixa
Soldabilidade	Muito elevada	Moderada	baixa	Baixa	Elevada

Os primeiros aços inoxidáveis foram desenvolvidos durante a primeira década do século 20, simultaneamente na Inglaterra, França, Alemanha e Estados Unidos [29]. Entre 1.904 e 1.909 Guillet e Portevin publicaram uma série de estudos sobre a estrutura e as propriedades de aços martensíticos contendo 13 %-massa Cr e aços ferríticos contendo 17 %-massa Cr [29]. No

início de 1.908 Monnartz descobriu muitos dos princípios que controlam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, como o teor crítico de cromo, o efeito do carbono e a passividade [29]. Em 1.909 Guillet e Giesen publicaram simultaneamente estudos sobre aços austeníticos Fe-Cr-Ni [30]. Entre 1.910 e 1.915 ocorreram os primeiros usos industriais destes aços, sendo Brearley, Maurer, Becket, Dantsizen e Strauss os pioneiros neste campo [30].

Em 1.912 Brearley iniciou sua pesquisa de aços contendo altos teores de cromo com o intuito de desenvolver aços resistentes à erosão, para a fabricação de canos de espingarda (estes canos erodiam muito rápido pela ação simultânea da munição, alta temperatura e descarga de gases). Foram escolhidos tentativamente aços contendo altos teores de cromo, porque era sabido que esses aços possuíam pontos de fusão maiores que os aços comuns. O 13 de agosto de 1.913 Brearley produziu um dos pioneiros dos aços inoxidáveis comerciais, contendo 12,8 %-massa de Cr e 0,24 %-massa de C [30].

A maioria dos aços martensíticos, ferríticos e austeníticos de uso comercial hoje em dia foram desenvolvidos simultaneamente, no período 1.913 a 1.935, na Grã-Bretanha, Alemanha, França e Estados Unidos. Por outro lado, os aços endurecíveis por precipitação e os aços com alto teor de nitrogênio foram desenvolvidos durante a segunda guerra mundial, porém começaram a ser comumente usados apenas nas três últimas décadas. Os atuais aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio foram desenvolvidos quando, devido a problemas de abastecimento de níquel gerados pela guerra, se estudava a possibilidade de desenvolver aços austeníticos ligados com Mn, C e N e isentos de Ni. Os primeiros aços endurecíveis por precipitação, do tipo 17:4 PH, foram desenvolvidos como materiais de elevada relação resistência/peso, necessários para os caças a jato usados na guerra. Já os atuais aços dúplex começaram a ser desenvolvidos ao final da década dos 60s, alavancados pelo desenvolvimento do processo de refino AOD. O desenvolvimento destes modernos (*primeira geração*) aços dúplex visou a obtenção de aços resistentes à corrosão intergranular e de elevada resistência mecânica, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos.

2.1.1. Aços inoxidáveis martensíticos

Essencialmente são ligas Fe-Cr-C que, em temperaturas de serviço, apresentam estrutura cúbica ou tetragonal de corpo centrado. São endurecíveis por tratamento térmico de têmpera, possuindo elevada temperabilidade, devido à presença de cromo em sua composição química. Tipicamente possuem teores de cromo entre 11 e 18 %-massa e teores de carbono entre 0,05 e 0,4 %-massa (embora existam aços martensíticos com até 1,2 %-massa C). Devido ao teor relativamente baixo de cromo (comparado com os outros tipos de aços inoxidáveis), e da microestrutura martensítica (que possui elevadas tensões internas, alta densidade de defeitos cristalinos e precipitação de carbonetos) estes aços somente são resistentes à corrosão em meios pouco agressivos, sendo, porém, extremamente duros (durezas tipicamente entre 300 e 700 HV).

2.1.2. Aços inoxidáveis austeníticos

Em geral são ligas Fe-Cr-Ni ou Fe-Cr-Mn-N que apresentam estrutura cúbica de faces centradas. São paramagnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas sim por encruamento. Possuem elevada tenacidade e, em geral, não possuem temperatura de transição dúctil-fragil, sendo amplamente usados para trabalhar em ambientes criogênicos. Tipicamente possuem teores de cromo entre 16 e 25 %-massa. Quando a fase austenítica é estabilizada por adições de Ni, este elemento encontra-se em teores entre 8 e 20 %-massa. Por outro lado, quando a fase austenítica é estabilizada por adições simultâneas de Mn e N, estes aços possuem entre 9 e 11 %-massa de manganês e entre 0,4 e 0,5 %-massa de nitrogênio. Possuem elevada resistência à corrosão generalizada e elevada capacidade de encruamento, porém baixo limite de escoamento. São susceptíveis à corrosão sob tensão e à sensitização por precipitação de carbonetos em contornos de grão. Para minimizar a ocorrência de sensitização, há uma série de aços austeníticos com teores de carbono abaixo de 0,03 %-massa (por exemplo, AISI 304L, 316L).

2.1.3. Aços inoxidáveis ferríticos

São essencialmente ligas Fe-Cr que, tanto nas temperaturas de tratamento térmico como nas de serviço, apresentam estrutura cúbica de corpo centrado. Tipicamente possuem teores de cromo entre 10,5 e 25 %-massa, e teores de carbono muito baixos (geralmente menores que 0,12 %-massa, porém nos aços com alto cromo o teor de carbono pode chegar até 0,2 %-massa) e são quase isentos de níquel (teores de níquel menores que 1 %-massa). São magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Possuem boa resistência à corrosão sob tensão, de moderada a elevada resistência à corrosão (que aumenta com o aumento no teor de cromo), no entanto, possuem resistência à tensão e ao impacto moderadas e estão limitados a temperaturas de serviço menores que 420 °C.

2.1.4. Aços inoxidáveis dúplex

Essencialmente são ligas Fe-Cr-Ni que, em temperaturas de tratamento térmico e de serviço, apresentam uma microestrutura dúplex de grãos de austenita e ferrita, geralmente em igual proporção. Possuem teores de cromo entre 18 e 28 %-massa, porém menores quantidades de níquel que os aços austeníticos (entre 4,5 e 8 %-massa). Possuem teores de carbono baixos, e atualmente, são ligados com nitrogênio (entre 0,10 e 0,2 %-massa aproximadamente). Quando comparados com os aços austeníticos, os aços dúplex apresentam maiores resistência à corrosão localizada, resistência à corrosão sob tensão e limite de escoamento (quase o dobro) e resistência à corrosão generalizada similar. Várias de suas propriedades são intermediárias entre os aços ferríticos e austeníticos: são resistentes à corrosão sob tensão, porém não tanto quanto os ferríticos, são mais tenazes que os ferríticos, porém não tanto quanto os austeníticos. Em geral a temperatura de trabalho deve estar entre -50 e 300 °C, pois fora deste intervalo sofrem queda acentuada da tenacidade.

2.1.5. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Essencialmente são ligas Fe-Cr-Ni que, em temperatura de serviço apresentam microestrutura martensítica ou austenítica, com uma dispersão fina de precipitados. Assim, estes materiais são endurecidos por tratamento térmico de recozimento em baixa temperatura após solubilização previa. Possuem teores de cromo entre 15 e 18 %-massa e teores de Níquel entre 3 e 8 %-massa, porém é comum que tenham consideráveis quantidades de cobre (~ 4 %-massa) e de nióbio (~ 0,3 %-massa). Possuem resistência à corrosão moderada, associada a um elevado limite de escoamento e uma elevada relação resistência/peso. Antes do envelhecimento estes materiais apresentam usinabilidade elevada e após envelhecimento sofrem pouca distorção, pois o tratamento é feito em temperaturas baixas.

2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO

O nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis principalmente porque tem o potencial de melhorar simultaneamente a resistência à corrosão (corrosão localizada, corrosão sob tensão e corrosão intergranular), a resistência ao desgaste (erosão, cavitação e deslizamento), a resistência mecânica (tração, fluência e fadiga) e as propriedades magnéticas (susceptibilidade magnética).

Não há, ainda, uma definição amplamente aceita dos critérios que permitem classificar um determinado aço como sendo de alto teor de nitrogênio. Numa primeira aproximação, poder-se-ia diferenciar os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio dos inoxidáveis convencionais, como aqueles onde o nitrogênio está presente como um elemento de liga, e não como um elemento residual. Para tentar diminuir o grau de incerteza desta primeira classificação bastante grosseira, diferentes autores têm proposto teores de nitrogênio acima dos quais o aço pode ser considerado como de alto teor de nitrogênio. Speidel propôs que podem ser considerados aços com alto nitrogênio os aços ferríticos, martensíticos e dúplex com teores de nitrogênio maiores que 0,08 %-massa e os aços austeníticos com teores maiores que 0,4 %-massa de N [10]. Já Gavriljuk e Berns [8] propuseram definir este teor limite

em torno de 0,1 %-massa para aços resistentes à fluência, 0,9 %-massa para aços inoxidáveis austeníticos e 2 %-massa para aços-ferramenta. Por outro lado, Feichtinger *et al* [31] propuseram que este teor limite é igual ao limite de solubilidade do nitrogênio no aço a 1600 °C, ou alternativamente na temperatura *solidus*, sob 1,0 atm de pressão parcial de N₂. Paton *et al* [32], em abordagem similar, propuseram que os aços com alto teor de nitrogênio são aqueles com um teor de nitrogênio maior que o limite de solubilidade do nitrogênio no aço líquido.

Provavelmente o primeiro estudo sobre a adição de nitrogênio em aços foi feito por Andrew [33] em 1.912, quem relatou um efeito marcado das adições de nitrogênio nas propriedades mecânicas e na estabilidade da fase austenita. Já o primeiro relato da melhoria da resistência à corrosão com adições de nitrogênio em aços foi feito por Uhlig em 1.942 [33].

Durante a segunda guerra mundial, problemas de abastecimento de níquel, levaram a estudar a possibilidade de substituir este elemento por outras espécies também gamagênicas, sendo o nitrogênio um dos possíveis candidatos. Assim, foram dois fatos os que alavancaram o estudo sistemático destes aços: a substituição do níquel como elemento estabilizador da austenita por Mn, C e N nos aços austeníticos e, a procura por aços austeníticos de moderada dureza no estado recozido.

Os primeiros aços comerciais com alto teor de nitrogênio foram o Nitronic (marca registrada da ARMCO), do qual há hoje seis diferentes especificações, e o DIN 1.4439 (similar a um aço AISI 317L porém com 0,18 %-massa N) [33]. Hoje há uma abundante quantidade de tipos de aços com alto teor de nitrogênio, a maioria deles designados pela AISI nas séries AISI 200 e AISI 300. Na **Tabela 2.2** encontra-se a composição química, assim como o fabricante, de alguns dos aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio desenvolvidos mais recentemente, e no **Anexo 2** são relatadas as propriedades mais relevantes dos aços austeníticos e martensíticos com alto teor de nitrogênio, mais amplamente utilizados nos dias de hoje.

A obtenção destes novos aços, por rotas que envolvem a fusão e a solidificação, é dificultada pela baixa solubilidade do nitrogênio, com relação à

evolução de N₂, no aço líquido e na ferrita delta. No início da produção em escala comercial, os dois principais problemas tecnológicos consistiam em: adicionar ao aço líquido um elemento de liga que se encontrava no estado gasoso¹ e, evitar a evolução de nitrogênio durante a solidificação do aço (bem como a formação de poros no interior do aço solidificado).

Tabela 2.2 – Composição química de alguns dos aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, desenvolvidos mais recentemente [33].

Aço	UNS/EN	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Outros	Fabricante
		% - massa						
P 900		19	0.42	0.07	19.06	0.57	–	VSG, Essen
Nicrofer 3033	R20033	33	30	1.45	0.74	0.38		Krupp VDM
Nicrofer 5821	2.4700 (EN)	20	58	20	0.16	0.069 1		Krupp VDM
Gronidur 30		15.5	–	1.02	–	0.38	Si, C	VSG, Essen
Nitronic 40	S21600	20	7	–	9	0.15		Armco
Cronifer 1925	N08926	20	25	6.2	–	0.2		Krupp VDM
Cromanite	1.3840 (EN)	19	–	–	10	0.5		Columbus & Nitrofer AG
Nitrinox	–	24	–	0 – 4	20	<1.20	Nb, V, Ti	Nitrofer AG
Amagnit 3947	1.3947 (EN)	23	17	3	6	0.4	Nb	KTN, Thyssen
934 LN	–	20	15	4.5	10	0.4		Avesta
Safurex		29	6.6	2.2		0.4		Sandvik
AL-6XN	N08367	20	24	6.3		0.22		Allegheny Ludlum
DP3	S31260	25	7	3		0.15	W	Sumitomo
Ferralum255	S32550	25	6	3		0.15	Cu	Langley
654 SMO	S32654	24	22	7.3	3	0.5		Avesta

Embora a adição de nitrogênio ao aço líquido possa ser feita tanto por meio de nitrogênio gasoso quanto pelo uso de materiais ligantes contendo nitrogênio, há relatos apontando que a adição por via gasosa é mais vantajosa [32], pois o uso de elementos ligantes contendo nitrogênio requer uma maior quantidade de etapas de processamento, que aumentam o custo total do processo.

A dificuldade de manter o nitrogênio dissolvido no aço durante a fusão e a solidificação provem da elevada tendência deste elemento a evoluir. A

¹ Cabe frisar que a densidade do nitrogênio gasoso é 7000 vezes menor que o do aço.

evolução de nitrogênio ocorre quando a pressão de vapor de nitrogênio ², (P_v), é maior que a soma da pressão na atmosfera gasosa, (P_a), mais a pressão ferrostática exercida pelo banho líquido, (P_m), e mais a pressão exercida pela tensão superficial sobre a bolha ($2\sigma/r$):

$$P_v > P_a + P_m + 2\sigma / r \quad (2.1)$$

onde σ é a tensão superficial e r o raio crítico para a nucleação de uma bolha de N_2 .

Uma rota de processamento destes aços, via fusão e solidificação, consiste em controlar o limite de solubilidade do nitrogênio com relação ao equilíbrio gás-metal, por meio da adição de elementos de liga que reduzam a pressão de vapor de nitrogênio (principalmente Cr, Mn e Mo). No entanto, esta rota de processamento é adequada só para uma pequena família de ligas com altos teores de Cr e Mn e baixos teores de N. Outra rota de processamento consiste em fundir a liga sob atmosferas de elevada pressão (P_a elevada)³, que é a alternativa mais amplamente usada hoje em dia. Em ambas as rotas de processamento, a adição de elementos como S e O (sob pena de formar sulfetos e óxidos), que aumentam a tensão superficial, pode ser usada para dificultar a evolução de nitrogênio gasoso.

Quando a solidificação do aço envolve a formação de ferrita delta, a nucleação de bolhas na interface entre a ferrita dendrítica e o metal líquido pode ocorrer conforme a equação 2.1, principalmente pela segregação de nitrogênio para esta interface (cabe frisar que estas bolhas se transformarão em poros no material solidificado). Em tais casos, a aplicação de elevadas pressões durante a solidificação da liga é necessária.

As rotas de processamento de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, que envolvem a fusão e solidificação do metal são:

² P_v nada mais é que a pressão parcial de nitrogênio correspondente ao limite de solubilidade de nitrogênio para o equilíbrio gás-metal.

³ Em caso de acidente, 1 m³ de nitrogênio gasoso a 1600 °C sob 4MPa pode liberar uma energia cinética similar à de um míssil de aproximadamente 30 toneladas a 800 km/h [34].

- i. Fusão em fornos de indução.
- ii. Fusão em fornos elétricos.
- iii. Fusão sob atmosferas gasosa de elevada pressão.
- iv. Atomização a gás de um jato líquido com nitrogênio gasoso.
- v. Refusão sob escória eletrocondutora sob alta pressão.
- vi. Fusão sob arco de plasma.
- vii. Fusão sob escória a arco elétrico.

Todas estas técnicas, com exceção da refusão sob escória eletrocondutora sob alta pressão, envolvem a adição do nitrogênio ao aço durante o processamento. Já a técnica de refusão sob escória eletrocondutora sob alta pressão se vale das altas pressões existentes na câmara, somente para manter o nitrogênio no banho líquido, mas não para introduzi-lo. Neste caso, a adição é feita mediante o uso de escória rica em silício, ou de material particulado rico em nitrogênio, que é refundido dentro de um sistema sob elevada pressão.

Outro conjunto de rotas de obtenção de aços com alto teor de nitrogênio, que dispensam etapas de fusão e solidificação, se baseiam na elevada solubilidade deste elemento na austenita, que é da ordem de aproximadamente 1%-massa ⁴. Estas rotas de obtenção consistem em expor, tanto peças maciças de aço quanto materiais particulados ou porosos, sob atmosferas ricas em N₂, em temperaturas elevadas. Os pós de alto teor de nitrogênio podem, também, ser misturados em moinhos de alta energia, a pós de aço inoxidável comercial.

O tratamento termoquímico de peças maciças de aço (nitretação gasosa em alta temperatura) consiste no enriquecimento superficial em nitrogênio de aços inoxidáveis convencionais (austeníticos, martensíticos, ferrítico-austeníticos e martensítico-ferríticos), por meio de tratamento termoquímico em temperaturas elevadas (geralmente entre 1000 e 1200 °C), sob atmosfera gasosa rica em N₂. Por meio deste tratamento é possível obter peças com

⁴ Cabe salientar que este é simplesmente um valor de referência, pois varia acentuadamente com a composição da liga (principalmente com o teor de Cr) e com a temperatura.

camadas de elevado teor de nitrogênio, com aproximadamente 1 a 2 mm de espessura e alto nível de tensões residuais de compressão, sobre núcleos de propriedades mecânicas otimizadas. Em geral as camadas nitretadas são isentas de precipitados, porém, para elevadas pressões parciais de N_2 ou baixas temperaturas de nitretação, pode ocorrer precipitação de nitretos dos tipos MN ou M_2N , o que deve ser evitado por limitar, em parte, o efeito benéfico na resistência à corrosão da adição de nitrogênio.

Devido ao amplo conhecimento existente sobre a relação estrutura-propriedades em aços inoxidáveis ligados com carbono, e por serem ambos elementos, carbono e nitrogênio, intersticiais na estrutura cristalina, é procedimento comum estudar a relação estrutura-propriedades em aços com alto teor de nitrogênio por meio da análise do efeito da substituição de carbono por nitrogênio nestes aços.

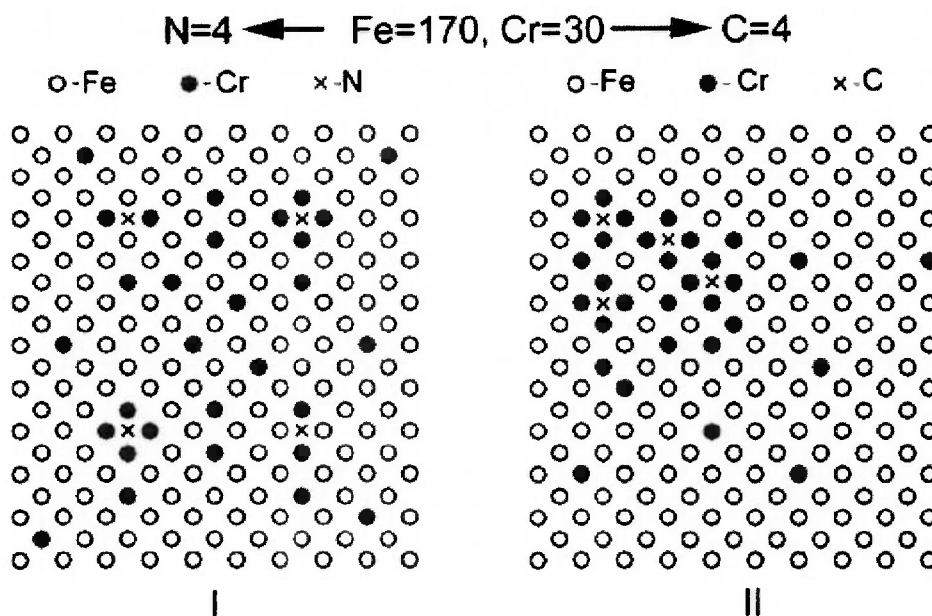
As diferenças de comportamento mecânico e químico apresentadas pelos aços inoxidáveis ligados com carbono e com nitrogênio estão associadas principalmente às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina, na distribuição e mobilidade das discordâncias, na distribuição atômica desses elementos na solução sólida e na distorção do reticulado cristalino [8]. Berns *et al* [8], [11],[12], observaram que a substituição parcial ou total de carbono por nitrogênio, tanto em aços austeníticos quanto em aços martensíticos, promove um ordenamento de curto alcance dos átomos intersticiais, como também, dos substitucionais, aumenta o caráter metálico das ligações atômicas, aumenta a tendência das discordâncias a formarem arranjos planares e aumenta a distorção do reticulado cristalino.

A **Figura 2.3** mostra esquematicamente, a distribuição atômica em ligas Fe-Cr-N e Fe-Cr-C, com 14,71 %-at de Cr e 1,96 %-at de intersticiais⁵, obtida a partir de resultados de estudos de espectroscopia Mössbauer. No aço com nitrogênio observa-se uma baixa concentração de pares Cr-Cr ou N-N em posições vizinhas do reticulado, como também, uma tendência à distribuição

⁵ (0,433 %C + 14,05 %Cr + 85,52 %Fe) %-massa, (0,504 %N + 14,04 %Cr + 85,46 % Fe) %-massa.

homogênea destes átomos em todo o reticulado. Já para o aço com carbono observa-se uma elevada concentração de pares Cr-Cr ou C-C em posições vizinhas do reticulado, como também, uma tendência à formação de clusters ricos em Cr e C. De acordo com Gavriljuk e Berns [8],[11], este comportamento pode ser interpretado como uma tendência ao ordenamento de curto alcance dos átomos nas ligas Fe-Cr-N decorrente da existência de repulsão fraca na primeira esfera de coordenação e de repulsão mais forte na segunda esfera para os pares C-C. No caso dos pares N-N há fraca repulsão na segunda esfera de coordenação (valores de energia de interação menores que 0,07eV) e uma forte repulsão na primeira esfera (entre 0,15 e 0,25 eV), levando ao ordenamento. O ordenamento de curto alcance dos átomos promove aumento da resistência à corrosão localizada e da corrosão intergranular (pois nos aços com carbono ocorre segregação atômica, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão). Além disso, retarda a formação de precipitados, aumentando acentuadamente a resistência ao amolecimento durante revenimento nos aços martensíticos.

A **Figura 2.4** mostra a concentração de elétrons livres em aços inoxidáveis austeníticos em função dos teores de carbono e nitrogênio. Observa-se que no aço com carbono há uma distribuição eletrônica contendo “poucos” elétrons livres na estrutura, o que favorece um caráter altamente covalente das ligações químicas nessas soluções, ao passo que nas ligas Fe-Cr-N há mais elétrons livres, sendo maior o caráter metálico da ligação. Este aumento do caráter metálico das ligações atômicas é o principal responsável pela alta plasticidade, como também, pela elevada relação limite de escoamento/tenacidade dos aços inoxidáveis contendo nitrogênio.



(0,504 %N + 14,04 %Cr + 85,46 %Fe) %-massa (0,433 %C + 14,05 %Cr + 85,52 %Fe) %-massa.

Figura 2.3 – Esquema da distribuição dos átomos de nitrogênio e carbono em ligas Fe-Cr-N e Fe-Cr-C [11].

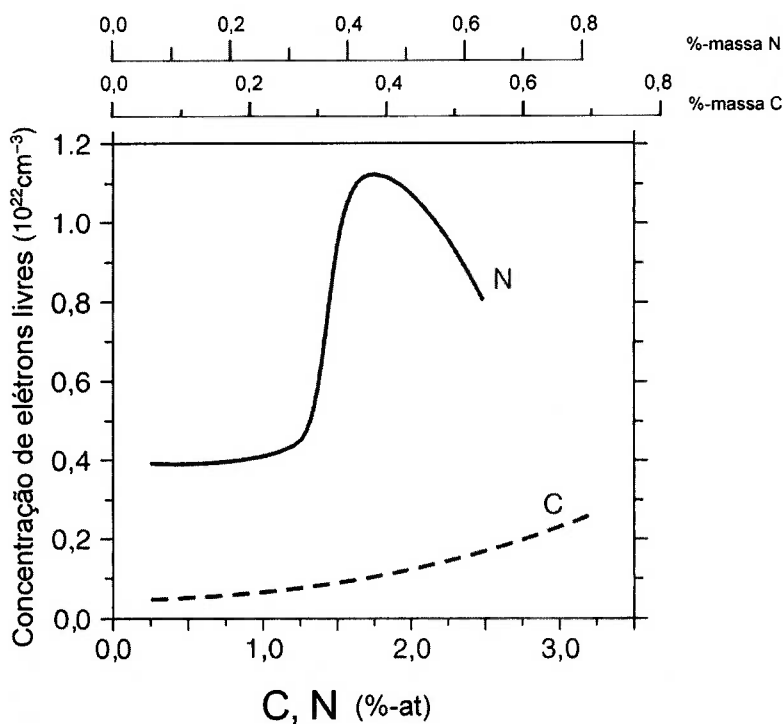


Figura 2.4 - Concentração de elétrons livres nos aços austeníticos Cr18Ni16Mn10 e Cr20Ni16Mn6 em função do teor de intersticiais [11].

O ordenamento atômico de curto alcance gerado pela adição de nitrogênio aos aços inoxidáveis favorece, também, uma distribuição planar das discordâncias. O escorregamento de discordâncias numa solução sólida ordenada, quando comparada com uma solução sólida não ordenada, requer uma porção extra de energia para desconfigurar a ordenação atômica na vizinhança do plano de escorregamento e por essa razão, é favorecido o escorregamento no primeiro plano ativado (escorregamento planar) em detrimento de escorregamento em múltiplos planos. Esta configuração planar das discordâncias aumenta consideravelmente a resistência à fluência e à fadiga destes aços contendo altos teores de nitrogênio. Por outro lado, o escorregamento planar aumenta a tendência ao comportamento frágil do material; isso, entretanto, só acontece nos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio quando o teor de nitrogênio da liga é muito elevado e a temperatura de serviço muito baixa. Tem sido observado que há um teor de nitrogênio limite acima do qual se reverte o efeito benéfico das adições de nitrogênio na ductilidade e na tenacidade [8],[35]. Este teor limite (que é ao redor de 0,5 %-massa [8]) depende fortemente da composição do aço, principalmente dos teores de Ni, Co e Mn, e está associado a uma diminuição na concentração de elétrons livres com o aumento no teor de nitrogênio, e ao aumento simultâneo da energia de falha de empilhamento (EDE). Teores de nitrogênio maiores que este valor limite levam ao estabelecimento de uma temperatura de transição dúctil-frágil, que para teores de aproximadamente 1,2N %-massa está ao redor de 0 °C [35].

Para as ligas Fe-Cr-C, Fe-Cr-N e Fe-Cr-C-N, tanto os átomos de carbono quanto os de nitrogênio podem ocupar os sítios intersticiais octaédricos no reticulado cristalino. Na **Figura 2.5** são apresentados os raios máximos de esferas que podem ser introduzidas nos espaços octaédricos e tetraédricos, sem distorção do reticulado cristalino, para o ferro cúbico de faces centradas (CFC) e para o cúbico de corpo centrado (CCC). Para o ferro CFC, os átomos intersticiais ocupam preferencialmente os espaços octaédricos, uma vez que esses espaços são maiores que os tetraédricos. Para o ferro CCC, os átomos intersticiais ocupam, também, os espaços octaédricos, mesmo que

para essa estrutura cristalina estes interstícios sejam menores que os tetraédricos. Isso se deve ao fato de a tensão gerada por um átomo intersticial nos espaços octaédricos da estrutura CCC poder ser aliviada pelo deslocamento dos dois átomos mais próximos, enquanto o deslocamento para um átomo intersticial nos espaços tetraédricos envolveria quatro átomos em direções que podem causar superposições significativas de nuvens eletrônicas [36].

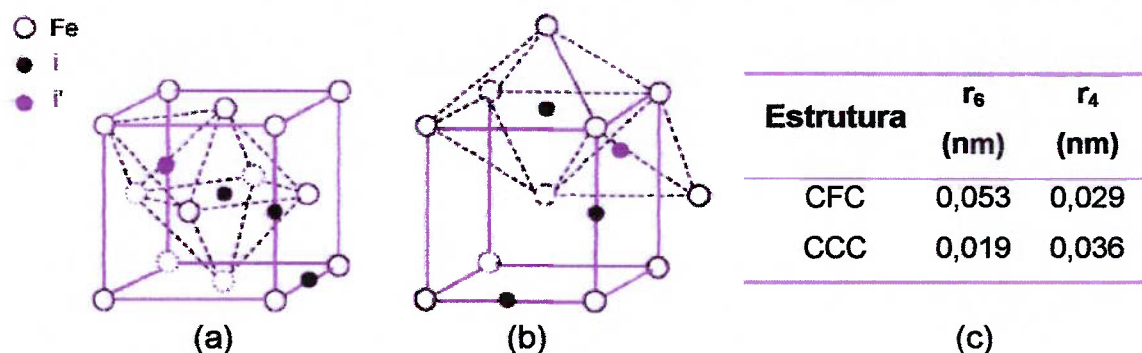


Figura 2.5 - Sítios intersticiais octaédricos – (i) e tetraédricos (i'): (a) na estrutura CFC, (b) na estrutura CCC, (c) tamanho, em nm, dos espaços octaédricos (r_6) e tetraédricos (r_4) no ferro [8].

Embora o raio atômico do carbono seja maior que o do nitrogênio, $r_c > r_N$, a distorção do reticulado cristalino decorrente da adição de nitrogênio em solução sólida é maior que a devida à adição de carbono [8], conforme mostrado na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3 - Variação percentual do parâmetro de rede do ferro CFC gerada pela adição de N e C; $100 \times (\Delta a/a_0) \times \%$ -atômica [8].

Liga	Nitrogênio	Carbono
Fe	0,224	0,210
Fe-18Cr-10Ni	0,240	0,218
Fe-25Cr-18Ni	0,214	-
Fe-25Cr-28Ni-2Mo	0,211	-

2.3. NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS

A nitretação gasosa em alta temperatura é uma rota de processamento simples e econômica para a obtenção de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, que consiste no enriquecimento superficial em nitrogênio de aços inoxidáveis convencionais (austeníticos, martensíticos, ferrítico-austeníticos e martensítico-ferríticos), por meio de tratamento termoquímico em alta temperatura (geralmente entre 1.000 e 1.200 °C), sob atmosfera gasosa rica em N₂. A elevada temperatura de tratamento permite dissolver intersticialmente altos teores de nitrogênio (entre aproximadamente 0,5 e 1,0 %-massa) no campo austenítico, diferentemente do que ocorre durante a nitretação gasosa convencional, geralmente feita entre 500 e 580 °C, em que há intensa precipitação de nitretos de cromo, que elevam marcadamente a dureza porém afetam negativamente a resistência à corrosão do aço. Adicionalmente, este tratamento leva a camadas nitretadas com elevado nível de tensões residuais de compressão, benéficas entre outras, para aplicações em que pode acontecer corrosão sob tensão ou fadiga. Após tratamentos com durações entre aproximadamente 6 e 24 h, são atingidas profundidades de camada nitretada que oscilam aproximadamente entre 1 e 2 mm. Estas camadas nitretadas podem ser austeníticas ou martensíticas, dependendo da composição química do material base e da quantidade de nitrogênio absorvido durante o tratamento. Quando nitretados aços austeníticos ou aços dúplex austenítico-ferríticos, são obtidas peças com camadas austeníticas, e quando nitretados aços martensíticos ou aços bifásicos martensítico-ferríticos, geralmente são obtidas camadas martensíticas, embora possam ser obtidas, também, camadas austeníticas metaestáveis. Para preservar o efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à corrosão é mandatório inibir a precipitação de nitretos, pois estes levam a um empobrecimento em cromo da matriz. A tendência à formação de nitretos (MN ou M₂N) aumenta com o aumento da pressão parcial de N₂ e com a diminuição da temperatura de tratamento. Assim, o máximo teor de nitrogênio em solução sólida que pode ser obtido corresponde ao limite de solubilidade de nitrogênio na austenita para a

temperatura de tratamento. Isto porque os prolongados tempos de tratamento dão condições necessárias para a nucleação e precipitação de nitretos, mesmo para graus de supersaturação de nitrogênio pequenos. Além disso, as elevadas temperaturas de tratamento levam à formação de grãos colunares grosseiros. Todavia, para as maiores temperaturas de tratamento, tem-se apontado a possível ocorrência de crescimento secundário de grão [37].

O tratamento termoquímico de aços inoxidáveis em alta temperatura, sob atmosfera gasosa rica em N_2 , foi utilizado pela primeira vez na década de 50 por Turkdogan [38], que estudou a solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em temperaturas entre 900 a 1.400 °C. Para estabelecer o equilíbrio entre amostras com diferentes teores de cromo e o nitrogênio gasoso, elas foram colocadas em contato com a atmosfera de N_2 por tempos prolongados, ocorrendo absorção de nitrogênio atômico. Em 1.976 Hartline patenteou o processo de tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa rica em N_2 , para a produção, no estado sólido, de ligas ferrosas com microestrutura austenítica [39]. Bell *et al* [40] na década de 70, realizaram trabalho pioneiro em que fizeram tratamentos termoquímicos de aços inoxidáveis ferríticos e ferrítico-austeníticos em atmosferas contendo nitrogênio, em temperaturas entre 1.100 e 1.300 °C, com a finalidade de obter camadas superficiais de alto teor de nitrogênio com elevadas dureza e resistência ao desgaste. Asai *et al* patentearam em 1.979 o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera contendo N_2 de um aço inoxidável martensítico [41], com a finalidade de endurecer superficialmente o aço. Os tratamentos foram feitos em temperaturas entre 900 e 1.100 °C em atmosferas contendo 97,5 a 99,0 % N_2 + 0,5 a 1,5 % CO + 2,0 a 3,5 % H_2 . Berns patenteou em 1.991 o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa de N_2 de aços inoxidáveis, visando o aumento da resistência à corrosão na região superficial de aços inoxidáveis [13]. Posteriormente, em 1.996, Zoch e Berns patentearam o tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa de N_2 de aços inoxidáveis martensíticos, visando o endurecimento superficial com nitrogênio [14]. No mesmo ano, Berns patenteou um tratamento

similar (Solution Nitriding), porém visando a obtenção de camadas austeníticas com alto teor de nitrogênio sobre diversos tipos de aços inoxidáveis [15].

Este tratamento termoquímico em alta temperatura de aços inoxidáveis permite obter peças com resistência ao desgaste em meios corrosivos muito superior à dos aços inoxidáveis convencionais, sendo adequado, portanto, para a produção de componentes de sistemas hidráulicos submetidos à ação simultânea de desgaste e corrosão, tais como sistemas de geração de energia hidrelétrica (nitretação de componentes de turbinas hidráulicas), hélices de embarcações e sistemas de bombeamento de fluidos corrosivos (bombas, válvulas e tubulações).

Cabe frisar que nos tratamentos de nitretação gasosa sob atmosfera de N_2 a atmosfera nitretante é não explosiva e não tóxica. Adicionalmente, o fluxo de gás se faz desnecessário, evitando-se a aquisição de equipamentos de custo elevado, típicos da nitretação convencional.

Além da nitretação superficial de aços inoxidáveis, há relatos do uso do tratamento termoquímico em alta temperatura sob atmosfera gasosa rica em N_2 para nitretar peças de titânio (para serem usados em implantes cirúrgicos), fios de aços austeníticos (para obter aços com elevado teor de nitrogênio homogeneamente distribuído na seção transversal) e ligas Fe-Mn-Al-C (para obter materiais resistentes ao desgaste em meios corrosivos).

Nas seções seguintes relata-se o estado da arte referente à microestrutura e às propriedades de superfície dos aços inoxidáveis nitretados em alta temperatura.

2.3.1. Materiais para nitretação gasosa em alta temperatura

Os materiais a serem nitretados devem poder absorver intersticialmente elevados teores de nitrogênio na austenita sem que ocorra precipitação de nitretos (elevado limite de solubilidade com relação à precipitação de nitretos) e sem que ocorra evolução de nitrogênio gasoso (elevada solubilidade do nitrogênio com relação à evolução de N_2). O potencial termodinâmico para a dissolução de nitrogênio em condições de equilíbrio metal-gás, durante a

exposição isotérmica de aços à atmosferas gasosas ricas em nitrogênio, pode ser expresso como:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K_N = 0 \quad (2.1)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 = -RT \ln K_N \quad (2.2)$$

onde ΔG_0 , ΔH_0 e ΔS_0 são a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia padrão respectivamente, e K_N é a constante de equilíbrio da reação de absorção de nitrogênio para a temperatura T. A constante de equilíbrio, K_N , depende da atividade do nitrogênio dissolvido no aço, $a_N^{aço}$, e da pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, P_{N_2} , conforme a seguinte relação:

$$K_N \Big|_T = \frac{a_N^{aço}}{\sqrt{PN_2}} = \frac{f_N^X [N]}{\sqrt{PN_2}} \quad (2.3)$$

onde f_N^X é o coeficiente de atividade do nitrogênio que relaciona a atividade de nitrogênio dissolvido, $a_N^{aço}$, com a concentração das diferentes espécies atômicas na liga (incluindo o mesmo nitrogênio). Este coeficiente de atividade f_N^X pode ser expresso por uma serie de Taylor do tipo (considerando só os parâmetros de interação da primeira e segunda ordem):

$$\ln(f_N^X) = e_N^X [X] + r_N^X [X]^2 + e_N^X [N] \quad (2.4)$$

Combinando as equações 2.2 e 2.3, pode-se derivar uma expressão que relaciona o teor de nitrogênio na superfície do aço para as condições de equilíbrio metal-gás, [N], com a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, com a temperatura e com a composição do aço:

$$\ln[N]_{Fe-X} = \ln \sqrt{p_{N_2}} - \ln f_N^X - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} \quad (2.5)$$

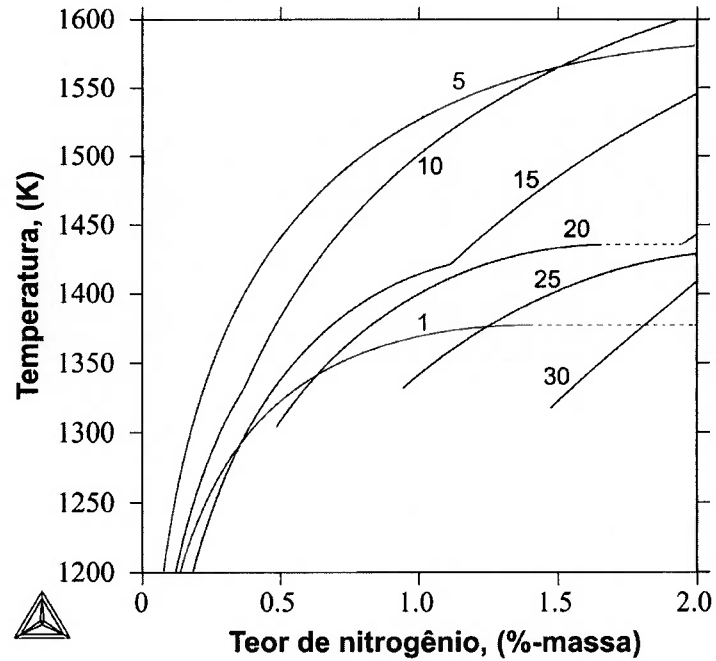
Da equação 2.5 pode-se inferir que para aumentar a quantidade de nitrogênio absorvido na superfície do aço deve-se aumentar a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera gasosa, diminuir a temperatura ou adicionar elementos de liga que tenham um parâmetro de interação $e_N^X [X]$ negativo (pois

levam a coeficientes de atividade menores). Os elementos de liga que têm parâmetro de interação negativa, de mais negativo a menos negativo, são: Ti, V, Nb, Cr, Mn, Mo e W. Por outro lado, os elementos com parâmetro de interação positiva, de menor a maior, são: Cu, Co, Ni, Al, Si, C e N. Como os elementos Ti, V e Nb aumentam o teor de nitrogênio absorvido, principalmente pela formação de nitretos, esses elementos são pouco usados, sendo o Cr o elemento chave para promover a absorção de elevados teores de nitrogênio durante nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis.

As **Figura 2.6** e **2.7** mostram o limite de solubilidade do nitrogênio no campo austenítico para ligas Fe-Cr-N em função da temperatura e do teor de cromo, tanto em relação à precipitação de nitretos (**Figura 2.6**) quanto para a evolução de nitrogênio gasoso (**Figura 2.7**). Na **Figura 2.6** observa-se que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos aumenta com o aumento da temperatura e varia não monotonicamente com o teor de cromo na liga: diminui com o aumento no teor de cromo, até teores entre 5 e 10 %-massa Cr (dependendo da temperatura), e aumenta para teores de cromo maiores. Na **Figura 2.7** observa-se que a solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de N_2 aumenta com o aumento do teor de cromo na liga e com a diminuição da temperatura. Observa-se, adicionalmente, nesta figura, que para as ligas de baixo teor de cromo ($\sim < 10$ %-massa) são necessárias pressões de N_2 maiores que 10 atm para conseguir dissolver teores de nitrogênio da ordem de 1%-massa, que são pressões muito elevadas para serem usadas em fornos convencionais de tratamento termoquímico.

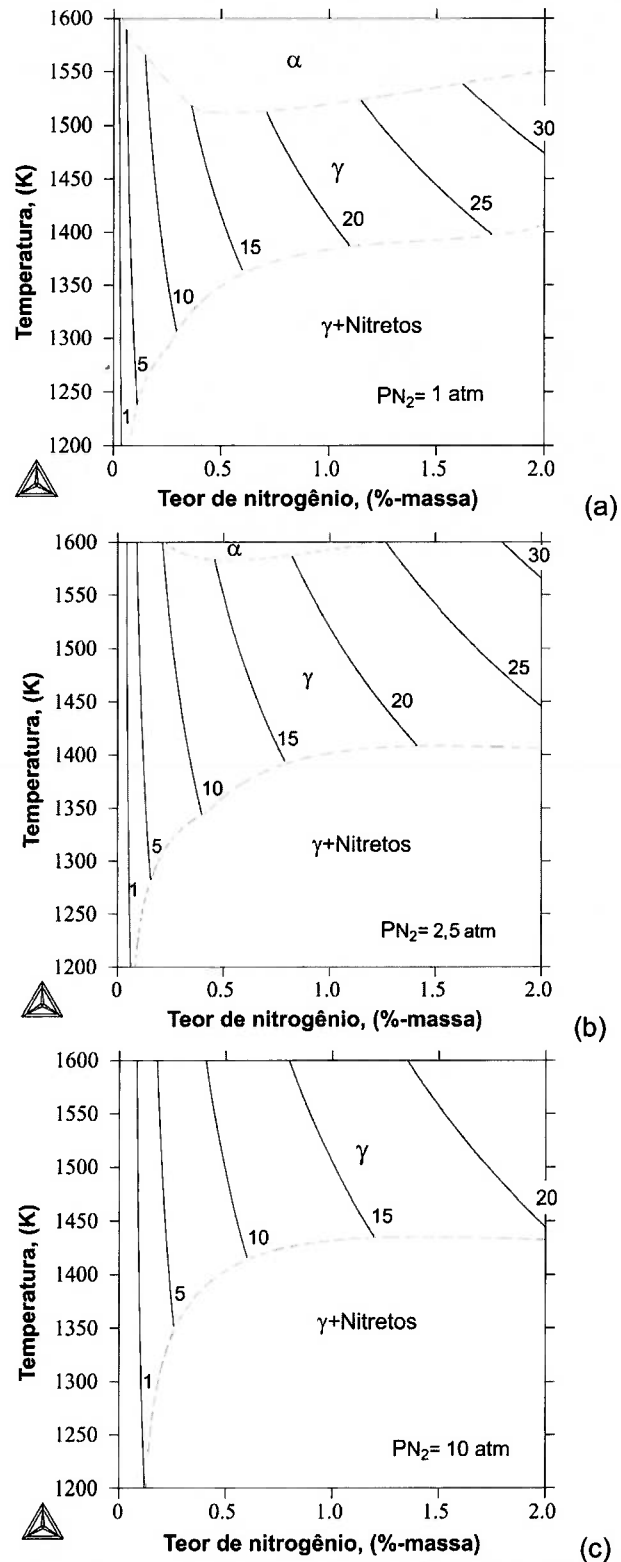
Na **Figura 2.8** mostra-se, esquematicamente, a relação entre a microestrutura no núcleo e na camada nitretada dos aços inoxidáveis tipicamente usados para nitretação gasosa em alta temperatura: martensíticos, martensítico-ferríticos, austeníticos e ferrítico-austeníticos. Na **Figura 2.9** mostra-se uma micrografia óptica bem como um perfil de dureza, para os aços relatados na **Figura 2.8**, após nitretação gasosa em alta temperatura. Dois tipos de camadas podem ser obtidos: austeníticas e martensíticas. Cabe salientar que os aços ferríticos não são nitretados por este tratamento, pois a

elevada temperatura de nitretação leva a peças com tamanho de grão exagerado no núcleo.



Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo (%-massa) da liga.

Figura 2.6 - Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos para ligas do sistema Fe-Cr-N [26].



Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo (%-massa) da liga.

Figura 2.7 - Solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de nitrogênio gasoso em função da pressão parcial de nitrogênio, para ligas do sistema Fe-Cr-N [26].

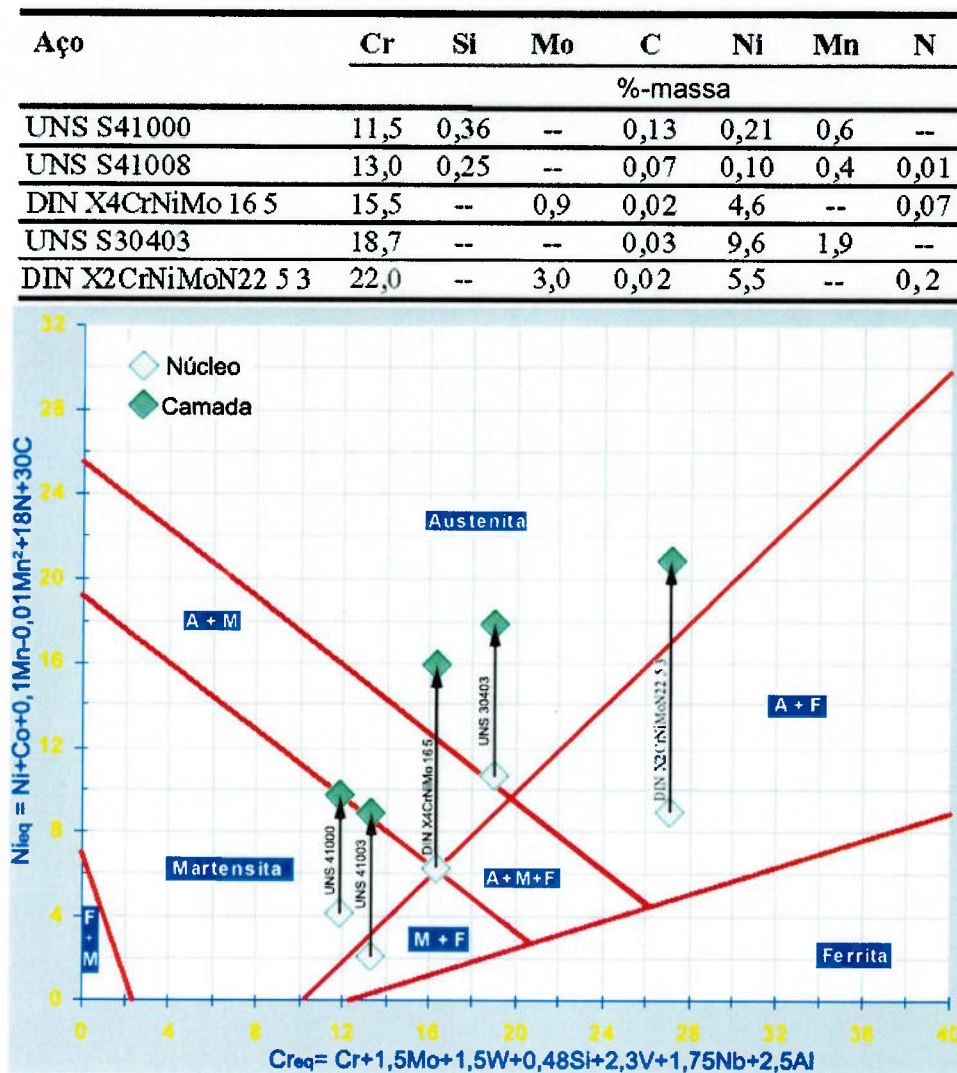
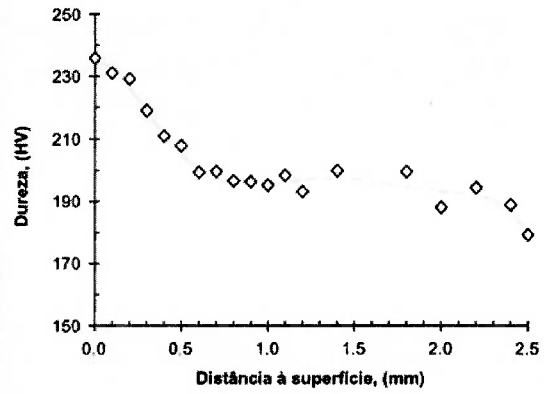
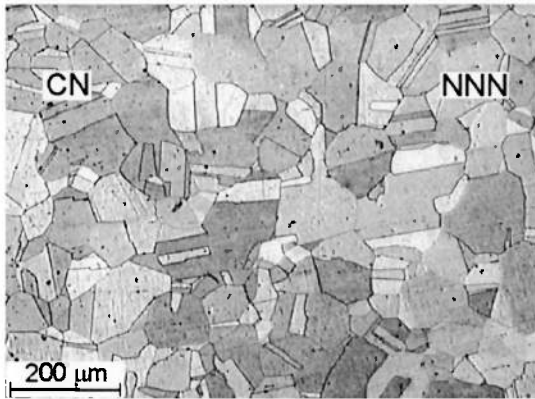
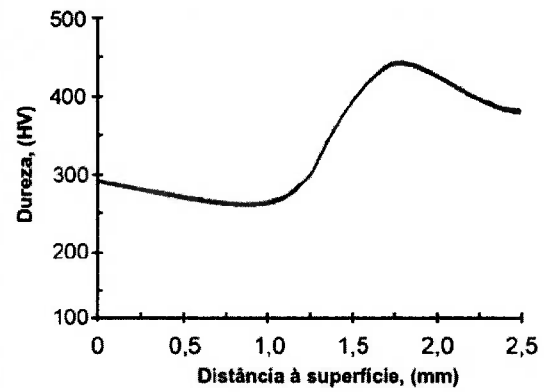
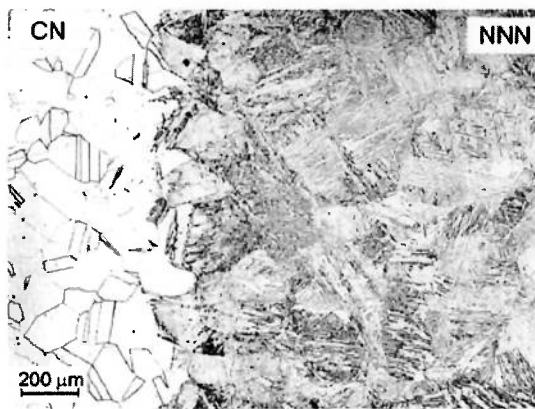


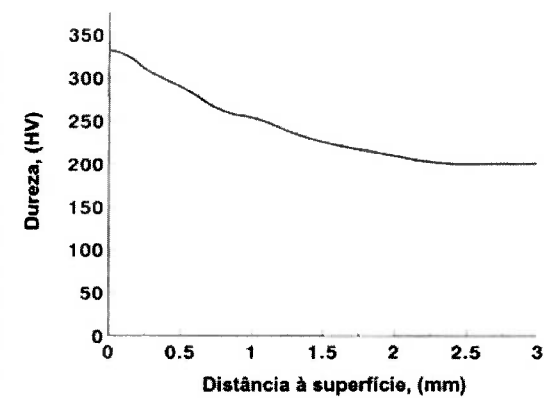
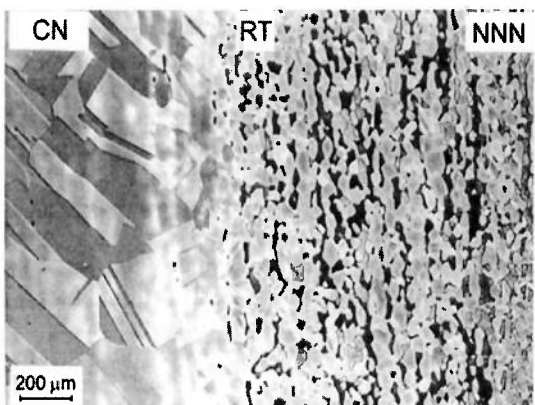
Figura 2.8 - Diagrama de Schaeffler revisado por Speidel e Uggowitzer [42], mostrando a relação entre a microestrutura no núcleo e na camada nitretada de 5 aços inoxidáveis tipicamente usados para nitretação gasosa em alta temperatura [26].



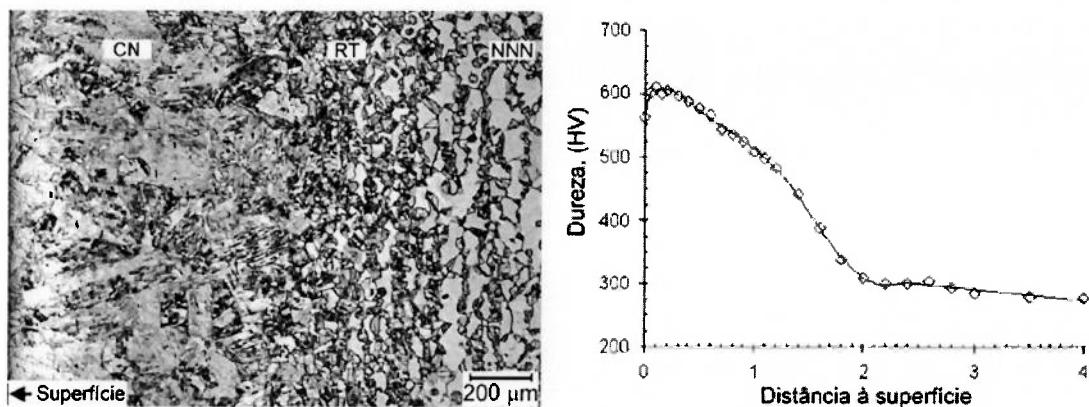
(a) UNS S30403 (Camada austenítica – Núcleo austenítico) [44]. 1.150 °C – 0,7 atm – 6h.



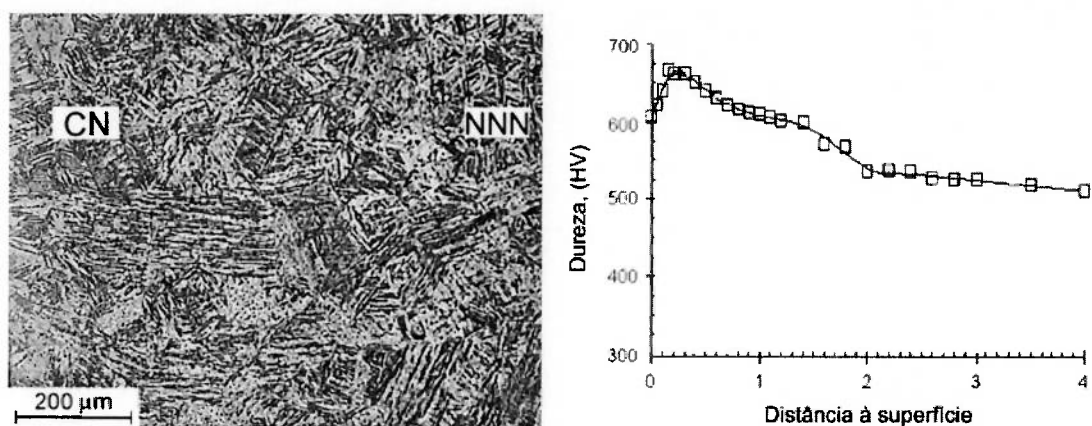
(b) DIN X4CrNiMo 16 5 (Camada austenítica – núcleo martensítico) [17]. 1.150 °C -2,3 atm - 24 h.



(c) UNS S31803 (Camada austenítica – núcleo ferrítico-austenítico) [18]. 1150 °C – 1,5 atm - 24 h



(d) UNS S41008 (Camada martensítica – núcleo martensítico-ferrítico) [25]. 1200 °C – 2,5 atm - 6h



(e) UNS S41000 (Camada martensítica – núcleo martensítico) [25]. 1200 °C – 2,5 atm - 6h.

CN: Camada nitretada

RT: Região de transição

NNN: Núcleo não nitretado

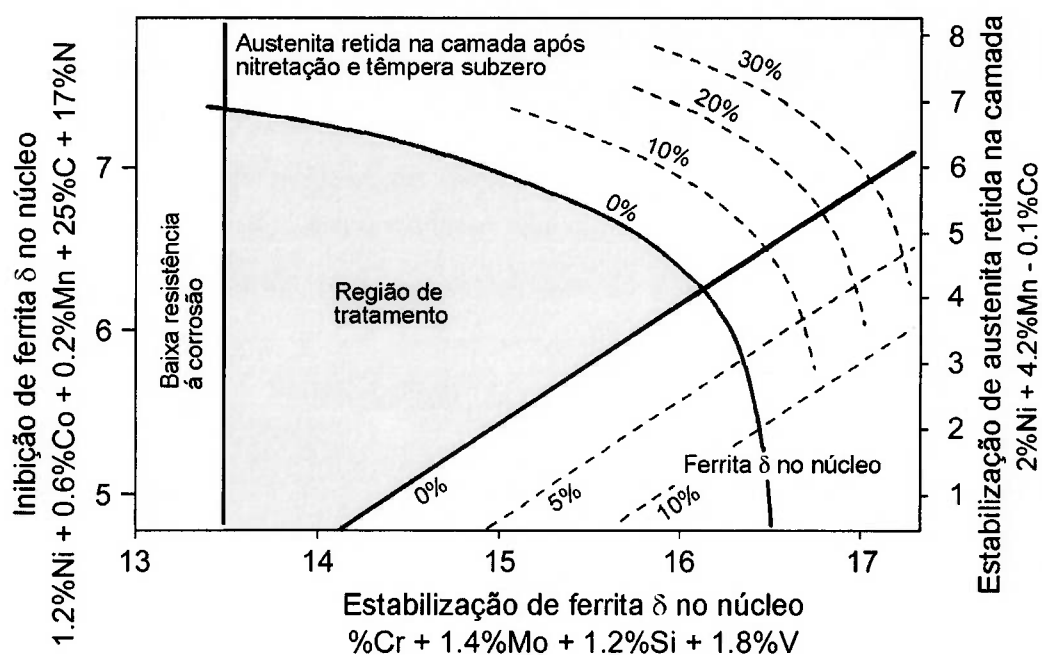
Figura 2.9 - Microestrutura e penetração de dureza para 5 aços inoxidáveis após nitretação gasosa em alta temperatura [26].

2.3.1.1. Peças com núcleos martensíticos e camadas martensíticas

Os aços martensíticos com baixo teor de níquel (por exemplo, o aço UNS 41000), são os de menor custo do grupo de aços disponíveis para nitretação gasosa em alta temperatura, como consequência do baixo teor de elementos de liga (entre 11 e 13 %-massa Cr). Após nitretação destes aços, obtém-se peças com núcleos martensíticos, com baixa fração de austenita retida (menor que 5 %) e camadas martensíticas, de elevada dureza e

moderada proporção de austenita retida (entre 5 e 10%). Como regra geral, estes materiais são submetidos à têmpera sub-zero seguida de revenimento em temperaturas em torno de 450 a 500 °C, sendo obtidas camadas completamente martensíticas de elevada dureza (750 HV) com uma dispersão fina de nitretos MN e carbonetos M_3C , sobre núcleos também martensíticos de menor dureza (~500 HV) contendo uma distribuição heterogênea de carbonetos $(Fe,Cr)_3C$. O diâmetro médio dos precipitados de revenido da camada nitretada é muito menor que os do núcleo não nitretado, como consequência do ordenamento atômico de curto alcance presente na martensita virgem, proporcionado pela adição de nitrogênio, diferente da segregação de pares Cr-Cr e C-C que se estabelece na martensita virgem sem nitrogênio. A microestrutura martensítica do núcleo destes materiais encontra-se muito próxima da região onde a ferrita delta não se dissolve completamente (**Figura 2.8**), ao passo que a microestrutura martensítica da camada encontra-se muito próxima da região em que a austenita não se transforma completamente em martensita durante a têmpera. Por isso, é mandatário um controle rígido da composição química do aço a ser nitretado, bem como da quantidade de nitrogênio absorvida durante a nitretação. A **Figura 2.10** mostra um diagrama elaborado por Ehrhardt [8], baseado em resultados experimentais e em fórmulas empíricas, que permite estimar o intervalo de composições ótimas para a obtenção de peças com núcleos martensíticos de dureza moderada e camadas superficiais martensíticas com frações baixas de austenita retida e elevada dureza (>59HRC).

A microestrutura monofásica que se estabelece na temperatura de nitretação, tanto no núcleo quanto na camada nitretada, leva a peças com grãos austeníticos grosseiros (diâmetro médio de grão de aproximadamente 100 μm). Assim, quando são necessárias peças de grãos austeníticos finos, deve ser realizado um tratamento de têmpera adicional após nitretação.



Intervalo de composições ótimas para a obtenção, após nitretação em alta temperatura, de uma camada martensítica de dureza elevada ao redor de um núcleo martensítico de dureza moderada.

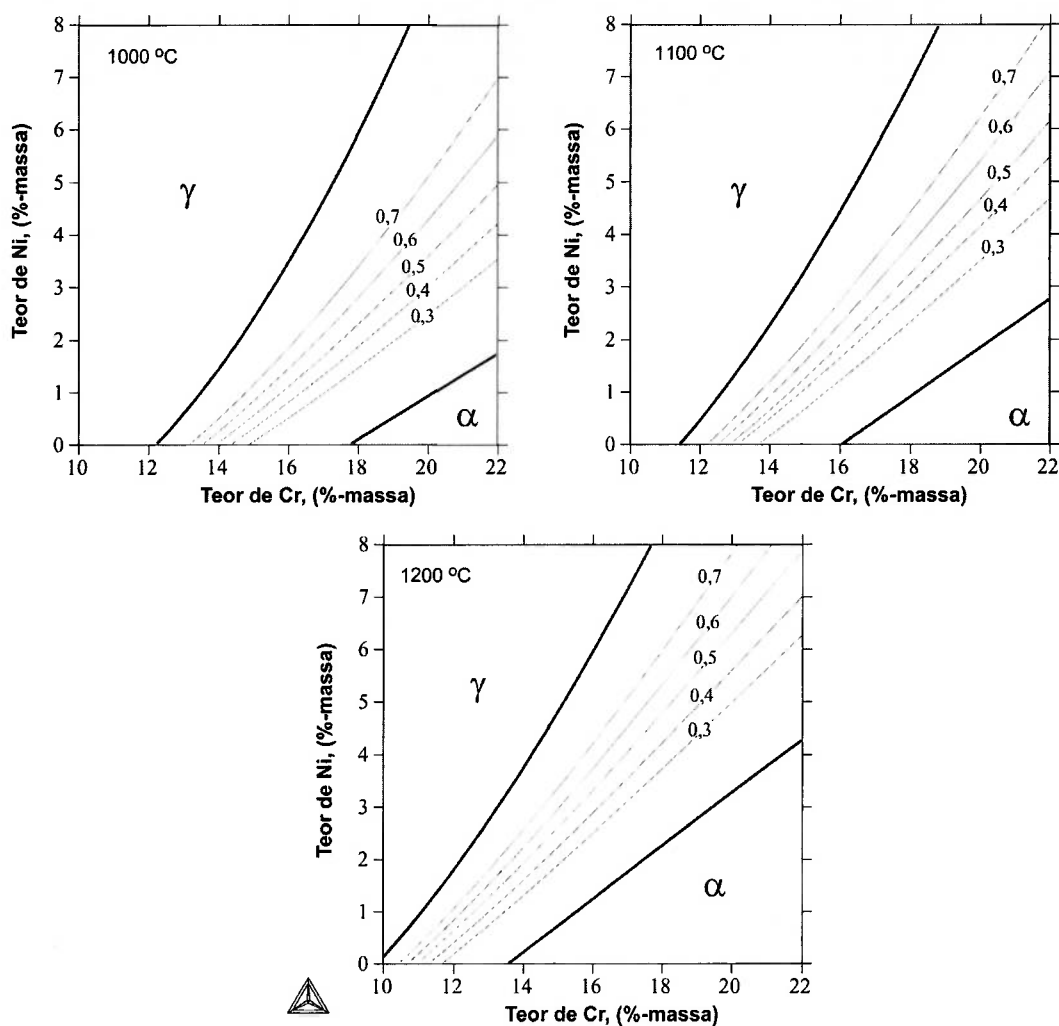
As composições são expressas em %-massa.

Figura 2.10 - Intervalo de composições químicas proposto por Ehrhardt [8] para a nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis martensíticos.

2.3.1.2. Peças com núcleos martensítico-ferríticos e camadas martensíticas

Os aços martensítico-ferríticos possuem teores de cromo (entre 13 e 15 %-massa) maiores que os aços martensíticos, o que permite obter camadas martensíticas de maior resistência à corrosão. No entanto, estes aços possuem teores de carbono muito menores (aproximadamente 0,05 %-massa) o que leva a peças menos duras. Após nitretação dos aços martensítico-ferríticos são obtidas peças com núcleos bifásicos de grão fino, baixa dureza e moderada ductilidade e camadas martensíticas de elevada dureza, alta proporção de austenita retida (entre 10 e 20%) e grão grosseiro. Como regra geral, estes materiais são submetidos à têmpera sub-zero seguida de revenimento em temperaturas em torno de 450 a 500 °C, sendo obtidas camadas completamente martensíticas de elevada dureza (aproximadamente 700 HV) com uma dispersão fina de nitretos MN, sobre núcleos bifásicos moles (aproximadamente 250 HV). Para garantir uma elevada tenacidade, a

proporção de martensita no núcleo não nitretado deve estar em torno de 30 a 40%. Da mesma forma que nos aços martensíticos, o refino do grão austenítico da camada nitretada pode ser feito realizando uma têmpera adicional após nitretação. Na **Figura 2.11** mostra-se o efeito da temperatura, do teor de cromo e do teor de níquel na proporção de martensita na microestrutura bifásica de um aço com 0,5%Mn-0,5%Si-0,05%C, %-massa. Observa-se que para ligas com teores de cromo entre 13 e 15 %-massa o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura deve ser feito entre 1.100 e 1.200 °C com o intuito de se obter núcleos não nitretados com proporções de martensita entre 30 a 40%.



Os valores indicados nas curvas representam a fração de austenita durante a austenitização (que é igual à fração de martensita após têmpera).

Figura 2.11 - Fração de martensita após têmpera em função da temperatura de austenitização, do teor de Cr e do teor de Ni para um aço com 0,5%Mn-0,5%Si-0,05%C (%-massa) [26].

2.3.1.3. Peças com núcleos martensíticos e camadas austeníticas.

Da família de aços martensíticos, os aços ligados com níquel são os que possuem os maiores teores de cromo. Como a supressão da ferrita delta é feita com adições de níquel, estes aços possuem baixos teores de carbono (entre 0,01 e 0,05) sendo tenazes e possuindo baixa temperatura de transição dúctil-frágil. Após nitretação destes aços são obtidas peças com núcleos de dureza moderada (aproximadamente 350 HV) e camadas austeníticas moles (aproximadamente 250 HV). A estabilidade da fase austenita da camada nitretada é baixa, podendo-se transformar para martensita, como consequência da aplicação de cargas durante serviço. Durante o tratamento de nitretação ambas as regiões, a camada nitretada e o núcleo não nitretado, são austeníticos, o que leva à ocorrência de intenso crescimento de grão (diâmetro médio de grão de aproximadamente 100 μm). No entanto, estes grãos grosseiros não podem ser refinados nem por têmperas adicionais após nitretação, pois a camada austenítica não sofre transformação de fase durante tratamento térmico, nem por deformação e recristalização, pois ocorreria precipitação de martensita na camada austenítica.

2.3.1.4. Peças com núcleos austeníticos e camadas austeníticas

A nitretação gasosa de aços inoxidáveis austeníticos permite a obtenção de peças com camadas austeníticas de moderada dureza (aproximadamente 300 HV) sobre núcleos austeníticos moles (aproximadamente 180 HV). A adição de nitrogênio na região superficial eleva acentuadamente a estabilidade da fase austenita, permitindo a obtenção de camadas com baixas temperaturas M_{d30} (aproximadamente -100 °C). Da mesma forma que nos aços martensíticos, durante a nitretação há ocorrência de acentuado crescimento de grão por causa da estrutura monofásica. Berns *et al* [8],[18] relataram o refino de grão na região superficial da camada nitretada, por meio de jateamento seguido de recozimento de recristalização.

Nos aços onde a estabilização da fase austenita é feita com adições de níquel é possível dissolver intersticialmente menores teores de nitrogênio que nos aços onde a estabilidade da austenita é obtida por meio de adições de Mn,

por causa da mudança de sinal no parâmetro de interação e_N^X , pois e_N^{Ni} é positivo e e_N^{Mn} é negativo.

2.3.1.5. Núcleos ferrítico-austeníticos – camadas austeníticas

Os aços dúplex são os de maior custo do grupo de aços disponíveis para nitretação gasosa em alta temperatura, como consequência do alto teor de elementos de liga e da necessidade de um rigoroso controle durante o processamento. Após nitretação destes aços, obtém-se peças com núcleos ferrítico-austeníticos, de moderada dureza (aproximadamente 300 HV), e camadas austeníticas, com dureza ligeiramente superior à do núcleo (aproximadamente 350 HV). A microestrutura dúplex inibe a ocorrência de crescimento de grão no núcleo, o que permite obter peças com elevada relação limites de escoamento / tenacidade. Por outro lado, o alto teor de cromo destes materiais (tipicamente entre 22 e 27 %-massa) e a elevada relação Cr/Ni, levam a teores de nitrogênio, dissolvido intersticialmente na superfície do aço, da ordem de 0.9 %-massa, que por sua vez levam à formação de camadas austeníticas de máxima dureza obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura. Contrariamente ao mencionado para os aços martensítico-ferríticos, nos aços dúplex a proporção ótima das fases ferrita e austenita, em relação a uma adequada relação ductilidade/resistência, é da ordem de 50% de cada fase. Adicionalmente, tem sido relatado [49] que proporções menores de 30% de alguma das duas fases comprometem marcadamente as propriedades mecânicas do material.

É importante nitretar o material numa região onde o domínio de estabilidade da austenita seja amplo, não só pela capacidade de se obter uma microestrutura 100% austenítica, mas também, porque o potencial termodinâmico para o crescimento da camada austenítica (o gradiente de nitrogênio na camada) aumenta com o aumento da espessura da região de estabilidade da austenita.

2.3.2. Tamanho de grão e textura de camadas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis

A microestrutura monofásica (austenítica) na temperatura de nitretação, associada à elevada temperatura e aos prolongados tempos de tratamento, leva invariavelmente a camadas nitretadas com grãos austeníticos grosseiros ($\sim 200 \mu\text{m}$) [17][18]. Adicionalmente, Berns *et al* [8][18] relataram que, na camada nitretada, crescem grãos colunares, alinhados ao gradiente de nitrogênio. Eles compararam o diâmetro médio de grão na camada nitretada (austenítica) com o diâmetro médio de grão no núcleo não nitretado dos aços DIN X4CrNiMo16 5 (martensítico), X5CrNiMo17 12 2 (austenítico) e X2CrNiMoN 22 5 3 (dúplex), nitretados a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h (**Figura 2.12**) [18]. Relataram que no aço dúplex a microestrutura bifásica inibe o crescimento de grão no núcleo não nitretado, levando a superfícies austeníticas com diâmetros médios de grão aproximadamente 3 vezes maiores que o núcleo não nitretado. Por outro lado, para o aço austenítico e para o aço martensítico (que têm camada nitretada austenítica) eles relataram que há pouca diferença no crescimento de grão da camada nitretada e do núcleo não nitretado. Como a nitretação gasosa em alta temperatura é um tratamento termoquímico aplicado a peças com dimensões próximas da final, não é possível refinar o grão das camadas austeníticas por meio de deformação da peça toda seguida de recozimento de recristalização. No entanto, Berns *et al* [8][18] relataram a possibilidade de refinar o grão da região superficial da camada nitretada por meio de jateamento seguido de recozimento de recristalização.

Nos aços com camadas martensíticas, uma têmpera adicional pode refinar os grãos da austenita prévia [8][18], porém este mecanismo de refino de grão vê-se limitado, em parte, pela elevada temperatura de austenitização da segunda têmpera ($\sim 1.100 \text{ }^\circ\text{C}$), que deve ser elevada o suficiente para dissolver todos os nitretos formados durante o aquecimento.

Na literatura prévia observa-se a existência de só um trabalho sobre textura das camadas nitretadas, realizado por Padilha *et al* [37]. Os autores estudaram a textura de um aço dúplex DIN 1.4462 nitretado sob atmosfera de N_2 a $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. Para a ferrita do núcleo das amostras, as principais

componentes da textura observadas foram: $(100)[011]$, $(110)[\bar{1}\bar{1}1]$, $(110)[\bar{1}11]$. Por outro lado, para a austenita do núcleo das amostras as principais componentes de textura foram: $(001)[110]$, $(110)[\bar{1}\bar{1}1]$, $(110)[\bar{1}12]$. Já para a camada austenítica superficial eles relataram a predominância das componentes $(110)[\bar{1}\bar{1}1]$ e $(110)[\bar{1}11]$ e o enfraquecimento da componente $(001)[110]$. Adicionalmente, eles concluíram que durante o crescimento da camada superficial austenítica, a dissolução dos grãos de ferrita gera recristalização secundária dos grãos austeníticos da camada nitretada, porém não mostraram uma evidência experimental que confirme a sua análise (como, por exemplo, uma micrografia ou um diagrama de distribuição de tamanhos de grão).

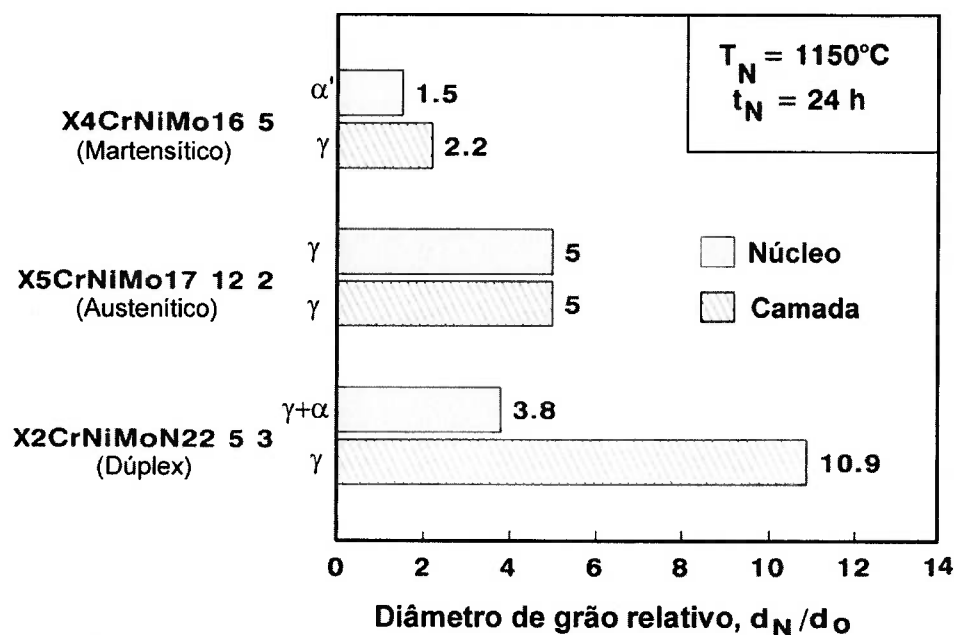


Figura 2.12 – Diâmetro médio de grão na camada nitretada e no núcleo não nitretado em comparação com o diâmetro médio de grão do material não nitretado, para três aços com camadas austeníticas e núcleos de diferente microestrutura [18].

2.3.3 Propriedades de superfície de camadas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura

A nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis permite obter peças com resistência ao desgaste em meios corrosivos muito superior à dos aços inoxidáveis convencionais, sendo este tratamento apropriado para a produção de componentes de sistemas hidráulicos submetidos à ação simultânea de desgaste e corrosão, tais como sistemas de geração de energia hidrelétrica (nitretação de componentes de turbinas hidráulicas), hélices de embarcações e sistemas de bombeamento de fluidos corrosivos (bombas, válvulas e tubulações).

2.3.3.1. Propriedades de superfície de camadas austeníticas

As camadas austeníticas obtidas sobre núcleos austeníticos ou núcleos martensíticos possuem uma resistência à corrosão localizada muito superior à do núcleo não nitretado. Já a resistência à corrosão localizada das camadas austeníticas obtidas sobre núcleos dúplex é muito similar à do núcleo não nitretado [8],[11],[13]-[23]. Porém, em todos estes casos, a resistência ao desgaste, e principalmente ao desgaste em meios corrosivos, é muito superior na camada nitretada quando comparada com o núcleo não nitretado.

Na **Figura 2.13** mostra-se as curvas de polarização cíclica de ensaios de corrosão feitos a 50 °C em solução 5,0% NaCl + 0,5M H₂SO₄ para o aço duplex UNS S31803 com e sem tratamento de nitretação, como também para o aço austenítico UNS S30403 solubilizado. Adicionalmente, na **Figura 2.14** relata-se o potencial de corrosão por pite na superfície nitretada (austenítica), bem como no núcleo não nitretado, para os aços DIN X4CrNiMo16 5 (martensítico), X5CrNiMo17 12 2 (austenítico) e X2CrNiMoN 22 5 3 (dúplex), ensaiados a 20 °C em água de mar sintética com 3% de NaCl. Nestas duas figuras pode-se observar que as camadas austeníticas com alto teor de nitrogênio possuem potencial de corrosão por pite da mesma ordem que o aço dúplex, porém muito superior aos aços austeníticos e martensíticos sem nitrogênio.

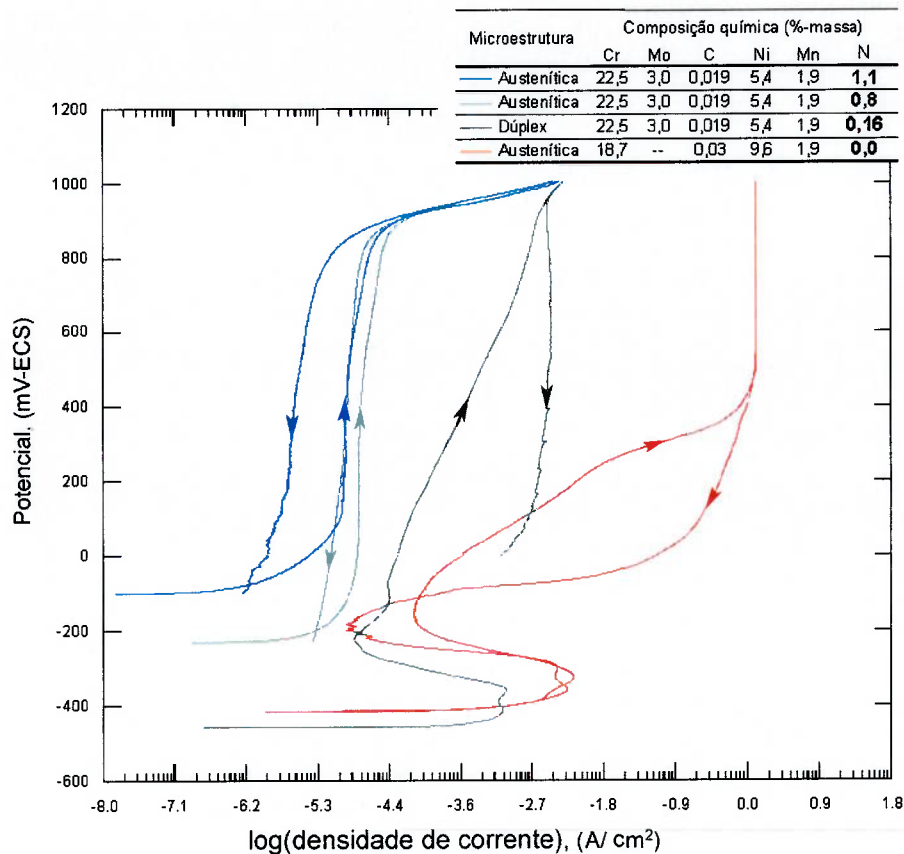


Figura 2.13 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para os aços UNS S31803 e S30403 [43].

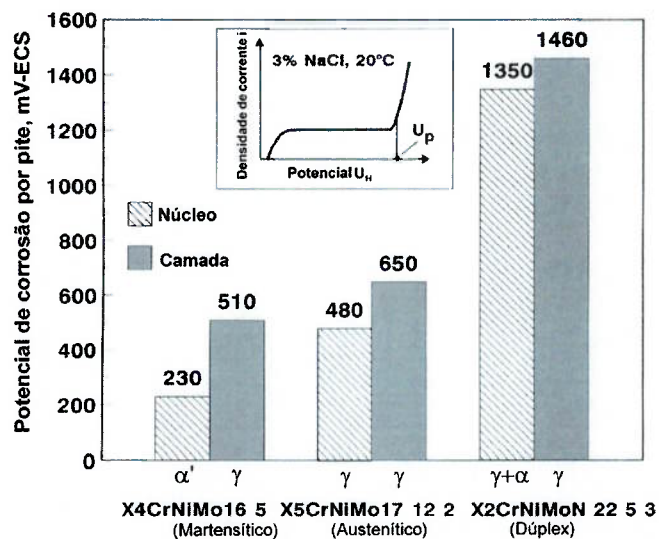


Figura 2.14 – Potencial de corrosão por pite da camada nitretada e do núcleo não nitretado para os aços DIN X4CrNiMo16 5, X5CrNiMo17 12 2 e X2CrNiMoN 22 5 3 [18].

Para microestruturas completamente austeníticas tem-se observado que o efeito benéfico das adições de nitrogênio na resistência à corrosão por pite é muito superior ao efeito de adições de cromo, sendo similar ao de adições adiciones de Mo (quando comparados em %-at), como mostrado na **Figura 2.15**.

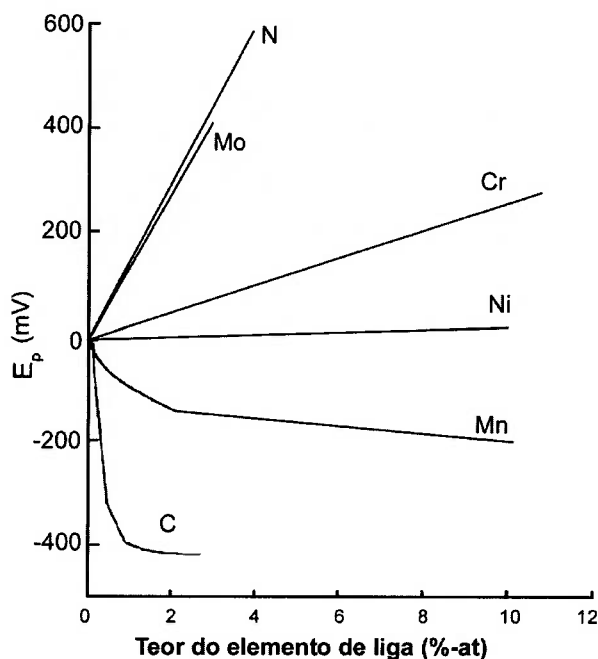


Figura 2.15 - Efeito da adição de elementos de liga no potencial de corrosão por pite em soluções diluídas contendo íons cloreto para um aço austenítico [50].

Com o intuito de analisar, indiretamente, a diferença nas propriedades elasto-plásticas da camada nitretada e do núcleo não nitretado, Berns et al [23] realizaram ensaios de tensão e de dureza em cilindros de 2,3 mm de diâmetro, dos aços DIN X2CrNiMo17 13 2 e X2CrNiMoN22 5 3, previamente submetidos tanto a tratamento térmico de solubilização (1.050 °C durante 0,5 h), como também a tratamento térmico de nitretação (1.150 °C durante 18h). Na **Tabela 2.4** relatam-se os resultados destes ensaios. Observa-se que, no aço austenítico, com o aumento do teor de nitrogênio aumentam a dureza e a resistência à tração e diminui a ductilidade, havendo pouca variação na relação entre o limite de resistência (LR) e o limite de escoamento ($LE_{0,2}$) -que diminui de 2,4 para 2,0. Por outro lado, no aço dúplex, com o aumento no teor de nitrogênio há mudança na

microestrutura – que se torna completamente austenítica -, ocorrendo aumento no limite de resistência e pequeno ganho de ductilidade.

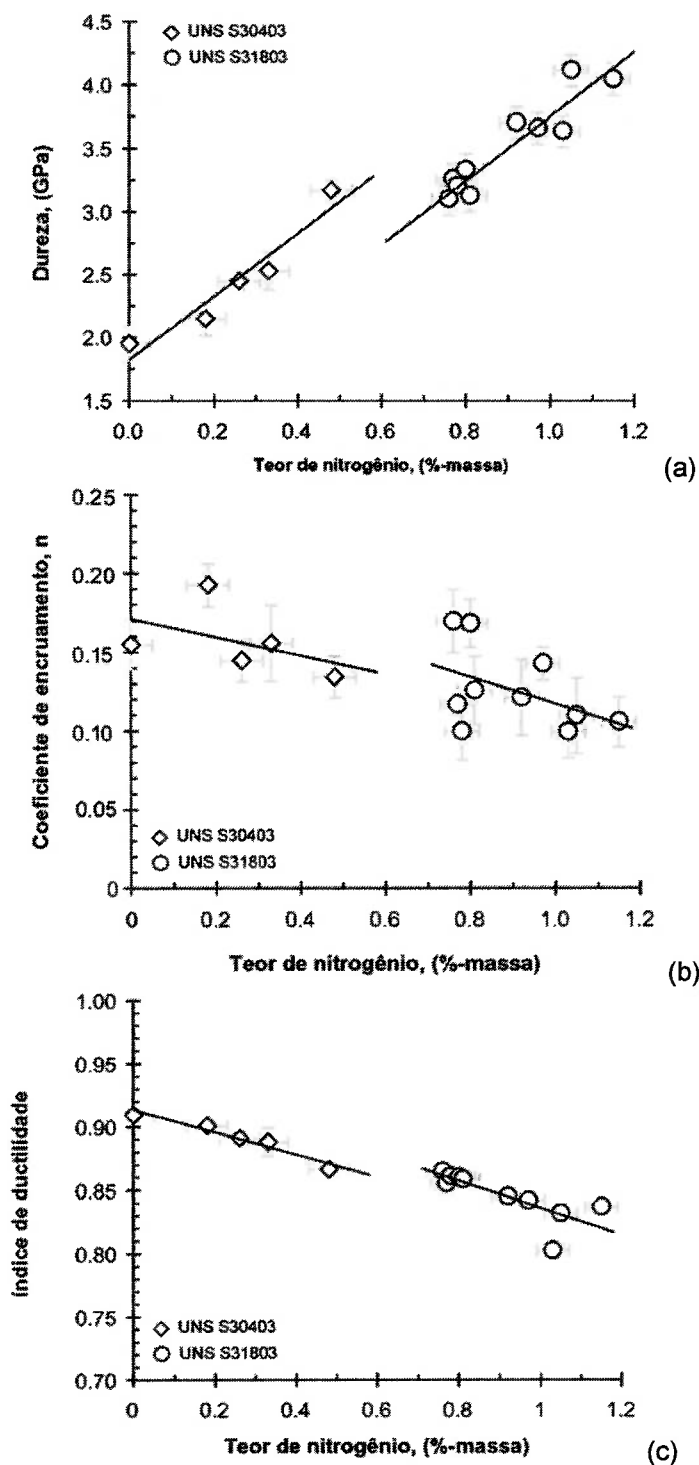
Tabela 2.4 – Efeito da adição de nitrogênio nas propriedades elasto-plásticas durante ensaios de tração e de dureza dos aços DIN X2CrNiMo17 13 2 e X2CrNiMoN22 5 3 [23].

Aço	Microestrutura	Teor de N (%-massa)	Dureza (HV30)	LE _{0,2} (Mpa)	LR (Mpa)	A ₅ (%)	Z (%)
X2CrNiMo	Austenítica	--	142	240	590	59	81
17 13 2	Austenítica	0,42	210	396	790	46	66
X2CrNiMo	Dúplex	0,195	221	501	765	50	59
N22 5 3	Austenítica	0,78	302	580	1005	58	61

Na **Figura 2.16** mostra-se a dureza, o índice de ductilidade durante indentação⁶ e o coeficiente de encruamento durante indentação⁷, calculados por meio de ensaios de indentação com controle do carregamento e monitoramento da penetração (nano indentação), em função do teor de nitrogênio, para camadas austeníticas obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura do aço dúplex UNS S31803 e do aço austenítico UNS S30403. Observa-se o marcado efeito do teor de nitrogênio na dureza, que varia linearmente com o teor de nitrogênio, atingindo valores da ordem de 4,15 GPa (~390 HV) para camadas austeníticas com teores de nitrogênio da ordem de 1,1 %-massa. O endurecimento das camadas é acompanhado por pouca variação do coeficiente de encruamento e do índice de ductilidade durante indentação. Mesmo existindo uma pequena variação na relação entre a dureza e o teor de nitrogênio em solução sólida entre estes dois aços, os dados mostram que a dureza destas camadas austeníticas depende principalmente do teor de nitrogênio.

⁶ O índice de ductilidade durante a indentação representa a fração do trabalho total que é usada para deformar plasticamente o material durante ensaios de dureza.

⁷ O coeficiente de encruamento durante indentação representa o encruamento que o material sofre durante ensaios de dureza.



No aço UNS S30403 as medidas foram feitas em amostras com similares diâmetro de grão médio (~ 80 mm) e microtextura, ao passo que no aço UNS S31803 as medidas foram feitas em amostras com diferentes diâmetro de grão médio (entre 20 e 120 mm) e microtextura.

Figura 2.16 - Dureza, coeficiente de encruamento durante indentação e índice de ductilidade durante indentação como função do teor de nitrogênio na superfície nitretada dos aços UNS S30403 [44] e UNS S31803 [43].

Como conseqüência da elevada resistência à corrosão localizada, associada a uma austenita endurecida por solução sólida, porém dúctil e com alta capacidade de encruamento, a resistência à cavitação, à cavitação-corrosão à erosão-corrosão e ao deslizamento-corrosão das camadas austeníticas com alto teor de nitrogênio, obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura, são muito superiores à dos aços inoxidáveis convencionais.

Em todos os casos relatados na literatura prévia [8],[11],[13]-[23],[45],[47]-[48] a resistência ao desgaste em meios corrosivos das camadas austeníticas aumenta com o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida, que aumenta simultaneamente a resistência à corrosão e a dureza. No entanto, em condições severas de desgaste associadas a condições de corrosão moderada, tem sido observado que microestruturas austeníticas contendo precipitação de nitretos podem apresentar desempenhos melhores que camadas austeníticas com menores teores médios de nitrogênio e livres de precipitados [18], [20],[23],[43]. Berns *et al* observaram que durante ensaios de desgaste por erosão-corrosão, em meios onde a severidade de corrosão é moderada e a intensidade da componente erosiva é elevada, uma microestrutura consistente de uma matriz austenítica contendo frações moderadas (~ 20%-vol) de perlita de nitrogênio, levam a camadas austeníticas que sofrem menores taxas de desgaste que microestruturas completamente austeníticas com menores teores de nitrogênio [18],[20],[23]. Por outro lado, Garzón *et al* [43] observaram que uma dispersão fina e heterogênea de nitretos de cromo numa matriz austenítica melhora consideravelmente a resistência à erosão por cavitação em testes vibratórios realizados em água de mar sintética, quando comparada a uma microestrutura completamente austenítica.

Berns *et al* [8],[17],[18] relataram uma acentuada melhoria da resistência à erosão por cavitação em água destilada de aços austeníticos, dúplex e martensíticos após tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura. Em trabalho paralelo à presente tese, Garzón *et al* [43]-[45] observaram que a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 melhora acentuadamente a resistência à erosão por cavitação, tanto em água destilada quanto em água de mar sintética. Por meio do controle

do teor de nitrogênio, do tamanho de grão e da textura foi possível diminuir a taxa de perda de massa em erosão por cavitação, em até 20 vezes para o aço dúplex e até 8,5 vezes para o aço austenítico, em comparação com os materiais simplesmente solubilizados (vide **Figura 2.17**). O efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à erosão por cavitação foi por eles atribuído a: (i) aumento na resistência à deformação plástica, (ii) distribuição mais homogênea da deformação plástica gerada pela erosão por cavitação e (iii) mudanças nos principais mecanismos de perda de massa, que se tornam mecanismos de maior consumo de energia de impacto. Por outro lado, o efeito benéfico do refino de grão e do aumento da intensidade da textura sobre a resistência à erosão por cavitação foi por eles atribuído a: (i) endurecimento por refino de grão, que leva a aumento da resistência à deformação plástica e a diminuição da intensidade do micro-relevo gerado na superfície do material por causa da erosão por cavitação e (ii) aumento da fração de grãos orientados em direções que consomem maior energia de impacto.

Na **Figura 2.17** é apresentada a resistência à cavitação normalizada⁸ em função da dureza, dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803, tanto nitretados quanto simplesmente solubilizados, e indicada a direção de desenvolvimento destes novos materiais: camadas austeníticas mais duras. Adicionalmente, na **Figura 2.18** compara-se a resistência à cavitação normalizada dos aços nitretados UNS S30403 e UNS S31803 com a dos mesmos materiais simplesmente solubilizados, e a das ligas de cobalto Ireca e Stellite 6, resistentes ao desgaste. Observa-se claramente que o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura permite obter camadas austeníticas com resistência à erosão por cavitação equivalente à das ligas de cobalto (cabe salientar que o aço inoxidável é um material de baixo custo e de maior resistência à corrosão em relação às ligas de cobalto mencionadas).

⁸ Taxa de perda de massa em erosão por cavitação do aço UNS S30403 dividida pela taxa de perda de massa do aço em consideração.

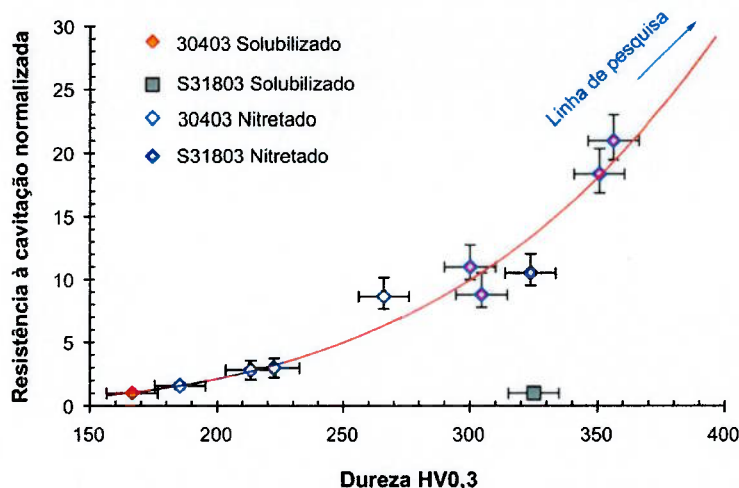


Figura 2.17 - Relação entre a dureza e a resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 com e sem tratamento de nitretação [45].

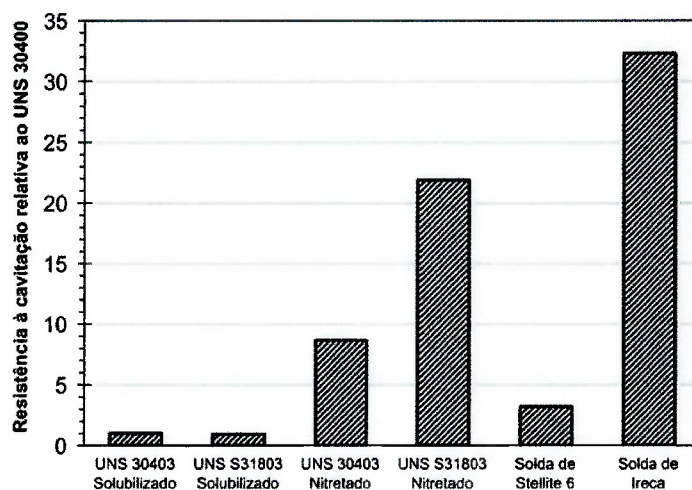


Figura 2.18 - Resistência à cavitação normalizada dos aços inoxidáveis UNS S30403 e UNS S31803 e das ligas de cobalto Stellite 6 e Ireca [45].

Na **Figura 2.19** mostra-se a perda de massa acumulada após 1000 h de serviço, medida num desvio instalado na tubulação de uma planta de processamento de hidrocarbonetos, sendo analisadas camadas austeníticas obtidas por nitretação dos aços dúplex DIN X2CrNiMoN22 5 3, X4CrNiMoN 27 5 2 e X40CrNiMoN27 5 [18]. Na tubulação circula um fluido com pH=5, a 45 °C que contem 15.000 ppm de íons cloreto e 15% de partículas sólidas, sendo a velocidade do fluido de 28 m/s. Observa-se que tanto a camada austenítica livre de precipitados quanto as camadas austeníticas com carbonetos e nitretos

apresentam melhor resistência à erosão-corrosão que os núcleos dúplex. O tratamento de nitretação levou a peças que sofrem perdas de massa entre 1,5 e 2,1 vezes menores que o material simplesmente solubilizado.

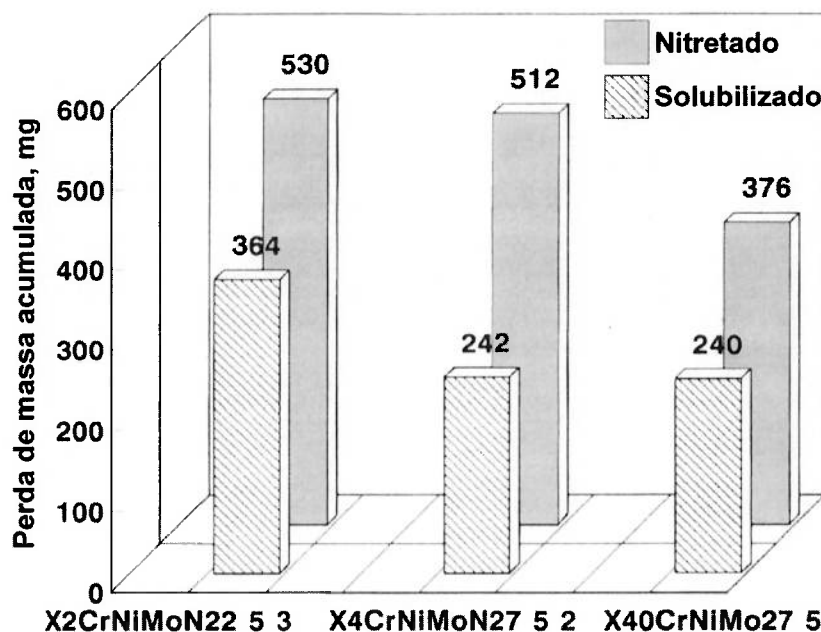


Figura 2.19 – Perda de massa acumulada após 1.000 h de erosão-corrosão em um *desvio* instalado na tubulação de uma planta de processamento de hidrocarbonetos [18].

2.3.3.2. Propriedades de superfície de camadas martensíticas

As camadas martensíticas com alto teor de nitrogênio, obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura, possuem resistência à corrosão e ao amolecimento durante o revenido superiores às dos aços martensíticos ligados com carbono (UNS S41000 e UNS 42000). Siebert [17], por meio de ensaios potenciodinâmicos de corrosão feitos a 25 °C em solução 3,0% NaCl, concluiu que o potencial de corrosão por pite (em mV-ECS) de aços inoxidáveis martensíticos, antes e após tratamento de nitretação, varia linearmente com a concentração de cromo, molibdênio e nitrogênio (vide **Figura 2.20**). Ela calculou, por meio de regressão linear dos dados experimentais, o seguinte índice de corrosão por pite (Pitting Resistance Equivalent Number, PREN) em função da concentração (%-massa) dos elementos de liga:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (2.6)$$

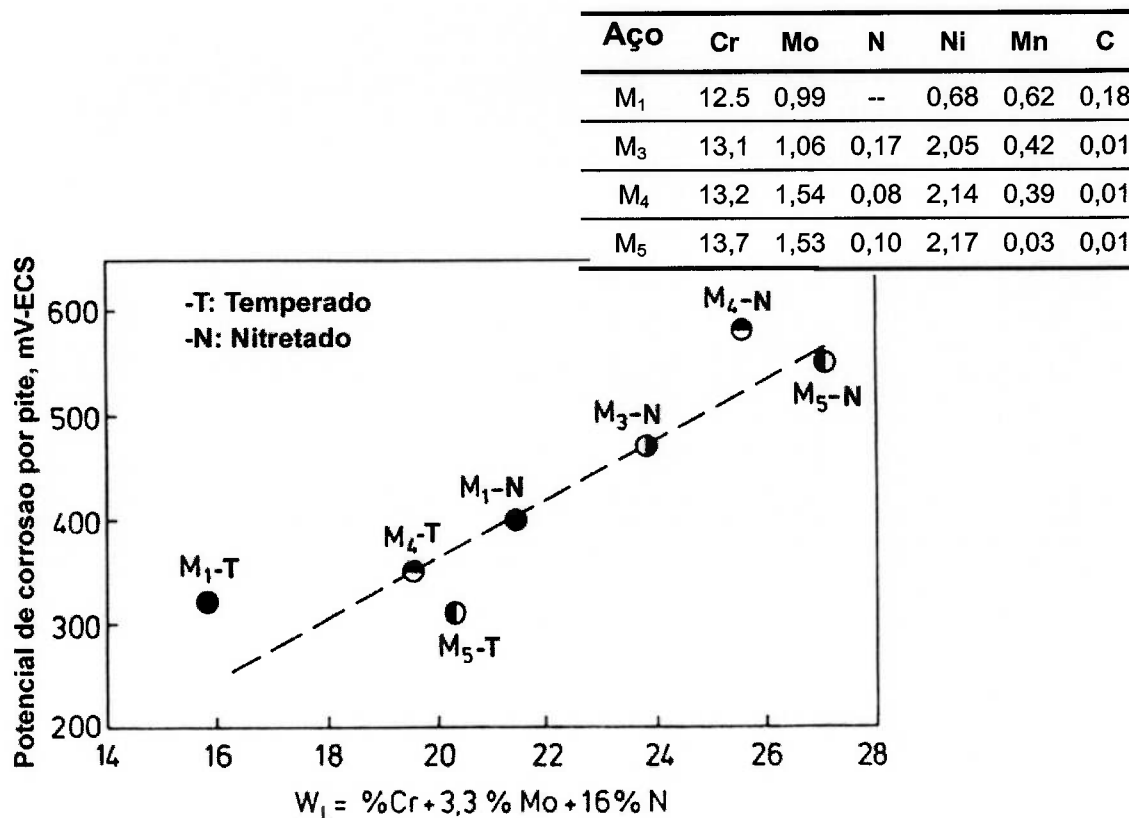
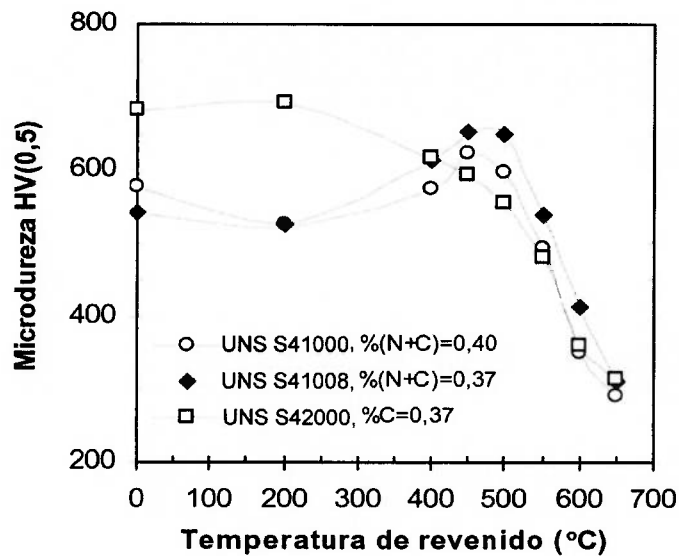


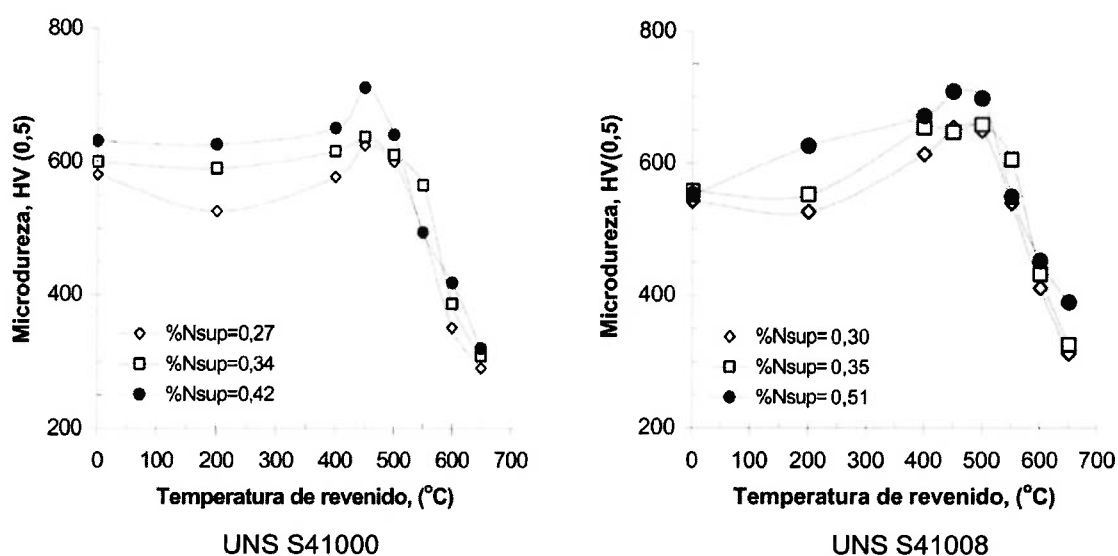
Figura 2.20 – Relação entre o teor de elementos de liga e o potencial de corrosão por pite a 25 °C numa solução 3,0 % NaCl de camadas martensíticas obtidas por nitretação em alta temperatura [17].

Na **Figura 2.21** mostra-se o efeito da temperatura de revenimento na dureza superficial do aço UNS S42000 temperado e dos aços UNS S41000 e 41008 nitretados, todos com teor de intersticiais (%-massa [C+N] \approx 0,37) aproximadamente igual. Observa-se que o aço não nitretado apresenta a maior dureza no estado temperado, bem como quando temperado e revenido a 200 °C. No entanto, este aço sem nitrogênio amolece com o aumento da temperatura, ao contrário dos aços nitretados, que apresentam uma dureza máxima para temperaturas de revenido entre 450 e 500 °C, gerada por endurecimento secundário (conforme relatado no **ANEXO 3**). Assim, para temperaturas de revenido maiores que 400 °C, os aços nitretados possuem maior dureza que o aço temperado. Adicionalmente, quanto maior é o teor de nitrogênio do aço nitretado maior é a intensidade do endurecimento secundário (**Figura 2.22**), como conseqüência da precipitação mais intensa de nitretos coerentes.



As composições são expressas em %-massa.

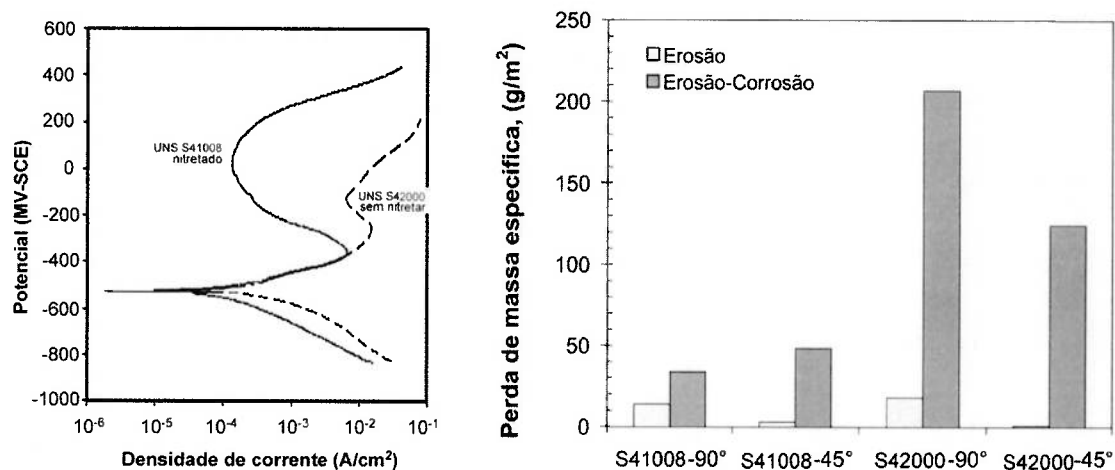
Figura 2.21 - Efeito da temperatura de revenido na dureza do aço UNS S42000 temperado e dos aços UNS S41000 e S41008 nitretados, com teor de intersticiais aproximadamente igual [46].



As composições são expressas em %-massa.

Figura 2.22 - Variação da dureza de revenido em função do teor de nitrogênio para os aços UNS S41000 e S41008 nitretados [46].

Tschiptschin *et al* [47], compararam o comportamento dos aços UNS 41008 nitretado (com aproximadamente 0,5 %-massa de N na superfície) e UNS S42000 (0,37 %-massa de C) temperado, em ensaios de corrosão potenciodinâmica numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H₂SO₄ a 25 °C, em ensaios de erosão em água destilada e em ensaios de erosão em água do mar sintética. Eles observaram que a resistência à corrosão e à erosão-corrosão do aço com nitrogênio é muito superior à do aço com carbono (Figura 2.23), ao passo que a resistência à erosão de ambos os aços é bastante similar. Eles atribuíram o pior comportamento em erosão-corrosão do aço com carbono à sinergia que se estabelece entre os efeitos corrosivos e erosivos, que é mais nociva no aço com menor resistência à corrosão.



Os ensaios foram feitos a 25 °C numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H₂SO₄.

O ângulo de impacto das partículas erosivas foi de 90° e de 45°, conforme apontado na figura.

Ambos os aços foram revenidos a 200 °C por 1h.

Figura 2.23 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço UNS S41008 nitretado e o aço UNS S42000 temperado [47].

Mesa *et al* [48], estudaram o efeito do tratamento de nitretação na resistência à corrosão por pite e à erosão-corrosão dos aços UNS S41000 e S41008. Para ensaios potenciodinâmicos de corrosão numa solução 3,5 % NaCl + 0,5 M H₂SO₄, eles observaram que o tratamento de nitretação melhora a resistência à corrosão por pite nas temperaturas de 0 e 25 °C, ao passo que, para ensaios realizados a 70 °C eles não observaram diferenças significativas

entre os materiais com e sem tratamento de nitretação (**Figura 2.24**). Por outro lado, eles observaram que o efeito da temperatura de revenido na resistência à erosão-corrosão depende tanto da agressividade do meio corrosivo quanto do tipo de material (**Figura 2.25**). Para o aço UNS S41000 (0,15 %-massa C – 0,2 %-massa N) a resistência à erosão-corrosão varia pouco com a temperatura de revenido: esta é um pouco maior (perda de massa acumulada após 96 h de ensaio 22 %-massa menor) para as amostras revenidas a 200 °C quando a temperatura do meio de ensaio é baixa (0 °C), e é um pouco menor (perda de massa acumulada após 96 h de ensaio 3% maior) ao aumentar a temperatura do meio de ensaio (25 e 70 °C). Já para o aço S41008 (0,02 %-massa C – 0,35 %-massa N) as amostras revenidas a 200 °C foram mais resistentes em erosão-corrosão tanto para meios de ensaio pouco agressivos (temperatura 0 °C) quanto para meios de ensaio muito agressivos (temperatura 70 °C). Após 96 h de ensaio, as amostras do aço 41008 revenidas a 200 °C apresentaram perda de massa acumulada 66, 25 e 50 % menores que as amostras revenidas a 450 °C, para as temperaturas de ensaio de 0, 25 e 70 °C respectivamente.

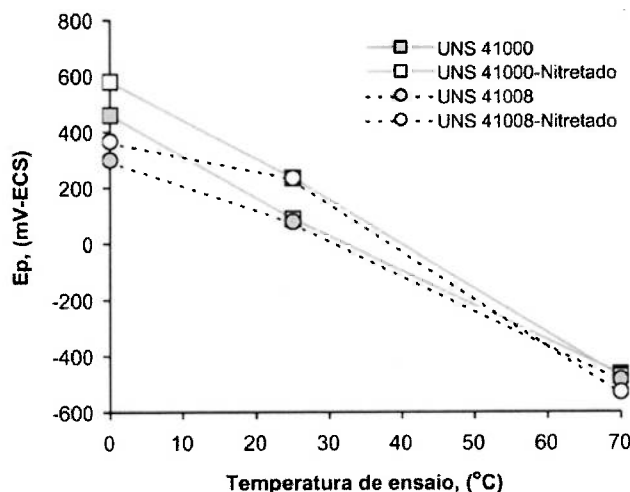


Figura 2.24 - Potencial de corrosão por pite dos aços UNS S41000 e S41008 temperados e nitretados [48].

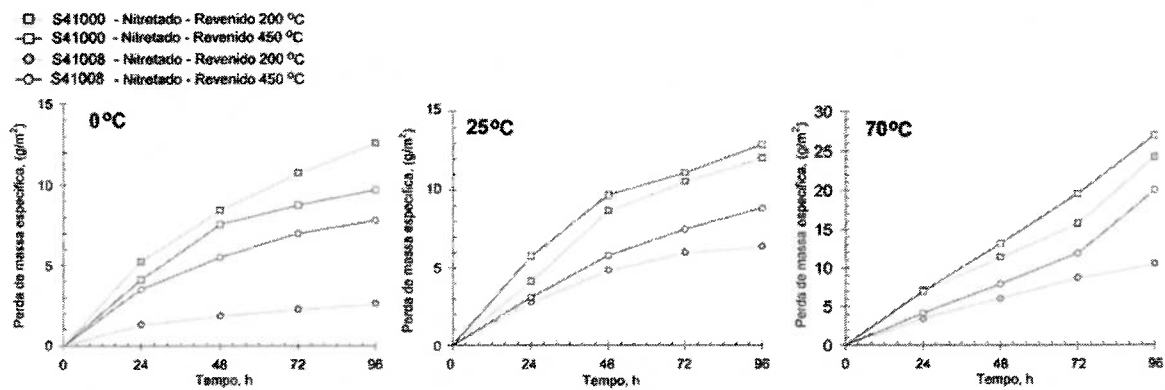


Figura 2.25 - Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio em erosão-corrosão para os aços UNS S41000 e S41008 revenidos após nitretação [48].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é estudar as principais mudanças estruturais - transformações de fase e mudanças da textura cristalográfica - que ocorrem durante a nitretação gasosa em alta temperatura dos aços inoxidáveis UNS S41008 e S31803, visando gerar o conhecimento necessário à otimização dos parâmetros de nitretação.

3.2. Objetivos específicos

3.2.1. Obter aços inoxidáveis com alto teor superficial de nitrogênio por meio de nitretação gasosa em alta temperatura dos aços inoxidáveis UNS S41008 (martensítico- ferrítico) e UNS S31803 (austenítico-ferrítico).

3.2.2. Caracterizar a microestrutura e a microtextura dos aços estudados, nas diferentes etapas do seu processamento termoquímico: como recebidos (laminados a quente), solubilizados (aço UNS S31803), temperados (aço UNS 41008) e nitretados.

3.3.3. Estudar, comparativamente, o efeito dos parâmetros de tratamento termoquímico (pressão parcial de nitrogênio, tempo e temperatura) na microestrutura e na microtextura dos aços nitretados.

3.3.4. Construir modelo de cálculo para descrever numericamente a cinética de absorção de nitrogênio, bem como a cinética das transformações de fase, durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis.

3.3.5. Propor ciclos de tratamento, que permitam obter combinações *teor de nitrogênio - tamanho de grão - microtextura* otimizados, visando a utilização das peças nitretadas como componentes de sistemas hidráulicos submetidos à ação simultânea de desgaste e corrosão, tais como sistemas de geração de energia hidrelétrica (nitretação de componentes de turbinas hidráulicas), hélices de embarcações e sistemas de bombeamento de fluídos corrosivos (bombas, válvulas e tubulações).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável bifásico UNS S41008 (13 %Cr - 0,07 % C), %-massa, e o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (22%Cr - 5%Ni - 3,0%Mo - 0,019%C), %-massa, foram submetidos a tratamentos termoquímicos de nitretação gasosa em alta temperatura, visando estudar as transformações de fase e as mudanças da textura cristalográfica que ocorrem durante este tratamento. Os dois materiais foram nitretados em sistema experimental, usando-se misturas gasosas de N₂+Ar de alta pureza, sob pressões parciais de nitrogênio que variaram entre 0,3 e 4,0 atm. Foram realizados tratamentos com durações entre 2 minutos e 24 horas, em temperaturas que variaram entre 1.000 °C e 1.200 °C. Nas seções seguintes descreve-se detalhadamente o trabalho experimental, bem como os métodos de análise usados. As principais técnicas empregadas foram: microscopia óptica e eletrônica de varredura, microanálise química por espectroscopia de comprimento de onda e por espectroscopia de dispersão de energia, difração de raios X, difração de elétrons retroespalhados e termodinâmica computacional.

4.1. Materiais como recebidos

Os materiais utilizados na pesquisa foram:

Aço inoxidável martensítico-ferrítico UNS 41008 (13 %-massa Cr - 0,07 %-massa C) na forma de chapa laminada a quente com 9 mm de espessura.

Aço inoxidável ferrítico-austenítico UNS S31803 (22%Cr - 5%Ni - 0,019%C), %-massa, na forma de chapa laminada a quente com 8 mm de espessura.

As composições químicas dos aços usados são apresentadas na **Tabela 4.1.**

Tabela 4.1 - Composições químicas dos materiais de partida (%-massa).

Material	Cr	C	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	S
UNS S41003	13,0	0,07	0,10	0,02	0,4	0,25	0,098	--	0,005
UNS S31803	23,0	0,019	5,4	2,5	1,9	0,50	0,14	0,16	<0,001

4.2. Tratamentos térmicos de solubilização e de têmpera

Amostras do aço inoxidável martensítico-ferrítico UNS S41008 foram submetidas a tratamento térmico de têmpera. As amostras foram aquecidas a uma taxa média de aproximadamente 0,1 °C/s até a temperatura de austenitização, que variou entre 1.000 e 1.200 °C, e austenitizadas por uma hora em atmosfera gasosa de argônio de alta pureza^{4.1}. Após o período de austenitização, as amostras foram temperadas em água agitada, impondo-se uma taxa de resfriamento aproximada de 200 °C/s.

O aço inoxidável dúplex ferrítico-austenítico UNS S31803 foi submetido a tratamento térmico de solubilização, por uma hora em temperaturas que variaram entre 1.050 e 1.150°C. As condições de aquecimento e resfriamento foram iguais às relatadas para o aço UNS S41008.

4.3. Tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura

Amostras retangulares (10 mm x 10 mm ou 20 mm x 20 mm) dos aços UNS S41008 e UNS S31803 foram nitretados em alta temperatura com o intuito de se obter peças com núcleos bifásicos sem adições de nitrogênio e superfícies monofásicas martensíticas (S41008) ou austeníticas (S31803) com elevados teores de nitrogênio.

Poucos minutos antes do tratamento termoquímico (entre 5 e 45 minutos aproximadamente) amostras do material como recebido foram lixadas e lavadas com água e sabão. Em geral, as amostras foram aquecidas sob vácuo de aproximadamente $6,5 \times 10^{-5}$ atm, a uma taxa média de aproximadamente

^{4.1} Nitrogênio: H₂O<2ppm; CO + CO₂<0,5 ppm; O₂<1 ppm; THC<0,5 ppm. Argônio: Pureza >= 99,999%

0,5°C/s, porém, algumas amostras do aço UNS S31803 foram aquecidas sob atmosfera de N₂+Ar, para efeitos de comparação. Após atingir a temperatura de tratamento termoquímico, que variou entre 1.000 e 1.200 °C, as amostras foram expostas a atmosferas de N₂+Ar de alta pureza ^{4.1} por tempos que variaram entre 3 min e 48 h.

Tanto os tratamentos termoquímicos de nitretação quanto os tratamentos térmicos foram feitos em uma retorta horizontal de aço inoxidável austenítico AISI 310, no interior de um forno tubular Lindberg, com aquecimento até 1.200 °C, existente nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Na **Figura 4.1** mostra-se a instalação utilizada para a nitretação gasosa em alta temperatura. Neste sistema, a evacuação da retorta é feita por meio de bomba mecânica, atingindo-se pressões de aproximadamente $6,5 \times 10^{-5}$ atm. Para reduzir ao mínimo a quantidade de oxigênio disponível para reagir com a superfície do aço, o sistema foi ciclicamente pressurizado com argônio (até aproximadamente 2 atm) e despressurizado, e adicionalmente, ao lado das amostras foram colocados cavacos de titânio. O sistema é equipado tanto com medidor tipo Pirani, para medir pressões baixas ($\ll 1$ atm), quanto com medidor tipo Barocell com membrana capacitiva, para medir pressões elevadas (da ordem de 1 atm). O sistema permite submeter as peças, após nitretação, à têmpera direta em jato de nitrogênio gasoso na região fria do sistema, ou à têmpera em água agitada retirando as amostras da retorta.

Uma parte das amostras foi nitretada mantendo a pressão parcial de nitrogênio constante durante o tratamento todo, que é o procedimento padrão neste tipo de tratamento termoquímico, e outra parte foi nitretada variando a pressão parcial de nitrogênio, de acordo com um novo ciclo de tratamento desenvolvido durante a execução do presente trabalho.

Os tratamentos realizados sob pressão parcial de nitrogênio constante – nitretações isobáricas – foram realizados visando estudar o efeito dos parâmetros de nitretação – temperatura, pressão parcial de N₂ e tempo- na microestrutura e na microtextura das camadas nitretadas. Os parâmetros de tratamento que foram usados são relatados nas **Tabela 4.2** e **4.3**. Estes

parâmetros de tratamento foram escolhidos após análise dos resultados de caracterização microestrutural de amostras nitretadas em experimentos preliminares e após cálculos termodinâmicos preliminares realizados com o programa computacional Thermocalc[®]. Em resumo, para o aço UNS S41008 foram feitos tratamentos: (i) por tempos crescentes, até 48 h, mantendo constante a temperatura, para temperaturas de 1.200, 1.100, 1.080 e 1.000 °C, e mantendo constante a pressão parcial de nitrogênio, sob 2,5 atm; (ii) variando a temperatura entre 1.000 e 1.200 °C, sob iguais pressões de nitrogênio, 2,5 atm, e iguais tempos de nitretação, 6 e 48 h; (iii) sob pressões parciais de nitrogênio crescentes, até 3,8 atm, mantendo constante a temperatura, 1.200 e 1.100 °C, e o tempo, 6h, (iv) variando a temperatura, 1.110, 1.150 e 1.200 °C, sob pressões de nitrogênio diferentes (visando obter iguais teores de nitrogênio na superfície) e tempos iguais 6h. Já para o aço UNS S31803 foram feitos tratamentos: (i) por tempos crescentes, até 48 h, mantendo constante a temperatura, 1.150 °C, e mantendo constante a pressão parcial de nitrogênio, sob 0,65 atm; (ii) variando a temperatura, 1.150, 1.175 e 1.200 °C, sob iguais pressões de nitrogênio, 0,65 atm, e iguais tempos de nitretação, 8 e 48 h; (iii) sob pressões parciais de nitrogênio crescentes, até 4,0 atm, mantendo constante a temperatura, 1.150 e 1.200 °C, e o tempo, 3h, (iv) variando a temperatura, 1.150, 1.175 e 1.200 °C, sob pressões de nitrogênio diferentes (visando obter iguais teores de nitrogênio na superfície) e tempos iguais 3h.

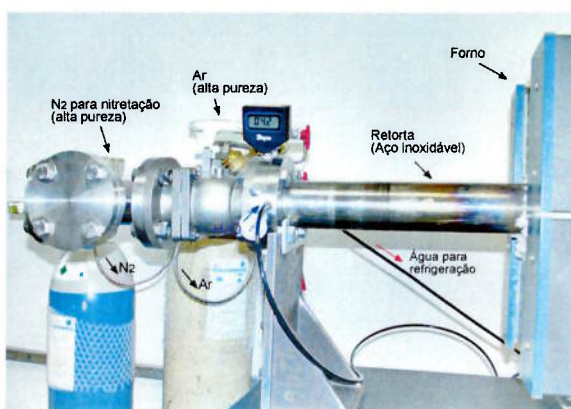
Por outro lado, os tratamentos realizados variando a pressão parcial de nitrogênio – nitretações não-isobáricas-, foram realizados visando controlar o tamanho de grão e a microtextura das camadas nitretadas, bem como inibir a precipitação de nitretos. Na **Figura 4.2** mostra-se um esquema da relação entre a pressão parcial de nitrogênio e o tempo de nitretação para estas nitretações não-isobáricas.

O ciclo de nitretação não-isobárico consiste essencialmente em pressurizar e despressurizar alternadamente a câmara de nitretação, durante o tratamento termoquímico. Desta maneira são induzidos ciclos alternados de absorção e dessorção de nitrogênio, que geram reações de precipitação, dissolução e re-precipitação de grãos de austenita na região superficial da

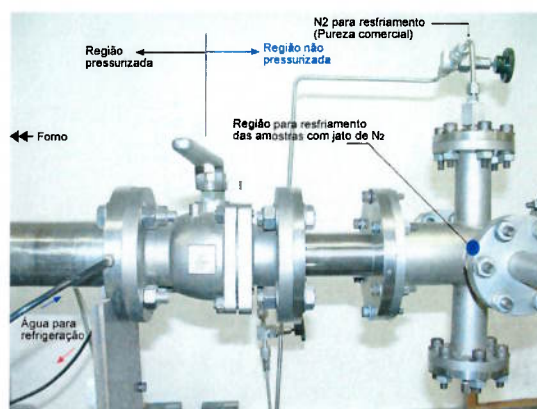
camada nitretada [$\gamma \rightarrow (\alpha+\gamma) \rightarrow \gamma$]. Esta seqüência de transformações de fase durante a nitretação modifica o tamanho de grão, a microtextura e a cinética de precipitação de nitretos na camada nitretada, em relação aos aços nitretados isobaricamente. Assim, diferentes tratamentos não-isobáricos foram estudados, variando a duração e a quantidade dos ciclos de dessorção bem como a pressão parcial de nitrogênio e o tempo total de tratamento. Nas **Tabela 4.4** e **4.5** relatam-se os principais parâmetros de nitretação para os tratamentos não-isobáricos estudados. Estes ciclos foram escolhidos para análise após execução de vários tratamentos preliminares e análise das microestruturas obtidas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1 - Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos térmicos de solubilização e de austenitização. (a) aspecto geral da instalação, (b) detalhe da região para resfriamento com jato de N_2 , (c) detalhe da região de entrada de gases para o tratamento.

Tabela 4.2 – Parâmetros de tratamento usados durante as nitreções isobáricas do aço UNS S41008.

Temperatura (°C)	Pressão parcial de N ₂ (atm)	Tempo (h)
1.000	2,5	0,5-1-1,75-3-6-12-24-48
1.080	2,5	1-3-6-12-24-48
	0,9	6
1.100	3,8	6
	2,5	1-1,75-3-6-12-24-48
	1,5	6-24
	1,0	6
1.150	2,0	6
	0,3	6
1.200	0,6	6
	0,9	6
	1,3	6
	1,6	6
	2,5	0,033- 0,25- 0,5-1- 2- 3- 6- 12- 24-48
	3,8	6

Tabela 4.3 - Parâmetros de tratamento usados durante as nitreções isobáricas do aço UNS S31803.

Temperatura (°C)	Pressão parcial de N ₂ (atm)	Tempo (h)
1.150	0,3	0,1- 3
	0,45	3
	0,60	12,5
	0,65	0,05- 0,1- 0,25- 0,75- 1- 2- 3- 5- 8- 10-12,5- 18- 24-48
	1,0	3
	1,5	0,1- 3
	2,0	3
1.175	0,70	3
	0,65	48
1.200	0,65	48
	1,00	3
	1,40	3
	1,80	3
	2,00	3
	4,00	3

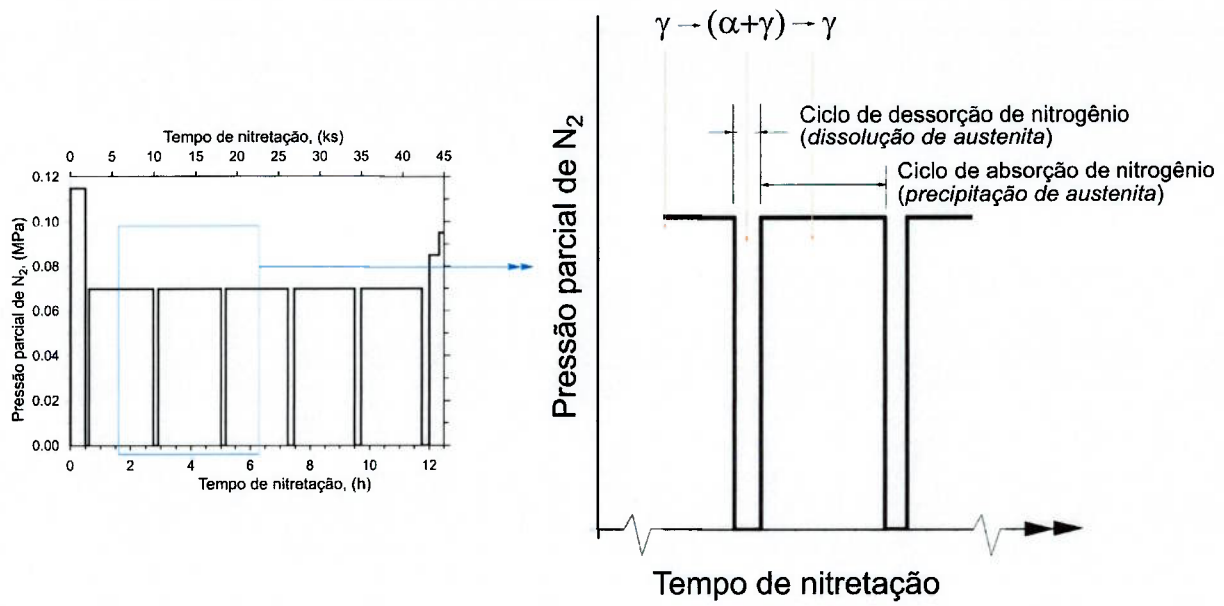


Figura 4.2 – Esquema da relação entre a pressão parcial de nitrogênio e o tempo de nitretação durante as nitretações não-isobáricas do aço dúplex.

Tabela 4.4 – Principais parâmetros de tratamento usados durante tratamentos de nitretação não-isobáricos do aço UNS S31803 ^a.

Amostra N°	T (°C)	t (h)	Relação P-t ^b durante a nitretação
S31803- Ciclo-A1	1.150	3	[PN ₂] _{max.} = 1,15 atm
			[PN ₂] _{méd.} = 0,65 atm
			Número de etapas de dessorção: 2
			Duração média de cada dessorção: 450 s
S31803- Ciclo-A2	1.150	5	[PN ₂] _{max.} = 1,15 atm
			[PN ₂] _{méd.} = 0,65 atm
			Número de etapas de dessorção: 3
			Duração média de cada desorção: 450 s
S31803- Ciclo-A3	1.150	12,5	[PN ₂] _{max.} = 1,15 atm
			[PN ₂] _{méd.} = 0,65 atm
			Número de etapas de dessorção: 5
			Duração média de cada dessorção: 450 s

^a Todas as amostras foram aquecidas sob vácuo até temperatura de nitretação.

Tabela 4.5 – Principais parâmetros de tratamento usados durante as nitretações não-isobáricas do aço UNS S41008.

T (°C)	t (h)	Relação P-t durante a nitretação
1.100	6	PN ₂ = 0,25 MPa ; 0 h ≤ t ≤ 5,25 h PN ₂ ≈ 0 MPa ; 5,25 h < t ≤ 5,5 h PN ₂ = 0,17 MPa ; 5,5 h < t ≤ 6 h

4.4. Caracterização microestrutural

O estudo morfológico das microestruturas dos materiais estudados foi feito usando microscópio eletrônico de varredura Cambridge Instruments Stereoscan 240, Philips XL30TMP e Microscópio Óptico OLYMPUS PME. A preparação metalográfica foi feita segundo procedimentos padronizados [ASTM E-407], sendo o polimento final em pano com pasta diamantada de 1 μ m.

As amostras do aço UNS S31803 foram atacadas usando o reagente água régia e as amostras do aço UNS S41008 foram atacadas usando o reagente Kalling 1 [ASTM E-380].

Para evidenciar os antigos contornos dos grãos austeníticos nas camadas martensíticas do aço UNS41008, algumas das amostras foram polidas metalograficamente antes do tratamento termoquímico, temperadas ao ar, levemente polidas em pano com pasta diamantada de 1 μ m e submetidas a um leve ataque com reagente Kalling 1.

O tamanho de grão austenítico na superfície das amostras dos aços UNS S31803 e UNS 41008 foi medido seguindo procedimentos padronizados [ASTM E112].

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi usada para a identificação e quantificação de componentes microestruturais em algumas amostras. Foram utilizados dois difratômetros: equipamento PHILIPS MPD 1880, usando tubo de cobre, passo de 0,04° e tempos entre 1 e 5 s por passo; equipamento Rigaku modelo Dmax 2000, usando tubo de molibdênio, passo de 0,02° e tempo de 2,6 s por passo.

Para facilitar a identificação e quantificação por meio de DRX dos precipitados formados na camada nitretada, usou-se a técnica de extração de precipitados por dissolução química da matriz. Para tal fim, amostras de aproximadamente 2 g foram colocadas em um béquer com 300 ml de reagente de Berzelius a 27 °C, por períodos de aproximadamente 3 h, mantendo a solução agitada durante todo o período de dissolução da matriz. O reagente de Berzelius foi preparado dissolvendo 320 g de cloreto cúprico dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 280 g de cloreto de potássio (KCl), e 20 g de ácido tartárico ($\text{HOOC}[\text{CHOH}]_2\text{COOH}$) em 1,85 litros de água destilada e 150 ml de ácido clorídrico (HCl).

Após dissolução, foi feita a filtração do reagente e dos resíduos sólidos (precipitados), utilizando-se um filtro de membrana PTFE marca Sartorius com 45 mm de diâmetro e tamanho máximo de poro de 0,45 μm . Uma vez completada a filtração de todo o líquido, os resíduos coletados no filtro foram lavados com água destilada em abundância e com uma solução 10%-molar de HCl. Posteriormente, os resíduos foram secados durante 48 horas a 120 °C, pesados em balança analítica e analisados por DRX.

A quantificação por DRX tanto dos precipitados extraídos quanto da austenita retida foi feita pelo método de comparação direta para quantificação de fases [51]. As varreduras DRX para quantificar os nitretos precipitados foram feitas num intervalo angular de $35^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, usando um tubo de cobre. Por outro lado, as varreduras DRX para quantificar a austenita retida na superfície das amostras nitretadas foram feitas num intervalo angular $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ usando tubo de molibdênio.

4.5. Caracterização química

A composição química dos materiais de partida foi determinada pelo método da Fusão Sob Gás Inerte, em equipamento HORIBA-5210 com fluxo de argônio de alta pureza.

As técnicas de microanálise química WDS e EDS foram usadas para determinar a composição química dos diferentes componentes microestruturais em algumas das amostras, utilizando microsonda EDS acoplada a um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP e microsonda EDX acoplada a um microscópio Cambridge Instruments Stereoscan 440.

Adicionalmente, utilizou-se a técnica de espectroscopia óptica, em espectrômetro ARL 3460, para medir a composição média em regiões de aproximadamente 6 mm de diâmetro x 0,005 mm de profundidade, tanto na superfície das amostras nitretadas, quanto em diferentes profundidades a partir da superfície nitretada. Para tal fim, foram desbastadas progressivamente, com uma retífica, camadas superficiais entre 0,05 mm e 0,20 mm.

4.6. Dureza

A dureza na superfície das amostras, bem como na seção transversal, foi medida em um durômetro Zwick Z3.2A utilizando cargas entre 15gf e 10kgf. Os perfis de dureza em função da distância à superfície foram registrados em amostras cortadas transversalmente à camada nitretada e preparadas metalograficamente seguindo procedimentos padronizados [ASTM E-407].

4.7. Difração de elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura

A técnica de difração de elétrons retroespalhados, EBSD, foi usada para caracterizar a microtextura de amostras como recebidas, tratadas termicamente e nitretadas. Usou-se um sistema EBSD^{TSL}, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TM, com filamento de tungstênio. Os dados coletados durante as varreduras EBSD foram processados utilizando o programa computacional *OIM analysis*, desenvolvido pela TSL.

Analisou-se entre 4 e 8 microrregiões, na superfície das amostras usando-se uma grade hexagonal. Os resultados apresentados correspondem à média de duas amostras diferentes.

A distribuição de orientações cristalográficas (ODF) foi calculada seguindo a notação de Bunge. Foi considerado que as amostras possuem uma simetria de chapa laminada.

Os contornos de grão foram classificados, de acordo com o índice de coincidência, Σ , de seus reticulados, como contornos de grão CSL (coincidence site lattice) e contornos de grão não-CSL. Foram considerados contornos de grão CSL aqueles com índice de coincidência menor que 29. A classificação dos contornos entre CSL e não-CSL foi feita baseado no modelo de desorientação entre grãos, usando-se o critério de Brandon, segundo o qual para um contorno CSL com índice de coincidência Σ , a tolerância máxima na desorientação entre os dois grãos é: $\Delta = 15/\Sigma^{1/2}$.

O programa computacional *OIM analysis* permite calcular a porcentagem de cada tipo de contorno de grão, mas não reporta o comprimento de contornos de grão por unidade de área. Por isso, o comprimento de cada tipo de contorno

de grão por unidade de área foi calculado com o programa computacional para análise quantitativa de imagens, *KS 300*, usando as imagens de identificação de contornos de grão calculadas pelo programa *OIM analysis*.

Nas camadas martensíticas o tamanho das regiões analisadas, bem como a distância entre pontos da varredura, foram diferentes em função da característica da microtextura a ser estudada: a distribuição de orientações cristalográficas (ODF) e a distribuição de desorientações entre grãos. Para quantificar as ODFs foram feitas varreduras de aproximadamente $0,5 \text{ mm}^2$ e um passo entre pontos da varredura de $2,25 \text{ }\mu\text{m}$. Já para estudar a distribuição de desorientações entre grãos foram feitas varreduras de aproximadamente $0,1 \text{ mm}^2$ e um passo entre pontos da varredura de $0,75 \text{ }\mu\text{m}$. Já no caso do material como recebido, bem como para o material temperado, foram realizadas varreduras diferentes para analisar os grãos ferríticos e os grãos martensíticos. As varreduras para analisar os grãos ferríticos foram feitas em áreas de aproximadamente $1,5 \text{ mm}^2$ e passo entre pontos da varredura de $5 \text{ }\mu\text{m}$, e as varreduras para analisar os grãos martensíticos foram feitas varreduras em áreas de aproximadamente $0,3 \text{ mm}^2$, usando-se passo entre pontos de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Para as amostras do aço duplex (material como recebido, solubilizado e nitretado) o tamanho das regiões analisadas, bem como a distância entre pontos da varredura, variou em função do diâmetro médio de grão (estimado previamente por metalografia). Para um aumento do diâmetro médio de grão de aproximadamente $10 \text{ }\mu\text{m}$ para $100 \text{ }\mu\text{m}$ a área da varredura variou de 1 para 3 mm^2 , e a distância entre pontos entre $0,75$ e $10 \text{ }\mu\text{m}$.

A preparação das amostras consistiu em polimento metalográfico, feito seguindo procedimentos padronizados [ASTM E-407], tendo sido o polimento final feito em suspensão de sílica coloidal. Para as amostras com camadas martensíticas o estágio de polimento em sílica coloidal foi de aproximadamente 45 min., aplicando-se uma carga constante de aproximadamente 500 gr. Por outro lado, as amostras com camadas austeníticas foram polidas em sílica coloidal durante aproximadamente 25 min., aplicando-se uma carga constante de aproximadamente 300 gr.

4.8. Ensaaios de dilatometria

Com o intuito de determinar as temperaturas críticas da transformação ferrita→austenita (A_c), e a temperatura do início da transformação martensítica (M_s), amostras do aço UNS S41008 foram submetidas a ensaios dilatométricos de têmpera. Foram analisadas tanto amostras do material previamente temperado quanto do material previamente nitretado.

Os tratamentos de têmpera prévios aos testes dilatométricos foram feitos austenitizando o material a 1.100 °C por uma hora. Por outro lado, as nitreções prévias aos testes dilatométricos foram feitas a 1.200 °C por 12 horas sob pressões parciais de nitrogênio de 3,0, 1,0 e 0,5 atm. As amostras nitretadas foram submetidas à têmpera direta em água agitada, após tratamento termoquímico, sendo formada uma fina camada de óxido na superfície. Com o intuito de diminuir a possível ocorrência de desnitretação durante os ensaios dilatométricos, as amostras foram ensaiadas sem lixar esta camada de óxido.

As amostras para os ensaios de dilatometria foram cilindros de 2 mm de diâmetro e 12 mm de comprimento. O equipamento utilizado foi um dilatômetro *Adamel-Lhomargy* modelo *DT 1000* com aquecimento por radiação através de lâmpadas com filamento de tungstênio, concentrando-se a radiação no corpo de prova por meio de espelhos côncavos parabólicos. As variações do comprimento da amostra durante o ensaio dilatométrico foram medidas com um transdutor diferencial de variação linear (*linear variable differential transformer*, LVDT).

O ciclo térmico aplicado consistiu num aquecimento a 10 °C/s desde a temperatura ambiente até 1.100°C, seguido por um patamar de 15 min a 1.100 °C e uma têmpera até a temperatura ambiente. Um esquema do ciclo térmico empregado é ilustrado na **Figura 4.3**. Tanto o aquecimento quanto a manutenção no patamar de austenitização foram realizados sob vácuo de aproximadamente 9×10^{-2} mbar. Já o resfriamento foi feito sob fluxo convectivo de N_2 .

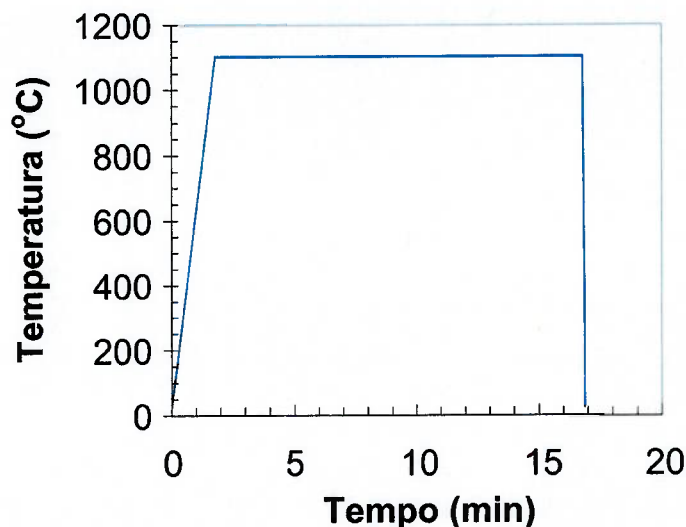


Figura 4.3 - Ciclo térmico utilizado nos ensaios de dilatométrica.

As temperaturas de início e fim das transformações estudadas mediante dilatométrica, foram determinadas identificando os pontos de inflexão da primeira e da segunda derivada do gráfico de $\Delta L/l_0$ em função da temperatura de tratamento, como mostrado na **Figura 4.4**.

Adicionalmente, para efeitos de comparação, as temperaturas Ae_3 e T_0 ⁹ foram estimadas por meio do método CALPHAD¹⁰, usando-se o programa computacional Thermocalc[®] e a base de dados TCFE. A temperatura Ae_3 foi estimada calculando a fração de fases no equilíbrio termodinâmico, em função da temperatura, para um aço com a composição química igual à das amostras aqui estudadas. Já o cálculo da temperatura T_0 foi feito usando ferramenta específica implementada a partir da versão P do programa computacional Thermocalc[®].

⁹ Temperatura na qual as energias livres de Gibbs das fases cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centrada com igual composição química são iguais [52].

¹⁰ Para uma descrição detalhada do método CALPHAD vide o **Anexo 1**.

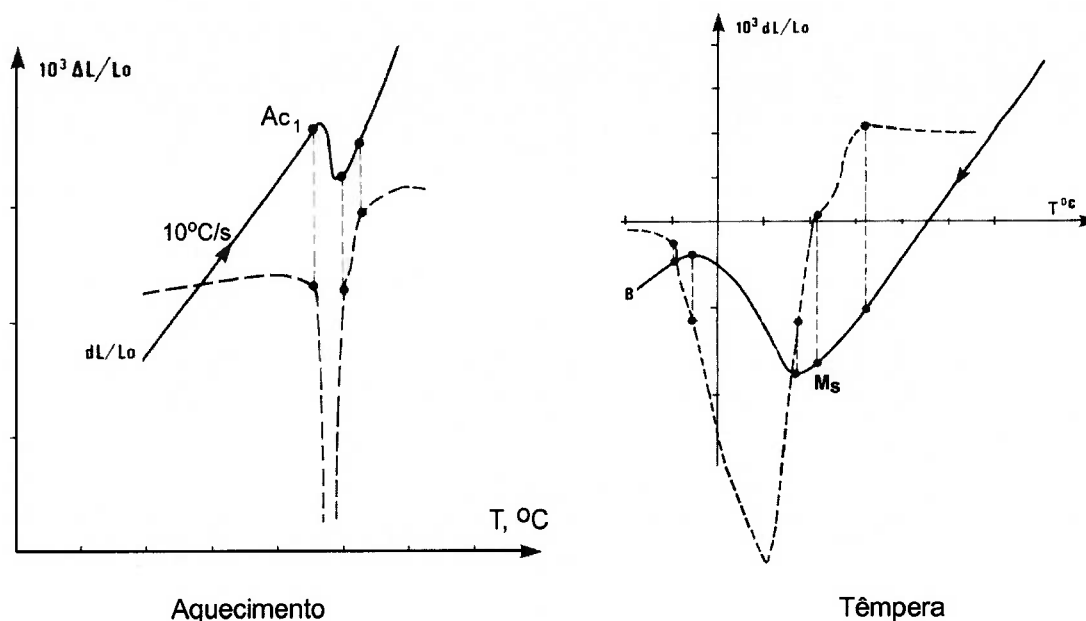


Figura 4.4 - Determinação das temperaturas Ac e Ms do aço UNS S41008 por meio de ensaios dilatométricos.

4.9. Modelamento matemático do tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura

A termodinâmica e a cinética das reações metal-gás e das transformações de fase que ocorrem durante o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis, foram simuladas numericamente por meio do uso de algoritmo de cálculo, baseado no método CALPHAD, desenvolvido durante a execução do presente trabalho.

O algoritmo de cálculo consiste em resolver as equações de difusão atômica para sistemas multicomponentes tanto na camada monofásica quanto no interior ferrítico-austenítico das peças, sendo formado por três etapas principais: (i) cálculo das condições de equilíbrio na atmosfera gasosa e na amostra de aço inoxidável (sem considerar ainda uma interação gás-metal) para as condições de temperatura e pressão parcial de nitrogênio do tratamento termoquímico (vide **Figura 4.5.a**), (ii) cálculo da taxa de transferência de nitrogênio do gás para a superfície do aço, considerando que a reação de absorção de nitrogênio é de ordem 1 (vide **Figura 4.5.b**) e (iii)

resolução das equações de difusão atômica para sistemas multicomponentes ¹¹, tanto na camada monofásica quanto na região bifásica das peças nitretadas (vide **Figura 4.5.c**).

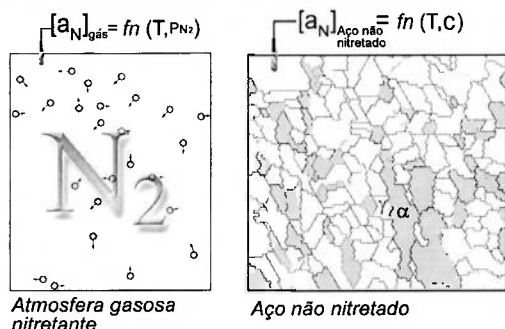
Os cálculos termodinâmicos foram realizados usando-se o programa computacional Thermocalc[®] e a base de dados TCFE, e os cálculos cinéticos foram realizados usando-se o programa computacional DICTRA[®] e a base de dados Mob2.

As próximas três seções descrevem em detalhe as etapas do algoritmo de cálculo.

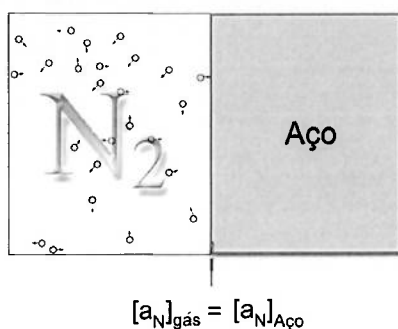
¹¹ Para uma descrição detalhada das equações de difusão atômica em sistemas multicomponentes vide o **Anexo1**

(i) Cálculo dos estados de referência

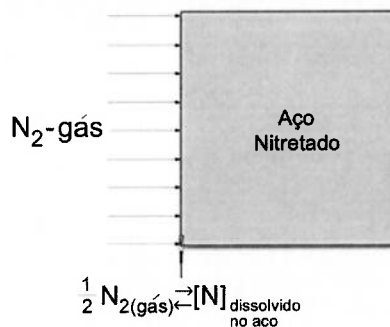
1. Estado de referência inicial:



2. Estado de referência final:



(ii) Cálculo da taxa de transferência de nitrogênio na interfase gás-metal



Condição de não-equilíbrio onde é estabelecida uma transferência de nitrogênio desde a atmosfera gasosa para a superfície do aço

(iii) Resolução das equações de difusão em sistemas multicomponentes

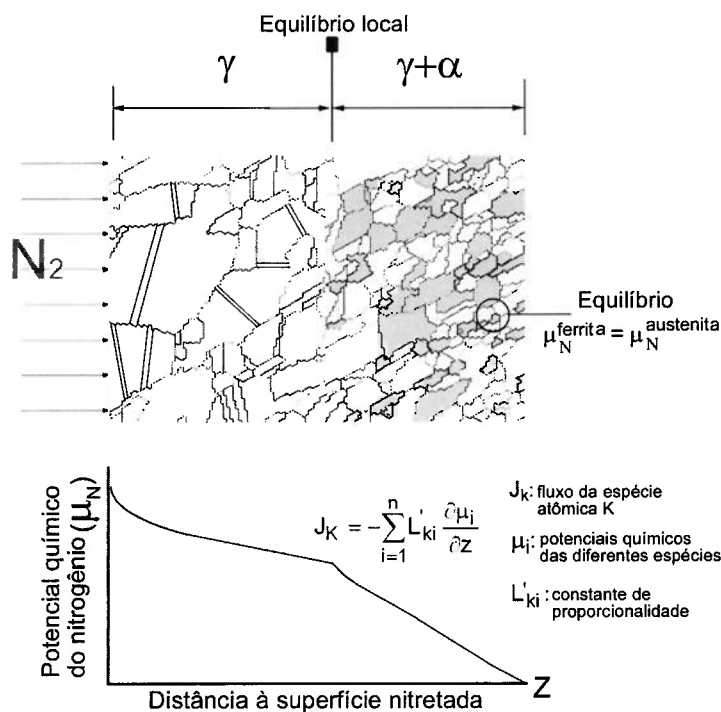
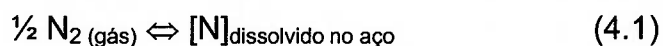


Figura 4.5 – Esquema das etapas de cálculo para o modelamento numérico da nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis.

4.9.1. Estados de referência

Durante a nitretação gasosa em alta temperatura o estado de referência mais adequado para iniciar os cálculos consiste no equilíbrio termodinâmico, tanto da atmosfera gasosa (definido pela temperatura, T , e pela pressão parcial de nitrogênio, P_{N_2}), quanto do aço aquecido até a temperatura de nitretação (definido pela temperatura, T , e pela composição química do aço, c). Quando o aço é exposto em alta temperatura a uma atmosfera contendo N_2 ocorre absorção de nitrogênio atômico, conforme a reação (4.1), tendendo o sistema para um estado de referência final, que consiste no estabelecimento do equilíbrio metal-gás:



O equilíbrio metal-gás é estabelecido quando a atividade do nitrogênio absorvido na superfície do aço é igual à atividade do nitrogênio no gás, e depende das variáveis de estado: composição química do aço, pressão parcial de N_2 e temperatura.

4.9.2. Cinética da absorção de nitrogênio

O mecanismo exato de transferência de massa através da superfície do aço (interface gás-metal), de acordo com a reação $\frac{1}{2}[N_2]_{\text{gás}} \rightarrow [N]_{\text{dissolvido no aço}}$, ainda não foi esclarecido. No entanto, na literatura [53][54], cálculos assumindo que esta reação pode ser descrita por uma equação de primeira ordem (equação 4.2) têm levado a resultados que são coerentes com as observações experimentais. Assim, neste trabalho, assumiu-se que a taxa de transferência de nitrogênio, a partir da atmosfera gasosa para a superfície do metal, obedece a relação expressa na equação 4.2, sendo usada a constante α_N descrita na equação 4.3. Esta constante α_N foi estimada para a nitretação gasosa em alta temperatura de um aço 11,5 %-massa Cr – 0,13 %-massa C, entre 1.050 e 1.200 °C, usando-se dados experimentais obtidos em trabalho prévio [55].

$$J_N = \alpha_N (a_N^{\text{gás}} - a_N^{\text{dissolvido no aço}}) \quad (4.2)$$

$$\alpha_N = 0.0694 \exp\left(\frac{-23837}{T + 273}\right) \quad (\text{mol/s}) \quad (4.3)$$

onde $a_N^{\text{gás}}$ é a atividade do nitrogênio na fase gasosa, $a_N^{\text{dissolvido no aço}}$ é a atividade do nitrogênio na superfície do aço e α_N é o coeficiente de transferência de massa na interface metal-gás, o qual depende da temperatura.

4.9.3. Difusão atômica no aço durante a nitretação

A equação de difusão atômica em sistemas multicomponentes (eq. 4.4) foi resolvida tanto para a camada superficial austenítica quanto para o interior bifásico das peças nitretadas (que para ambos os aços é ferrítico-austenítica nas temperaturas de nitretação). Na superfície do aço a condição de contorno foi aquela expressa na equação (4.2).

$$J_K = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (4.4)$$

onde Z é a distância à superfície do aço, J_K é o fluxo da espécie atômica K , μ_i é o potencial químico para as diferentes espécies atômicas se difundindo e o termo L'_{ki} é uma constante de proporcionalidade que representa a mobilidade atômica.

A difusão atômica na região bifásica do aço depende da mobilidade atômica em ambas as fases, ferrita e austenita. Depende, adicionalmente, da partição atômica de cada elemento entre as duas fases, da proporção de cada fase e da distribuição relativa das mesmas. A partição atômica entre as fases e a diferença em mobilidades atômica foram levados em consideração, no cálculo, por meio do uso do modelo de difusão em sistemas dispersos, desenvolvido por Engström *et al* e implementado no programa computacional Dictra[®] [56]. O modelo foi usado assumindo que a austenita é a fase matriz e que a ferrita é a fase dispersa. Assim, a difusividade atômica na região bifásica foi calculada multiplicando a difusividade atômica na austenita por um fator (fator labyrinth no Dictra[®]), que depende da proporção das fases austenita e ferrita. O fator usado foi $f^{-1.5}$, onde f é a fração volumétrica da fase austenita.

Para as condições de tratamento, temperatura – pressão parcial de nitrogênio, onde o equilíbrio metal-gás prediz a precipitação de nitretos, foi

desenvolvido um modelo de cálculo da difusão atômica na camada austenítica que consiste de duas etapas (vide **Figura 4.6**): (i) difusão de longo alcance na austenita e (ii) difusão de curto alcance para o crescimento dos nitretos. Inicialmente, na etapa de difusão de longo alcance, considera-se a ocorrência de difusão na fase matriz (austenita), permanecendo a composição química e a fração volumétrica dos nitretos inalteradas, havendo somente variação da composição química da matriz. Como resultado das mudanças na composição da matriz, há mudanças na composição média em cada microrregião da camada austenítica (nós da grade de cálculo). Na segunda etapa, considera-se, então, que há uma redistribuição atômica entre os nitretos e a matriz austenítica em cada micro-região da camada austenítica, por meio do cálculo da cinética de crescimento dos nitretos em cada nó da grade de cálculo (isso equivale a calcular o efeito retardador na difusão de longo alcance de nitrogênio exercido pela precipitação de nitretos). Ao final desta segunda etapa, é recalculada a composição e a proporção dos nitretos e da fase matriz. Assim, a cada acréscimo no tempo, é recalculada uma etapa de difusão de longo alcance seguida de uma etapa de difusão de curto alcance, até se atingir o tempo de nitretação especificado.

Assim, o modelo aqui desenvolvido usa o programa computacional Dictra[®], para calcular separadamente (e alternadamente) as etapas de difusão de longo alcance e de difusão de curto alcance acima relatadas.

Cabe salientar que o efeito da precipitação de nitretos na difusão atômica, na camada austenítica, não pode ser levado convenientemente em consideração por meio do uso do modelo de difusão em sistemas dispersos implementado no programa computacional Dictra[®], pois este modelo considera que há redistribuição atômica entre as fases dispersas e a matriz de acordo com o equilíbrio termodinâmico, hipótese que não representa adequadamente a cinética de precipitação de nitretos nas camadas nitretadas. Segundo observado em trabalho prévio [55], a cinética de crescimento dos nitretos na camada nitretada é controlada pela difusão de átomos de cromo na matriz austenítica, que é varias ordens de grandeza mais lenta que a difusão de átomos de nitrogênio, o que leva a uma partição

atômica entre os nitretos e a matriz austenítica diferente da partição atômica de equilíbrio termodinâmico.

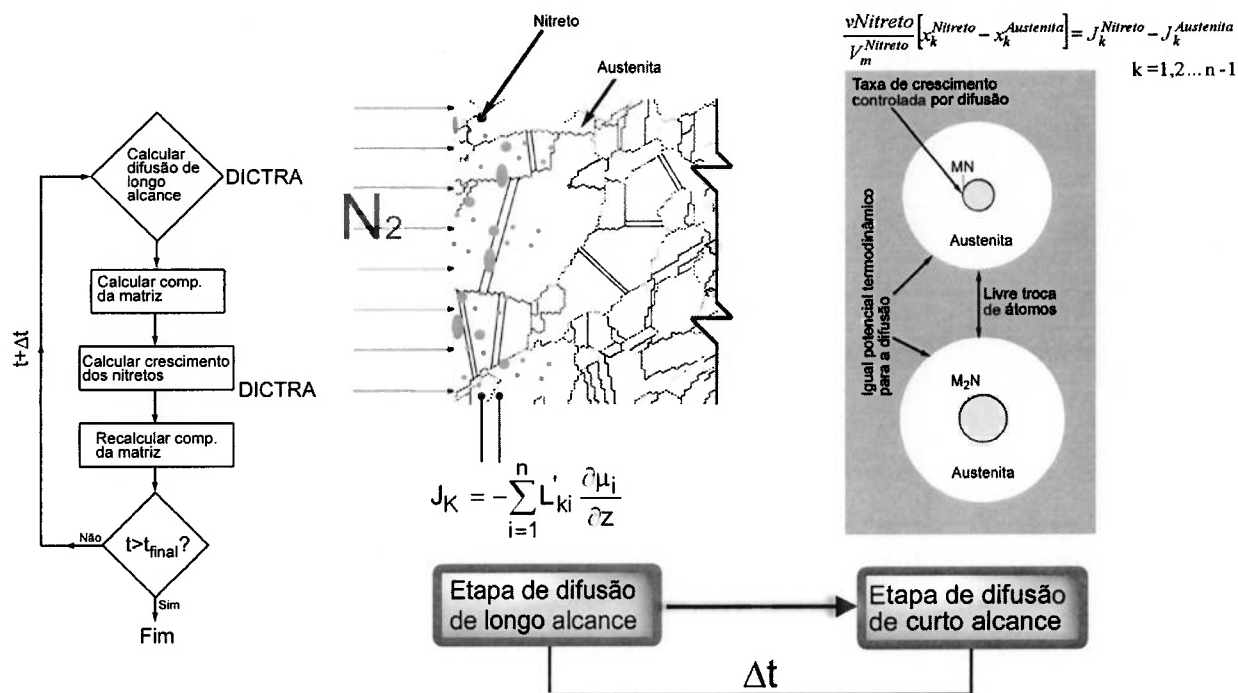


Figura 4.6 – Esquema do modelo de cálculo da difusão atômica na camada austenítica para as condições de tratamento (temperatura – pressão parcial de nitrogênio) onde o equilíbrio metal-gás prevê a precipitação de nitretos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais de partida

5.1.1. Aço Martensítico-Ferrítico UNS S41008

Na **Figura 5.1** mostram-se duas micrografias ópticas da superfície do aço 41008 tanto no estado como recebido quanto no estado temperado em água (após austenitização a 1.200 °C).

A dureza média do material como recebido (laminado a quente) foi de 152 HV. A microestrutura consistiu de grãos de ferrita alternados com regiões de martensita revenida (martensita que foi formada e auto-revenida durante o resfriamento do aço, após laminação a quente). Esta martensita revenida consiste em grãos de ferrita com precipitação de carbonetos. O diâmetro médio dos grãos de ferrita foi 70 μm , ao passo que o diâmetro médio das regiões de martensita foi 15 μm .

A microestrutura do aço temperado consistiu de grãos de ferrita (aproximadamente 60 %-vol.) alternados com regiões de martensita. A dureza variou entre 185 e 298 HV (vide **Figura 5.2**), em função da temperatura de austenitização: a dureza máxima foi obtida para as amostras austenitizadas a 1.050 °C. Para temperaturas maiores que 1.050 °C a dureza diminuiu acentuadamente com o aumento da temperatura, como conseqüência da diminuição da proporção de martensita. Na **Tabela 5.1** encontram-se os resultados de microanálise química por WDS dos grãos de ferrita e das regiões de martensita, bem como os resultados de modelamento termodinâmico, usando-se o programa computacional Thermocalc[®], para amostras austenitizadas a 1.200 °C. Os dados experimentais mostram que houve partição das espécies, entre a ferrita e a martensita, próximo de equilíbrio: há maior

concentração de cromo nos grãos ferríticos e de carbono e manganês nas regiões martensíticas.

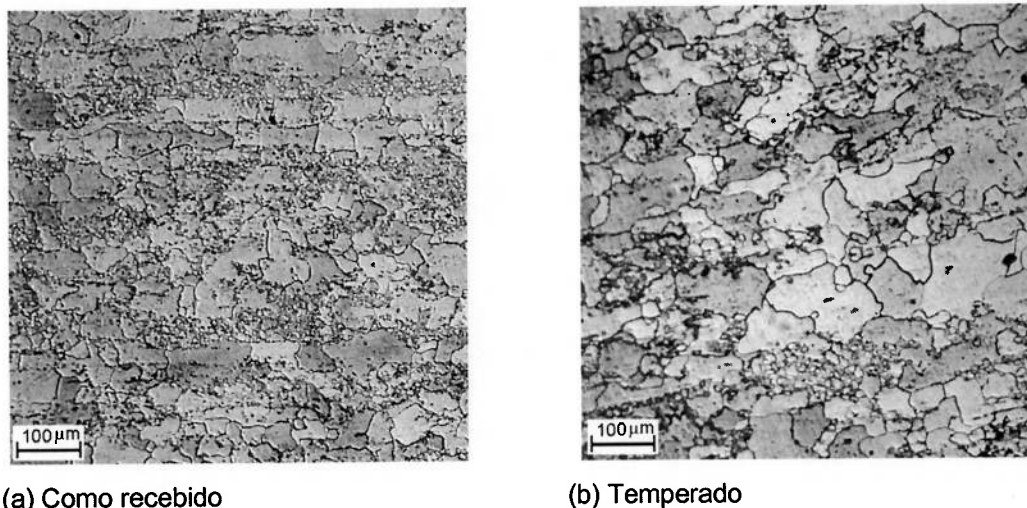


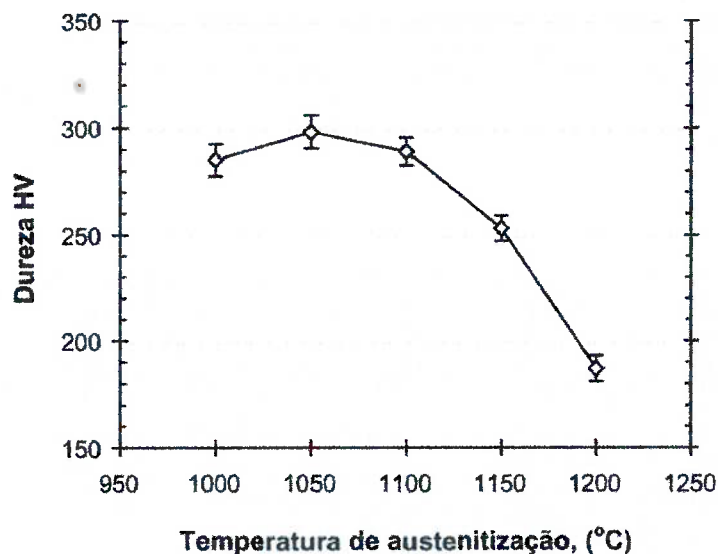
Figura 5.1 - Micrografias ópticas do aço UNS S41008 como recebido (a) e temperado (b). Ataque: Kalling1.

Tabela 5.1 – Microanálise química WDS e cálculo termodinâmico dos principais elementos de liga na ferrita e na martensita do aço UNS S41008 temperado (%-massa).

		Cr	Mn	C
Martensita	WDS	11,5	0,45	0,14
	Thermocalc [®]	11,8	0,43	0,13
Ferrita	WDS	14,0	0,36	N-M ^{&}
	Thermocalc [®]	13,7	0,38	0,03
Composição nominal [*]		13,0	0,4	0,07

^{*} Composição nominal medida por Fusão sob Gás Inerte.

[&] Não medido.



As amostras foram temperadas em água, após austenitização por 1h na temperatura indicada.

Figura 5.2 - Dureza em função da temperatura de austenitização do aço UNS S41008 temperado.

Na **Figura 5.3** mostram-se as ODFs do aço martensítico-ferrítico UNS S41008 tanto no estado como recebido quanto temperado em água (após austenitização a 1.200 °C). Tanto no material como recebido quanto no material temperado observa-se que a textura é de baixa intensidade.

Observa-se na textura dos grãos ferríticos do material como recebido a existência de uma semifibra com intensidades máximas em $\{011\}\langle 100\rangle$ e $\{011\}\langle 211\rangle$ (fibra α), bem como os componentes de menor intensidade $\{111\}\langle 122\rangle + 5^\circ$ e $\{113\}\langle 332\rangle$. Por outro lado a textura da martensita consiste principalmente da componente $\{011\}\langle 001\rangle$ (Goss), embora seja também observada a componente $\{114\}\langle 221\rangle$ (com fraca intensidade).

Já para a ferrita do material temperado, observam-se três picos de baixa intensidade em $\{110\}\langle 001\rangle$ (Goss), $\{001\}\langle 110\rangle$ (cubo gir.) e $\{113\}\langle 141\rangle$. Nas regiões martensíticas observam-se, também, três picos principais: $\{112\}\langle 111\rangle$ (cobre), $\{221\}\langle 110\rangle$ e $\{011\}\langle 511\rangle$.

Na **Figura 5.4** mostra-se um diagrama EBSD contendo a distribuição de tipos de contornos de grão na ferrita e na martensita do aço 41008 temperado. Na ferrita, a proporção de contornos CSL é muito baixa, sendo aproximadamente 1% de contornos Σ -1 e entre 3 a 4 % de contornos Σ -3. Por outro lado, na martensita observou-se uma moderada proporção tanto de contornos Σ -1 (aproximadamente 9%) quanto de contornos Σ -3 (aproximadamente 15 %), sendo a proporção dos outros contornos CSL muito baixa. A diferenciação clara entre a martensita e a ferrita foi possível porque ambas as fases apresentaram uma distribuição bimodal de diâmetros de grão e de índices de qualidade (QI) na varredura EBSD.

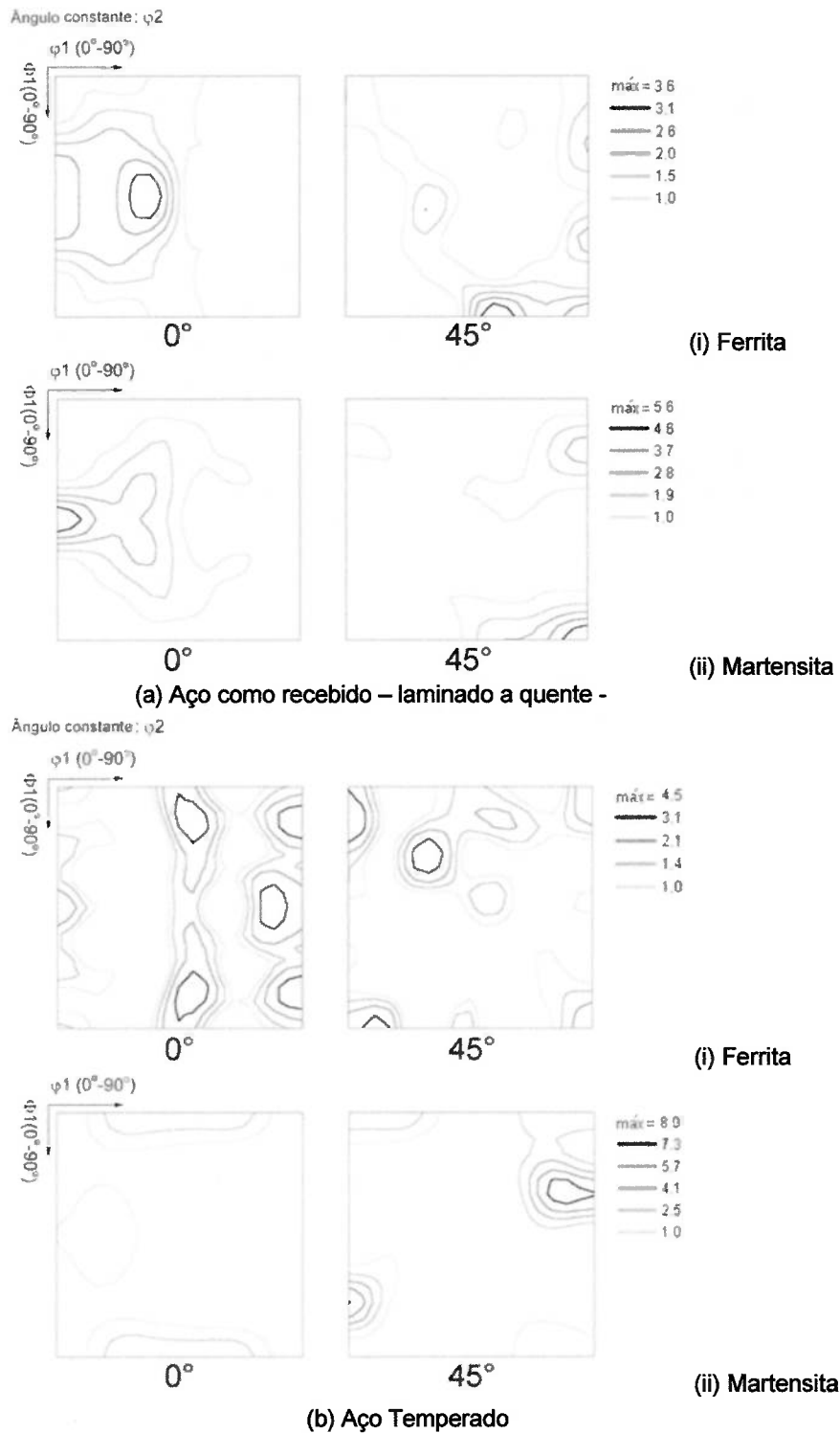
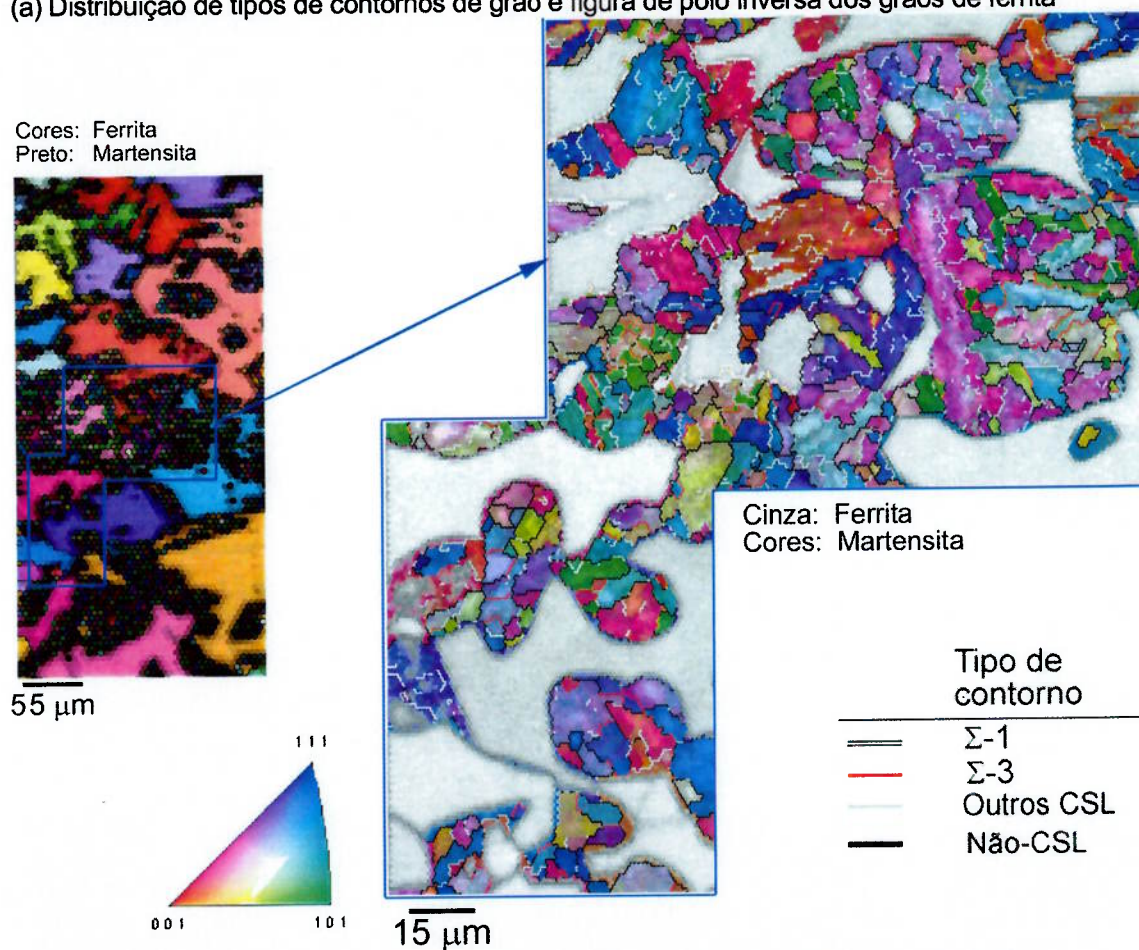


Figura 5.3 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da ferrita e da martensita no aço bifásico UNS S41008 laminado a quente (a) e temperado (b). φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90° .



(a) Distribuição de tipos de contornos de grão e figura de pólo inversa dos grãos de ferrita



(b) Distribuição de tipos de contornos e figura de pólo inversa dos grãos da martensita.

Figura 5.4 – Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão e figuras de pólo inversas para o aço bifásico UNS S41008 temperado.

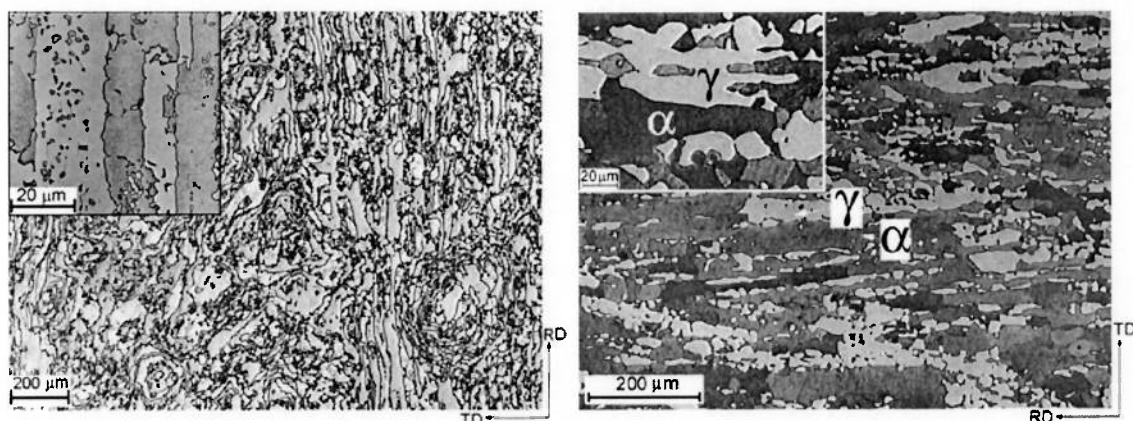
5.1.2. Aço Ferrítico-Austenítico UNS S31803

Na **Figura 5.5** mostram-se duas micrografias ópticas da superfície do aço 41008 tanto no estado como recebido quanto solubilizado a 1.150 °C.

No aço como recebido (laminado a quente) o diâmetro médio dos grãos ferríticos foi aproximadamente 12 μm e dos grão austeníticos aproximadamente 7 μm . A dureza média foi 310 HV. Esta dureza relativamente elevada deve-se principalmente à microestrutura fina e bifásica do aço. A microestrutura do aço UNS S31803 como recebido consistiu de grãos alternados de ferrita (aproximadamente 55 %-vol) e austenita, alongados na direção de laminação.

Na superfície da chapa foram observados, também, grãos de austenita e de ferrita formando vórtices. Esta estrutura alternada de grãos de austenita e ferrita é facilitada pela relativamente baixa energia das interfaces α/γ , que é menor que a energia dos contornos de grão α/α e γ/γ . Na **Tabela 5.2** são relatados os resultados de microanálise química por WDS das fases ferrita e austenita, bem como os cálculos feitos com o Thermocalc[®]. Para os cálculos assumiu-se uma temperatura de laminação de 1.100 °C. Observou-se que a partição das espécies entre as duas fases foi a prevista pelo equilíbrio termodinâmico; há maior concentração de elementos gamagênicos (Ni, N e Mn) na austenita, e de elementos alfa gênicos (Cr e Mo) na ferrita.

A microestrutura do aço UNS S31803 solubilizado consistiu de grãos alternados de ferrita e austenita. O tratamento de solubilização levou a aumento no diâmetro médio do grão (15 μm - austenita e 18 μm ferrita) e queda na dureza, que variou entre 235 e 255 HV1. Na **Figura 5.6** mostra-se a variação da dureza em função da temperatura de austenitização: a dureza varia pouco com a temperatura, sendo máxima para temperaturas em torno de 1.100 °C. A queda da dureza com o aumento da temperatura provavelmente deva-se ao aumento no tamanho de grão.



(a) UNS S31803 laminado a quente. Observam-se regiões de grãos bandeados alongados na direção de laminação e regiões de grãos formando vórtices em torno a um eixo na direção normal à superfície.

(b) UNS S31803 solubilizado a 1.150 °C e resfriado em água. Estrutura bandeada de grãos de ferrita e

Figura 5.5 - Micrografias ópticas da superfície do aço inoxidável dúplex UNS S31803 como recebido -laminado a quente- (a) e solubilizado a 1.150 °C (b). Ataque: Água régia.

Tabela 5.2 - Microanálise química WDS e cálculo termodinâmico dos principais elementos nos grãos ferríticos e austeníticos do aço UNS S31803 como recebido (%-massa).

		Cr	Mo	Ni	Mn	N
Austenita	WDS	20,7	2,0	6,8	2,1	0,3
	Thermocalc [®]	20,4	1,9	6,8	2,2	0,29
Ferrita	WDS	24,4	3,2	4,1	1,8	N-M ^{&}
	Thermocalc [®]	24,6	3,1	4,0	1,6	0,03
Composição nominal*		22,5	2,5	5,4	1,9	0,16

* Composição nominal medida por Fusão sob Gás Inerte.

& Não medido.

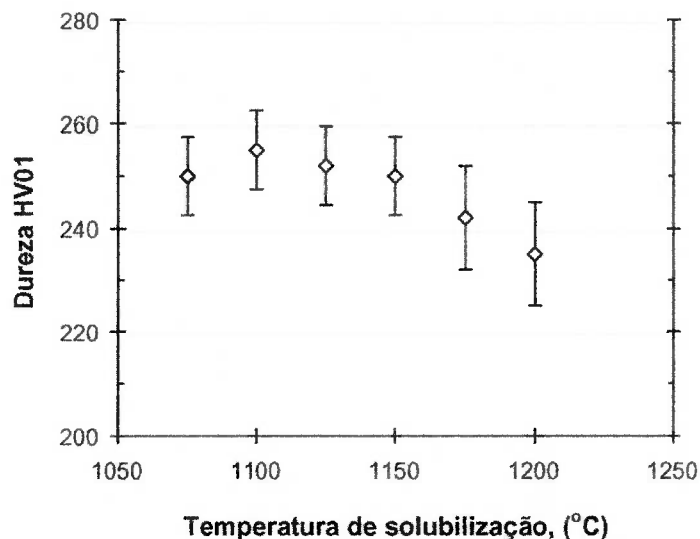


Figura 5.6 - Dureza em função da temperatura de tratamento do aço UNS S31803 solubilizado.

Na **Figura 5.7** mostram-se as ODFs do aço dúplex UNS S31803 como recebido, como também do aço solubilizado a 1.150 °C.

Observa-se que a textura do aço muda muito pouco após solubilização. A textura dos grãos ferríticos consistiu principalmente em um tubo de orientações com centro na textura (001)<110>. Já a textura dos grãos austeníticos consistiu principalmente de um tubo de orientações com centro entre as texturas (011)<211> e (011)<533>, existindo uma textura de menor intensidade do tipo (331)<122>.

No aço como recebido não foram observadas diferenças entre a textura das regiões com vórtices e as regiões com grãos alinhados na direção de laminação.

Cabe salientar que a textura observada para o aço S31803 está em concordância com resultados de DRX e EBSD relatados na literatura para chapas de aço dúplex [70].

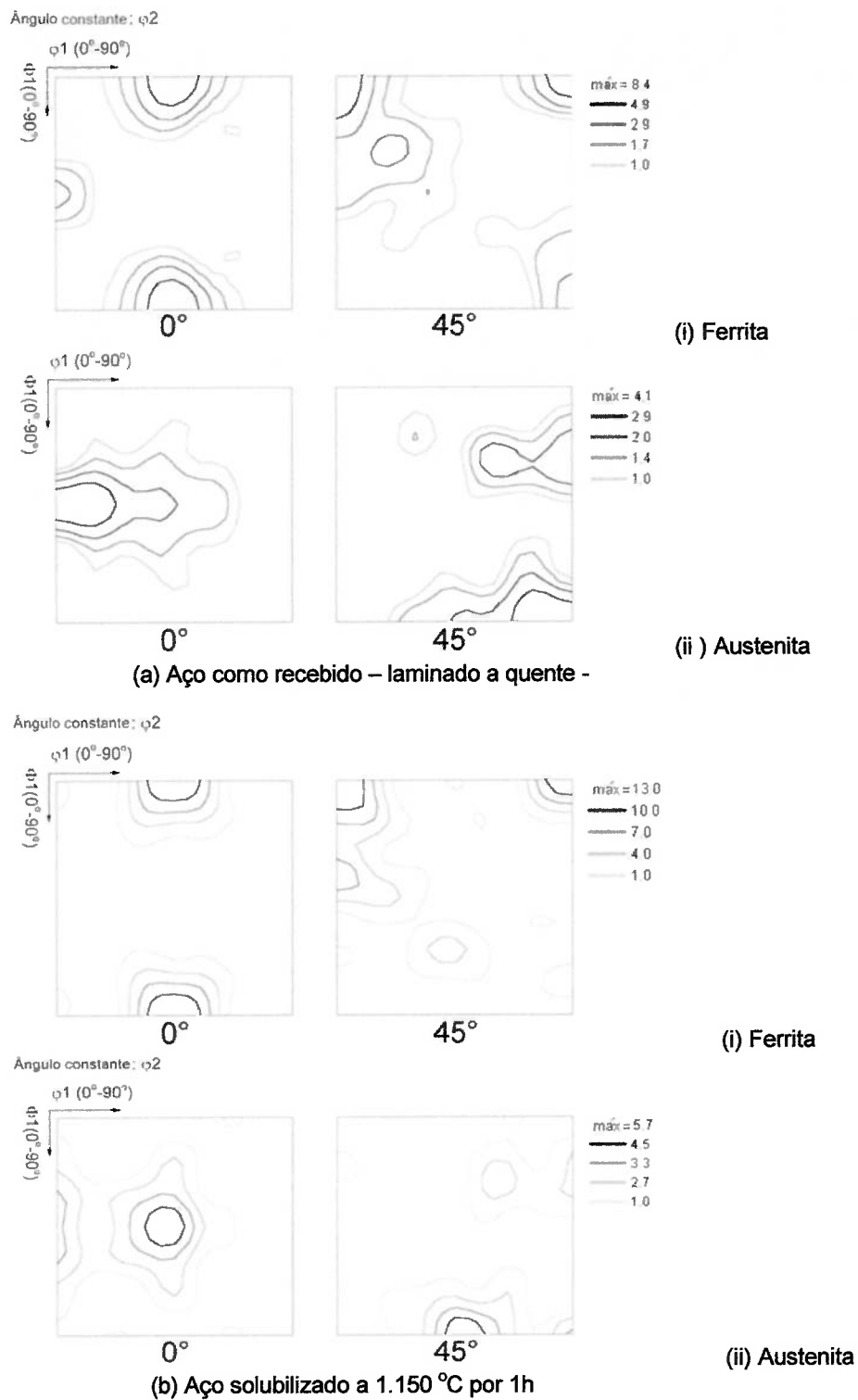


Figura 5.7 - Seções de $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da ferrita e da austenita no aço dúplex UNS S31803 laminado a quente (a) e solubilizado a 1.150 °C (b). φ_1 e ϕ variam entre 0° e 90° .

Na **Figura 5.8** mostra-se um diagrama EBSD contendo a distribuição de tipos de contornos de grão nas fases austenita e ferrita, para o aço dúplex como recebido. Na ferrita, observa-se a presença de uma elevada proporção de contornos de baixo ângulo, $\Sigma 1$, uma quase ausência de contornos de macla, $\Sigma 3$, e uma pequena quantidade de outros contornos de grão CSL. Já na austenita observa-se uma considerável proporção de contornos de macla e uma menor quantidade de contornos de baixo ângulo. A maior proporção de contornos de macla na austenita, quando comparada com a ferrita, deve-se à menor energia de defeito de empilhamento, EDE, na austenita ($EDE_{Austenita} \sim 100 \text{ mJ/m}^2$, $EDE_{ferrita} \sim 350 \text{ mJ/m}^2$) [72].

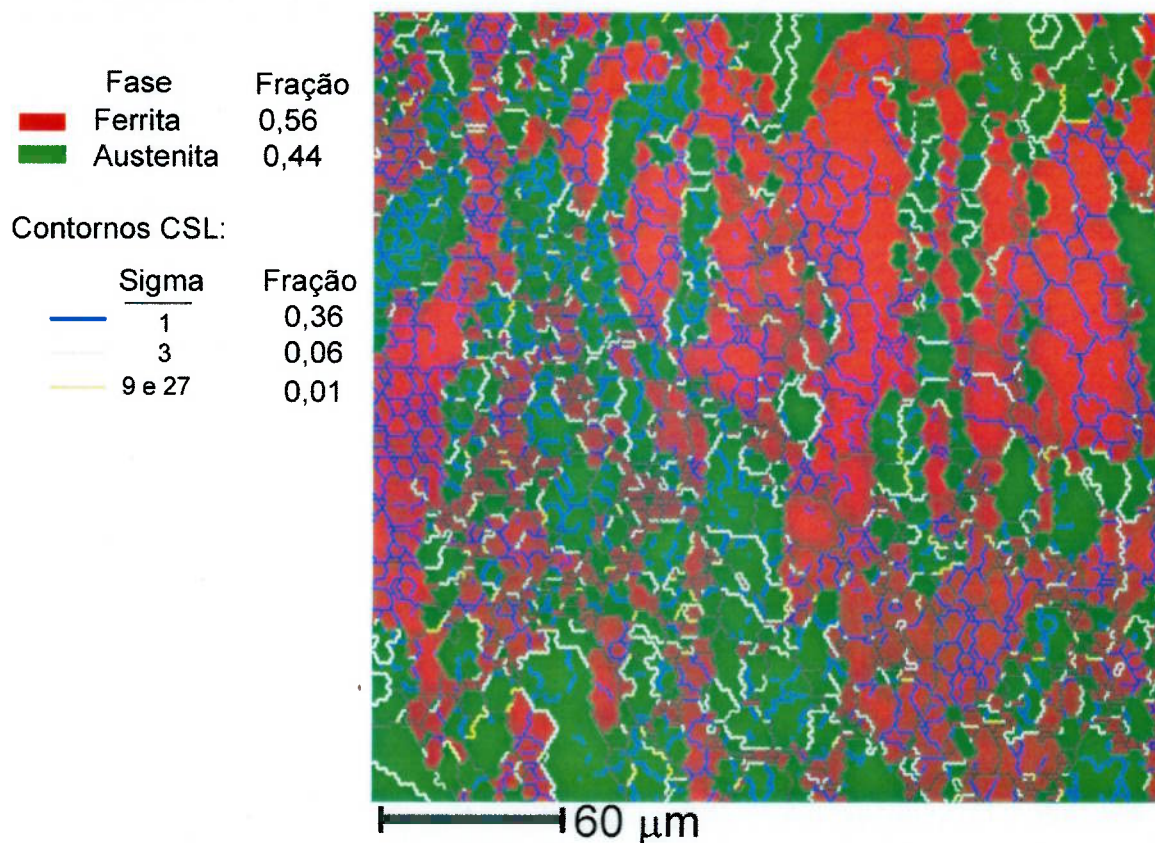


Figura 5.8 - Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão no aço dúplex UNS S31803 no aço dúplex UNS S31803 laminado a quente.

5.2. Caracterização microestrutural e química dos materiais nitretados

5.2.1. Microestrutura e composição química do aço UNS S41008 nitretado

Na **Figura 5.9** são mostradas as micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S41008 nitretado por 1 e 3 h sob 2,5 atm a 1.200 °C. A microestrutura do aço nitretado consistiu de uma camada martensítica sobre um núcleo martensítico-ferrítico. Da superfície para o núcleo são observadas três regiões com microestruturas diferentes: uma camada superficial martensítica, uma região de transição e uma região interior ferrítico-martensítica. A região martensítica consiste de uma estrutura de martensita escorregada com diferentes quantidades de austenita retida (caracterizada por DRX); a região de transição consiste de uma matriz martensítica contendo regiões isoladas de ferrita não transformada. O núcleo não nitretado consiste de uma estrutura bandeada de grãos de ferrita e regiões de martensita, contendo uma porcentagem volumétrica de ferrita entre 40 e 60 %. A espessura da região martensítica é quase constante, e igual em ambas as direções: a direção de laminação e a direção transversal.

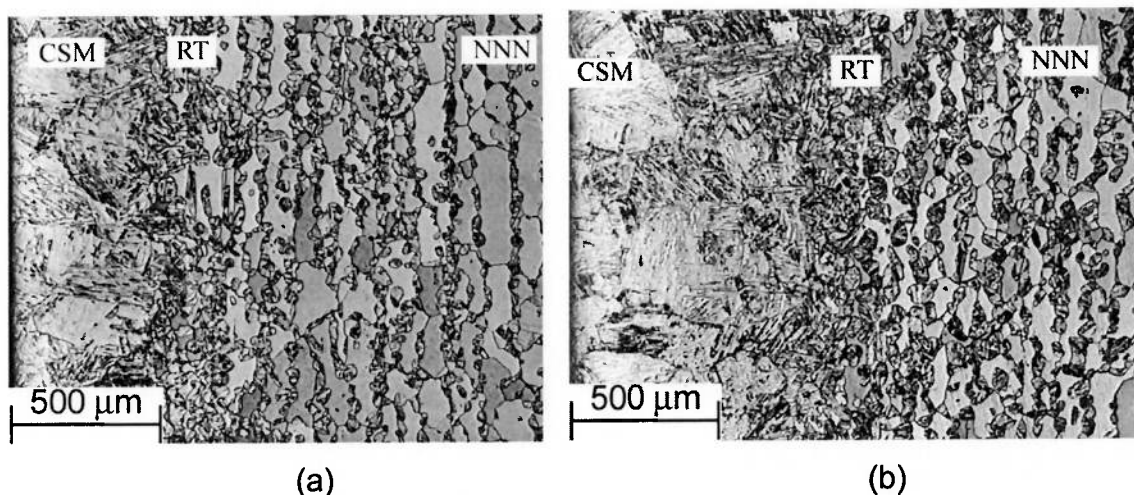


Figura 5.9 - Micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S41008 nitretado a 1.200 °C sob 2,5 atm por (a) 1 h e (b) 3h. De esquerda para direita observa-se uma camada superficial martensítica (CSM), a região de transição (RT) e o núcleo não nitretado ferrítico-martensítico (NNN). Ataque: Kalling 1.

Na **Tabela 5.3** relatam-se as fases identificadas na superfície das amostras nitretadas, bem como o teor médio de nitrogênio, e na **Figura 5.10** ilustra-se o efeito dos parâmetros de nitretação na precipitação de nitretos, por meio de micrografias eletrônicas de varredura da superfície nitretada.

Na **Figura 5.10** observa-se a ocorrência de precipitação contínua e heterogênea de nitretos relativamente finos (diâmetro médio entre 0,5 e 3 μm). Na **Tabela 5.3** e na **Figura 5.10** observa-se que a proporção e o tamanho dos nitretos, bem como o teor superficial de nitrogênio, aumentam com: (i) o aumento da pressão parcial de nitrogênio, (ii) o aumento do tempo de nitretação, (iii) a diminuição da temperatura. Na **Tabela 5.3** observa-se, adicionalmente, que para os tratamentos realizados a 1.000 e 1.080 $^{\circ}\text{C}$, com o aumento do tempo de nitretação, primeiro ocorre precipitação de nitretos M_2N , que são substituídos por nitretos MN para tempos maiores, ao passo que nos tratamentos realizados a 1.100 $^{\circ}\text{C}$ observa-se a substituição dos nitretos M_2N por MN ao aumentar a pressão de nitretação.

Na **Tabela 5.4** relatam-se os precipitados identificados, por difração de raios-X, nos resíduos coletados após dissolução química das amostras nitretadas por 6 e 12 h entre 1.000 e 1.200 $^{\circ}\text{C}$ sob 2,5 atm. Observa-se que nas amostras com precipitação de MN na superfície (nitretadas a 1.000 e 1.080 $^{\circ}\text{C}$) há precipitação tanto de MN quanto de M_2N na camada nitretada como um todo, ao passo que nas amostras com precipitação de M_2N na superfície, há precipitação só de M_2N na camada como um todo.

O teor de cromo dos precipitados, medido por WDS em precipitados com diâmetro médio aproximado de 2 μm , variou entre 50 e 70 %-massa. O teor médio de nitrogênio dos precipitados MN foi 22 ± 1 %-massa, e dos precipitados M_2N foi 13 ± 1 %-massa.

Na **Figura 5.11** mostra-se o teor de nitrogênio médio, medido por espectroscopia óptica, como função da distância à superfície nitretada, para uma amostra sem precipitação de nitretos (1.200 $^{\circ}\text{C}$ - 6 h - 2,5 atm), e na **Figura 5.12** mostram-se os teores de cromo e nitrogênio na martensita, medidos por espectroscopia de comprimento de onda, WDS, como função da distância à superfície nitretada. Observa-se que o teor de nitrogênio diminui com o aumento

da profundidade. Por outro lado, o teor de cromo da camada martensítica quase não muda, sendo igual ao teor nominal de cromo da liga (13 %-massa), ao passo que o teor de cromo da martensita na região bifásica do aço diminui com o aumento da distância à superfície nitretada, tendendo ao teor de cromo da martensita do núcleo não nitretado (11,5 %-massa). Outras três amostras nitretadas em condições que não induzem precipitação de nitretos foram analisadas, também, sendo observado o mesmo comportamento geral relatado nas **Figura 5.11 e 5.12**.

Na **Figura 5.13** mostra-se a variação dos teores de cromo e nitrogênio com o tempo de nitretação, medidos por WDS, na matriz martensítica das amostras nitretadas entre 0,5 e 48 h a 1.000 °C sob 2,5 atm. Observa-se que, ao aumentar o tempo de tratamento, há inicialmente um enriquecimento em nitrogênio da matriz, e que para tempos maiores que aproximadamente 1 h o teor de nitrogênio na matriz diminui com o aumento do tempo de nitretação. Já o teor de Cr diminui com o aumento do tempo de nitretação.

Na **Figura 5.14** mostra-se a variação do teor de nitrogênio com a distância à superfície nitretada, medido por WDS, na matriz martensítica das amostras nitretadas entre 0,5 e 24 h a 1.000 °C sob 2,5 atm. Observa-se que, ao aumentar a distância à superfície nitretada, há inicialmente um enriquecimento em nitrogênio da matriz até um ponto a partir do qual o teor de nitrogênio diminui com o aumento da distância à superfície nitretada. Tanto o teor máximo de nitrogênio quanto a profundidade de nitretação onde este se apresenta, mudam com o tempo de nitretação: este teor máximo é menor e ocorre a maiores profundidades à medida que o tempo de nitretação aumenta.

Na **Tabela 5.5** relatam-se as medidas de microanálise química EDS na superfície das amostras nitretadas a 1.200 °C por tempos entre 2 min e 6h. Conforme acima relatado (na **Tabela 5.3**) as amostras nitretadas sob estas condições apresentaram teores de nitrogênio, medidos por WDS, entre 0,45 e 0,52 %-massa. Observa-se na **Tabela 5.5**, que não há mudanças da concentração dos elementos substitucionais com o aumento do tempo de nitretação.

Na **Tabela 5.6** relatam-se os teores de nitrogênio, medidos por WDS, no final da camada martensítica (início da região de transição na **Figura 5.9**), para as amostras nitretadas entre 1.200 e 1.000 °C por 6h sob 2,5 atm. Observa-se que o teor de nitrogênio na interface entre a região martensítica e a região bifásica aumenta com o aumento da temperatura, passando de 0,11 para 0,22 %-massa.

Na **Tabela 5.7** relatam-se as temperaturas críticas A_{c3} e M_s , determinadas por dilatométrica, tanto do material temperado quanto do material nitretado. Observa-se que a temperatura crítica A_{c3} (~ 850 °C) praticamente independe do teor de nitrogênio da liga, ao passo que a temperatura M_s diminui com o aumento do teor de nitrogênio. Com a adição de até 0,61 %-massa de N, a temperatura M_s variou entre 360 °C (material temperado) e 120 °C (material nitretado).

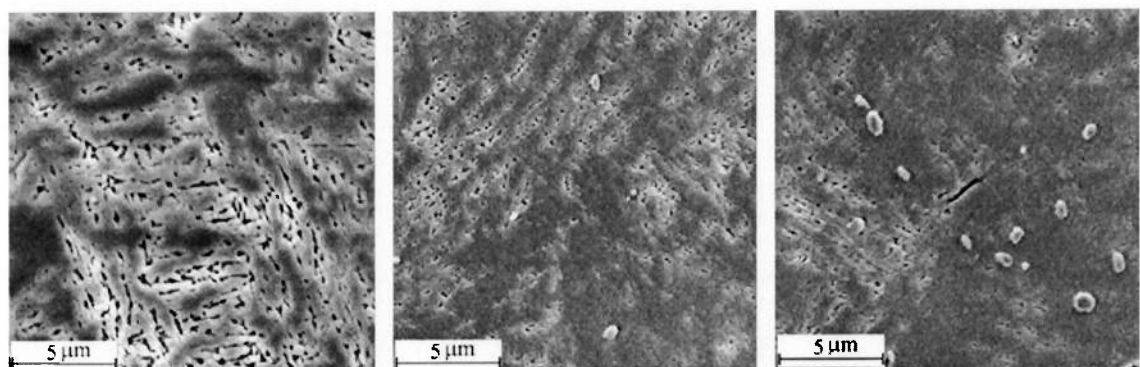
Tabela 5.3 – Resultados de caracterização microestrutural e de teor de nitrogênio médio, na superfície do aço UNS S41008 nitretado.

T °C	Parâmetros de nitretação		Micro- constituintes	Teor de nitrogênio (%-massa)
	PN ₂ (atm)	Tempo (h)		
1.200	0,3	6	α'	0,22
	0,6	6	α'	0,27
	0,9	6	α'	0,30
	1,3	6	$\alpha' + \gamma_{\text{retida} \downarrow}$	0,34
	1,6	6	$\alpha' + \gamma_{\text{retida} \downarrow}$	0,40
	2,5	0,033- 0,25- 0,5-1- 2- 3- 6- 12- 24-48	α'	0,40- 0,40-0,45-0,43
			$\alpha' + \gamma_{\text{retida}}$	0,47-0,46-0,51-0,52-0,52-0,52
3,8	6	$\alpha' + \gamma_{\text{retida}}$	0,61	
1.150	2,0	6	$\alpha' + \gamma_{\text{retida}}$	0,45
1.100	1,0	6	α'	0,41
	1,5	6-24	α'	0,45- 0,46
	2,5	1-1,75	α'	0,49 – 0,51
		3-6-12-24-48	$\alpha' + \gamma_{\text{retida} \downarrow} + M_2N$	0,57 – 0,61 – 0,62 – 0,63-0,63
	3,8	6	$\alpha' + MN$	0,96
1.080	0,9	6	α'	0,42
	2,5	1-	$\alpha' + M_2N$	0,53
		3-6-12-24-48	$\alpha' + MN$	0,71- 0,93- 1,25- 1,4 – 1,24
1.000	2,5	0,5- 1	$\alpha' + M_2N$	0,25- 0,43
		1,75-3-6-12-24-48	$\alpha' + MN$	0,60- 0,67 -0,95- 1,6- 2,3- 2,6

α' : Martensita.

γ_{retida} : Austenita retida. ($\gamma_{\text{retida} \downarrow} \equiv$ austenita em proporções menores que aproximadamente 10%, $\gamma_{\text{retida}} \equiv$ austenita em proporções entre aproximadamente 10 e 20%).

MN e M_2N : Nitretos (Cr,Fe)N e (Cr,Fe)₂N, em proporções maiores que ~ 1%.

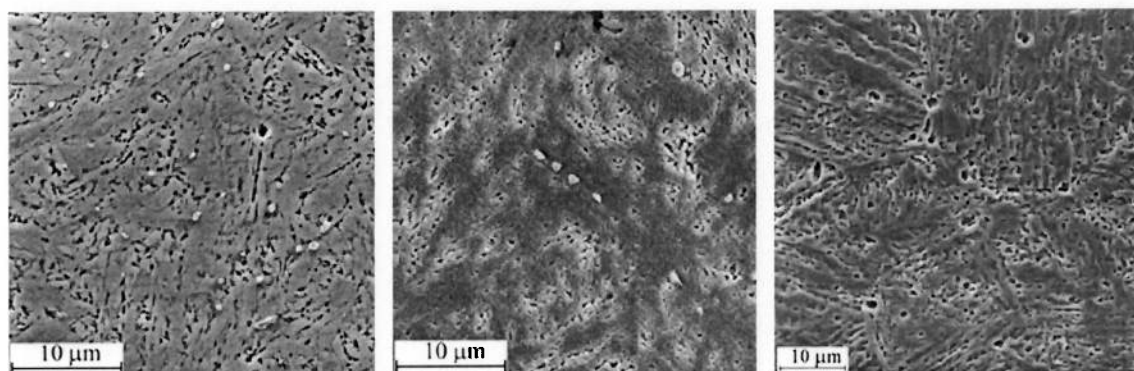


1.100 °C – 6 h – 1,0 atm

1.100 °C – 6 h – 2,5 atm

1.100 °C – 6 h – 3,8 atm

(a)

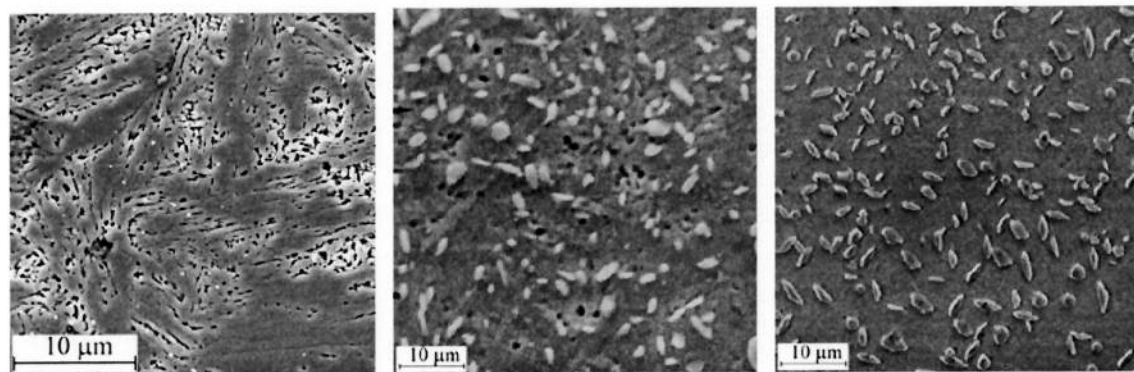


1.000 °C – 6 h – 2,5 atm

1.100 °C – 6 h – 2,5 atm

1.200 °C – 6 h – 2,5 atm

(b)



1.000 °C – 1,75 h – 2,5 atm

1.000 °C – 12 h – 2,5 atm

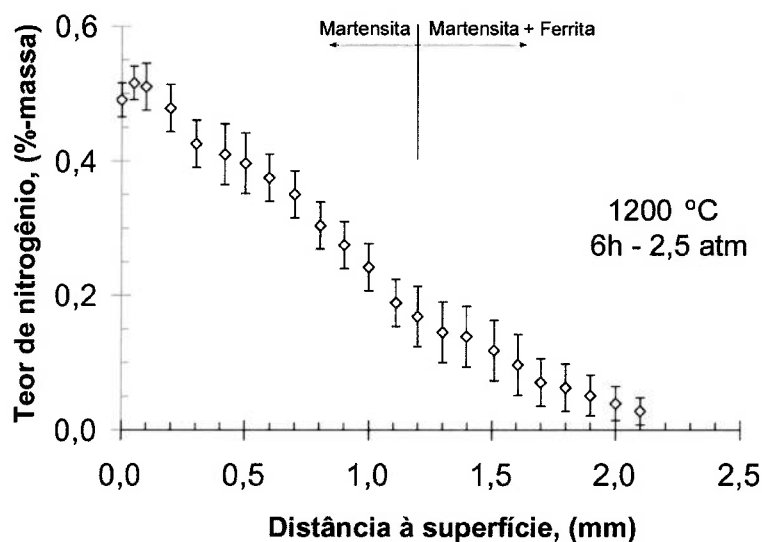
1.000 °C – 48 h – 2,5 atm

(c)

Figura 5.10 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do aço UNS S41008 nitretado. (a) Amostras nitretadas a 1.100 °C por 6 h sob pressões parciais de nitrogênio variando entre 1,0 e 3,8 atm, (b) Amostras nitretadas entre 1.000 e 1.200 °C por 6 h sob 2,5 atm e (c) Amostras nitretadas entre 1,75 e 48 h a 1.000 °C sob 2,5 atm.

Tabela 5.4 – Precipitados identificados por dissolução química da matriz e difração de raios-X nas amostras do aço UNS S41008 nitretadas por 6 e 12 h sob 2,5 atm.

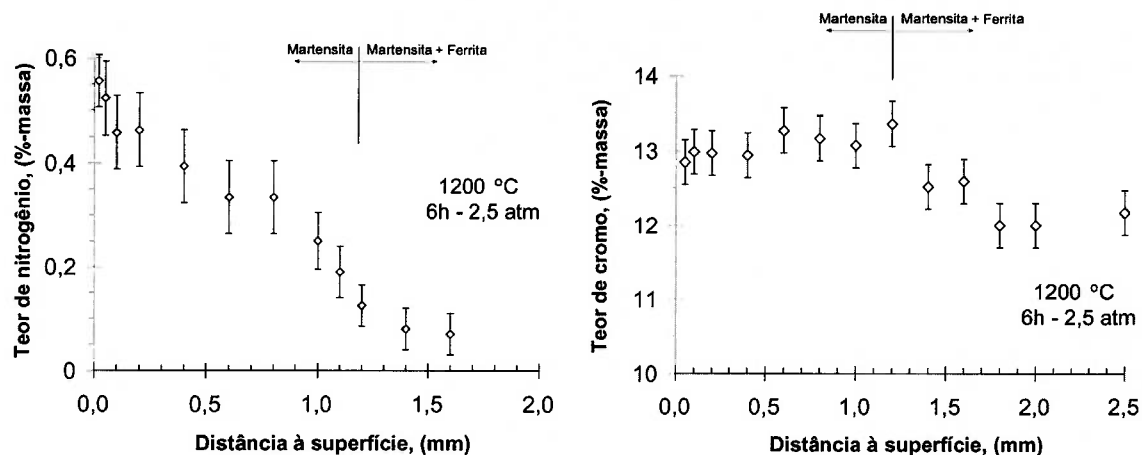
Temperatura °C	Precipitados
1.200	Nenhum
1.100	M ₂ N
1.080	MN + M ₂ N
1.000	M ₂ N + MN



Os parâmetros de nitretação foram: 1.200 °C - 6 h - 2,5 atm.

As medidas foram feitas por meio de espectroscopia óptica.

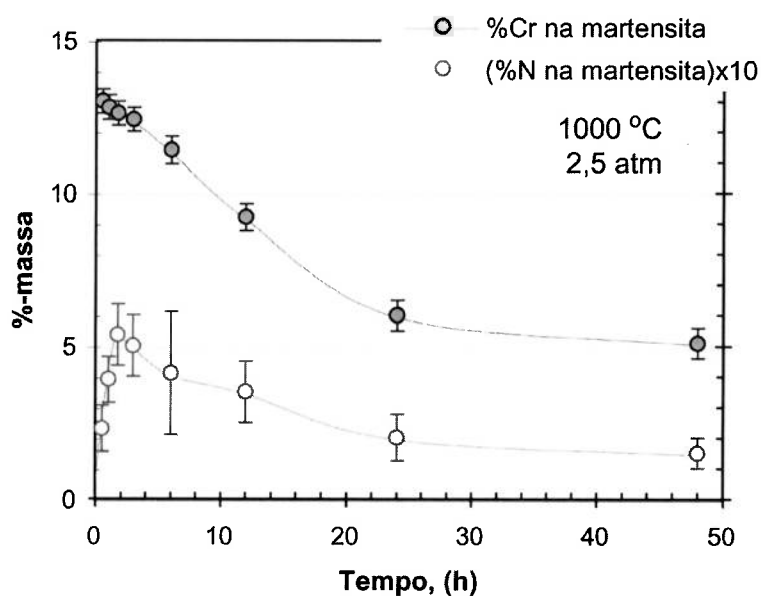
Figura 5.11 - Teor de nitrogênio médio em função da distância à superfície nitretada, para uma amostra do aço UNS S41008 na qual não ocorreu precipitação de nitretos.



Os parâmetros de nitretação foram: 1.200 °C - 6 h - 2,5 atm.

As medidas foram feitas por meio de microanálise química WDS.

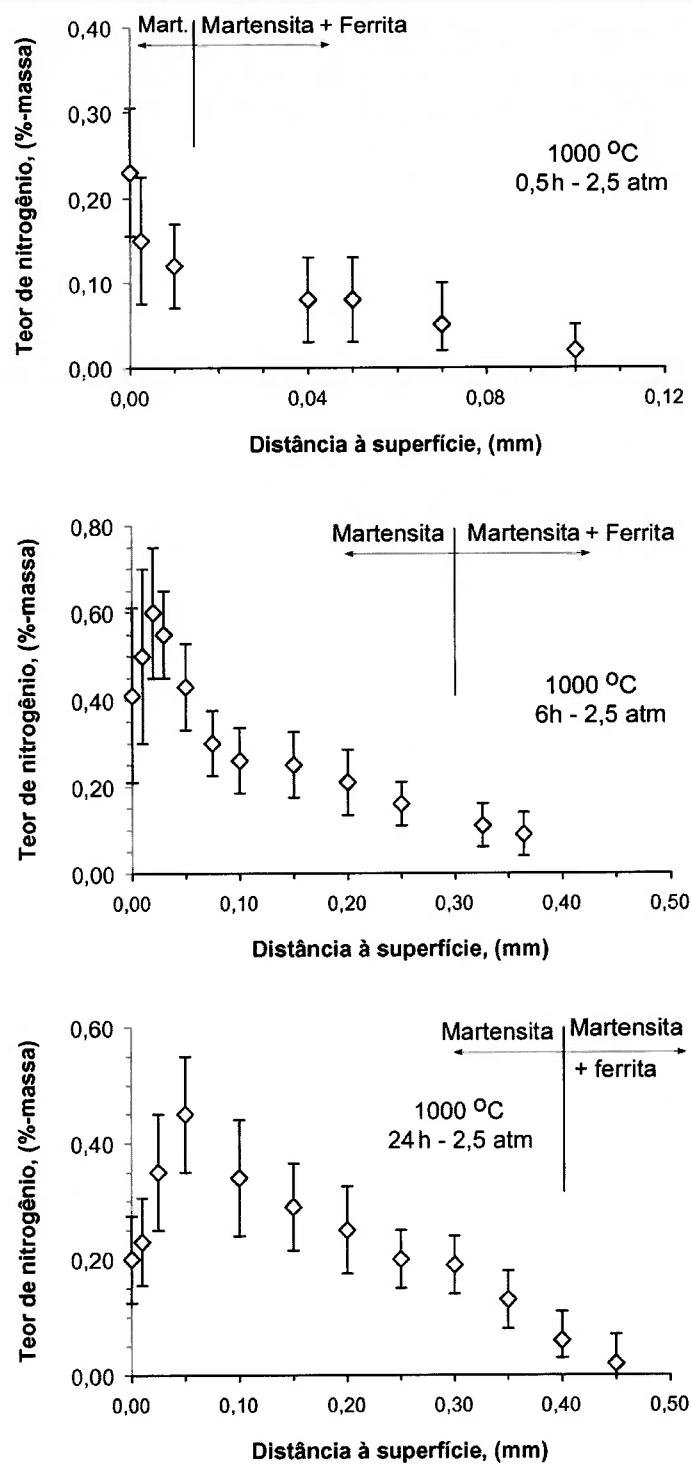
Figura 5.12 - Teores de cromo e nitrogênio na martensita em função da distância à superfície nitretada, para uma amostra do aço UNS S41008 onde não ocorreu precipitação de nitretos.



Os parâmetros de nitretação foram: 1.000 °C - 2,5 atm.

As medidas foram feitas por meio de microanálise química WDS.

Figura 5.13 - Teores de cromo e nitrogênio na martensita em função do tempo de tratamento, na superfície de amostras do aço UNS S41008 com precipitação de nitretos.



As medidas foram feitas por meio de microanálise química WDS.

Figura 5.14 - Teores de nitrogênio na martensita em função da distância à superfície nitretada, para amostras do aço UNS S41008 com precipitação de nitretos.

Tabela 5.5 – Teores médios de cromo e manganês na superfície do aço UNS S41008 nitretado sob 2,5 atm a 1.200 °C. %-massa.

Tempo	Cr	Mn
2 min	13,1	0,45
15 min	12,7	0,50
1 h	13,0	0,50
6 h	12,8	0,45

As medidas foram feitas por microanálise química EDS.

Tabela 5.6 - Teores de nitrogênio na interface entre a camada martensítica e a região bifásica em amostras do aço UNS 41008 nitretado por 6 h sob 2,5 atm. %-massa.

Temperatura (°C)	Teor de nitrogênio
1.200	0,22
1.100	0,20
1.080	0,16
1.000	0,11

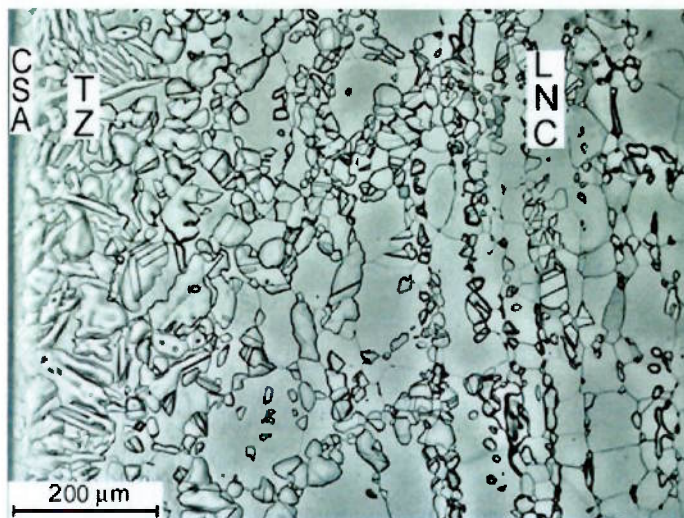
As medidas foram feitas por microanálise química WDS.

Tabela 5.7 - Temperaturas A_{c3} e M_s , determinadas por dilatométrica, do aço UNS 41008.

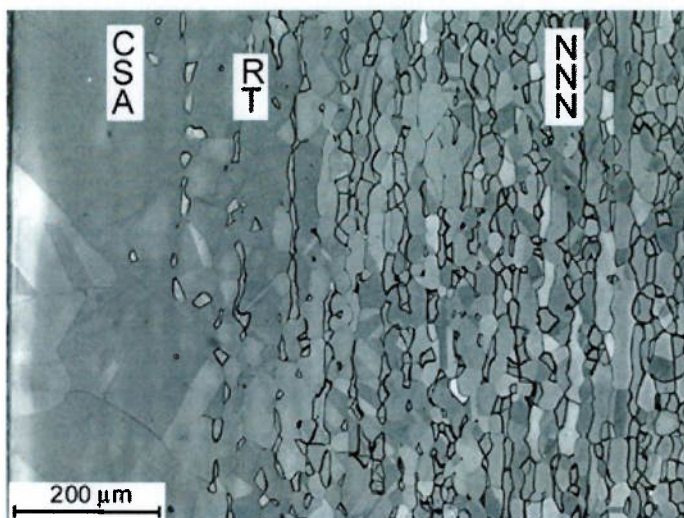
Condição de tratamento	A_{c3} °C	M_s °C
Temperado	$857^{\pm 5}$	$360^{\pm 15}$
Nitretado (0,22 %-massa N)	$850^{\pm 5}$	$300^{\pm 15}$
Nitretado (0,31 %-massa N)	$850^{\pm 5}$	$275^{\pm 15}$
Nitretado (0,61 %-massa N)	$848^{\pm 5}$	$120^{\pm 15}$

5.2.2. Microestrutura e composição química do aço UNS S31803 nitretado

Na **Figura 5.15** são mostradas as micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado por 45 min e 8 h, sob 0,65 atm a 1.150 °C. A partir da superfície, em direção ao núcleo, observam-se três regiões com diferentes microestruturas: uma camada austenítica, uma região de transição e um núcleo dúplex ferrítico-austenítico. A região de transição é formada por uma matriz austenítica contendo grãos isolados de ferrita não transformada. A microestrutura do núcleo não nitretado consiste de uma estrutura dúplex ferrítico-austenítica com frações volumétricas de ferrita de 50 – 60 % aproximadamente, e diâmetro médio dos grãos ferríticos de 15 – 25 μm e dos grãos austeníticos de 12 – 20 μm . Observa-se que, para o menor tempo de nitretação não há uma interface plana entre a camada superficial austenítica e a região bifásica: há precipitação de placas laterais de austenita da superfície nitretada em direção ao núcleo. Na **Figura 5.16** são mostradas micrografias ópticas da superfície do aço em três estágios de seu tratamento termoquímico: (i) como recebido (laminado a quente), (ii) aquecido sob vácuo até 1.150 °C, e (iii) nitretado a 1.150 °C sob 0,65 atm por 3 min e 45 min. As microestruturas observadas sugerem que, nos estágios iniciais da nitretação, a precipitação de grãos de austenita na superfície ocorre principalmente na forma de agulhas, e que com o aumento do tempo de nitretação ocorre engrossamento da microestrutura, e os grãos de austenita se tornam equiaxiais.



(a) 45 min



(c) 8 h

Figura 5.15 - Micrografias ópticas da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,65 atm por (a) 45 min e (c) 8 h. De esquerda para direita observa-se a camada austenítica, a região de transição e o núcleo não nitretado ferrítico-austenítico. Ataque: água regia.

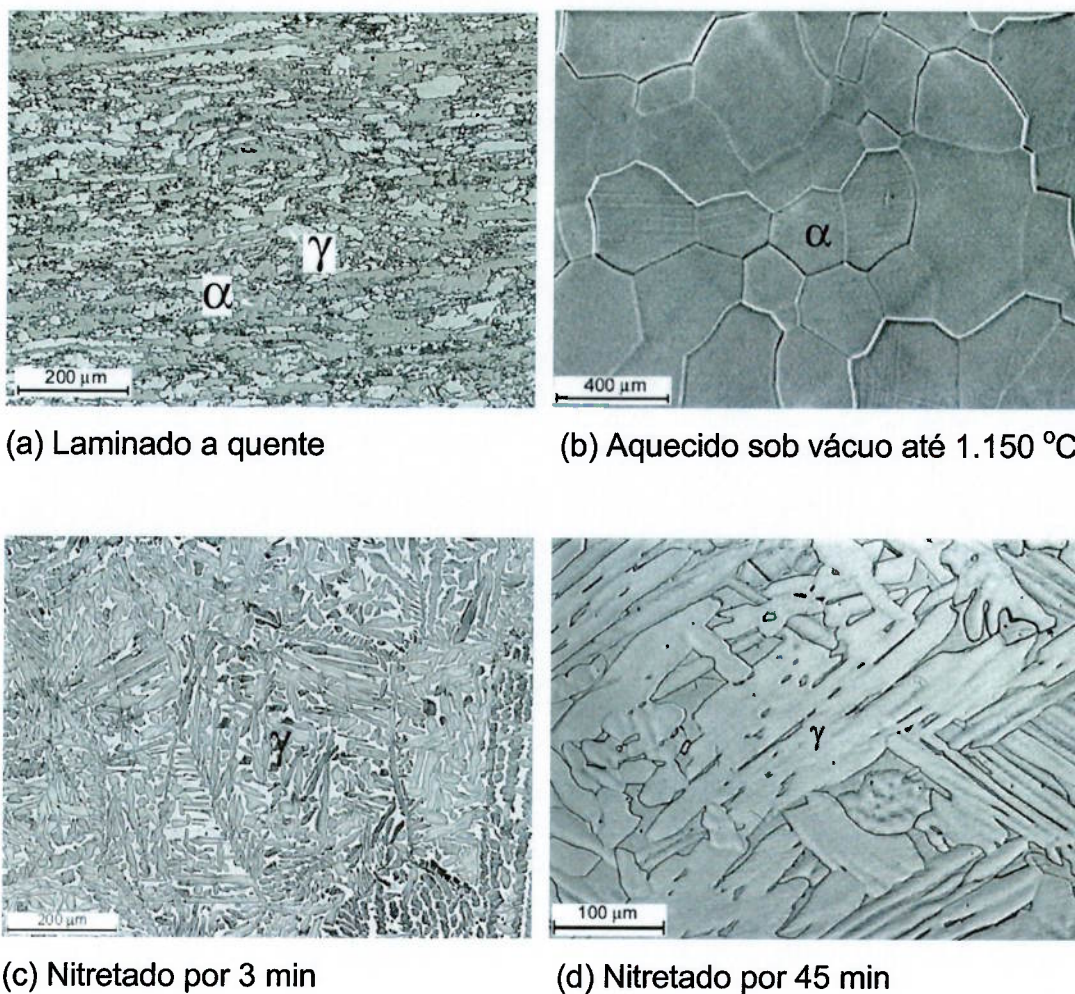


Figura 5.16 - Micrografias ópticas da superfície do aço UNS S31803 em três estágios do tratamento de nitretação: (a) laminado a quente, (b) aquecido sob vácuo até 1.150 °C, e (c) nitretado sob 0,65 atm a 1.150 °C por 3 min e 45 min. Ataque: água regia.

Na **Tabela 5.8** relatam-se as fases identificadas na superfície das amostras nitretadas bem como o teor médio de nitrogênio e na **Figura 5.17** ilustra-se o efeito dos parâmetros de nitretação na precipitação de nitretos, por meio de micrografias eletrônicas de varredura da superfície nitretada.

Na **Figura 5.17** observa-se a ocorrência tanto de precipitação contínua quanto de precipitação descontínua de nitretos de cromo. Da mesma forma que no aço UNS S41008, observou-se que a proporção e o tamanho dos nitretos, bem como o teor superficial de nitrogênio, aumentam com: (i) o aumento da

pressão parcial de nitrogênio, (ii) o aumento do tempo de nitretação, (iii) a diminuição da temperatura. Adicionalmente, observou-se que o aumento da pressão parcial de nitrogênio, ou a diminuição da temperatura, favorecem a precipitação descontínua de nitretos, em detrimento da precipitação contínua. Cabe salientar que a precipitação descontínua de nitretos é denominada na literatura [8] como perlita de nitrogênio.

Tanto na superfície nitretada como na amostra toda, estes nitretos foram identificados como do tipo M_2N , por meio de microanálise química WDS e por meio de difração de raios-X dos resíduos coletados após dissolução química de amostras nitretadas. Na **Tabela 5.9** relata-se a composição química dos nitretos, medida por WDS em precipitados com diâmetro médio aproximadamente de 2 μm . Observa-se que o teor de cromo variou entre 65 e 75 %-massa, ao passo que o teor de nitrogênio foi de aproximadamente 11,0 %-massa.

Na **Figura 5.18** mostram-se os teores de cromo e nitrogênio na austenita, medidos por WDS, em função da distância à superfície nitretada, para uma amostra sem precipitação de nitretos (1.150 °C – 12,5 h – 0,6 atm). O comportamento observado é igual ao relatado para o aço UNS S41008: o teor de nitrogênio diminui com o aumento da profundidade, ao passo que o teor de cromo da camada austenítica é praticamente igual ao teor nominal de cromo da liga, e o teor de cromo da austenita na região dúplex diminui com o aumento da distância à superfície nitretada, tendendo ao teor de cromo da austenita do núcleo não nitretado (20,5 %-massa).

Na **Tabela 5.10** encontram-se as medidas de microanálise química EDS na superfície das amostras nitretadas a 1.150 °C por tempos entre 15 min e 8h. Conforme acima relatado (na **Tabela 5.8**) as amostras nitretadas sob estas condições apresentaram teores de nitrogênio, medidos por WDS, entre 0,77 e 0,82 %-massa. Observa-se na **Tabela 5.10**, que não há mudanças da concentração dos elementos substitucionais com o aumento do tempo de nitretação.

Tabela 5.8 – Resultados de caracterização microestrutural e de teor de nitrogênio médio, na superfície do aço UNS S31803 nitretado.

T °C	Parâmetros de nitretação		Micro- constituintes	Teor de nitrogênio (%-massa)
	PN ₂ (atm)	Tempo (h)		
1.150	0,30	0,1- 3	γ	0,62- 0,64
	0,45	3	γ	0,77
	0,60	3- 5-12,5	γ	0,8 – 0,78 – 0,77
	0,65	0,05- 0,1- 0,25- 0,75	γ	0,75- 0,77- 0,75- 0,78
		1- 2- 3- 5- 8	γ	0,77- 0,76- 0,81- 0,81- 0,79
		10- 12,5- 18- 24- 48	γ+[M ₂ N] _{cont.}	0,85- 1,0- 1,1- 1,1- 1,2
	1,0	3	γ	1,05
	1,5	0,1	γ	1,1
3		γ+[M ₂ N] _{cont.}	1,4	
2,0	3	γ+[M ₂ N] _{desc.}	1,9	
1.175	0,70	3	γ	0,92
	0,65	8 - 48	γ	0,81 - 0,88
1.200	0,65	3 - 8	γ	0,78 – 0,76
	1,0	3	γ	0,97
	1,4	3- 5	γ	1,05
	1,8	3	γ+[M ₂ N] _{cont.}	1,3
	2,0	3	γ+[M ₂ N] _{cont.}	1,3
	4,0	3	γ+[M ₂ N] _{desc.}	1,8

γ:

Austenita

[M₂N]_{cont.}Precipitação contínua de nitretos M₂N, em proporções maiores que ~ 1%.[M₂N]_{desc.}Precipitação descontínua de nitretos M₂N, em proporções maiores que ~1%.

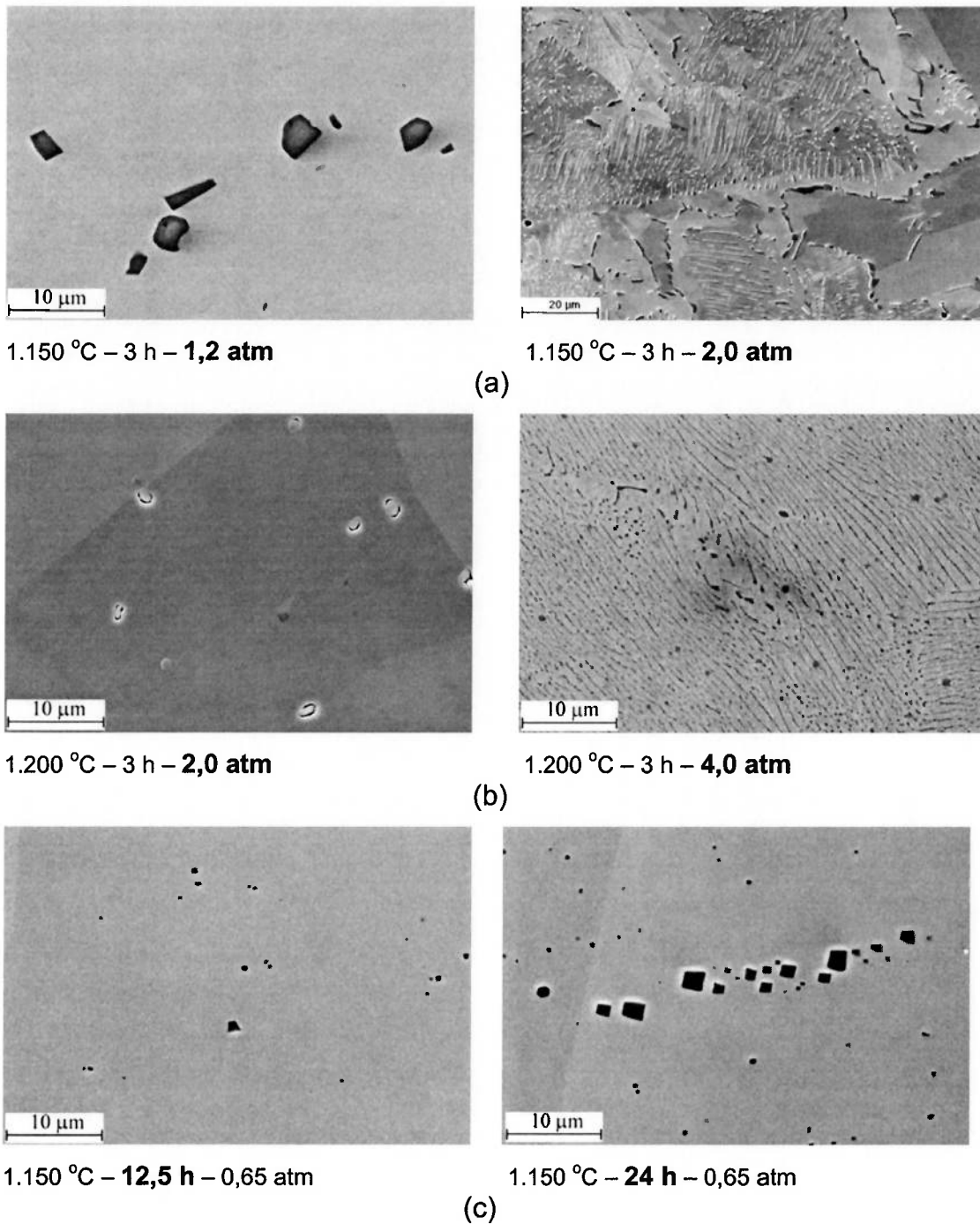
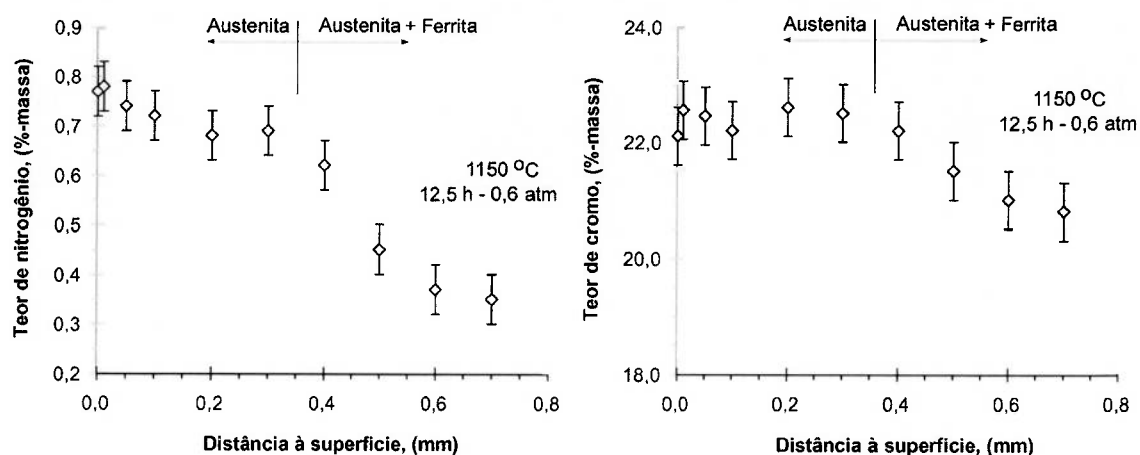


Figura 5.17 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do aço UNS S31803 nitretado. (a) Amostras nitretadas a 1.150 °C por 3 h sob pressões parciais de nitrogênio de 1,2 e 2,0 atm, (b) Amostras nitretadas a 1.200 °C por 3 h sob pressões parciais de nitrogênio de 2,0 e 4,0 atm e (c) amostras nitretadas a 1.150 °C sob 0,65 atm por 12,5 h e 24 h.

Tabela 5.9 – Composição química dos nitretos precipitados no aço UNS S31803 (%-massa).

Cr	Ni	Mo	Mn	N
68	0,5	2,0	1,5	11

As medidas foram feitas por meio de microanálise química WDS.



Os parâmetros de nitretação foram: 1.150 °C – 12,5 h – 0,6 atm.

As medidas foram feitas por meio de microanálise química WDS.

Figura 5.18 – Perfis de composição química na austenita do aço UNS S31803 nitretado sob condições que não levam à precipitação de nitretos.

Tabela 5.10 – Medidas de microanálise química EDS na superfície do aço UNS S31803 em função do tempo de tratamento para nitretações feitas a 1.150 °C sob 0,65 PN₂. %-massa.

Tempo	Cr	Ni	Mo
15 min	23,1	5,4	2,6
45 min	22,8	5,9	2,3
3 h	23,1	5,6	2,4
8 h	22,9	5,6	2,6

As medidas foram feitas por microanálise química EDS.

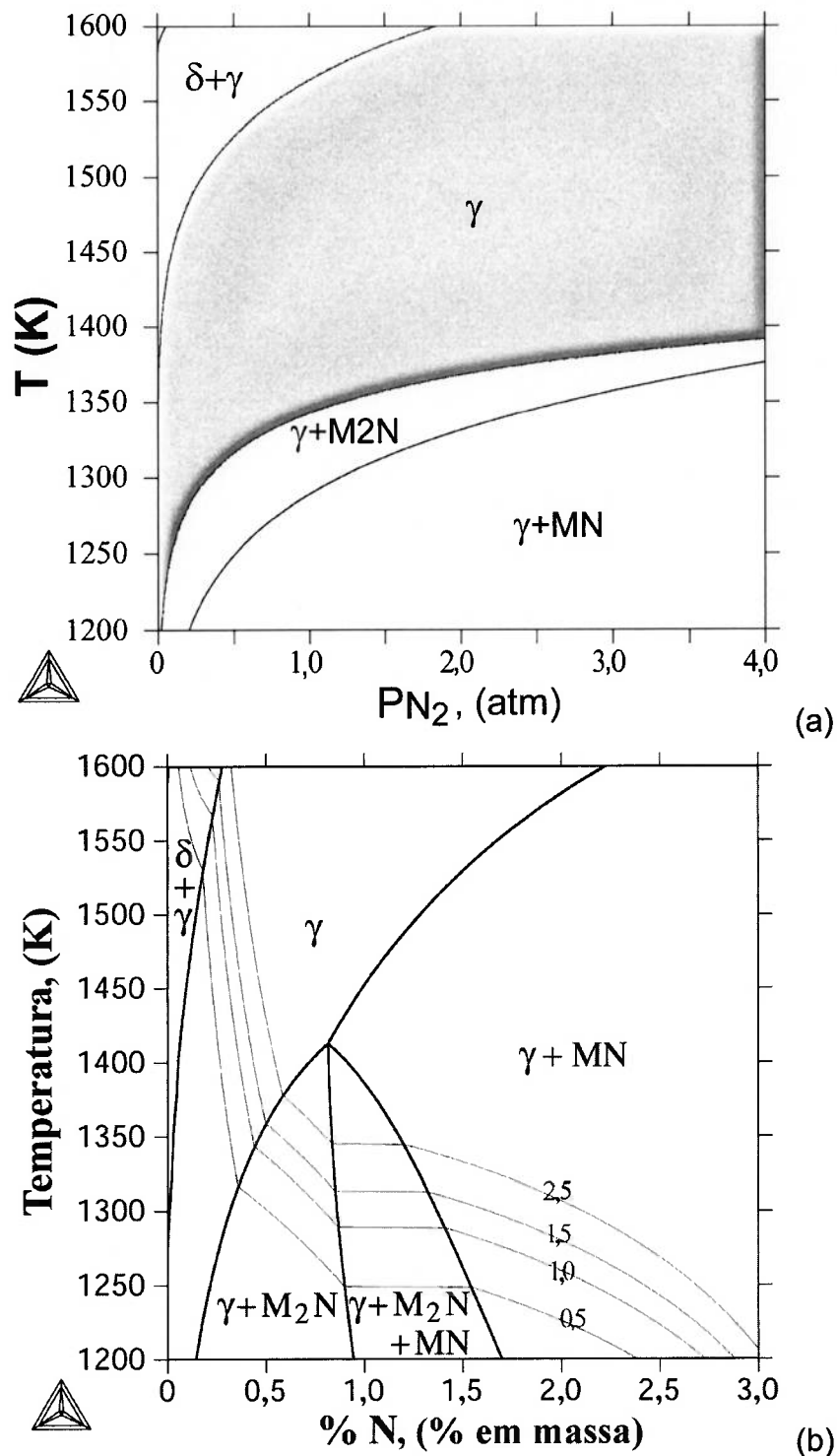
5.3 Análise termodinâmica do processo de nitretação gasosa em alta temperatura: análise dos resultados de caracterização microestrutural e química.

As **Figura 5.19 a 5.22** mostram a estabilidade das fases, calculada com o programa Thermocalc[®], para os aços UNS S31803 e S41008, através de isopletras T vs %N e de diagramas T vs pressão parcial de nitrogênio (T vs P_{N_2}). Adicionalmente, nas isopletras foram superpostas linhas isobáricas que representam o equilíbrio metal-gás para diferentes pressões parciais de nitrogênio.

Nos diagramas T vs P_{N_2} , são mostrados os domínios de estabilidade das fases na superfície do aço, para condições de equilíbrio metal-gás. Observa-se que a tendência à precipitação de nitretos aumenta com o aumento da pressão parcial de nitrogênio, ou com a diminuição da temperatura. Observa-se, adicionalmente, que partindo do domínio de estabilidade da austenita, ao aumentar a pressão parcial de nitrogênio, ou ao diminuir a temperatura, há primeiro precipitação de nitretos M_2N e posteriormente de nitretos MN.

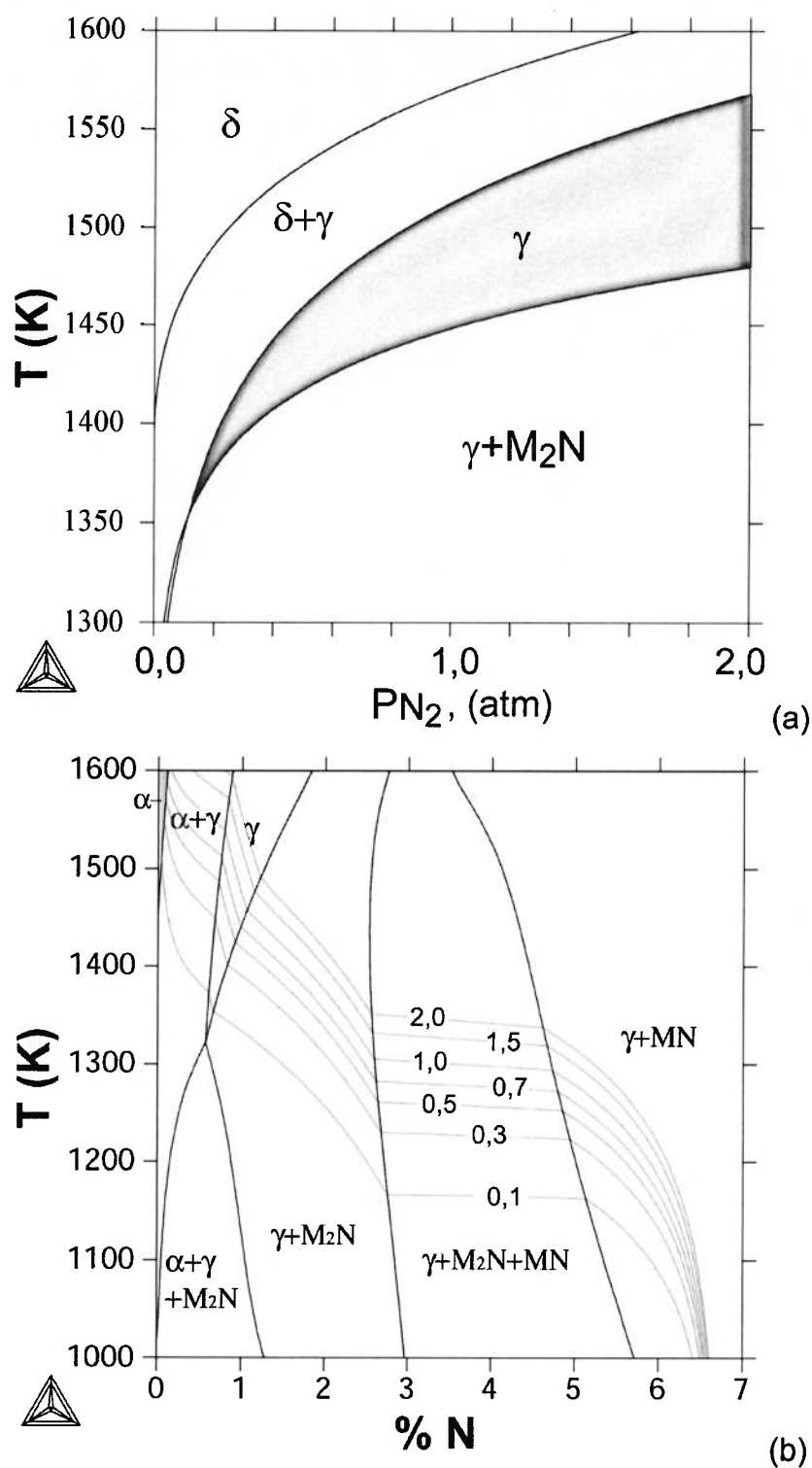
Nas isopletras T vs %N, observa-se o efeito da adição de nitrogênio à composição nominal do aço na estabilidade das diferentes fases. Observa-se que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos aumenta com o aumento da temperatura, ao contrário da solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de N_2 , que diminui com o aumento da temperatura (vide, também, seção 2.3.1, **Figuras 2.6 e 2.7**). Assim, temperaturas baixas de nitretação levam à absorção de elevados teores de nitrogênio, porém a austenita nestas temperaturas pode dissolver intersticialmente baixos teores de nitrogênio, o que leva à precipitação de nitretos. Por outro lado, a quantidade de nitrogênio que pode ser dissolvido intersticialmente na austenita independe da pressão parcial de nitrogênio, ao passo que o aumento na pressão de nitretação leva a maiores quantidades de nitrogênio absorvido, ocorrendo, também, precipitação de nitretos.

Nas **Figura 5.21 e 5.22**, são comparados os teores de nitrogênio medidos, bem como as fases identificadas, na superfície de amostras nitretadas, com cálculos realizados para condições de equilíbrio metal-gás. Observa-se que os diagramas calculados predizem razoavelmente bem as condições de equilíbrio estabelecidas experimentalmente. Cabe salientar que em condições de equilíbrio, não há ocorrência simultânea de precipitação de nitretos MN e M_2N na superfície do aço.



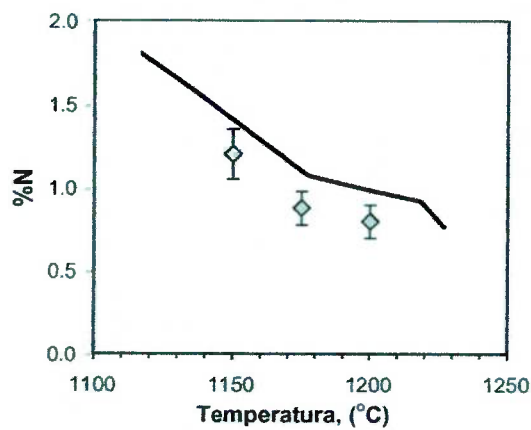
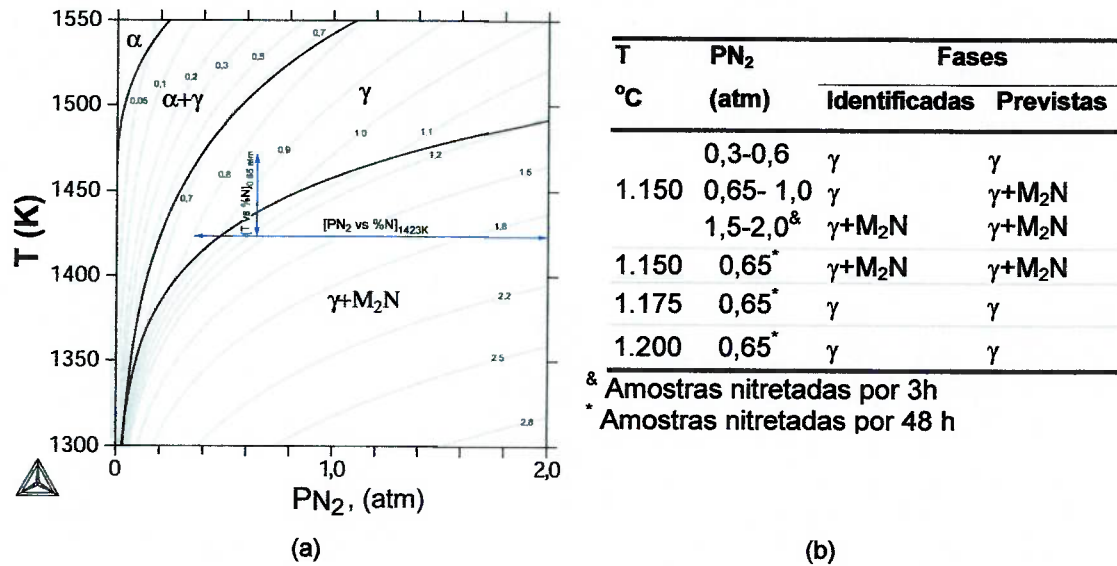
As linhas finas representam linhas isobáricas para o equilíbrio metal-gás, sendo o valor indicado em cada curva correspondente à pressão parcial de nitrogênio.

Figura 5.19 – Diagramas de fase para o aço UNS S41008. (a) Estabilidade de fases na superfície do aço em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio. (b) Isoletra T vs %N, com as linhas isobáricas superpostas.

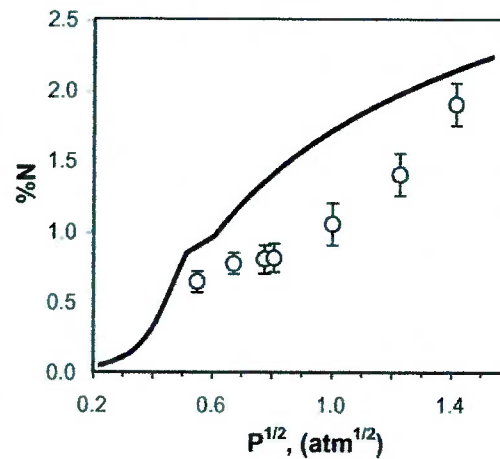


As linhas finas representam linhas isobáricas para o equilíbrio metal-gás, sendo o valor indicado em cada curva correspondente à pressão parcial de nitrogênio.

Figura 5.20 – Diagramas de fase para o aço UNS S31803. (a) Estabilidade de fases na superfície do aço em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio. (b) Isolepta T vs %N, com as linhas isobáricas superpostas.



(c) 48 h – 0,65 atm



(d) 1.150 °C – 3 h

(a) Diagrama de equilíbrio T vs PN_2 , mostrando as linhas de isoconcentração de nitrogênio (linhas finas), na superfície do aço S31803, em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio. Os valores indicados nas linhas de isoconcentração são os respectivos teores de nitrogênio.

(b) Fases identificadas e previstas para cortes isotérmicos e isobáricos do diagrama T vs PN_2 .

(c) Teores de nitrogênio medidos na superfície das amostras e previstos, para um corte isobárico (a 2,5 atm) do diagrama T vs PN_2 .

(d) Teores de nitrogênio medidos na superfície das amostras e previstos, para um corte isotérmico (a 1.200 °C) do diagrama T vs PN_2 .

Figura 5.22 – Comparação entre resultados experimentais e cálculos termodinâmicos para o teor de nitrogênio e a estabilidade de fases na superfície de amostras do aço UNS S31803.

A evolução microestrutural com o tempo de nitretação pode ser analisada qualitativamente por meio das isopletras T vs %N. Adicionalmente, como durante os tratamentos de nitretação não há difusão de longo alcance dos elementos substitucionais (conforme os resultados experimentais), estas isopletras podem ser usadas para analisar a distribuição de microconstituintes no interior das amostras nitretadas.

Comparando as diferentes regiões microestruturais observadas nas fotos da seção transversal das amostras nitretadas (vide **Figura 5.9** e **Figura 5.15**) com as isopletras T vs N (**Figura 5.19** e **Figura 5.20**), pode-se observar que da superfície para o núcleo das amostras, as diferentes regiões microestruturais presentes são consequência da diminuição do teor de nitrogênio com a distância à superfície nitretada. Na camada nitretada das amostras com precipitação de nitretos MN na superfície, a isopletra prevê que logo abaixo da superfície há uma região com presença simultânea de nitretos MN e M_2N , seguida por uma região com precipitação de nitretos M_2N e, por último, uma região nitretada livre de precipitados, o que explica a presença de nitretos MN e M_2N na camada martensítica do aço UNS S41008 nitretado sob condições que levam à precipitação de nitretos MN na superfície.

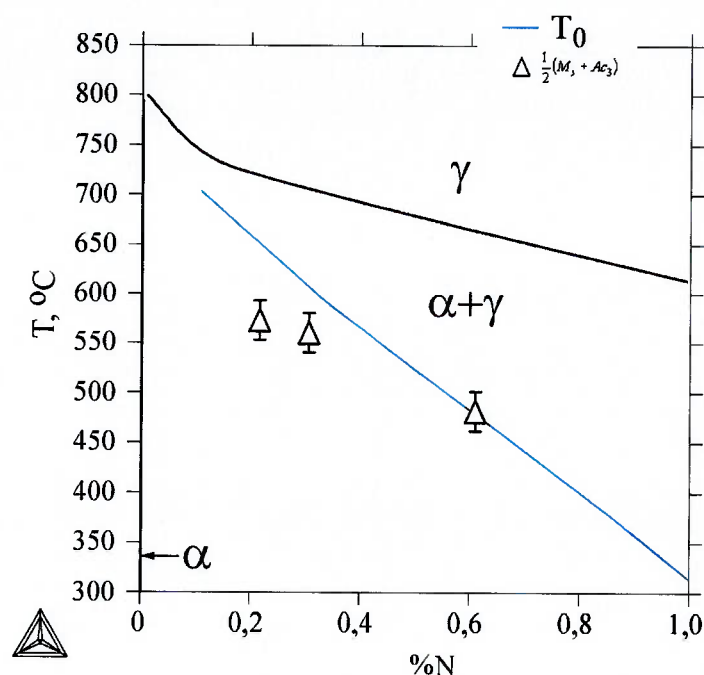
Da isopletra T vs %N, para o aço UNS S41008, pode-se prever que, depois de completado o ciclo de aquecimento sob vácuo, a microestrutura do aço consiste de grãos de ferrita e austenita. Durante os primeiros estágios da nitretação há absorção de nitrogênio no aço, formando-se uma camada superficial austenítica. Com o aumento do tempo de tratamento termoquímico, aumenta a quantidade de nitrogênio absorvido, e a camada nitretada cresce. Se a pressão de nitretação é alta o suficiente, ocorre posteriormente precipitação de nitretos.

Como a cinética de precipitação de nitretos depende essencialmente da difusividade de átomos de cromo na matriz, a taxa de aumento no teor superficial de nitrogênio é mais lenta quanto maior for a fração volumétrica de nitretos correspondente às condições de equilíbrio metal-gás. Por outro lado, para as condições de nitretação onde não há precipitação de nitretos, a taxa de aumento do teor superficial de nitrogênio é muito elevada, pois depende

simultaneamente de duas reações rápidas: transferência de nitrogênio do gás para a superfície do aço e difusão de nitrogênio na austenita.

De acordo com os resultados experimentais (**Tabela 5.3**), para condições de nitretação onde não há precipitação de nitretos, após uma hora de nitretação o teor superficial de nitrogênio é já ~ 80% do correspondente ao equilíbrio metal-gás. Por outro lado, para as condições de nitretação com intensa precipitação de nitretos, após uma hora de nitretação o teor superficial de nitrogênio é só ~20 % do correspondente ao equilíbrio metal-gás, sendo necessários tempos da ordem de 24 h para que o teor de nitrogênio na superfície do aço seja maior que 80 % do correspondente ao equilíbrio metal-gás.

Durante o resfriamento (têmpera) após nitretação, a austenita se transforma em martensita. Porém, dependendo do teor de nitrogênio absorvido intersticialmente durante a nitretação, esta reação pode ser incompleta, sendo a microestrutura do material como temperado, constituída por martensita e austenita retida. A fração desta austenita retida será tanto maior quanto menor for a temperatura de início da transformação da martensita no resfriamento (temperatura M_s). Na **Figura 5.23**, mostra-se a variação da temperatura T_0 (calculada com o Thermocalc[®]) com o teor de nitrogênio dissolvido intersticialmente, e, adicionalmente, os valores de T_0 são comparados com valores de $\frac{1}{2}(M_s + A_{c3})$, determinados experimentalmente por dilatométria. Observa-se que, como primeira aproximação, a diminuição da temperatura M_s gerada pelo tratamento de nitretação pode ser explicada pelo efeito do teor de nitrogênio na temperatura T_0 , embora a correlação entre T_0 e $\frac{1}{2}(M_s + A_{c3})$ não é muito boa para o menor teor de nitrogênio analisado (0,22 %-massa N).



Os valores experimentais (triângulos) correspondem às medidas dilatométricas da relação $\frac{1}{2}(M_s + A_{c3})$ e a linha azul à temperatura T_0 , calculada com o Thermocalc®.

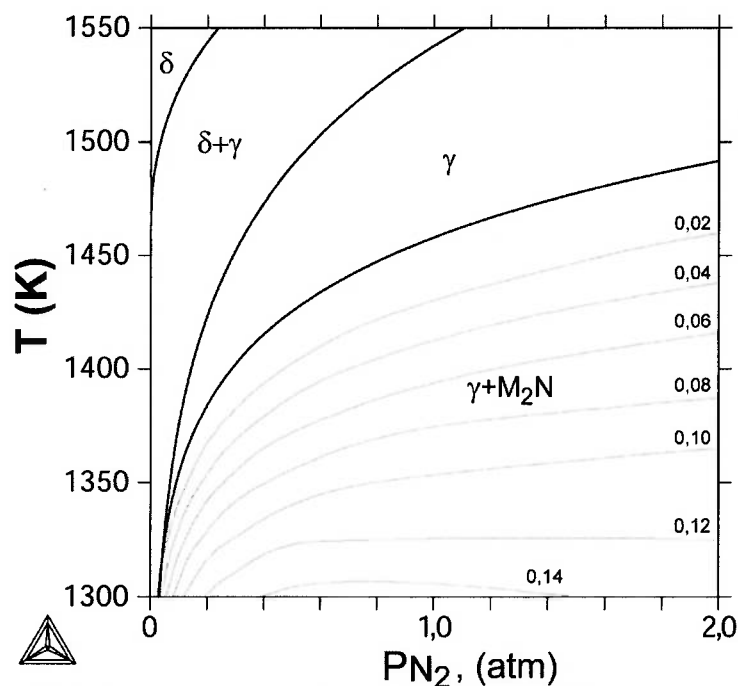
Figura 5.23 – Isopleta T vs %N de equilíbrio metaestável (com inibição da precipitação de nitretos) entre austenita super-resfriada e ferrita para o aço UNS 41008 nitretado.

Da isopleta T vs %N na **Figura 5.20** para o aço UNS S31803 pode-se prever que, durante o aquecimento sob vácuo ocorre dessorção de nitrogênio, estabelecendo-se uma camada superficial ferrítica logo antes de iniciar o tratamento de nitretação.

Durante os primeiros estágios de nitretação há precipitação de grãos de austenita nesta superfície, e se forma uma região superficial austenítica. O potencial termodinâmico para o crescimento desta camada superficial é suprido pelo gradiente de nitrogênio. Porém, neste aço, tal gradiente é baixo¹, motivo pelo qual o tempo necessário para o estabelecimento de uma interface $\gamma/[\gamma + \alpha]$ plana é longo. Os resultados experimentais acusaram ocorrência de

¹ Este gradiente se estabelece entre o teor de nitrogênio *na austenita* para o equilíbrio metal-gás (~0,9 %-massa N) e o teor de nitrogênio na austenita na interface $\gamma/[\gamma + \alpha]$ (~0,7 %-massa N).

precipitação de nitretos M_2N por dois mecanismos diferentes: precipitação contínua e precipitação descontínua (falsa perlita). A precipitação descontínua é uma reação cooperativa mais rápida que a precipitação contínua, pois as distâncias de difusão são reduzidas consideravelmente. Entretanto, por causa da elevada quantidade de interfaces criadas, esta reação descontínua requer elevados potenciais termodinâmicos para a precipitação. Na **Figura 5.24** mostra-se a relação entre a pressão parcial de nitrogênio, a temperatura e o potencial termodinâmico ($\Delta G/RT$) para a precipitação de nitretos M_2N na superfície do aço UNS S31803. Com base nos resultados experimentais (**Tabela 5.8**) e na **Figura 5.24** é possível estimar, grosseiramente, que a precipitação descontínua de M_2N ocorre para potenciais termodinâmicos maiores que 0,05[&].



As linhas finas são linhas equipotenciais (potencial termodinâmico) para a precipitação de nitretos M_2N na superfície do aço UNS S31803, e os valores indicados nestas linhas são os respectivos valores de $\Delta G/RT$.

Figura 5.24 – Potencial termodinâmico para a precipitação de nitretos M_2N no aço UNS S31803 em função da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio.

[&] Esta grandeza é adimensional, por ser o quociente entre duas grandezas com unidades de energia.

5.3.2. Partição atômica entre a austenita e os nitretos

Os resultados experimentais mostraram que, nas amostras nitretadas sob condições onde ocorre precipitação de nitretos, ao aumentar o tempo de tratamento, há inicialmente um enriquecimento em nitrogênio da matriz até um tempo limite, a partir do qual o teor de nitrogênio na matriz diminui com o aumento do tempo de nitretação. Adicionalmente, foi observado que o teor de nitrogênio aumenta com a distância à superfície nitretada, até uma profundidade limite, a partir da qual o teor de nitrogênio diminui com a profundidade. Este comportamento é consequência do empobrecimento em cromo da matriz, gerado pela precipitação de nitretos, que são fases ricas em cromo. O empobrecimento em cromo da matriz muda a relação entre o teor de nitrogênio na matriz e a atividade do nitrogênio²: quanto mais intensa é a precipitação de nitretos, maior é o empobrecimento em cromo da matriz e, conseqüentemente, menor é o teor de nitrogênio dissolvido na austenita. Este fenômeno é mostrado quantitativamente na **Figura 5.25**, onde se mostra o teor de cromo e o teor de nitrogênio na austenita a 1.000 °C sob 2,5 atm, para o aço UNS S41008, como função da fração de nitretos precipitados. Esta figura pode ser usada, também, para explicar qualitativamente a variação da composição química da matriz com a distância à superfície nitretada. Nas amostras com intensa precipitação de nitretos na superfície, a diminuição da fração de nitretos com a distância à superfície nitretada³ leva ao aumento do teor de cromo dissolvido na matriz, e portanto, ao aumento do teor de nitrogênio. Porém, este comportamento é válido só até a profundidade de nitretação onde há significativo empobrecimento em cromo da matriz, ponto a partir do qual o teor de nitrogênio diminui com a distância à superfície nitretada. É por isso que a posição do pico de máximo teor de nitrogênio se dá cada vez a maiores profundidades de nitretação, e a intensidade de tal pico diminui com o aumento no tempo de tratamento. Há dois valores limites (máximo e mínimo) para o teor

² Cabe lembrar que a solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à evolução de nitrogênio diminui acentuadamente com a diminuição do teor de cromo dissolvido na austenita.

³ Com o aumento da distância à superfície nitretada diminui o teor médio de nitrogênio e, portanto, a quantidade de nitretos precipitados.

de nitrogênio dissolvido na matriz na superfície. Para amostras do aço UNS S41008 nitretadas a 1.000 °C sob 2,5 atm o limite máximo é de aproximadamente 0,86 %-massaN (vide **Figura 5.25**), e corresponde ao estabelecimento do equilíbrio metaestável metal-gás durante o intervalo de incubação da precipitação de nitretos, pois não há, ainda, empobrecimento em cromo da austenita. O limite mínimo é de aproximadamente 0,15 %-massaN, e corresponde ao estabelecimento do equilíbrio estável metal-gás após a precipitação de nitretos. se completar.

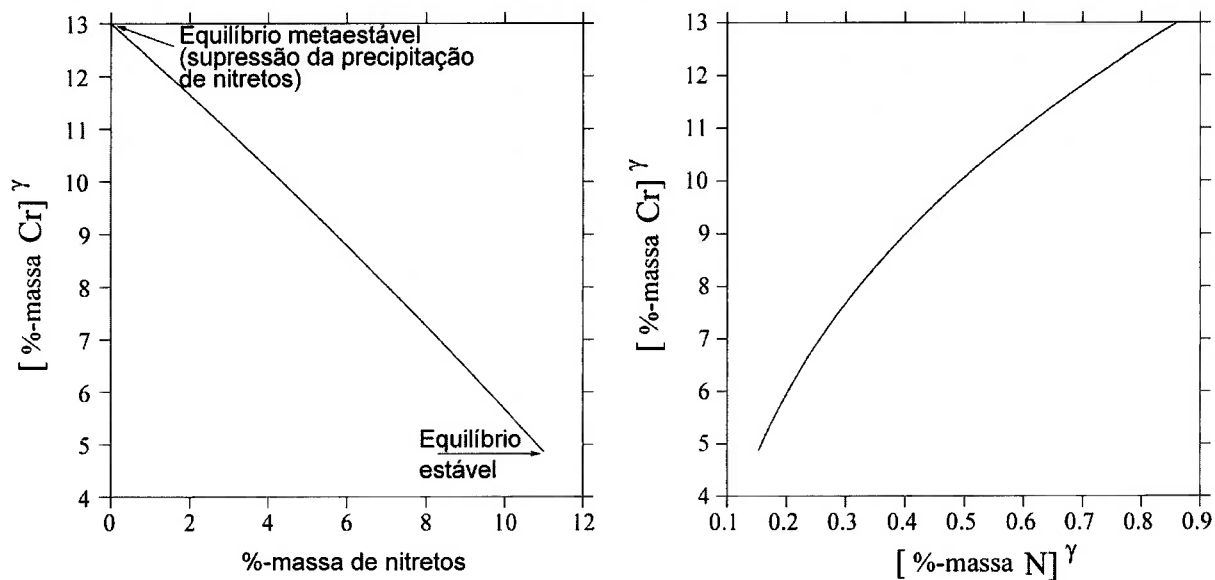


Figura 5.25 – Efeito da precipitação de nitretos nos teores de cromo e nitrogênio na austenita para o aço UNS S41008 a 1.000 °C: (a) teor de cromo dissolvido na austenita a 1.000 °C em função da fração de nitretos precipitados e (b) teor de nitrogênio dissolvido na austenita a 1.000 °C em função do teor de cromo dissolvido na austenita, para condições de equilíbrio austenita-gás sob 2,5 atm pressão parcial de N_2 .

5.4 Análise cinética das transformações de fase que ocorrem durante a nitretação gasosa em alta temperatura: validação do modelo de cálculo numérico

No ítem 4.9 foi descrito o algoritmo de cálculo usado para simular numericamente as condições termodinâmicas e cinéticas que controlam as transformações de fase durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. Em resumo este algoritmo consiste em resolver as equações de difusão atômica para sistemas multicomponentes tanto na camada monofásica quanto no interior ferrítico-austenítico das peças nitretadas, assumindo que a taxa de transferência de nitrogênio do gás para a superfície do aço é uma reação de ordem 1, $[J_N = \alpha_N (a_N^{\text{gás}} - a_N^{\text{dissolvido no aço}})]$. Nas seções seguintes são apresentados os resultados de modelamento numérico da cinética de crescimento da camada superficial nitretada, bem como da precipitação contínua de nitretos.

5.4.1. Cinética de crescimento da camada superficial nitretada sob condições de nitretação sem precipitação de nitretos

Nas **Figura 5.26 e 5.27 e 5.28** mostram-se os perfis de nitrogênio calculados, e os medidos por espectroscopia óptica e micro-análise WDS, para algumas das amostras nitretadas. Observa-se que os perfis calculados são próximos daqueles determinados experimentalmente.

Como consequência da absorção de nitrogênio se estabelecem, no interior das amostras nitretadas, gradientes de atividade química para todas as espécies atômicas presentes na liga. Por causa destes gradientes de atividade química há uma tendência de todos os átomos se difundirem, conforme mostrado na **Figura 5.29**. A muito menor difusividade das espécies atômicas substitucionais quando comparada à difusividade do nitrogênio, inibe a ocorrência de difusão de longo alcance das espécies substitucionais. Fato benéfico para a resistência à corrosão da camada nitretada, pois se inibe o seu empobrecimento em cromo.

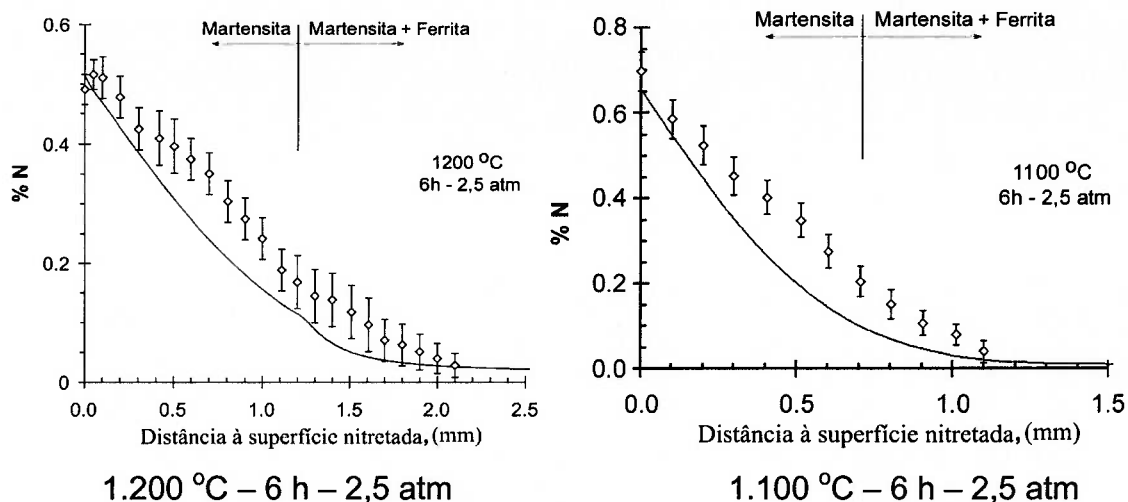


Figura 5.26 – Teor de nitrogênio médio, determinado por espectroscopia óptica e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S41008 nitretado 6h sob 2,5 atm entre 1.200 e 1.100 °C.

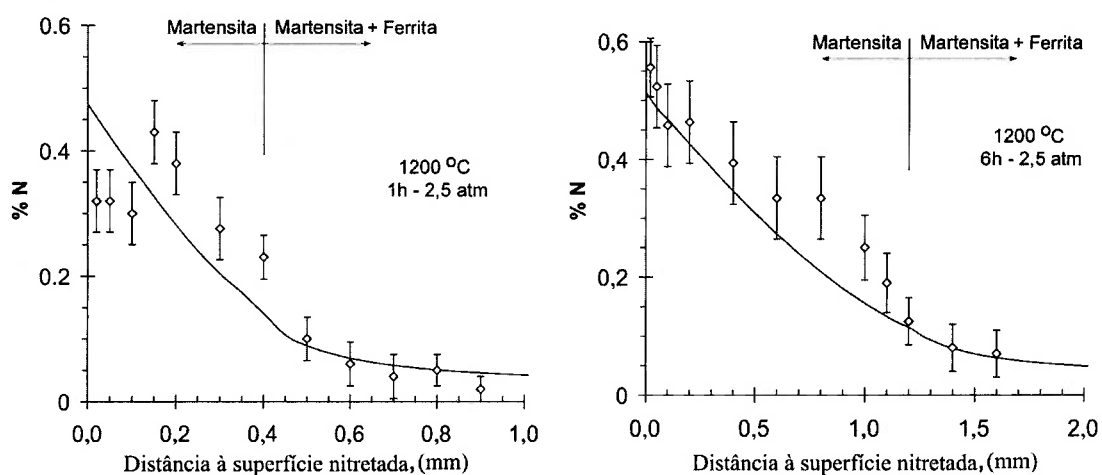


Figura 5.27 – Teor de nitrogênio na martensita, determinado por microanálise WDS e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S41008 nitretado a 1.200 oC sob 2,5 atm entre 1 e 6 h.

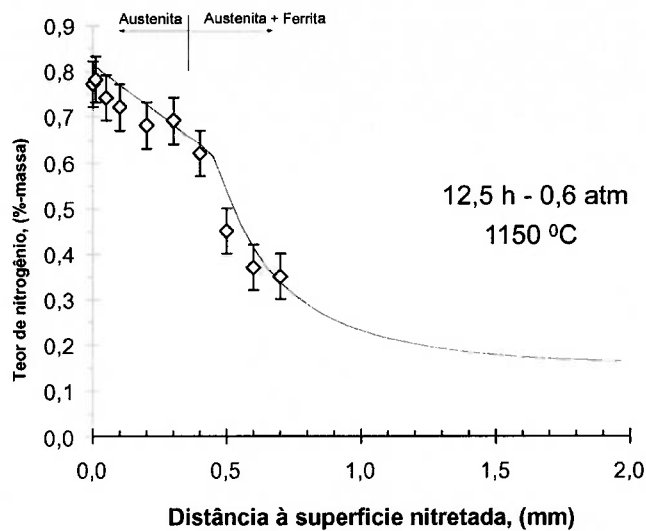
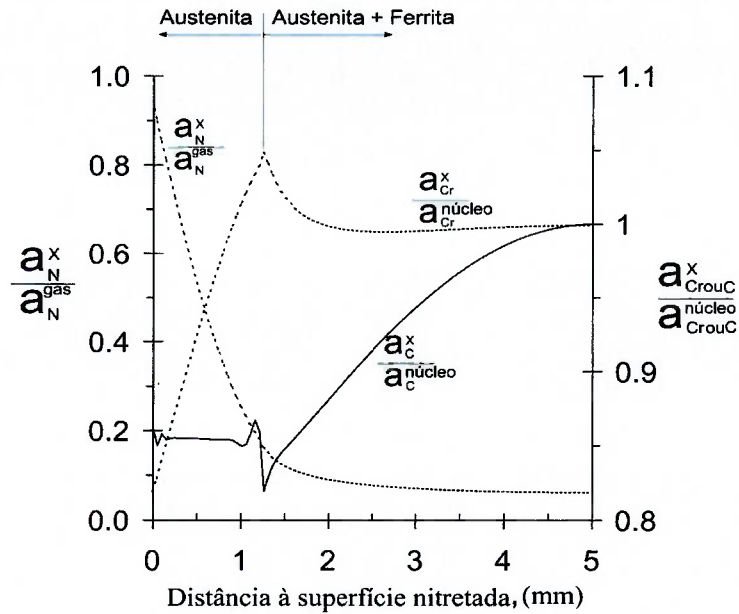
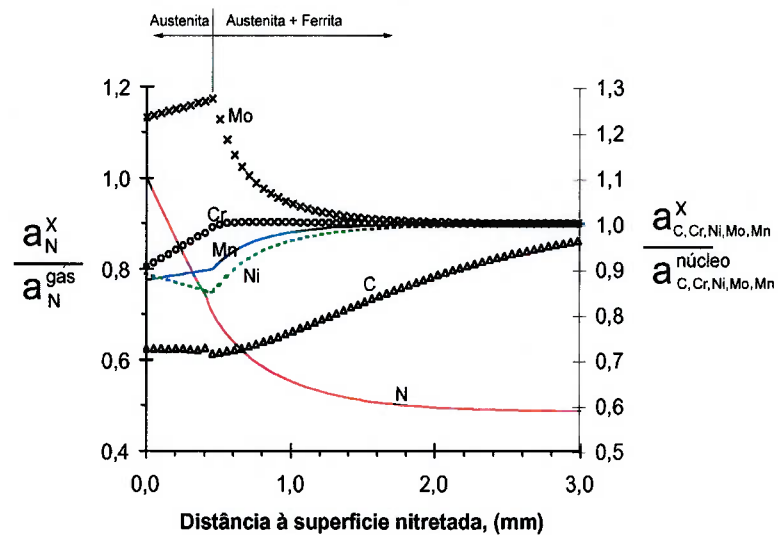


Figura 5. 28 – Teor de nitrogênio na austenita, determinado por microanálise WDS e calculado por modelamento numérico, em função da distância à superfície nitretada para o aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,6 atm por 12,5 h.



UNS S41008



UNS S31803

a_N^x / a_N^{gas} Relação entre a atividade do nitrogênio a uma distância X da superfície nitretada e a atividade do nitrogênio na atmosfera gasosa.

$a_i^x / a_i^{\text{núcleo}}$ Relação entre a atividade da espécie i a uma distância X da superfície nitretada e a atividade da espécie i no núcleo da amostra.

Figura 5.29 – Perfis de atividade atômica calculados para uma amostra do aço UNS S41008 nitretada a 1.200 °C sob 2,5 atm por 6 h e para uma amostra do aço UNS S31803 nitretada a 1.150 sob 0,6 atm por 12,5 h.

As **Figura 5.30** e **5.31** mostram a profundidade de camada nitretada, para os aços UNS S41008 e UNS S31803, em função dos parâmetros de nitretação: tempo, pressão parcial de nitrogênio e temperatura. Nestas figuras, os valores calculados são comparados com resultados de análise metalográfica da seção transversal de amostras nitretadas. Pode-se observar uma boa correlação entre as profundidades de camada previstas e as observada experimentalmente.

Uma regressão linear dos valores calculados mostra que o tamanho da camada monofásica superficial é (i) proporcional à raiz quadrada do tempo de tratamento, e (ii) proporcional ao logaritmo da pressão parcial de nitrogênio.

A relação parabólica entre o tempo de nitretação e a espessura da camada superficial monofásica deve-se ao fato do crescimento desta camada ser controlado por difusão, pois depende da velocidade de migração da interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$.

O aumento da espessura da camada nitretada com o aumento da pressão parcial de nitrogênio deve-se ao aumento do gradiente de nitrogênio entre a superfície da amostra e o fim da camada superficial monofásica [interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$], pois o teor de nitrogênio na superfície aumenta com a pressão de nitrogênio, ao passo que o teor de nitrogênio na interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$ independe da pressão de N_2 .

Como o crescimento desta camada superficial é controlado por difusão, é de se esperar uma relação exponencial entre a profundidade de camada e a temperatura. Relação que não foi verificada nem pelos cálculos nem pelos resultados experimentais. Isso se deve a fato de que o aumento da temperatura leva ao aumento exponencial da difusividade atômica, porém leva, também, à diminuição do gradiente de nitrogênio entre a superfície da amostra e o fim da camada superficial monofásica. A diminuição do gradiente de nitrogênio, que é o potencial termodinâmico para a migração da interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$, deve-se à diminuição do teor superficial de nitrogênio com o aumento da temperatura e ao simultâneo aumento do teor de nitrogênio na interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$.

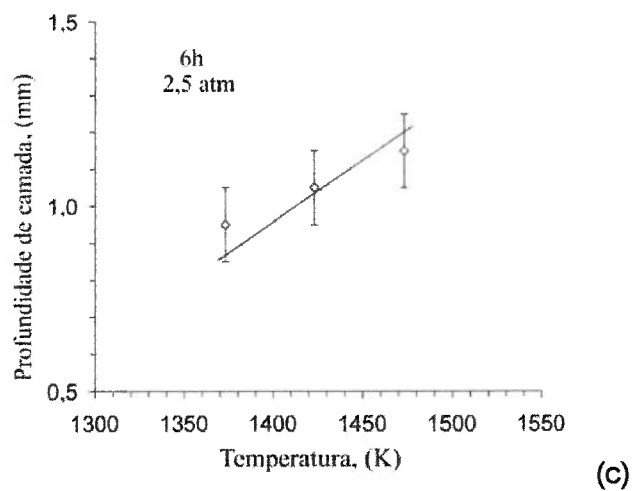
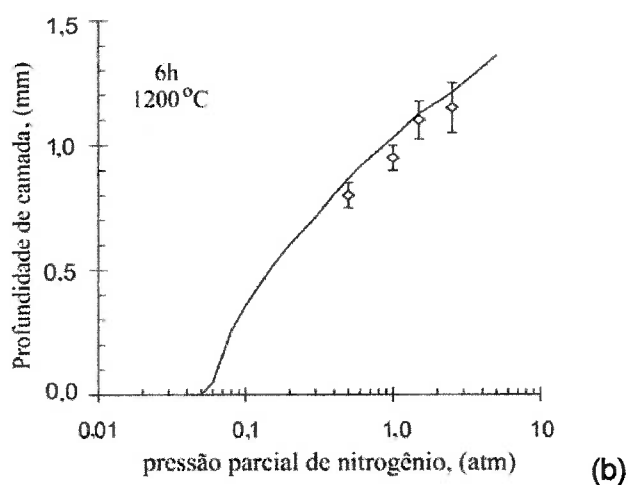
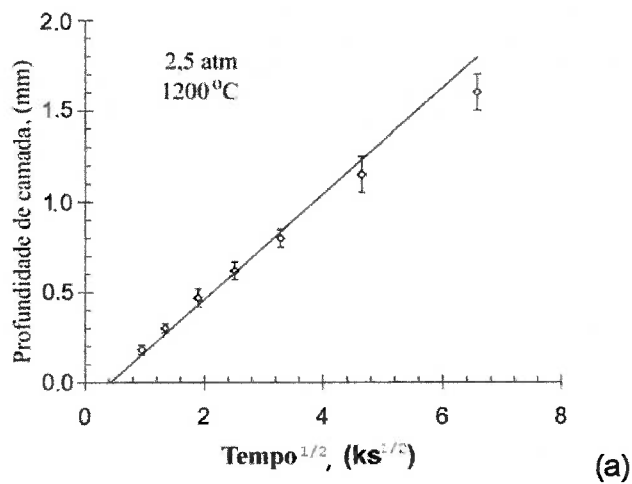


Figura 5.30 – Espessura da camada martensítica do aço UNS S41008 em função dos parâmetros de nitretação: (a) tempo, (b) pressão parcial de nitrogênio e (c) temperatura.

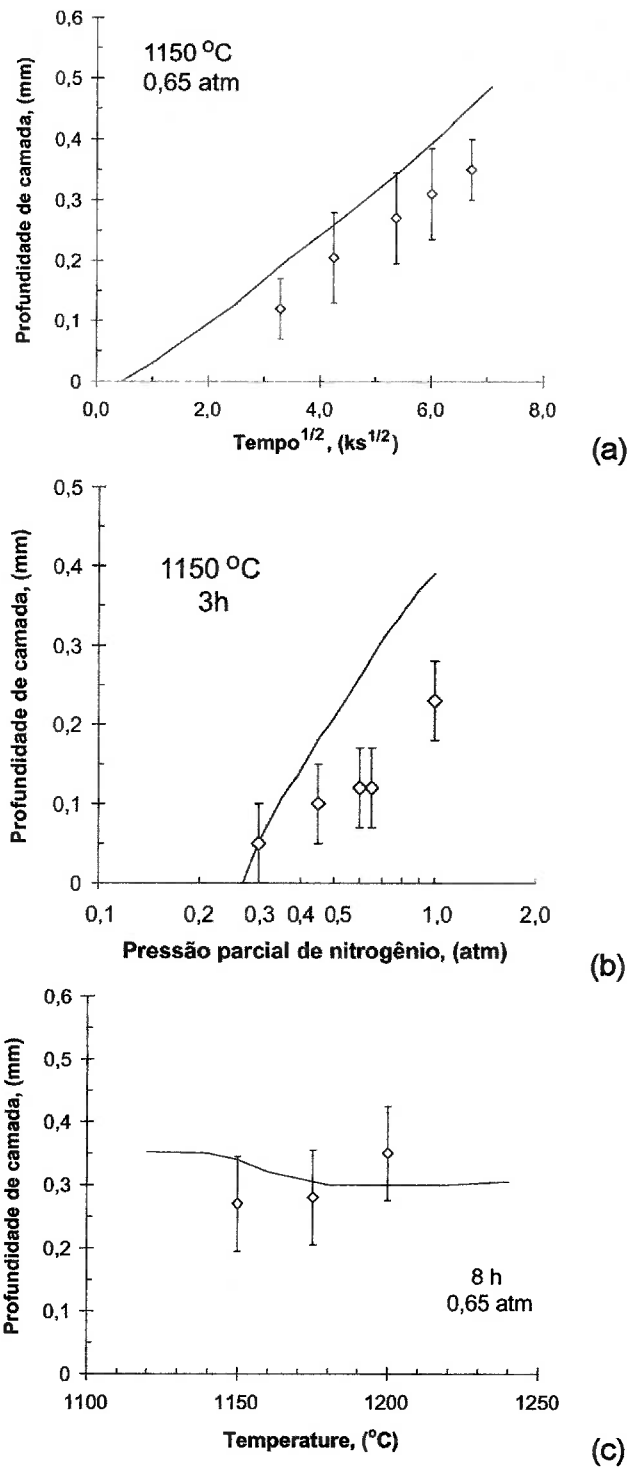
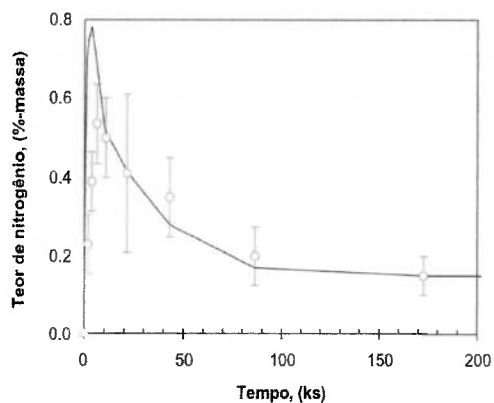


Figura 5. 31 – Espessura da camada austenítica do aço UNS SS31803 em função dos parâmetros de nitretação: (a) tempo, (b) pressão parcial de nitrogênio e (c) temperatura.

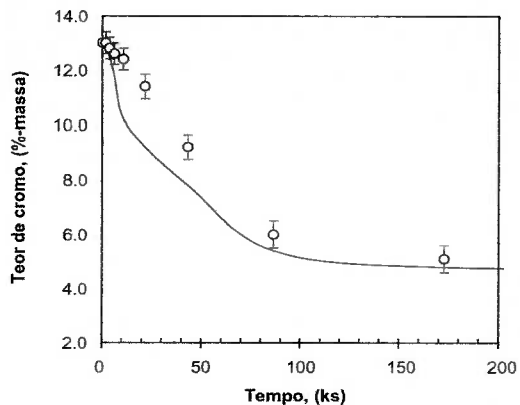
5.4.2. Cinética da precipitação contínua de nitretos e do empobrecimento em cromo da matriz

A **Figura 5. 32** mostra os teores de nitrogênio e cromo, bem como a fração de nitretos, em função do tempo de nitretação, na superfície de amostras do aço UNS S41008 nitretadas sob condições que levam à precipitação de nitretos. Nesta figura é mostrada tanto a composição da austenita quanto a composição média, sendo comparados os resultados de microanálise química com resultados de cálculos numéricos. Observa-se uma boa correlação entre os cálculos numéricos e os resultados experimentais.

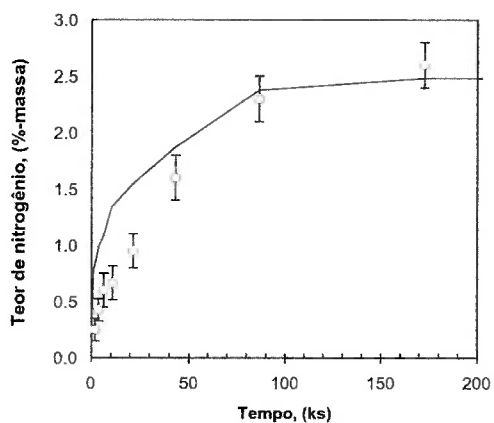
Os cálculos da variação da composição química, na superfície das amostras, com o tempo de nitretação confirmam as tendências já relatadas na seção 5.2. O teor médio de nitrogênio na superfície das amostras aumenta com o tempo de nitretação, sendo necessários tempos da ordem de 48 h para atingir o equilíbrio metal-gás. Isso é consequência da baixa difusividade do cromo na austenita, pois o aumento no teor superficial de nitrogênio é controlado pela precipitação de nitretos, cuja cinética é controlada pela difusão dos átomos de cromo na matriz. A precipitação de nitretos leva ao empobrecimento em cromo da matriz, que pode dissolver menos nitrogênio à medida que fica mais empobrecida em cromo. Por tal motivo, o teor de nitrogênio na matriz aumenta com o tempo de nitretação no intervalo em que a precipitação de nitretos é pouca, e diminui com o tempo de nitretação para tempos maiores.



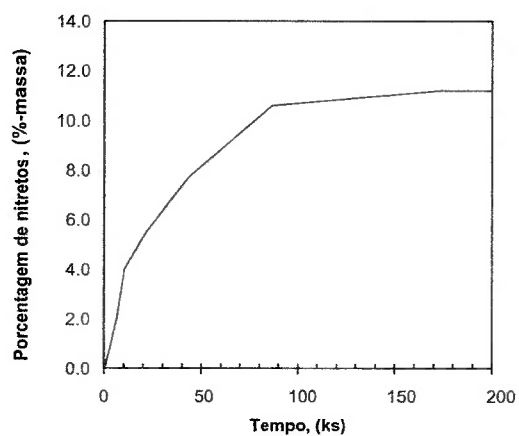
Teor de nitrogênio na martensita



Teor de cromo na martensita



Teor de nitrogênio médio



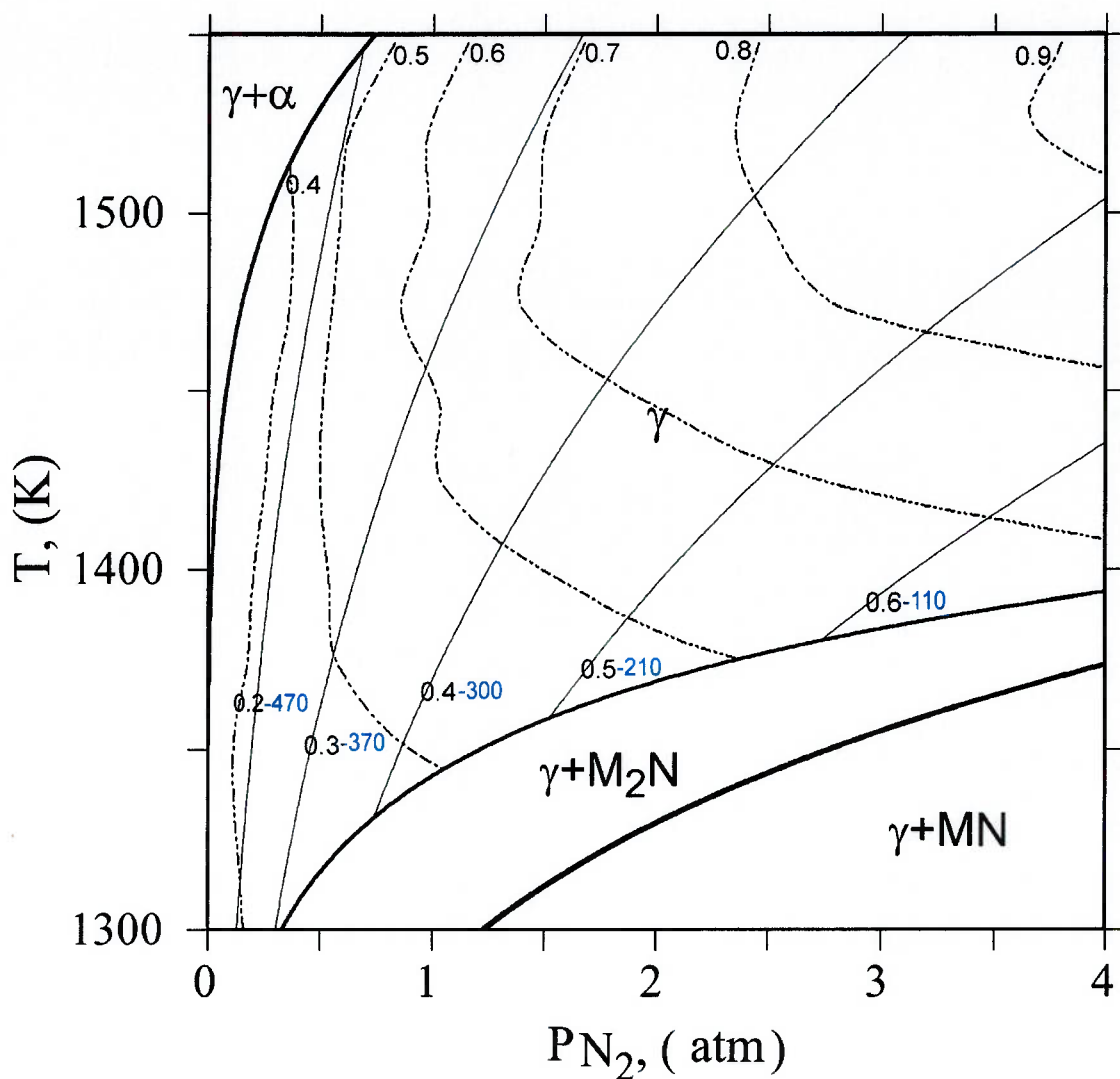
Porcentagem de nitretos

Figura 5. 32 - Teores de nitrogênio e cromo e fração de nitretos na superfície do aço UNS S41008 como função do tempo de nitretação para amostras nitretadas a 1.000 °C sob 2,5 atm.

5.5. Diagramas Temperatura-Pressão-Tempo para otimizar os parâmetros de tratamento durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis

Para uma liga específica, a relação entre a microestrutura e os parâmetros de nitretação principais, $\text{Microestrutura} = fn(c, t, T, \text{PN}_2)$, estabelece um espaço tridimensional. No entanto, diagramas bidimensionais são mais adequados para auxiliar o procedimento de projeto e/ou otimização de um tratamento termoquímico. Entre os diferentes tipos de diagramas possíveis, provavelmente cortes isócronos desta relação seriam os mais úteis para auxiliar a otimização dos parâmetros de nitretação gasosa em alta temperatura.

As **Figura 5.33** e **5.34** mostram dois diagramas microestrutura vs parâmetros de processamento para tratamentos de 3 h e 12,5 h dos aços UNS S41008 e UNS S31803 respectivamente. Os diagramas relacionam os parâmetros de nitretação com a microestrutura, o teor de nitrogênio na superfície do aço, a dureza (aço UNS S31803), a temperatura de início da transformação da martensita no resfriamento (aço UNS S41008) e a profundidade de camada nitretada. Estes diagramas TPT foram construídos superpondo: (i) diagramas calculados com o Thermocalc[®] que descrevem o domínio de estabilidade de fases na superfície do aço, (ii) linhas de isoconcentração de nitrogênio na superfície do aço, calculadas com o Thermocalc[®] para condições de equilíbrio metal-gás e (iii) linhas de isoprofundidade de camada nitretada calculadas com o Dictra[®] para tratamentos de 3 e 12,5 h. Os valores de M_s em função do teor de nitrogênio foram calculados conforme os resultados numéricos da seção 5.3 (vide **Figura 5.23**), e a dureza em função do teor de nitrogênio na superfície do aço UNS S31803 foi estimada a partir de regressão linear dos resultados apresentados na seção 2.3.3 (vide **Figura 2.16**).

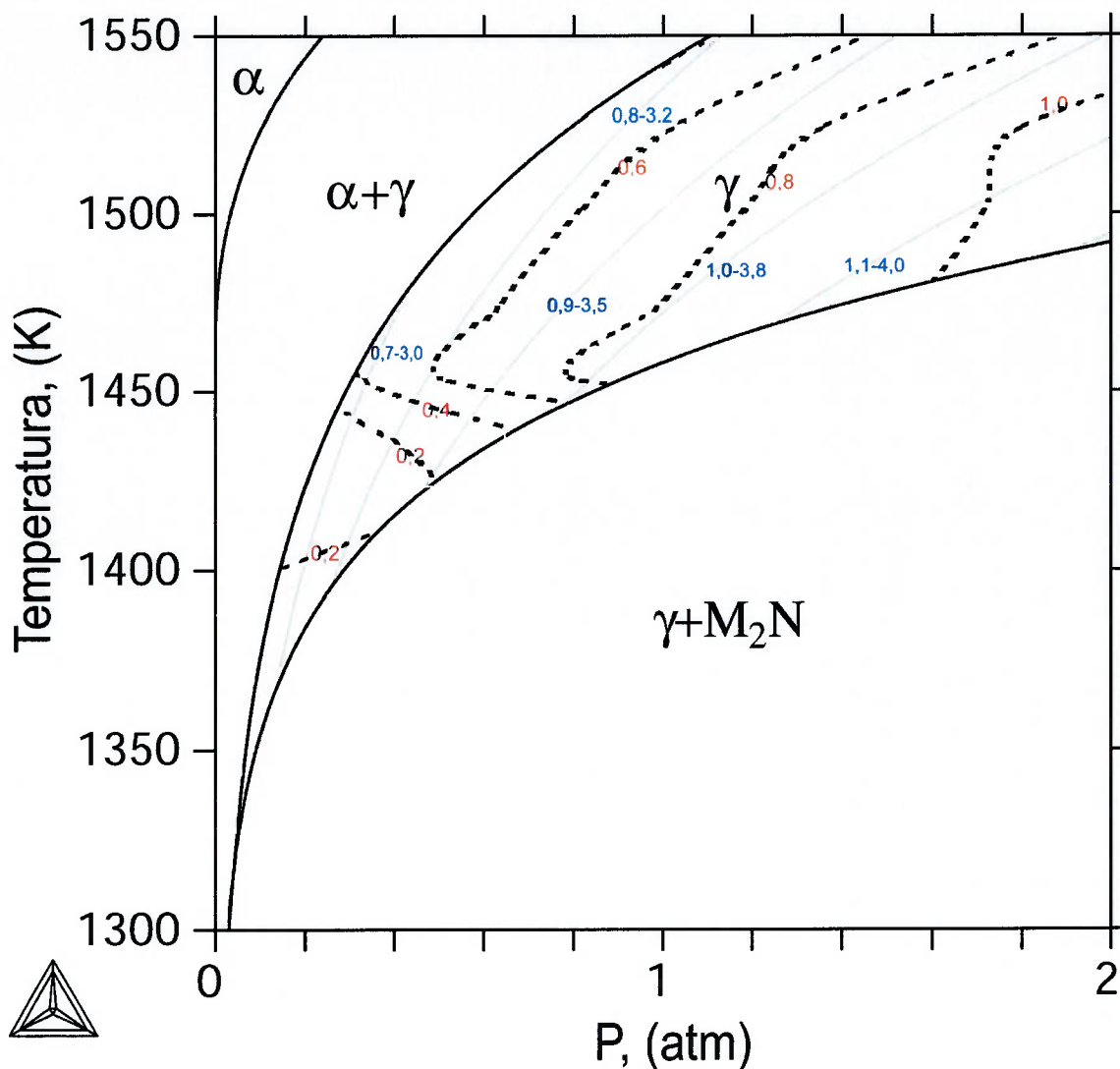


(i) As linhas contínuas grossas são os limites entre os diferentes domínios de estabilidade de fases (calculadas com o Thermocal[®]).

(ii) As linhas contínuas finas são linhas de isoconcentração de nitrogênio na superfície austenítica para condições de equilíbrio metal-gás e os valores indicados são o teor de nitrogênio (%-massa) e a temperatura M_s ($^{\circ}\text{C}$) (calculadas com o Thermocal[®]).

(iii) As linhas tracejadas são linhas de isoprofundidade de camada martensítica (mm) obtidas após 3 h de nitretação (calculadas com o Dictra[®]).

Figura 5.33 - Diagrama TPT que relaciona os parâmetros de nitretação (temperatura e a pressão parcial de nitrogênio) com a microestrutura, o teor de nitrogênio e a profundidade de camada martensítica, para tratamentos de 3 h de nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S41008.



- (i) As linhas contínuas grossas são os limites entre os diferentes domínios de estabilidade de fases (calculadas com o Thermocal[®]).
- (ii) As linhas contínuas finas são linhas de isoconcentração de nitrogênio na superfície austenítica, para condições de equilíbrio metal-gás (calculadas com o Thermocal[®]), e os valores indicados correspondem ao teor de nitrogênio (%-massa) e à dureza (GPa).
- (iii) As linhas tracejadas são linhas de isoprofundidade de camada austenítica (mm) obtidas após 12,5 h de nitretação (calculadas com o Dictra[®]).

Figura 5.34 - Diagrama TPT que relaciona os parâmetros de nitretação (temperatura e a pressão parcial de nitrogênio) com a microestrutura, o teor de nitrogênio e a profundidade de camada austenítica, para tratamentos de 12,5 h de nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S31803.

Nos diagramas TPT dos aços UNS S41008 e UNS S31803 (**Figura 5.33 e 5.34**) observa-se um efeito benéfico do aumento da temperatura na cinética de crescimento da camada nitretada. Porém, a pressão parcial de N_2 constante, há uma temperatura acima da qual o efeito é contrário: a profundidade de camada nitretada diminui com o aumento da temperatura. Isso é consequência da diminuição do gradiente de nitrogênio na camada superficial monofásica, pois o teor de nitrogênio na superfície diminui e o teor de nitrogênio ao fim da camada - teor de nitrogênio na interface $\gamma/(\alpha+\gamma)$ - aumenta, como pode ser observado nas isopletras T vs %N. Além disso, como o aumento da temperatura leva a superfícies nitretadas com menores teores de nitrogênio, temperaturas muito elevadas podem inibir o efeito benéfico que o nitrogênio exerce na resistência à corrosão e ao desgaste das peças nitretadas.

Para o aço UNS S41008 o intervalo de temperaturas de nitretação que levaria a teores de nitrogênio e profundidades de camada otimizados está entre 1.100 e 1.150 °C. No entanto, é necessário levar em consideração, também, a fração da martensita no núcleo não nitretado, que, como anotado na seção 2.3.1, deve estar em torno de 30 a 40% para garantir uma elevada tenacidade. Assim uma temperatura de nitretação ao redor de 1.150 °C permitiria um ótimo compromisso entre as propriedades da superfície nitretada e do núcleo não nitretado. Logo depois de definir a temperatura de nitretação, a máxima pressão parcial de nitrogênio que pode ser usada sem induzir precipitação de nitretos pode ser lida no diagrama TPT. As maiores pressões de nitrogênio levam aos maiores teores de nitrogênio na superfície e às maiores profundidades de camada martensítica. No entanto, o teor de nitrogênio ótimo varia entre 0,4 e 0,6 %-massa, pois teores menores não são suficientes para desenvolver camadas com dureza adequada e teores maiores levam a peças com temperatura M_s muito baixa. Assim, a pressão parcial de nitrogênio ótima varia entre 2,0 e 4,0 atm.

Para o aço UNS S31803 é especialmente importante realizar as nitretações numa região onde o domínio de estabilidade da austenita seja amplo, não só pela capacidade de se obter uma microestrutura 100% austenítica, mas também, porque o potencial termodinâmico para o

crescimento da camada austenítica (o gradiente de nitrogênio na camada) aumenta com o aumento da espessura da região de estabilidade da austenita. Assim, o intervalo de temperaturas de nitretação que levaria a teores de nitrogênio e profundidades de camada otimizados está ao redor de 1.200 °C. No entanto, nesta temperatura a fração da fase ferrita no núcleo não nitretado é muito elevada (ao redor de 70%). Contrariamente ao mencionado para os aços martensítico-ferríticos, nos aços dúplex a proporção ótima das fases ferrita e austenita, no que diz respeito a uma adequada relação ductilidade/resistência, é da ordem de 50% de cada fase. Adicionalmente, como relatado na seção 2.3.1, proporções menores que 30% de alguma das duas fases comprometem marcadamente as propriedades mecânicas. Assim, contrariamente ao observado para o aço UNS S41008, não há para o aço UNS S31803 uma temperatura de nitretação que permita um ótimo compromisso entre as características da superfície nitretada e do núcleo não nitretado. Por tanto, em detrimento da microestrutura balanceada no núcleo, a nitretação destes aços deve ser feita em temperaturas entre 1.150 e 1.200 °C. As maiores temperaturas do intervalo permitem obter camadas austeníticas com durezas da ordem de 390 HV, ao passo que as menores temperaturas do intervalo permitem obter núcleos não nitretados com aproximadamente 60 % de ferrita. Neste intervalo de temperaturas a pressão parcial de nitretação adequada varia entre aproximadamente 0,6 e 1,4 atm.

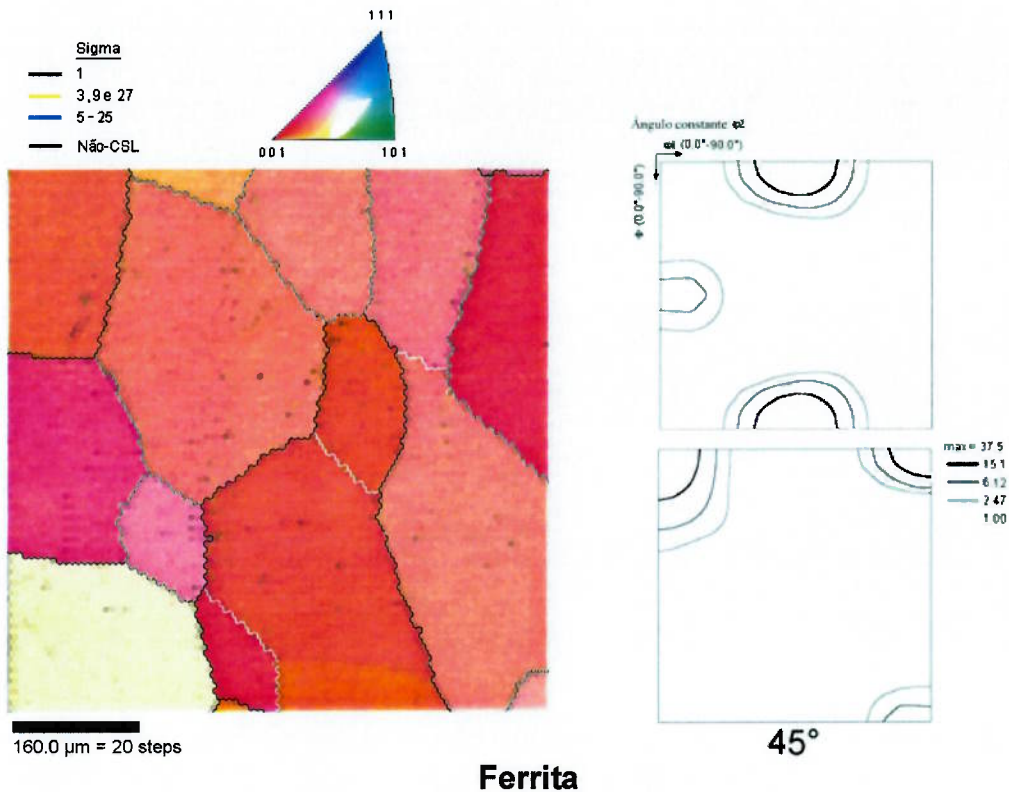
5.6. Tamanho de grão e textura dos materiais nitretados

Além dos componentes microestruturais e do teor de nitrogênio, outros dois fatores que influenciam marcadamente as propriedades de superfície das camadas nitretadas são o tamanho de grão e a microtextura. Nas seções seguintes são apresentados os resultados da análise da textura realizada por meio de difração de elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura (EBSD).

5.6.1. Tamanho de grão e microtextura do aço UNS S31803 nitretado

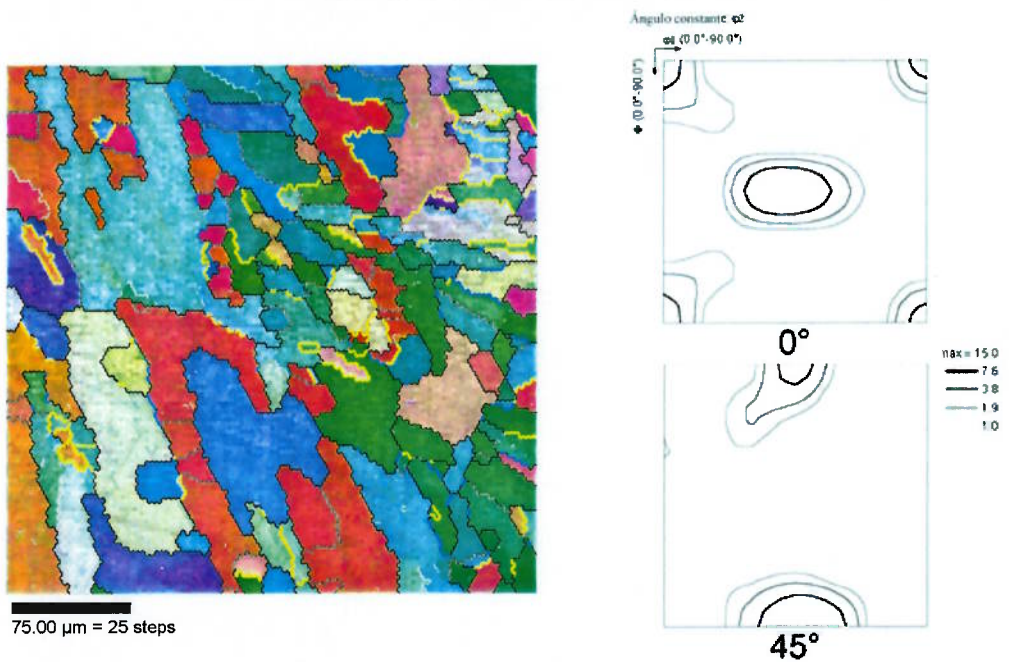
Formação da camada austenítica durante a nitretação - Na **Figura 5.35** mostram-se mapas de orientações cristalográficas da superfície de amostras do aço UNS S31803, bem como as ODFs, para o aço aquecido sob vácuo até a temperatura de nitretação e para amostras nitretadas por 3 min. Pode-se observar que a desnitreção que ocorre durante o aquecimento sob vácuo (vide seção 5.2.2, **Figura 5.16**), leva à formação de uma camada superficial ferrítica. A elevada mobilidade dos contornos de grão ferríticos em temperatura elevada, quando comparados aos contornos de grão austeníticos, leva à formação, nesta camada desnitreçada, de grãos grosseiros com acentuada orientação preferencial, estando a textura concentrada ao redor dos componentes $\{100\}\langle 011\rangle$, com intensidade $f(g) = 38$, e $\{100\}\langle 001\rangle$, com intensidade $f(g) = 15$. Após introdução de N_2 no forno ocorre absorção de nitrogênio atômico o que estabelece um forte potencial termodinâmico para a precipitação de grãos de austenita nesta camada superficial. A precipitação de grãos de austenita ocorre principalmente na forma de placas laterais, que mantêm uma relação de orientação com os grãos matriz. A análise das ODFs da superfície da mesma amostra após aquecimento sob vácuo até temperatura de nitretação e após nitretação por 3 min permite concluir que a principal relação de orientação operante na precipitação dos grãos de austenita é $\{011\}\alpha \parallel \{111\}\gamma$, $\langle 111\rangle_\alpha \parallel \langle 011\rangle_\gamma$, que é a proposta por Kurdjumov-Sachs, KS (vide **Anexo 4**). Assim, a textura desenvolvida na camada superficial austenítica durante os primeiros estágios da nitretação, é uma textura de média

intensidade herdada dos grãos ferríticos prévios. A diminuição na intensidade da textura após precipitação dos grãos austeníticos deve-se à multiplicidade de variantes (24 para a relação KS) (vide **Anexo 4**) na relação de orientação entre α e γ . Nas **Figura 5.35** e **5.36** pode-se observar que a precipitação dos grãos austeníticos na camada superficial desnitretada, bem como seu crescimento em direção ao núcleo não nitretado, se dá principalmente na forma de placas laterais, com elevada velocidade de crescimento frontal. Com o aumento do tempo de nitretação a velocidade de crescimento da ponta das placas laterais de austenita diminui acentuadamente, ocorrendo engrossamento da microestrutura e, finalmente, se estabelece uma interface plana $\gamma/(\alpha+\gamma)$. Isso porque o potencial termodinâmico para o crescimento destes grãos austeníticos em direção ao núcleo (o gradiente de nitrogênio) decresce acentuadamente com o tempo de nitretação, durante os primeiros estágios do tratamento.



Ferrita

(a) Aquecido sob vácuo até 1.150 °C



Austenita

(b) Nitretado por 3 min a 1.150 °C.

As seções das ODFs foram construídas conforme notação de Bunge, sendo ϕ_2 constante e ϕ_1 e ϕ variando entre 0° e 90°.

Figura 5.35 - Mapas de orientações cristalográficas e seções de $\phi_2 = 0^\circ$ e $\phi_2 = 45^\circ$ das ODFs, da superfície do aço UNS S31803 (a) aquecido sob vácuo até 1.150 °C e (b) nitretado a 1.150 °C por 3 min.

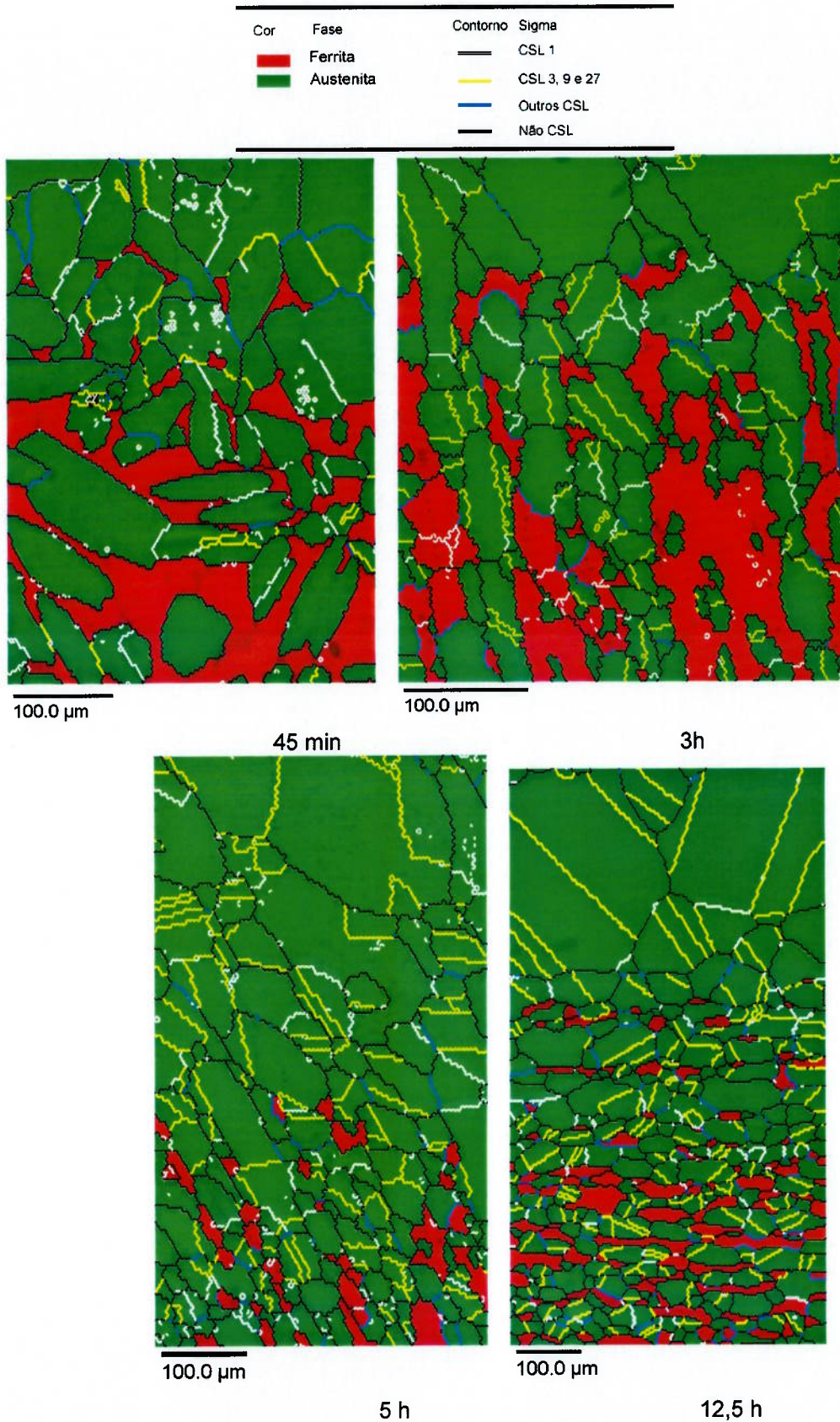


Figura 5.36 - Diagramas de distribuição de tipos de contornos de grão da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,6 atm por 45 min, 3h, 5h e 12,5 h.

Tamanho de grão das camadas austeníticas - a distribuição de tipos de contornos de grão durante a nitretação, bem como a evolução dos principais componentes da textura, depende fortemente da cinética de crescimento de grão, como será apontado na seção seguinte,. Por isso, faz-se nesta seção uma análise resumida do crescimento de grão na camada austenítica, baseada no modelamento analítico clássico de crescimento de grão bidimensional (vide por exemplo [71]).

A **Figura 5.37** mostra a distribuição de diâmetros de grão, e o diâmetro médio de grão, em função do tempo de nitretação para tratamentos feitos a 1.150 °C sob 0,65 atm. Não se observa a ocorrência de recristalização secundária, e, adicionalmente, o crescimento de grão nas camadas austeníticas obedece à equação proposta por Beck [71] para ligas monofásicas:

$$D^{1/n} = K \cdot t \quad (1)$$

onde K e n são constantes que dependem da composição química do material e da temperatura.

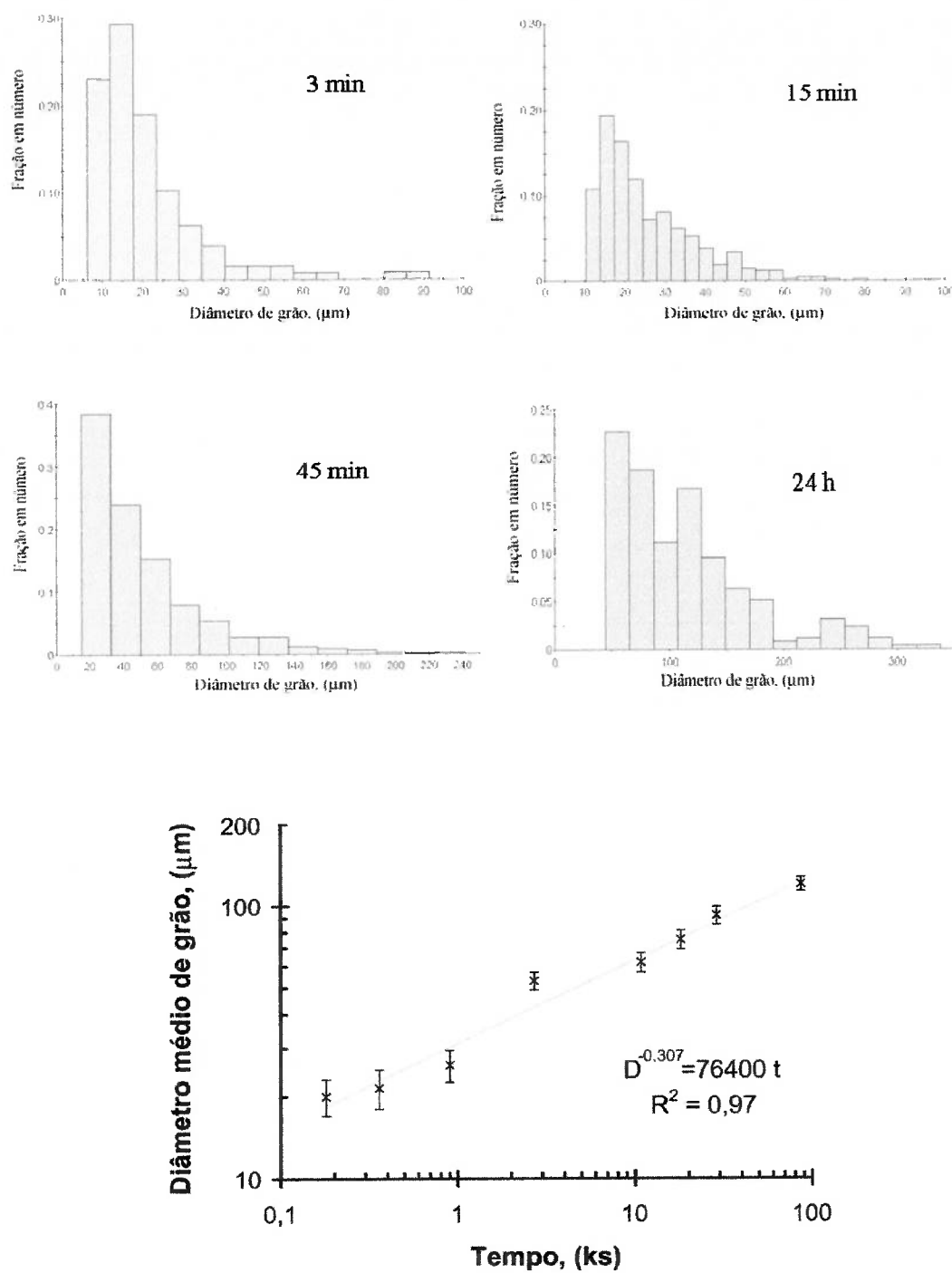
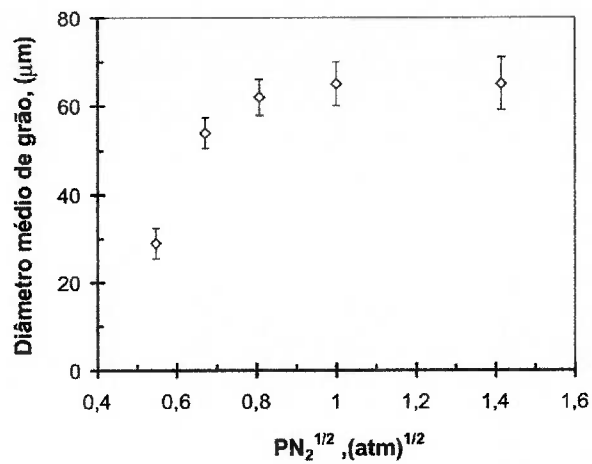


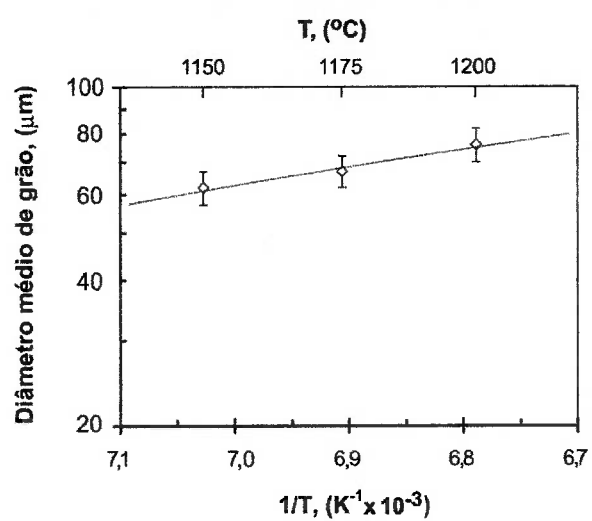
Figura 5.37 - Distribuição de diâmetros de grão e diâmetro médio de grão em função do tempo de nitretação para tratamentos feitos a 1.150 °C sob 0,65 atm.

A **Figura 5.38** mostra o diâmetro médio de grão em função da pressão de nitretação, para tratamentos feitos a 1.150 °C por 3 h, e em função da temperatura de nitretação, para tratamentos feitos por 3 h entre 1.150 e 1.200 °C (amostras com aproximadamente 0,8 %-massa de nitrogênio na superfície). Observa-se que o diâmetro médio de grão aumenta exponencialmente com a temperatura, conforme proposto por Beck [71]. Observa-se, também, que, para nitretações feitas sob pressões de N₂ menores que 0,6 atm, o diâmetro médio de grão aumenta acentuadamente com a pressão de nitretação atingindo um valor limite (60 μm), e para pressões maiores não há mudança significativa no diâmetro médio de grão. Isso é consequência direta do mecanismo de formação da camada austenítica. Para pressões de nitretação elevadas (altos potenciais termodinâmicos para a precipitação de austenita) alguns poucos grãos de austenita com orientações favoráveis crescem rapidamente sobre a matriz ferrítica, que se dissolve, também, rapidamente. Isso resulta numa menor quantidade de grãos por unidade de volume (maior diâmetro de grão). Por outro lado, para pressões de nitretação muito baixas (baixos potenciais termodinâmicos para a precipitação de austenita) os grãos austeníticos crescem lentamente sobre a matriz ferrítica, que demora em dissolver-se, exercendo assim um obstáculo para o crescimento de grão austenítico.

A **Figura 5.39** mostra a variação do tamanho médio de grão em função da pressão parcial de N₂ durante o aquecimento, para as amostras nitretadas por 3 h a 1.150 °C sob 0,65 atm PN₂. Observa-se que o tamanho de grão das amostras aquecidas sob vácuo é ligeiramente maior (17%) que o das amostras aquecidas sob misturas de N₂ + Ar. Isso se deve possivelmente à supressão da camada superficial ferrítica (composta de grãos grosseiros), formada durante o aquecimento das amostras aquecidas sob vácuo, pois a estrutura dúplex inibe o crescimento de grão neste período prévio à nitretação.



(a)



(b) &

& Nas amostras nitretadas entre 1.150 e 1.200 $^{\circ}\text{C}$ a pressão parcial de nitrogênio variou entre 0,65 e 0,9 atm, com o intuito de obter amostras com aproximadamente 0,8%-massa de nitrogênio na superfície.

Figura 5.38 - Diâmetro médio de grão em função da pressão de nitretação e da temperatura na camada austenítica do aço UNS S31803 nitretado.

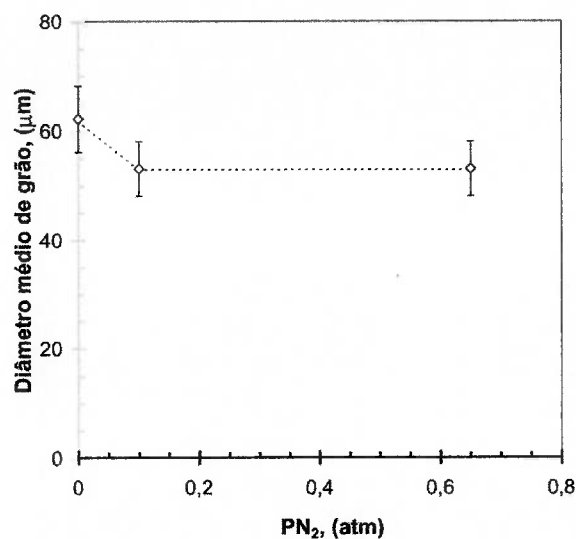


Figura 5.39 - Tamanho médio de grão em função da pressão parcial de N₂ durante o aquecimento, para amostras do aço UNS S31803 nitretadas a 1.150 °C sob 0,65 atm por 3h.

Microtextura das camadas austeníticas - A **Figura 5.40** mostra as ODFs da superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretadas por três tempos representativos, a 1.150 °C sob 0,65 atm: (a) primeiros estágios do tratamento de nitretação (3 min), (b) nitretações de curta duração (5 h), e nitretações de longa duração (8h). As ODFs de todas as outras amostras estudadas são similares a uma das três ODFs mostradas nesta figura. Na **Tabela 5.11** mostra-se as componentes de textura identificadas nas amostras com e sem tratamento de nitretação e na **Figura 5.41** mostra-se a intensidade $f(g)$ dos componentes de textura $\{100\}\langle 001 \rangle$ e $\{110\}\langle 112 \rangle$ em função tanto do tempo de nitretação, quanto da pressão parcial de N₂, para amostras nitretadas a 1.150 °C. Observa-se que o tempo de tratamento tem um efeito marcado na intensidade da textura, que só é afetada em menor grau pela pressão parcial de N₂.

Durante os primeiros estágios da nitretação a textura das camadas austeníticas está razoavelmente concentrada ao redor da componente tipo cubo, $\{100\}\langle 001\rangle$, e da componente tipo latão, $\{110\}\langle 112\rangle$. Com o aumento do tempo de tratamento a textura tende a uma configuração metaestável de menor energia, o que resulta numa diminuição geral da intensidade da textura e na configuração de diversos estados intermediários. Para tempos intermediários de tratamento (de 3 a 5 h) aparecem as componentes do tipo $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 111\rangle$. Com o aumento do tempo de nitretação a componente $\{111\}\langle 110\rangle$ se transforma numa componente do tipo $\{112\}\langle 110\rangle$ (típica de metais CFC de baixa EDE), e se estabelecem duas fibras de orientações, uma que vai desde $\{111\}\langle 112\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$ e outra que vai desde $\{112\}\langle 110\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$.

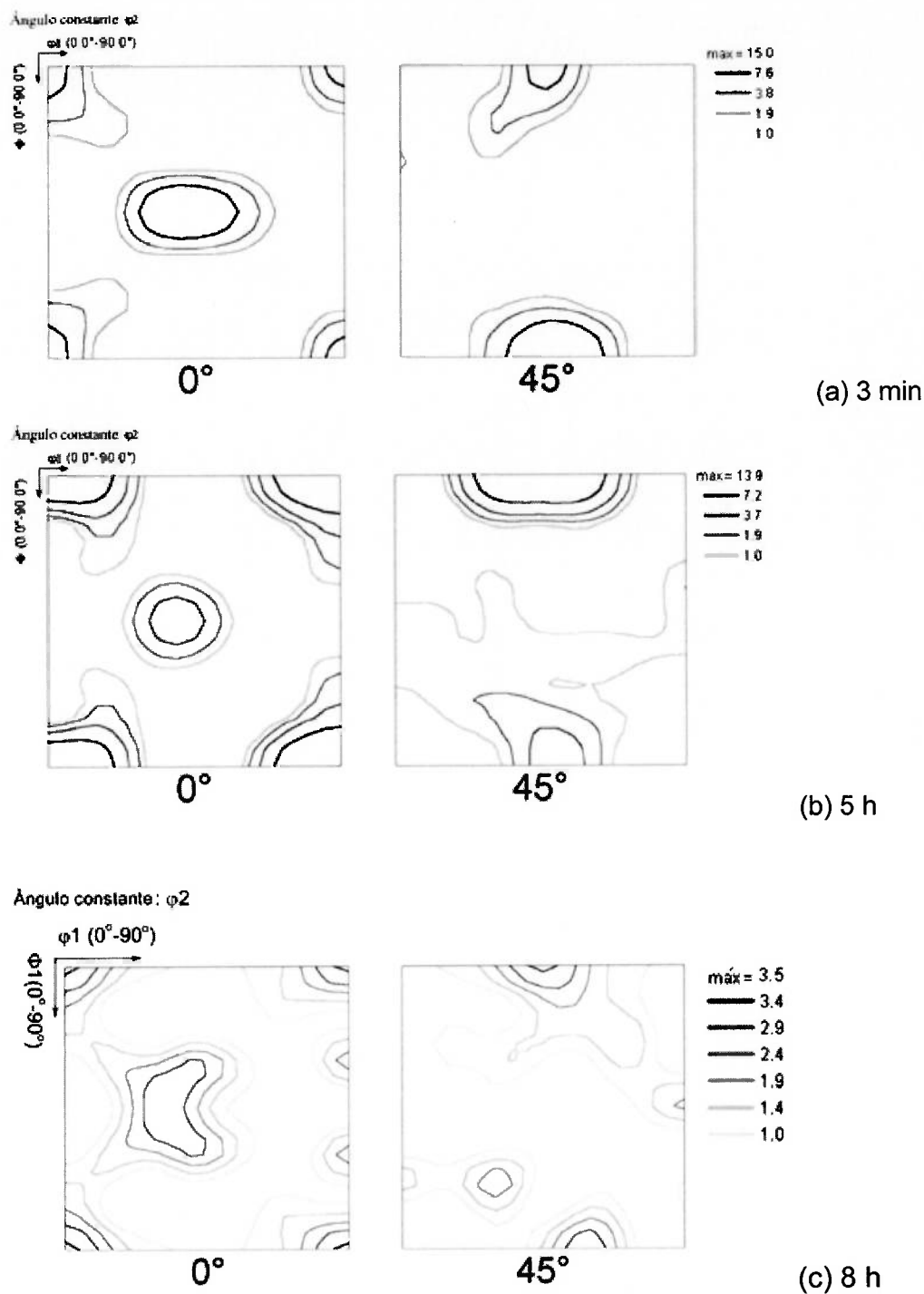


Figura 5.40 - Seções de $\phi_2 = 0^\circ$ e $\phi_2 = 45^\circ$ das ODFs, conforme notação de Bunge, da superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,65 atm por (a) 3 min, (b) 5 h e (c) 8 h. ϕ_1 e ϕ variam entre 0° e 90°.

Tabela 5.11 - Texturas encontradas nas amostras do aço UNS S31803 antes e após tratamento de nitretação.

Estado		Textura forte	Textura fraca
Laminado quente	α	{001}<110>	{011}<100>
	γ	{011}<211> {011}<533>	{331}<122>
Solubilizado a 1.150 °C	α	{001}<110>	{011}<100>
	γ	{011}<211> {011}<533>	{331}<122>
Aquecido sob vácuo Até 1.150 °C		{001}<110> {001}<100>	
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 3 min		{001}<100> {011}<211>	
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 6 min		{001}<100> {011}<211>	{011}<011> {111}<110>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 15 min		{001}<100> {011}<211>	{558}<110> {111}<110> {001}<110>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 45 min		{001}<100> {011}<211>	{011}<011> {111}<211>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 3 h		{001}<100> {011}<211>	{001}<110> {558}<110> {011}<100>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 5 h		{001}<100> {011}<211>	{001}<110> {112}<111> {011}<100> {111}<110>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 8 h			{112}<110> {001}<100> {011}<211> {111}<112> {011}<100>
Nitretado a 1.150 °C 0,65 atm por 24 h			{112}<110> {001}<100> {011}<211> {111}<112> {011}<100>

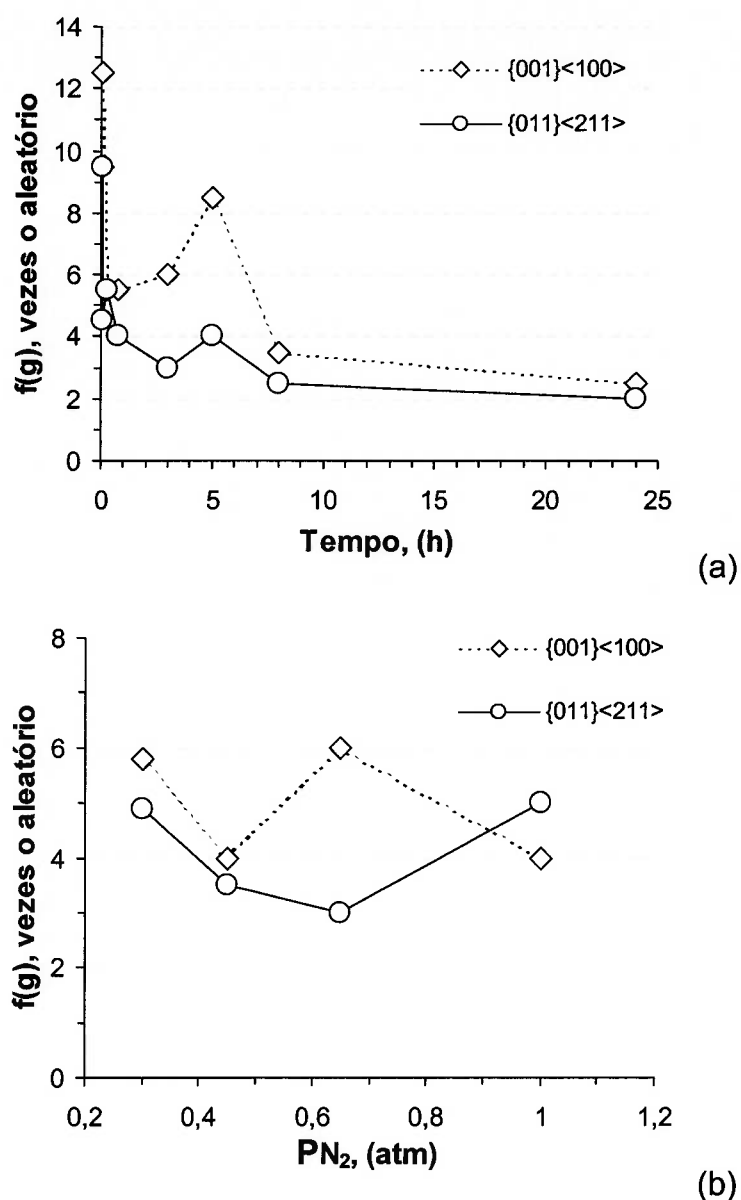


Figura 5.41 - Variação da intensidade $f(g)$ das principais componentes de textura da superfície do aço UNS S31803 em função (a) do tempo de tratamento e (b) da pressão parcial de N_2 .

Na **Figura 5.42** mostram-se mapas de orientações cristalográficas da superfície de amostras do aço UNS S31803 para três condições de nitretação representativas: (i) primeiros estágios da nitretação – 45 min, tempos curtos de tratamento – 3 h e (ii) tempos longos de tratamento – 8h. Observa-se que as camadas austeníticas possuem uma elevada proporção de contornos de macla

(Σ -3) - comportamento típico de metais CFC de baixa EDE - e uma moderada proporção de contornos de pequeno ângulo (Σ -1). Na **Figura 5.43** encontra-se a distribuição de tipos de contornos de grão em função do tempo de nitretação, para as amostras nitretadas a 1.150 °C sob 0,65 atm. A proporção de contornos Σ 3, Σ 9 e Σ 27 (contornos de macla de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente) aumenta com o tempo de nitretação, ao passo que a proporção de contornos de pequeno ângulo varia não monotonicamente com o tempo, tendendo a zero para tempos longos de nitretação (maiores que aproximadamente 8h). A relação entre a proporção dos diferentes tipos de contornos de grão e o tempo de tratamento pode ser explicada por meio de análise da relação entre a densidade de contornos de grão, S_V^Σ (comprimento total de cada tipo de contorno de grão por unidade de área), e o tempo de tratamento. A **Figura 5.44** mostra a relação entre o tempo de nitretação e S_V^Σ , tanto para contornos de baixo sigma, Σ -1 e Σ -3, quanto para contornos não-CSL. A densidade de contornos de grão diminui com o tempo de tratamento tendendo assintoticamente a um valor limite, para diminuir a energia livre de Gibbs associada aos contornos de grão. A cinética de diminuição da densidade de contornos de pequeno ângulo é mais lenta que a de contornos não-CSL. Assim, para os menores tempos de tratamento ($t < 45$ min) a densidade de contornos Σ -1 diminui pouco com o tempo de tratamento, ao passo que a densidade de contornos não-CSL diminui acentuadamente, o que leva a um aumento da fração de contornos Σ -1. A diminuição da densidade de contornos não-CSL é maior que a de contornos Σ -3, devido à menor energia associada às maclas. De modo geral, é mais favorável diminuir a energia livre diminuindo a quantidade de contornos não-CSL, o que resulta em aumento da proporção de contornos de macla com o tempo de nitretação.

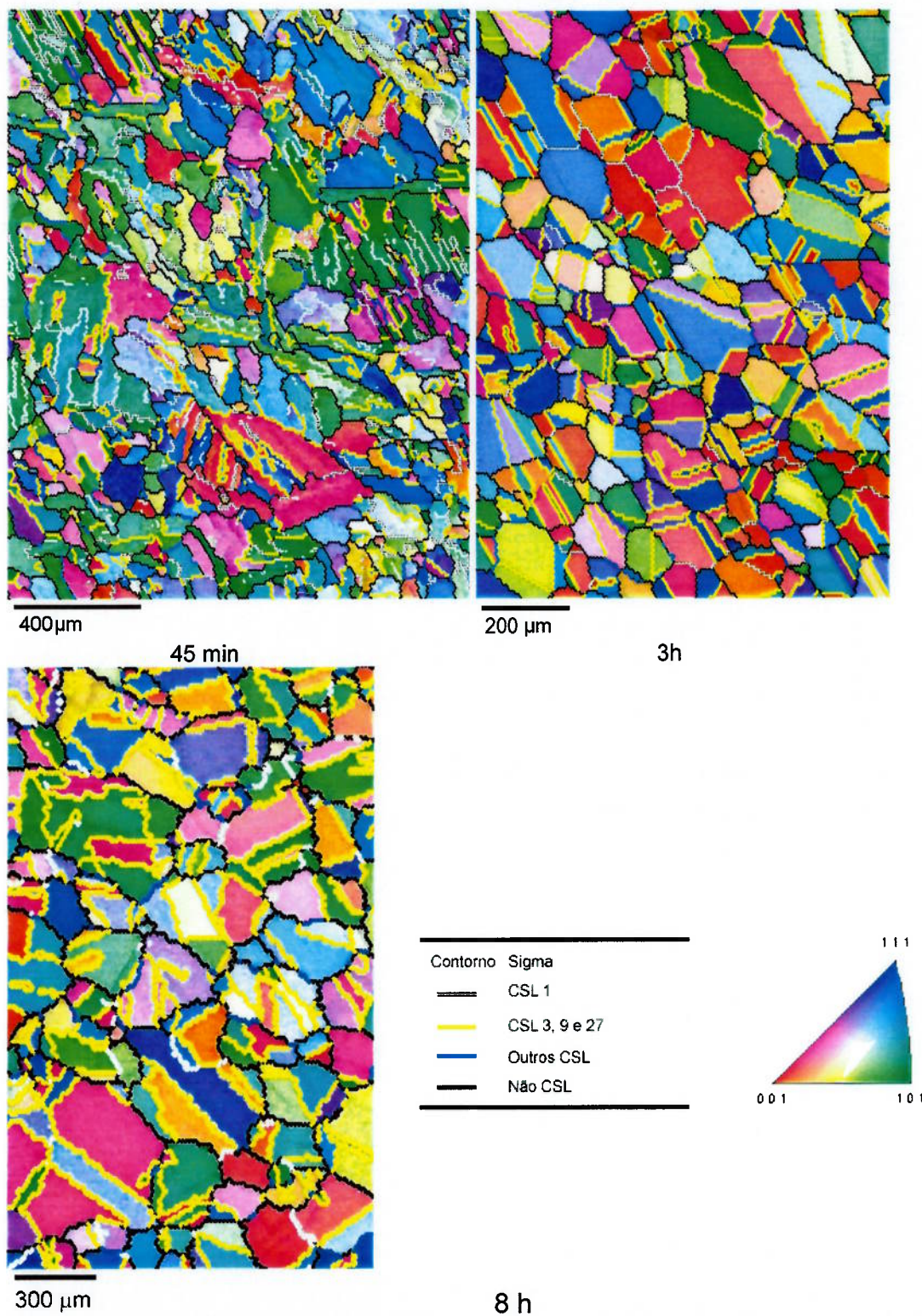


Figura 5.42 - Mapas de classificação dos contornos de grão e de orientação dos grãos no aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,6 atm.

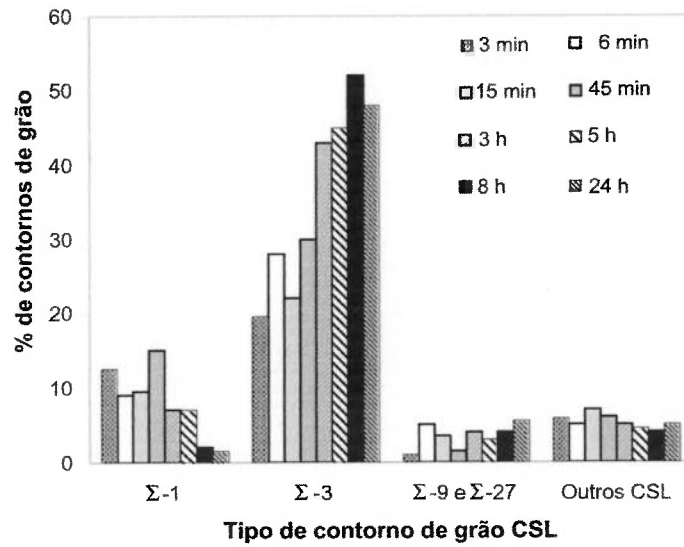


Figura 5.43 - Efeito do tempo de nitretação na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,65 PN₂.

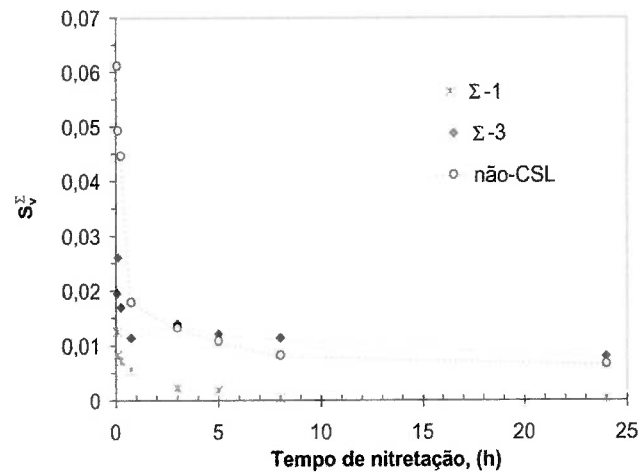


Figura 5.44 - Relação entre o tempo de nitretação e S_V^Σ para contornos $\Sigma-1$, $\Sigma-3$ e não-CSL na superfície do aço dúplex UNS S31803 nitretado a 1.150 °C sob 0,65 atm.

A **Figura 5.45** mostra a distribuição de tipos de contornos de grão em função da pressão de nitretação, para tratamentos feitos a 1.150 °C por 3 h. Observa-se que a proporção de contornos Σ -3 aumenta com PN_2 para pressões de até 0,65 atm e diminui para pressões maiores, ao passo que a proporção de contornos Σ -1 aumenta com a pressão de nitretação. A baixa proporção de contornos de macla nas amostras nitretadas sob as menores pressões de N_2 deve-se ao efeito inibidor do crescimento de grão exercido pelas baixas pressões de nitretação (vide seção 5.6.1), ao passo que a baixa proporção de contornos de macla nas amostras nitretadas sob as maiores pressões de N_2 deve-se ao aumento do caráter acicular da microestrutura. Por outro lado, o aumento na proporção de contornos Σ -1 com o aumento da pressão parcial de N_2 deve-se, também, ao aumento do caráter acicular da microestrutura.

A **Figura 5.46** mostra a distribuição de tipos de contornos de grão em função da temperatura de nitretação, para tratamentos feitos por 3 h entre 1.150 e 1.200 °C. Observa-se que a proporção de contornos Σ -3 aumenta levemente com a temperatura, ao passo que a fração de contornos Σ -1 diminui. Isso é consequência do aumento exponencial do diâmetro médio de grão com o aumento da temperatura.

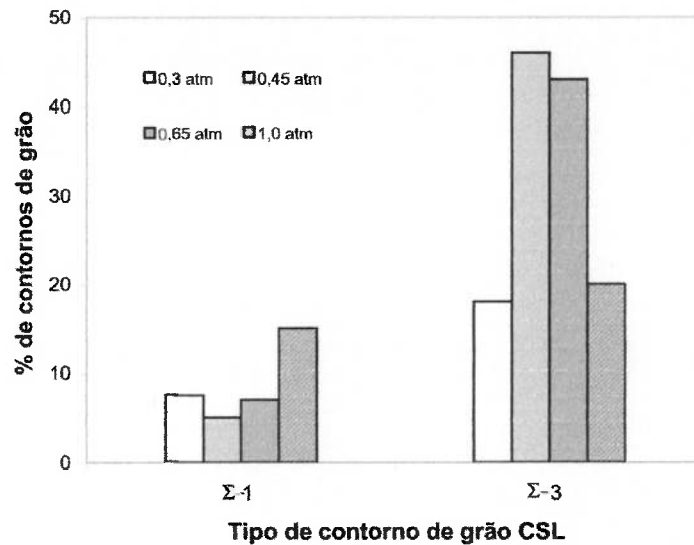
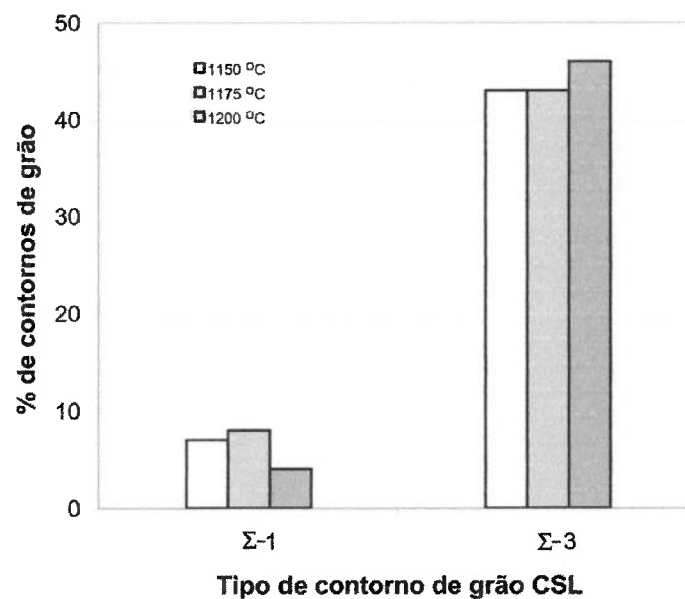


Figura 5.45 - Efeito da pressão parcial de nitrogênio na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C por 3h.



A pressão parcial de nitrogênio variou entre 0,65 e 0,8 atm, com o intuito de se obter amostras com aproximadamente 0,8%-massa de nitrogênio na superfície.

Figura 5.46 - Efeito da temperatura de nitretação na proporção de contornos CSL na superfície de amostras do aço UNS S31803 nitretadas por 3h.

A **Figura 5.47** mostra a distribuição de tipos de contornos de grão em função da pressão parcial de N_2 durante o aquecimento, para as amostras nitretadas por 3 h a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm }PN_2$. Não se observa diferença significativa entre a proporção de contornos CSL das amostras aquecidas sob vácuo e aquelas aquecidas sob misturas de N_2+Ar .

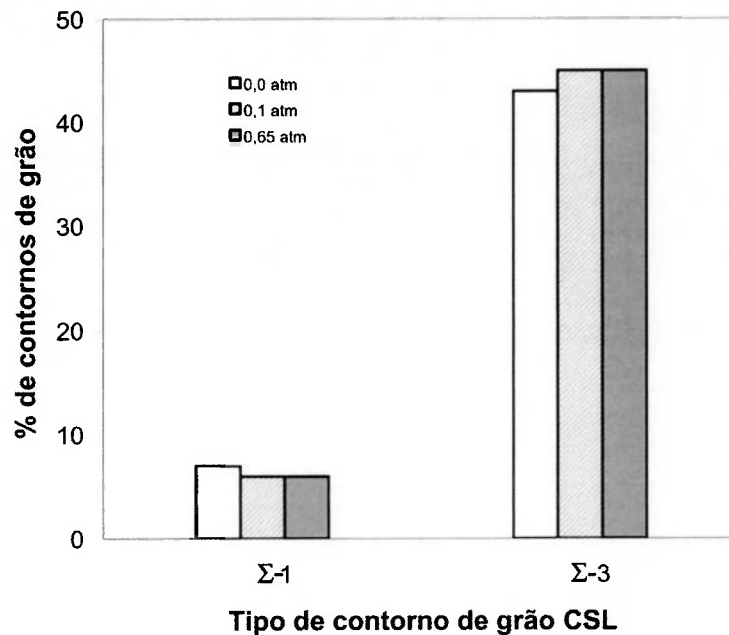


Figura 5.47 - Distribuição de tipos de contornos de grão em função da pressão parcial de N_2 durante o aquecimento, para amostras do aço UNS S31803 nitretadas a $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ sob $0,65\text{ atm}$ por 3h.

5.6.2. Microtextura do aço UNS S41008 nitretado

A textura das camadas nitretadas (martensíticas) do aço UNS 41008 é herdada dos grãos austeníticos prévios, como consequência da transformação austenita→martensita. Na **Figura 5.48** mostra-se a ODF da superfície de uma amostra do aço UNS S41008 nitretadas a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h sob $2,5\text{ atm}$. As ODFs das outras amostras são similares a esta. Observa-se que a textura das camadas martensíticas é constituída por duas fibras: $\langle 111 \rangle // DN$ (gama) e outra $\{100\} // \text{superfície}$. Na fibra $\langle 111 \rangle // DN$ há um máximo na intensidade $f(g)$ para orientações em torno de $\{111\}\langle 110 \rangle$. Já para a fibra $\langle 100 \rangle //$

superfície há um máximo na intensidade de textura para orientações em torno de $\{100\}\langle 100\rangle$. A intensidade $f(g)$ das fibras $\langle 111\rangle // \text{DN}$ e $\langle 100\rangle // \text{superfície}$ varia com o tempo de tratamento e com a pressão de nitretação, como pode ser observado na **Figura 5.49**, porém, de maneira geral, a textura destas camadas martensíticas é de baixa intensidade $f(g)$, como consequência da baixa intensidade da textura dos grãos matriz.

A **Figura 5.50** mostra dois mapas de orientações cristalográficas da superfície de amostras do aço UNS S41008 nitretadas a 1.100 °C e 1.200 °C por seis horas, e a **Figura 5.51** mostra o efeito dos parâmetros de tratamento na fração de contornos Σ -1 e Σ -3. Pode-se observar que estas camadas martensíticas possuem uma moderada proporção tanto de contornos Σ 3, ~ 20%, quanto de contornos de pequeno ângulo, ~ 10%, sendo estas proporções pouco alteradas pelas variações nos parâmetros de nitretação.

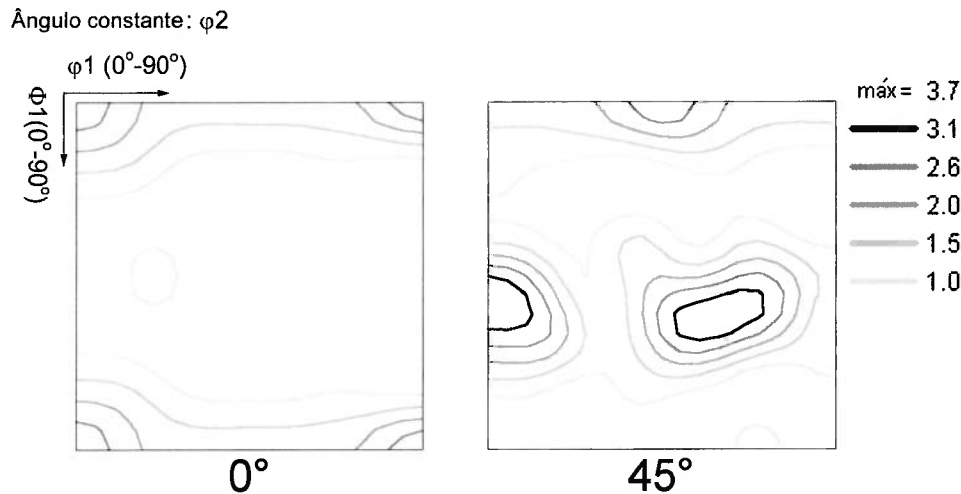


Figura 5.48 - Seções de $\phi_2 = 0^\circ$ a $\phi_2 = 45^\circ$ em intervalos de 15° da ODF, conforme notação de Bunge, da superfície do aço UNS S41008 nitretado a 1.100 °C por 6h sob 1,5 atm. ϕ_1 e ϕ variam entre 0° e 90° .

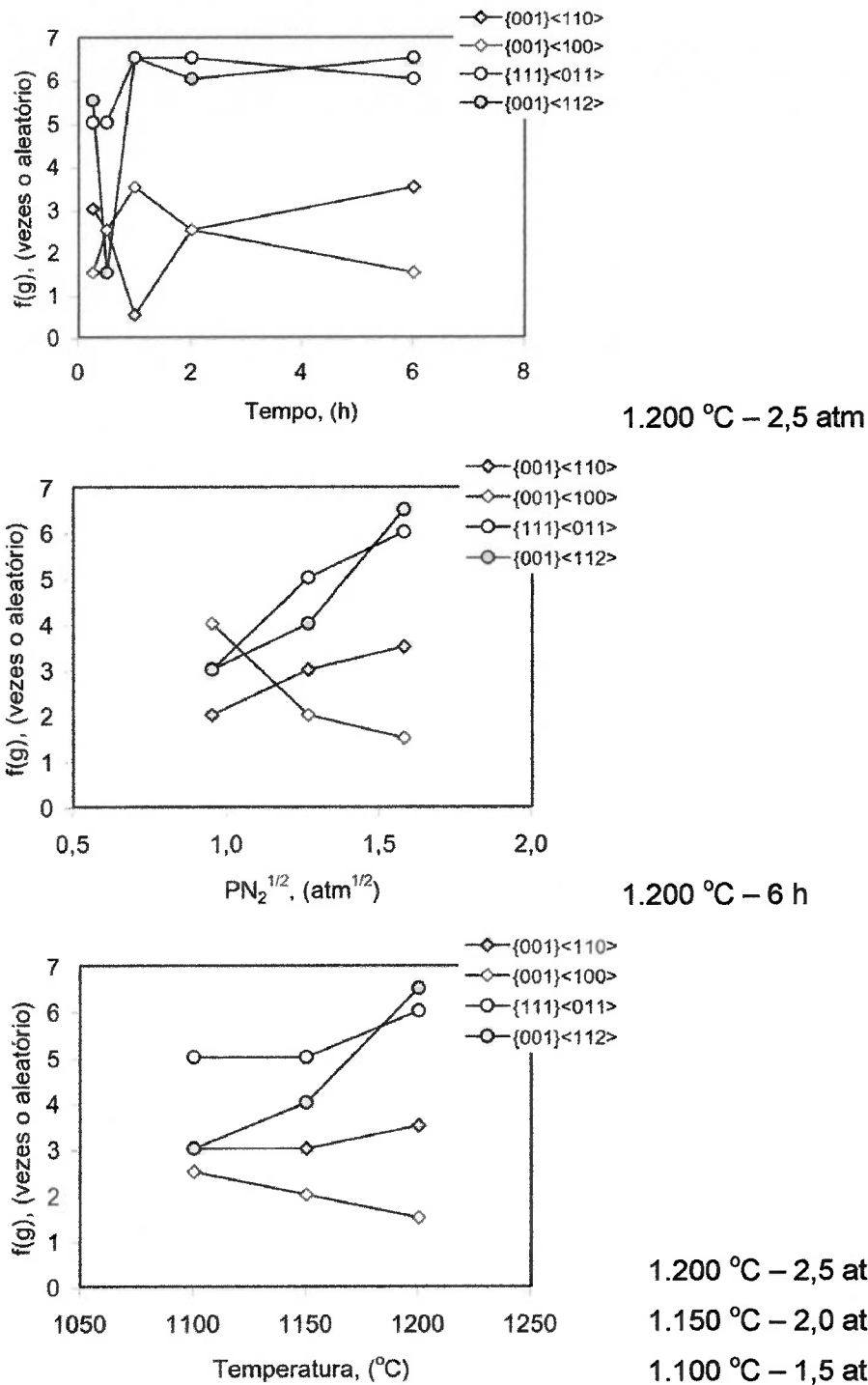
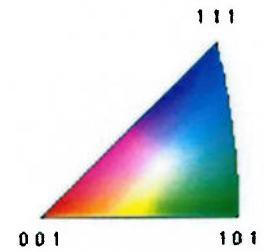
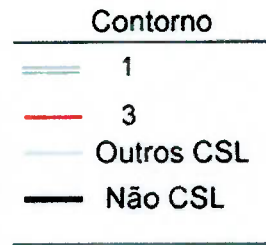


Figura 5.49 – Efeito dos parâmetros de nitretação na intensidade $f(g)$ dos principais componentes da textura das camadas martensíticas do aço UNS S41008 nitretado.



50 μm

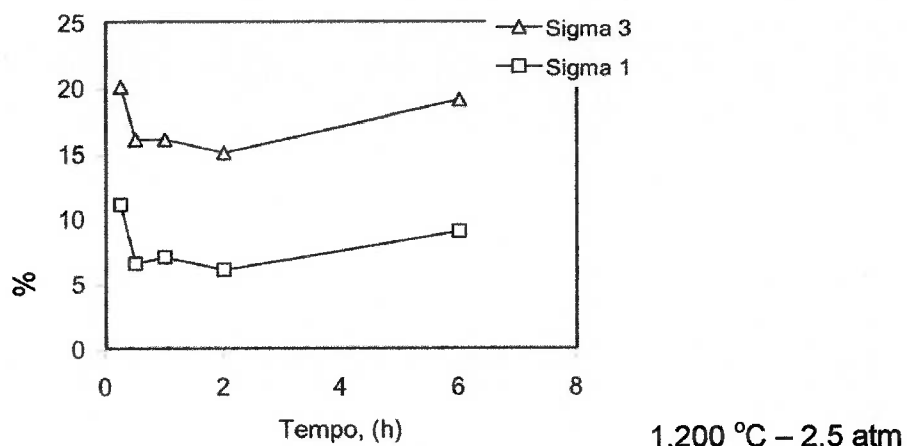
1.200 °C – 6h – 2,5 atm



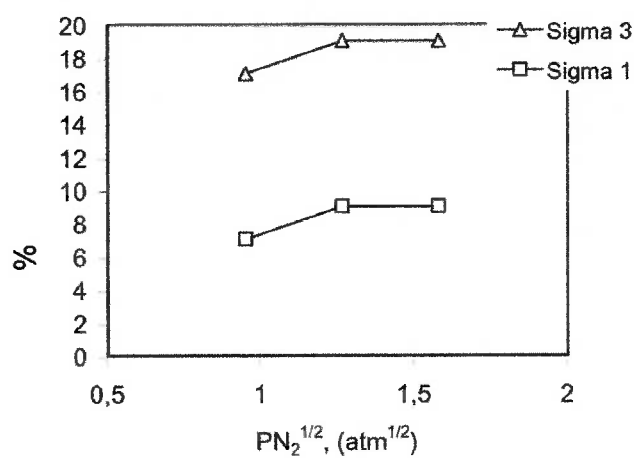
50 μm

1.100 °C – 6h – 1,5 atm

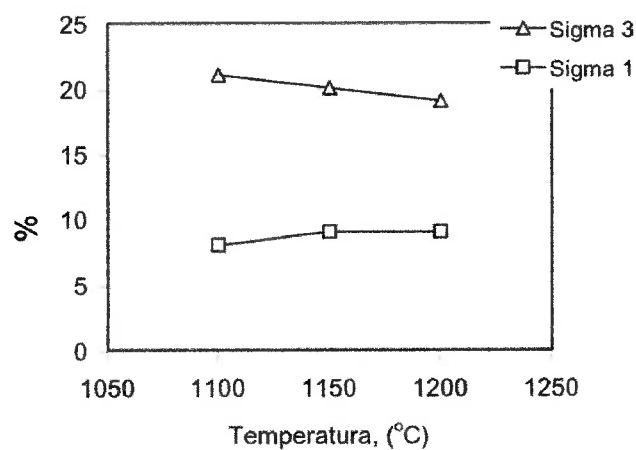
Figura 5.50 - Mapa de orientações cristalográficas da superfície do aço UNS 41008 nitretado a 1.200 °C e 1.100 °C por 6h.



1.200 °C – 2,5 atm



1.200 °C – 6 h



1.200 °C – 2,5 atm – 6h

1.150 °C – 2,0 atm – 6h

1.100 °C – 1,5 atm – 6h

Figura 5.51 – Efeito dos parâmetros de nitretação na proporção de contornos de grão Σ-1 e Σ-3 nas camadas martensíticas do aço UNS S41008 nitretado.

5.7. Ciclos de nitretação não-isobáricos

5.7.1. Inibição do crescimento de grão durante a nitretação do aço UNS S31803

A **Figura 5.52** mostra dois mapas de orientações cristalográficas, da seção transversal, do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C por 12,5 h. Nesta figura são comparadas uma amostra nitretada usando-se o tratamento isobárico convencional e uma amostra nitretada usando-se o novo ciclo de tratamento não-isobárico. Adicionalmente, na **Tabela 5.12** vê-se o diâmetro médio de grão, a profundidade de camada austenítica, o teor de nitrogênio na superfície e a intensidade $f(g)$ da textura, para amostras nitretadas isobaricamente como também para amostras nitretadas não-isobaricamente.

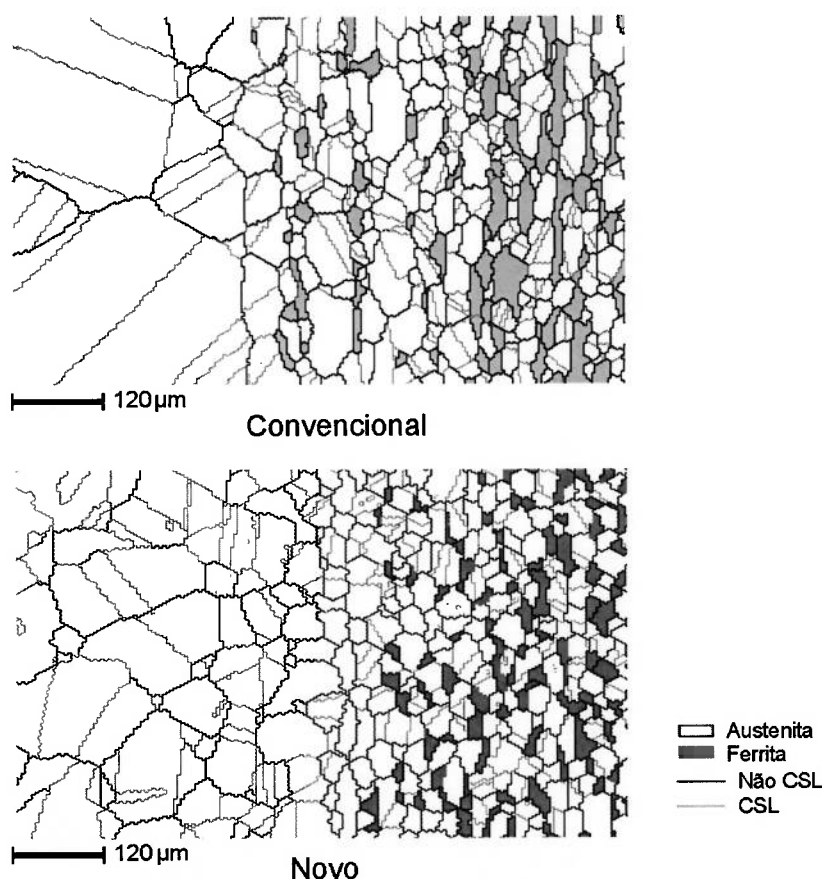


Figura 5.52 - Mapas de orientações cristalográficas da seção transversal do aço UNS S31803 nitretado a 1.150 °C por 12,5 h. (a) tratamento isobárico convencional e (b) novo tratamento não-isobárico.

Tabela 5.12 – Principais características das camadas austeníticas obtidas usando-se nitretações isobáricas convencionais e o novo ciclo de nitretação não-isobárico.

Tratamento	Tempo (h)	%N %-massa ± 0.05	d (μm) ± 5		Xc (μm) ± 25	f(g) vezes o aleatório ± 2	
			Superfície	Transversal		{100}<001>	{110}<112>
Isobárica	3	0,80	61	36	120	6	3
	5	0,78	84	45	205	5	4
	12,5	0,77	105	68	350	2	2
Não-Isobárica	3	1,15	41	25	135	10	8
	5	1,15	44	27	215	10	5
	12,5	1,08	45	35	375	12	5

%N: Teor superficial de nitrogênio

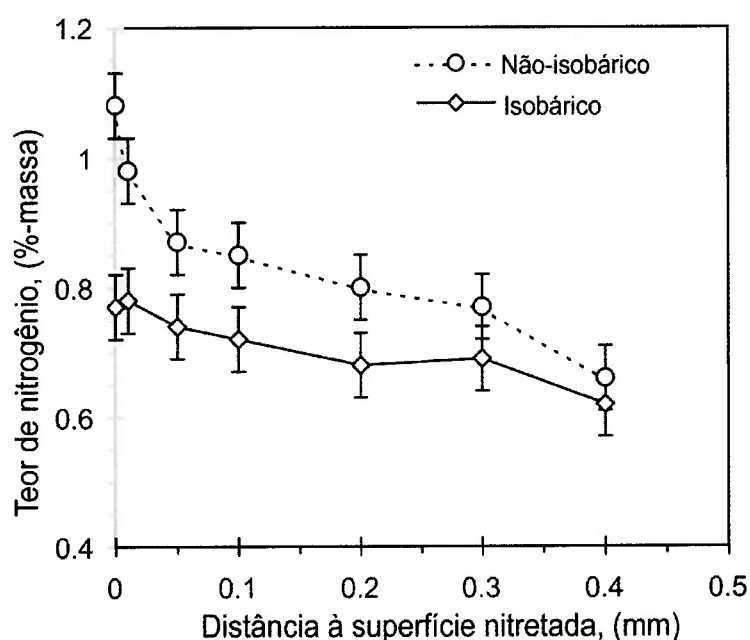
d: Diâmetro médio de grão

Xc: Profundidade de camada austenítica

f(g): Intensidade de textura

Dos resultados apresentados na **Figura 5.52** e na **Tabela 5.12** observa-se que o novo ciclo de tratamento não-isobárico leva a camadas austeníticas com uma microestrutura refinada, com supressão de grãos colunares e interrupção dos longos caminhos de contornos não-CSL que atravessam, perpendicularmente à superfície, toda a camada austenítica. Adicionalmente, a textura das camadas obtidas com a nitretação não-isobárica é mais intensa e o teor superficial de nitrogênio é maior. Nas amostras nitretadas por 12,5 h, ao comparar o tratamento isobárico com o não-isobárico, o diâmetro médio de grão da camada austenítica diminui de 68 para 35 μm (metade), o teor de nitrogênio na superfície aumenta de 0,77 para 1,08 %-massa (40%), a intensidade f(g) da componente de textura {100}<001> aumenta de 2 para 12 vezes a aleatória (6 vezes) e a profundidade de camada austenítica não é afetada significativamente.

Na **Figura 5.53** mostram-se os perfis de nitrogênio na austenita, medidos por micro-análise WDS, para amostras nitretadas a 1.150 °C por 12,5h. Observa-se que o ciclo de nitretação não-isobárico não só leva a maiores teores de nitrogênio na superfície das amostras, como também em toda a camada austenítica toda. Isso se deve à maior pressão de nitretação usada durante os períodos de absorção. Cabe salientar que no tratamento isobárico foi usada a maior pressão parcial de nitrogênio (0,6 MPa) que garante microestruturas livres de nitretos após nitretações de 12,5 h.



Os tratamentos foram feitos a 1.150 °C por 12,5 h.

Figura 5.53 – Perfis de nitrogênio na austenita obtidos após nitretação isobárica e nitretação não-isobárica do aço UNS S31803.

A seqüência de transformações que ocorre na superfície das amostras nitretadas usando-se o ciclo não-isobárico, em comparação com as nitretações isobáricas, pode ser explicada por meio dos diagramas de fase para o equilíbrio gás-metal apresentados na **Figura 5.54**. Na **Figura 5.54.a** é apresentado um diagrama de equilíbrio estável, representativo de nitretações onde a pressão parcial de nitrogênio não é elevada o suficiente para induzir

precipitação de nitretos, como também de nitreções onde há precipitação de nitretos porém o tempo de nitreção é longo o suficiente para que a reação de precipitação atinja o equilíbrio estável. O outro diagrama, **Figura 5.54.b**, é um diagrama metaestável - onde a precipitação de nitretos M_2N foi suprimida - representativo de condições metaestáveis de equilíbrio gás-metal estabelecidas durante as etapas iniciais das nitreções feitas sob pressões de nitrogênio que induzem precipitação de nitretos após tempos longos de tratamento. A construção deste diagrama está baseada nas observações experimentais, que apontaram que a cinética de precipitação de nitretos é muito mais lenta que a cinética de absorção de nitrogênio na austenita, pois a primeira é controlada pela difusão de átomos de cromo e a segunda pela difusão de átomos de nitrogênio.

Durante a primeira etapa de absorção de nitrogênio, nas nitreções não-isobáricas, é formada uma camada superficial austenítica (ponto C-A na **Figura 5.54.b**). Durante esta etapa, a pressão parcial de nitrogênio é maior que a pressão limite para a precipitação de nitretos (ponto T-I na **Figura 5.54.a**), no entanto, o tempo de tratamento não é longo o suficiente para induzir a precipitação de nitretos. A sobre-pressão usada nesta etapa visa maximizar a absorção de nitrogênio, que diminui exponencialmente com o tempo de tratamento. Esta primeira etapa de absorção é seguida por um breve (300 s) período de dessorção de nitrogênio, onde ocorre precipitação de grãos ferríticos (ponto C-D na **Figura 5.54.b**) na região superficial, por causa da formação de uma fina camada superficial desnitrada. Posteriormente, etapas de absorção – dessorção - absorção são alternadas, levando à dissolução, precipitação e re-dissolução de grãos de ferrita, $\gamma \rightarrow (\gamma + \alpha) \rightarrow \gamma$, o que por sua vez inibe o crescimento dos grãos austeníticos da camada nitretada.

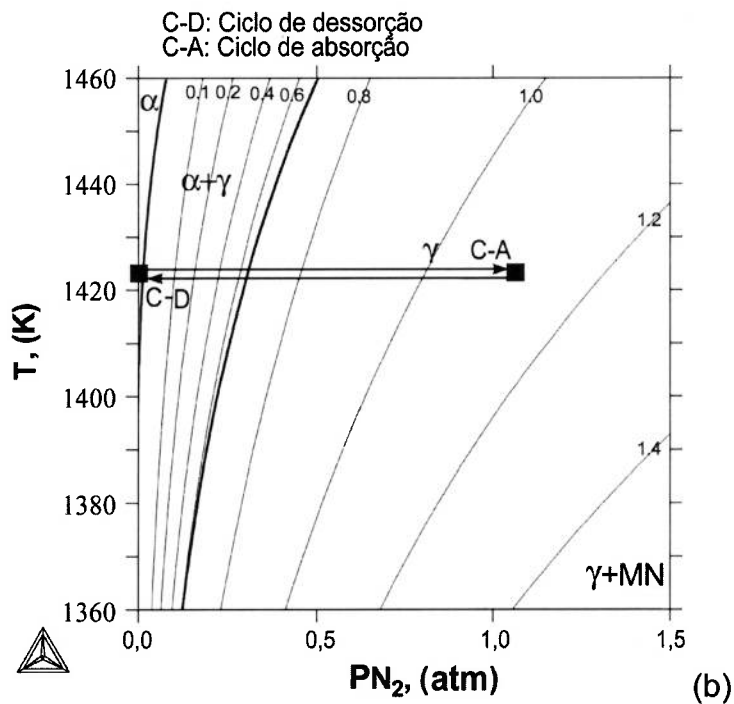
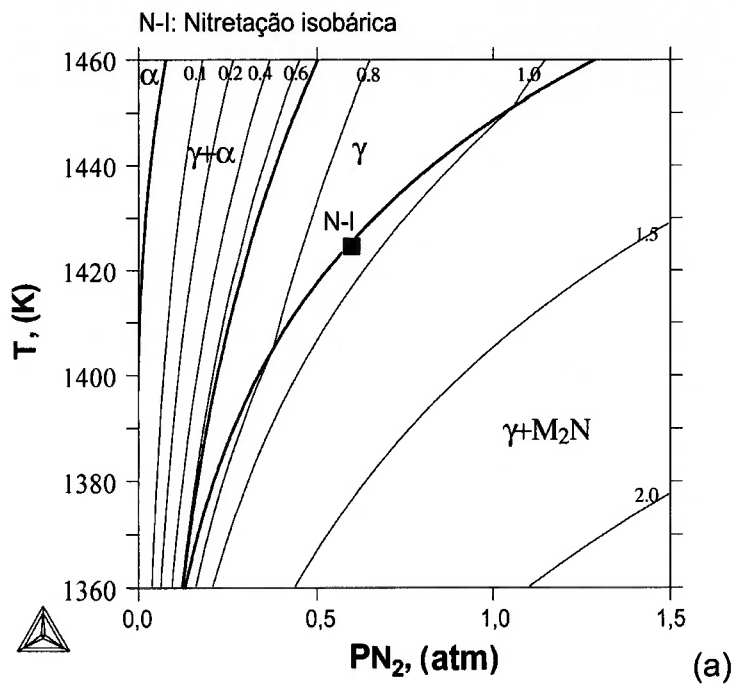


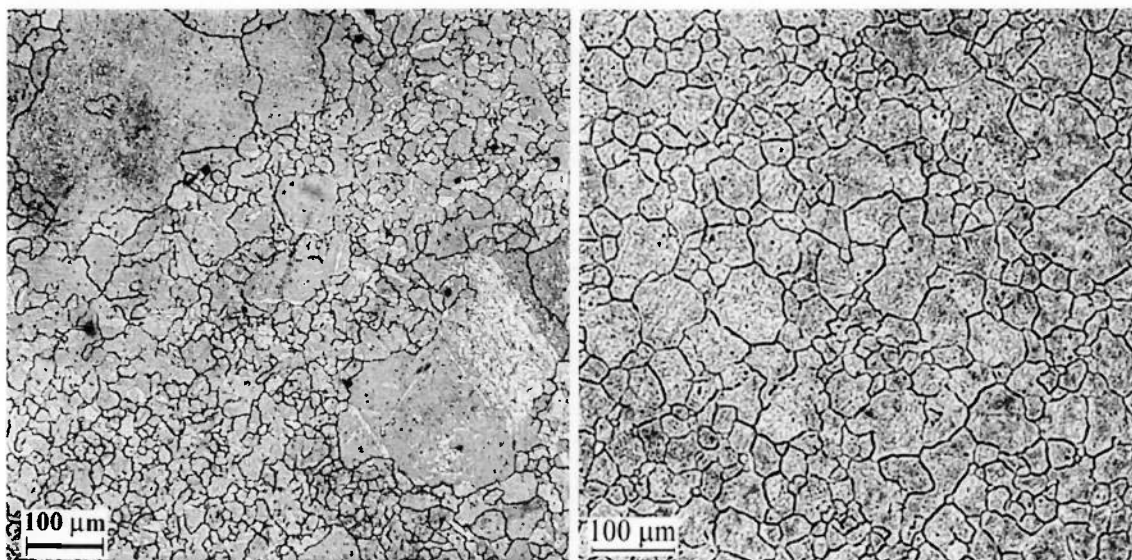
Figura 5.54 – Diagramas de equilíbrio T vs PN_2 para o aço UNS S31803, mostrando os domínios de estabilidade das fases (linhas grossas), teores de nitrogênio na superfície do aço para o equilíbrio gás-metal (linhas finas) e diferentes condições de tratamento de nitretação (quadrados pretos). (a) Diagrama de equilíbrio estável e (b) diagrama de equilíbrio metaestável, onde é suprimida a reação de precipitação de nitretos.

5.7.2. Inibição do crescimento de grão durante a nitretação e refinamento de grão após nitretação do aço UNS S41008

Na **Figura 5.55** mostram-se três micrografias ópticas da superfície do aço UNS S41008 nitretado por 6 h entre 1.100 e 1.200 °C, onde foram colocados em evidência os contornos de grão austenítico prévios, por meio de exposição das amostras ao ar atmosférico na temperatura de nitretação, antes da têmpera em água. Nesta figura duas amostras nitretadas usando-se o tratamento isobárico convencional são comparadas com uma amostra nitretada usando-se o novo ciclo de tratamento não-isobárico. Adicionalmente, na **Tabela 5.13** se relata o diâmetro médio de grão, a profundidade de camada martensítica, o teor de nitrogênio na superfície e a intensidade $f(g)$ da textura, para as amostras da **Figura 5.55**.

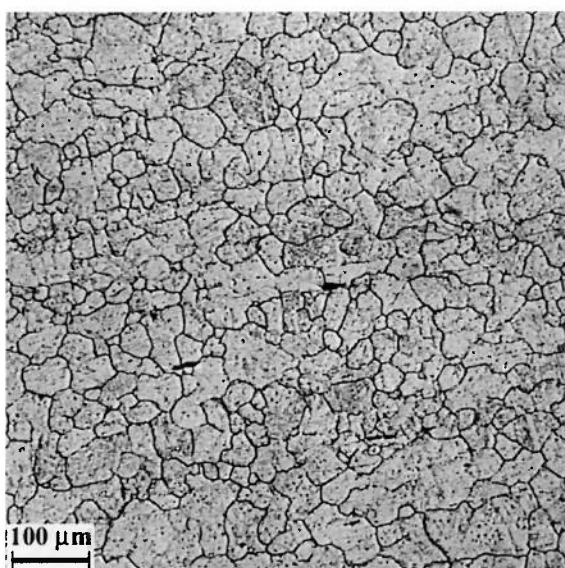
Na **Figura 5.55** observa-se a ocorrência de recristalização secundária, com um diâmetro médio dos grãos maiores que 110 μm e um diâmetro médio dos grãos menores que 23 μm . Os experimentos realizados não permitem estabelecer o mecanismo que levou à ocorrência deste crescimento anormal de grão*. Provavelmente este se deva à ocorrência simultânea de (i) efeito de ancoragem dos contornos de grão austenítico por causa dos grãos ferríticos que estão se dissolvendo ao final da camada monofásica, que por sua vez tem uma espessura relativamente fina (décimos de milímetro), e (ii) elevada mobilidade dos contornos de grão, devida à elevada temperatura.

* Cabe salientar que no aço UNS S31803 este fenômeno não foi evidenciado.



(a) 1.200 °C – 6 h – Isobárico

(b) 1.100 °C – 6 h – isobárico



(c) 1.100 °C – 6 h – Não-isobárico

Figura 5.55 - Micrografias ópticas da superfície do aço UNS S41008 nitretado por 6 h entre 1.100 e 1.200 °C. (a) nitretação isobárica a 1.200 °C, (b) nitretação isobárica a 1.100 °C e (c) nitretação não-isobárica a 1.100 °C.

Tabela 5.13 - Principais características das camadas martensíticas obtidas usando-se nitretações isobáricas convencionais e o novo ciclo de nitretação não-isobárico.

Tratamento	T °C	Tempo (h)	%N %-massa ± 0.05	d (µm) ± 5	Xc (µm) ± 25	f(g) vezes o aleatório ± 2	
						{111}<011>	{001}<112>
Isobárica	1.200	6	0,51	46	1,15	6,0	6,5
	1.100	6	0,45	40	0,70	5,0	3,0
Não-Isobárica	1.100	6	0,47	30	0,85	5,0	5,5

%N: Teor superficial de nitrogênio

d: Diâmetro médio de grão

Xc: Profundidade de camada austenítica

f(g): Intensidade de textura

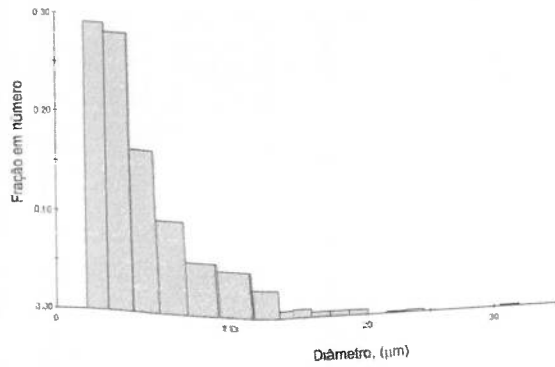
Ao comparar as amostras nitretadas isobaricamente a 1.100 e 1.200 °C, observa-se que o simples controle da temperatura de nitretação tem um marcado efeito na inibição do crescimento de grão. Observa-se, adicionalmente que o novo ciclo de tratamento não-isobárico leva a camadas martensíticas mais espessas, com grãos mais finos e com intensidade f(g) de textura aproximadamente igual à obtida pelo tratamento isobárico convencional.

Embora as variações observadas no diâmetro médio de grão sejam pequenas, pode-se concluir que durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços bifásicos ferrítico-martensíticos é possível inibir o crescimento de grão por meio de ciclos controlados *pressão parcial de N₂ – tempo*. O efeito moderado no diâmetro médio de grão do novo ciclo de nitretação se deve principalmente ao fato de que durante os períodos de dessorção de nitrogênio a microestrutura na superfície do aço não é completamente ferrítica. A presença de uma microestrutura bifásica limita em parte a formação de novos grãos durante a ciclagem da pressão de nitretação. Adicionalmente, cabe salientar que ao diminuir a temperatura de nitretação diminui a tendência ao crescimento de

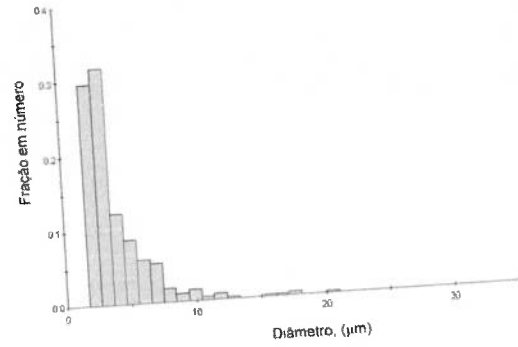
grão, porém diminui, também, a proporção de ferrita na superfície do aço durante os períodos de dessorção de nitrogênio.

Como as camadas nitretadas do aço UNS S41008 são passíveis de transformação de fase durante a têmpera e durante a austenitização (austenita ↔ martensita), um procedimento diferente para obter camadas nitretadas com tamanho de grão austenítico fino é refinar o grão obtido após nitretação por meio de uma segunda têmpera.

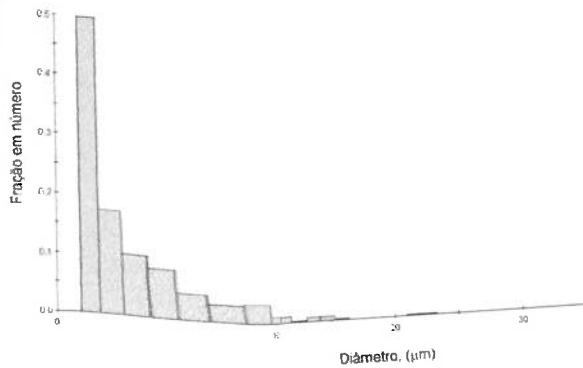
Na **Figura 5.56** mostram-se três histogramas de distribuição de diâmetros de grão martensíticos da superfície de amostras do aço UNS S41008 nitretado a 1.100 °C por seis horas. Nesta figura comparam-se: (i) uma amostra submetida à têmpera direta após nitretação isobárica, (ii) uma amostra submetida a uma segunda têmpera após nitretação isobárica e (iii) uma amostra submetida à têmpera direta após nitretação não-isobárica. Adicionalmente, nesta figura, são relatados os diâmetros médios de grão da austenita prévia e das plaquetas de martensita. Pode-se observar que uma segunda têmpera tem um marcado efeito no diâmetro médio de grão austenítico, que passa de 40 para 25 μm. Adicionalmente observa-se que a diminuição no tamanho de grão da austenita prévia leva à diminuição do tamanho das plaquetas de martensita. Os diâmetros equivalentes das plaquetas de martensita medidos foram: 5,7 μm (nitretações isobáricas), 4,0 μm (nitretações não-isobáricas) e 3,6 μm (nitretação isobárica e dupla têmpera). É claro o efeito benéfico do refinamento de grão martensítico de uma segunda têmpera após nitretação. Porém cabe salientar que, embora não tão intenso como uma segunda têmpera, as nitretações não-isobáricas têm, também, um efeito de refinamento do grão martensítico, sendo este tratamento não-isobárico menos dispendioso que uma segunda têmpera.



1.100 °C – 6 h – isobárico



1.100 °C – 6 h – Não-isobárico



1.100 °C – 6 h – isobárico + segunda têmpera

Tratamento	d austenítico (µm)	d martensítico (µm)
Isobárico	40	5,7
Não-Isobárico	31	4,0
2ª Têmpera	25	3,6

Figura 5.56 - Distribuição de diâmetros equivalentes das plaquetas de martensita e diâmetro médio de grão em função do ciclo de nitretação e têmpera para o aço UNS S41008 nitretado a 1.100 °C por 6 h.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

Obtenção de aços com alto teor de nitrogênio por meio de nitretação gasosa em alta temperatura dos aços UNS S41008 e S31803:

Por meio de nitretação gasosa em alta temperatura, entre 1000 e 1200 °C, do aço inoxidável bifásico UNS S41008 (13 % Cr - 0,07 % C), %-massa, e do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (22 % Cr - 5 % Ni - 3,0 % Mo - 0,019 % C), %-massa, foi possível obter amostras com camadas superficiais ricas em nitrogênio, com teores superficiais de nitrogênio entre 0,2 e 2,6 %-massa.

Após nitretação do aço UNS S41008 foram obtidas amostras com núcleos ferrítico-martensíticos e camadas martensíticas. As camadas martensíticas tiveram diferentes proporções de austenita retida, em função do teor de nitrogênio dissolvido intersticialmente. Foram obtidas amostras livres de nitretos, com teores superficiais de nitrogênio entre 0,2 e 0,6 %-massa, como também amostras com precipitação de nitretos MN e/ou M_2N , com teores superficiais de nitrogênio de até 2,6 %-massa. Como consequência da elevada temperatura de tratamento termoquímico, ocorreu intenso crescimento dos grãos austeníticos prévios. Em geral, a distribuição de diâmetros de grão austenítico prévio foi monomodal, porém para nitretações a 1200 °C foi detectada a ocorrência de recristalização secundária. Já a distribuição de tamanhos dos pacotes de martensita foi monomodal, sendo o diâmetro médio destes pacotes da ordem de 5,0 μm .

O crescimento de grãos de austenita, durante a nitretação, sobre a microestrutura bifásica do aço UNS S41008 se dá com formação de uma interface plana (austenita)/(austenita + ferrita), mesmo para tratamentos de curta duração (2 min).

Após nitretação do aço UNS S31803 foram obtidas amostras com núcleos ferrítico-austeníticos e camadas austeníticas. Foram obtidas amostras livres de nitretos, com teores superficiais de nitrogênio entre 0,62 e 1,10 %-massa, como também amostras com precipitação de nitretos M_2N , com teores superficiais de nitrogênio de até 1,9 %-massa. Houve ocorrência tanto de precipitação contínua quanto de precipitação descontínua de nitretos de cromo M_2N . Como consequência da elevada temperatura de tratamento termoquímico, ocorreu intenso crescimento de grão austenítico na camada nitretada, com a formação de grãos colunares. A distribuição de diâmetros de

grão na superfície das camadas nitretadas foi monomodal, com diâmetros médios de grão da ordem de aproximadamente 80 μm .

Para tempos curtos de tratamento (até ~ 45 min), o crescimento de grãos de austenita sobre a estrutura dúplex do aço UNS S31803 se dá principalmente como plaquetas de alta mobilidade na ponta e com interfaces laterais de baixa mobilidade. Para tempos de nitretação intermediários, por causa da diminuição dos gradientes de nitrogênio, inicia-se o engrossamento das plaquetas de austenita, com formação de uma interface plana (austenita)/(austenita + ferrita).

Efeito dos parâmetros de nitretação (temperatura, pressão parcial de nitrogênio e tempo) na microestrutura dos materiais obtidos:

O teor superficial de nitrogênio das amostras nitretadas, bem como a tendência à precipitação de nitretos, aumentaram com o aumento da pressão parcial de nitrogênio ou com a diminuição da temperatura.

Nas amostras do aço UNS S41008 livres de precipitados, a proporção de austenita retida aumentou com a pressão parcial de nitrogênio ou com a diminuição da temperatura. Já nas amostras do mesmo aço que apresentaram precipitação de nitretos a fração de austenita retida foi muito pouca.

Com o aumento do tempo de nitretação aumentou o teor superficial de nitrogênio, até atingir o teor de nitrogênio correspondente ao equilíbrio metal-gás. O tempo necessário para atingir este teor de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da pressão parcial de nitrogênio.

Nas condições de nitretação do aço UNS S31803 que levaram à precipitação de nitretos M_2N , há uma transição do modo de precipitação contínua para a precipitação descontínua ao diminuir a temperatura de nitretação ou ao aumentar a pressão parcial de nitrogênio.

O diâmetro médio dos grãos austeníticos aumentou exponencialmente com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de nitretação. Adicionalmente, o diâmetro médio dos grãos austeníticos aumentou com o aumento da pressão parcial de nitrogênio até uma pressão limite, a partir da qual o diâmetro médio de grão foi constante.

Nas amostras com precipitação de nitretos houve uma relação não monotonica entre o tempo de nitretação e o teor de nitrogênio na matriz austenítica: este teor aumenta inicialmente com o tempo de nitretação até um tempo limite, a partir do qual diminui com o aumento do tempo. Este comportamento deveu-se ao empobrecimento em cromo da matriz por causa da precipitação de nitretos.

O teor médio de elementos substitucionais na superfície, bem como no interior da camada nitretada, não variou com a variação do tempo de nitretação.

Efeito dos parâmetros de nitretação (temperatura, pressão parcial de nitrogênio e tempo) na microtextura e na distribuição de tipos de contornos de grão dos materiais obtidos:

A textura das camadas austeníticas do aço UNS S31803 teve duas componentes principais: $\{110\}\langle 112\rangle$ (latão) e $\{100\}\langle 001\rangle$ (cubo). A intensidade relativa destas componentes variou acentuadamente com o tempo de nitretação, sendo afetada em menor proporção pela pressão parcial de nitrogênio ou pela temperatura. Estas componentes de textura são herdadas da precipitação de grãos de austenita numa matriz ferrítica, mantendo uma relação de orientação de Kurdjumov-Sachs. Com o aumento do tempo de tratamento ocorreu diminuição geral da intensidade da textura e se estabeleceram diversos estados intermediários. Para tempos intermediários de tratamento (de 3 a 5 h) apareceram as componentes do tipo $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 111\rangle$. Com o aumento do tempo de nitretação a componente $\{111\}\langle 110\rangle$ se transformou numa componente do tipo $\{112\}\langle 110\rangle$, e se estabeleceram duas fibras de orientações, uma desde $\{111\}\langle 112\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$ e outra desde $\{112\}\langle 110\rangle$ até $\{110\}\langle 112\rangle$. Para tempos longos de tratamento (maiores que ~ 8 h) a maior intensidade $f(g)$ das componentes de textura variou entre 2 e 4.

A distribuição de tipos de contornos de grão nas camadas austeníticas do aço UNS S31803 dependeu principalmente da pressão parcial de nitrogênio (potencial termodinâmico para precipitação da austenita) e do tempo de nitretação (cinética de crescimento de grão durante a nitretação). A proporção de contornos de macla aumentou com o tempo de nitretação, ao passo que a proporção de contornos de baixo ângulo variou não monotonicamente com o tempo, tendendo a zero para tempos longos de nitretação (maiores que ~ 8 h). Por outro lado, a proporção de contornos de macla aumentou com a pressão parcial de nitrogênio até atingir um valor máximo, a partir do qual diminuiu, ao passo que a proporção de contornos de baixo ângulo aumentou com a pressão de nitretação. Assim, os tempos longos de nitretação, usados para garantir camadas nitretadas relativamente espessas, estiveram associados invariavelmente a camadas nitretadas de grãos grosseiros (diâmetro médio de grão da ordem de $100 \mu\text{m}$) e elevada proporção de contornos de macla.

A textura das camadas martensíticas do aço UNS S41008 nitretado foi constituída por duas fibras: $\langle 111\rangle // \text{DN}$ (γ) e outra $\{100\} // \text{superfície}$. Na fibra $\langle 111\rangle // \text{DN}$ houve um máximo na intensidade $f(g)$ para orientações em torno de $\{111\}\langle 110\rangle$. Já para a fibra $\langle 100\rangle // \text{superfície}$ houve um máximo na intensidade de textura para orientações em torno de $\{100\}\langle 100\rangle$. De maneira geral, a intensidade $f(g)$ da textura destas camadas martensíticas foi baixa e variou pouco com os parâmetros de nitretação.

Estas camadas martensíticas apresentaram uma moderada proporção tanto de contornos $\Sigma 3$, aproximadamente 20%, quanto de subcontornos de grão, aproximadamente 10%.

Modelamento matemático da nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis por meio do uso dos programas computacionais Thermocalc[®] e Dictra[®]:

Foi proposto um modelo numérico, baseado no método CALPHAD, para prever a microestrutura, os perfis de composição e a profundidade de camada nitretada de aços inoxidáveis nitretados em alta temperatura sob atmosfera de N_2 , em função dos parâmetros de nitretação: tempo, pressão parcial de N_2 e temperatura. Cálculos numéricos foram comparados com resultados experimentais sendo observada uma boa correlação entre ambos.

A boa correlação entre os resultados experimentais e o modelamento numérico confirma as suposições feitas de que:

- a) a cinética de absorção de nitrogênio durante a exposição de aços inoxidáveis a atmosferas contendo N_2 pode ser descrita por meio de equações de primeira ordem.
- b) a difusão atômica na região bifásica pode ser calculada usando-se o modelo de difusão em sistemas dispersos e assumindo equilíbrio local entre as fases austenita e ferrita.

A profundidade de camada nitretada variou proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo de nitretação e com o logaritmo da pressão parcial de nitrogênio. Já a relação entre a temperatura e a profundidade de camada nitretada foi não monotônica, isso porque o aumento da temperatura leva a um aumento exponencial da difusividade atômica, porém, leva, também, à diminuição do gradiente de nitrogênio entre a superfície da amostra e o fim da camada nitretada.

No aço UNS S31803, a transição do modo de precipitação contínua para a precipitação descontínua de nitretos M_2N , como consequência da diminuição da temperatura de nitretação ou do aumento da pressão parcial de nitrogênio, se deu aproximadamente para um potencial termodinâmico ($\Delta G/RT$) de 0,05.

No aço UNS S41008, a diminuição da temperatura M_s com o tratamento de nitretação pode ser razoavelmente bem explicada pelo efeito do aumento do teor de nitrogênio na diminuição da temperatura T_0 .

Otimização do ciclo de tratamento:

Por meio da otimização da temperatura de tratamento termoquímico e da variação da pressão parcial de nitrogênio durante a nitretação, foi desenvolvido um ciclo de tratamento que evita a formação de grãos grosseiros, e inibe a formação de nitretos durante a nitretação, permitindo elevados graus de supersaturação de nitrogênio nas camadas, por meio da precipitação e dissolução de ferrita na camada nitretada durante o tratamento termoquímico. No aço UNS S31803, este ciclo de nitretação intensifica a textura da camada e inibe a estrutura colunar dos grãos austeníticos.

Referências bibliográficas

- [1] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'88, Lille France, 1988. Proceedings of the international conference organized by the Institute of Metals and the Société Française de Métallurgie. Londres: The Institute of Metals, 1989.
- [2] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'90, Aachen Alemanha, 1990. Proceedings of the 2^o international conference on high nitrogen steels. Alemanha: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) and Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1990.
- [3] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'93, Kiev Ucrânia, 1993. Proceedings of the 3rd international conference on high nitrogen steels, Part I e Part II. Kiev, 1993.
- [4] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'95, Kyoto Japon, 1995. ISIJ – International, Special Issue on High Nitrogen Steels, v. 36, N7, p. 737 – 982, 1996.
- [5] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'98, Finlândia e Suíça, 1998. Proceedings of the 5th international conference on high nitrogen steels. Suíça: Trans Tech Publications Ltda, 1999.
- [6] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'2002, Chennai India, 2002. Special Issue on High Nitrogen Steels, Part A e Part B, v. 55, N. 4 e 5, p. 131 – 494.
- [7] International Conference on High Nitrogen Steels, HNS'2003, Suíça, 2003. HNS 2003 - High Nitrogen Steels. Suíça: vsg Hochschulverlag AG, 2003.
- [8] Gavriljuk V.G. e Berns H. High Nitrogen Steels. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 378 p.
- [9] Mudali U.K., Raj, B. (eds), High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications. India, ASM International, 266.
- [10] Speidel, M. – “Properties and applications of high nitrogen steels” - HNS 88 – High Nitrogen Steels, Institute of Metals, London, pp. 92-96, 1989.

- [11] Berns H, Stickstoffmartensit, Grundlage und Anwendung. HTM (Härtereitechnische Mitteilungen), v55, N 1, p. 8-14, 2000.
- [12] Shanina BD, Gavriljuk VG, Berns H, Schmalt F, Concept of a new high-strength austenitic stainless steel. Steel Research, v 73, N 3, p. 105-113, 2002.
- [13] Berns H., Raising corrosion resistance of surface layer of stainless steel – with low carbon content by diffusion of nitrogen, useful for treatment of tools for food. Patente, DE4033706, fevereiro 21, 1991.
- [14] Zoch H.W., Berns H., Stainless steel for case hardening with nitrogen. Patente, DE4411795, abril 2, 1996.
- [15] Berns H., Nitrogen enrichment of surface and near surface regions to produce a high-strength austenitic surface layer in stainless steels. Patente, DE4333917, abril 2, 1994.
- [16] Berns H., Siebert S., Effect of temperature and nitrogen partial pressure on the case hardening with nitrogen, Proc. Int. Conf. on 'High Nitrogen Steels – HNS', Institute of Metal Physics, Kiev, 1993, pp. 566-571.
- [17] Siebert, S. Randaufsticken nichtrostender Stähle. 2003, 159 p. Tese (Doutorado), Ruhr-University Bochum, Alemanha, 1994.
- [18] Berns H., Siebert S., High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels. ISIJ International, v. 36, N 7, p. 927-931, 1996.
- [19] Berns H., Ehrhardt r., Siebert S., Einsatzhärten mit Stickstoff für nichtrostende Wälzlager und Werkzeuge. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, v. 27, p. 25-36, 1996.
- [20] Berns H., Eul U., Heitz E., Juse R., Corrosion Behaviour of Solution Nitrided Stainless Steels. Mater. Sci. Forum, v. 318-320, p. 517-522, 1997.
- [21] Berns H., Bouwman J.W., Eul U., Izaguirre J., Juse R., Niederau H., Tavernier G. and Zieschang R., Solution nitriding of stainless steels for process engineering. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, v. 31, N. 2, p. 152-161, 2000.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar quais das variantes da relação KS atuam na reação ferrita → austenita, bem como na seqüência de reações austenita → ferrita → austenita, durante a nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S31803.
2. Formular modelo de cálculo para prever, em função dos parâmetros de tratamento termoquímico, a microtextura e o diâmetro médio de grão de amostras dos aços UNS S41003 e S31803 nitretados.
3. Estudar o mecanismo que rege o aumento da proporção de contornos de macla e a desapareição de subcontornos de grão durante a nitretação gasosa em alta temperatura do aço UNS S31803.
4. Estudar o efeito do tamanho médio de grão, bem como da ocorrência de recristalização secundária, na morfologia das plaquetas de martensita nas camadas nitretadas do aço UNS S41008.
5. Elaborar programa computacional autônomo, com interface *amiga do usuário*, para calcular diagramas tempo – temperatura – pressão parcial de nitrogênio de diferentes aços inoxidáveis.
6. Estudar a cinética de precipitação de nitretos durante recozimentos entre 350 e 800 °C, e o conseqüente efeito na resistência à corrosão intergranular, de amostras do aço UNS S31803 nitretado.
7. Estudar a cinética de precipitação de nitretos e carbonetos, e o conseqüente efeito nas propriedades elasto-plásticas, durante o revenimento de amostras do aço UNS S41008 nitretado.
8. Estudar o efeito da microestrutura, da microtextura e da distribuição de tipos de contornos de grão nas propriedades tribológicas e na resistência à corrosão de amostras dos aços UNS S41003 e S31803 nitretados.
9. Fazer o projeto de ligas especialmente orientadas a serem usadas para nitretação gasosa em alta temperatura.

- [22] Berns H., Juse R. L., Bouwman J. W. e Edenhofer B., Solution Nitriding of Stainless Steels – a New Thermochemical Heat Treatment Process. Heat Treat. Met., v. 27, N 2, p. 39 – 45, 2000.
- [23] Berns H., Stainless steels suited for solution nitriding. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, v. 33, N. 1, p. 5-11, 2002.
- [24] Tschiptschin A P., Estudo do comportamento de aços inoxidáveis expostos a atmosfera de nitrogênio em alta temperatura, tese de livre docência, Universidade de São Pulo, Brasil, (2000), p 142.
- [25] Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., TORO, A. O., Microstructure and Chemical Characterization of High Temperature Nitrided 12 %Cr Stainless Steels. Transactions of the Indian Institute of Metals, v.55, n.4, p.255 - 263, 2002.
- [26] Garzón, C.M. e Tschiptschin, A.P. Nitretação Gasosa em Alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. A ser submetido para publicação na revista Matéria.
- [27] Davis J.R. (ed.), Stainless Steels - ASM Specialty Handbook. Preparado sob direção do ASM International Handbook Committee. USA, ASM international, 1994. 577 p.
- [28] Azom, Stainless Steels - Introduction To The Grades And Families, http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=470#_Standard_Classifications, acessada em 20/02/2004.
- [29] Lula R.A. (rev.), Stainless Steel. USA: ASM, 1986. 173 p.
- [30] Stainless Steels world, http://www.stainless-steel-world.net/basicfacts/history_first.asp, acessada em 20/02/2004.
- [31] Feichtinger, H., Zheng, X. – Powder Metallurgy of High Nitrogen Steels– Powder Metallurgy International, Vol. 22, pp.7-13, 1990.
- [32] Balachandra G. Developments in the Manufacture of High Nitrogen Stainless Steels, in High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing,

Properties and Applications – ed. Mudali K. & Raj B. – ASM International, p. 40 – 93, 2004.

[33] Raj B. Mudali K., Historical evolution of HNS alloys, in High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications – ed. Mudali K. & Raj B. – ASM International, p. 1 – 9, 2004.

[34] Foct j., Knowledge and ignorance on high nitrogen steels, way to fill the gap, in HNS 2003 – High Nitrogen Steels – ed. Speidel M., Kowanda C., Diener M., vsg Hochschulverlag AG, Switzerland, p. 9 – 20, 2003.

[35] Hannes J.C., Speidel M. Speidel O., Nickel and Chromium High Nitrogen Alloys, in . HNS 2003 – High Nitrogen Steels – ed. Speidel M., Kowanda C., Diener M., vsg Hochschulverlag AG, Switzerland, p. 101 – 112, 2003.

[36] Rothery, H.; “Estrutura das ligas de ferro. Introdução elementar”. Editôra Edgar Blücher Ltda. Editôra da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil 1968. Pp. 214.

[37] Padilha, A.; Randle, V.; Machado, I., Microstructure and microtexture changes during solution nitriding produced austenitic case on ferritic-austenitic duplex stainless steel. Materials Science and Technology, v. 15, N 9, p. 1015-1018, 1999.

[38] Turkdogan E. e Ignatowicz S., The solubility of nitrogen in iron-chromium alloys, J. of the Iron and Steel Inst., Março de 1958, p. 242-247. 1958.

[39] Hartline A.G., Process for producing austenitic ferrous alloys. Patente DE2518452, março 9, 1976.

[40] Bell, T., Kumar, D., Thermochemical production of nitrogen stainless-steels, Met. Tech. V. 5, setembro, 293-301, 1978.

[41] Asai, T., Yamazumi, K., Process of case hardening martensitic stainless steels. Patente US4154629, maio 15, 1979.

- [42] Speidel Uggowitzer in Lula RA (ed) Proc. Materials Week 92, Chigago, ASM Int: 135, apud Gavriljuk V.G. e Berns H. High Nitrogen Steels. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 378 p.
- [43] Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., trabalho a ser submetido para publicação.
- [44] Santos, J. F., Garzón, C.M., Tschiptschin A.P. Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of an Austenitic AISI 304L Stainless Steel by High Temperature Gas Nitriding. Mat. Sci. and Eng. – A. No prelo (Manuscrito No MSA18026).
- [45] Garzón, C. M., Santos, J. F., Tschiptschin A.P., Melhoria por meio de adição de nitrogênio da resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis, trabalho a ser apresentado no 59o congresso anual da ABM, São Paulo, 2004.
- [46] Garzón C. M., Tschiptschin A.P., De Lima N.B., Revenimento de Aços Martensíticos 12% Cr Nitretados em Alta Temperatura. Anais do 14o congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais [CDROM], São Pedro – SP (2000) 28101-28112.
- [47] Tschiptschin, A.P.; Toro, A. Surface Properties of High Nitrogen Steels. In Speidel M., Kowanda C., Diener M., eds. HNS 2003 – High Nitrogen Steels. Switzerland, vsg Hochschulverlag AG, 2003, p. 229 – 240.
- [48] Mesa, D.H., Toro, A., Tschiptschin, A.P., The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels, Wear, v. 255, N. 1-6, p. 139-145, 2003.
- [49] Davison, R. M., Redmond, J. D., Practical guide to using duplex stainless steels. Materials Performance, v. 29, N 1, pp. 57-62, 1990.
- [50] Speidel, M.O. (1991) in: Stainless Steels 91, Chiba, p. 25.
- [51] CULLITY, B. Elements of X-Ray Diffraction. 2ª ed. EUA: Addison – Wesley Publ. Comp., 1978. 397p.

- [52] Ghosh G., Olson G.B., Computational Thermodynamics and the kinetics of martensitic transformation. *J. of Phase Equilibria*, V22, N 3, p. 199-207, 2001.
- [53] Rozendaal, H.C.F.; Mittemeijer, E.J.; Colijn, P.F. e Van Der Schaaf, P.J. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. *Metallurgical Transactions A. EUA*, v.14, n.3, p. 395-399, março 1983.
- [54] Hertzman, S.; Pettersson, R.; Liu, L.; Hänström, S. e Brolund, B. Controlled Nitrogen Uptake During High Temperature Annealing of Stainless Steels. In: Speidel, M.; Kowanda, C. e Diener, M (ed). *HNS 2003 – High Nitrogen Steels*. Switzerland. Vsg Hochschulverlag AG, 2003. p. 217-228.
- [55] Garzón, C.M. Caracterização microestrutural de aços inoxidáveis martensíticos nitretados em alta temperatura. 2001. 130. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- [56] Engström, A.; Höglund, L.; Ågren, J. Computer simulation of diffusion in multiphase systems. *Metallurgical and Materials Transactions A. EUA*, v.25, n.6, p. 1127-1134, junho 1994.
- [57] Kaufman, L; Bernstein, H. *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*. New York: Academic Press, 1970. 334 p.
- [58] Kattner, U.R. *et al*, *Applications of Computational Thermodynamics*, *Calphad*, v.24, N. 1, p. 55-94, 2000.
- [59] Zinkevich M.M., *Computational Thermodynamics: Learning, Doing and Using*, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Germany, Junho 2003 (disponível em <http://www.imprs-am.mpg.de/summerschool2003/zinkevich.pdf>)
- [60] Kaufman et al, Foreword, *Calphad*, v. 26, N. 2, p. 141-312, 2002.
- [61] Andersson J-O, Helander T., Höglund L., SHI P. e Sundmand B., Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science, *Calphad*, v. 26, N. 2, p. 273-312, 2002.

- [62] Borgenstam A., Engström A., Höglund L. e Ågren J., DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys, *J. of Phase equilibria*, v. 21, N. 3, p. 269-280, 2000.
- [63] Muggianu Y M., Gambino M. e Bros J P., Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723k - choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system, *J. Chim. Phys. PCB*, v. 72, N. 1, p. 83-88, 1975.
- [64] Hillert M., Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases, *Calphad*, v. 4, N 1, p. 1-12, 1980.
- [65] Sundman B. e Ågren J., A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 42, N. 4, p. 297-301, 1981.
- [66] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press, Segunda edição, 1975. 415 p.
- [67] Philibert, J. *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. França: Les Éditions de physique, 1991. 577 p.
- [68] Speich, G.R.; Leslie, Tempering of steels. *Metallurgical Transactions*, v. 3, N 5, p. 1043-1054, 1972.
- [69] Jack, D.H.; Jack, K.H., Carbides and nitrides in steel. *MATER SCI ENG*, v. 11, N 1, p. 1-27, 1973.
- [70] Lima, N.B., Lima, L.M.G., Reick, W., Padilha, A.F., Deformation and recrystallization textures in duplex stainless steel. *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, Switzerland, v. 408-12, p.1353-1358, 2002.
- [71] Padilha, A.F., Siciliano Jr, F., Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo, ABM, 2ª edição, 158 páginas, 1996.
- [72] Ray, R.; Jonas, J., Transformation Textures in Steels. *International Materials Reviews*, V. 35, p. 1-36, 1990.
- [73] Ameyama, K.; Maki, T.; Tamura I., Morphology and Crystallography of the Precipitation of Austenite at Ferrite Grain Boundaries in Two-Phase Stainless Steel. *J. Japan Inst. Metals*, V. 50, p. 602-611, 1986.

ANEXO 1

**MODELAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO POR MEIO DO MÉTODO
CALPHAD DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO E DAS TRANSFORMAÇÕES
DE FASE EM MATERIAIS.**

RESUMO

Com o vertiginoso aumento da capacidade de cálculo, produto do desenvolvimento de computadores, nas últimas décadas surgiu a possibilidade de modelar a termodinâmica de sistemas multicomponentes, por meio de métodos numéricos baseados na minimização de expressões polinomiais da energia livre de Gibbs. Na década de 1970 Kaufman e Bernstein realizaram trabalho pioneiro neste campo, fundando o grupo CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), que tem como propósito promover a termodinâmica computacional e desenvolver programas computacionais para: (i) avaliar e validar dados experimentais (e teóricos) para incorporá-los à bases de dados auto-consistentes, (ii) representar as propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes, (iii) modelar processos tecnológicos. Além de modelamento termodinâmico, vários programas computacionais CALPHAD têm sido desenvolvidos para calcular a cinética de transformações de fase controladas por difusão, programas esses que têm interface com programas de cálculo termodinâmico e com bases de dados de mobilidades atômicas.

A1.1. INTRODUÇÃO

O modelamento matemático da estabilidade de fases e das transformações de fase em materiais de engenharia é uma importante ferramenta para o desenvolvimento ou otimização do seu processamento. Já no século XIX, o trabalho de Gibbs, no qual foram correlacionados os parâmetros termodinâmicos com a estabilidade das fases em sistemas multicomponentes, permitiu o modelamento analítico da estabilidade de fases, tanto para fins acadêmicos quanto para desenvolvimento tecnológico. No entanto, durante muitas décadas, a grande quantidade de parâmetros de ajuste (estimados experimentalmente) requerida tornava esses modelos muito limitados para prever novas condições de processamento ou novas composições químicas. Durante muitos anos uma das principais dificuldades

para a expansão do modelamento matemático da termodinâmica de materiais foi a impossibilidade de execução de cálculos matemáticos extensos. Com o vertiginoso aumento da capacidade de cálculo, produto do desenvolvimento de computadores, tornou-se possível o modelamento termodinâmico de vários sistemas multicomponentes, sendo desenvolvidos algoritmos de cálculo baseados na minimização, por métodos numéricos, de expressões algébricas da energia livre de Gibbs. Kaufman e Bernstein [Kaufman et al., 1970] realizaram trabalho pioneiro neste campo [57], fundando o grupo CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). O objetivo do grupo CALPHAD é desenvolver programas usando a termodinâmica computacional para: (i) representar as propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes; (ii) avaliar e validar dados experimentais (e teóricos) para incorporá-los às bases de dados auto-consistentes, (iii) modelar processos tecnológicos. O acrônimo CALPHAD se refere hoje não só ao método de cálculo, mas também ao protocolo de construção das bases de dados, ao grupo de trabalho, ao congresso anual dos usuários do método e a um jornal científico. Este método, no entanto, não é a única técnica computacional para o modelamento termodinâmico e cinético dos materiais de engenharia, bem como de seu processamento. Há vários outros métodos baseados na termodinâmica estatística e na física quântica, podendo ser destacados: (i) o método dos primeiros princípios, cuja principal aplicação consiste em cálculos, a 0 K, da energia de diferentes configurações atômicas e estruturas cristalinas; (ii) o método variacional de clusters, que encontra sua principal aplicação no modelamento da entropia de diferentes configurações atômicas e estruturas cristalinas; (iii) o método de Montecarlo, que pode ser usado tanto no cálculo de diagramas de fases como na simulação da cinética de transformações de fases; e (iv) o *phase field method*, que atualmente é usado principalmente no cálculo da cinética de transformações de fase. Em geral, tais métodos não são excludentes, observando-se excelentes resultados quando são feitas interações entre os mesmos. Por exemplo, a incorporação a alguns cálculos CALPHAD de energias de formação calculadas pelo método dos primeiros princípios ou o uso das energias de cluster em simulações de

Montecarlo têm levado a excelentes resultados. Contudo, para o modelamento não só da estabilidade de fases como também da cinética de transformações de fase, o método CALPHAD está muito à frente dos outros no que diz respeito à capacidade de cálculo. Para diferentes sistemas termodinâmicos, muitos diagramas de equilíbrio têm sido modelados e otimizados através de bases de dados construídas conforme o protocolo CALPHAD. Em virtude do alto grau de amadurecimento deste método, já é possível o modelamento não paramétrico de transformações de fase que ocorrem durante diversos processos industriais [58], o que vem tornando plausível a otimização de parâmetros de processamento industrial de materiais com a realização de poucas experiências preliminares.

A1.2. O MÉTODO CALPHAD

A1.2.1. Descrição do método

O método CALPHAD teve início na década de 1.970 após trabalho pioneiro de Kaufman e Bernstein [57]. Na **Tabela A1.1** descreve-se os principais marcos no desenvolvimento do CALPHAD e na **Figura A1.1** encontra-se o fluxograma geral do método.

A parte central do CALPHAD consiste em expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes por meio de equações algébricas, em função da pressão, da temperatura e da composição química. São partes fundamentais do método os modelos numéricos que representam a estabilidade termodinâmica das diferentes estruturas cristalinas envolvidas no sistema e o procedimento numérico de minimização das expressões algébricas da energia livre de Gibbs (cálculo do equilíbrio). As equações para estimar a energia livre de Gibbs são construídas seguindo o esquema geral da termodinâmica clássica das soluções, contendo uma série de parâmetros de ajuste que podem ser otimizados em função de informações experimentais ou valores estimados por outros métodos de cálculo termodinâmico. Uma parte chave do método é o procedimento de avaliação crítica e otimização dos parâmetros termoquímicos armazenados nas bases de dados (assessment),

que consiste em selecionar os dados experimentais adequados, selecionar os modelos numéricos a serem usados para expressar a energia livre de Gibbs e otimizar os parâmetros de ajuste que maximizem a correspondência entre os dados experimentais e os calculados. Estas bases de dados, juntamente com um programa computacional adequado, são usadas para o cálculo de diagramas de fase e de propriedades termoquímicas de sistemas multicomponentes. O que torna este método poderoso frente aos outros é que é possível o uso de dados provenientes de sistemas binários e/ou ternários para predizer, com alto grau de aproximação, as propriedades termoquímicas de sistemas ternários, quaternários e de ordem maior.

Tabela A1.1 – Principais etapas de desenvolvimento do método CALPHAD [59].

Século 19:	Gibbs -	Correlação entre equilíbrio de fases e termodinâmica clássica
1.908:	Van Laar -	Modelamento matemático de um sistema binário
1.929:	Hildebrand -	Conceito de soluções regulares
1.957:	Meijering -	Análise termodinâmica do sistema Cu-Cr-Ni
1.963:	Hume Rothery -	Equilíbrio de fases em ligas à base de Fé
1.970:	Kaufman e Berstein -	Fundação do CALPHAD
1.973:		Primeiro congresso CALPHAD
1.977:	Lukas -	Primeiro programa computacional (Lukas program)
1.977:		Primeiro volume da revista CALPHAD
Desde 1.981:		Desenvolvimento contínuo de programas computacionais e de modelos de cálculo

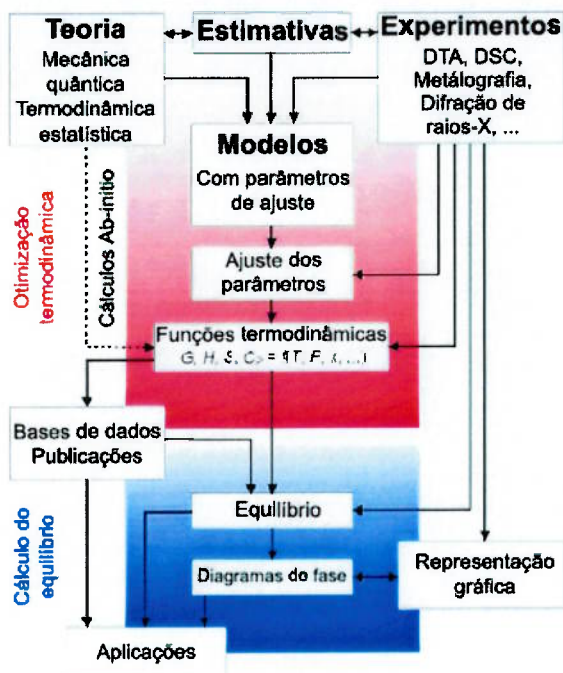


Figura A1.1 - Fluxograma do método CALPHAD [59].

Na literatura, observa-se uma grande quantidade de bases de dados comerciais para diversos tipos de materiais (vide por exemplo [60]) e diversos programas computacionais. A **Tabela A1.2** relata os principais programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD, bem como uma breve resenha das suas principais características. Destes programas, os mais usados mundialmente são o Thermocalc[®] e o Dictra[®]. O Thermocalc[®] [61] é um programa computacional, e um conjunto de bases de dados, que permite cálculos do equilíbrio termodinâmico, construção de diagramas de fase e avaliação crítica de dados termodinâmicos. O programa oferece diferentes caminhos de cálculo em função do nível do usuário, existindo hoje uma versão “amiga do usuário” que trabalha em ambiente gráfico (sistema de janelas) com a qual é possível gerar diagramas de fase e realizar alguns cálculos termodinâmicos simples. O Dictra[®] [61],[62] é um programa computacional que permite, por meio de métodos numéricos, a resolução, numa dimensão, das equações de difusão de sistemas multicomponentes. Com esse programa é possível o estudo de três geometrias diferentes (placa plana infinita, cilindro infinito e esfera), o uso de

várias condições de contorno e a resolução de problemas com interfaces móveis (*Stefan problems*). O programa tem interface com o ThermoCalc[®] e com uma base de dados de mobilidades atômicas de 75 elementos diferentes. Sete modelos de transformações de fase estão implementados no programa: difusão em sistemas monofásicos, migração controlada por difusão de interfaces móveis, difusão em sistemas dispersos (considerando condições de equilíbrio numa microrregião contendo a fase matriz e as fases dispersas), coeficiente de difusão efetiva em sistemas multifásicos, difusão entre células de igual potencial químico, engrossamento de precipitados e crescimento cooperativo de fases lamelares.

A1.2.2. Modelos de cálculo

Para o cálculo do equilíbrio termoquímico num sistema multicomponente é necessário calcular qual é a configuração do sistema que minimiza a sua energia livre de Gibbs (G):

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^{\psi} = \text{mínimo} \quad (\text{A1.1})$$

onde n_i é o número de moles e G_i^{ψ} é a energia livre de Gibbs da fase i .

Assim, para fazer uma descrição termodinâmica de um sistema multicomponente é necessário construir uma função termodinâmica de G_i^{ψ} para cada fase possível no sistema. O método CALPHAD utiliza uma variedade de modelos para descrever a energia livre de Gibbs das diversas fases num sistema multicomponente, em função da pressão (normalmente a dependência de G com a pressão não é levada em consideração), da temperatura (em geral, para temperaturas maiores a 0 °C) e da composição química. A seguir será brevemente descrito o modelo de soluções regulares usado para descrever a energia livre de Gibbs de sistemas binários, como também de sistemas de ordem maior (ternários, quaternários, ...)

Tabela A1.2 – principais programas computacionais comerciais para realizar cálculos termoquímicos usando o método CALPHAD [60].

ExTerm:	Conversão de dados entre diferentes modelos termodinâmicos, avaliação crítica de dados experimentais, etc.
MALT:	Cálculo do equilíbrio químico e construção de diagramas de potenciais químicos.
ThermoSuit:	Bases de dados de binários (600) e ternários (130), como também de 5000 substâncias. Cálculo de diagramas de equilíbrio e comparação entre dados experimentais e calculados.
PANDAT:	Cálculo de diagramas de fase, previsão da microestrutura bruta de fusão usando o modelo de Scheil.
FactSage:	É uma fusão do FACT e ChemSage. É usado para cálculo do equilíbrio termodinâmico. Tem 11 modelos de solução diferentes, 4400 compostos e 3400 substâncias puras (SGTE).
MTDATA:	Cálculo de diagramas de fase, e cálculo do equilíbrio termodinâmico, tem 18 bases de dados.
ThermoCalc:	Cálculo de diagramas de fase, cálculo do equilíbrio termodinâmico, tem 22 bases de dados e 30 modelos de solução diferentes.
DICTRA:	(diffusion controlled transformations) - simulação numa dimensão de transformações de fase controladas por difusão.

A1.2.2.1. Sistemas binários. Assumindo que todas as posições do reticulado cristalino são equivalentes, quer dizer, há uma mistura aleatória dos componentes A e B na solução, a descrição de G^{ϕ} para cada fase i no sistema é:

$$G_i^{\phi} = x_A {}^{\circ}G_A + x_B {}^{\circ}G_B - T\Delta S^{\phi} + {}^E G_i^{\phi} + {}^{mag} G_i^{\phi} \quad (\text{A1.2})$$

onde x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B, oG_A e oG_B são as energias livres molares de A e B, $T\Delta S^\varphi$ é a contribuição entrópica à energia livre devida às diferentes possibilidades de configuração na mistura AB, ${}^E G_i^\varphi$ é a energia livre de excesso que representa o desvio com relação a uma solução regular e ${}^{mag}G_i^\varphi$ é a contribuição à energia livre de Gibbs decorrente das interações magnéticas.

A contribuição entrópica configuracional pode ser expressa como:

$$-T\Delta S^\varphi = RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (\text{A1.3})$$

A energia livre de excesso ${}^E G_i^\varphi$ é geralmente expressa como função da composição usando-se um polinômio de Redlich-Kister:

$${}^E G_i^\varphi = x_A x_B I_{A,B} \quad (\text{A1.4})$$

$$I_{A,B} = \sum_{k=0}^k L_{A,B} (x_A - x_B)^k \quad (\text{A1.5})$$

onde o parâmetro L é um parâmetro de ajuste que representa o desvio com relação a uma solução regular.

A energia livre de excesso ${}^{mag}G_i^\varphi$ é geralmente expressa como uma contribuição magnética à capacidade térmica da solução:

$${}^{mag}G_i^\varphi = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (\text{A1.6})$$

onde β é o número de elétrons com spins não emparelhados e $f(\tau)$ pode ser calculado como:

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} (p^{-1} - 1) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A, \quad \text{para } \tau < 1 \quad (\text{A1.7})$$

$$f(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / A, \quad \text{para } \tau > 1 \quad (\text{A1.8})$$

onde $A = \left(\frac{518}{1125} \right) + \left(\frac{11692}{15975} \right) (p^{-1} - 1)$ e p é uma constante que depende da estrutura.

A1.2.2.2. Sistemas ternários e de ordem maior. Há vários métodos para extrapolar as expressões de energia livre de Gibbs dos sistemas binários para sistemas de ordem maior. No Thermocalc é usado um método desenvolvido

por Muggianu, Gambino e Bros [63]. A descrição de G^φ para cada fase i em um sistema ternário (ou de ordem maior) é:

$$G^\varphi = \sum_i x_i^o G_i + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{i,j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k L_{i,j,k} + \dots \quad (\text{A1.9})$$

onde a dependência binária da composição é calculada como descrito acima em 2.2.1, e as interações ternárias são definidas conforme proposto por Hillert [64]:

$$L_{i,j,k} = x_i L_{i,j,k}^0 + x_j L_{i,j,k}^1 + x_k L_{i,j,k}^2 \quad (\text{A1.10})$$

O modelamento de algumas fases, como por exemplo austenita e ferrita em aços, fases intermetálicas e diversos compostos, é feito usando-se o *Compound Energy Formalism (CEF)* [65], que consiste em usar mais que um sub-reticulado para expressar a energia livre de Gibbs da fase i (por exemplo nos aços, há um sub reticulado constituído pelas posições intersticiais do reticulado e outro pelas substitucionais). Uma descrição deste formalismo foge do escopo deste trabalho, porém pode ser consultada em [65].

A1.3. DIFUSÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

A1.3.1. Equações de difusão para sistemas multicomponentes

A *matemática da difusão* trata da descrição do processo difusivo em termos da solução de uma série de equações diferenciais parabólicas chamadas equações de difusão. Quando aplicada a sistemas binários isotrópicos a matemática da difusão é baseada na hipótese de que a taxa de transferência de um uma espécie atômica, através de uma área de seção transversal unitária, é proporcional ao seu gradiente de concentração [66], ou seja: (1ª lei de Fick)

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial X} \quad (\text{A1.11})$$

onde J_i é taxa de transferência por unidade de área do elemento i , $\partial C_i / \partial X$ é o gradiente de concentração e D_i é o coeficiente de difusão da espécie i .

Ao aplicarmos a lei de continuidade à Equação A1.11 ($\partial C_i / \partial t = \partial[-J_i] / \partial X$), e supondo que o coeficiente de difusão é constante, obtemos a equação

diferencial fundamental que descreve a difusão num meio binário e isotrópico: (2a lei Fick)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \right) \quad (\text{A1.12})$$

No entanto, a maioria de materiais de engenharia possui mais que duas espécies atômicas. Em tais casos, tem-se observado que o coeficiente de difusão definido na equação A1.11 não depende só da concentração da espécie que se difunde, existindo influência tanto da concentração quanto dos gradientes de concentração de todas as espécies atômicas no material. Nesses casos é usada uma extensão da primeira lei de Fick para sistemas multicomponentes de ordem n , baseada no princípio de Onsager (que postulou que cada fluxo termodinâmico pode ser relacionado linearmente com o potencial termodinâmico que o gera):

$$J_K = - \sum_{i=1}^n L'_{Ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{A1.13})$$

onde μ_i é o potencial químico de cada uma das várias espécies do sistema e L'_{Ki} é um fator de proporcionalidade que depende da mobilidade atômica de cada espécie K .

Utilizando a regra da cadeia, a Equação A1.13 pode ser reescrita como:

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A1.14})$$

Se definirmos o termo $D_{kj} = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$ como difusividade reduzida, $(D_{red})_{kj}$, onde os termos $\partial \mu_i / \partial c_j$ são quantidades puramente termodinâmicas (às vezes denominados fatores termodinâmicos [67]), chegamos a uma equação para sistemas multicomponentes equivalente à primeira lei de Fick:

$$J_k = - \sum_{j=1}^n (D_{red})_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A1.15})$$

Pode-se considerar que as difusividades reduzidas são formadas por duas partes, uma essencialmente termodinâmica e outra cinética. Observe-se que estas difusividades reduzidas incluem a possibilidade de que o gradiente de concentração de uma espécie faça outra espécie se difundir, fenômeno que foi pela primeira vez relatado por Darken [62].

A1.3.2 Velocidade de migração controlada por difusão de uma interface

Durante o crescimento de uma fase β às custas de uma fase α , que segue uma cinética controlada por difusão atômica, a velocidade de migração da interface α/β pode ser calculada resolvendo a equação A1.16, para o caso em que a interface é plana e prevalecem condições de equilíbrio na interface:

$$\frac{v^\beta}{V_m^\beta} [x_k^\beta - x_k^\alpha] = J_k^\beta - J_k^\alpha \quad k=1,2,\dots,n-1 \quad (\text{A1.16})$$

onde v^β é a taxa de migração da interface α/β , V_m^β é o volume molar da fase β , x_k^β e x_k^α são as frações molares do componente k na fase β e na fase α de cada lado da interface e J_k^β e J_k^α são os fluxos atômicos do componente k .

ANEXO 2

**PROPRIEDADES MAIS RELEVANTES DE ALGUNS AÇOS AUSTENÍTICOS
E MARTENSÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO**

Tabela A2.1 - Propriedades mais relevantes de alguns aços austeníticos com alto teor de nitrogênio [32].

Composition in wt. %	Processing	Temp	Mechanical Properties				Other Properties	Application
			UTS(MPa)	YS(MPa)	% E	% RA		
Nitronic 20 0.3C-23Cr-2.5Mn- 0.33N-2Ni	ST,1177°C ST+age 760°C	RT	951	517	46	57	Good oxidation and sulphadation resistance	For diesel and gasoline engine exhaust valve
		RT	979	579	29	34		
		538	662	290	34	40		
		649	579	269	30	32		
		760	469	255	25	30		
		871	338	228	29	32		
Nitronic 32 or CARPENTER 18Cr-2Ni-12Mn	Solution treat at 1063°C	RT	793	414	55	70	Wear resistance superior to conv.austenitic SS, ferritic & even martensitic SS. Corrosion resistance equiv. To 304 SS. Susceptible to SCC in chloride	Cold headed parts, clamps, concrete reinforce accessories, abrasion and corrosion resistant screen, springs, racks and cages
		315	614	269	50	75		
		538	524	234	47	76		
		648	455	214	39	67		
		RT	827	448	55	55		
			1000	758	43	43		
			1186	931	28	28		
	1448	1241	12	12				
		1827	1545	10	10			
Nitronic 33 0.08C-18Cr-13Mn- -0.3N 3.6Ni	Soln. Treat 1066°C	RT	800	448	61		Cryogenic property comparable to Al. Good Wear resistance corrosion prop. Similar to 304.SCC superior to 304. Good weldability.	Heat exchangers, process vessels, under ground power transmission, cryogenic tanks, rotating eqpt. Replacement for 304 SS
		-196	1517	115	12			
Nitronic 40 CARPENTER 21 Cr-6Ni-9Mn	Solution treated at 1025°C ^e	RT	806	448	44		Good creep & oxidation resistance, cryogenic prop. & corrosion resistance. Easily weldable.	Aerospace industry weight saving ducting, hydraulic tubing, exhaust system, clamps, flanges, fasteners. Versatile.
		105	690	379	42			
		210	620	290	40			
		420	551	241	40			
		525	517	193	36			
		630	414	172	28			
P558 17Cr-12Mn-3Mp- 0.3C-0.6N	Solution treated ST+50%Cold worked	RT	1010	630	50		Good fatigue, corrosion resistance	Retainer rings in nuclear power industry. Bio-medical appliances
		RT	2000	1650	10			
Alloy 33 33Cr-30Ni-1.5Mo- 0.4N-01C	Solution treated Solution treated + 32% cold deformed	RT	858	466	65	67	High RT toughness, Good Corrosion & fatigue resistance	Bio medical appliances
		RT	1200	1100	20	56		
Nitronic 50 Carpenter 22Cr-13Ni-5Mn .06C-22Cr-5Mn-0.3N- 12.5Ni-2Mo	Solution treat 1066°C (Higher soln. treat at 1121°C reduce sensitization.)	RT	827	448	45	65	Corrosion resistance superior to 316 in chemical & marine condn. Resistance to sulphide SCC. Good weldability	Pumps, valves, fittings for chemical eqpt., fastners, cables, chain, screens, marine hardware, heat exchangers, springs.
		-73	1007	586	50	65		
		-196	1558	883	40	50		
Nitronic 60 0.1C-17Cr-8Mn- 0.13N-8.5Ni	Solution treat 1066°C	RT	1026	735	42	66	Better corrosion Resistance than 304,316. Superior wear, abrasion and galling resistance Good SCC resistance in chloride.	Valve stems, seats & trim, fasteners, chain drive, bushing, roller bearing
Carpenter SCF-19 1C-21Cr-5Mn-0.4N- 7Ni	Solution treat 1149°C Warm worked. Can be subject to TMT	RT	827	434	52	60	Adequate corrosion and SCC resistance.	Drill collars, Applcns With high strength low mag.
		RT	882	648	40	68		
Carpenter 18-18 PLUS, P-900 0.15C-18Cr-18Mn- 0.5N-1Mo TYPE 216 0.08C-19Cr-8Mn- 0.25N-6Ni-2.5Mo	Solution treat 1040 to 1100°C C an be cold rolled to UHS ranges	RT	827	476	65		Corrosion resist, superior to 316 in reducing acids. High toughness, UHS Superior corrosion resistance & low mag permeability	Retainer rings, armour, fasteners, bolts, suspension, support
		315	655	255	60			
		537	545	221	48			
		760	324	179	33			
YUS 120 0.15C-16Cr-8Mn- 0.11N-2.0Ni-.7Mo	Solution treated	RT	530	248	55		High formability. Less SCC, non-mag after deformation.	Automotive rim, hub caps, utensils, appliances
AMAGNIT 3974 0.03C-24Cr-6Mn 0.3N-17Ni-3.2Mo	Solution treat + age						High strength corrosion resistant	

Tabela A2.1 (continuação) - Propriedades mais relevantes de alguns aços austeníticos com alto teor de nitrogênio [32].

Composition in wt. %	Processing	Mechanical Properties				Other Properties	Application	
		Temp	UTS(MPa)	YS(MPa)	%E %RA			
21-4N 0.5C-22Cr09Mn- 0.4N-4Ni	Solution treat at 175°C + aged at 760°C/14 h. (long time exposure can form M ₂₃ C ₆ along grain boundary & lamellar pptn.)	RT 590 650 870	1117 689 593 262	703 365 331 172	9 18 16 27	9 24 23 39	Good creep rupture strength, creep strength and high temp. galling resistance fatigue strength. Good hot corrosion resistance	Automotive engine valves
21 Cr-10Mn-1Mo-1V- 1Nb-0.6C-.5N-4Ni		RT 450 500 600 700 800		810 790 750 520 400	1000			
21Cr-9Mn-6Ni-2W- 1Mo-1Nb-9N		RT 450 600 800		995 700 590 340				
21Cr-9Mn-4Ni-1W- .5C-2Nb-.45N		RT 450 600 800		950 705 600 345				
21Cr-9Mn-4Ni-0.5C- 0.5N		RT 450 600 800		950 620 510 275				
18Cr-10Ni-0.05N	Solution treat + Cold form						Grain boundary M ₂₃ C ₆ precipitate is retarded	Pressure vessel in chemical industry, casting, forging
18Cr-18Mn-2Mo- 0.9N (PESR)	Solution treat + 20% Cold form	400°C	1350°C				Improved corrosion resistance, tough	Bio-compatible (ni-allergy) implants, dental braces,
16Cr-14Mn-3Mo- 0.9N(PESR)	Solution treat + cold form						Good SCC and Pitting resistance, tough	splints, screws, wear resistant, cast product, jaws,
19Cr-10Mn-0.5N 18Cr-18Mn-0.6N 21Cr-23Mn-0.7Mo- 1N	Solution treated	RT RT RT	900 900 950	550 550 600	50 50 50	65 65 65	Ni saving, good weldability, ordinary melting; high CVN, Made at normal pressures	rollers, rings rotating metal shears, hammers
17Cr-13Ni-3Mo- 0.15N 23Cr-17Ni-6Mn- 3Mo-0.4N 24Cr-18Ni-6Mn- 4.5Mo-0.4N 20Cr-18Ni-6Mo-0.2N 24Cr-22Ni-3Mn-7Mo- RT 0.5N 24Cr-20Ni-7Mn- 7Mo-0.8N 33Cr-31Ni-1.6Mo-0.4N	Solution treated At 1100 to 1150°C (high corrosion resistant steel; When PREN>40 it is called as super austenitic stainless steels)	RT RT RT RT RT RT	295 420 440 300 450				PREN=29 PREN=39 PREN=45 PERN=43 PREN=55 PREN=60	Flue gas desulphurisation plant, marine environment, Off-shore platform, pulp & paper industry, digetor, coolers, scrubbers, bleaching equipments, chemical industry, acid enviornments
18Cr-10Mn-4Ni- 0.17N 25Cr-15Ni-4Mn- 0.35N 13Cr-22Mn-5Ni 0.23N 13.5Cr-34Mn-0.32N	Solution treated Solution treated Solution treated						Low mag prop. Useful for 4°K, 20°K, 70°K Non-magnetic	Cryogenic gas storage vessel, suepr conducting magnet case Cryo genic (4°K) application Cryogenic application (4°K)
G-192 0.6C-22Cr-8.5Mn- 0.35N AF-71 0.3C-13Cr-18Mn- 0.2N-3Mo 18Cr-14Ni-3Mo-.2N 17Cr-13Ni-2.5Mo- .12N 25Cr-28Ni-0.26N 22Cr-5Mn-4Ni-3Mo- 1Nb-1V-0.77N 19Cr-16Ni-5Mn-3Mo- 1Nb-0.66N	Solution treat + aged Solution treated	4°K	1547		10	13	Non-magnetic. Addn of 5%Ni enhances ductility Good oxidation & Corrosion resistance Good elevated temperature properties.	Cryo-fusion reactor Exhaust valves Air craft turbine Non-magnetic fusion reactor, gaskets, springs in auto engines

Tabela A2.2 - Propriedades mais relevantes de alguns aços martensíticos com alto teor de nitrogênio [32].

Composition in wt. %	Production Technique	Heat treatment	Microstructure	Properties	Applications
1. Hard Stainless Steels					
(a) 15Cr-1Mo-(0.3 to 0.5)N-0.3C	Pressure ESR	1100/OQ/M _s = 255°C	Retained austenite = 1% Secondary hardening	Quench hardness is 590HV30	Tools, food and plastic processing machinery
(b) Above modified with (0.3 to 0.4)V (1%Ni optional) PESR-CRONIDUR	Pressure ESR	OQ from 1075°C, temper at 450°C/1 h	Secondary carbides and nitrides (< 1 μm) Ni avoids δ-ferrite during solidification	Hardness 665HV30 Every 0.1%V increase hardness by 1HRC	
(c) 14.5Cr-0.65C-0.1N	Ladle melting + Conventional ESR				
(d) 16Cr-1.7Mo-0.3V-0.4C-0.2N	Ladle melting + Conventional ESR				
(e) (13 to 16)Cr-(0.1 to 0.16)C-(0.16 to 0.19)N	Gaseous N ₂ addition to melt				
(f) 15Cr-1Mo-0.5N	Powder metallurgy				Tool life increased
(g) 16Cr-1Mo-0.34N-0.17C	Powder metallurgy				Bearing life enhanced
(h) 15Cr-1Mo-0.15C-0.38N					Wear life enhanced
(i) 16Cr-1Mo-0.33C-0.33N					
(j) 15Cr-1Mo-0.15C-0.38N				Survives in liq H ₂ , O ₂ and SCC resistance	Space shuttle rotor bearing
(k) 15Cr-1Mo-0.3C-0.33N				Good life in a 300°C flue gas environment	Bearings of aircraft turbine
(l) 15Cr-1Mo-0.3C-0.33N (CRONIDUR 30)					High performance chain saw, spindle bearings rolling mill bearing
2. Wear Resistant Steels					
(a) 16Cr-1Mo-0.3C-0.6N	Pressure melting (>10 bar N ₂)		Nitride form along grain boundaries during solidification		Can substitute Co tool steels
(b) 16Cr-0.6N-0.3N	Nitriding of atomized powder in hot rotating drums		Fine secondary hardening ppt. M ₂₃ C ₆ & M ₂ N No carbide eutectics		
(c) 15Cr-1Mo-0.8N	Nitriding of atomized powder	Oil quench and tempered at 450°C	2.3 vol% nitride of 0.35 μm size	Quench hardness 543HV30 temper hardness 671	Good wear resistance
(d) 15Cr-5Nb-1Mo-0.7V-1.6N	Nitriding of atomized powder	Oil quench and tempered at 450°C	15 vol% nitride of 1 μm size	Quench hardness 618HV30 temper hardness 70	Very good wear resistance
(e) 15Cr-6.5V-1Mo-3.2N	Powder mix +HIP Good workability distribution of particles	Oil quench and tempered at 450°C	22 vol% nitrides of 1 μm size	Quench hardness 648HV30 temper hardness 698	Good wear resistance
(f) 15Cr-1Mo+10CrN	Atomised base alloy with CrN powder + HIP + die forging	Oil quench and tempered at 450°C	10 vol% each 12 μm and 0.35 μm nitrides	Quench hardness 605HV30 temper hardness 705	Excellent wear resistance parts in chemical & pulp industry polymer extruders
3. Nickel Martensitic Stainless Steels					
(a) 13Cr-4.8Ni-0.025C-0.12V-0.06Nb-0.06N	Conventional melting	Hardened from 1050°C and tempered at 570°C	At 570°C, temper carbides do not have Cr depleted regions. Secondary hardening Absence of grain boundary ppt.	UTS = 1074MPa YS = 1074 MPa %E = 13.9 %RA = 65 RT toughness = 145 DBTT = -35 at 90J-65 at 27J	Good Weldability and toughness enhanced Machine industry, turbines, rotor of radial compressors
(b) 13Cr-4.8Ni-0.025C-0.025N	Conventional melting	Hardened from 1050°C and tempered at 570°C	Secondary hardening	UTS = 836MPa YS = 788 Pa %E = 15.8; % RA = 73 RT toughness = 150 DBTT = -15 at 90J -25 at 27J	

Tabela A2.2 (continuação) - Propriedades mais relevantes de alguns aços martensíticos com alto teor de nitrogênio [32].

Composition in wt. %	Production Technique	Heat treatment	Microstructure	Properties	Applications
4. Stainless Quenched & tempered Steels					
(a) 17Cr-2Ni-0.2N (b) 15Cr-2Ni-1Mo-0.2N	Normal melting	Quenching and tempering between 600 & 670°C (more Cr in solution)	No grain boundary ppt. on quenching. (Fe,Cr) ₂ N & (CrFe) ₂ N pptn.	YS = 900MPa; Impact toughness increase by 40% than pure C grade. improved corrosion resistance	Machine parts, shafts, spindle, valves, bolts, turbo machinery, cast & welded components
5. Steel inlet Valves					
(a) 15Cr-2Mo-0.1V-0.6N	Pressure ESR or Powder metallurgy techniques + Hot extrusion)	Quenched & tempered at 500°C	Very fine precipitates with more Cr retained in matrix Secondary hardening	Quench hardness 56 HRC temper hardness 59 Room temp prop. UTS = 1220 MPa% RA = 46 500°C prop. are UTS = 820 MPa% RA = 70 Faiigue strength = 435MPa	Automotive engines good cyclic, mechanical, chemical, tribological and corrosive property at 500°C are required Used in diesel engine cylinders
(b) 15Cr-1.5Mo-0.35V-0.2C-0.35N				Good wear resistance	
6. Creep Resistant High Alloy Steel					
(1) 5Cr-1Mo-0.3V base alloy	Pressure ESR	Quenched & tempered	Nitrides do not dissolve completely during soln	High toughness	Fossil power plant eqpt., steam turbines, tubes, turbinediscs, stea rotors
(a) 0.08C-0.12N			Treatment		
(b) 0.01C-0.25N		Q1050°C + 750°C	Pptn of M ₂ X and MX more pronounced on hardening	Good high temp. prop	
(c) 10Cr-1.5Mo-0.22V-0.07Nb-0.06C-0.16N	Normal melting	Soln at 1200°C	Uniform ppt. On ausaging. Nb and V rich ppt. Rapidly growing M ₂ N	Good creep properties	
(d) 9Cr-3Mn-1Mo-0.7V-0.05Nb-0.16N		Soln at 1200°C air cool + temper at 708°C/28 h.			

ANEXO 3

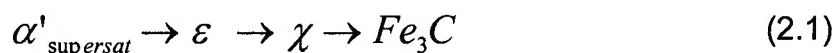
**SEQÜÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO NO REVENIDO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
MARTENSÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO**

SEQÜÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO NO REVENIDO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO

A3.1. Seqüência de precipitação nos sistemas Fe-C e Fe-N

Nos aços carbono há 3 estágios razoavelmente bem definidos de revenido [68], o primeiro entre 80 e 300 °C, que corresponde à precipitação de carbonetos ε em aços com teor de carbono maior que 0,2 %-massa ou de segregação de átomos de carbono para discordâncias, interfaces de ripas de martensita e outras posições intersticiais do reticulado cristalino em aços com teor de carbono menor que 0,2 %-massa. O segundo estágio, entre 300 e 400 °C, que corresponde à decomposição da austenita retida. No terceiro estágio, entre 300 e 400 °C precipitam os carbonetos χ ou a cementita, na forma de filmes nos contornos de ripas de martensita ou nas interfaces de maclas da martensita maclada.

Os carbonetos χ e Fe_3C têm estruturas muito parecidas. Uma seqüência de reações possível é dada por [69]:



O revenido de aços ao nitrogênio inicia-se com a precipitação de α'' – $Fe_{16}N_2$. Os resultados de raios-X indicam um aumento da tetragonalidade da martensita à medida em que os átomos de nitrogênio se arranjam ordenadamente para formar a estrutura do nitreto. Essa reação de precipitação consiste basicamente na passagem de um estado de ordem parcial para um estado completamente ordenado.

A estrutura de α'' é a de um reticulado CFC distorcido, parecida com a estrutura do γ' – Fe_4N , porém com menor número de átomos de nitrogênio [69].

A3.2. Seqüência de precipitação nos sistemas Fe-Cr-C, Fe-Cr-N e Fe-Cr-C--N

Na **Figura A3.2** pode-se observar as curvas dilatométricas obtidas por Berns *et al* [8] durante o revenido de aços 15%Cr-1%Mo- 0,6%C ou 0,62%N ou 0,64%(C+N), %-massa. Essas curvas foram analisadas em conjunto com resultados de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, permitindo identificar as diferentes etapas do revenido dos aços em estudo.

No aço com 0,6 %-massa C a precipitação do carboneto de baixa temperatura ocorreu no intervalo de temperaturas 100-200⁰C (primeira etapa do revenido), a decomposição da austenita retida entre 550-600⁰C (segunda etapa do revenido) e a precipitação do carboneto metaestável entre 250-300⁰C.

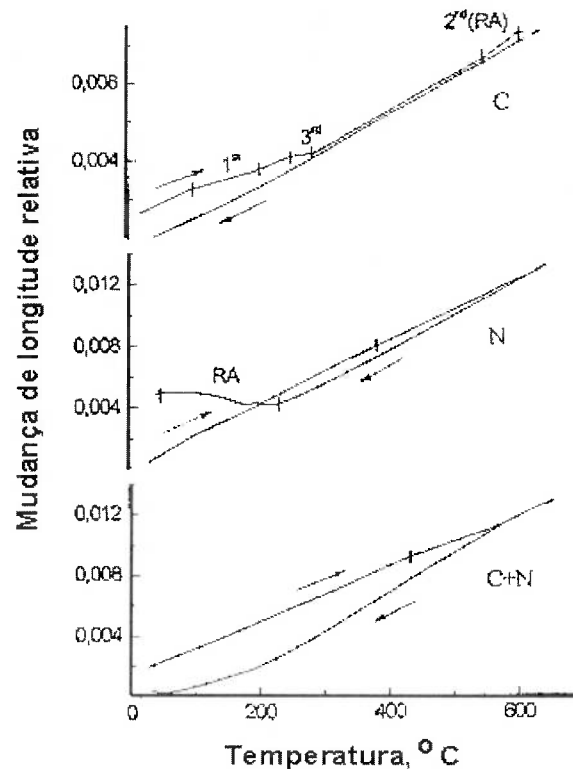
No aço com 0,62 %-massa N, a faixa de temperaturas em que ocorre a primeira etapa de revenido é bastante similar à do aço com 0,6 %-massa C (entre 100 - 200⁰C aproximadamente). A terceira etapa inicia-se em temperaturas maiores e ocorre num intervalo de temperaturas também maior (330 - 560⁰C). A decomposição da austenita retida ocorre durante o resfriamento (segunda etapa do revenido).

Para o aço com 0,64 %-massa (C+N), a primeira etapa do revenido não foi claramente definida, a segunda etapa não ocorreu no intervalo de temperaturas estudado e a terceira etapa iniciou-se a aproximadamente 430 ⁰C, não havendo indícios de que se termine no intervalo de temperaturas estudado.

Na **Tabela A3.2** encontram-se os precipitados identificados nos aços mencionados, após revenimentos isotérmicos com duração de duas horas em temperaturas entre 200 e 650 ⁰C.

Berns *et al* [8] observaram que em aços com substituição parcial de carbono por nitrogênio, não ocorreu precipitação de carbonetos tipo M_7C_3 , grosseiros. Esses carbonetos não contribuem para o endurecimento do material e podem promover empobrecimento em cromo da matriz, favorecendo a sensitização do material, razão pela qual são indesejados

O fenômeno da ordenação de átomos de cromo no reticulado da α' dificulta de uma maneira geral as reações de revenido, fazendo com que os precipitados formados sejam pequenos e finamente dispersos na matriz martensítica [8].



As amostras foram austenitizadas a 1100°C por 0,5h e temperadas em água. Os revenimentos dilatométricos foram feitos a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 2,5 K/min

Figura A3.1 - Curvas dilatométricas do revenido para os aços : (a) Fe-15%Cr-1% Mo-0,60%C, (b) Fe-15%Cr-1%Mo-0,62%N, (c) Fe-15%Cr-1%Mo-0,64%(C+N), %-massa [8].

Tabela A3.2 - Precipitados em revenidos isotérmicos de aços ~15%Cr, ~1%Mo, ~0,62%N ou 0,60%C ou 0,64%(N+C), %-massa, em temperaturas entre 200-650^oC durante duas horas [8].

Martensita com C		
200 °C	300 ^o C	600 ^o C
Carboneto ϵ	$\rightarrow \theta\text{-(Fe,Cr)}_3\text{C}$	$\rightarrow \theta\text{-(Fe,Cr)}_3\text{C} + \epsilon\text{-(Fe,Cr)}_7\text{C}_3$
Martensita com N		
200 °C	300 – 600 °C	650 ^o C
Nitreto ϵ	$\rightarrow \xi\text{-(Fe,Cr)}_2\text{N}$	$\rightarrow \xi\text{-(Fe,Cr)}_2\text{N} + \epsilon\text{-(Cr,Fe)}_2\text{N}$
Martensita com N+C		
200 – 400 °C	500 – 600 °C	650 ^o C
Nitreto/carboneto ϵ	$\rightarrow \theta\text{-(Fe,Cr)}_3\text{C} + \text{cfc-(Cr,Fe)N}$	$\rightarrow \theta\text{-(Fe,Cr)}_3\text{C} + \epsilon\text{-(Cr,Fe)}_2\text{N}$

ANEXO 4

**RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO ENTRE
AUSTENITA E FERRITA NOS AÇOS**

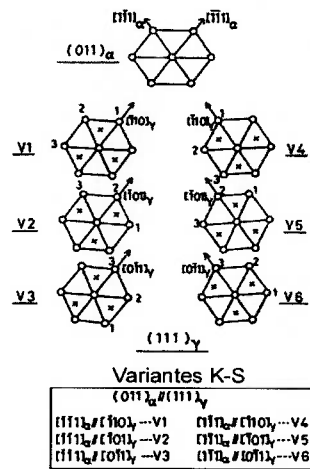
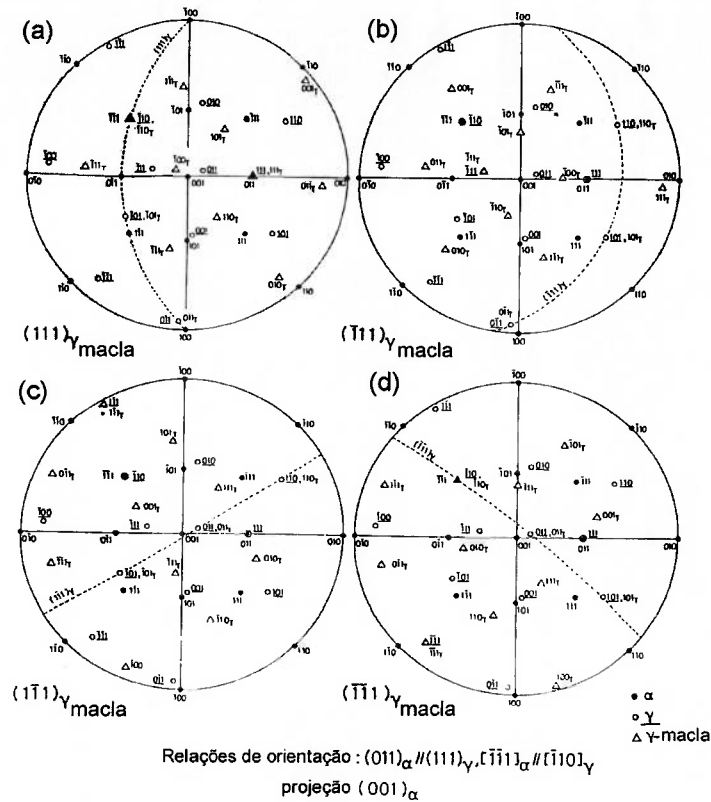
RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO ENTRE AUSTENITA E FERRITA NOS AÇOS

Ray [72] discute as relações de orientação entre γ e α nos aços ressaltando as relações de Bain, Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wasserman como indicado na **Tabela A4.1**, onde é possível observar 24 variantes da relação de orientação de Kurdjumov-Sachs.

Tabela A4.1- Relações de orientação entre γ e α em transformações de fase nos aços [72].

Relação de orientação	Relação de correspondência do reticulado	Número de alternativas	Número total de variantes
Bain (B)	$\{001\}_{\gamma} \{001\}_{\alpha}$	3	3
	$\langle 110 \rangle_{\gamma} \langle 110 \rangle_{\alpha}$	1	
Kurdjumov-Sachs (K-S)	$\{111\}_{\gamma} \{011\}_{\alpha}$	4	24
	$\langle 011 \rangle_{\gamma} \langle 111 \rangle_{\alpha}$	3	
	(variantes com relação de macla)	2	
Nishiyama-Wasserman (N-W)	$\{111\}_{\gamma} \{011\}_{\alpha}$	4	12
	$\langle 012 \rangle_{\gamma} \langle 011 \rangle_{\alpha}$	3	

Segundo Ameyama [73], a austenita nucleia e cresce com relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs com a ferrita, com $(011)_{\alpha}||\langle 111 \rangle_{\gamma}$ e $\langle 111 \rangle_{\alpha}||\langle 110 \rangle_{\gamma}$. Mostrou, ainda, que podem ocorrer duas variantes com relação de maclação entre si que exercem uma função de auto-acomodação. A **Figura A4.1** mostra a projeção estereográfica com a análise das direções de crescimento de γ sobre α , as relações de orientação entre γ e α e as seis variantes de Kurdjumov-Sachs existentes nessas condições.



(e)

Figura A4.1. Relações de orientação entre γ e α para austenita precipitada a partir de ferrita δ durante resfriamento [73]. (a), (b), (c) e (d) são variantes macladas. Em (e) podem ser vistas as seis variantes K-S existentes.

ANEXO 5

LISTA DE AÇOS REFERENCIADOS NO TRABALHO

