

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ESTUDO TERMODINÂMICO DAS FASES RESULTANTES DA NITRETAÇÃO E
NITROCARBURAÇÃO DE LIGAS FERROSAS**

Giovanni Rosa

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ESTUDO TERMODINÂMICO DAS FASES RESULTANTES DA NITRETAÇÃO E
NITROCARBURAÇÃO DE LIGAS FERROSAS**

Giovanni Rosa

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Núcleo de Termodinâmica Computacional, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre (RS)

2007

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller – UFRGS

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha – UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini – UCS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Nestor Cezar Heck não somente pela orientação e esforço pessoal na elaboração deste trabalho, mas também pela amizade.

À família, pelo apoio e compreensão.

Ao Professor Alexandre Rocha do DEMET - UFRGS, pelas proveitosas discussões e pelo de material de consulta.

A Alexandre Farina, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo, pelo auxílio nos cálculos envolvendo o aplicativo ThermoCalc.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina para fase ϵ (a) e fase γ' (b).....	16
Figura 2 - Energia de Gibbs como função do ‘avanço da reação’.....	27
Figura 3 - Analogia mecânica descrevendo as possíveis condições de equilíbrio para um sistema	29
Figura 4 - Representação esquemática do sistema salientando a região de interesse.....	39
Figura 5 - Pressão do N ₂ em função do teor de amônia em hidrogênio, à pressão total de 1 atm, na isoterma de 560°C, calculado com o auxílio do Factsage	40
Figura 6 - Diagrama de fases (sistema Fe-N) em função da temperatura e da atividade do nitrogênio, ou diagrama de Lehrer	46
Figura 7 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C, do sistema Fe-C-N , em função das atividades de carbono e nitrogênio.....	47
Figura 8 Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio (γ' e ϵ) em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema.....	48
Figura 9 - Teor de carbono como função do teor de nitrogênio na fase ϵ para condições de isoatividade do carbono.....	50
Figura 10 - Diagrama de fases a 560°C do sistema Fe-N-C em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante; referências: N ₂ (g), p°= 1 [atm], e grafita; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-C (legenda: x = 1%C, □= 0,8%C, Δ= 0,4%C e ○= 0,2%C).....	51
Figura 11 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C, do sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,3% de Mn em massa, em função da atividade de carbono e quociente de nitrogênio.....	53
Figura 12 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C, do sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,3% de Mn em massa, em função da atividade de carbono e quociente de nitrogênio.....	54
Figura 13 – Representação da fronteira entre as fases ϵ / γ' para o sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,9% Mn (linha identificada pelo símbolo ○) e 0,3% de Mn (símbolo +).....	55
Figura 14 - Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema; para a liga contendo 0,3% de Mn.....	56
Figura 15 - Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema, para a liga contendo 0,3% de Mn.....	57
Figura 16 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) em função das atividades do nitrogênio e do carbono para a temperatura de 560°C; composição da liga em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante: 99,7%Fe e 0,3%Mn; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-Mn-C	58

- Figura 17 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) em função das atividades do nitrogênio e do carbono para a temperatura de 560°C; composição da liga em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante: 99,3%Fe e 0,9%Mn; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-Mn-C 59
- Figura 18 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio como resultado da nitretação para uma liga composta por 0,9% Mn, 0,4% C e ferro em balanço. 61
- Figura 19 - Massa da fase Mn₆N₅ no sistema Fe-N-C-Mn no equilíbrio, em função da atividade do nitrogênio, para a temperatura de 560°C; 0,3%Mn (a); 0,9%Mn (b); (legenda: x = 1%C, □ = 0,8%C, Δ = 0,4%C e ○ = 0,2%C) 62
- Figura 20 - extremo rico em ferro do diagrama isotérmico, à 843K, para o sistema Fe-Mn-N. A linha entre A e B representa as possíveis composições na zona de difusão. 63
- Figura 21 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si) para a temperatura de 560°C em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante, em função das atividades do nitrogênio e do carbono, com referências no N₂(g), p° = 1 [atm], e na grafita; a linha com símbolos + denota a nitretação da liga: 0,4%C, 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si, restante Fe, que corresponde aproximadamente ao aço ABNT4140..... 64
- Figura 22 – Difractogramas para superfície das amostras do aço AISI 4140 nitretadas por (a) 1 h; (b) 16 h. 67
- Figura 23 - Fração, em massa, dos nitretos presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação para uma liga composta por 0,4%C, 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si, restante Fe. 68
- Figura 24 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o ThermoCalc, em função do teor de nitrogênio, em massa. Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço..... 70
- Figura 25 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o FactSage, em função do teor de nitrogênio, em massa. Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço..... 71
- Figura 26 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o FactSage, em função do Log(P_{N₂}/P°). Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço 73
- Figura 27 – Soma do teor de nitrogênio, em massa, presente nas fases condensadas do sistema, em função do potencial de nitrogênio na atmosfera. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das fases utilizadas pelos sistemas Fe-C-N e Fe-C-N-Mn	43
Tabela 2 - Relação das fases utilizadas pelo sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si.....	44
Tabela 3 - Relação das fases utilizadas pelo sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N	45
Tabela 4 - Descrição das fases presentes nos campos do diagrama apresentado na Figura 21	65

RESUMO

Este trabalho, realizado com o auxílio da termodinâmica computacional, dá continuação a um estudo sistemático, que trata dos fundamentos dos tratamentos termoquímicos metalúrgicos relacionados à nitretação e à nitrocarburação. O estudo concentrou-se nas ligas da família ABNT 10XX, do aço ABNT 4140 e do aço ferramenta AISI M2. A composição das ligas utilizadas na simulação, contudo, não correspondem exatamente à comercial. Uma simplificação foi necessária para que a simulação do processo fosse facilitada. O uso da termodinâmica computacional como ferramenta para determinação das fases presentes (ou que podem vir a se formar) em um sistema a certa temperatura e pressão simulando o processo de nitretação mostrou-se uma valiosa ferramenta de análise. Apesar de, na prática, estes prognósticos ainda dependerem de uma cinética micro ou macroscópica favorável para ser verdadeiros, a comparação dos resultados obtidos com a literatura mostrou uma boa concordância nos resultados, validando, assim, o emprego desta técnica de análise. Assim, além deste estudo ser um avanço na compreensão das fases que participam das microestruturas (nitretos e carbonitretos) que se formam nas ligas estudadas, também pode ser utilizado como um balizador na definição de parâmetros que permitam a seleção destas fases finais desejadas, economizando tempo e recursos na realização de ensaios experimentais.

Palavras-chave: Nitretação, Nitrocarburação, Termodinâmica Computacional, Simulação

ABSTRACT

This work, accomplished with the help of computational thermodynamics, provides the development of a systematic study concerning the basis of the thermochemical treatments related to nitriding and nitrocarburising. This study focused on the alloys of the ABNT 10XX family, on the ABNT 4140 steel and on the AISI M2 tool steel. However, the compositions used in the simulation do not correspond exactly to the commercial composition of the alloy, for they had their composition simplified in order to facilitate the simulation process. The use of computational thermodynamics as a tool to determine the phase present (or that can be formed) in a system under a specific temperature and pressure, simulating the nitriding process, proved to be a valuable analysis tool. Nevertheless, in practice, these prognostics still depend on a micro or macro kinetics in order to be true; the comparison of the results obtained with those found in the literature showed good agreement of results, validating, thus, the use of this analysis technique. So, besides this study being an advance when it comes to understanding phases (nitrides and carbonitrides) that are formed in the studied alloys, it can also be used as a mark in defining parameters that allow the selection of final desired structures, saving time and resources.

Keywords: Nitriding, Nitrocarburising, Computational Thermodynamics, Simulation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 NITRETAÇÃO.....	13
2.1.1 Tipos de tratamentos utilizados	13
2.1.2 Estrutura e propriedades do material nitretado.....	15
2.1.3 Aços para nitretação	18
2.2 NITROCARBURAÇÃO	20
2.3 CONCEITOS TERMODINÂMICOS.....	22
2.3.1 Definição de sistema.....	22
2.3.2 Propriedades extensivas e intensivas.....	22
2.3.3 Sistemas homogêneos e heterogêneos e fases termodinâmicas.....	23
2.3.4 Energia interna e a Primeira Lei da Termodinâmica	23
2.3.5 Entalpia e capacidade específica	24
2.3.6 Segunda Lei da Termodinâmica e entropia	26
2.3.7 Energia de Gibbs	26
2.3.8 Potencial químico e relação fundamental para a representação da energia.....	28
2.3.9 Equilíbrio termodinâmico.....	28
2.3.10 Diagrama de fases em equilíbrio	30
2.4 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	32
2.4.1 Determinação do estado de equilíbrio	32
2.4.2 Modelamento da energia de <i>Gibbs</i>	35
3 MÉTODO DE TRABALHO	37
3.1 RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA E O POTENCIAL DE NITROGÊNIO PARA NITRETAÇÃO GASOSA	39
3.2 COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA	41

3.3 SOFTWARE E BANCO DE DADOS.....	42
3.3.1 Sistemas Fe-C-N, Fe-C-N-Mn e Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si.....	42
3.3.2 Sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N.....	43
3.4 FASES PRESENTES NO SISTEMA	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 SISTEMA FE-C-N.....	46
4.1.1 Fases em equilíbrio, em função das atividades de carbono e do quociente entre as pressões de N ₂	47
4.1.2 Teor de carbono presente nas fases ricas em nitrogênio	48
4.1.3 Nitretação da liga Fe-C.....	50
4.2 SISTEMA Fe-C-N-Mn	53
4.2.1 Estudo das fases em equilíbrio, em uma isoterma, em função das atividades de carbono e nitrogênio	53
4.2.2 Teor de carbono presente nas fases ricas em nitrogênio	55
4.2.3 Nitretação da liga Fe-C-Mn.....	57
4.3 SISTEMA Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si.....	64
4.4 SISTEMA Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N	69
4.4.1 Elaboração da isoterma (560°C) para o sistema em função do nitrogênio.....	69
4.4.2 Análise do sistema com o uso dos resultados fornecidos pelo FactSage	72
5 CONCLUSÕES	76
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos experimentais foram realizados com o intuito de determinar as condições da atmosfera ou outros parâmetros adequados no sentido de aprimorar o processo de nitretação. Contudo, ainda restam várias lacunas no entendimento, por exemplo, nas relações entre o potencial de nitrogênio e as fases formadas nesse processo.

Assim, este estudo tem por objetivo realizar uma análise termodinâmica deste processo usando a termodinâmica computacional como uma ferramenta para determinar, nos casos limites, as fases obtidas, ou seja, analisar a estabilidade dos nitretos ou carbonitretos formados durante o processo.

Para determinadas aplicações industriais, a seleção adequada das fases resultantes da nitretação representa um grande ganho em relação às propriedades mecânicas, tribológicas, de susceptibilidade à corrosão e à fadiga, entre outras. É sabido, por exemplo, que camadas monofásicas apresentam propriedades superiores em relação a outras com estruturas bifásicas.

Entretanto, como salientam Bell, Sunl e Suhadi (2000), na nitretação de ligas ferro carbono é difícil produzir uma camada de compostos contendo unicamente a fase ϵ , particularmente em aços de baixo carbono; um dos tipos de materiais mais tratados com este processo, que produz normalmente uma camada de compostos mista, contendo ϵ e γ' . Assim, este estudo também aborda as condições (composição química, potencial de nitrogênio) necessárias para obtenção de estruturas monofásica.

Apesar da longa existência do diagrama de Lehrer, citado por Mittemeijer e Slycke (1996), que faz uma predição do comportamento do sistema Fe-N nas condições de um tratamento de nitretação, este trabalho busca ir além, propondo uma análise da influência de elementos de liga existentes nos aços submetidos a este processo, aproximando os resultados da realidade. Por exemplo, foi possível verificar que, além da conhecida formação de nitretos, elementos de liga como cromo e manganês influenciam a estabilidade das fases ricas em nitrogênio.

Ainda que existam fatores que podem limitar a obtenção do equilíbrio termodinâmico previsto, o estudo do equilíbrio do sistema é fundamental, pois constitui uma condição limite a partir da qual é possível estimar outras condições.

Como consequência, esta técnica pode ser utilizada também como uma ferramenta para direcionar as pesquisas nesta área, realocando os esforços no sentido de estudar a geração do potencial de nitrogênio por dadas atmosferas (estudo da composição gasosa), poupando assim tempo e recursos na realização de ensaios práticos. Além disso, os resultados reforçam a idéia de que a compreensão, a modificação ou mesmo a criação de processos para a indústria podem ser ‘testados’ previamente por intermédio da termodinâmica computacional.

O presente estudo avança, em relação aos esforços empregados pelo Núcleo de Termodinâmica Computacional, na determinação dos fundamentos dos tratamentos termoquímicos dos metais, concentrando-se na nitretação e nitrocarburação de ligas da família ABNT 10XX, do aço ABNT 4140 e do aço ferramenta AISI M2.

As simulações destas ligas mais complexas, realizadas neste trabalho, somente foram possíveis devido à utilização de ferramentas computacionais de maior capacidade (maior número de soluções) e complexidade, encontradas nos aplicativos FactSage e ThermoCalc.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NITRETAÇÃO

Nitretação é o processo termoquímico através do qual a superfície de uma peça é alterada pela introdução de nitrogênio na composição de sua liga. Neste processo, o nitrogênio difundido no material – tipicamente o aço – pode tanto permanecer em solução sólida como ligar-se aos elementos presentes, formando precipitados na matriz ferrítica ou uma camada de compostos na superfície. Esta camada é formada normalmente pelos nitretos Fe_{2-3}N (ϵ) e Fe_4N (γ'). As estruturas resultantes serão função da combinação dos fatores ligados ao processo como tempo, temperatura e potencial de nitrogênio presente na atmosfera e da composição química do material a ser nitretado (CHIAVERINI, 1998).

Entre as principais razões para a realização da nitretação podem-se citar:

- a) obtenção de alta dureza superficial;
- b) aumento da resistência ao desgaste;
- c) aumento da resistência à fadiga;
- d) aumento da resistência à corrosão.

Devido à ausência de têmpera posterior, pequena alteração de volume e temperatura de tratamento comparativamente baixa, a nitretação produz menos distorção e deformação do que a cementação ou do que a própria têmpera. Existe, de fato, alguma alteração no volume, mas relativamente pequena se comparada aos outros tratamentos (LAMPMAN, 1991).

2.1.1 Tipos de tratamentos utilizados (LAMPMAN, 1991).

A diferença básica entre as tecnologias utilizadas nos processos de nitretação diz respeito ao tipo de mecanismo utilizado para gerar potencial de nitrogênio que fará o elemento se difundir para o interior do material.

Nitretação a gás é o processo convencional de nitretação no qual o gás gerador de nitrogênio é mantido em contato com a peça a uma temperatura que varia de 495°C a 565°C (temperaturas subcríticas para ligas Fe-C). Normalmente, nitrogênio é gerado a partir decomposição da amônia (NH₃). Apesar de este ser o processo mais difundido, por sua simplicidade, apresenta restrições quanto à aplicação, uma vez que é difícil controlar a estrutura resultante do processo. Normalmente produz-se uma camada de compostos bifásica e de grande espessura, quando comparada, por exemplo, à técnica a plasma.

No processo de nitretação por banho de sais, o meio de endurecimento é um sal fundido rico em nitrogênio, gerado normalmente a partir de cianetos e cianatos presentes no banho. Um banho comercial típico para nitretação em sais fundidos é constituído de uma mistura de 60% a 70% de sais de sódio e de 30% a 40% de sais de potássio. Os sais de sódio consistem em 96,5% NaCN; 2,5% Na₂CO₃; 0,5% NaCNO; e os sais de potássio, 96% KCN; 0,6% K₂CO₃; 0,75% KCNO e 0,5% KCl. É o processo que possibilita a adição da maior quantidade de nitrogênio nas ligas ferrosas em relação aos demais tratamentos termoquímicos realizados em alta temperatura e baseados na difusão. A temperatura de tratamento varia de 510°C a 580°C.

A nitretação a plasma é uma extensão do processo convencional de nitretação utilizando descargas de plasma. Em baixas pressões, a alta voltagem é usada para formar o plasma, a partir da mistura gasosa, através do qual íons de nitrogênio são acelerados ao encontro da amostra. Este bombardeamento, além de aquecer a peça, limpa a superfície e ativa o nitrogênio.

O processo de nitretação a plasma tem sido preferido a outras técnicas de nitretação, uma vez que este processo tem características favoráveis, como rápida penetração do nitrogênio, simplicidade na aplicação, facilidade de controle das estruturas formadas e baixa temperatura de processo. Este controle resulta em um desempenho superior em relação à resistência mecânica, à fadiga, ao desgaste e à dureza (GENEL, DEMIRKOL e MEHMET, 2000 a).

Uma das grandes vantagens deste processo é a possibilidade de suprimir a formação da camada branca. Uma zona de compostos pouco profunda com uma zona de difusão subjacente extensa é a combinação desejada para a maioria das aplicações. Este processo ainda facilita a automação, assegurando a reprodutibilidade dos resultados. Além disso, a

inexistência de poluição e a insignificante quantidade de gases utilizados são importantes fatores econômicos e ambientais para utilização desta técnica.

A principal desvantagem da nitretação a plasma é o alto investimento inicial necessário para aquisição dos equipamentos. Além disso, é difícil manter a uniformidade na temperatura de peças que apresentam geometria complexa.

2.1.2 Estrutura e propriedades do material nitretado

A nitretação é caracterizada como um tratamento superficial que provoca a modificação na composição química do substrato através de um processo de difusão. Normalmente, como estrutura resultante, obtém-se uma zona de difusão formada pelo nitrogênio que se mantém em solução intersticial e, se o potencial de nitrogênio for elevado o bastante, uma camada de compostos na superfície.

2.1.2.1 Zona de difusão

A zona de difusão pode ser descrita como mantendo a microestrutura original do núcleo mas com nitrogênio em solução sólida. Em ligas ferrosas, o nitrogênio em solução assume posições intersticiais até o limite de solubilidade, de cerca 0,4% em massa em temperaturas subcríticas.

Esta região possui dureza inferior à da camada de compostos. Entretanto, dependendo do tipo de aço, como aços ferramenta, ela pode apresentar elevada dureza. Sua profundidade depende da concentração de nitrogênio, do tempo e da temperatura de tratamento, além da composição química da peça (LAMPMAN, 1991).

Com o aumento da concentração de nitrogênio em direção à superfície, o limite de solubilidade de alguns compostos é excedido, e precipitados finos e coerentes são formados. Estes precipitados podem existir tanto em contornos de grão quanto na própria estrutura do grão. Assim, a dureza do material é aumentada devido à presença destes nitretos de ferro ou outros metais, que distorcem a rede e limitam a propagação de discordâncias (LAMPMAN, 1991).

O aumento na vida útil em fadiga para peças nitretadas deve-se principalmente à zona de difusão. Isto porque a presença de nitrogênio na matriz produz campos de tensão compressivos que dificultam a propagação de trincas. Além disso, aços contendo apenas a zona de difusão apresentam ganhos na resistência à corrosão, principalmente devido à passivação da superfície e à redução do domínio dos pites nos diagramas E_h -pH, como comprovaram Genel, Demirkol e Mehmet (2000b) nitretando amostras do aço AISI 4140.

A formação da zona de difusão é um importante mecanismo para elevar a dureza do núcleo de peças que serão revestidas por filmes finos, evitando assim a formação de um grande gradiente entre a dureza do filme e a do substrato, o que poderia provocar a fratura do revestimento.

2.1.2.2 Camada de compostos

Junto à superfície do material é possível a formação da camada de compostos. Esta é também denominada camada branca, devido a sua aparência em um ensaio metalográfico quando atacada pelo reagente Nital. A composição desta camada vai depender, além dos parâmetros do processo, da composição química do material. Normalmente, ela é uma mistura bifásica dos nitretos ϵ e γ' .

Na fase ϵ os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta com os átomos de nitrogênio nos sítios octaédrica, enquanto a fase γ' apresenta uma estrutura cúbica de face centrada onde o nitrogênio ocupa as posições centrais, como podemos ver na Figura 1.

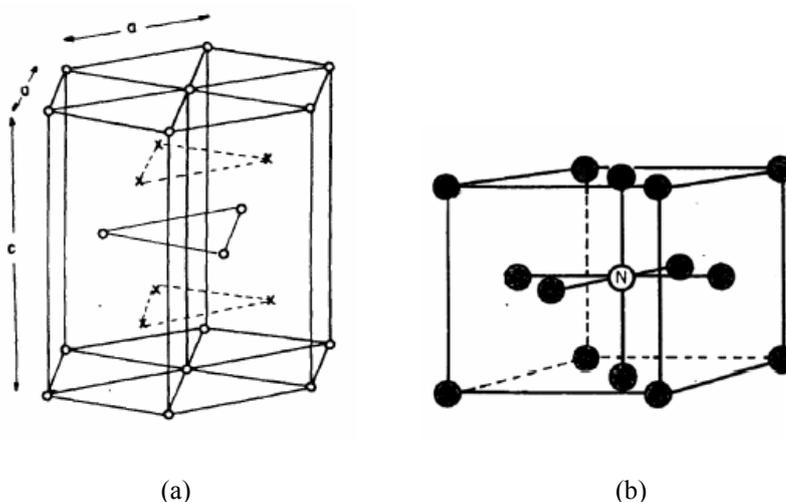


Figura 1 - Estrutura cristalina para fase ϵ (a) e fase γ' (b)
Fonte: Alves junior, 2001

Como será visto na discussão dos resultados, existe certa divergência na literatura em relação ao mecanismo de formação desta camada. Alves Junior (2001) mostra que, apesar da primeira fase termodinamicamente estável do sistema Fe-N ser o nitreto Fe_4N , na prática observa-se que, devido ao alto potencial do nitrogênio na atmosfera (principalmente na nitretação gasosa) em contato com a superfície da peça, a primeira fase a se formar será o nitreto $Fe_{2-3}N$. Em direção ao núcleo da peça, à medida que o potencial de nitrogênio for diminuindo, a tendência é que ocorra a formação do nitreto Fe_4N , tanto pela decomposição do $Fe_{2-3}N$ quanto pela combinação do nitrogênio com o ferro.

Além disso, a formação de tensões altamente compressivas na superfície - como resultado da formação das camadas - reduz a tensão na rede superficial, produzindo um aumento na vida útil em relação à fadiga (GENEL, DEMIRKOL e MEHMET, 2000 a).

Entretanto, apesar dos conhecidos benefícios da camada de compostos (elevada dureza e resistência mecânica), esta estrutura, quando bifásica, provoca uma redução nas propriedades tribológicas, principalmente sob ação de cargas de impacto, devido às tensões residuais provocadas pelos contornos de fase (KARAMIS¹, 1991, citado por PODGORNIK, VIZINTIN e LESKOVSEK, 1999; BELL, SUNL e SUHADI, 2000).

Segundo Edenhofer², citado por Froehlich (2003), a ductilidade da camada composta depende, principalmente, de dois fatores:

- a) homogeneidade da camada. Busca-se uma camada monofásica, isto é, composta somente por um tipo de nitreto; se a camada for composta por γ' e ϵ , haverá formação de elevadas tensões entre as diferentes estruturas, fato que favorece a ocorrência de microtrincas nas regiões de transição;
- b) espessura da camada. Idealmente deve ser a menor possível para se obter a necessária resistência ao desgaste e à corrosão, pois o aumento da espessura da camada branca diminui sua ductilidade. Entretanto, em aços baixa liga, deseja-se camadas espessas.

A profundidade e a composição da camada branca devem ser determinadas em função das condições do serviço do componente nitretado. A camada formada principalmente pela fase ϵ é melhor para aplicações de resistência ao desgaste em situações

1 - KARAMIS, M.B. An investigation of the properties and wear behaviour of plasma-nitrided hot-working steel (H13). **Thin Solid Films**, Lausanne, v.203, p. 49-60, 1991.

2 - EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding – Part 2. **Heat Treatment of Metals**, [S.l.:S.n.], v.2, p. 59 – 67, 1974.

livres de choques ou altas tensões localizadas. Já a camada composta pela fase γ' é tenaz e mais adequada em situações com carregamentos severos (KEDDAM, DJEGHLAL e BARRALLIER, 2005).

2.1.3 Aços para nitretação

Apesar de ser possível nitretar uma grande variedade de aços, dureza elevada é obtida apenas quando se utilizam ligas contendo alumínio, cromo, molibdênio ou vanádio. Estes elementos formam duros e estáveis nitretos assim que entram em contato com átomos de nitrogênio na superfície da peça (ASHRAFIZADEH, 2003). Entretanto, uma vez que os elementos formadores de nitretos têm uma grande afinidade por nitrogênio, eles evitam a difusão do nitrogênio formando precipitados na superfície e, assim, uma camada de elevada dureza mas de pequena espessura.

Assim, a nitretação de aços ao carbono produzirá uma camada de dureza moderada. Isso deve-se principalmente ao fato de que o nitrogênio difunde-se rapidamente, formando nitretos de ferro incoerentes dispersos em função da profundidade, reduzindo a dureza superficial. Ashrafizadeh (2003) afirma que, no caso da nitretação de aços ao carbono, o nitrogênio atinge profundidades significativas. Sendo assim, não ocorre a formação de uma zona de difusão bem definida, o que não permite um ganho significativo em propriedades influenciadas por esta estrutura, como resistência a fadiga.

Tradicionalmente, em função das características do processo de tratamento a gás, criou-se uma família de aços que facilitavam a formação de nitretos, os Nitralloy.

Quando se pode admitir dureza superficial menor, pode-se empregar aços AISI contendo cromo e molibdênio, sem alumínio, portanto.

Segundo Chiaverini (1998), a influência dos principais elementos de liga no processo de nitretação pode ser resumida da seguinte forma:

- a) carbono 0,30% - 0,45% - confere ao aço não só temperabilidade, como também suporte adequado à camada nitretada externamente dura e muito fina;

- b) alumínio e cromo 0,85% - 1,20% e 0,90% - 1,80%, respectivamente – são elementos que formam prontamente nitretos; quanto maior a quantidade desses elementos dissolvidos na ferrita, tanto mais fácil a difusão do nitrogênio e tanto mais espessa a camada nitretada para um tempo de nitretação determinado;
- c) molibdênio 0,15% a 0,45% - diminui a fragilidade de revenido e confere resistência ao revenido nas temperaturas de nitretação;
- d) níquel, normalmente ausente, é adicionado em teores de 3,25 a 3,75% quando se deseja um núcleo de dureza mais elevada.

Além disto, Chiaverini sugere que a estrutura que melhor se presta à nitretação é a sorbítica, porque a presença na superfície do aço de carbonetos em emulsão na ferrita contribui para que a camada nitretada formada adquira as desejadas qualidades de tenacidade. Essa estrutura sorbítica é obtida por um revenido prévio, entre as temperaturas de 540° a 700°C.

2.2 NITROCARBURAÇÃO

Nitrocarburação é o tratamento termoquímico que envolve a difusão de carbono e nitrogênio através da superfície de materiais ferrosos a temperaturas em que a fase estável é necessariamente a ferrita. O principal objetivo desse tratamento é aprimorar a resistência ao desgaste e ao atrito nos componentes mecânicos através da formação de uma camada de compostos na superfície.

Além disso, a resistência do material frente a esforços de fadiga também será melhorada, principalmente quando nitrogênio é retido na matriz, formando uma zona de difusão. Isto é normalmente obtido temperando-se o material em óleo ou água após o tratamento, o que normalmente é realizado a temperaturas de 570°C (BELL, 1991).

A estrutura resultante deste processo normalmente é uma fina camada de carbonitretos e nitretos - a camada branca -, com uma zona de difusão abaixo desta contendo nitrogênio dissolvido e nitretos de ferro (ou elementos de liga).

A camada branca, da mesma forma que na nitretação, é composta por uma mistura de fases que contêm, além dos nitretos ϵ e γ' , cementita e outros nitretos e carbonitretos formados pelos elementos de liga.

O aumento na resistência ao desgaste e ao atrito está vinculado à camada de compostos, enquanto a zona de difusão aumenta o limite de resistência à fadiga, especialmente em aço ao carbono e aços baixa liga. É nestes aços que esta técnica é amplamente empregada, buscando-se principalmente a obtenção de camadas monofásicas.

De acordo com Chiaverini (1998), a atmosfera gasosa empregada é uma mistura de partes iguais de amônia e gás endotérmico, ou uma mistura consistindo em amônia mais CO_2 (5%) e nitrogênio (45%). O tempo de tratamento pode variar de 1 a 5 horas.

Na primeira destas misturas, o nitrogênio transferido depende da dissociação da amônia, da mesma forma que na nitretação. A transferência de carbono é causada pela reação CO-H:



Segundo Gräfen e Edenhofer (2005), o principal problema com as atmosferas nitrocarburentes produzidas por estas duas misturas gasosas é que o teor de carbono e o de nitrogênio não podem ser ajustados de maneira independente. A transferência de carbono aumenta com o aumento da quantidade de hidrogênio presente na mistura, o que, ao mesmo tempo, reduz o potencial de nitrogênio. Por consequência, camadas de compostos produzidas por esta mistura terão baixo teor de carbono se o teor de nitrogênio for elevado.

Este autor comenta também o desenvolvimento de um novo método capaz de formar camadas ricas tanto em nitrogênio quanto em carbono através da divisão do processo em duas etapas. Na primeira parte, uma mistura composta por amônia, CO₂ e nitrogênio é utilizada para a introdução de uma elevada quantidade de nitrogênio na amostra. Em seguida, uma mistura constituída de amônia e propano (mais nitrogênio) é empregada no processo.

Entretanto, da mesma forma que na nitretação, além da nitrocarburação gasosa existem outras técnicas que podem ser empregadas, como a nitrocarburação a plasma ou a utilização de banho de sais (BELL, SUNL e SUHADI, 2000).

2.3 CONCEITOS TERMODINÂMICOS

2.3.1 Definição de sistema

Para descrever um processo ou um fenômeno sob a ótica da termodinâmica é preciso primeiro restringir o universo de análise ao objeto ou região de interesse. Essa restrição define o sistema. Segundo Annamalai e Puri (2002), um sistema é a região contendo energia e/ou matéria que é separada de seus arredores por paredes ou fronteiras arbitrariamente impostas.

Estas fronteiras poderão ser reais ou imaginárias, e a total compreensão do comportamento do sistema passa pela maneira como ele interage com a vizinhança através da fronteira. De acordo com Stølen, Grande e Allan (2004), em função das características de seus contornos surgem três tipos de sistema:

- a) sistemas isolados, que não trocam energia ou matéria com o exterior;
- b) sistemas fechados, que trocam energia, mas não matéria;
- c) sistemas abertos, em que tanto a matéria quanto a energia são livremente trocadas entre o sistema e seu exterior.

2.3.2 Propriedades extensivas e intensivas

A descrição termodinâmica do sistema ocorre a partir da utilização de variáveis macroscópicas que caracterizam este sistema. Estas propriedades, que fazem parte ou pertencem ao sistema, podem ser divididas em dois grupos:

- a) propriedades intensivas, que independem da massa do sistema; e
- b) propriedades extensivas, que estão ligadas à quantidade de matéria presente no sistema.

2.3.3 Sistemas homogêneos e heterogêneos e fases termodinâmicas

Define-se como fase a região de um sistema onde todas as propriedades são uniformes. Isso não significa que se tratem sempre de substâncias puras, mas daquelas que possuem composição química uniforme. Uma vez que as propriedades consideradas são macroscópicas, diferentes substâncias podem ser misturadas, e mesmo assim constituir uma fase. Por exemplo, o ferro α , presente em aços baixo carbono em temperaturas inferiores 912°C , é uma solução de carbono em ferro.

O sistema em que apenas uma fase está presente é classificado como homogêneo – uma vez que sua composição química e suas propriedades macroscópicas são uniformes em toda sua extensão.

Aqueles onde duas ou mais fases coexistem são classificados como heterogêneos. Estes sistemas apresentam propriedades distintas em diferentes regiões, separadas por superfícies (interfaces) ou descontinuidades. Cabe lembrar que nem sempre as fronteiras são abruptas, muitas vezes podem ser formadas por regiões onde as propriedades variam de maneira gradual entre os extremos correspondente às duas fases.

2.3.4 Energia interna e a Primeira Lei da Termodinâmica (BAKER, 1991)

A soma das energias cinética e potencial das partículas de um sistema é chamada energia interna, U . Esta é caracterizada apenas pelo estado do sistema.

A Primeira Lei da Termodinâmica foi estabelecida por Julius von Mayer, James Joule e Hermann Von Helmholtz, em 1840, e determina que a energia não pode ser criada nem destruída. Por essa razão, é chamada de Lei da Conservação da Energia.

O significado desta lei é que a energia total de um sistema isolado mantém-se constante através das operações realizadas no ou pelo sistema; isto é, para que uma quantidade de alguma forma de energia desapareça no sistema, uma quantia igual em outra forma (ou várias formas) deve aparecer.

Por exemplo: considerando-se um sistema gasoso fechado, no qual uma quantidade de calor δQ é adicionada e uma quantidade de trabalho δW é extraída, a primeira lei descreve a mudança na energia interna do sistema através da equação 2.

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2)$$

Na vasta maioria dos processos industriais, o único trabalho feito pelo sistema é limitado a variações na pressão ou volume. Qualquer contribuição de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais é desprezada, exceto em processos especiais, como na metalurgia extrativa de metais como alumínio e magnésio. Assim, o trabalho realizado pelo sistema pode ser medido em termos de variação de volume, dV , frente a uma pressão. Por este motivo, a primeira lei pode ser reescrita na forma apresentada na equação 3.

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3)$$

2.3.5 Entalpia e capacidade específica

De acordo com Darken e Gurry (1953), a entalpia pode ser definida como:

$$H = U + PV \quad (4)$$

onde U é a energia interna do sistema, P pressão do sistema e V seu volume.

O conceito de entalpia é útil na descrição dos processos termodinâmicos, pois através dela pode-se determinar a variação de energia interna de um sistema em função da troca de calor. Assim como a energia interna, a entalpia é uma função de estado do sistema.

A introdução do conceito de entalpia deveu-se à recorrência com que a relação visualizada na equação 4 se estabelece em sistemas onde não ocorre variação da pressão.

Nestes casos, a variação de entalpia será igual ao calor trocado pelo sistema com a vizinhança. É possível alcançar esta conclusão a partir da manipulação da Primeira Lei da Termodinâmica.

Percebe-se que a Primeira Lei da Termodinâmica pode ser expressa em termos de entalpia no lugar de energia. Assim, diferenciando-se a equação 4, e considerando tratar-se de um processo onde nenhum trabalho (além daquele feito contra a pressão pelo sistema) é feito, tem-se que:

$$dH = dU + PdV \quad (5)$$

A capacidade calorífica específica, C , de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura em um grau, isto é:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (6)$$

Se a substância é mantida a volume constante ($dV = 0$):

$$\delta Q = \delta U \quad (7)$$

Então,

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (8)$$

Se a substância é mantida a pressão constante, como em muitos sistemas metalúrgicos,

$$C_P = \left(\frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT} \right)_P \quad (9)$$

$$C_P = \left[\frac{d(U + PV)}{dT} \right]_P \quad (10)$$

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (11)$$

2.3.6 Segunda Lei da Termodinâmica e entropia (BAKER, 1991)

A primeira lei estabelece a relação entre o calor absorvido e o trabalho realizado pelo sistema, mas não uma restrição em relação à fonte de calor ou à direção de seu fluxo. Esta restrição, entretanto, é estabelecida pela Segunda Lei da Termodinâmica, segundo a qual o fluxo espontâneo de calor sempre ocorre do corpo em maior temperatura para o de menor temperatura. Em outras palavras, todo processo natural tende a ser espontâneo na direção que levar ‘ao equilíbrio’ (que será definido adiante).

A segunda lei é convenientemente estabelecida apenas em termos de entropia, S , outra propriedade de estado característica do sistema. A entropia representa a energia (por grau absoluto de temperatura, T) em um sistema, energia que não está disponível para o trabalho.

Em termos de entropia, a segunda lei afirma que todo processo natural ocorre somente com um aumento na entropia (do sistema e da vizinhança), e a direção do processo é sempre aquela que leva ao aumento da entropia. Para um processo ocorrendo em equilíbrio entre o sistema e seus arredores, a variação de entropia pode ser definida como:

$$dS \equiv \frac{\delta Q_r}{T} \equiv \frac{dU + PdV}{T} \quad (12)$$

Quando um material quimicamente homogêneo encontra-se na temperatura de 0 K, ‘zero absoluto’, sua entropia é zero. Este princípio é conhecido como Terceira Lei da Termodinâmica.

2.3.7 Energia de Gibbs

Como as propriedades S e V são difíceis de controlar experimentalmente, uma função adicional, energia de Gibbs, G , foi introduzida através da seguinte relação:

$$G \equiv U + PV - TS \equiv H - TS \quad (13)$$

e

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (14)$$

Entretanto,

$$dU = TdS - PdV \quad (15)$$

Assim,

$$dG = VdP - TdS \quad (16)$$

Aqui, a variação da energia de Gibbs de um sistema é expressa em termos de duas variáveis independentes, pressão e temperatura absoluta, que são facilmente controladas experimentalmente.

Se o processo decorre sob pressão e temperatura constantes, a variação na energia de Gibbs do sistema em condições de equilíbrio é zero, caracterizando o processo reversível. Para um processo espontâneo, ou seja, irreversível, a variação na energia de Gibbs do sistema é inferior à zero (negativa); isto é, a energia livre diminui durante o processo, sendo que o mínimo é atingido quando o sistema alcança o equilíbrio. A representação gráfica desse comportamento de G em função do 'avanço da reação' (ξ) pode ser vista na Figura 2

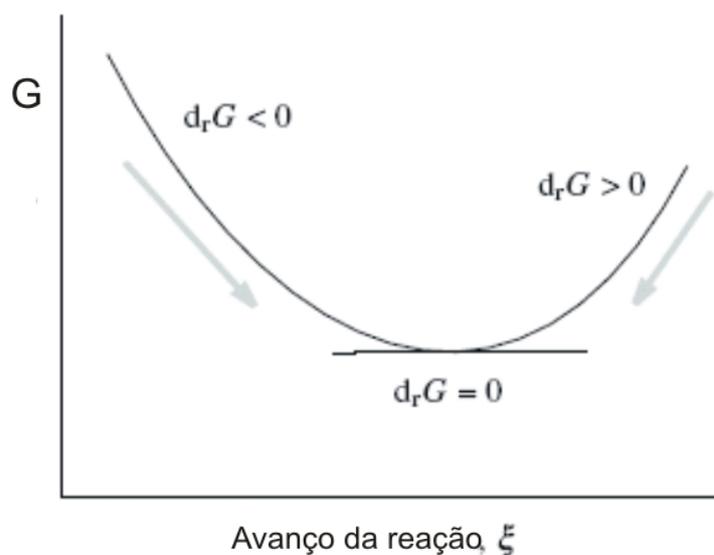


Figura 2 - Energia de Gibbs como função do 'avanço da reação'
Fonte: Stølen, Grande e Allan, 2004.

2.3.8 Potencial químico e relação fundamental para a representação da energia

Para um sistema homogêneo e aberto, ou seja, que permite a troca de massa entre suas fronteiras, a energia livre será função não somente da temperatura e pressão, mas também da composição. Então, a energia de Gibbs será função do número de mols de seus i componentes:

$$G = G(T, P, n_i) \quad (16)$$

Assim, a variação de energia de Gibbs pode ser descrita como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (17)$$

A derivada parcial de G em relação a n_i é definida como potencial químico para o componente n_i . Ou seja, o potencial químico representa a variação da energia associada a um incremento na massa (número de mols) de uma substância.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (18)$$

Para uma solução ideal, o valor do potencial químico de um componente i , quando o sistema é monofásico e a fase é do tipo mistura, é dado por:

Onde μ° é o potencial padrão e x_i é o constituinte i da mistura.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (19)$$

2.3.9 Equilíbrio termodinâmico

Segundo Çengel e Boles (2005), o sistema somente atingirá o equilíbrio termodinâmico quando as seguintes condições de equilíbrio estiverem presentes:

- a) equilíbrio térmico, onde a temperatura é a mesma em todos os pontos do sistema;
- b) equilíbrio mecânico, em que não existem gradientes de pressão entre as regiões do sistema;

- c) equilíbrio de fases, onde a massa das fases se estabiliza;
- d) equilíbrio químico, que considera a ausência de alterações na composição do sistema ou de seus componentes no decorrer do tempo.

Segundo Darken e Gurry (1953), a característica do equilíbrio químico é o potencial químico dos componentes ser o mesmo em todas as fases.

De acordo com Stølen, Grande e Allan (2004), o equilíbrio termodinâmico não exige um tempo para se estabelecer. Dessa forma, as taxas (ainda que este conceito esteja fora do contexto da termodinâmica) podem variar entre extremos muito lentos ou muito rápidos.

O estado de não-equilíbrio caracteriza uma condição onde o sistema está sendo levado ao ponto de equilíbrio.

Em algumas ocasiões o sistema aparenta possuir todas as características do equilíbrio, mas não se encontra em sua condição de menor energia. Esta é a característica do estado metaestável. Nestes casos, normalmente, são fenômenos cinéticos os que impedem o sistema de atingir sua condição ideal. Assim, uma vez fornecida a energia necessária para o sistema reiniciar o processo, este se desenvolve em busca do equilíbrio.

A Figura 3 apresenta a analogia entre as condições de equilíbrio termodinâmico e o equilíbrio mecânico. A posição *A* representa a condição de não-equilíbrio, ou seja, o sistema ainda em transformação. As posições *B*, *C*, *D* e *F* representam diferentes condições de equilíbrio. O ponto de menor energia é representado pela posição *D*. Apenas uma grande instabilidade poderia provocar uma mudança de estado a partir dele.

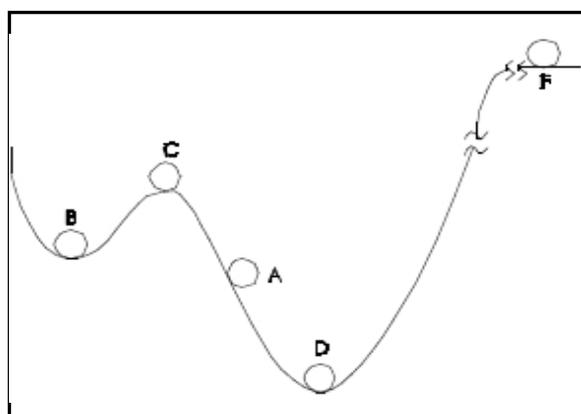


Figura 3 - Analogia mecânica descrevendo as possíveis condições de equilíbrio para um sistema
Fonte: Winterbone, 1997.

A posição *C* representa o equilíbrio não-estável, pois uma pequena instabilidade poderia provocar o deslocamento para o equilíbrio para os pontos *B* ou *D* (por exemplo, um líquido supersaturado), enquanto a posição *B* representa o equilíbrio metaestável: se o sistema obtiver a energia necessária para ultrapassar a pequena elevação, ele irá atingir o ponto mais estável, em *D*.

2.3.10 Diagrama de fases em equilíbrio

De modo a armazenar e visualizar resultados, diagramas são introduzidos para mostrar a relação entre as várias fases que podem se estabelecer em um sistema sob determinadas condições de equilíbrio. Estes diagramas de fases são também chamados diagramas constitucionais ou diagramas de equilíbrio.

Um diagrama com apenas um componente pode ser formado simplesmente por uma ou duas linhas que mostram a variação das fases em uma substância como função da temperatura e/ou pressão. A maioria dos diagramas são, entretanto, bi ou tridimensionais, descrevendo a relação entre as fases em um sistema contendo dois ou mais componentes. Estes usualmente contêm campos (áreas) resultantes da mistura de várias fases, assim como campos monofásicos (BAKER, 1991).

Para que sejam considerados verdadeiros diagramas de fases, devem respeitar a regra das fases de Gibbs:

$$P + F = C + 2 \quad (20)$$

onde *P* representa o número máximo de fases formadas no sistema; *F*, o número de graus de liberdade do sistema; e *C*, o número de componentes.

Nos programas de simulação termodinâmica, normalmente existem módulos destinados ao cálculo de equilíbrio e ao desenho de diagramas de fases, bidimensionais ou tridimensionais, que permitem dispor as fases presentes nestes diagramas de maneira automatizada. Para isto, utiliza-se o conceito de ‘*zero phase fraction line*’ (ZPF), ou linha de ‘quantidade zero’ da fase.

Como descrevem Bale *et al.* (2002), todas as secções bidimensionais de um diagrama consistem em uma coleção de linhas ZPF, uma para cada fase. A fase que está presente em um lado de uma linha ZPF não estará presente no outro. Estas linhas podem até formar um campo fechado no interior do diagrama, ou mesmo coincidir com as linhas que determinam os extremos do diagrama.

No aplicativo FactSage, este princípio foi combinado com as regras de elaboração de diagramas de fases, de modo a conceber uma estratégia adequada para o mapeamento completo do diagrama de fases sem que o usuário necessite definir pontos de partida para que seja determinada a presença das fases. Isto simplifica a elaboração de diagramas de fases uma vez que, em última análise, será apenas uma questão de traçar todas as linhas ZPF.

2.4 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

O objetivo dos processos de simulação termodinâmica é prever o comportamento de sistemas complexos quando submetidos a dadas condições de pressão e temperatura, determinando não somente as fases presentes, mas também sua quantidade e a fração molar de seus constituintes quando eles se encontram em seus estados de equilíbrio.

2.4.1 Determinação do estado de equilíbrio

Como já foi definido, o equilíbrio termodinâmico é o estado em que a energia livre de Gibbs do sistema encontra-se em seu ponto mínimo. Esta condição, associada a restrições de massa e outras propriedades (temperatura, pressão), é a base utilizada para o modelamento matemático de um sistema termodinâmico.

Para um processo isotérmico, a variação de entropia da vizinhança do sistema pode ser determinada pela quantidade de calor que entra ou sai do sistema. A vizinhança, por ser considerada um reservatório *infinito* de calor, não tem, durante o processo, sua temperatura alterada. Assim,

$$dS_{viz} = \frac{-dQ}{T} \quad (21)$$

Sabemos, pela segunda lei, que, para um processo ser espontâneo, a entropia do universo deve aumentar. Isto pode ser colocado na forma da equação 22, onde S_{Sist} é a entropia do sistema e S_{viz} é a entropia da vizinhança.

$$dS_{Sist} + dS_{viz} \geq 0 \quad (22)$$

Associando as equações 21 e 22 temos que

$$TdS \geq dQ \quad (23)$$

Esta expressão indica que a quantidade de calor trocada em um processo espontâneo será sempre inferior àquela realizada em um processo reversível.

A Primeira Lei da Termodinâmica pode ser descrita em função da quantia de calor trocado pelo sistema, conforme apresentado na equação 24.

$$dQ = dU_{Sist} + PdV_{Sist} \quad (24)$$

Combinando as expressões 24 e 23 tem-se que

$$dU_{Sist} + PdV_{Sist} - TdS_{Sist} \leq 0 \quad (25)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2000), por se tratar de uma expressão escrita em termos de propriedades, ela deve ser satisfeita para mudanças de estado em qualquer sistema fechado com T e P uniformes, sem restrições referentes a reversibilidade térmica ou mecânica.

Entretanto, para se obter um critério de espontaneidade com aplicações práticas, é necessário simplificar a equação 25. Assim, quando se considera um processo isotérmico e isobárico, a equação 25 passa ser reescrita como

$$d(U_{Sist} + PV_{Sist} - TS_{Sist})_{T,P} \leq 0 \quad (26)$$

Associando-se a equação 26 à definição de energia de Gibbs apresentada na equação 16, tem-se que:

$$(dG_{Sist})_{T,P} \leq 0 \quad (27)$$

A equação 27 mostra que um processo espontâneo tende a seguir a direção que provoque a minimização da energia de Gibbs comprovando, assim, o critério de equilíbrio. A escolha da energia de Gibbs em detrimento de outras funções termodinâmicas para descrição do sistema deve-se fundamentalmente à facilidade que esta proporciona ao controle das variáveis do sistema, uma vez que está descrita em termos de pressão, temperatura e composição química do sistema.

Além disso, em sistemas complexos, isto é, com vários componentes e várias fases (nas quais algumas podem ser misturas não-ideais), o estado de equilíbrio somente pode ser corretamente analisado através do método de minimização da energia de Gibbs do sistema quando associado a algumas restrições (HACK, 1996).

Ainda segundo este autor, uma maneira mais adequada de descrever o critério apresentado na equação 27 é escrevê-lo na forma de um somatório que enfatize as fases presentes no sistema - uma vez que apenas fases podem fazer parte do equilíbrio e, em alguns casos, muitas espécies químicas são apenas artifícios teóricos para adequar o modelamento da energia de Gibbs de uma determinada fase. Assim,

$$G = \sum \left(\sum n_i^\varphi \right) G_m^\varphi = G_{\min} \quad (28)$$

Nesta equação, G_m^φ é a energia livre para fase φ e n_i^φ representa o número de mols de cada constituinte i desta fase.

Para ser corretamente resolvido, o cálculo da minimização precisa de uma condição de contorno. Esta condição é dada pelo balanço de massa, pois, tratando-se de um sistema fechado, o número total de átomos permanecerá constante.

O balanço de massa é dado pela equação 29. Nele, n_i é o número de mols da espécie i , a_{ij} são os coeficientes estequiométricos das espécies i com respeito aos componentes do sistema (com j variando de 1 até m), e b é a quantidade total do componente j .

$$\sum n_i a_{ij} = b_j \quad (29)$$

Para solucionar este problema de minimização, pode-se recorrer ao uso da técnica dos multiplicadores de Lagrange, embora outros métodos também possam ser utilizados.

A equação 30 mostra o formato utilizado pelo método:

$$F = G + \sum_{i=1}^k \lambda_i \left(\sum_{j=1}^m a_{ij} N_j - b_i \right) = 0 \quad (30)$$

Nela, F é uma função auxiliar utilizada apenas para o cálculo do equilíbrio, k é o número de equações (igual ao número de componentes do sistema), e λ_i são os multiplicadores de Lagrange para cada elemento.

Para resolver 30 é necessária a utilização de duas equações, 31 e 32.

$$\frac{\partial F}{\partial N_j} = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (32)$$

Assim, pode-se observar que, para determinar o estado de equilíbrio para sistemas complexos, são necessários, além das descrições de G para as fases presentes, algoritmos capazes de lidar com o grande volume de dados para resolver as equações dentro das restrições adequadas.

2.4.2 Modelamento da energia de Gibbs

Como se pode ver, o conhecimento da expressão da energia de Gibbs para cada uma das fases presentes no sistema é uma condição necessária para se determinar o estado de equilíbrio.

A energia de Gibbs molar de uma fase solução normalmente pode ser dividida em quatro partes, conforme a expressão 33:

$$G_m = G_m^{rsf} + G^{id} + G^E_m + G_m^{fisc} \quad (33)$$

onde:

G_m^{rsf} é o estado padrão de referência para energia de Gibbs;

G^{id} é a influência da configuração entrópica do sistema;

G^E é a energia de Gibbs de excesso do sistema;

G_m^{fisc} é o termo que agrega as contribuições físicas, como influência de campos elétricos, magnéticos e gravitacionais, para a energia livre.

Entretanto, para certas aplicações, a descrição de G exige modelos mais complexos para descrever as fases solução, dos quais o mais recorrente é o ‘modelo das subredes’ (SUBL) ou ‘subreticulados’, aplicado principalmente a soluções substitucionais metálicas no estado sólido.

As descrições destes modelos podem ser encontradas nos trabalhos de Hack (1996), Bale et al. (2002) e Mao (2005).

3 MÉTODO DE TRABALHO

O principal método de estudo utilizado foi a simulação de um processo onde tanto o potencial de carbono como o potencial de nitrogênio do sistema eram impostos de maneira independente. Isto pode ser entendido como a simulação de um tratamento termoquímico de nitrocarburação.

A partir do resultado dessas simulações foi possível gerar diagramas que permitem a visualização dos campos de estabilidade das fases para uma ampla faixa de potenciais de carbono (utilizando-se como referência a fase grafita) e de nitrogênio (utilizando-se como referência a fase gasosa constituída apenas pelo N₂ à pressão de 1 atm).

Neste ponto é importante ressaltar que, embora em muitas ocasiões este texto faça referências ao potencial de nitrogênio no sistema, trata-se de fato apenas do quociente entre a pressão de N₂ no sistema e a pressão deste gás no estado de referência (neste trabalho, os gases utilizados são tomados como ideais, isto é, suas pressões são idênticas às suas fugacidades).

As estimativas feitas em relação ao potencial baseiam-se na equação 34. Nota-se que no caso de um processo isotérmico, o potencial químico do nitrogênio será função unicamente do quociente entre as pressões.

$$\mu_{N_2} = \mu^{\circ}_{N_2} + RT \ln \left(\frac{P_{N_2}}{P^{\circ}_{N_2}} \right) \quad (34)$$

Esta decisão teve apenas o objetivo de simplificar a realização do trabalho, sendo que o valor do potencial pode ser calculado com o uso da expressão 34 (o valor de μ° está disponível na literatura de referência).

Cada um dos campos de estabilidade referidos anteriormente é delimitado pela ‘linha de quantidade zero da fase’ (na literatura de língua inglesa, *zero phase line*, ZPL). Embora o aplicativo seja capaz de produzir um diagrama completo, algumas vezes foi feito o cálculo de equilíbrio para uma única condição, de modo a esclarecer pontos duvidosos.

Algumas composições multifásicas são apenas ‘pontuais’ – num diagrama, pontos onde campos de várias fases se tocam – mas, de uma maneira geral, devido à forte

instabilidade (e dependência) desses pontos em relação ao potencial de nitrogênio do sistema, algumas destas situações de menor importância foram ignoradas.

Além de permitir um estudo mais amplo da influência dos dois potenciais atuando de maneira conjunta, estes diagramas têm uma função mais específica: permitir o acompanhamento das fases em equilíbrio de uma liga presente em um sistema onde somente se impõe o potencial de nitrogênio (processo de nitretação). Isto é feito por meio da sobreposição das curvas de atividade do carbono da liga com os diagramas.

Esta sobreposição é possível porque a atividade do carbono do sistema é determinada de maneira independente, podendo então ser correlacionada com o potencial de nitrogênio a que o sistema está submetido. Então, como um resultado da visualização destas curvas de maneira combinada pode-se ler, para cada potencial de nitrogênio ao qual o sistema contendo a liga de interesse está submetido, a fase presente no equilíbrio como resultado do processo de nitretação.

Evidentemente, a análise gráfica de resultados não é essencial para a interpretação dos resultados fornecidos pelos softwares utilizados, mas permite uma rápida visualização do resultado e uma compreensão mais ampla do sistema.

Cada ponto visualizado nos diagramas de equilíbrio representa um sistema independente, ou seja, determinado por um cálculo que não considerou os demais estados representados no diagrama. Como já foi mencionado, o trabalho é realizado supondo-se um sistema livre de restrições cinéticas que possam interferir no estabelecimento do equilíbrio. Esta ressalva é importante para que o observador possa ponderar adequadamente os resultados – quando for o caso – e compreender de maneira correta o significado dos estados de equilíbrio determinados. Portanto, quando o processo de nitretação é simulado, trata-se, na verdade, apenas do equilíbrio que se estabelece com certa facilidade na região de interface entre o metal e o gás representada na região destacada da Figura 4. Não é possível calcular as taxas de difusão (podendo-se então recalcular o equilíbrio em regiões situadas mais no interior da peça) apenas utilizando as ferramentas disponíveis. Como decorrência desta restrição, deve ser entendido que não há difusão de espécies entre as fases.



Figura 4 - Representação esquemática do sistema salientando a região de interesse.

Entretanto, é natural admitir que o potencial de nitrogênio diminua em direção ao interior da peça, e que a frente do potencial de nitrogênio se aprofunde com o tempo. Com base nessa suposição, é válido estimar, ao longo deste potencial, a ‘seqüência de formação’ das fases durante um processo de nitretação. Dessa forma, o cálculo de um estado de equilíbrio para um potencial de nitrogênio inferior ao da interface poderia se referir àquele encontrado no interior de uma peça submetida ao processo de nitretação.

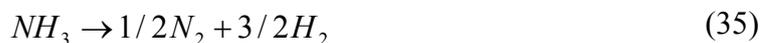
Como consequência disso assume-se que surgiria uma seqüência de fases, da superfície em direção ao interior da peça, em função do potencial decrescente de nitrogênio. E, com o passar do tempo, o aumento na quantidade de nitrogênio presente na liga apenas promoveria o aumento da massa destas fases previamente estabelecidas.

Em que pese os aspectos supramencionados, as curvas que representam a nitretação nos diagramas não devem ser entendidas como um processo de difusão do nitrogênio na liga, mas como uma sucessão de estados de equilíbrio independentes.

3.1 RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA E O POTENCIAL DE NITROGÊNIO PARA NITRETAÇÃO GASOSA

Os diagramas mostrados nessa dissertação descrevem o processo em função do quociente entre as pressões real e de referência de nitrogênio. Entretanto, pode-se dar uma idéia do significado destes potenciais para a realização de um tratamento real de nitretação gasosa seguindo o procedimento adotado por Santos (2003), como se verá a seguir.

A dissociação da amônia pode ser descrita através da equação 35



Sabe-se que a constante de equilíbrio (K) da reação pode ser determinada em função das pressões parciais (atividades) destes componentes no sistema.

$$K = \frac{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \quad (36)$$

Assim, rearranjando a equação 36, a pressão de nitrogênio no sistema pode ser determinada em função da constante de equilíbrio e da relação entre amônia e hidrogênio presentes no sistema, o que pode ser visto na equação 37.

$$P_{N_2} = \left[K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right]^2 \quad (37)$$

Utilizando este método, pode-se determinar a relação entre a razão entre as pressões parciais da amônia e do hidrogênio da atmosfera, e a pressão virtual de nitrogênio do sistema pode ser visualizado na Figura 5. Cabe salientar que, neste caso, considera-se o processo em que a amônia e o hidrogênio são injetados simultaneamente no forno, em proporções pré-estabelecidas (em aplicações menos tecnológicas, apenas a amônia é injetada, enquanto o nitrogênio decorre de sua dissociação parcial).

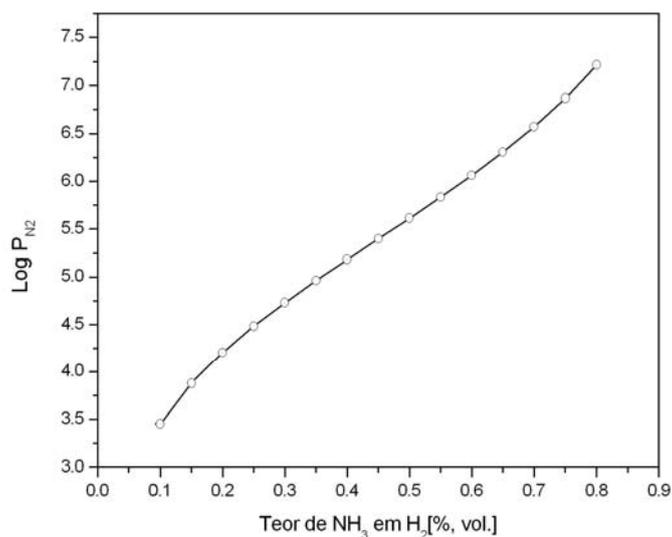


Figura 5 - Pressão do N₂ em função do teor de amônia em hidrogênio, à pressão total de 1 atm, na isoterma de 560°C, calculado com o auxílio do Factsage

A determinação do equilíbrio de um sistema contendo inicialmente amônia, sob pressão de uma atmosfera e a temperaturas típicas do tratamento de nitretação, mostra que a amônia dissocia-se completamente em N_2 e H_2 . Este resultado, no entanto, não se confirma na prática, já que as temperaturas de tratamento não fornecem a energia necessária para promover a completa dissociação da amônia. Entretanto, esse impedimento cinético proporciona o estabelecimento de uma pressão virtual de nitrogênio no sistema, ou seja, um elevado potencial, que permite a realização do tratamento sem a necessidade de submeter o sistema a elevadas pressões.

Para simular (termodinamicamente) o estabelecimento de uma pressão virtual de nitrogênio elevada no sistema (potencial de nitrogênio elevado), as simulações são realizadas utilizando-se elevadas pressões de nitrogênio. Este fato seria impraticável do ponto de vista industrial, porém, trata-se de condições equivalentes.

3.2 COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA

As ligas estudadas neste trabalho, apesar de visar à simulação das ligas da família SAE 10XX, do aço ABNT 4140 e do aço ferramenta AISI M2, não correspondem exatamente à composição destas ligas comerciais, uma vez que, para facilitar a simulação, sua composição foi simplificada, eliminando-se, entre outros, os teores das impurezas e resíduos de agentes redutores, tendo-se então um caráter relativamente idealizado.

Para permitir a correta correlação dos dados, a proporção dos elementos presentes na liga utilizada como base para geração do diagrama de nitrocarburação é mantida constante quando do acréscimo da massa de carbono (necessária para simular o processo de nitretação em ligas semelhantes ao aço contendo este elemento). É importante salientar que, nos cálculos para elaboração do diagrama que simularia a nitrocarburação, o carbono não estava presente no estado sólido no sistema, mas apenas como um potencial imposto pela fase gasosa.

Com a ajuda do sistema Fe-C-N-Mn pode-se representar as ligas utilizadas para simular a nitretação da família SAE 10XX. Foram utilizados dois grupos de ligas Fe-C-

Mn, com teores de Mn 0,3% ou 0,9%, sendo que o teor de carbono em cada liga do grupo poderia variar de 0,2% a 1%.

Para simular a nitretação da liga ABNT4140 foi utilizado o sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si, sendo a composição 0,4%C, 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si, onde o restante é Fe, que foi estabelecida com base em uma média dos valores encontrados na literatura nos trabalhos de: Corengia, *et al.*, 2005; Genel, Demirkol e Mehmet 2000 b; Medina-Flores, *et al.*, 2004.

No caso da simulação do aço M2, o sistema empregado foi o Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N, sendo que a composição da liga utilizada para o processo de nitretação foi Fe-0,81C-6,09W-0,27Mn-4,02Cr-0,27Si-4,82Mo-1,72V, baseada nos trabalhos de: Rocha, Strohaecker e Hirsch, (2003); Tier, (1998); Hoyle (1988).

A temperatura do sistema foi considerada constante a 560°C em todos os casos estudados. Este valor foi escolhido por representar uma temperatura usualmente utilizada nos dos tratamentos industriais.

3.3 SOFTWARE E BANCO DE DADOS

3.3.1 Sistemas Fe-C-N, Fe-C-N-Mn e Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si

Utilizou-se, neste trabalho, o programa de cálculos de termodinâmica química denominado FactSage (versão 5.3.1); uma descrição pormenorizada do aplicativo pode ser encontrada na literatura (BALE; et al., 2002).

O cálculo para a determinação do equilíbrio termodinâmico está fundamentado na minimização da energia livre de Gibbs, restringida por um balanço de massa ou direcionada por um potencial químico.

Os dados termodinâmicos utilizados nesse estudo foram extraídos de uma combinação dos bancos de dados ‘Fact53 – Substâncias Puras’ do Centre de Recherche en Calcul Thermochimique, CRCT, e ‘SSL92N05 – Soluções’, do consórcio de laboratórios europeus Scientific Group Thermodata Europe, SGTE.

3.3.2 Sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N

Além do software e do banco de dados utilizados nos sistemas anteriores, para este utilizou-se como método de comparação os cálculos termodinâmicos realizados com auxílio do programa ThermoCalc e com o banco de dados termodinâmicos TCFE2 (v.2000).

3.4 FASES PRESENTES NO SISTEMA

Nas Tabelas 1, 2 e 3 pode-se encontrar a relação das fases de interesse utilizadas no estudo dos sistemas abordados neste trabalho. Cabe salientar que não estão descritas todas as fases disponíveis no banco de dados para os respectivos sistemas, mas apenas aquelas que, em um momento ou outro, foram utilizadas no equilíbrio.

Principalmente no sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N verificou-se que permitir que todas as fases possíveis para este sistema estivessem disponíveis para o equilíbrio traz instabilidade ao cálculo.

A Tabela 1 descreve as fases utilizadas pelos sistemas Fe-C-N e Fe-C-N-Mn; enquanto na Tabela 2 encontram-se as fases do sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si .

Tabela 1 - Relação das fases utilizadas pelos sistemas Fe-C-N e Fe-C-N-Mn

Nome da fase	Nome utilizado pelo aplicativo	Componentes	Símbolo	Modelo	Tipo
Fe ₄ N	FE4N	Fe, C, N	γ'	RKMP	Solução
Cementita	CEMENTITE	Fe, C, N, Mn	-	SUBL	Solução
Fe ₂₋₃ N	HCP_A3	Fe, Mn, C, N	ε	SUBLM	Solução
Ferrita	BCC_A2	Fe, Mn, C, N	α	SUBLM	Solução
Mn ₆ N ₅	Mn6N5_mn6n5_mn6n5(s)	Mn, N	-	-	Composto

Tabela 2 - Relação das fases utilizadas pelo sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si

Nome da fases	Nome utilizado pelo aplicativo	Componentes	Símbolo	Modelo	Tipo
Fe ₄ N	FE4N	Fe, C, N	γ'	RKMP	Solução
Cementita	CEMENTITE	Fe, C, N, Mn, Cr, Mo	-	SUBL	Solução
Fe ₂₋₃ N	HCP_A3	Cr, Fe, Mn, Mo, Si, C, N	ε	SUBLM	Solução
Ferrita	BCC_A2	Cr, Fe, Mn, Mo, Si, C, N	α	SUBLM	Solução
CrMoN	FCC_A1#1	Cr, Fe, Mn, Mo, Si, C, N	-	SUBLM	Solução
CrN	FCC_A1#2	Cr, Fe, Mn, Mo, Si, C, N	-	SUBLM	Solução
Nitreto de Silício (Si ₃ N ₄)	Si3N4 (Solid_Alpha)	-	-	-	Composto
Mn ₆ N ₅	Mn6N5_mn6n5_mn6n5(s)	-	-	-	Composto

No caso do sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N as fases utilizadas para os cálculos realizados pelo FactSage e pelo Thermocalc encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Relação das fases utilizadas pelo sistema Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N

Nome da fase	Nome utilizado pelo aplicativo	Componentes	Símbolo	Modelo	Tipo
Fe ₄ N	FE4N	Fe, C, N	γ'	RKMP	Solução
Carbonitreto do tipo M ₂ (C,N)	HCP_A3	Cr, Fe, Si, Mn, Mo, W, C, V, N	ε*	SUBL	Solução
Carbonitreto do tipo M(C,N)	FCC_A1#2	Cr, Fe, Si, Mn, Mo, W, C, V, N	α	SUBLM	Solução
Ferrita alfa	BCC_A2	Cr, Fe, Si, Mn, Mo, W, C, V, N	-	SUBLM	Solução
Carboneto do tipo M ₆ C	M6C	Cr, Fe, Mn, Mo, W, C, V	-	-	Solução
Carboneto do Tipo M ₂₃ C ₆	M23C6#1	Cr, Fe, Mn, Mo, W, C, V	-	SUBLM	Solução
Nitreto de Silicio (Si ₃ N ₄)	Si3N4 (Solid_Alpha)	-	-	-	Composto

*Quando tratar-se do carbonitreto de ferro, Fe₂(C,N)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SISTEMA FE-C-N

O sistema Fe-C-N, descrito nas Figuras 6 e 7, demonstra o resultado da revisão das simulações realizadas anteriormente por Santos (2003) em seu trabalho sobre a nitretação de ligas ferro carbono. Esta revisão foi necessária para comprovação do método a ser empregado nas simulações seguintes, além de confirmar o banco de dados utilizado. O estudo desse sistema é o ponto de partida para as simulações realizadas nesta dissertação, na qual a meta é a simulação de ligas mais elaboradas.

Na Figura 6, pode-se observar o diagrama de Lehrer, onde a linha pontilhada marca a isoterma a 560°C, temperatura utilizada nas simulações deste e dos próximos sistemas.

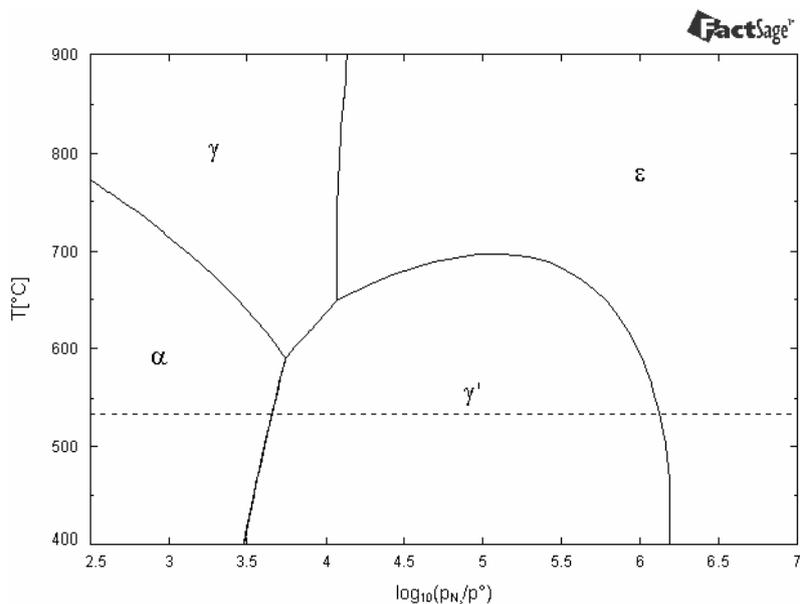


Figura 6 - Diagrama de fases (sistema Fe-N) em função da temperatura e da atividade do nitrogênio, ou diagrama de Lehrer

Pode-se observar, na Figura 6, que a ordem na qual as fases surgem durante a nitretação é: α , γ' e ϵ . Todavia, esta é uma visão simplista da nitretação, que não leva em consideração a influência dos diversos elementos de liga presentes na realidade, representando o equilíbrio como um sólido composto por uma única fase.

4.1.1 Fases em equilíbrio, em função das atividades de carbono e do quociente entre as pressões de N_2

Como descrito no método de trabalho, a Figura 7 mostra o comportamento do ferro quando submetido a uma atmosfera na qual variam tanto o potencial de carbono quanto o potencial de nitrogênio. Ou seja, utilizando este gráfico pode-se descrever o resultado de um tratamento de Nitrocarburação de uma amostra de ferro puro, a uma temperatura de 560°C .

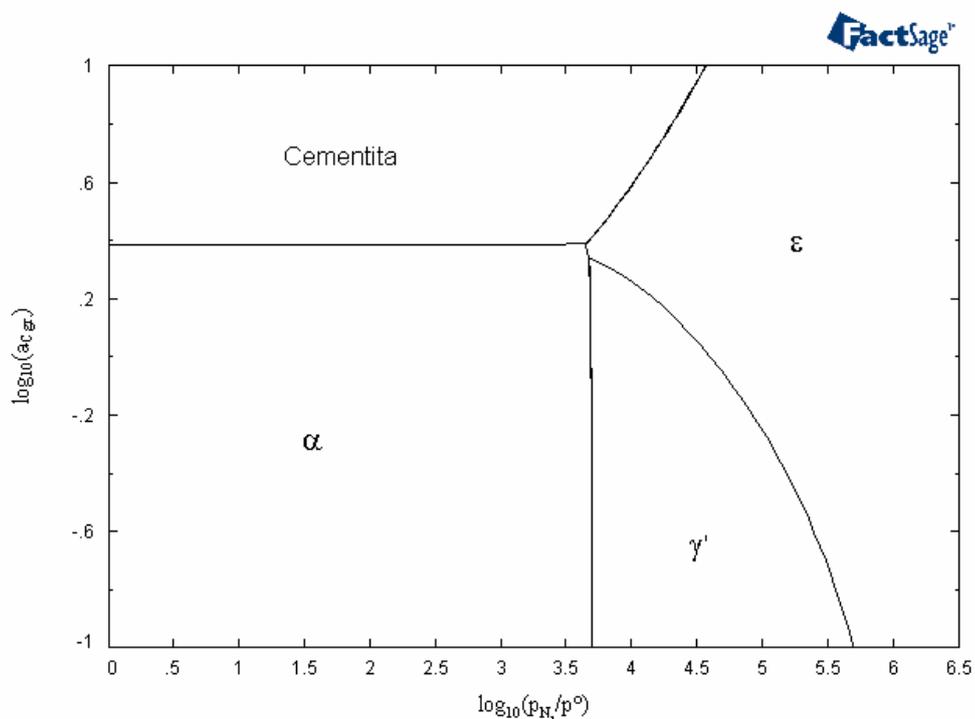


Figura 7 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C , do sistema Fe-C-N, em função das atividades de carbono e nitrogênio.

Quando se deseja simular a nitretação de uma liga ferro carbono, o diagrama de fases da Figura 7 pode servir como base, pois esse mapa mostra as fases presentes no sistema relacionando a atividade do carbono e o quociente entre as pressões de nitrogênio do sistema e a da referência. Definindo-se uma massa de carbono fixa na liga, o carbono presente em cada fase condensada assumirá um único potencial químico que pode ser associado a essa figura. Portanto, pode-se correlacionar a fase presente no equilíbrio com

uma atividade nesse diagrama. Normalmente utiliza-se a atividade do componente carbono com referência na grafita.

4.1.2 Teor de carbono presente nas fases ricas em nitrogênio

Sabendo-se, através da Figura 7, que o teor de carbono influencia a distribuição das fases no processo de nitretação, busca-se investigar o comportamento do C dissolvido nas fases ricas em N (γ' e ϵ), o que pode ser avaliado na Figura 8.

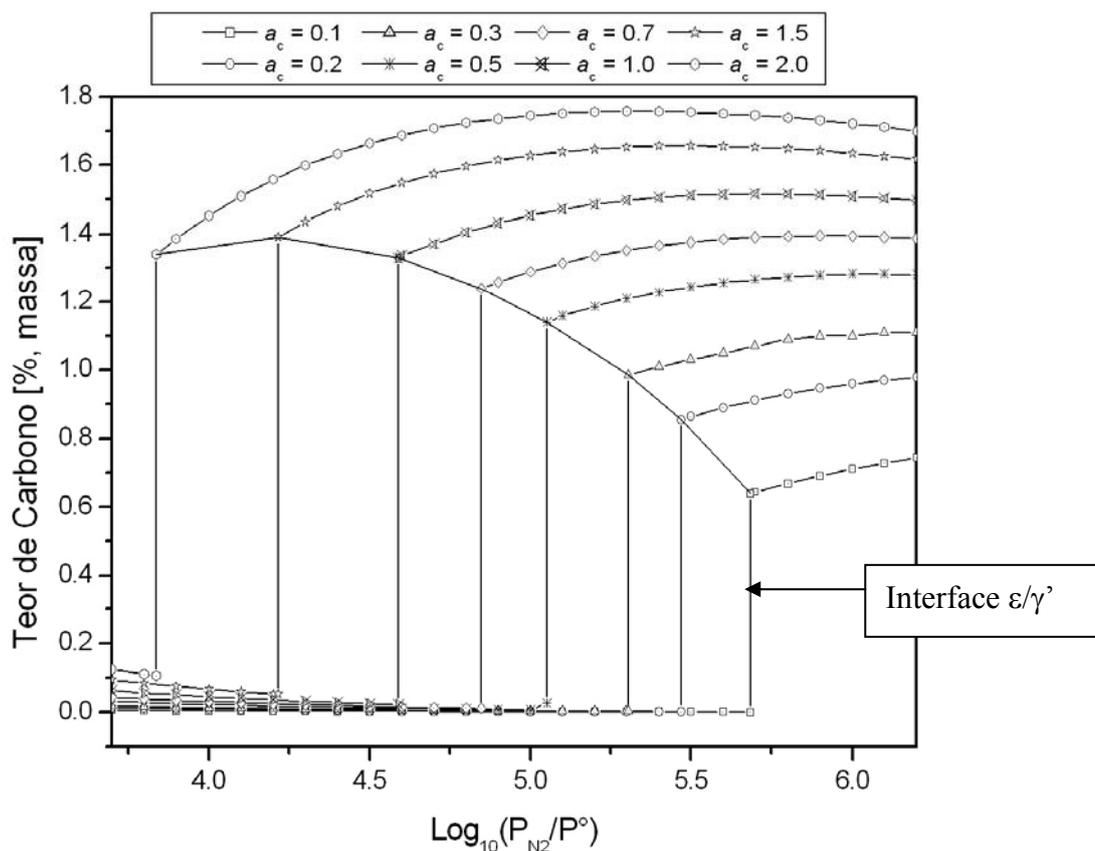


Figura 8 Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio (γ' e ϵ) em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema.

A Figura 8 apresenta o teor de carbono dissolvido nas fases ricas em N em função do quociente das pressões de N_2 ao qual a amostra está submetida. Esses gráficos foram

idealizados de maneira a avaliar tanto o teor como a distribuição de C entre as fases do sólido, quando o sistema possui uma atividade fixa de C. Observa-se que uma dada linha de isoatividade sofre um salto em seu percentual de C, que representa a mudança de fase. Portanto, pode-se identificar no gráfico as duas regiões que representam as fases ϵ , com elevadas porcentagens de C dissolvido, e γ' , com baixa porcentagem de C dissolvido.

Além da baixa concentração de C dissolvido na fase γ' , não ocorre uma variação significativa na fração de carbono presente nesta fase na medida em que se aumenta o potencial de N. Ainda que, segundo o modelo utilizado, a fase γ' possa assumir composições apenas dentro dos extremos Fe_4N a Fe_4C .

Já em relação à fase ϵ , nota-se que a solubilidade do C é influenciada pelo aumento do potencial de N. Em linhas de isoatividade de carbono, de maneira geral, quanto maior o potencial de N, maior o teor de C dissolvido na fase.

4.1.2.1 Influência do nitrogênio na massa de carbono presente

Considerando-se as variações da solubilidade do C na fase ϵ observada na Figura 8, é pertinente avaliar em separado o comportamento da fase ϵ quando submetida ao processo de Nitrocarburação.

Na Figura 9 relaciona-se o teor de C com o teor de N presente na fase ϵ em linhas de isoatividade de C. A primeira observação é que obviamente o aumento na pressão do sistema provoca o aumento do N presente na fase ϵ .

Não obstante, através das linhas isobáricas ilustradas no gráfico, nota-se que, para uma mesma pressão de N ao qual o sistema está submetido, o aumento na atividade de C promove não só o aumento do teor de C dissolvido na fase, mas também o aumento do teor de N.

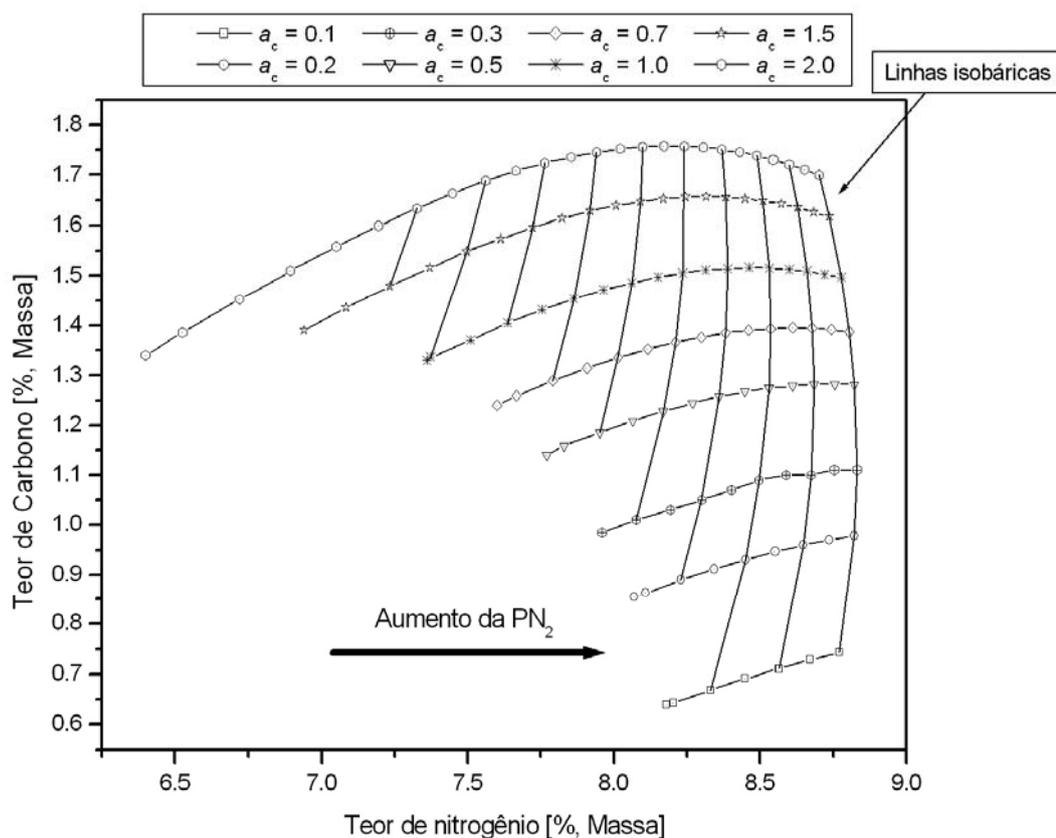


Figura 9 - Teor de carbono como função do teor de nitrogênio na fase ϵ para condições de isoatividade do carbono.

4.1.3 Nitretação da liga Fe-C

A Figura 10 mostra a sobreposição do resultado dos cálculos de equilíbrio considerando-se composições fixas de carbono em ligas ferro carbono no diagrama apresentado na Figura 7.

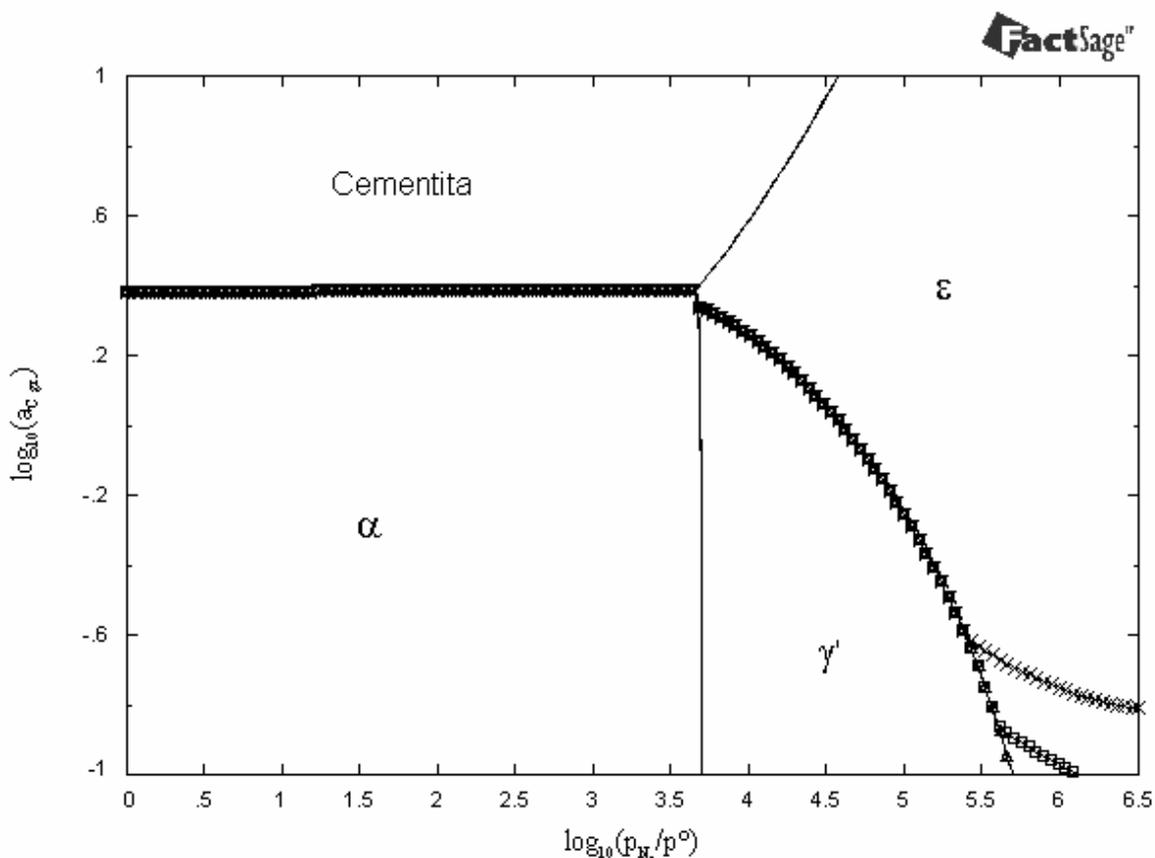


Figura 10 - Diagrama de fases a 560°C do sistema Fe-N-C em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante; referências: N₂(g), p^o= 1 [atm], e grafita; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-C (legenda: x = 1%C, □ = 0,8%C, Δ = 0,4%C e ○ = 0,2%C)

Em cada linha é possível visualizar a *nitretação* das ligas – fases formadas em função do quociente das pressões de N₂. Essas linhas demonstram, para esta liga, que o subsistema constituído pelas fases condensadas será sempre bifásico – exceção feita às atividades elevadas de nitrogênio, onde o subsistema citado será monofásico.

Se estivéssemos nitretando uma amostra de uma liga de ferro carbono contendo 1,0% C, o gráfico mostra que, em função de um quociente crescente de nitrogênio, as fases estáveis seriam: α e cementita para log(P_{N₂}/P^o) entre 0 e 3,65; α e ε para log(P_{N₂}/P^o) entre 3,66 e 3,69; ε e γ' para log(P_{N₂}/P^o) entre 3,69 e 5,39, sendo que a partir deste ponto o sistema seria monofásico, formado apenas pela fase ε.

As demais ligas estudadas apresentam estruturas semelhantes, exceto em relação ao ponto em que o sistema passa a ser monofásico. Para ligas contendo 0,8% de carbono, ele ocorre à log(P_{N₂}/P^o) igual a 5,61; enquanto para 0,4 e 0,2% de carbono, ocorre a log(P_{N₂}/P^o) igual a 5,89 e 6,00, respectivamente.

Ainda que a transformação para o sistema monofásico em ligas contendo teores inferiores a 0,4% de carbono não seja visível nos limites abordados por este gráfico, a determinação do ponto de ocorrência do fenômeno foi feita diretamente no aplicativo, a partir do resultado do equilíbrio.

Observa-se que o teor de carbono influencia a estabilidade da fase ϵ : quanto maior o teor de carbono, menor o potencial de nitrogênio necessário para o estabelecimento de um sistema monofásico composto pela fase ϵ .

Além de estabilizar a fase ϵ , facilitando sua formação, o carbono promove o aumento da ductilidade da fase, garantindo assim um ganho em suas propriedades mecânicas (BELL, SUNL e SUHADI, 2000).

É importante lembrar que a validade das informações apresentadas por esses gráficos limita-se ao que pode ocorrer na superfície da peça, onde é possível realizar a correlação entre o potencial da atmosfera e o potencial ao qual a amostra está submetida.

Para qualquer outro ponto que não da superfície, pode-se supor que o potencial de N seja diferente, provavelmente menor do que aquele dos pontos superficiais. Contudo, para se determinar o potencial de N em função da posição (profundidade), seria necessário levar em consideração fatores cinéticos – o que vai além do escopo deste trabalho, fundamentado na termodinâmica. Este tema, no entanto, aparece com certa frequência na literatura, como se pode verificar nos seguintes trabalhos: Appolaire e Goune. (2006); Kamminga e Janssen (2005); Keddam, Djeghlal e Barrallier, (2005); Keddam, Djeghlal e Barrallier (2004); Dimitrov et al., (1999).

Entretanto, como uma aproximação grosseira, pode-se considerar que a ordem de formação das fases seguirá o que é mostrado no diagrama ao se acompanhar a queda do potencial de N, pois a tendência é que tal potencial diminua com o aumento de profundidade.

4.2 SISTEMA Fe-C-N-Mn

Conforme salientado anteriormente, este trabalho avança na análise termodinâmica das ligas ferrosas, pelo acréscimo do Mn no sistema Fe-C-N, formando o sistema quaternário Fe-N-C-Mn. Com a adição deste novo elemento é possível simular a nitretação de ligas que podem ser comparadas às ligas comerciais da família ABNT 10XX.

4.2.1 Estudo das fases em equilíbrio, em uma isoterma, em função das atividades de carbono e nitrogênio

Realizando o procedimento análogo ao utilizado no sistema anterior, foram feitas simulações com ligas Fe-Mn submetidas ao processo de Nitrocarburação. Os resultados, que podem ser visualizados nas Figuras 11 e 12, representam este processo quando aplicado a uma liga com 0,3% de Mn e a outra com 0,9%, respectivamente.

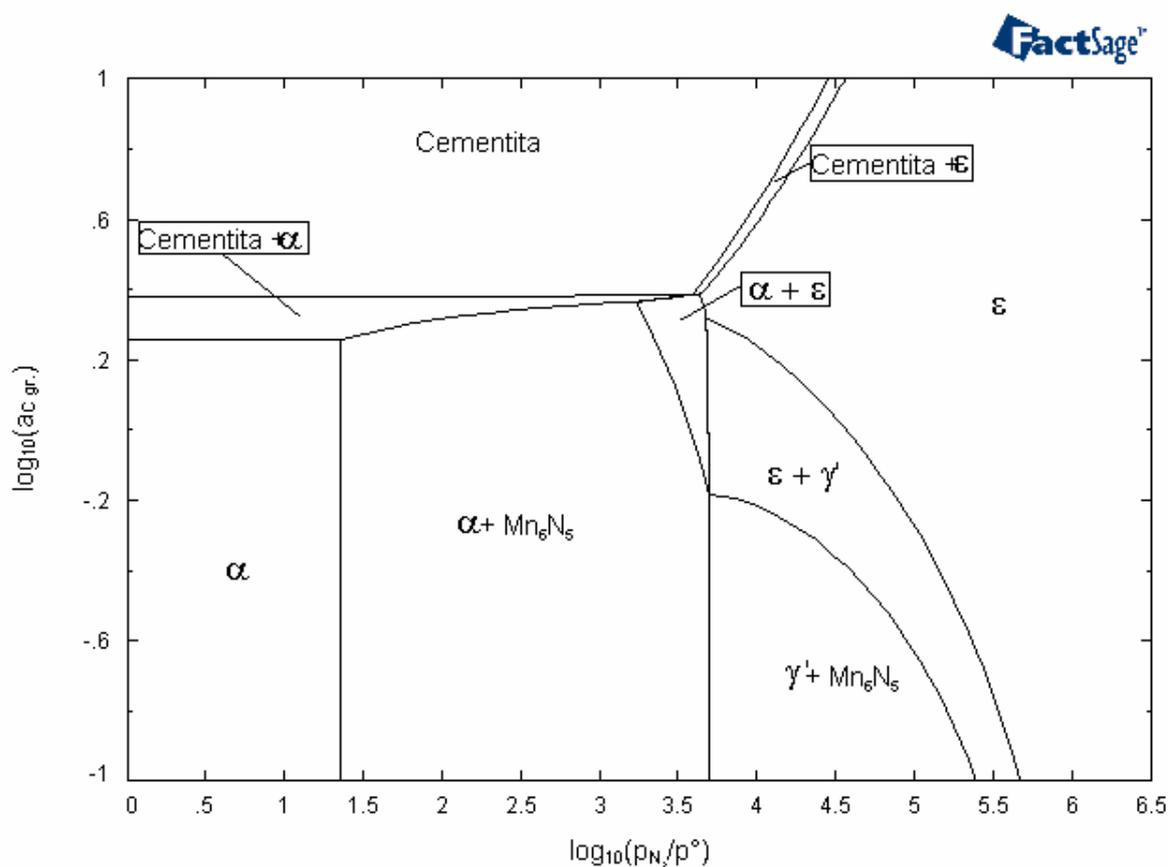


Figura 11 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C, do sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,3% de Mn em massa, em função da atividade de carbono e quociente de nitrogênio.

Visualizam-se, nestas figuras, os campos de estabilidade das fases que se estabelecem quando o sistema é submetido a dois potenciais (carbono e nitrogênio) simultaneamente.

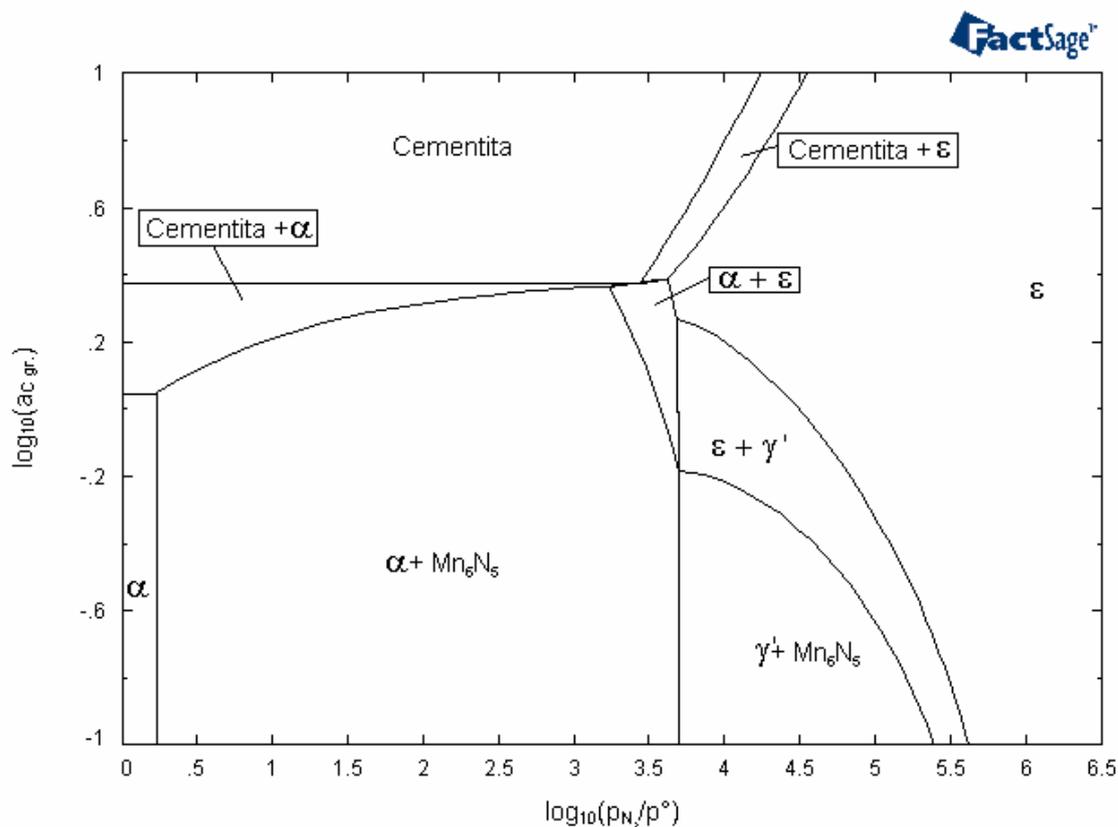


Figura 12 - Diagrama de fases isotérmico, a 560°C, do sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,3% de Mn em massa, em função da atividade de carbono e quociente de nitrogênio.

Em comparação ao diagrama da Figura 7, verifica-se que as linhas de interface naquela figura aparecem agora como regiões bifásicas. O surgimento dos campos $\alpha + \epsilon$ e $\gamma' + \epsilon$ decorrem deste fato.

Em relação ao teor de manganês, entre 0,3% e 0,9%, uma alteração nas dimensões do campo α monofásico – devido à precipitação do nitreto de manganês e do aumento da estabilidade da fase cementita para menores atividades de carbono – e do campo bifásico ϵ + cementita é digna de nota. Além disso, como era esperado, o aumento da participação de Mn na liga permite a precipitação do composto Mn_6N_5 em menores potenciais de N.

Outra influência verificada pela presença do manganês neste sistema é o deslocamento da interface $\epsilon + \gamma' / \epsilon$ para valores inferiores de atividade de carbono e

$\log(P_{N_2}/P^\circ)$. Este fato pode ser observado mais claramente na Figura 13, resultado da sobreposição das Figuras 12 e 11, que dá destaque à região de interesse.

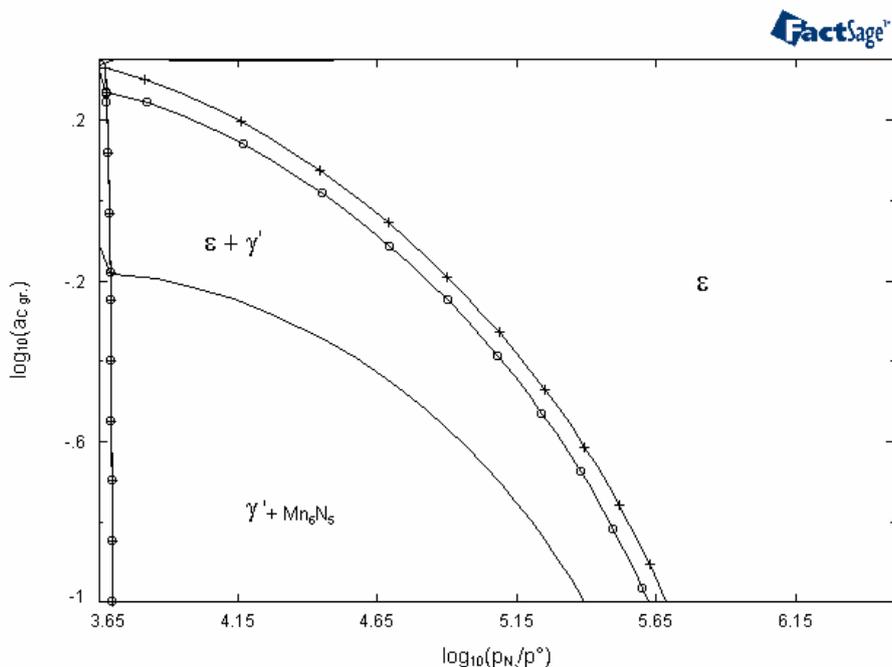


Figura 13 – Representação da fronteira entre as fases ϵ/γ' para o sistema Fe-Mn-C-N contendo 0,9% Mn (linha identificada pelo símbolo \circ) e 0,3% de Mn (símbolo $+$)

4.2.2 Teor de carbono presente nas fases ricas em nitrogênio

Com o objetivo de avaliar a influência do potencial de nitrogênio na quantidade de carbono presente nas fases ricas em nitrogênio, realizaram-se simulações em que a atividade de carbono manteve-se constante enquanto o sistema era submetido a um potencial de nitrogênio crescente. O resultado desse estudo pode ser visualizado nas Figuras 14 e 15, que mostram, respectivamente, o resultado desta análise para ligas contendo 0,3% e 0,9% de manganês.

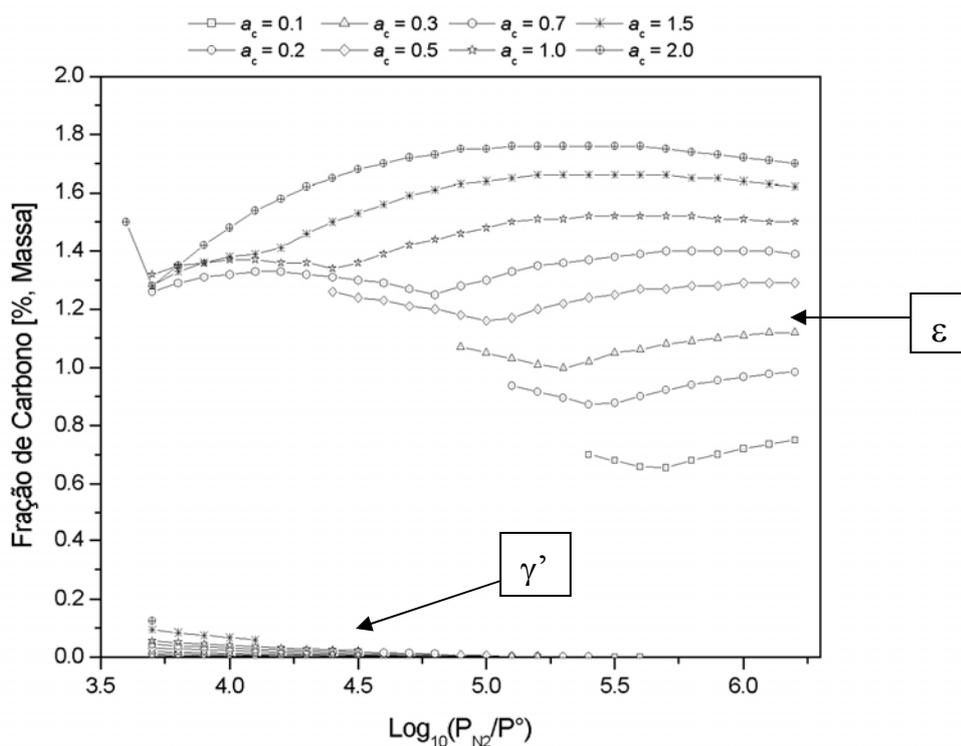


Figura 14 - Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema; para a liga contendo 0,3% de Mn

Nos dois gráficos mencionados, da mesma forma que no sistema Fe-C, pode-se visualizar dois grupos de curvas com comportamentos distintos; elas representam a variação da massa de carbono em duas fases: a fase ϵ , que apresenta uma maior quantidade de carbono presente na sua composição; e a fase γ' , que possui apenas traços do elemento.

Para as duas ligas Fe-Mn, é possível notar que existe um aumento na massa de carbono na fase ϵ (para a_c), associado ao aumento do potencial de nitrogênio no sistema. Contudo, este aumento somente se dá a partir de um determinado valor (particular a cada uma das atividades de carbono). Antes deste ponto, o efeito inverso é verdadeiro. Pela análise da Figura 13, verifica-se que estes valores coincidem com o desaparecimento da fase γ' .

Ao contrário, no caso da fase γ' , o aumento no potencial químico do nitrogênio no sistema promove a redução da já pouco expressiva participação do carbono na massa da fase.

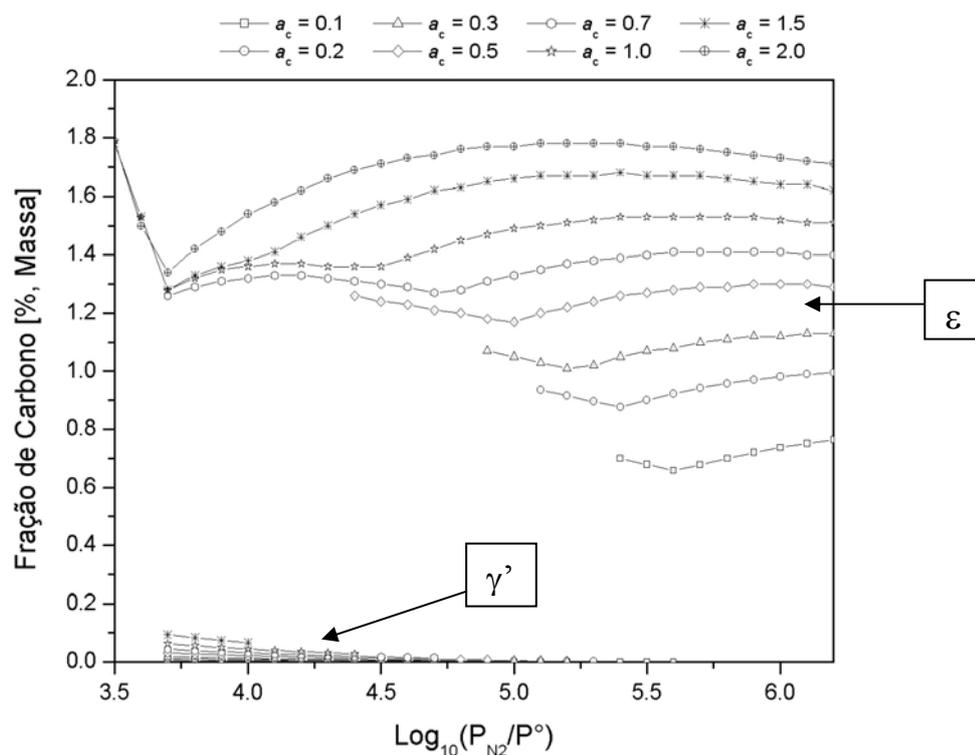


Figura 15 - Teor de carbono dissolvido nas fases ricas em nitrogênio em função do quociente das pressões de nitrogênio, para condições de atividade do carbono constante no sistema, para a liga contendo 0,3% de Mn

4.2.3 Nitretação da liga Fe-C-Mn

De maneira análoga ao sistema anterior, neste também se realizou a simulação da nitretação de uma liga Fe-C-Mn através da sobreposição das curvas correspondentes à variação da atividade de carbono na liga como função do potencial de nitrogênio no sistema sobre o diagrama representando a Nitrocarburação.

A Figura 16 mostra as curvas correspondentes às ligas que contêm 0,3% de Mn, sendo que cada linha corresponde à nitretação de uma liga com um valor de carbono que pode ser 1%C, 0,8%C, 0,4%C e 0,2%C. A Figura 17 é análoga à anterior, possuindo, entretanto, um teor maior de Mn, de 0,9%.

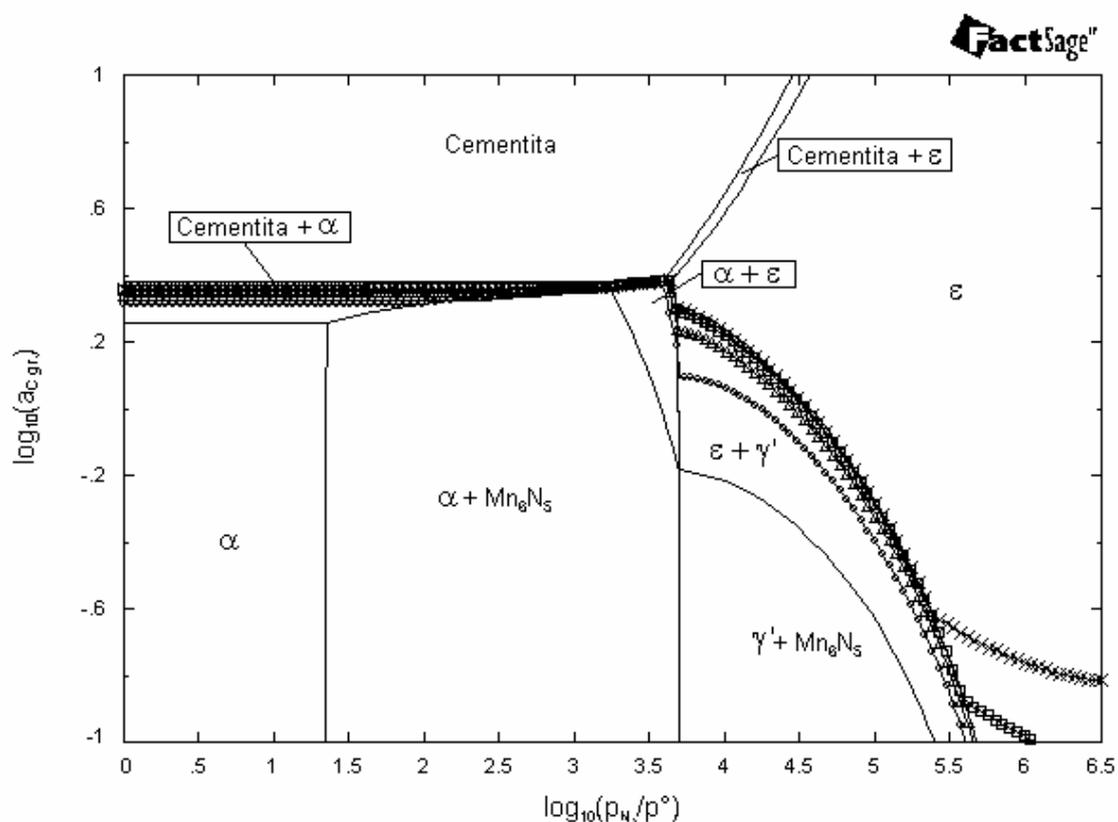


Figura 16 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) em função das atividades do nitrogênio e do carbono para a temperatura de 560°C; composição da liga em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburente: 99,7%Fe e 0,3%Mn; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-Mn-C

(legenda: x = 1%C, □ = 0,8%C, Δ = 0,4%C e ○ = 0,2%C)

A análise destes resultados indica que, de uma maneira geral, tanto para as ligas contendo 0,3 quanto 0,9% de Mn, as fases formadas, em função do aumento de $\log(P_{N_2}/P^\circ)$, serão: α e cementita; α , cementita e nitreto de manganês; α , cementita e ϵ ; ϵ e γ' e, por fim, o sistema torna-se monofásico (fase ϵ).

Uma diferença marcante existe, no entanto, entre as duas ligas (alto e baixo manganês). Para liga com 0,9% de Mn e baixo teor de carbono (0,2%C), uma estrutura trifásica, contendo, além das fases ϵ e γ' , a fase intermetálica Mn_6N_5 , se estabelece no equilíbrio. Esta é a única liga em que o nitreto, que havia desaparecido no equilíbrio anterior (α , cementita e ϵ), retorna ao equilíbrio. Este fato será analisado adiante.

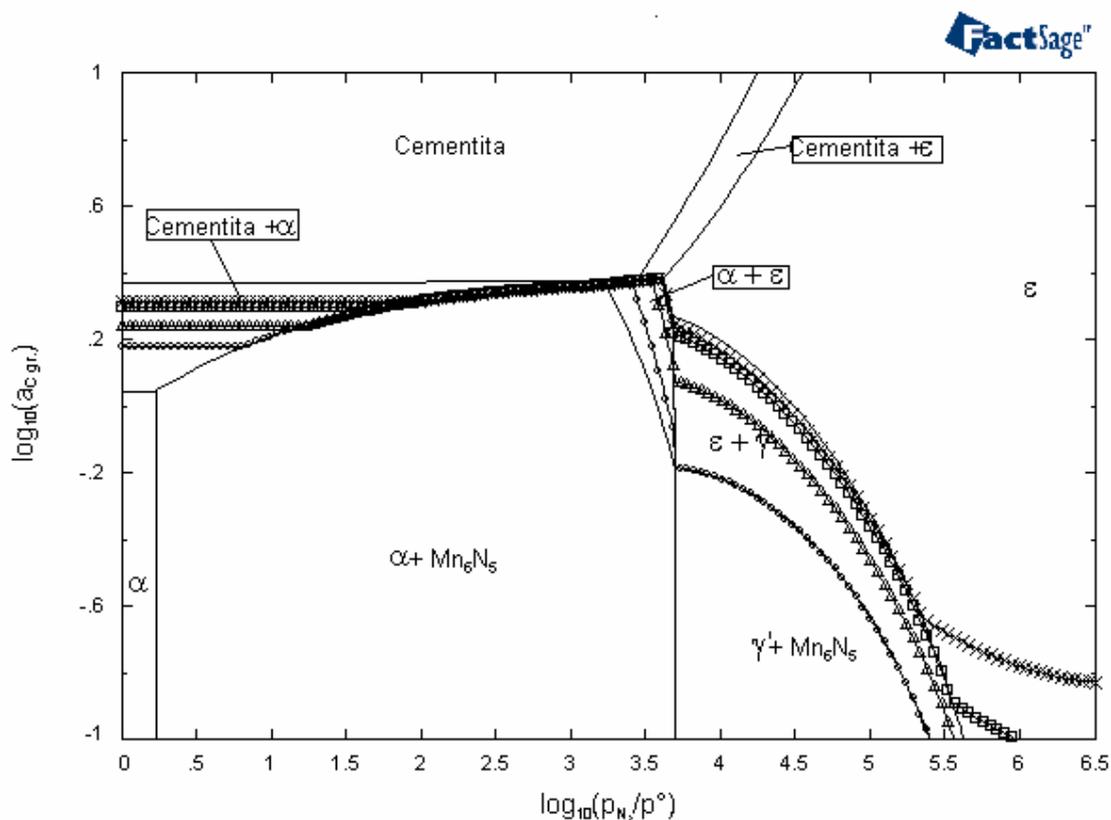


Figura 17 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) em função das atividades do nitrogênio e do carbono para a temperatura de 560°C; composição da liga em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarbúrente: 99,3%Fe e 0,9%Mn; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-Mn-C

(legenda: x = 1%C, □ = 0,8%C, Δ = 0,4%C e ○ = 0,2%C)

Em relação ao ponto em que o sistema transforma-se em monofásico, independentemente do teor de manganês, nota-se que o sistema reproduz a influência do carbono já verificada anteriormente, ou seja, o aumento no teor de carbono desloca a transformação para valores inferiores de $\log(P_{N_2}/P^\circ)$.

Entretanto, os valores para os pontos de transformação, devido à influência do manganês, não são os mesmos. Como já foi dito para a Figura 13, o aumento no teor de manganês desloca a interface a $\varepsilon + \gamma' / \varepsilon$ para valores inferiores de $\log(P_{N_2}/P^\circ)$.

Pessin (1999) realizou a nitretação a plasma do aço ABNT 1045 a uma temperatura de 500°C e verificou que ocorre a formação de uma camada bifásica composta de $\varepsilon + \gamma'$ – assim como os resultados apresentados.

As simulações também foram coerentes com os resultados apresentados por Antônio (1999), que realizou a nitretação a plasma de amostras do aço ABNT 1020 (com

composições gasosas $76\%N_2 + 24\%H_2$ e $5\%N_2 + 95\%H_2$, sendo que, para cada mistura, realizou ensaios a temperaturas de 500 e 600°C, por 60 e 120 min cada), encontrando para todas as condições estudadas uma camada composta pelas fases $\epsilon + \gamma'$.

Alves Junior *et al.* (2007), nitretando amostras de aço AISI 1010 (atmosfera composta por $20\%N_2$ e $80\%H_2$; temperatura 500 e 580°C por um período de 2 horas para todas as condições), verificaram que a zona de compostos é formada tanto pelas fase ϵ quanto pela γ' . Além disso, variando apenas a taxa de resfriamento para amostras nitretadas sob as mesmas condições, observaram que quanto maior a taxa de resfriamento, menor a quantidade de γ' presente. Este fato reforça a teoria de que a fase γ' aparece como resultado da decomposição da fase ϵ .

Hirsch, Clarke e Rocha (2007) analisaram a formação das camadas de compostos através de uma câmara de nitretação com dispositivo associado de difração de raios X. Seus testes foram realizados com diferentes composições gasosas para a nitretação a plasma do aço AISI 1045. Estes autores verificaram que a primeira fase a se formar sempre foi a γ' , independentemente das combinações gasosas e das temperaturas empregadas. A fase ϵ foi encontrada (associada à fase γ') apenas para a combinação gasosa que fornecia o maior potencial de nitrogênio associada com as temperaturas mais altas.

No mesmo trabalho, Hirsch e os demais autores também sugerem que, para o aço AISI 1045, existe a possibilidade de transformação direta da fase cementita em ϵ . O campo bifásico $\alpha + \epsilon$, que está presente no diagrama da Figura 17, indica este fato. Entretanto, esta transformação fica mais claramente visível com a análise das massas das fases presentes no subsistema condensado em função do potencial de nitrogênio da atmosfera. Esta análise é apresentada na Figura 18, que mostra a simulação da nitretação para uma liga composta por 0.9% Mn, 0.4% C e ferro em balanço.

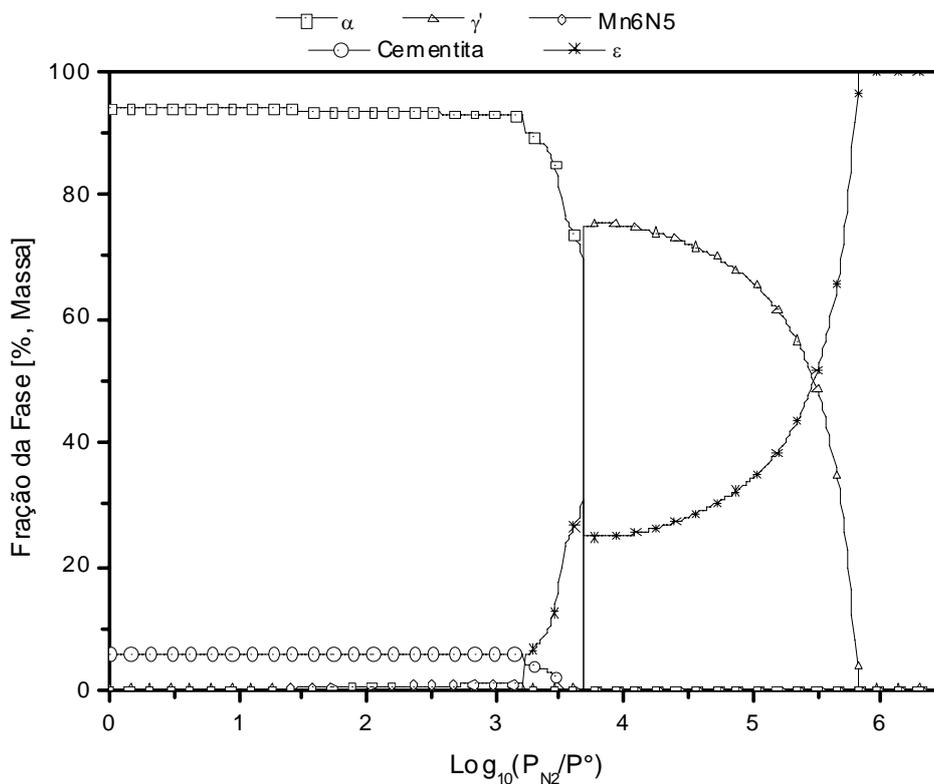


Figura 18 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio como resultado da nitretação para uma liga composta por 0.9% Mn, 0.4% C e ferro em balanço.

Pode-se verificar que o aumento na massa da fase ϵ ocorre às custas da redução conjunta de cementita e α . Entretanto, para o $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ entre 3.55 e 3.68, o aumento da fração em massa da fase ϵ no sistema ocorre a partir da redução da massa da fase α , através do que se conclui que nem toda fase ϵ presente no campo bifásico α e ϵ provém da cementita.

Todavia, os resultados apresentados por Hirsch, Clarke e Rocha não significam uma diferença com os apresentados neste trabalho, uma vez que, provavelmente, como o autor mesmo discute, a formação da camada de compostos seja nucleada pela fase γ' , e o surgimento da fase ϵ em potenciais mais elevados de nitrogênio e em temperaturas mais elevadas corrobora essa idéia.

Esta afirmação de que a fase γ' é a precursora da camada de compostos não significa uma modificação no modelo utilizado para analisar o processo de nitretação. Como foi discutido no método de trabalho, considera-se que a primeira fase a se formar na

superfície de uma amostra exposta a um elevado potencial de nitrogênio seria a fase ϵ , que depois, em função, por exemplo, da profundidade da amostra, se decomporia em $\gamma' + \alpha$, da mesma forma que sugerem Alves Junior. *et al.* (2007).

Pode-se verificar também nos diagramas visualizados nas Figuras 16 e 17 uma forte interdependência entre o teor de carbono e o potencial de nitrogênio mínimo necessário para precipitar a fase Mn_6N_5 . A Figura 19 ilustra esse fenômeno ao mostrar a massa da fase Mn_6N_5 no sistema, em função da atividade do nitrogênio, para os dois casos mencionados (0,3%Mn e 0,9%Mn); além de possibilitar a observação do fato descrito, ela mostra a forte dependência da massa da fase Mn_6N_5 com o teor de carbono: quanto menor o teor de carbono, maior a massa de nitreto produzido – chegando a ser quase inexistente para teores elevados desse elemento na liga contendo 0,3%Mn.

Esta interação foi apontada por Teng, Aune e Seetharaman (2005), ao investigarem o sistema quaternário Mn–Ni–C–N, quando avaliaram a influência do nitrogênio e do carbono na atividade do Mn. Estes autores sugerem que a adição de nitrogênio ao sistema Mn–Ni–C promove a redução na atividade do Mn. Esse efeito, entretanto, reduz-se à medida que aumenta a quantidade de carbono no sistema. Além disso, verificam que a interação entre C e Mn é mais forte do que a interação entre N e Mn para temperaturas superiores a 527°C.

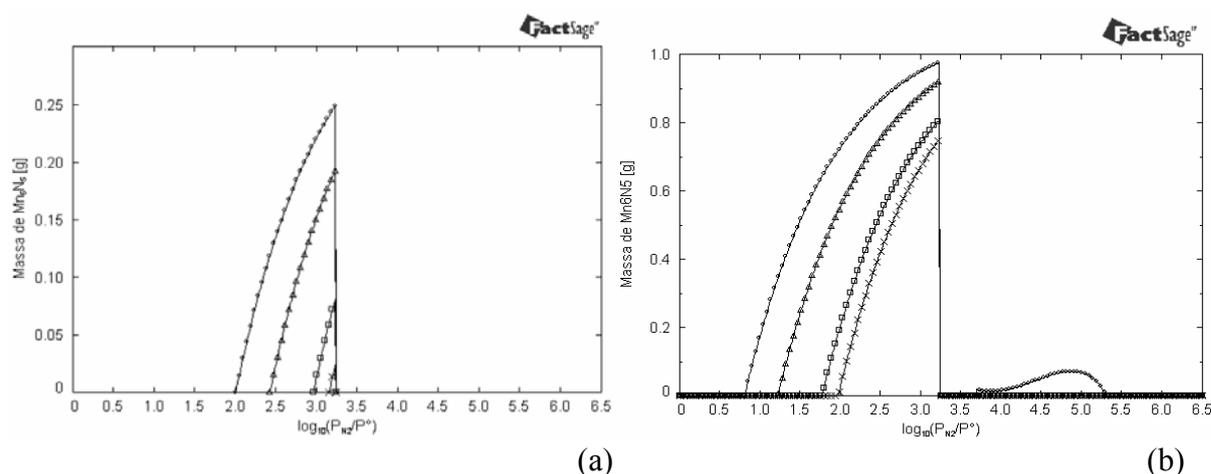


Figura 19 - Massa da fase Mn_6N_5 no sistema Fe-N-C-Mn no equilíbrio, em função da atividade do nitrogênio, para a temperatura de 560°C; 0,3%Mn (a); 0,9%Mn (b); (legenda: x = 1%C, \square = 0,8%C, Δ = 0,4%C e \circ = 0,2%C)

Gouné *et al.* (2003) comprovaram a presença deste nitreto (Mn_6N_5) quando, com o objetivo de investigar o sistema Fe-Mn-N, realizaram tratamentos de nitretação por banho

de sais (temperatura 570°C, duração de 2, 4, 6 e 8 horas) em amostras da liga Fe-Mn contendo 1,62%Mn ,além de cálculos termodinâmicos com o uso do método Calphad.

Como esperado, formou-se, na superfície das amostras, uma camada de compostos formada pela fase ε seguida por uma camada da fase γ' . Além disso, verificaram a presença de precipitados com formato semelhante ao de diamantes dispersos na matriz ferrítica, identificados como nitretos de manganês. Com o auxílio dos diagramas visualizados na Figura 20, foi possível caracterizar estes nitretos como a fase Mn_6N_5 , sendo que, na temperatura de tratamento, é claramente o nitreto de manganês mais estável para ligas contendo um teor de manganês variando de 0,785% a 1,18%.

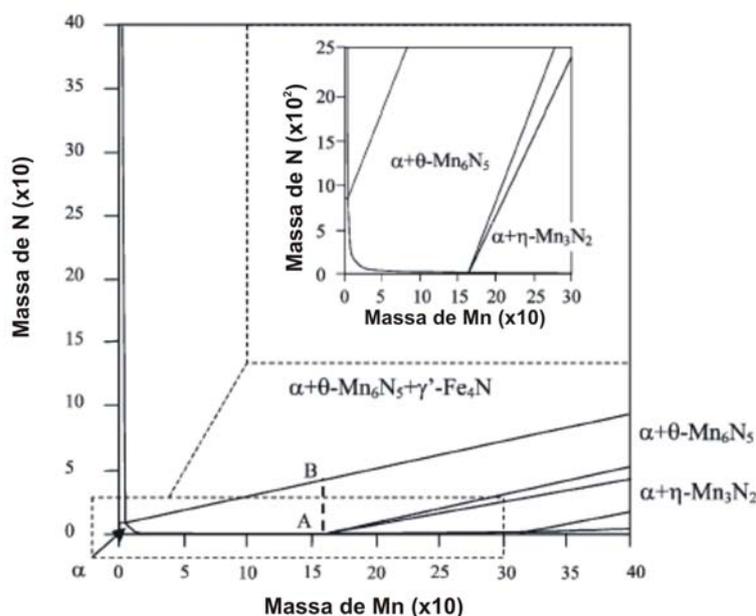


Figura 20 - extremo rico em ferro do diagrama isotérmico, à 843K, para o sistema Fe-Mn-N. A linha entre A e B representa as possíveis composições na zona de difusão.

Fonte: Gouné et al, 2003.

Um importante fato observado neste sistema é que a atividade do carbono aumenta gradativamente com o aumento do potencial de nitrogênio presente no sistema até o estabelecimento de uma fase rica em nitrogênio, quando então cai bruscamente.

A importância deste fenômeno pode ser compreendida quando se considera que, em uma situação real, em uma amostra submetida à nitretação, este gradiente no potencial de carbono poderia provocar uma difusão up hill do carbono da superfície para o interior da peça, provocando uma alteração nas propriedades mecânicas da peça.

4.3 SISTEMA Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si

Este sistema foi elaborado de modo a permitir a análise das fases presentes em um aço ABNT4140 quando submetido a um processo de nitretação.

Esta análise, seguindo procedimento análogo ao adotado nos sistemas anteriores, permitiu a elaboração do diagrama mostrado na Figura 21. Este representa o equilíbrio para uma liga composta de 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si com Fe em balanço, submetida a uma atmosfera em que tanto a atividade de carbono como a de nitrogênio estão variando, em uma temperatura fixa de 560°C.

A nitretação da liga anterior, agora com a concentração de carbono fixa em 0,4%C, é descrita na mesma Figura pela linha identificada com o símbolo '+'.

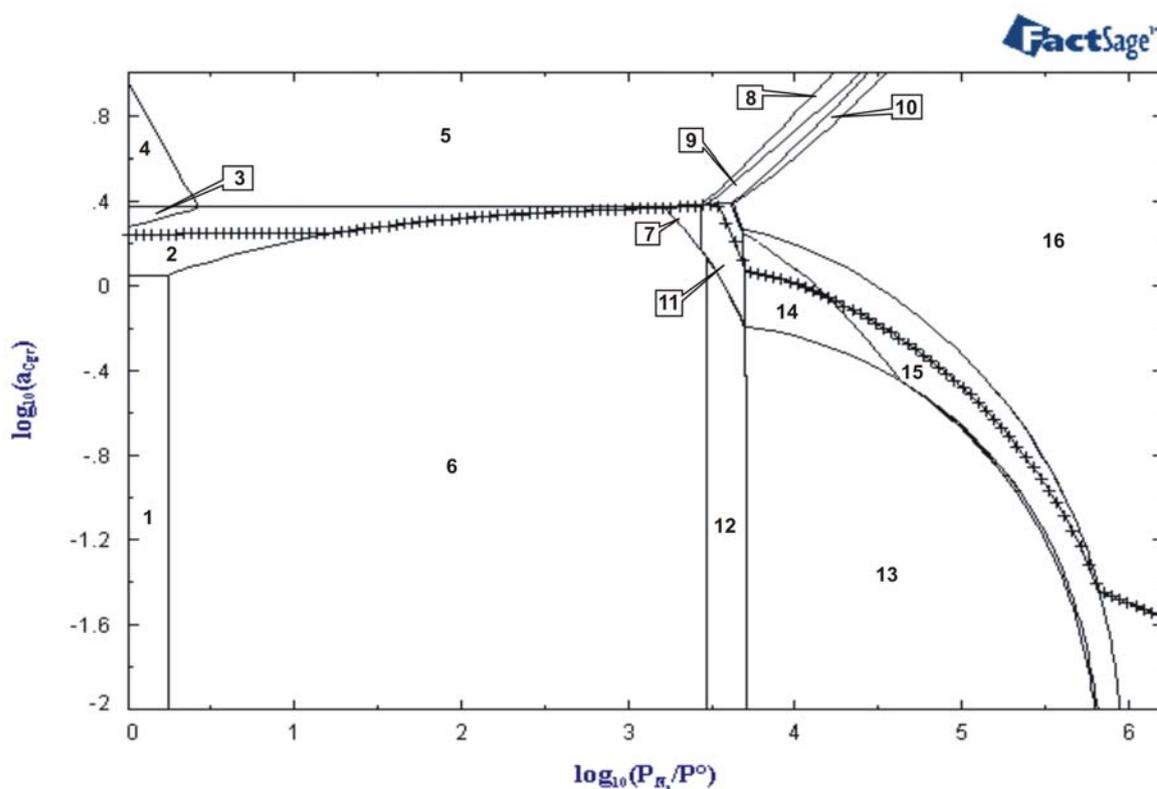


Figura 21 - Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si) para a temperatura de 560°C em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante, em função das atividades do nitrogênio e do carbono, com referências no N₂(g), p°= 1 [atm], e na grafita; a linha com símbolos + denota a nitretação da liga: 0,4%C, 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si, restante Fe, que corresponde aproximadamente ao aço ABNT4140

Tabela 4 - Descrição das fases presentes nos campos do diagrama apresentado na Figura 21

Região do Diagrama	Fases presentes	Região do Diagrama	Fases presentes
1	α , CrMoN, Si ₃ N ₄	9	ϵ , Cementita, CrMoN, CrN, Si ₃ N ₄
2	Cementita, α , CrMoN, Si ₃ N ₄	10	ϵ , Cementita, CrN, Si ₃ N ₄
3	M ₂₃ C ₆ , Cementita, α , CrMoN, Si ₃ N ₄	11	ϵ , α , CrMoN, CrN, Si ₃ N ₄
4	M ₂₃ C ₆ , Cementita, CrMoN, Si ₃ N ₄	12	α , CrMoN, CrN, Si ₃ N ₄ , Mn ₆ N ₅
5	Cementita, CrMoN, Si ₃ N ₄	13	CrN, CrMoN, γ' , Si ₃ N ₄ , Mn ₆ N ₅
6	α , CrMoN, Si ₃ N ₄ , Mn ₆ N ₅	14	ϵ , CrN, CrMoN, γ' , Si ₃ N ₄
7	ϵ , α , CrMoN, Si ₃ N ₄	15	ϵ , CrN, γ' , Si ₃ N ₄
8	ϵ , Cementita, CrMoN, Si ₃ N ₄	16	ϵ , CrN, Si ₃ N ₄

Assim, em relação ao sistema anterior, verificou-se a participação de quatro novas fases: M₂₃C₆, CrN, CrMoN e Si₃N₄. Os compostos identificados como M₂₃C₆, CrN e CrMoN não representam compostos estequiométrico, mas sim fases em que a composição dos constituintes presentes é variável, ver Tabela 2. Esta ressalva é pertinente, pois o nome dado aos dois últimos compostos é circunscrito a este trabalho.

Outro ponto interessante é que o cálculo do equilíbrio tornou-se estável apenas quando se permitiu à fase FCC_A1 assumir três possibilidades imiscíveis entre si. Contudo, apesar desta possibilidade, nota-se que apenas duas destas (FCC_A1#1 correspondendo ao CrMoN e FCC_A1#2 ao CrN) estão presentes no equilíbrio. Ou seja, apesar de serem representadas com a mesma estrutura, são fases diferentes, não possuindo solubilidade entre si.

Em relação à nitretação, pode-se verificar que, na direção do núcleo (composto por α e Cementita), as estruturas serão formadas – além da fase Si_3N_4 presente em todas as regiões do diagrama – por:

- a) ϵ e CrN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ maiores que 5,81;
- b) ϵ , γ' e CrN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 4,1 e 5,81;
- c) ϵ , γ' , CrN e CrMoN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 3,69 e 4,1;
- d) ϵ , α , CrMoN e CrN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 3,52 e 3,69;
- e) ϵ , cementita, α , CrMoN e CrN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 3,43 e 3,52;
- f) ϵ , cementita, α e CrMoN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 3,2 e 3,43;
- g) cementita, α , CrMoN e Mn_6N_5 para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 1,24 e 3,2;
- h) cementita, α e CrMoN para $\log(P_{\text{N}_2}/P^\circ)$ entre 0 e 1,24;

Estes resultados estão coerentes com os apresentados por Bruzzoni *et al.* (1998) no trabalho em que, para todas as condições de nitretação a plasma do aço AISI 4140 (com composição gasosa variando entre 80% N_2 + 20% H_2 e 20% N_2 + 80% H_2 , por 6 horas, a temperatura constante a 440°C), verificaram a presença de uma camada de compostos formada pelas fases γ' e ϵ em suas amostras.

Da mesma forma, o trabalho apresentado por Staia *et al.* (2000), que também realiza a nitretação a plasma de amostras do aço ABNT4140 (composição do gás: 75% N_2 + 25% H_2 ; temperatura: 377°C; tempo de tratamento: 6 horas), reporta a formação de uma camada de compostos formada tanto pela fase ϵ como pela fase γ' .

E também com Medina-Flores *et al.* (2004), que realizaram testes de nitretação a plasma com amostras do aço AISI 4140 (parâmetros de nitretação - temperatura: 537°C; composição gasosa: 27,78% N_2 + 69,44% H_2 + 2,78 %Ar; tempo: 15 minutos). Seus resultados mostraram a formação de uma camada de compostos formada pela mistura das fases γ' mais ϵ , mas não verificaram presença de nitretos de cromo.

Já no trabalho apresentado por Genel, Demirkol e Mehmet (2000b) a nitretação a plasma do aço ABNT4140 (30% N_2 + 70% H_2 ; temperatura: 475°C; a: 1 hora de tratamento, b: 16 horas) mostrou a formação apenas da fase γ' na camada de compostos.

Entretanto, como pode ser visto no difratograma da Figura 22, a fase γ' identificada pelos autores tem uma composição diferente daquela utilizada nas simulações, apresentado-se como um nitreto de ferro e *chromo*. Para o sistema usado na simulação, o cromo encontra-se ligado ao nitrogênio, na fase CrN e na fase CrMoN. Em relação à fase γ' , o modelo utilizado para representação desta fase pelo aplicativo prevê que esta, apesar de não ser um composto estequiométrico, possuirá uma faixa estreita de variação em sua composição, Fe_4N à Fe_4C – sem o cromo.

Como pode ser visto no trabalho de Keddou, Djeghlal e Barrallier (2004), existe uma discussão em relação à maneira adequada de modelar as fases que descrevem o sistema Fe-N. Apesar destes autores utilizarem um modelo mais recente, onde a fase γ' aceita uma ampla faixa de variação em sua composição, citam o trabalho de Guillermet et al. (1994), que utiliza o mesmo modelo empregado nesta dissertação.

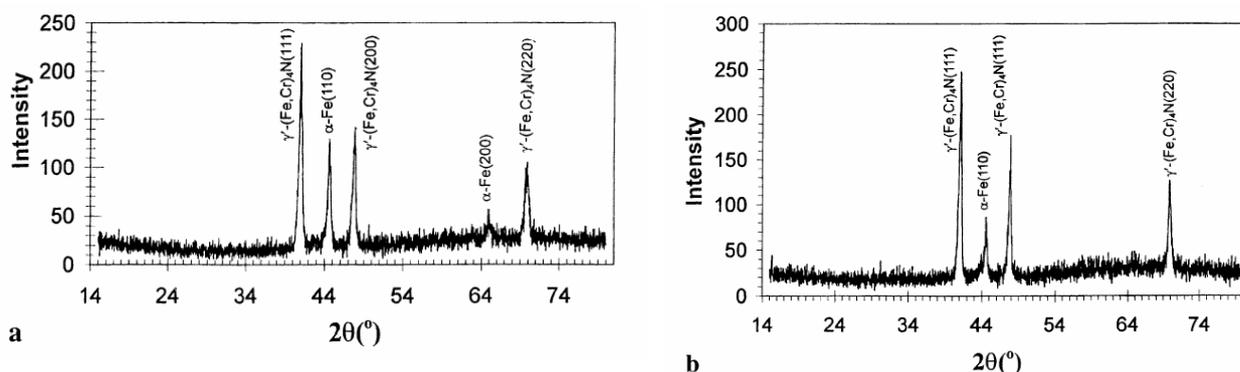


Figura 22 – Difratogramas para superfície das amostras do aço AISI 4140 nitretadas por (a) 1 h; (b) 16 h.
Fonte: Genel, Demirkol e Mehmet., 2000 b

Genel, Demirkol e Mehmet (2000a), realizando a nitretação a plasma do aço AISI 4140, verificaram, por meio de difração de raio-x, a formação de uma camada de compostos constituída apenas pela fase γ' , e alegam que a ausência da fase ϵ ocorre pelo baixo potencial de nitrogênio. Esta explicação contradiz estes resultados pois, pelos diagramas, verifica-se que, se o potencial de nitrogênio era suficiente para a formação da fase γ' , também o seria para a produção da fase ϵ . A explicação mais adequada, então, à luz dos resultados apresentados, seria que fatores cinéticos impediram a formação da ϵ – possivelmente o tempo insuficiente de tratamento.

A aparente discrepância entre os resultados encontrados na literatura e este trabalho quanto à presença de nitretos de cromo poderia ser explicada pela deficiência dos métodos de detecção empregados, que sofrem influências de vários fatores. Entre eles, os baixos teores de nitretos de cromo presentes no equilíbrio, como pode ser visto na Figura 23. Esta mostra a fração, em massa, dos nitretos presentes na fase sólida da liga nitretada apresentada na Figura 21. Além disso, pode-se citar também como uma causa de erro a dispersão destes nitretos na matriz.

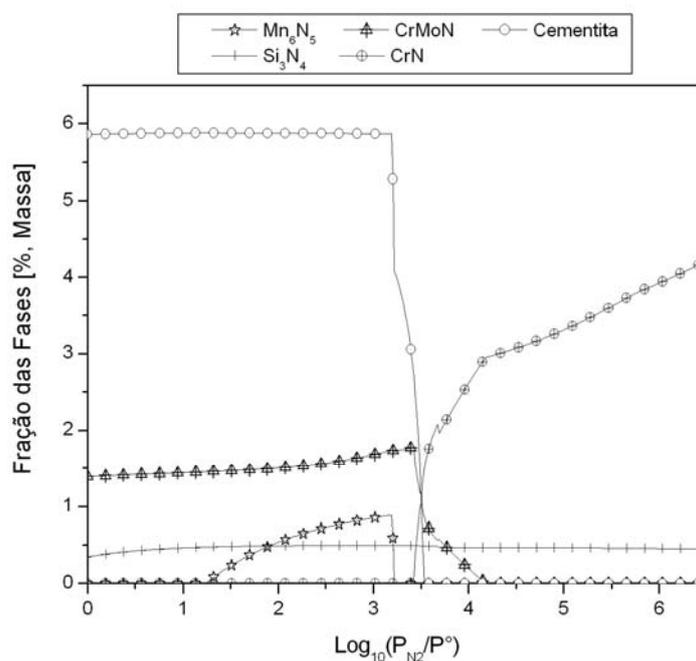


Figura 23 - Fração, em massa, dos nitretos presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação para uma liga composta por 0,4%C, 0,95%Cr, 0,2%Mo, 0,9%Mn e 0,3%Si, restante Fe.

Por fim, observa-se neste sistema que, de maneira análoga ao anterior, o aumento na atividade do carbono grafita também está relacionado ao aumento do potencial de nitrogênio presente no sistema até o surgimento de uma fase rica em nitrogênio, quando cai bruscamente.

Além disso, a comparação com a liga Fe-0,9%Mn;0,4%C do sistema anterior mostrou que houve uma modificação na posição da ZPF para a fase ϵ , deslocando-se para maiores valores de $\log(P_{N_2}/P^\circ)$.

4.4 SISTEMA Fe-C-W-Mn-Cr-Si-Mo-V-N

O último sistema analisado refere-se ao estudo do aço ferramenta AISI M2. A liga utilizada para simular o processo de nitretação tem a seguinte composição: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço. A temperatura foi mantida em 560°C pois, ainda que esteja acima da temperatura de nitretação deste aço (temperatura próxima à temperatura de revenido), permite a comparação dos resultados apresentados por este sistema com os anteriores.

A complexidade deste sistema motivou a busca por um segundo software e outro banco de dados além dos disponíveis no núcleo de termodinâmica computacional, que permitissem comparar resultados e aumentar o entendimento sobre a maneira adequada de selecionar as fases disponíveis para o sistema. Assim, para este sistema, são apresentados também equilíbrios calculados na Escola Politécnica da USP com o aplicativo Thermocalc.

Entretanto, não foi possível elaborar o diagrama de nitrocarburação de modo análogo ao realizado para os sistemas anteriores. Em todas as tentativas, tanto com o software FactSage quanto com o Thermocalc, não houve convergência para a determinação do equilíbrio em algumas regiões, impedindo, assim, o traçado completo do diagrama.

4.4.1 Elaboração da isoterma (560°C) para o sistema em função do nitrogênio

A análise que se segue é uma comparação entre os resultados do equilíbrio fornecido pelos dois aplicativos.

Por características inerentes ao Thermocalc, não foi possível seguir o método de análise baseado no potencial de nitrogênio na atmosfera. Como consequência, a análise que se segue foi baseada na adição de nitrogênio em massa na liga.

Na Figura 24 pode-se visualizar o resultado dos cálculos de equilíbrio fornecido pelo Thermocalc, apresentados na forma de um gráfico que relaciona a fração em massa das fases presentes com o teor de nitrogênio na liga. Na Figura 25, encontra-se o gráfico análogo, produzido com os resultados fornecidos pelo FactSage.

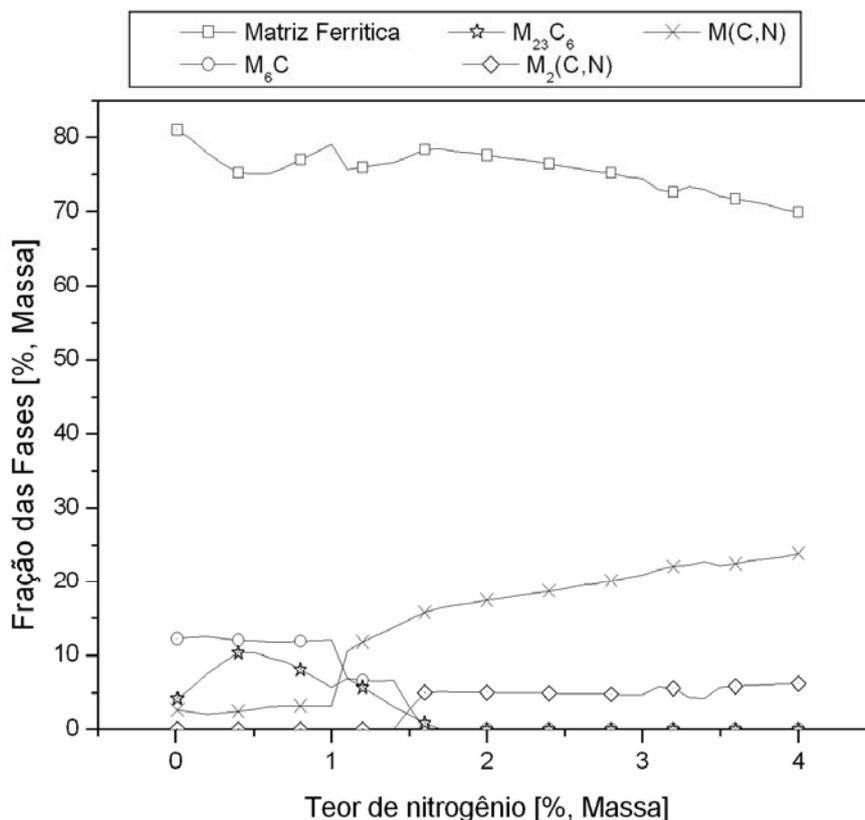


Figura 24 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o Thermocalc, em função do teor de nitrogênio, em massa. Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço

Segundo Hoyle (1988), em aços rápidos, o carboneto majoritário é designado pela fórmula geral M_6C , onde M representa Fe, W ou Mo com traços de outros elementos. Normalmente, a variação fica entre Fe_3W_3C até Fe_4W_2C (sendo que, nesta fórmula, W e Mo são intercambiáveis). Está presente também, neste tipo de aço, o carboneto M_2C , onde M novamente representa W ou Mo. Vanádio ocorre na forma de carbonetos tipo MC, enquanto o cromo encontra-se presente na fase $M_{23}C_6$.

No resultado fornecido pelo Thermocalc, verificamos que a composição nominal do aço (ponto zero do diagrama) fornecida pelo programa reproduz o encontrado na literatura, sendo formada, além da matriz ferrítica, pelas fases: M_6C , representando carbonetos de Fe, W e Mo; a fase $M_{23}C_6$, composta em grande parte por carbonetos de cromo; e a fase $M(C,N)$, que representa o carboneto de vanádio.

Aumentando-se a presença de nitrogênio na liga, principalmente em teores superiores a 1%, nota-se que as fases $M_{23}C_6$ e M_6C têm suas massas reduzidas em favor da

fase $M(C,N)$, que agora começa a representar também nitretos/carbonitretos formados por praticamente todos os elementos presentes na liga.

Em teores superiores a 1,5% de nitrogênio, além da matriz ferrítica, o equilíbrio é formado pelas fases: $M_2(C,N)$, que mantém constante a sua massa, representando principalmente o carboneto de molibdênio; e $M(C,N)$, que aumenta sua massa em função do aumento do teor de nitrogênio.

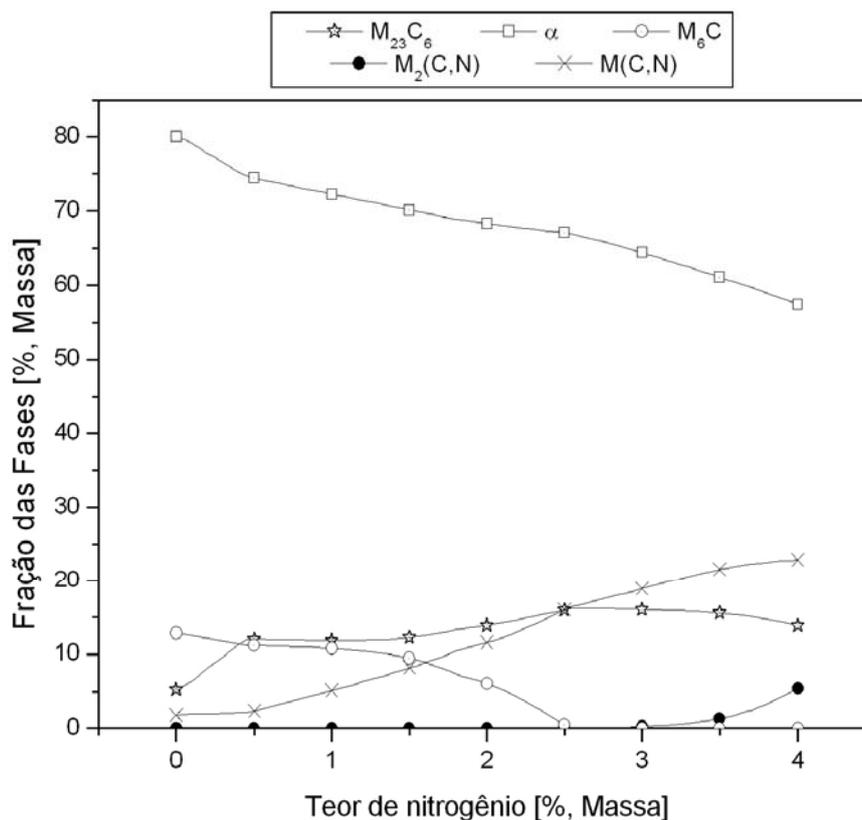


Figura 25 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o FactSage, em função do teor de nitrogênio, em massa. Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço

O resultado fornecido pelo FactSage (teores entre a composição nominal e 0,5% de nitrogênio) apresenta composições – em termos de fases – semelhantes às fornecida pelo ThermoCalc. A partir deste ponto, nota-se a queda contínua da massa da fase M_6C , até deixar de fazer parte do equilíbrio (em 2,5% de nitrogênio), e o aumento gradual da massa da fase $M(C,N)$.

A fase $M_2(C,N)$ fará parte do equilíbrio para teores superiores a 3%, até o limite deste gráfico, representando o carbonitreto de ferro, ou fase ϵ .

A massa da fase $M_{23}C_6$ mantém-se constante entre 0,5% até 1,5% de nitrogênio. A partir deste ponto apresenta pequenas variações em sua massa, mas em toda faixa de composição descrita neste gráfico representa um carboneto de cromo e molibdênio.

Comparando-se os dois gráficos, nota-se que a fase $M_{23}C_6$, nos cálculos realizados com o FactSage, apresenta uma faixa maior de estabilidade. Embora os dois bancos de dados tenham uma fase com a mesma denominação, o Thermocalc favorece a formação do carboneto limitado ao molibdênio (M_2C). Contudo, em ambos os aplicativos, os elementos de liga, na fase $M_{23}C_6$, apresentam a mesma proporção.

Apenas com as informações disponíveis não foi possível determinar qual resultado é mais adequado para representar o equilíbrio. Além disso, não é possível saber se esta discrepância é gerada em função apenas de uma ou várias fases, ou pela maneira como os aplicativos manipulam e selecionam estas fases.

Com a finalidade de dirimir estas dúvidas, seria necessária a realização de um estudo experimental buscando identificar estes carbonitretos, ou um estudo mais profundo sobre o cálculo destes equilíbrios, analisando os critérios de seleção utilizados para determinar a distribuição da massa destes elementos entre as fases, o que está além do escopo deste trabalho.

Cabe salientar, contudo, algumas similaridades entre os dois resultados, além daquela já mencionada, entre a composição nominal e o teor de 0,5%. Em ambos os gráficos, nota-se que a fase M_6C dá lugar à $M_2(C,N)$, ainda que a primeira delas seja estável por uma extensão maior do teor de nitrogênio no FactSage. Além disso, os dois resultados mostram a forte tendência de formação de nitretos ou carbonitretos tipo $M(C,N)$.

4.4.2 Análise do sistema com o uso dos resultados fornecidos pelo FactSage

Em função unicamente da disponibilidade, a análise deste sistema limita-se aos resultados fornecidos pelo FactSage. Assim, seguindo o mesmo método utilizado para simular o processo de nitretação das ligas anteriores, as fases presentes no equilíbrio em função do aumento do potencial de nitrogênio do sistema estão apresentadas na Figura 26.

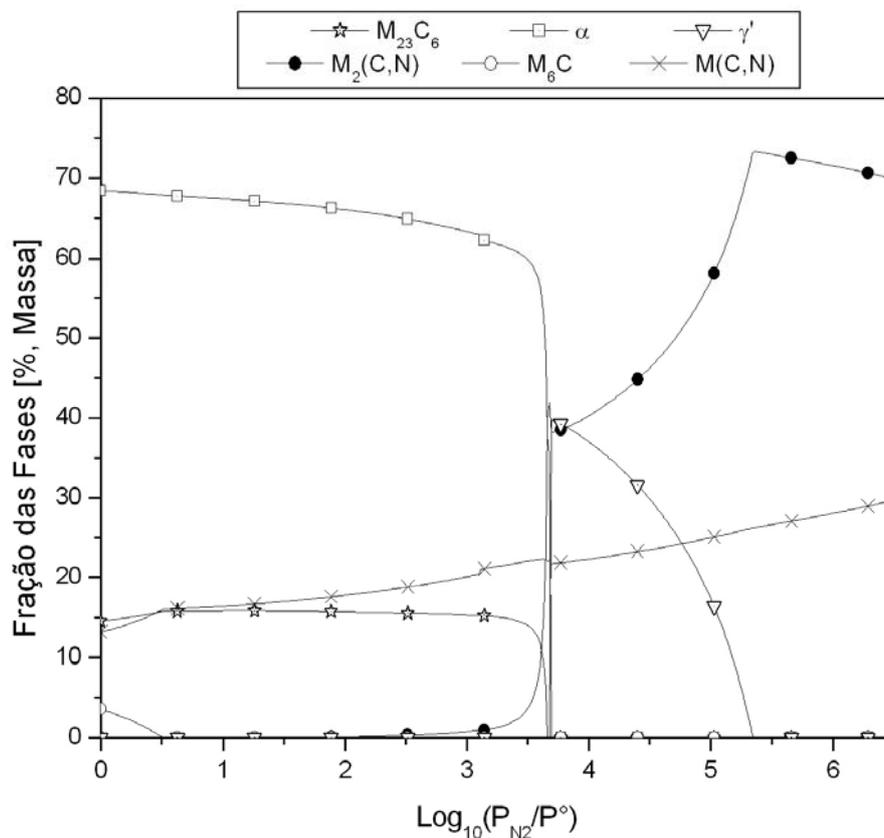


Figura 26 - Fração, em massa, das fases presentes no equilíbrio que simula o processo de nitretação utilizando o FactSage, em função do $\text{Log}(P_{N_2}/P^\circ)$. Composição da liga: 0,81C; 6,09W; 0,27Mn; 4,02Cr; 0,27Si; 4,82Mo; 1,72V e Fe balanço

Entre $\text{Log}(P_{N_2}/P^\circ)$ 0 e 3,69, os resultados apresentados na Figura 26 reproduzem aqueles já verificados na figura 25 para faixa de teores de nitrogênio entre 2,19 e 4, apresentando as mesmas fases, assim como suas proporções. Não poderia ser de outra forma, uma vez que as duas regiões reproduzem o mesmo equilíbrio.

Para permitir a comparação com os resultados mostrados na Figura 25, pode-se utilizar a Figura 27, que relaciona o potencial de nitrogênio na atmosfera com o teor de nitrogênio na liga.

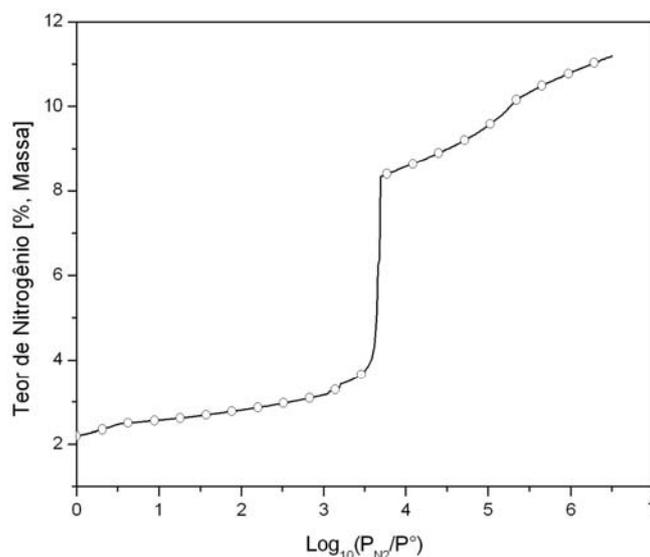


Figura 27 – Soma do teor de nitrogênio, em massa, presente nas fases condensadas do sistema, em função do potencial de nitrogênio na atmosfera.

A Figura 27 mostra uma descontinuidade na função que relaciona o potencial de nitrogênio na atmosfera à quantidade de nitrogênio total, presente nas fases condensadas – como é comum neste tipo de equilíbrio condicionado pelo potencial.

A partir de $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ 3,69 nota-se a queda brusca na massa da fase α e o crescimento da massa da fase $M_2(C,N)$ representando o carbonitreto de ferro na fase ϵ . Além disso, observa-se que este é o primeiro ponto em que a fase γ' está presente, sendo que fará parte do equilíbrio até o $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ igual a 5,34. Em relação à fase $M(C,N)$, nota-se que ela mantém seu crescimento contínuo, já observado no resultado anterior (Figura 4.19).

Assim, a análise da Figura 26 permite avaliar que as possíveis estruturas resultantes da nitretação de um aço AISI M2 serão:

- a) ϵ e $M(C,N)$ para $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ maior que 5,34;
- b) ϵ , γ' e $M(C,N)$ para $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ entre 3,69 e 5,34;
- c) ϵ , $M_{23}C_6$, α e $M(C,N)$ para $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ entre 1,66 e 3,69;
- d) $M_{23}C_6$, α e $M(C,N)$ para $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ entre 0,5 e 1,66;
- e) M_6C , $M_{23}C_6$, α e $M(C,N)$ para $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ entre 0 e 0,5.

Estes resultados, de maneira geral, estão coerentes com os encontrados na literatura, como podemos ver no trabalho de Kwietniewski *et al.* (2004). Estudando a vida útil de ferramentas de usinagem, realizaram experimentos de nitretação de amostras de aço AISI M2 (temperatura 500°C, mistura gasosa de composta por 5%N₂+95%H₂). Em análises raio-X não identificaram a presença de camada de compostos, identificando apenas, além do Ferro α , as fases M₆C, Carboneto de Ferro e Carboneto de Vanádio. A concentração de nitrogênio na superfície, determinada por GDOES (*glow discharge optical spectroscopy*), era de aproximadamente 3,4% em massa.

Rocha, Strohaecker e Hirsch (2003), com objetivo de avaliar a resistência ao desgaste para o aço AISI M2, estudaram o processo de nitretação para estes aços. Para tanto, realizaram ensaios de nitretação em uma temperatura de 500°C, utilizando duas misturas gasosas: 5% e 76% de N₂ em volume, com H₂ em balanço. Como resultados, identificaram a presença de uma camada de compostos formada pela fase ϵ para mistura gasosa rica em nitrogênio, sendo que o teor de nitrogênio na superfície era de aproximadamente 11% em massa. Para as amostras nitretadas com a composição contendo menos nitrogênio, não foi identificada a presença da camada de compostos, e o teor de nitrogênio na liga estava próximo de 3% em massa. Este resultado, exceto pela ausência dos carbonitretos M(C,N), concorda com os resultados apresentados neste trabalho. Entretanto, os autores não excluem a presença de precipitados que poderiam ser classificados como sendo estes carbonitretos. Neste caso, mais uma vez, a dificuldade de análise impede a completa comparação dos resultados.

Tier (1998), em sua tese de doutorado, propõe que os precipitados formados nos contornos de grão de aços M2 submetidos ao processo de nitretação sejam identificados como cementita. Este fato, considerando estes resultados, deve ser imputado ao uso comum na metalurgia do termo cementita para designar carbonetos contendo Fe.

Jurci e Stolar e Hnilica (2003) nitretaram amostras do aço AISI M2, em temperaturas de 530°C, por 120 minutos, utilizando uma mistura gasosa contendo 25% de nitrogênio e 75% de hidrogênio. Através de análises de raios-X identificaram a presença das fases ϵ e γ' , além de carbonitretos e a fase M₆C. Seus resultados, exceto pela presença da fase M₆C, concordam com os cálculos realizados com o FactSage.

5 CONCLUSÕES

Todos os sistemas estudados passam a dissolver uma grande quantidade de nitrogênio sempre que o mesmo valor, $\log(P_{N_2}/P^\circ)$ igual a 3,69, é atingido, independentemente dos elementos de liga presentes nos sistemas. Este valor coincide com a presença da fase γ' – a primeira fase rica em nitrogênio após *gap* de concentrações que caracteriza os sistemas definidos por potenciais químicos – para todos os casos.

Todos os elementos de liga estudados neste trabalho aumentam a estabilidade da fase ε , proporcionando a participação da fase no equilíbrio para menores potenciais de nitrogênio. Isto é evidente da comparação com o diagrama de Leher.

Observa-se que o teor de carbono influencia a estabilidade da fase γ' , de forma que quanto maior o teor de carbono, menor o potencial de nitrogênio necessário para o estabelecimento da fase ε pura.

O ponto em que a fase γ' deixa de participar do equilíbrio se modifica, para o mesmo teor de carbono, em função dos elementos de liga. No caso do manganês, um aumento no seu teor provoca uma redução no campo de estabilidade da fase γ' .

Quanto menor o teor de carbono, maior a massa de nitreto produzido, chegando a ser quase inexistente para teores elevados desse elemento na liga contendo 0,3%Mn.

Da comparação entre os cálculos de determinação do equilíbrio pela adição de nitrogênio em massa e pelo estabelecimento de um potencial de nitrogênio, para o aço AISI M2 verificou-se que o primeiro dos métodos é mais susceptível a instabilidades numéricas.

A comparação das simulações com os resultados encontrados na literatura apresenta grande similaridade, comprovando a eficiência do programa e do método utilizados. Ainda que, sob o ponto de vista termodinâmico, em nenhum dos sistemas, para todas as condições, o subsistema sólido foi composto apenas da fase γ' . Isto decorre provavelmente de fatores cinéticos que garantem à fase γ' a condição de precursora da camada de compostos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dirimir as dúvidas resultantes da comparação entre os resultados obtidos pelos dois aplicativos (para o aço AISI M2) com bancos de dados mais consistentes.

Combinar os resultados obtidos com o auxílio da termodinâmica computacional, referentes à relação entre os potenciais de nitrogênios e as fases presentes no equilíbrio, com modelos cinéticos capazes de prever a difusão do nitrogênio nas fases.

Realizar experimentos visando à identificação dos carbonitreto onde os resultados da simulação discordaram da literatura, de modo a aprimorar os modelos para predição destas fases.

REFERÊNCIAS

- ALVES JUNIOR, C.; *et al.* Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 110, p. 13–18, 2007.
- ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a Plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFERN, 2001.
- ANNAMALAI, K.; PURI, I. K. **Advanced Thermodynamics Engineering**. New York: CRC Press LLC, 2002.
- ANTONIO, C. A. V. **Nitreção por Plasma dos Aços Baixo Carbono ABNT 1020 e ABNT 8620**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- APPOLAIRE, B.; GOUNE, M. Linear stability analysis of a γ' -Fe₄N nitride layer growing in pure iron. **Computational Materials Science**, New York, v. 38, p. 126–135, 2006.
- ASHRAFIZADEH, F. Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 173–174, p. 1196–1200, 2003.
- BAKER, H. Introduction to Alloy Phase Diagrams. In: **ASM Handbook**. Warriendale: ASM International, 1991, v.3 - Alloy Phase Diagrams, p. 6-60.
- BALE, C.W.; *et al.* FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, New York, v. 26, n. 2, p. 189-228, 2002.
- BELL, T. Gaseous and Plasma Nitrocarburizing of Steels. In: **ASM Handbook**. Warriendale: ASM International, 1991, v. 4 Heat Treating, p.425-436.
- BELL, T.; SUNL, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, London, v. 59, p. 14-15, 2000.

BRUZZONI, P.; *et al.* Hydrogen permeation modification of 4140 steel by ion nitriding with pulsed plasmas. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 110, p. 13–18, 1998.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES M. **Thermodynamics: an engineering approach**. 5 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2005

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7.ed. São Paulo: ABM, 1998.

CORENGIA, P.; *et al.* Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel. **Surface and Coatings Technology**. Lausanne, v. 200, p. 2391-2397, 2005.

DARKEN, L.S.; GURRY, R.W. **Physical Chemistry of Metals**. São Paulo: Mcgraw Hill Book Company, 1953.

DIMITROV, V. I.; *et al.* Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of Iron. **Computational Materials Science**, New York, v.15 p. 22 – 34, 1999.

FROEHLICH, A. R. **Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

GENEL, K.; DEMIRKOL, M.; MEHMET, C. Effect of ion nitriding on fatigue behaviour of AISI 4140 steel. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. A279, p. 207–216, 2000 a.

GENEL, K. DEMIRKOL, M. MEHMET, C. Corrosion fatigue behaviour of ion nitrided AISI 4140 steel. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. A288, p. 91–100, 2000 b.

GOUNE, M. *et al.* Thermodynamic and structural studies on nitrided Fe -1.62%Mn and Fe- 0.56%V alloys. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. A351, p. 23- 30, 2003.

GRÄFEN, W.; EDENHOFER, B. New developments in thermo-chemical diffusion processes. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 200, p. 1830–1836, 2005.

HACK, K. **The SGTE Case Book**: thermodynamics at work. London: Institute of Materials, 1996.

HIRSCH, T.; CLARKE, T.G.R.; ROCHA, A. S. An in-situ study of plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 201, p. 6380–6386, 2007.

HOYLE, G. **High Speed Steels**. [S.l.]: Butterworth and Co. Ltd, 1988

JURCI, P.; STOLAR, P.; HNILICA, F. Plasma nitriding of P/M2 tool steel – structures and properties. **Materiali in Tehnologije**, [S.l.:s.n.], v. 37 n. 3-4, p. 145, 2003.

KAMMINGA, J. D.; JANSSEN, G. C. Calculation of nitrogen depth profiles in nitrided Fe-Mn and Fe-V. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 200 p. 909– 912, 2005.

KEDDAM, M.; DJEGHLAL, M.E.; BARRALLIER, L. The use of Calphad approach to analyse the phase stability of nitrided 32CrMoV13 grade steel: Validation by XRD experiment. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 59, p. 1214– 1218, 2005.

KEDDAM, M.; DJEGHLAL, M.E.; BARRALLIER, L. A diffusion model for simulation of bilayer growth (ϵ/γ') of nitrided pure iron. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. A 378, p. 475–478, 2004.

KWIETNIEWSKI, C.; *et al.* Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 179, p. 27–32, 2004.

LAMPMAN, S. Introduction to Surface Hardening of Steels. In: **ASM Handbook**. Warriendale: ASM International; 1991, v. 4 - Heat Treating, p. 607-1030.

MAO, H. **Thermodynamic Modelling and Assessment of Some Alumino-Silicate Systems**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm 2005.

MEDINA-FLORES, A.; *et al.* Structural analysis of AISI-SAE 4140 steel nitrided by post-discharge microwave. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 188–189, p. 7– 12, 2004.

MITTEMEIJER E.J; SLYCKE J.T. Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres. **Surface Engineering**, Lausanne, v.12. n.2. p.152-162, 1996.

PESSIN, M. A. **Caracterização de Camadas Nitretadas a Plasma em Aço ABNT 1045 com a Aplicação de uma Fonte de Potência Pulsada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

PODGORNIK, B.; VIZINTIN J.; LESKOVSEK V. Wear properties of induction hardened, conventional plasma nitrided and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel in dry sliding conditions. **Wear**, Lausanne, v. 232, p. 231–242, 1999.

ROCHA A. S. STROHAECKER, T. HIRSCH, T. Effect of different surface states before plasma nitriding on properties and machining behavior of M2 high-speed steel. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 165, p. 176–185, 2003.

ROCHA, A. S. **Influencia do Estado Superficial Prévio na Nitretação a Plasma do Aço ABNT M2**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SANTOS, C. E, Z. **Simulação Termodinâmica dos Processos de Nitretação, Nitrocarburação e Carbonitretação Gasosas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SMITH J. M.; VAN NESS H. C.; ABBOTT M. M.; **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC p 453 -455, 2000.

STAIA, M. H.; *et al.* Behavior of the pulsed ion nitrided AISI 4140 steel/CVD TiN coatings as tribological pair. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 377- 378, p. 650 – 656, 2000.

STØLEN, S.; GRANDE, T.; ALLAN, N. L. **Chemical Thermodynamics of Materials: macroscopic and microscopic aspects**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004

TENG, L.; AUNE, R.; SEETHARAMAN, S. Thermodynamic investigations of the Mn–Ni–C–N quaternary alloys by solid-state galvanic cell technique. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 388, p. 250–257, 2005.

TIER, M. A. D. **Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

WINTERBONE, D. E. **Advanced Thermodynamics for Engineers**, New york: John Wiley & Sons, Ltd, 1997.