

ESTUDO DAS FASES PRESENTES NAS CAMADAS OBTIDAS POR NITRETAÇÃO GASOSA DE LIGAS FERROSAS POR MEIO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA ¹

Nestor Cezar Heck ²
Giovanni Rosa ³

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 com a nitretação gasosa, com a finalidade de compreender e, assim, melhorar o controle desses processos. A termodinâmica dos materiais é uma ferramenta valiosa para esse estudo pois é capaz de fornecer informações fundamentais sobre fases (da microestrutura) presentes (ou que podem vir a se formar) em um sistema a uma certa temperatura e pressão. Na prática, contudo, estes prognósticos ainda dependem de uma cinética micro ou macroscópica favorável para serem verdadeiros. Nesse trabalho serão ressaltados alguns aspectos interessantes relacionados à nitretação como, por exemplo: fases presentes nas camadas superficiais, alterações na atividade do carbono e difusão "up-hill".

Palavras-chave: Nitretação; Termodinâmica computacional; Simulação

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PHASES PRESENT IN CASES OF GASEOUS NITRIDED FERROUS ALLOYS

Abstract

This work, done with the help from the computational thermodynamics, proceeds a systematic study on the fundamentals of thermochemical treating related with nitriding. The materials thermodynamic provides fundamental information on the phases (of the microstructure) which can be present (or be developed) in a system at a certain temperature and pressure. These prognosis, however, still depend on a favorable micro or macro kinetics to be true. In this work some interesting aspects related with nitriding are highlighted, e.g., phases present in cases, change of the carbon activity, up-hill diffusion.

Key words: Gas nitriding; Computational thermodynamics; Simulation

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Dr.-Ing., professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

³ Eng. de Materiais, aluno do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

1 INTRODUÇÃO

Esse trabalho, realizado com base na termodinâmica computacional, dá continuação a um estudo sistemático – ver, por exemplo^(1,2) – que trata dos fundamentos dos tratamentos termoquímicos metalúrgicos com base na nitretação gasosa.

A introdução de nitrogênio em um metal com o auxílio de uma atmosfera apropriada é conhecida como nitretação gasosa. A superfície tratada compõe-se – em linhas gerais – de duas camadas: a camada (branca) de compostos – responsável pelas boas propriedades tribológicas e de resistência à corrosão – e a camada de difusão – que determina as propriedades mecânicas com base na sua dureza e profundidade.⁽³⁾

Este estudo, com base em simulações realizadas por meio da termodinâmica computacional, tem por finalidade apresentar a previsão de quais fases poderiam tomar parte nas várias camadas de um material ferroso submetido a um processo de nitretação gasosa.^(4,5)

Alguns aspectos que podem prejudicar a obtenção de resultados desejados com o tratamento de nitretação como, por exemplo, a decomposição dos nitretos ou uma modificação na composição, nas fases – como consequência de algum mecanismo que envolva a difusão de algum soluto – e que provocam alterações nas propriedades do material tratado, também podem ser analisados com base na termoquímica, mas serão apenas tratados brevemente aqui.

2 METODOLOGIA

Software e bancos de dados

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.⁽⁶⁾

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.

Composição

A composição das ligas usadas no presente trabalho, embora corresponda àquela de algumas ligas comerciais, é simplificada e tem, fundamentalmente, um caráter científico.

Aspectos adicionais

Considera-se, nesta análise, que o carbono não pode deixar as fases condensadas – para a atmosfera, por exemplo – e nem difundir em direção ao núcleo da peça. Essas considerações são importantes pois, em princípio, ambas são possíveis (ver discussão adiante).

Algumas composições multifásicas são apenas 'pontuais' – num diagrama, ponto 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 estas situações foram criteriosamente ignoradas.

A análise aqui descrita corresponde genericamente à superposição de campos onde diferentes fases são estáveis. Cada um desses campos é delimitado pela 'linha de quantidade zero da fase' (ZPL = *zero phase line*). Embora o aplicativo seja capaz de produzir um diagrama de fases em equilíbrio, algumas vezes foi feito o cálculo do equilíbrio para uma condição específica, de modo a esclarecer pontos pouco claros.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistemas Fe-N e Fe-N-C

Inicialmente serão revisados os sistemas mais simples: Fe-N e Fe-N-C. No primeiro desses sistemas, o diagrama de fases condensadas no equilíbrio em função da temperatura e atividade do nitrogênio – ou diagrama de Lehrer (Figura 1(a)) –, nos mostra que, para a isoterma 560°C (ver linha tracejada na Figura 1(a)), a fase em equilíbrio com uma atmosfera de nitrogênio gasoso, sob uma atividade crescente do N₂, – ou seja, a fase que se desenvolverá na superfície de uma peça – será, consecutivamente: α , γ' e, por último, a fase ϵ . Como o potencial químico do nitrogênio cai, da superfície para o núcleo da peça submetida ao tratamento de nitretação, é lógico esperar-se que se formem camadas de fases, na peça, na ordem inversa daquela mostrada. Assim, se o potencial de nitrogênio for suficientemente alto para que a fase ϵ se forme na superfície da peça, então, na direção do núcleo, a outra camada (provavelmente) será γ' (no núcleo, a fase estável é a α). A probabilidade de que a fase mais estável de todas venha a se formar *imediatamente* abaixo daquela na superfície – no caso, a fase α (mais N₂) – contudo, não é nula!

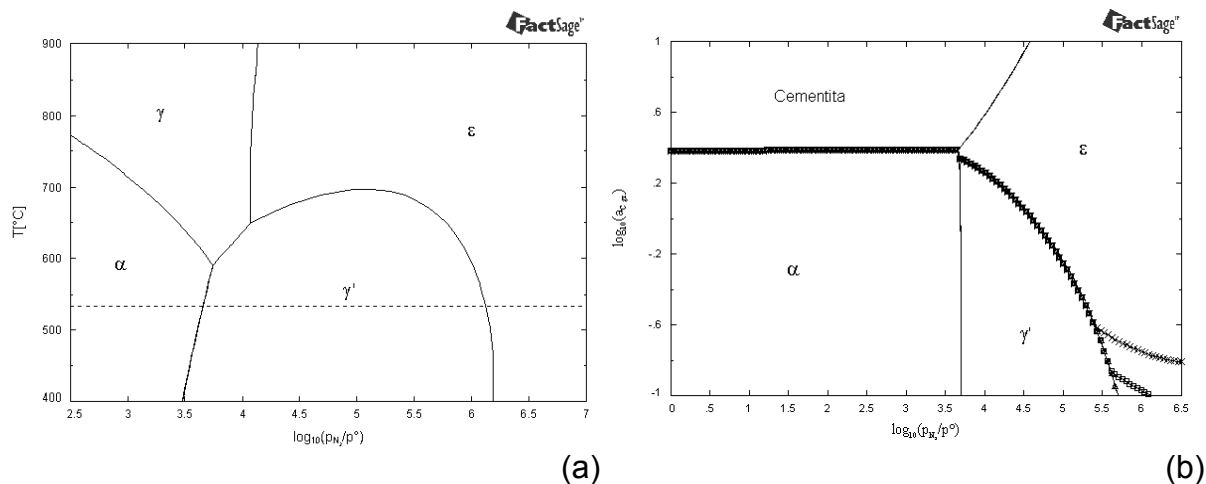


Figura 1. Diagrama de fases (sistema Fe-N) em função da temperatura e da atividade do nitrogênio, ou diagrama de Lehrer (a); corte isotérmico à 560°C (fases do sistema Fe-N-C) em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburente (b); referências: N₂(g), p° = 1 (atm), e grafita; as linhas com símbolos correspondem à *nitretação* de ligas Fe-C (legenda: x = 1% C, □ = 0,8% C, Δ = 0,4% C e ○ = 0,2% C)

Já no segundo sistema, o ternário Fe-N-C, as fases condensadas participantes do equilíbrio, à temperatura de 560°C, em função do potencial químico do nitrogênio e do carbono de uma atmosfera nitrocarburente, são aquelas mostradas na Figura 1(b).

O fato de se poder mostrar, ao mesmo tempo, o desenvolvimento da *nitretação* gasosa de uma *liga* Fe-C – linhas com símbolos superpostas ao diagrama

de fases –, torna essa figura muito interessante. Conclui-se, a partir delas, que o sistema (considerando apenas as fases condensadas) é tipicamente bifásico! Em função da atividade crescente do nitrogênio na atmosfera, pode-se ver que a camada superficial de uma peça tratada compõe-se desde α + cementita, $\alpha + \varepsilon$, $\gamma' + \varepsilon$ e, até, por fim, da fase ε sozinha. O sistema é monofásico (afora a atmosfera), contudo, *apenas* para uma combinação de atividades muito elevadas de nitrogênio com teores altos de carbono na liga (Figura 1(b), símbolos: $x = 1\%C$, $\square = 0,8\%C$). Um aspecto interessante a ressaltar é que – ao contrário do acontece com o ferro puro (ver diagrama de Lehrer) – das fases ricas em nitrogênio, a fase ε (em equilíbrio com a fase α) é a ‘primeira’ (fica estável em atividades menores) a participar do equilíbrio, ‘antes’ mesmo que a fase γ ! Assim, se o potencial químico do nitrogênio for suficientemente alto e o teor de carbono elevado para que a fase ε se forme na superfície da peça, então, na direção do núcleo, as outras camadas (provavelmente) serão: $\gamma' + \varepsilon$, e, por último, $\alpha + \varepsilon$ (o núcleo é composto pelas fases α + cementita).

3.2 Sistema Fe-N-C-Mn

As fases em equilíbrio correspondentes ao sistema quaternário Fe-N-C-Mn também foram calculadas para a mesma isoterma de 560°C, em função das atividades do carbono e do nitrogênio da atmosfera.

Para melhor se avaliar o efeito do manganês, foi realizada a simulação da carbonitretação de duas ligas com as seguintes composições: 99,7% Fe 0,3% Mn (Figura 2) e 99,1% Fe 0,9% Mn (Figura 3).

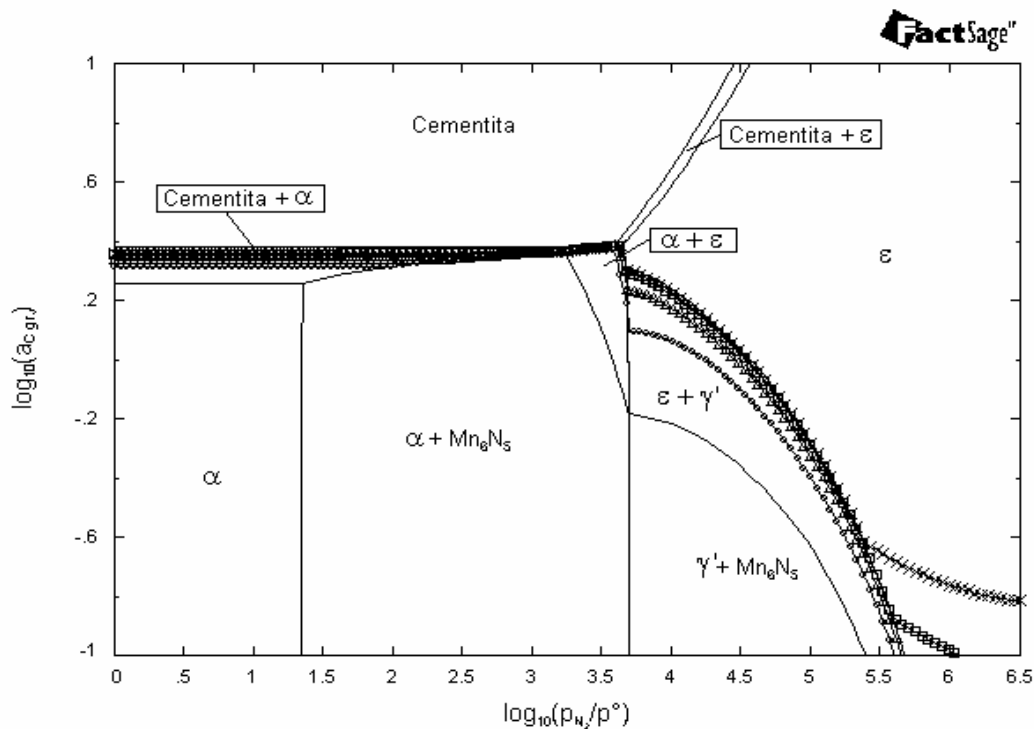


Figura 2. Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) em função das atividades do nitrogênio e do carbono para a temperatura de 560°C; composição da liga em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburente: 99,7%Fe e 0,3%Mn; as linhas com símbolos correspondem à nitretação de ligas Fe-Mn-C (legenda: $x = 1\%C$, $\square = 0,8\%C$, $\Delta = 0,4\%C$ e $\circ = 0,2\%C$)

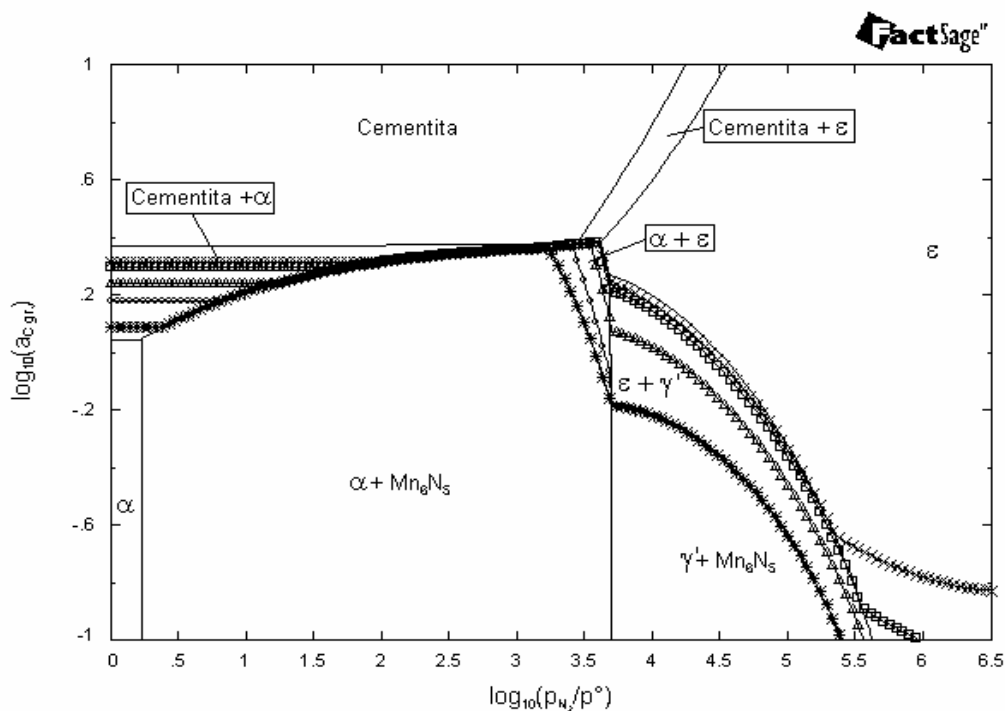
A primeira delas serve para se avaliar a nitretação de aços ao carbono com baixo teor de manganês como, por exemplo, o aço ABNT1020; a outra considera ligas com teor de manganês mais elevado.

De um modo geral, a participação da fase intermetálica Mn_6N_5 no equilíbrio, a expansão da faixa de atividades do nitrogênio onde a combinação das fases $\alpha + \varepsilon$ está presente no equilíbrio, e o fato de as linhas de equilíbrio entre fases do sistema Fe-N-C terem se tornado regiões são, basicamente, as maiores diferenças entre este sistema e o anterior.

Por outro lado, comparando-se a liga de baixo teor de Mn com a outra, percebe-se, que o campo de estabilidade da fase α monofásica se contrai notavelmente com o aumento do teor de Mn; isto se deve à expansão da área onde a fase Mn_6N_5 é estável. Conforme será visto a seguir, esse fato produz diferenças significativas na *nitretação* de ligas Fe-Mn-C de teores variados de carbono.

O estudo da *nitretação* de ligas Fe-C-Mn revela alguns aspectos interessantes em relação aos teores de carbono e manganês combinados – embora um mesmo comportamento geral (similar ao sistema anterior) exista, com as mesmas fases e seqüências se desenvolvendo, e com a presença de uma camada monofásica (fase ε) para teores elevados de carbono e elevadas atividades de nitrogênio.

Figura 3. 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: 99,1%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 o = 0,2% C)

Para a liga com o menor teor de manganês, se o potencial químico do nitrogênio for suficientemente alto e o teor de carbono elevado para que a fase ε se estabeleça na superfície da peça, então, na direção do núcleo, as outras camadas (provavelmente) serão: $\gamma' + \varepsilon$, $\alpha + \varepsilon$, $\alpha + \varepsilon +$ cementita e, por último, $\alpha +$ cementita + Mn_6N_5 (o núcleo é composto pelas fases $\alpha +$ cementita).

Para a liga com o maior teor de manganês, se o potencial químico do nitrogênio for suficientemente alto e o teor de carbono elevado para que a fase ϵ se forme na superfície da peça, então, na direção do núcleo, a seqüência de camadas é exatamente a mesma do caso anterior. Uma diferença marcante existe, no entanto, em relação à liga com baixo teor de carbono (0,2%C): ela apresenta já na superfície uma camada (trifásica) contendo a fase intermetálica Mn_6N_5 . Ela desaparece nas duas camadas inferiores ($\alpha + \epsilon$ e $\alpha + \epsilon$ + cementita) para logo após reaparecer junto com as fases α e cementita !

A Figura 4 mostra 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 dos fatos descritos, nota-se a forte dependência da massa da fase Mn_6N_5 com o teor de carbono – chega a ser quase inexistente para teores elevados desse elemento e 0,3%Mn!

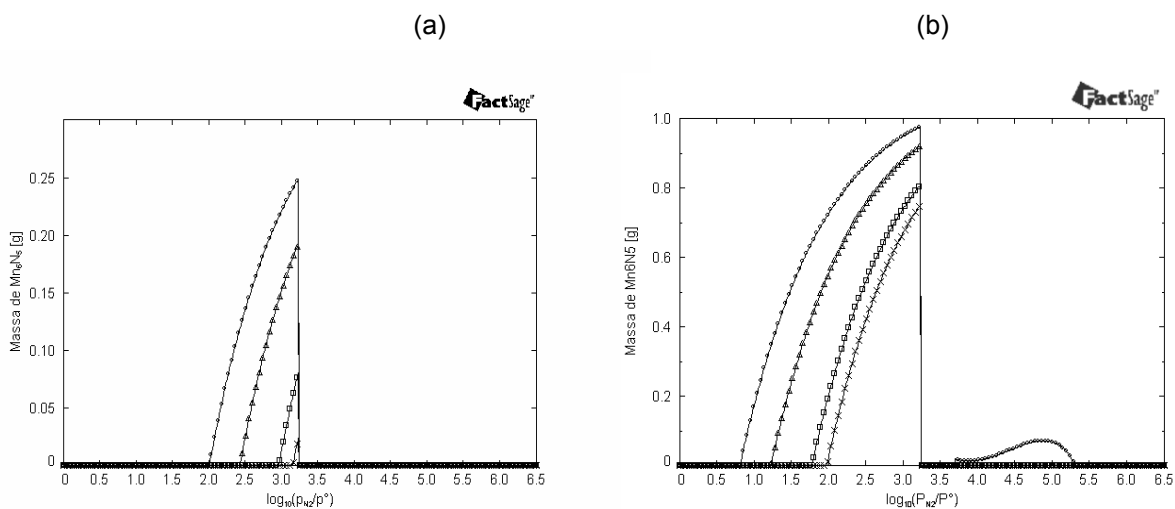


Figura 4. Massa da fase Mn_6N_5 no sistema Fe-N-C-Mn no equilíbrio, em função da atividade do nitrogênio, para a temperatura de 560°C; 0,3%Mn (a); 0,9%Mn (b); (legenda: x = 1%C, □ = 0,8%C, Δ = 0,4%C e ○ = 0,2%C)

Também para a liga com o maior teor de manganês e especialmente para a liga de menor teor de carbono, é digna de nota a dependência da atividade do carbono com relação à atividade do nitrogênio, Figura 3. Sob a ação do nitrogênio que se dissolve na peça, ela sobe gradativamente em direção às camadas superficiais. Em que pese o abaixamento provocado pelo aparecimento das fases com teor elevado de nitrogênio, átomos de carbono dissolvidos na matriz, junto à superfície, apresentam um potencial químico diferente e maior do que aqueles no interior da peça. A seguinte hipótese pode, então, ser formulada com base na termodinâmica: havendo uma diferença significativa no potencial químico entre a superfície e o núcleo e uma mobilidade razoável do soluto em questão, bastaria dar-se o tempo necessário para que o ele migrasse de um ponto para o outro. Com o desenvolvimento do processo, a concentração de carbono da superfície diminuiria, ficando *menor* que o teor inicial de carbono da liga – o que é uma característica da chamada difusão "up-hill" de Darken, onde um elemento migra de uma região de menor teor para outra de maior concentração. Isso acontecendo, haveria a tendência de formação de um *acúmulo* de carbono em algum ponto mais para o interior da liga – fato que certamente modificaria as hipotéticas camadas descritas no presente trabalho.

3.3 Sistema Fe-N-C-Mn-Cr-Mo-Si

Verificou-se, para esse sistema, na isoterma 560°C, a participação de três novas fases: $M_{23}C_6$, CrN e Si_3N_4 – sendo que as duas últimas estão presentes em todas as atividades do carbono e do nitrogênio e, por isso, não estão denotadas na Figura 5.

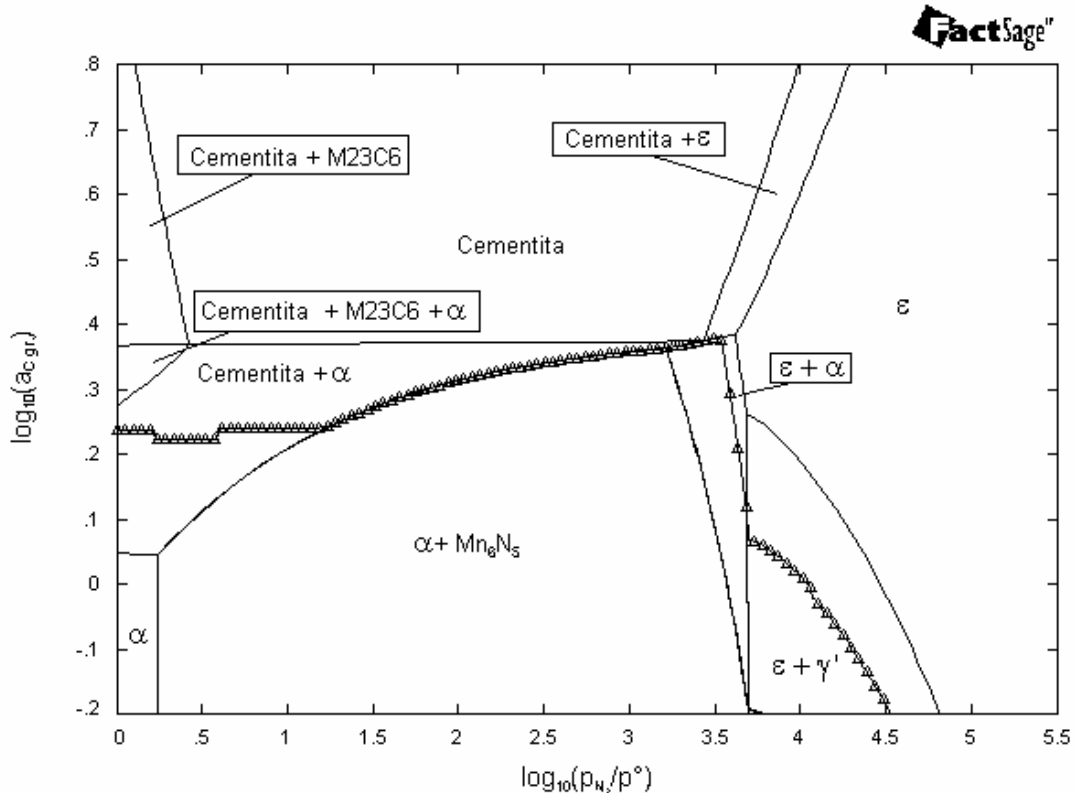


Figura 5. Diagrama de fases (sistema Fe-N-C-Mn) para a temperatura de 560°C em equilíbrio com uma atmosfera nitrocarburante, em função das atividades do nitrogênio e do carbono, com referências no $N_2(g)$, $p^\circ = 1$ (atm), e na grafita; as fases CrN e Si_3N_4 estão presentes em *todos* os campos; a linha com símbolos Δ 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

Este sistema permite a análise das fases presentes na *nitretação* do aço ABNT4140 (linha com o símbolo Δ na Figura 5); na direção do núcleo, as camadas (provavelmente) conterão, além das fases CrN e Si_3N_4 : $\gamma' + \epsilon$, $\alpha + \epsilon$, $\alpha + \epsilon +$ cementita e, por último, $\alpha +$ cementita + Mn_6N_5 (o núcleo é composto pelas fases $\alpha +$ cementita + $M_{23}C_6$).

Os resultados mostram que a modificação na atividade do carbono do material estudado também pode ser associada ao tratamento termoquímico de nitretação gasosa – pois apresenta uma dependência com a atividade do nitrogênio. Assim, também aqui valem as observações de que uma modificação na composição do material – das fases e das propriedades, por consequência – por meio da difusão do carbono, não seria de todo improvável.

5 CONCLUSÕES

Este estudo, realizado com base na termodinâmica computacional, mostra que diferentes fases podem participar das camadas formadas durante a nitretação gasosa. Algumas delas – ou a sua ordem, da superfície da peça ao seu interior – não são normalmente citadas na literatura.

Conforme sugere o comportamento da atividade do carbono no material sob nitretação, a possível difusão desse elemento poderia modificar, em algum grau, a microestrutura e, por consequência, as propriedades almejadas.

Além desses pontos específicos, 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.

Agradecimentos

Um dos autores, G. Rosa, agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado que possibilitou a sua participação nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 HECK,N.C.; SANTOS,C.E.Z. Simulação termodinâmica do processo de nitretação gasosa; parte I: atmosfera. In.: **Anais**, 57. Congresso Anual da ABM, São Paulo, ABM, 2002, p. 264-273
- 2 HECK,N.C.; SANTOS,C.E.Z.. Simulação termodinâmica do processo de nitretação gasosa; parte II: aço. In.: **Anais**, 57. Congresso Anual da ABM, São Paulo, ABM, 2002, p. 274-282
- 3 LILIENTAL,W.K, TYMOWSKI,G.J., TARFA,N. Melhorando propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas na nitretação a gás controlada e automática,
<<http://www.combustol.com.br/Downloads/A%20Arte%20da%20Melhor%20Nitretacao%20a%20E7%E3o.pdf>> acessado em 16 de janeiro de 2006
- 4 KEDDAMA,M., DJEGHLALA,M.E., BARRALLIER.L. The use of Calphad approach to analyse the phase stability of nitrated 32CrMoV13 grade steel: Validation by XRD experiment. **Materials Letters**, vol.59, p.1214-1218, 2005
- 5 KRUKOVICH, M.G. Simulation of the nitriding process. **Metal Science and Heat Treatment**, vol. 46, nrs. 1 – 2, p.25-31, 2004
- 6 BALE, C.W.; CHARTRAND, P. et alli. FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, Vol. 26. nr. 2, p.189-228, 2002