

TRATAMENTO CONCOMITANTE DE NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO A PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL 15-5 PH

E.A. Bernardelli*; L.M. Santos; P.C. Borges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, 80.230-901, Curitiba, PR

Recebido: 21 de agosto, 2007; Revisado: 18 de dezembro, 2007

Palavras-chave: 15-5 PH, envelhecimento e nitretação a plasma.

RESUMO

Neste trabalho realizou-se o tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma no aço inoxidável 15-5 PH (*Precipitation Hardening*), tendo como variáveis de controle o tempo (2, 4 e 6 h) e a temperatura (390, 440 e 490 °C) de tratamento. O maior valor de dureza do núcleo foi obtido com o maior tempo (6 h) e com a menor temperatura (390 °C) de tratamento. A formação da camada composta foi favorecida utilizando-se longo tempo (6 h) e alta temperatura (490 °C) de tratamento. Em todas as condições de tratamento realizadas foi detectada a presença das fases ϵ , γ' e CrN, sendo que nas condições de tratamento realizadas na temperatura de 490 °C a presença de CrN foi mais pronunciada do que nas outras condições de tratamento. Pelos resultados apresentados pode-se concluir que as condições N390₂, N440₂ e N390₆ foram as que apresentaram os melhores resultados, ou seja, nestas condições obteve-se a máxima dureza do núcleo; as camadas compostas apresentaram durezas apreciáveis e são menos frágeis se comparadas com as outras condições de tratamento.

ABSTRACT

In this work was studied the concomitant treatment of nitriding and ageing by plasma of the stainless steel 15-5 PH, the control variables were the time (2, 4 and 6 h) and the temperature (390, 440 and 490 °C). The highest value of nucleus hardness was obtained for long time (6 h) and lowest temperature of treatment. The formation of the composed layer was favoured by the longest time (6 h) and highest temperature (490 °C) of treatment. In all conditions of treatment were detected the presence of the phases ϵ , γ' e CrN, being that in the treatment conditions made in the temperature of 490 °C the presence of CrN is more pronounced than for others treatments conditions. From the studied treatment conditions, the N390₂, N440₂ e N390₆ conditions got the better results, in others words, in this conditions were obtained the highest value of nucleus hardness; the composed layers presented appreciable hardness and are least brittle than the composed layers of the others treatment conditions.

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável martensítico 15-5 PH (*Precipitation Hardening*) concilia alta resistência mecânica e à corrosão. A melhoria de suas propriedades mecânicas é alcançada pela realização do tratamento térmico de precipitação (envelhecimento), o qual é fortemente influenciado pelo tempo e pela temperatura de tratamento.

O tratamento térmico de precipitação pode ser resumido em duas etapas: supersaturação dos elementos susceptíveis e, em seguida, a precipitação destes ao longo do tempo [1, 6]. Por meio da solubilização consegue-se o amolecimento do material, melhorando assim sua usinabilidade, e também prepara-o para uma precipitação controlada [2, 3]. Na etapa de precipitação, quando esta é realizada adequadamente, ou seja, em tempo e temperatura ideais, obtém-se uma fina distribuição de precipitados pela matriz do material, melhorando assim suas propriedades mecânicas.

Dentre as técnicas existentes de tratamento termoquímico superficial de aços, destaca-se a nitretação a plasma. Essa técnica apresenta algumas vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação, tais como: curto tempo de tratamento, baixa temperatura de tratamento, amostras limpas, além de ser menos poluente [4]. Após a realização do processo de nitretação a plasma, algumas propriedades superficiais são melhoradas, dentre elas estão: mecânica (fadiga, dureza); química (tensão superficial e corrosão) e tribológicas (desgaste adesivo, abrasivo e erosivo) [5].

O objetivo deste trabalho é determinar o melhor conjunto de parâmetros tempo e temperatura para os tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma, obtendo a melhor condição de resistência mecânica do núcleo (modificada pelo tratamento de precipitação) e de resistência mecânica da superfície (modificada pelo tratamento termoquímico de nitretação a plasma).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material de estudo foi o aço inoxidável 15-5 PH (*Precipitation Hardening*). Na Tabela 1 é mostrada a composição química deste material, a qual foi medida por espectrometria de emissão óptica, utilizando-se o Espectrômetro de Emissão Óptica Baird. As médias apresentadas nesta tabela são o resultado da análise de três amostras em triplicata.

* euclides_ab@yahoo.com.br

O tratamento térmico de supersaturação foi realizado a 1170 °C por duas horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente (25 °C). O tratamento foi realizado em banho de sal com controle automatizado de temperatura.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável 15-5 PH.

Elemento	% peso
C	0,046±0,001
Si	0,417±0,007
Mn	0,710±0,010
P	0,021±0,001
S	0,012±0,001
Cr	14,350±0,030
Ni	4,780±0,130
Cu	3,311±0,011
Mo	0,300±0,010
V	0,058±0,011

Após o tratamento de supersaturação, as amostras foram cortadas nas dimensões 15x15x7 mm e preparadas metalograficamente até polimento em pasta de diamante em suspensão de 1 µm. Após esta etapa as amostras foram imersas em álcool e limpas em banho de ultra-som.

As condições de processamento estudadas são mostradas na Figura 1.

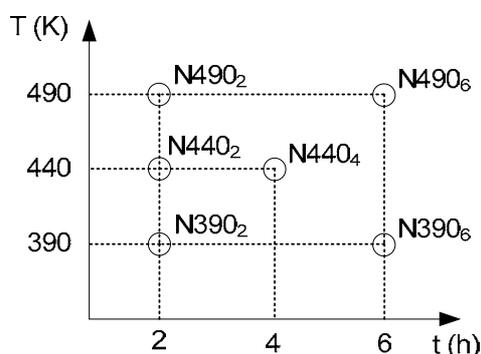


Fig. 1 – Condições dos tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma.

As identificações das amostras foram realizadas como segue: o primeiro dígito composto por uma letra representa a condição de tratamento, sendo *N* para as condições concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma e *S* para a condição supersaturada. O segundo, o terceiro e o quarto dígitos representam a temperatura de tratamento (em °C) e o quinto dígito, em subscrito, representa o tempo de tratamento (em h). No caso da condição supersaturada, o quinto dígito também representa a temperatura (tabela 2).

Antes do processo de nitretação, o material foi submetido a uma pré-limpeza a plasma para a remoção de óxidos da superfície, melhorando assim a eficiência do processo de nitretação [5,7,8]. Na Tabela 3 encontram-se as condições de pré-limpeza e dos tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma.

Tabela 2 - Exemplos das identificações das condições de tratamento.

Identificação	Condições Estudadas
S1170	Supersaturado a 1170 °C por 2 horas
N390 ₂	Nitretado e envelhecido a 390 °C por 2 horas
N440 ₄	Nitretado e envelhecido a 440 °C por 4 horas
N490 ₆	Nitretado e envelhecido a 490 °C por 6 horas

Tabela 3 - Configuração utilizada para a realização dos tratamentos de pré-limpeza e dos tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma.

Tempo (h)	Pré-Limpeza				
	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Vazão (cm ³ /min)	N ₂ (%)	H ₂ (%)
0,5	150	200	100	0	100
(1,5 torr)					
Tempo (h)	Nitretação				
	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Vazão (cm ³ /min)	N ₂ (%)	H ₂ (%)
2, 4 e 6	390 ou 440 ou 490	400	200	80	20
(3 torr)					

Após os tratamentos as amostras foram cortadas e preparadas metalograficamente até polimento em pasta de diamante em suspensão de 1 µm e, em seguida, atacadas com reagente Marble (200 ml H₂O + 200 ml HCl + 40 g CuSO₄) por 3 segundos.

Na Figura 2 está a representação esquemática do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos. Este reator foi desenvolvido pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

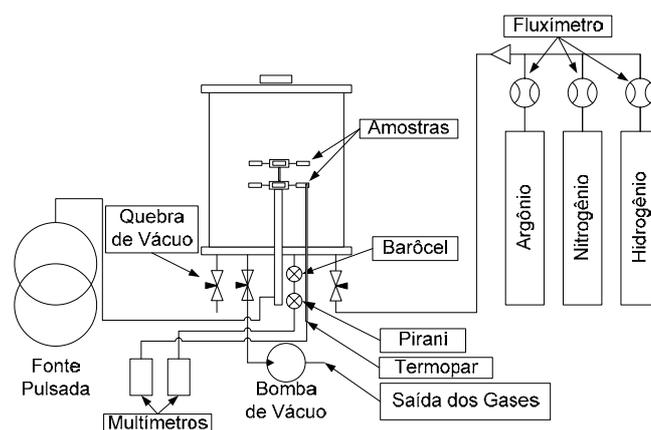


Fig. 2 - Representação esquemática do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos.

As determinações das microdurezas foram obtidas utilizando-se um microdurômetro Shimadzu HMV 2000, utilizando-se carga de 0,02 kg e 0,1 kg para as medidas da microdureza da superfície e do núcleo, respectivamente. Os resultados médios apresentados são a média de cinco indentações. A caracterização da microestrutura foi realizada através de um microscópio óptico Zeiss modelo Neophot 32. Os resul-

tados de espessura de camada foram obtidos a partir de duas amostras, cinco campos por amostra e cinco medições por campo. Os resultados de microdureza e espessura de camada foram analisados por teste estatístico denominado teste *t* (*student*).

A caracterização das fases formadas foi realizada através da técnica de difração de raios-X. Os parâmetros de difração foram: ângulo de varredura de 30 a 90°, tensão de 30 kV, corrente de 40 mA, radiação incidente K-alfa Cu, taxa de varredura de 0,02°/s, e uma fenda de 0,2 mm com um ângulo de ½ grau. O programa utilizado foi o Philips X'Pert versão 1.2 A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ENVELHECIMENTO CONCOMITANTE NITRETAÇÃO

O tratamento térmico de supersaturação mostrou-se eficiente, a dureza que era de (402,1±15,2) HV no estado de fornecimento diminuiu para (346,6±6,7) HV.

O exame metalográfico revelou que o material possui microestrutura composta de pacotes de martensita em forma de ripas, característica de ligas FeNi com teores de níquel de 5% [9]. Observou-se também a presença de Ferrita e de precipitados de nióbio.

Na Tabela 4 estão os valores médios de dureza do núcleo (Dn), de espessura (ec) e de dureza (Dc) da camada composta, em função do tempo e da temperatura de tratamento.

Tabela 4 – Microdureza do núcleo, da camada composta e espessura de camada composta, em função do tempo e da temperatura de tratamento.

Condição	Dn (HV)	Dc (HV)	ec (µm)
N390 ₂	464,5±9,1	1278,1±78,5	5,55±0,35
N390 ₆	488,4±9,7	1295,6±45,6	11,59±1,48
N440 ₂	488,0±5,5	1089,9±66,0	11,18±1,06
N440 ₄	473,3±4,5	1318,5±55,4	20,49±1,20
N490 ₂	433,7±8,3	1210,2±76,4	27,71±1,78
N490 ₆	428,7±5,7	1779,2±48,2	41,44±2,59

Observa-se pela Tabela 4 que os maiores valores de dureza do núcleo foram obtidos para as condições N440₂ e N390₆. Conforme BAJGUIRANI (2002) [2] e HABIBI (2005) [10], quando o tratamento de envelhecimento é realizado nestas temperaturas, os precipitados formados possuem estrutura 9R e 3R e estão finamente distribuídos pela fase original da matriz.

Acredita-se que o valor de dureza obtido na condição N390₆ não seja a máxima dureza obtida para esta temperatura. Fato este corroborado pelo valor de dureza obtido na condição N440₂, a qual apresenta estatisticamente o mesmo valor de dureza da condição N390₆. Sabe-se que para altas temperaturas a máxima dureza é obtida mais rapidamente, no entanto, se o tratamento for realizado em uma temperatura inferi-

or, para tempos maiores, a dureza máxima será maior [1]. Com isto pode-se dizer que a dureza do núcleo, para as condições de tratamentos estudadas, é favorecida a baixa temperatura e longo tempo de tratamento.

Pelas condições N390₂, N440₂ e N490₂ (Tabela 4) observa-se que com o aumento da temperatura de 390 para 440 °C ocorreu um aumento de dureza do núcleo. No entanto, com o aumento da temperatura de 440 para 490 °C houve um decréscimo de dureza do núcleo, o que permite concluir que na condição N490₂ já havia iniciado o processo de superenvelhecimento.

O superenvelhecimento observado nas condições realizadas à temperatura de 490 °C pode estar relacionado ao tipo de estrutura e ao tamanho dos precipitados que o aço 15-5 PH desenvolveu. Conforme BAJGUIRANI (2002) [2] e HABIBI (2005) [10], durante o processo de precipitação a dureza cresce com o aumento da quantidade de precipitados e com a evolução de *clusters* coerentes com a matriz para uma estrutura 9R, e posteriormente para uma estrutura 3R. Quando os precipitados de cobre aumentam muito em tamanho ocorre a evolução da estrutura 3R para uma estrutura CFC (Cúbica de Face Centrada). O aumento de tamanho dos precipitados de cobre no aço 15-5 PH, com conseqüente diminuição do número destes, induz ao decréscimo de dureza [2, 6].

Os resultados apresentados pelas condições N440₂ e N440₄ (Tabela 4) permitem observar um leve decréscimo de dureza com o aumento do tempo de tratamento de 2 para 4 h. Teste estatístico *t* (*student*) mostrou que os valores de dureza das condições N440₂ e N440₄ são diferentes. Com confiabilidade de 95 %, conclui-se que na condição N440₄ ocorreu superenvelhecimento.

Em relação à espessura de camada composta, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento propiciou um aumento substancial na espessura de camada composta. Com o aumento da temperatura, e com conseqüente aumento do coeficiente de difusão, é esperado que a camada composta aumente em tamanho [11]. Especificamente neste trabalho, o aumento da temperatura ocorreu pelo aumento da frequência da fonte de corrente pulsada, o que favorece a formação da camada composta [12].

Ainda pela Tabela 4, pode-se visualizar que o aumento do tempo de tratamento não teve grande influência na formação da camada composta. Dentre os fatores que podem estar associados a isto estão:

- EDENHOFER (1974) [13] descreveu o mecanismo de formação e crescimento de camada composta como decorrente da pulverização de átomos de Fe da superfície do cátodo, formação de nitretos no estado vapor e posterior condensação na superfície do cátodo. Com o decorrer do tempo de tratamento, a concentração de ferro na superfície diminui com a formação da camada de nitretos, cuja taxa de crescimento diminui. Devido ao processo de *sputtering*, a camada composta acaba se desfazendo com o tempo de tratamento;
- Devido à rápida formação dos nitretos na superfície e subseqüente transformação para nitretos mais estáveis e mais pobres em nitrogênio, tem-se logo no início do pro-

cesso a formação de um elevado gradiente de concentração de nitrogênio. À medida que a camada de compostos evolui, a concentração relativa de Fe na superfície diminui, tendo como consequência uma redução no gradiente de nitrogênio levando a desaceleração do crescimento da camada. Pela observação da segunda lei de Fick, a qual relaciona a variação da concentração com o tempo, é fácil perceber que os estágios finais de homogeneização são lentos. A velocidade diminui com a diminuição do gradiente de concentração;

- A presença de elementos formadores de nitretos é outro fator que influencia no crescimento da camada composta. À medida que os elementos de liga reagem com o nitrogênio formando nitretos (ex: $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, Fe_4N e/ou CrN), devido ao nitrogênio ter menor coeficiente de difusão nestes nitretos do que na matriz (ex.: coeficientes de difusão do nitrogênio (cm^2/s) a $500\text{ }^\circ\text{C}$: fase $\alpha = 3,624 \times 10^{-8}$; fase $\gamma' = 7,985 \times 10^{-9}$ e; fase $\varepsilon = 1,017 \times 10^{-10}$), ocorre uma redução da taxa de crescimento com o tempo de tratamento [4, 11].

A análise das condições N390₂, N440₂ e N490₂ (Tabela 4) permite verificar que aumentando a temperatura de 390 para 440 °C ocorreu um decréscimo de dureza da camada composta, enquanto que, aumentando a temperatura de 440 para 490 °C, a dureza voltou a aumentar. Em todas as temperaturas estudadas com o prolongamento do tempo de tratamento ocorreu um acréscimo de dureza da camada composta. As discussões a respeito da dureza das camadas compostas serão apresentadas na seção 3.2.

Nas Figuras 3 a 8 são apresentadas as micrografias das condições de processamento estudadas. Observa-se por estas figuras que nas condições N440₄, N490₂ e N490₆ (Figuras 6 a 8) as camadas compostas apresentaram microtrincas. Acredita-se que estas trincas tenham surgido na etapa de preparação metalográfica. Fato este corroborado pelas indentações de topo realizadas nestas camadas, as quais não apresentaram trincas após as indentações. FRANDSEN *et al* (2005) [14] descrevem estas trincas como sendo decorrente da relaxação da alta tensão de compressão ocasionada durante o processo de nitretação. JEONG e KIM (2001) [12] relatam que estas trincas surgem devido as tensões causadas pela formação das fases CrN e Fe_4N .

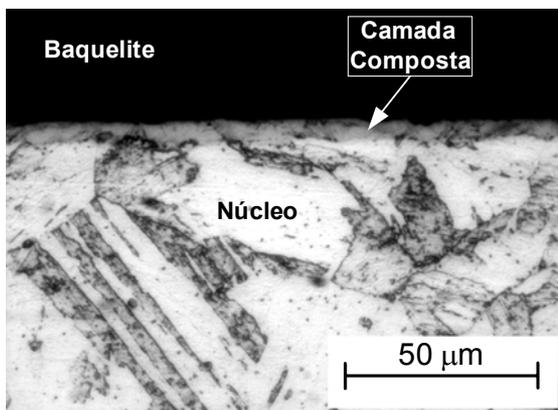


Fig. 3 - Micrografia da condição N390₂. Ataque com reagente Marble.

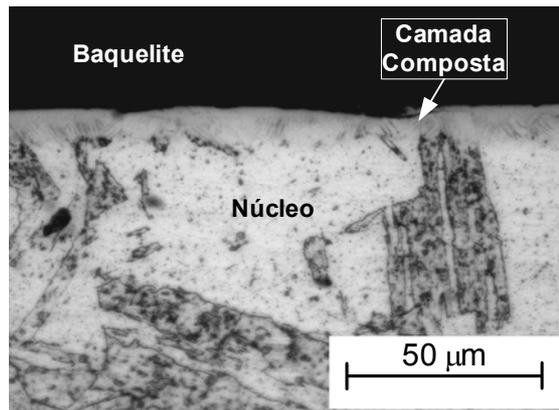


Fig. 4 - Micrografia da condição N390₆. Ataque com reagente Marble.

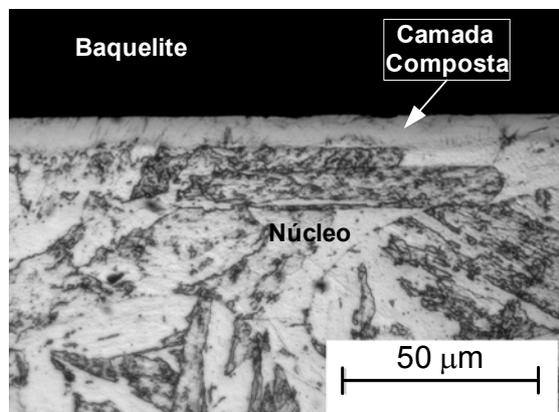


Fig. 5 - Micrografia da condição N440₂. Ataque com reagente Marble.

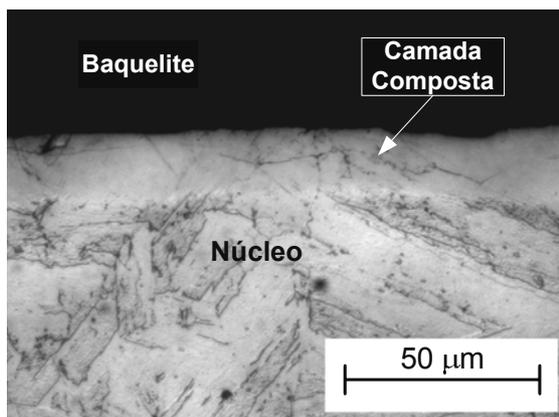


Fig. 6 - Micrografia da condição N440₄. Ataque com reagente Marble.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os cartões utilizados na caracterização do material antes e após os tratamentos foram: α (Fe) - 06-0696, γ' (Fe_4N) - 06-0627, CrN - 11-0065, ε (Fe_3N) - 03-0925 e 01-1236.

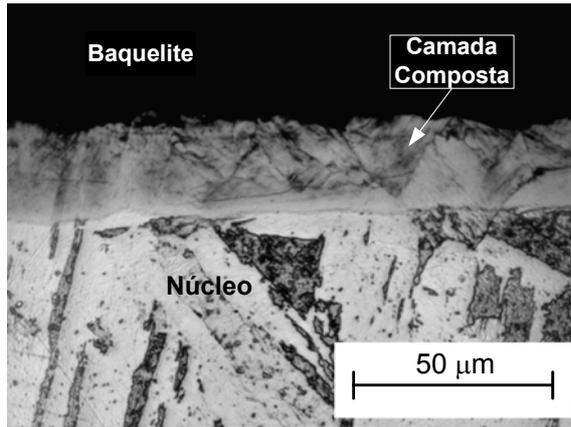


Fig. 7 - Micrografia da condição N490₂. Ataque com reagente Marble.

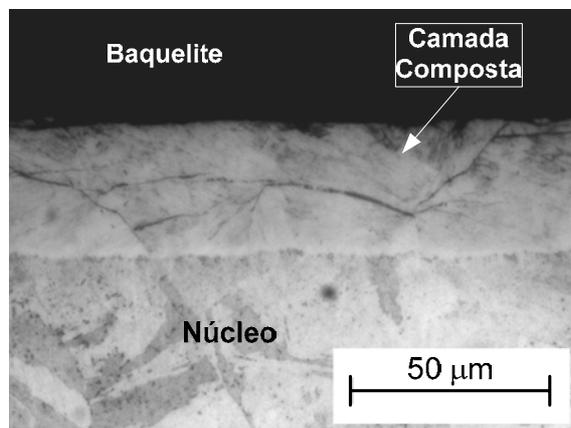


Fig. 8 - Micrografia da condição N490₆. Ataque com reagente Marble.

Em todas as condições de tratamento não foram identificadas as fases correspondentes aos picos de difração a 42,09° e 46,8°. Possivelmente estes picos de difração estão relacionados à formação de martensita expandida (α^N) e/ou austenita expandida (γ^N). LEYLAND *et al.* (1993) *apud* MARINHO *et al.* (2002) [15] através de experimentos realizados em aços da classe PH a baixa temperatura (425 °C por 20 horas), sugeriram o aparecimento de uma estrutura primeiramente austenítica como resultado do acréscimo de nitrogênio à matriz martensítica. Resultados também observados por FRANDSEN *et al.* (2005) [14] nitretando aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação a baixa temperatura (<425 °C). Estes pesquisadores explicam que a introdução de nitrogênio distorce o reticulado da martensita, e consequentemente mudam a posição dos picos de difração. A este reticulado distorcido é dado o nome de martensita expandida. O nitrogênio é conhecido como um elemento γ gênico, sendo assim o aumento do seu teor com o aumento do tempo nitretação, pode estabilizar a fase γ . Como esta fase está rica em elementos intersticiais ocorre também distorção de seu reticulado e é assim chamada de γ^N (austenita expandida).

Os difratogramas das condições S1170, N390₂, N440₂ e N490₂ são apresentados na Figura 9, os quais mostram a in-

fluência da temperatura na formação das fases ϵ , γ' e CrN para os tratamentos realizados por 2 horas.

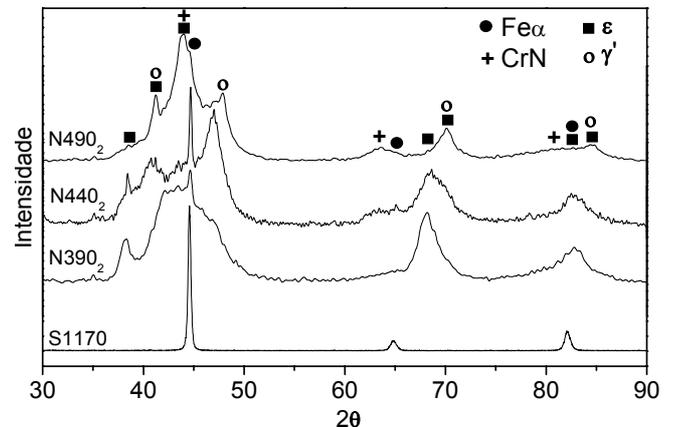


Fig. 9 - Difratogramas de raios-X das condições S1170, N390₂, N440₂ e N490₂.

Observa-se pela Figura 9 que o aumento da temperatura (tanto de 390 para 440 °C como de 440 para 490 °C, para 2 h de tratamento), diminui a intensidade dos picos de difração a 38,33° e a 68,42° referentes à fase ϵ enquanto que os picos de difração a 47,91° referente à fase γ' aumentam em intensidade. Isto indica que aumentando a temperatura diminui-se o teor da fase ϵ e aumenta o teor da fase γ' . Verifica-se também que o aumento da temperatura de 390 para 440 °C aumenta a intensidade dos picos de difração a 63,53 e a 79,86° correspondentes a fase CrN. Com isto, observa-se que o aumento da temperatura (na faixa estudada) favorece a formação da fase CrN, sendo mais pronunciado na condição N490₂.

Ainda pelos difratogramas mostrados na Figura 9, pode-se observar que o pico de difração não identificado a 42,09° diminui em intensidade com o aumento da temperatura, enquanto que o pico de difração não identificado a 46,8° aumenta em intensidade com o aumento da temperatura de 390 para 440 °C e, diminui de 440 para 490 °C.

Na Figura 10 estão os difratogramas das condições N440₂ e N440₄. Nestes difratogramas é mostrado a influência do tempo na formação das fases ϵ , γ' e CrN. Verifica-se por estes difratogramas um aumento da intensidade dos picos de difração a 47,91° referente à fase γ' e uma diminuição da intensidade dos picos de difração a 38,33° e a 68,42° referente à fase ϵ . Verifica-se também um leve aumento da intensidade dos picos correspondentes a fase CrN. Os picos de difração não identificados a 42,09° e a 46,8° tiveram um leve aumento em suas intensidades, o que parece estar coerente, pois, quanto maior o tempo maior deve ser a saturação das fases martensita expandida (α^N) e austenita expandida (γ^N). No difratograma da condição N440₄ não foi identificado o pico de difração a 45,04°.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 11 e 12 mostram a influência do tempo nos tratamentos realizados à temperatura de 390 °C e 490 °C, respectivamente.

Observa-se pela Figura 11 que a intensidade dos picos de difração referentes à fase ϵ diminuem e a intensidade dos pi-

cos da fase γ' aumentam. Observa-se também um aumento na intensidade dos picos de difração não identificados, o que parece estar coerente, pois, quanto maior o tempo, maior deve ser a saturação das fases martensita expandida (α^N) e austenita expandida (γ^N).

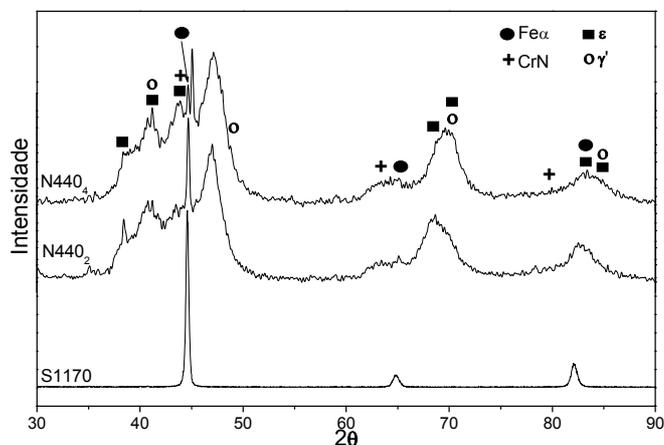


Fig. 10 – Difratogramas de raios-X das condições S1170, N440₂ e N440₄.

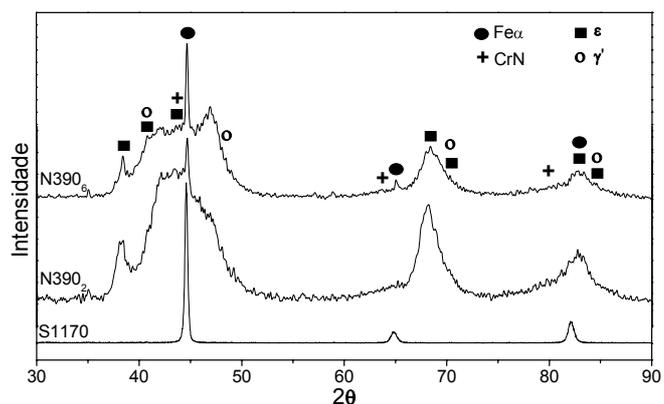


Fig. 11 - Difratogramas de raios-X das condições S1170, N390₂ e N390₆.

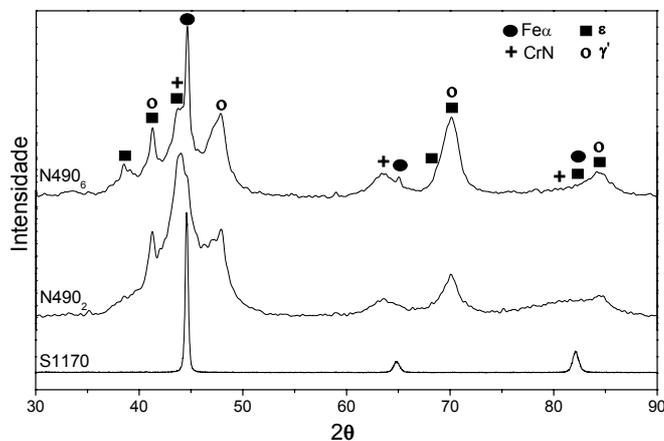


Fig. 12 - Difratogramas de raios-X das condições S1170, N490₂ e N490₆.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 12 permitiu concluir que o aumento do tempo de nitretação, para as condições realizadas a 490 °C, aumentou a intensidade dos picos de difração referentes às fases ϵ e CrN e diminuiu a intensidade dos picos referentes a fase γ' , ou seja, aumenta-se a estabilidade das fases ϵ e CrN. Verifica-se ainda o aparecimento do pico de difração referente à fase martensita com o aumento do tempo de tratamento.

Correlacionando os resultados apresentados na Figura 9 com os valores de dureza da camada composta apresentados na Tabela 4, verifica-se que em temperaturas inferiores a 440 °C e tempos de tratamento de 2 h a dureza da camada composta é função da quantidade das fases ϵ e γ' . Fato este observado através das condições N390₂ e N440₂, onde a dureza diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, o que é justificado pelo aumento da intensidade dos picos de difração referentes à fase γ' ¹. Entretanto, com este aumento de temperatura ocorreu também o aumento de intensidade dos picos de difração não identificados, o que também pode ter influenciado na dureza.

Aumentando-se a temperatura de 440 para 490 °C verifica-se uma mudança no fenômeno, ou seja, inicialmente a dureza reduz como consequência do aumento da quantidade da fase γ' e posteriormente, apesar da continua redução da quantidade desta fase, tem-se um aumento de dureza. Isto provavelmente ocorreu devido ao aumento da quantidade da fase CrN. Fato este constatado pelo alto valor de dureza apresentado pela condição N490₂ e pela intensidade dos picos de difração desta fase (Figura 9).

Observa-se pelos valores de dureza das condições N440₂ e N440₄ que, com o aumento do tempo de 2 para 4 horas, houve um aumento de dureza da camada composta. Analisando os espectros de difração de raios-X observa-se que a dureza pode ter sido controlada pelo aumento da quantidade da fase CrN, visto que esta teve um leve aumento em sua intensidade com o aumento do tempo de tratamento. Resultados estes também observados nas condições realizadas a temperatura de 490 °C.

Nos tratamentos realizados na temperatura de 390 °C não se verificou alteração significativa na dureza da camada composta com o aumento do tempo, bem como não foram identificadas alterações significativas na quantidade das fases formadas.

4. CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho são:

- As condições N390₂, N440₂ e N390₆ apresentaram os melhores resultados, ou seja, nestas condições obteve-se a máxima dureza do núcleo; as camadas compostas apresentaram durezas apreciáveis e são menos frágeis do que as camadas formadas nas outras condições de tratamento.

¹ A dureza da fase γ' é menor que a dureza da fase ϵ que é menor do que a dureza da fase CrN.

- O aumento de dureza do núcleo é favorecido a baixa temperatura e longo tempo de tratamento.
- Alta temperatura de tratamento (490 °C) favorece o processo de superenvelhecimento.
- Na condição N440₄ provavelmente já havia iniciado o processo de superenvelhecimento.
- O crescimento da camada composta, para as condições estudadas, é favorecido pelo aumento do tempo e da temperatura de tratamento.
- A máxima dureza obtida foi da condição de maior tempo e maior temperatura de tratamento.
- Em todas as condições de tratamento ocorreu a formação das fases γ' , ϵ , CrN, sendo a fase CrN favorecida pelo aumento da temperatura.

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho deve-se a algumas empresas e instituições:

- Ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR e ao CNPq pelo apoio financeiro parcial deste trabalho.
- Ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) - UFPR pela realização dos ensaios de difração de raios-X.
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica e de espectroscopia de energia dispersiva.
- A Sociedade Educacional de Santa Catarina (SOCIESC) pela realização do tratamento térmico de supersaturação.
- A Empresa SpectroScan Tecnologia de Materiais Ltda. pelas análises de composição química.

REFERÊNCIAS

1. REED-HILL, R.E., *Princípios de Metalurgia Física*, 2ª. ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
2. BAJGUIRANI, H.R.H., *Materials Science and Engineering A* 338 (2002) 142.
3. MORENO, A.; LEITE, M.V.; BINDER, C.; BORGES, P.C., *Anais do 2º Cobef*, Uberlândia, 2003.
4. ALVES JR., C., *Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações*, Ed. UFRN, Natal, 2001.
5. COHEN, A.; BOAS, M.; ROSEN, A., *Metalurgical and Protective Coatings* 53 (1986) 8.
6. PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Ed. Press. Ltd., Grã Bretanha, 1981.
7. KUMAR, S.; BALDWIN, M.J.; FEWELL, M.P.; HAYDON, S.C.; SHORT, K.T.; COLLINS, G.A.; TENDYS, J., *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 29.
8. PRIEST, J.M.; BALDWIN, M.J.; FEWELL, M.P., *Surface and Coatings Technology* 145 (2005) 152.
9. AMERICAN SOCIETY METALS, *Alloy Phase Diagrams. In: Metals Handbook*, vol. 4, Chicago, 1991.
10. HABIBI, H.R., *Materials Letters* 59 (2005) 1824.
11. OLIVEIRA, S.D., *Tratamento Duplo de Envelhecimento e Nitretação por Plasma Pulsado em um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação*. 1999. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.
12. JEONG, B.Y.; KIM, M.H., *Surface and Coatings Technology* 137 (2001) 249.
13. EDENHOFER, B., *Heat Treatment of Metals* 2 (1974) 23.
14. FRANDSEN, R.B.; CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5160.
15. MARINHO, R.R.; PIANA, L.A.; STROHAECKER, T.R., *Anais da 6ª. Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos*, Salvador, 2002.
16. JEONG, G.H.; HWANG, M.S.; JONG, B.Y.; KIM, M.H.; LEE, C., *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) 222.
17. AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *In: ASME B46.1-1995 - Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)*, ASME, New York, 1996.